

УДК 66.081.6

ВЛИЯНИЕ pH ПИТАЮЩЕГО РАСТВОРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТАРТРАТОВ

© 2024 г. О. А. Юрченко^{1, *}, К. В. Солонченко¹, Н. Д. Письменская¹¹ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, Россия

*e-mail: olesia93rus@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.24

После доработки 16.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Ресурсосберегающий и экологически целесообразный электродиализ (ЭД) находит все большее применение для разделения и очистки органических кислот, в том числе для извлечения их анионов из вин, соков и продуктов биохимической переработки отходов. В данном исследовании транспорт тартратов через анионообменную мембрану CJMA-3 изучен с помощью вольтамперометрии, хронопотенциометрии и экспериментов по ЭД. Показано, что при использовании раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ pH 9.0, который содержит только двухзарядные тартрат-анионы T^{2-} , закономерности переноса не отличаются от хорошо известных для сильных электролитов. Если раствор имеет pH 2.5 или 3.0, он содержит смесь молекул кислоты H_2T и однозарядных анионов HT^- . Попадая в мембрану, часть анионов HT^- диссоциирует. Протоны исключаются в обедненный раствор благодаря эффекту Доннана, а образовавшиеся двухзарядные анионы T^{2-} переносятся через CJMA-3. Снижение концентрации HT^- в примембранном обедненном растворе стимулирует необратимую диссоциацию H_2T . Под действием электрического поля протоны удаляются из зоны реакции и движутся в раствор, а анионы — в мембрану. Поэтому перенос тартратов через анионообменную мембрану осуществляется даже в том случае, если питающий раствор в основном содержит молекулы кислоты. Реализация этих механизмов вызывает многократное превышение эмпирическими предельными токами значений теоретических предельных токов. Энергозатраты на извлечение 20% тартратов из 0.022 М раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ равны 0.22 (pH 9.0), 0.32 (pH 3.0) и 0.57 (pH 2.5) кВт ч/кг. Длительность ЭД в этом случае увеличивается в ряду: pH 3.0 << pH 9.0 < pH 2.5.

Ключевые слова: электродиализ, тартраты, коэффициент извлечения, энергозатраты, механизмы переноса, вольтамперные характеристики, хронопотенциограммы

DOI: 10.31857/S2218117224060078, **EDN:** MAVJDG

ВВЕДЕНИЕ

Производство органических кислот неуклонно возрастает, потому что эти вещества активно используются как ингредиенты продуктов питания, биологически активных добавок, лекарственных препаратов, комплексообразователей и др. Причем, около 50–70% общей стоимости производства приходится на процессы очистки и разделения этих веществ [1]. Применение химических методов выделения органических кислот из многокомпонентных жидких сред сопряжено с высокой нагрузкой на окружающую среду [2]. Поэтому в последние годы рассматриваются альтернативные пути получения лимонной и других кислот, в том числе, с применением мембранных технологий: нанофильтрации и электродиализа. Электродиализ

(ЭД), пожалуй, является единственным методом, который позволяет безреагентно менять pH питающих растворов, превращая молекулы органических кислот в анионы или, наоборот, превращая анионы в молекулы. Этот прием позволяет отделять органические кислоты, которые участвуют в реакциях переноса протона вещества, от электролитов, которые не участвуют в этих реакциях [3]. Селективное разделение органических кислот из их смесей основано на разных значениях равновесных констант диссоциации каждой из них [4]. Сильными сторонами ЭД (особенно, с применением биполярных мембран) являются: упрощение технологических циклов, резкое снижение отходов и высокая степень очистки получаемых кислот или их солей [5]. Поэтому применение этого метода уже сейчас является достаточно широким.

В частности, рассматривается возможность создания непрерывно работающих интегрированных установок “ферментация-электродиализ” при производстве итаконовой кислоты [6], обезвреживания сточных вод производств салициловой кислоты [7], безреагентной конверсии солей органических (в том числе многоосновных) кислот в молекулярную форму с использованием электродиализа с биполярными мембранами [8], регенерации сточных вод гальванических производств [9], одновременного извлечения ценных минеральных компонентов (катионы калия) и многоосновных карбоновых кислот из ферментационной барды [10], извлечения и концентрирования винной кислоты из отходов виноделия [11] и др. Еще одной крупной сферой приложения ЭД является пищевая промышленность. В частности, это безреагентное концентрирование органических кислот [12, 13] или раскисление фруктовых соков [14]. Последнее сводится к безреагентному превращению органических кислот в их соли. Кроме того, это тартратная стабилизация вина [15]. Она основана на одновременном безреагентном извлечении из виноматериалов катионов калия и кальция через катионообменные мембраны и анионов винной кислоты (тартратов) через анионообменные мембраны (АОМ).

Многие из тех, кто занимается прикладными аспектами электродиализа растворов, которые содержат многоосновные органические кислоты или их соли, отмечают низкие выходы по току и высокие энергозатраты, характерные для этих процессов [14, 16]. В научном мире идет активная дискуссия о причинах недостаточно высокой эффективности ЭД применительно к органическим кислотам или их солям. Среди таких причин называют стерические затруднения при движении крупных сильно гидратированных анионов многоосновных органических кислот [17, 18] через АОМ. Кроме того, обсуждается нарастающая с увеличением длительности ЭД сорбция анионов многозарядных кислот анионообменными мембранами, которая увеличивается с ростом числа карбоксильных групп и удлинением алифатической цепи кислоты [19], а также способность многозарядных анионов кислот воздействовать на селективность АОМ благодаря специфическим взаимодействиям с фиксированными группами АОМ с образованием двойного электрического слоя [8]. Такие взаимодействия возникают, например, между первичными, вторичными аминами и оксикислотами [20].

В последние годы обнаружено, что в некоторых случаях снижение концентрации многоосновных органических кислот при электродиализе имеет место даже в том случае, если питающий раствор содержит только молекулярную форму [21]. Этот аспект вызвал большой интерес научного сообщества и инициировал ряд экспериментальных

исследований о влиянии pH питающего раствора на электрохимические характеристики АОМ [17, 22, 23] и перенос через них органических кислот [23]. Было установлено [17], что в растворах, содержащих смесь различных форм многоосновных яблочной и лимонной кислот или винной кислоты [22] значения предельных токов, найденных графической обработкой вольтамперных характеристик АОМ, слабо зависят от pH питающего раствора. Перенос цитратов через АОМ осуществляется и в кислых (pH 2) и в щелочных (pH 8) растворах [23]. Причем селективность извлечения нитратов в сравнении с цитратами (Cit) оказывается выше, если питающий раствор в основном содержит молекулы H_3Cit , а не анионы Cit^{3-} . В обоих случаях энергозатраты на ЭД оказываются близкими, если осуществлять процесс при плотностях тока, которые значительно ниже эмпирического предельного тока. Martí-Calatayud и соавторы [23] предположили, что полученные результаты обусловлены диссоциацией кислоты, которая усиливается по мере электродиализного обессоливания питающего раствора. Однако детальное обсуждение этого аспекта не проводилось.

Цель данного исследования состоит в изучении влияния pH питающего раствора на электрохимические характеристики анионообменных мембран и параметры электродиализа, определяющие эффективность извлечения тартратов из водных сред. Результаты работы позволят прояснить механизмы переноса тартратов из растворов, в которых доминирует винная кислота, и будут полезны в практике ЭД извлечения тартратов для стабилизации виноматериалов, а также выделения и концентрирования винной кислоты из сточных вод виноделия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Растворы

0.020 М и 0.022 М растворы $Na_xH_{(2-x)}T$ (Т – кислотный остаток винной кислоты) были приготовлены из порошка винной кислоты (Вектон, Россия) и дистиллированной воды с сопротивлением 1 МОм см и pH 5.6 ± 0.1 . Значение их pH равнялись 2.50 ± 0.01 . Чтобы довести pH этих растворов до значений 3.0 ± 0.01 и 9.0 ± 0.01 , в них (на стадии приготовления) добавляли 0.10 ± 0.01 М фиксальный раствор NaOH (Вектон, Россия). Электропроводности приготовленных растворов суммированы в (табл. 1). Распределение различных форм винной кислоты в зависимости от pH раствора представлено в (табл. 2) и показано на (рис. 1). Расчеты выполнены с учетом равновесных констант диссоциации винной кислоты по 1-й и 2-й ступеням [24].

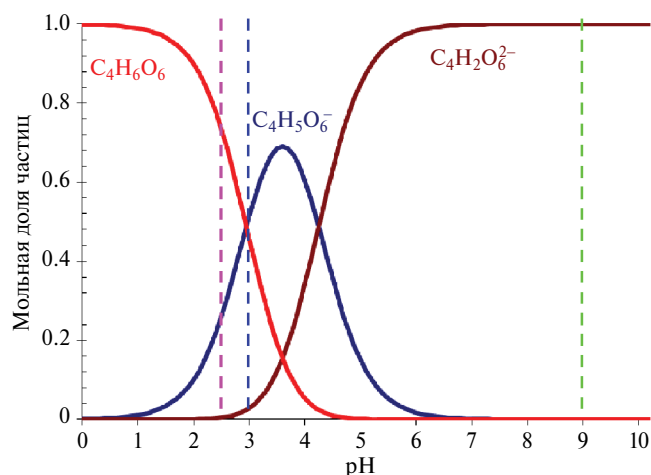


Рис. 1. Диаграмма распределения различных форм винной кислоты (в мольных долях) в зависимости от pH раствора.

Таблица 1. Электропроводности приготовленных растворов

Концентрация, М	Электропроводность при 25°C, мСм/см		
	pH 2.5 ± 0.1	pH 3.0 ± 0.1	pH 9.0 ± 0.1
0.022	1650	1475	3872
0.020	1525	1363	3570

Таблица 2. Выраженные в процентах мольные доли форм винной кислоты в зависимости от pH 0.020 М раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$

pH	H_2T , %	HT^- , %	T^{2-} , %
2.5 ± 0.1	73.5	26.0	0.5
3.0 ± 0.1	45.8	51.3	2.9
9.0 ± 0.1	0	0.1	99.9

Мембраны

Исследования были выполнены с использованием четырехкамерного лабораторного электродиализатора, принципиальная схема которого представлена на (рис. 2).

Мембранный пакет электродиализатора образован вспомогательными гетерогенными мембранами производства компании «Шекиноазот», Россия. Мембраны изготовлены методом горячего вальцевания из пудры ионообменной смолы и полиэтилена низкого давления. Матрицей ионообменных смол является полистирол, сшитый дивинилбензолом. Катионообменная мембрана МК-40 содержит сульфатные фиксированные группы. Анионообменная мембрана МА-41 в основном содержит четвертичные амины в качестве

фиксированных групп. Детальное описание характеристик этих мембран можно найти в статьях [25, 26]. Исследуемой анионообменной мембраной, которая ограничивала камеру обессоливания (рис. 2) являлась CJMA-3, производитель Hefei Chemjoy Polymer Materials Co., Ltd., Hefei, China. Основой ее ионообменной матрицы является поливинилиденфторид [27], сшитый с использованием веществ, содержащих ароматические кольца [28]. В 0.02М растворе NaCl мембрана имеет толщину 151 ± 5 мкм. Ее обменная емкость в набухшем состоянии составляет 0.57 ± 0.05 мМ/г. Объемная доля межгелевого пространства, f_2 , найденная из концентрационных зависимостей электропроводности этой мембраны в растворе NaCl, равна 0.27 ± 0.02 . [29]. Контактный угол смачивания менее шероховатой поверхности набухшей в воде CJMA-3 равен 60 ± 3 град. Это значение, а также обсуждение асимметричного характера рельефа поверхностей CJMA-3 представлены в статье [30]. Из данных ИК-спектроскопии и поведения CJMA-3 при электродиализе фосфат содержащих растворов [31] следует, что эта мембрана в основном содержит четвертичные аммониевые основания в качестве фиксированных групп и почти не содержит слабоосновных аминов. Это обстоятельство, а также высокое значение f_2 , позволяют надеяться, что тартраты не встретят стерических затруднений при движении через эту мембрану и не вступают в специфические взаимодействия с ее фиксированными группами. Поэтому при обсуждении получаемых результатов мы сможем сосредоточиться именно на

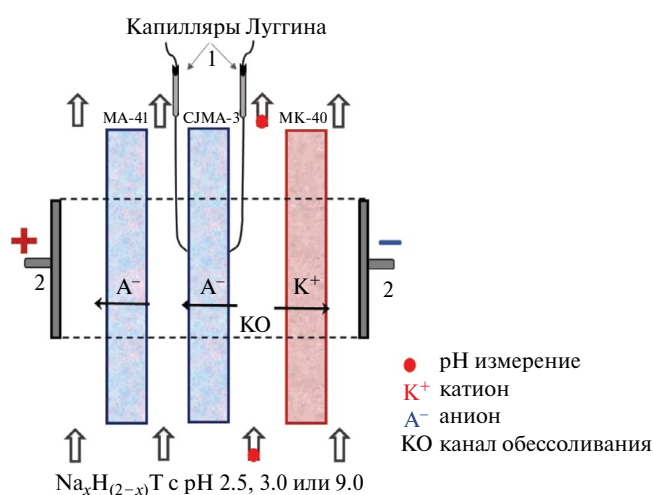


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторного электродиализатора: КО — камера обессоливания; МК-40 и МА-41 — вспомогательные катионообменная и анионообменная мембраны; CJMA-3 — исследуемая анионообменная мембрана; 1 — капилляры Лугина, соединенные с микроемкостями, в которые погружены измерительные Ag/AgCl электроды; 2 — поляризующие платиновые электроды.

влиянии pH на перенос различных форм винной кислоты через АОМ.

Электродиализное обессоливание питающего раствора и получение вольтамперных характеристик анионообменной мембраны

Мембраны МК-40 и CJMA-3 формируют камеру обессоливания (КО), причем CJMA-3 обращена в нее менее шероховатой стороной, чтобы снизить опасность формирования застойных зон в углублениях поверхности. Через КО и промежуточную емкость прокачивается питающий раствор, начальная концентрация которого равна 0.022 М. Начальный объем раствора в контуре обессоливания, V_{i0} , равен 100 см³. Значение pH и электропроводность раствора контролируются датчиками, погруженными в промежуточную емкость. Постепенное добавление в эту емкость микроколичеств 0.1 М раствора NaOH поддерживает постоянные в течение всего эксперимента значения pH на входе в КО. Суммарную молярную концентрацию тартратов в контуре обессоливания, c , через время t_i с момента включения электрического тока определяли по градуировочным зависимостям $\kappa = c$, где κ — это электропроводность исследуемого раствора, измеренная при 25°C. Эти зависимости были предварительно получены для каждого из исследованных значений pH (2.5, 3.0 и 9.0) с помощью погружной кондуктометрической ячейки, соединенной с кондуктометром Эксперт-002 (Эконикс-Эксперт, Россия). Значения найденных кондуктометрическим методом концентраций были проверены с применением хроматографической системы DIONEX ICS-3000 (США) с кондуктометрическим детектором и блоком подавления фонового сигнала.

Состав растворов, прокачиваемых через другие камеры электродиализатора, не отличаются от состава питающего раствора перед началом эксперимента. Их объем равняется 1000 см³, что обеспечивает практически постоянную концентрацию электролитов во всех вспомогательных контурах в течение ЭД. Межмембранное расстояние (h) в лабораторном электродиализаторе равняется 6.6 мм, длина обессоливания (L) составляет 20 мм, поляризуемая площадь мембран (S) равняется 400 мм², средняя линейная скорость потока растворов (V) равна 4 мм/с. Особенностью электродиализатора является специальная конструкция устройств ввода и вывода раствора, которая обеспечивает ламинарный гидродинамический режим в каждой камере. Скачок потенциала измеряется с интервалом в 10 мин Ag/AgCl электродами. Эти электроды погружены в микроемкости, соединенные с капиллярами Луггина, кончики которых подведены к центру поляризуемых поверхностей CJMA-3. Подробное описание электродиализной

установки и методики проведения экспериментов даны в наших предшествующих исследованиях, например, в [32].

Электродиализ проводили при температуре $25^\circ \pm 0.2^\circ\text{C}$ и плотности тока, равной 2.0 мА/см² не менее трех раз для каждого pH раствора. Задаваемую плотность тока выбирали после анализа вольтамперных характеристик CJMA-3.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) мембраны CJMA-3 получали в том же электродиализаторе (рис. 2), через все камеры которого прокачивался 0.020 М раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$. Объемы раствора во всех контурах равнялись 1000 см³. Скорость разветки тока составляла 0.02 мА/с.

Определение теоретических предельных токов и параметров электродиализа

Теоретический предельный ток, $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, рассчитывали, используя модифицированное уравнение Левека [33]:

$$i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = \frac{D_{\text{ter}} \cdot |z_A| \cdot c_A \cdot F}{(t_A - T_A) \delta}, \quad (1)$$

$$\delta = 0.68 h \left(\frac{L D_{\text{ter}}}{h^2 V} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

Здесь z_A и t_A — электрический заряд и электромиграционное число переноса противоиона в растворе при бесконечном разбавлении, c_A — молярная концентрация противоиона в объеме исходного раствора, T_A — число переноса противоиона в мембране, F — постоянная Фарадея, δ — толщина диффузионного слоя, L — длина пути обессоливания, h — межмембранное расстояние, V — средняя линейная скорость потока раствора, D_{ter} — коэффициент диффузии тернарного электролита (общий катион и два аниона, обозначенных цифрами 1 и 2), который найден с использованием уравнения (3):

$$D_{\text{ter}} = \left[\left(1 + \frac{|z_1|}{|z_A|} \right) D_1 N_1 + \left(1 + \frac{|z_2|}{|z_A|} \right) D_2 N_2 \right] \cdot t_A, \quad (3)$$

где $N_i = \frac{z_i c_i}{z_A c_A}$ — эквивалентная доля противоиона

i в растворе. Значения N_i найдены из соотношения молярных концентраций противоионов c_i (табл. 2). Для вычислений D_{ter} использовали значения коэффициентов диффузии противоионов при бесконечном разбавлении, равные 1.334×10^{-5} см²/с [24] (Na^+); 0.852×10^{-5} см²/с [34] (HT^-) и 0.794 [34] (T^{2-}). Найденные значения D_{ter} , а также величины теоретических предельных токов представлены в (табл. 3).

Таблица 3. Значения D_{ter} и i_{lim}^{Lev} , вычисленные для анионообменной мембраны CJMA-3 и питающего 0.020 М раствора $Na_xH_{(2-x)}T$ с разными значениями pH, а также значения эмпирических предельных токов, найденные графической обработкой ВАХ

pH раствора	$D_{ter} \times 10^5$, см ² /с	i_{lim}^{Lev} , мА/см ²	i_{lim}^{emp} , мА/см ²
2.5 ± 0.1	0.39	0.56	2.59
3.0 ± 0.1	0.71	0.98	2.32
9.0 ± 0.1	1.09	4.10	4.51

Из измеренных скачков потенциала, $\Delta\phi$, вычтена омическая составляющая, которая включает в себя омическое сопротивление мембраны и раствора, находящегося между капиллярами Луггина, R_{ef} :

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - iR_{ef}, \quad (4)$$

Ее находили как эффективное сопротивление мембранной системы при низких плотностях тока: $i < i_{lim}^{Lev}$. Вольтамперные характеристики, построенные в координатах $i - \Delta\phi'$ обозначены термином “приведенная” ВАХ [35].

Значения переходного времени τ_{Sand} вычислены с использованием модифицированного для тернарного электролита уравнения Санда:

$$\tau_{Sand} = \frac{\pi D_{ter}}{4} \left(\frac{|z_A| c_A F}{t_A - T_A} \right)^2 \frac{1}{i^2}. \quad (5)$$

Приведенные хронопотенциограммы находили вычитанием омического скачка потенциала, $\Delta\phi_\Omega$, из измеренного скачка потенциала:

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - \Delta\phi_\Omega. \quad (6)$$

Значение $\Delta\phi_\Omega$ определяли по скачку потенциала в момент включения тока.

Коэффициент извлечения тартратов, γ рассчитывали по уравнению:

$$\gamma = \frac{c_{t0} - c_{ti}}{c_{t0}}, \quad (7)$$

где индексы t_0 и t_i соответствуют молярной концентрации тартратов c в контуре питающего раствора в начале ЭД и через время i с момента включения электрического тока.

Средний поток тартратов через АОМ определяли по формуле:

$$j = \frac{\bar{V}(c_{t0} - c_{ti})}{St_i}, \quad (8)$$

где \bar{V} — это объем раствора, циркулирующего в контуре обессоливания, S — поляризуемая

площадь мембраны, t_i — длительность эксперимента.

Специфические энергозатраты, E_s [23], на перенос тартратов через исследуемую мембрану CJMA-3 и прилегающих к ней слоев обедненного и обогащенного раствора были оценены с использованием зависимостей скачков потенциала, $\Delta\phi$, от длительности электролиза:

$$E_s = \frac{\int_0^t I \Delta\phi dt}{(C_{t0} - C_{ti}) \bar{V}_{ti} M}, \quad (9)$$

здесь M — это молярная масса извлекаемого из раствора аниона.

Погрешности определения концентраций электролитов равнялись ± 0.01 мМ. Скачки потенциала между кончиками капилляров Луггина были измерены с погрешностью 2 мВ. Все эксперименты проводили при $25^\circ \pm 0.2^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперные характеристики и хронопотенциограммы анионообменной мембраны

На рис. 3 представлены суммарные и приведенные вольтамперные характеристики мембраны CJMA-3 в 0.020 М растворах $Na_xH_{(2-x)}T$, имеющих pH 2.5, 3.0 или 9.0. Рис. 4 содержит хронопотенциограммы (ХП) той же мембраны в тех же растворах, измеренные при плотности тока 2.3 мА/см², значение которого ниже i_{lim}^{emp} для всех исследованных систем. Оно соответствует значениям i/i_{lim}^{Lev} 4.1 (pH 2.5), 2.3 (pH 3.0) и 0.6 (pH 9.0).

Основной вклад в омическое сопротивление мембранной системы при $i < i_{lim}^{Lev}$ дает раствор, находящийся между капиллярами Луггина. Поэтому наклоны начальных участков суммарных ВАХ пропорциональны сопротивлению и обратно пропорциональны электропроводности соответствующих растворов (табл. 1). Они увеличиваются в ряду значений pH $9.0 < 2.5 < 3.0$. Увеличение сопротивления (уменьшение проводимости) растворов $Na_xH_{(2-x)}T$, имеющих pH 2.5 и 3.0 в сравнении с pH 9.0, вызвано высокой мольной долей в них молекул кислоты (табл. 2). Вместе с тем, раствор с pH 2.5 содержит больше протонов (0.003 М) в сравнении с раствором, который имеет pH 3.0 (0.001 М). Значение коэффициента диффузии протонов (9.311×10^{-5} см²/с [24]) на порядок выше, чем значения коэффициентов диффузии анионов HT^- и T^{2-} (0.852×10^{-5} см²/с и 0.794×10^{-5} см²/с). Поэтому электропроводность раствора с pH 2.5 растет в сравнении с раствором с pH 3.0, несмотря на более высокое содержание в последнем анионов винной кислоты. Приведенные ВАХ (рис. 3б) позволяют исключить из рассмотрения влияние

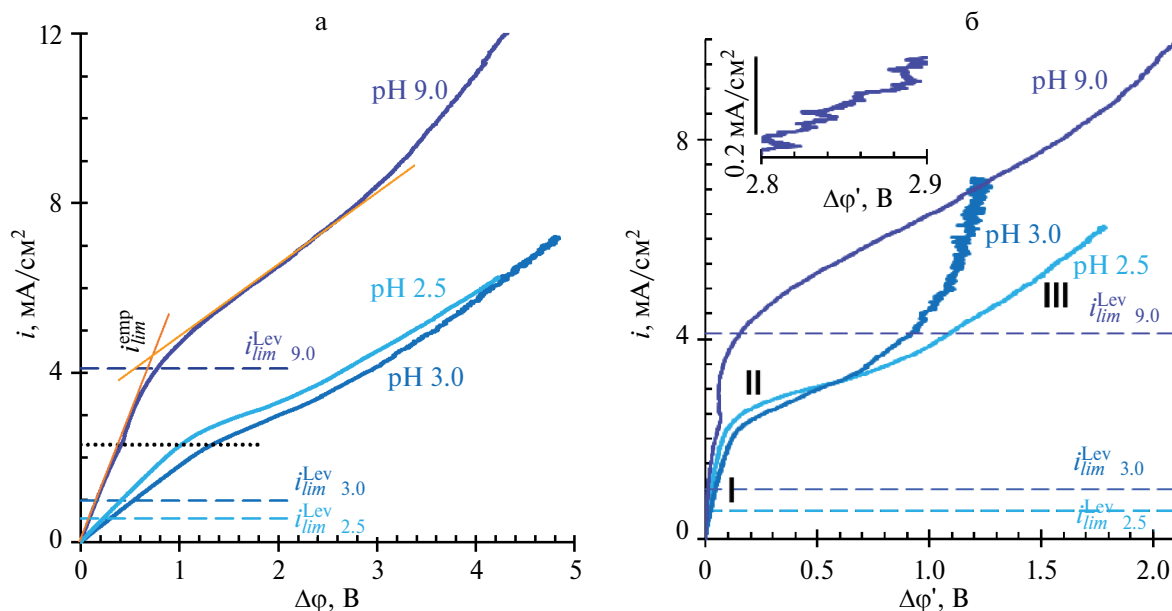


Рис. 3. Суммарные (а) и приведенные (б) вольтамперные характеристики мембраны CJMA-3 в 0.020 М растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$. Значения pH растворов указаны рядом с кривыми. Пунктирными линиями обозначены величины предельных токов для каждого из исследованных растворов, вычисленные по уравнению (1). Точечной линией черного цвета обозначена плотность тока, при которой были получены хронопотенциограммы.

электропроводности растворов на форму кривых. В этом случае форма ВАХ определяется развитием концентрационной поляризации и вызванных ею явлений.

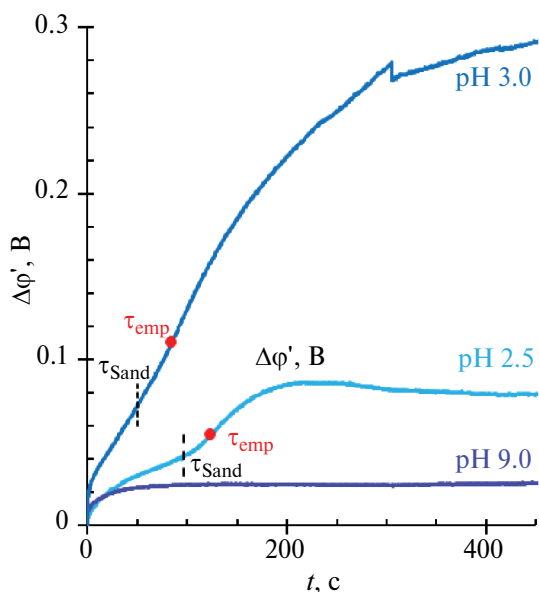


Рис. 4. Хронопотенциограммы мембраны CJMA-3 в 0.020 М растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$. Значения pH растворов указаны рядом с кривыми. Пунктирными линиями обозначены величины переходных времен, вычисленных по уравнению (5). Красной точкой отмечены эмпирические переходные времена. Кривые получены при плотности тока 2.3 mA/cm^2 , которая соответствует значениям $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ 5.7 (pH 2.5), 2.7 (pH 3.0) или 0.6 (pH 9.0).

Во всех исследованных мембранных системах значения эмпирических предельных токов $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ (табл. 3), найденных, как показано на (рис. 3а), превышают предельные токи, рассчитанные по уравнению (1). Отношение $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ увеличивается в ряду: $1.1(\text{pH } 9.0) < 2.3(\text{pH } 3.0) < 4.5(\text{pH } 2.5)$. Причем, в случае pH 9.0 на допредельном (начальном) участке I приведенной ВАХ (рис. 3б) наблюдается выступ, характерный для развития электроконвекции Духина–Мишук [36, 37]. Этот тип электроконвекции развивается в беспороговом режиме; формирующиеся вихри имеют небольшие размеры. Известно, что в случае сильных электролитов доставка этими вихрями более концентрированного раствора из обедненного раствора может способствовать увеличению значений $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ [38] на 10–30%. Превышение $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ над $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ для растворов с pH 2.5 и 3.0 оказывается более существенным и не может быть вызвано развитием электроконвекции Духина–Мишук.

Мембранная система с раствором, имеющим pH 9.0, характеризуется наиболее протяженным плато ВАХ (участки II, рис. 3б), наклон которого превышает наклоны участков II других исследованных систем. В случае pH 9.0 переход от участка ВАХ I к участку II сопровождается подкислением раствора на выходе из канала обессоливания на 2–3 единицы. При обессоливании растворов с pH 2.5 и 3.0 существенных изменений концентраций протонов и ионов гидроксидов обнаружить не удалось. Заметим, что сульфонатные фиксированные группы катионообменной мембраны, которая ограничивает КО, имеют чрезвычайно низкую

каталитическую активность в отношении реакции диссоциации воды [43]. Поэтому вклад этой мембраны в изменения pH обессоливаемого раствора является незначительным даже в сверхпределных токовых режимах.

Осцилляции скачка потенциала на сверхпределном участке ВАХ III, которые характерны для формирования кластеров электроконвективных вихрей по механизму Рубинштейна–Зальцмана [39, 40], являются наиболее заметными в случае обессоливания раствора с pH 3.0. Этот тип электроконвекции возникает после достижения порогового значения скачка потенциала, которому соответствует единичный пик на ХП (рис. 4, кривая pH 3.0). При pH растворов 2.5 и 9.0 осцилляции скачка потенциала, характерные для этого типа электроконвекции, также регистрируются на ВАХ, как это показано на вставке (рис. 3б). Однако их амплитуда оказывается гораздо меньше. Единичные пики на ХП, указывающие на достижение пороговых значений скачка потенциала, в случае pH растворов 2.5 и 9.0 не визуализируются. Более того, хронопотенциограммы CJMA-3 в растворе с pH 2.5 проходят через максимум (рис. 4). Причем, значение $\Delta\varphi'_{max}$ оказываются на 8–10% выше стационарных значений, достигаемых через 400–500 с момента включения тока. Заметим, что участки переходного времени наблюдаются на ХП только в случае pH растворов 2.5 и 3.0 (рис. 4). Причем, переходные времена τ_{Sand} , рассчитанные по модифицированному уравнению Санда (5), оказываются значительно ниже эмпирических переходных времен τ_{emp} , найденных по точке перегиба ХП.

Электрохимическое поведение анионообменной мембраны CJMA-3 в растворах $Na_xH_{(2-x)}T$, имеющих pH 2.5, 3.0 или 9.0 становится понятным, если принять во внимание следующие обстоятельства. Раствор с pH 9.0 практически не содержит молекул винной кислоты или ее однозарядных анионов. Двухзарядные анионы T^{2-} , поступающие из раствора в АОМ, переносятся через нее, не претерпевая каких-либо изменений (рис. 5а). Это значит, что их поведение в условиях наложенного электрического поля является аналогичным поведению анионов сильных электролитов, таких как Cl^- или NO_3^- . Поэтому закономерности, известные для переноса сильных электролитов в системах с ионообменными мембранами полностью применимы для раствора $Na_xH_{(2-x)}T$ с pH 9.0. Нарастание плотности тока при получении ВАХ сопровождается уменьшением концентрации Na_2T в обедненном растворе, граничащем с CJMA-3. Достаточно высокая степень гидрофобности этой мембраны способствует развитию электроконвекции Духина–Мишук. Поэтому значения эмпирического предельного тока оказываются несколько выше, чем значения, рассчитанные по уравнению (1). Достижение i_{lim}^{emp} сопровождается началом

каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп (КДВ) анионообменной мембраны [41, 42]. Мембрана CJMA-3 в основном содержит сильноосновные фиксированные группы, которые не участвуют в генерации H^+ , OH^- ионов, и лишь небольшое количество слабоосновных фиксированных групп, которые участвуют в этой реакции [43]. Однако их количества оказывается достаточно, чтобы снизить концентрацию ионов OH^- с 10^{-5} М на входе в камеру обессоливания до 10^{-7} М на выходе из камеры обессоливания электродиализатора, то есть на 2 единицы pH. Наклон плато ВАХ для этой мембранной системы в основном увеличивается благодаря развитию электроконвекции Рубинштейна–Зальцмана, которая быстро переходит в турбулентный режим. Поэтому заметные осцилляции скачков потенциала ВАХ, которые характерны для формирования отдельных кластеров вихрей, не наблюдаются. Плотность тока, при которой получены ХП, оказывается намного ниже той, при которой концентрационная поляризация и сопряженные с ней явления могут заметно влиять на регистрируемые скачки потенциала. Незначительное превышение приведенных скачков потенциала над нулевыми значениями (рис. 4) указывает лишь на небольшое изменение концентрационных профилей в обедненном и обогащенном диффузионных слоях по сравнению с растворами в ядре потока.

Раствор $Na_xH_{(2-x)}T$ с pH 3.0 содержит почти равное количество молекул винной кислоты ($\approx 45.8\%$) и ее однозарядных анионов HT^- ($\approx 51.3\%$), а также незначительное ($\approx 2.9\%$) количество двухзарядных анионов T^{2-} . Перенос однозарядных анионов HT^- описан в наших предшествующих исследованиях [32, 44]. В основном он регулируется явлением, которое было названо для краткости “диссоциация кислоты” (рис. 5б). Суть этого явления такова. Ионы HT^- взаимодействуют с водой, участвуя в реакциях протонирования-депротонирования. Эти реакции имеют место и в растворе, и в анионообменной мембране. Однако только в мембране действует эффект Доннана [45], который вызывает исключение из ее объема коионов, в том числе протонов, являющихся продуктами этих реакций. В результате внутренний раствор АОМ подщелачивается. Следствием этого подщелачивания является превращение части однозарядных анионов HT^- в двухзарядные анионы T^{2-} . При этом электрический заряд анионов, переносимых через CJMA-3, удваивается, а обессоливаемый (обедненный) раствор подкисляется при любых значениях плотности тока, в том числе допределных. Теоретическому значению плотности тока i_{lim}^{Lev} (которое вычислено, исходя из концентраций анионов HT^- и T^{2-} в питающем растворе) соответствует достижение бесконечно малой по сравнению с ядром потока концентрации электролита в прилегающем

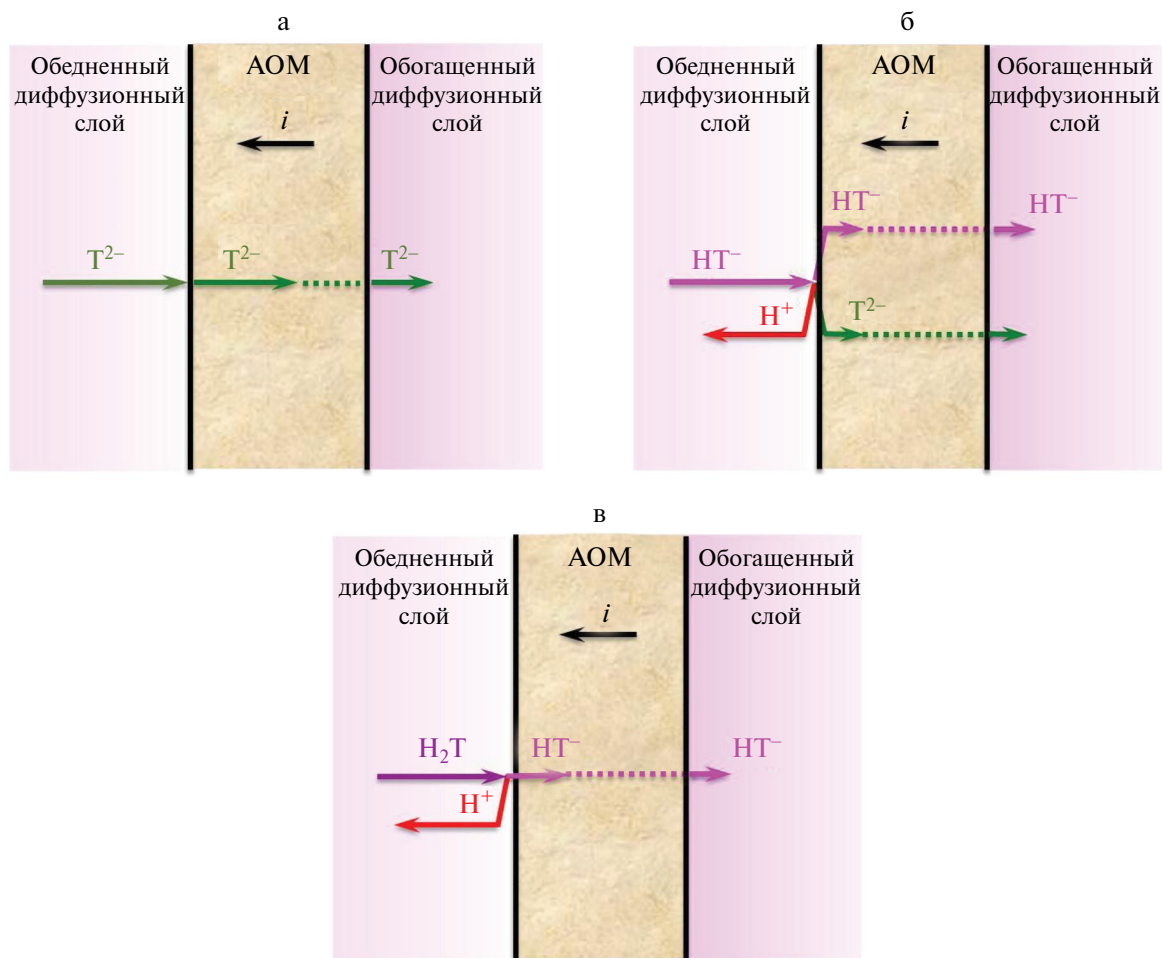


Рис. 5. Схема механизмов переноса двухзарядных тартрат-анионов T^{2-} (а), однозарядных дигидротартрат-анионов HT^- (б) и молекул H_2T (в) через анионообменную мембрану, если плотность тока не превышает i_{lim}^{emp} .

к мембране обедненном растворе. Уменьшение его концентрации стимулирует доннановское исключение протонов, подвижность которых на порядок выше, чем анионов винной кислоты. Поэтому сопротивление примембранного обедненного раствора не уменьшается, и привычное для сильных электролитов плато на ВАХ, которое соответствует предельному состоянию мембранной системы, является размытым или не визуализируется. Более того, удвоение электрического заряда анионов в мембране приводит к дальнейшему увеличению плотности тока без существенного приращения скачка потенциала. Этот рост замедляется только после насыщения АОМ двухзарядными анионами. В этом случае скорость доставки протонов к границе АОМ/обедненный раствор достигает максимального, почти постоянного значения. Возникающий при дальнейшем наращивании плотности тока дефицит поступления протонов в обедненный раствор приводит к росту скачка потенциала и появлению хорошо визуализируемого наклонного плато, которое используют для определения i_{lim}^{emp} (рис. 3а). Оценки, сделанные

нами ранее с использованием математического моделирования явления “диссоциации кислоты”, показывают, что при pH 3.7 тартрат содержащего питающего раствора значение $i_{lim}^{emp}/i_{lim}^{Lev}$ может достигнуть ≈ 2.2 [46], как и в нашем случае (рис. 3), где $i_{lim}^{emp}/i_{lim}^{Lev} = 2.3$. Следует однако заметить, что эти оценки сделаны в предположении, что все тартраты, которые присутствуют в растворе, находятся в виде однозарядных анионов. На самом деле, почти половина из них является молекулами винной кислоты. Принимая во внимание результаты математического моделирования [47] и экспериментального исследования [48] переноса слабой уксусной кислоты через АОМ из камеры обессоливания в камеру концентрирования электродиализатора, можно сделать следующее предположение. Диссоциация винной кислоты у поверхности СЖА-3 стимулируется постоянным отводом образовавшихся протонов и тартрат-анионов из зоны реакции под действием внешнего электрического поля. Катионы H^+ переносятся в глубину обессоливаемого раствора, а анионы HT^- пересекают АОМ и попадают в камеру концентрирования

(рис. 5в). В результате в обедненном растворе у поверхности CJMA-3 формируется область с повышенным значением pH. Из результатов математического моделирования [47] следует, что степень диссоциации молекул слабой (в нашем случае винной) кислоты оказывается тем больше, чем ближе они находятся к поверхности АОМ и чем выше значение задаваемой плотности тока. При низких скоростях прокачки раствора, которым соответствуют большие (порядка 100 мкм) толщины диффузионного слоя массоперенос лимитируется скоростью диффузионной доставки молекул кислоты к межфазной границе. При высоких скоростях протока питающего раствора, которым соответствуют толщины диффузионного слоя порядка 10 мкм кинетический контроль определяется замедленной химической реакцией. Наши оценки, выполненные с использованием уравнения Пирса дают значение толщины диффузионного слоя, равное 160 мкм. Это значит, что в исследуемой мембранной системе диссоциация винной кислоты у поверхности CJMA-3 в основном лимитируется ее доставкой из ядра потока.

Протоны, попадающие в обедненный раствор, ослабляют развитие любых видов электроконвекции [49] и затрудняют переход электроконвекции Рубинштейна—Зальцмана в турбулентный режим. Вероятно, поэтому в случае раствора с pH 3.0 удается обнаружить свидетельства начала этого вида электроконвекции на ХП, а также формирования кластеров электроконвективных вихрей на ВАХ. Заметим, что подобные кластеры визуализированы и в случае гомогенной анионообменной мембраны АМХ, находящейся в 0.02 М растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 3.7 [44].

Раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 содержит 73.5% молекул кислоты и только 26.0% анионов винной кислоты (табл. 2). Тем не менее, извлечение тартратов при электродиализе этого раствора, по-видимому, развивается по тому же сценарию, что и при pH 3.0. Разница заключается лишь в том, что более кислый раствор (pH 2.5) изначально содержит больше протонов, которые сдерживают развитие электроконвекции. В первые несколько секунд после включения тока из обедненного раствора в мембрану переносятся анионы винной кислоты, содержащиеся в питающем растворе. Затем концентрация изначально находившихся в питающем растворе анионов HT^- снижается настолько, что в обедненном растворе возникает дефицит носителей электрического заряда. Следствием этого дефицита является наблюдаемый рост скачка потенциала (рис. 4, кривые pH 2.5 и pH 3.0). При этом на межфазной границе достигается скачок потенциала, достаточный для необратимой диссоциации кислоты в обедненном примембранном растворе. Появление дополнительных анионов HT^- в примембранном растворе приводит к увеличению значения τ_{emp}

по сравнению с расчетным значением τ_{Sand} (рис. 4). Причины снижения скачка потенциала после достижения $\Delta\phi_{\text{max}}$ на ХП, полученных в растворе с pH 2.5, пока не вполне понятны. Возможно, это время, которое требуется для доставки протонов из АОМ к границе с обедненным раствором. Ответ на этот вопрос может дать математическое моделирование переноса тартратов в АОМ при разных значениях pH питающих растворов.

По-видимому, вклад КДВ на границе CJMA-3/обедненный раствор в регистрируемые значения pH и скачки потенциалов и в случае pH 9.0, и в случае растворов с pH 2.5 и 3.0 остается примерно одинаковым. Однако на фоне высокой концентрации протонов (0.003 М и 0.001 М) в обессоливаемых растворах с pH 2.5 и 3.0 изменения в поведении мембранных систем, вызванные каталитической диссоциацией воды, оказываются в пределах погрешностей измерений.

Закономерности электродиализного обессоливания тартрат содержащих растворов с разными значениями pH

Рис. 6 демонстрирует зависимости концентрации анионов тартратов в растворе с pH 3.0, циркулирующем в контуре обессоливания лабораторного электродиализатора, от длительности ЭД, осуществляемого в порционном режиме. На этом же рисунке представлена зависимость отношения задаваемой плотности тока к предельной плотности

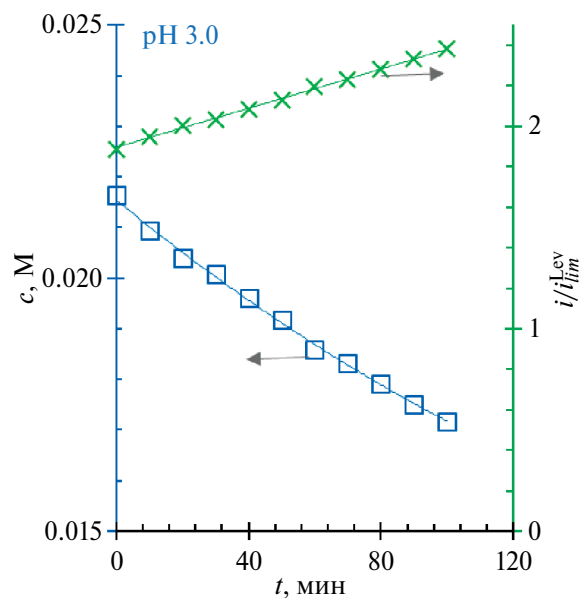


Рис. 6. Зависимость молярной концентрации тартратов, а также отношения значений задаваемой плотности тока к теоретической предельной плотности тока от длительности электродиализного обессоливания 0.022 М раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$, имеющего значения pH 3.0.

тока, рассчитанной по модифицированному уравнению Левека (1). Каждое из обозначенных маркером значений i/i_{lim}^{Lev} соответствует концентрации электролита через время t с момента включения электрического тока. Аналогичные зависимости получены в случае ЭД обессоливания 0.022 М растворов $Na_xH_{(2-x)}T$, имеющих значения pH 2.5 или 9.0. Условия осуществления электродиализа ($i = 2.0$ мА/см², коэффициент извлечения тартратов, γ , равен 20%) специально подобраны таким образом, чтобы система с максимальным содержанием однозарядных анионов HT^- (pH 3.0), функционировала в условиях, не превышающих пороговые для начала КДВ. Как уже упоминалось в разделе 3.1, в наших предшествующих исследованиях показано [46], что генерация ионов H^+ , OH^- по этому механизму становится заметной, если плотность тока превышает значение, примерно равное $2.2i_{lim}^{Lev}$. При меньших плотностях тока генерация протонов и ионов гидроксила осуществляется по механизму “диссоциации кислоты”. При той же заданной плотности тока обессоливание 0.022 М растворов $Na_xH_{(2-x)}T$, имеющих значения pH 9.0 осуществляется при $0.46 i_{lim}^{Lev} < i < 0.58 i_{lim}^{Lev}$, то есть в допредельных токовых режимах, когда развитие КДВ и электроконвекции маловероятно. Напротив, в случае pH 2.5 – это токовые режимы, при которых могут развиваться и “диссоциация кислоты”, и КДВ, и электроконвекция: $3.36 i_{lim}^{Lev} < i < 4.19 i_{lim}^{Lev}$. Ход зависимостей $c - t$ и $i/i_{lim}^{Lev} - t$ не отличается от многих других, которые характерны для порционного ЭД, осуществляемого при непрерывном циркулировании перерабатываемых растворов через камеру обессоливания электродиализатора и промежуточную

емкость [23, 42]. Концентрация электролита в контуре обессоливания уменьшается, а значение i/i_{lim}^{Lev} растет с увеличением длительности ЭД.

Зависимости коэффициента извлечения тартратов от длительности электродиализа аппроксимируются прямыми линиями в исследованном диапазоне концентраций (рис. 7а), а регистрируемые скачки потенциала растут по мере обессоливания растворов $Na_xH_{(2-x)}T$ (рис. 7б). Длительность эксперимента для достижения $\gamma = 0.2$ уменьшается (табл. 4) и, соответственно, скорость обессоливания раствора $Na_xH_{(2-x)}T$ увеличивается в ряду: раствор с pH 2.5 < раствор с pH 9.0 << раствор с pH 3.0.

Таблица 4. Параметры, характеризующие эффективность электродиализной переработки 0.022 М растворов $Na_xH_{(2-x)}T$ при извлечении из них 20% тартратов

pH раствора	Длительность ЭД, мин	Средний поток извлекаемых тартратов, моль/(м ² ч)	Специфические энергозатраты, кВт ч/кг
2.5	277	0.17	0.57
3.0	96	0.51	0.32
9.0	244	0.21	0.22

Как и ожидалось, наиболее быстро (рис. 7а) процесс обессоливания идет в случае, когда основная доля тартратов в растворе (51.3%) находится в виде однозарядных анионов HT^- (pH 3.0). Диссоциирующие в примембранном обедненном

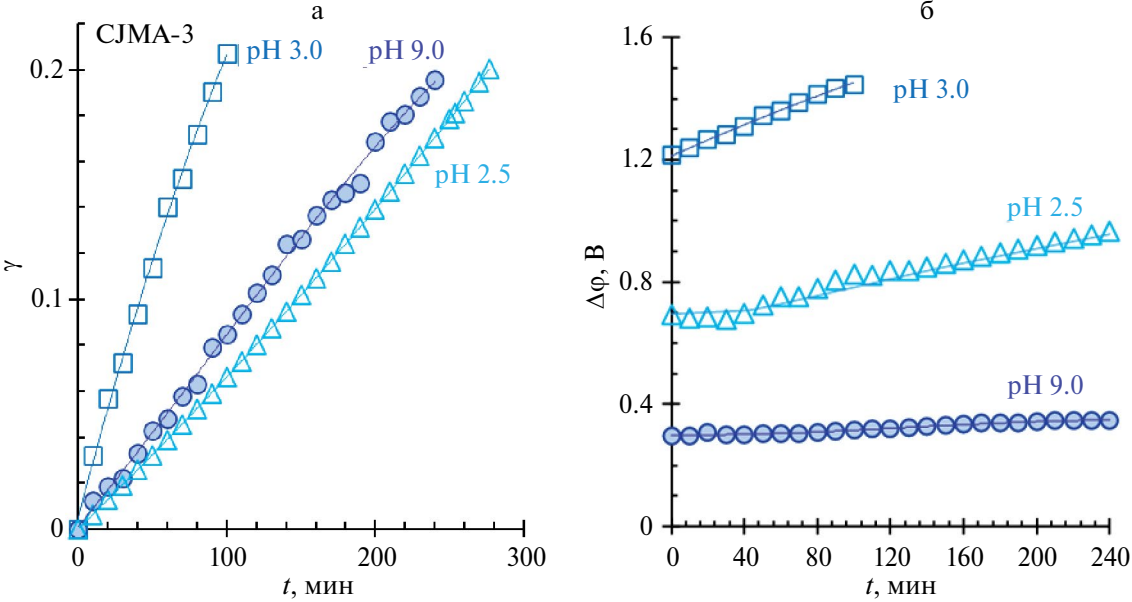


Рис. 7. Зависимость коэффициента извлечения тартратов (а) и измеряемого скачка потенциала (б) от длительности электродиализного обессоливания 0.022 М раствора $Na_xH_{(2-x)}T$, имеющего значения pH 2.5, 3.0 или 9.0.

растворе молекулы кислоты (рис. 5в) так же являются источником анионов HT^- , которые затем переносятся через анионообменную мембрану. В этом случае средняя величина потока тартратов через мембрану CJMA-3 при обессоливании на 20% 0.022 М раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 3.0 (табл. 4) составляет 0.51 моль/(м² ч) и является самой высокой в сравнении с другими исследованными мембранными системами. Вместе с тем, скачки потенциала (рис. 7б), заметно превышают величины, регистрируемые при ЭД растворов с pH 2.5 и 9.0. Так же, как в случае ВАХ (раздел 3.1), начальные скачки потенциала обусловлены соотношением проводимостей растворов с разными значениями pH (табл. 1). Закономерности увеличения $\Delta\phi$ при увеличении длительности ЭД переработки раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ зависят от многих факторов, в частности, от скорости извлечения из них тартратов.

Процесс извлечения тартратов из раствора с pH 9.0 замедляется в 2.5 раза в сравнении с раствором, имеющим pH 3.0. Во столько же раз уменьшается средняя величина потока тартратов через CJMA-3 (табл. 4). Снижение массообменных характеристик в этом случае происходит несмотря на то, что раствор содержит тартраты только в виде анионов. По-видимому, перенос сильно гидратированных [24, 34] двухзарядных T^{2-} осложнен стерическими затруднениями, а также их специфическими взаимодействиями с фиксированными группами анионообменной мембраны [31], о который уже упоминалось во Введении. Высокая проводимость раствора с pH 9.0 обеспечивает самые низкие из регистрируемый скачки потенциала (рис. 7б) во время эксперимента.

Следует напомнить, что извлечение тартратов из раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 осуществляется в условиях, благоприятных для развития каталитической диссоциации воды. Однако вклад этого явления в массообменные характеристики электродиализного процесса, по – видимому, невелик вследствие незначительного количества слабоосновных фиксированных групп в составе CJMA-3 [31]. Напротив, электроконвекция, способствующая увеличению массопереноса, развивается почти так же, как при ЭД сильных электролитов [44]. Поэтому, несмотря на то, что раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 содержит только 26.0% анионов винной кислоты, а большая доля тартратов находится в молекулярной форме, зависимости $\gamma-t$ имеют почти такую же форму, как и в случае других исследованных систем (рис. 7а). По-видимому, во время электродиализа первую очередь из этого раствора извлекаются анионы HT^- , а затем источником тартратов, переносимых через мембрану, становится винная кислота. Косвенным подтверждением такого поведения мембранной системы является немонотонное изменение скачка потенциала в зависимости от длительности ЭД (рис. 7б). На начальном этапе

значение скачка потенциала остается практически неизменным в пределах погрешности измерений. Примерно через 60 мин с момента включения тока наклон кривой $\Delta\phi - t$ увеличивается до 1.1 мВ/мин вследствие возросшего дефицита носителей электрического заряда на границе CJMA-3/обедненный раствор. Причем, такой вид зависимости наблюдается при двукратном повторении данного эксперимента. Аналогичный сценарий описан Marti-Calatayud и соавторами [23], изучавшими процесс электродиализного разделения неорганических сильных электролитов и смеси молекул органических кислот.

На рис. 8 показаны специфические энергозатраты (нормированные на 1 кг извлеченного вещества), которые требуются для достижения заданного значения коэффициента извлечения тартратов ($\gamma = 0.2$) из 0.022 М растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$, имеющих pH 2.5, 3.0 или 9.0. Из этих данных следует, что наиболее энергосберегающим может оказаться электродиализное обессоливание щелочного раствора (pH 9.0), если длительность осуществления электродиализа не имеет решающего значения. Наибольшее количество электроэнергии придется затратить на обессоливание раствора с pH 2.5. Однако превращение молекул винной кислоты в анионы и их дальнейшее извлечение через анионообменную мембрану не приводит к катастрофическому увеличению энергозатрат (рис. 8). Вместе с тем использование подкисленных растворов может оказаться полезным для борьбы с осадкообразованием при извлечении этих ценных веществ из многокомпонентных растворов.

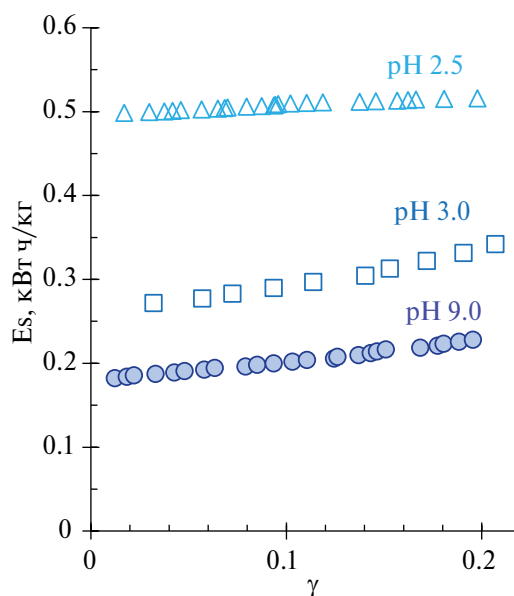


Рис. 8. Зависимость коэффициента извлечения тартратов от специфических энергозатрат при обессоливания 0.022 М раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$, имеющего значения pH 2.5, 3.0 или 9.0.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значения pH питающих растворов оказывают существенное влияние на механизмы массопереноса через анионообменную мембрану (СЖМА-3) и показатели эффективности электродиализного извлечения тартратов из 0.02 М растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ (Т – это кислотный остаток винной кислоты).

В случае pH 9.0 питающий раствор содержит 99.9% анионов T^{2-} . Перенос анионов T^{2-} через анионообменную мембрану СЖМА-3 осуществляется по механизмам, хорошо известным для сильных электролитов. Поэтому эмпирический предельный ток, $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, найденный в точке пересечения касательных к вольтамперной характеристике, лишь немногим (на 10%) превышает предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека, $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$. Это превышение вызвано развитием электроконвекции по механизму Духина–Мишук.

Кислые питающие растворы содержат 45.8% молекул H_2T , 51.3% анионов HT^- и 2.9% анионов T^{2-} (pH 3.0), или 73.5% молекул H_2T , 26.0% анионов HT^- и 0.5% анионов T^{2-} (pH 2.5). Появление в растворе анионов HT^- и молекул H_2T приводит к значительному усложнению механизмов переноса через анионообменную мембрану. Попадая в СЖМА-3, однозарядные анионы HT^- диссоциируют с образованием ионов H^+ и T^{2-} . Протоны исключаются в обедненный раствор благодаря эффекту Доннана, а двухзарядные анионы переносятся через мембрану в камеру концентрирования электродиализатора. По мере обеднения приембранного раствора анионами HT^- скачок потенциала на межфазной границе растет, и создаются условия для необратимой диссоциации молекул H_2T с образованием ионов H^+ и HT^- . Под действием электрического поля протоны движутся в раствор, а анионы – в мембрану. Появление новых носителей электрического заряда (HT^-) подтверждается увеличением значений переходных времен, найденных по точке перегиба хронопотенциограмм, в сравнении с величинами, рассчитанные по модифицированному уравнению Санда. Реализация этих механизмов является причиной увеличения $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ в 2.3 раза (pH 3.0) и в 4.5 раз (pH 2.5) по сравнению с $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, рассчитанному с учетом концентраций анионов в питающих растворах.

Важно отметить, что электродиализное извлечение тартратов имеет место даже в том случае, когда питающий раствор, в основном содержит молекулы винной кислоты. Однако скорость обессоливания питающего раствора с pH 2.5 оказывается ниже, а энергозатраты заметно возрастают в сравнении с растворами с pH 3.0 и 9.0. Например, при обессоливании питающих растворов на 20% средние потоки извлекаемых тартратов через мембрану СЖМА-3 составляют, моль/(м² ч): 0.17 (pH 2.5), 0.21 (pH 9.0) и 0.51 (pH 3.0). Энергозатраты равны,

кВт ч/кг: 0.19 (pH 9.0), 0.21 (pH 3.0) и 0.52 (pH 2.5). Таким образом, тартратная стабилизация винома- териалов, pH которых равен примерно трем, осуществляется в условиях, обеспечивающих наибольшую эффективность электродиализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim N., Jeon J., Chen R., Su X. Chem. Eng. Res. Des., 178, 267–288 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.12.009>
2. Igliński B., Kiełkowska U., Piechota G. Clean. Technol. Environ. Policy, 24 (7), 2061–2079 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10098-022-02316-y>
3. Zhang Y., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B. AIChE J. 57 (8), 2070 – 2078 (2011). <https://doi.org/10.1002/aic.12433>
4. He J.-C., Jia Y.-X., Yan R., Wang M. J. Membr. Sci., 638, 119683 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119683>
5. Wang Q., Chen G.Q., Lin L., Li X., Kentish S.E. Sep. Purif. Technol., 279, 119739 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119739>
6. Rózsenszki T., Komáromy P., Hülber-Beyer É., Pesti A., Koók L., Bakonyi P., Bélafi-Bakó K., Nemesóthy N. Chem. Eng. Res. Des., 190, 187–197 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.12.023>
7. Liu Y., Sun Y., Peng Z. Desalination, 537, 115866 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115866>
8. Luo Y., Liu Y., Shen J., Van der Bruggen B. Membranes, 12 (9), (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12090829>
9. Jeremias J.S.D., Lin J.-Y., Dalida M.L.P., Lu M.-C. J. Environ. Chem. Eng., 11 (2), 109336 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109336>
10. Silva A.F.R., Ribeiro L.A. M.C.S Amaral, Sep. Purif. Technol., 311, 123295 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123295>
11. Vecino X., Reig M., Gibert O., Valderrama C., Cortina J.L. ACS Sustain. Chem. Eng., 8 (35), 13387 – 13399 (2020). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04166>
12. Andrés L.J., Riera F.A., Alvarez R. J. Chem. Technol. Biotechnol., 70 (3), 247 – 252 (1997).

- [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199711\)70:3<247::AID-JCTB763>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199711)70:3<247::AID-JCTB763>3.0.CO;2-8)
13. Renaud V., Houde V.P., Pilon G., Varin T.V., Roblet C., Marette A., Boutin Y., Bazinet L. *Int. J. Mol. Sci.*, 22 (21), 11537 (2021). <https://doi.org/10.3390/ijms222111537>
 14. Fidaleo M., Ventriglia G. *Foods*, 11 (12), 1770 (2022). <https://doi.org/10.3390/foods11121770>
 15. Wang Y., Jiang C., Bazinet L., Xu T. Galanakis, C.M., Ed.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 349–381 (2019). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815056-6.00010-3>
 16. Liu G., Wu D., Chen G., Halim R., Liu J., Deng H. *Sep. Purif. Technol.*, 263, 118403 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118403>
 17. Chandra A., Bhuvanesh E.B., Chattopadhyay S. *Chem. Eng. Res. Des.*, 178, 13–24 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.035>
 18. Chandra A., Tadimeti J.G.D., Chattopadhyay S. *Chin. J. Chem. Eng.*, 26 (2), 278–292 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.05.010>
 19. Chandra A., Chattopadhyay S. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 589, 124395 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124395>
 20. Laucirica G., Pérez-Mitta G., Toimil-Molares M.E., Trautmann C., Marmisollé W.A., Azzaroni O. *J. Phys. Chem. C*, 123, 28997–29007 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07977>
 21. Liu J., Liang J., Feng X., Cui W., Deng H., Ji Z., Zhao Y., Guo X., Yuan J. *J. Membr. Sci.*, 624, 119109 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119109>
 22. Vázquez-Garzón M.L., Bonotto G., Marder L., Ferreira J.Z., Bernardes A.M. *Desalination*, 263 (1–3), 118 – 121 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.047>
 23. Martí-Calatayud M.C., Ruiz-García M., Pérez-Herranz V. *Sep. Purif. Technol.*, 354, 128951 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128951>
 24. Lide R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 86TH Edition 2005–2006, 2005.
 25. Kozaderova O.A., Kim K.B., Gadzhiev Ch.S., Niftaliev S.I. *J. Memb. Sci.*, 604, 118081 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118081>
 26. Vasilieva V.I., Meshcheryakova E.E., Falina I.V., Kononenko N.A., Brovkina M.A., Akberova E.M. *Membr. Membr. Technol.*, 5, 139–147 (2023). <https://doi.org/10.1134/S2517751623030083>
 27. Wang Y., Zhang Z., Jiang C., Xu T. *Sep. Purif. Technol.*, 170, 353–359 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.002> Get rights and content
 28. Yan H., Wang Y., Xu T. K6-5: Developing Ion Exchange Membrane for Treating High Salinity Water Using Electrodialysis. In *Proceedings of the 5th International Conference on Sustainable Chemical Production Process Engineering (SCPPE)*, Tianjin, China, 30 July 2019; p. 65.
 29. Sarapulova V., Pismenskaya N., Titorova V., Sharafan M., Wang Y., Xu T., Zhang Y., Nikonenko V. *Int. J. Mol. Sci.* 22, № 3, 415 (2021). <https://doi.org/10.3390/ijms22031415>
 30. Ponomar M., Krasnyuk E., Butylskii D., Nikonenko V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Pismenskaya N. *Membranes*, 12, 765 (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12080765>
 31. Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Pasechnaya E., Sarapulova V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Nikonenko V. *Polymers*, 15, 2288 (2023). <https://doi.org/10.3390/polym15102288>
 32. Pismenskaya N.D., Rybalkina O.A., Kozmai A.E., Tsygurina K.A., Melnikova E.D., Nikonenko V.V. *J. Membr. Sci.*, 601, 117920 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117920>
 33. Titorova V.D., Mareev S.A., Gorobchenko A.D., Gil V.V., Nikonenko V.V., Sabbatovskii K.G., Pismenskaya N.D. *J. Membr. Sci.*, 624, 119036 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.119036>
 34. Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L., Nikonenko V. *J. Membr. Sci.*, 479, 28–38 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.015>
 35. Maletzki F., Rosler H.-W., Staude E.J. *Membr. Sci.*, 71, 105 (1992). [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)85010-G](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)85010-G)
 36. Dukhin S.S. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 35, 173–196 (1991). [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(91\)80022-C](https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80022-C)
 37. Mishchuk N.A. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 160, 16–39 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.07.001>
 38. Rubinstein I., Zaltzman B. *Phys. Rev. Lett.* 114, 114502 (2015). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.114502>
 39. Rubinstein I., Zaltzman B. *Phys. Rev. E.*, 62, 2238–2251 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.2238>
 40. Zaltzman B., Rubinstein I.J. *Fluid Mech.*, 579, 173–226 (2007). <https://doi.org/10.1017/S0022112007004880>
 41. Simons R. *Electrochim. Acta.*, 29, 151–158 (1984). [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87040-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87040-1)
 42. Tanaka Y. *Prog. Filtr. Sep.*, 207–284 (2015). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00006-9>
 43. Zabolotsky V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. *Russ. Chem. Rev.*, 57, 801–808 (1988). <https://doi.org/10.1070/RC1988v057n08ABEH003389>
 44. Rybalkina O.A., Moroz I.A., Gorobchenko A.D., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. *Membr. Membr. Technol.*, 4, 31–38 (2022). <https://doi.org/10.1134/S2517751622010061>
 45. Helfferich F. *Ion Exchange*, McGraw-Hil, New York, 1962.
 46. Rybalkina O.A., Sharafan M.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. *J. Membr. Sci.*, 651, 120449 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120449>

47. Zabolotskii V.I., Lebedev K.A., Shel'deshov N.V. Russ. J. Electrochem., 53 (9), 966–979 (2017). <https://doi.org/10.1134/S102319351709018X>
48. Sharafan M.V., Gorobchenko A.D., Nikonenko V.V. Membr. Membr. Technol. (In press)
49. Strnad J., Kincl M., Beneš J., Svoboda M., Vobecká L., Slouka Z. Desalination, 571, 117093 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.117093>

Effect of Feed Solution pH on the Electrodialysis Performance in Tartrates Recovery

O. A. Yurchenko^{1, *}, K. V. Solonchenko¹, N. D. Pismenskaya¹

¹Kuban State University, 350040, Krasnodar, Russia

*e-mail: olesia93rus@mail.ru

Resource-saving and environmentally friendly electrodialysis (ED) is finding an increasing number of applications involving the separation and purification of organic acids and the extraction of their anions from wines, juices and biochemical waste products. Gaining information about the transport of these anions, particularly tartaric acid (H_2T) anions, is key to improving ED efficiency. In this study, the transport of tartrates across the CJMA-3 anion exchange membrane was investigated using voltammetry, chronopotentiometry and ED experiments. It was shown that when using a $Na_xH_{(2-x)}T$ solution with pH 9.0, which contains only doubly charged tartrate anions T^{2-} , the transfer patterns do not differ from those well known for strong electrolytes. If a solution has a pH of 2.5 or 3.0, it contains a mixture of H_2T acid molecules and singly charged HT^- anions. Upon entering the membrane, HT^- anions dissociate. Protons are excluded from the depleted solution by the Donnan effect, and the resulting doubly charged T^{2-} anions are transported through CJMA-3. A decrease in the concentration of HT^- in the near-membrane depleted solution stimulates the irreversible dissociation of H_2T . Under the influence of an electric field, protons are removed from the reaction zone and move into the solution, and anions into the membrane. Therefore, the transfer of tartrates through the anion exchange membrane occurs even if the feed solution mainly contains acid molecules. The implementation of these mechanisms causes empirical limiting currents to exceed theoretical limiting currents many times over. The energy consumption for the extraction of 20% tartrates from a 0.022M solution is $Na_xH_{(2-x)}T$ 0.22 (pH 9.0), 0.32 (pH 3.0) and 0.57 (pH 2.5) kW h/kg. The duration of ED in this case increases in the series: pH 3.0 << pH 9.0 < pH 2.5.

Keywords: electrodialysis, tartrates, extraction coefficient, energy consumption, transfer mechanisms, current-voltage characteristics, chronopotentiograms