

УДК 542.61:62-278:541.182.42/43

© 1991 г.

**ЭКСТРАГИРУЮЩИЕ ЭМУЛЬСИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД***Юртов Е. В., Королева М. Ю.*

Рассмотрены характерные особенности экстрагирующих эмульсий, используемых для извлечения и концентрирования веществ из водных растворов. Обсуждено влияние на свойства экстрагирующих эмульсий условий их приготовления; свойств дисперсной фазы (величины ионной силы, pH водных растворов); свойств дисперсионной среды (вязкости, диэлектрической проницаемости), а также наличия в составе эмульсий полярных органических веществ. Показано влияние нанодисперсии, образующейся при массопереносе через межфазную поверхность, на свойства экстрагирующих эмульсий. Обсуждены подходы к математическому описанию кинетики процессов в экстрагирующей эмульсии. Показано, что на основании изучения физико-химических свойств таких дисперсных систем могут быть разработаны экстрагирующие эмульсии с различными свойствами для разнообразных областей их применения. Рассмотрены примеры использования в химической технологии экстрагирующих эмульсий для извлечения веществ из водных сред методом мембранной экстракции во множественной эмульсии, для предварительного концентрирования в анализе, для лечебных и профилактических целей в медицине, в охране окружающей среды.

Библиография — 102 ссылки.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Метод мембранной экстракции и экстрагирующие эмульсии . . . . .	2422
II. Свойства экстрагирующих эмульсий . . . . .	2425
III. Нанодисперсия в экстрагирующей эмульсии . . . . .	2431
IV. Математическое описание кинетики процессов в экстрагирующих эмульсиях . . . . .	2436
V. Примеры практического использования экстрагирующих эмульсий . . . . .	2440

**I. МЕТОД МЕМБРАННОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ЭКСТРАГИРУЮЩИЕ ЭМУЛЬСИИ**

Значительный интерес к экстрагирующим эмульсиям, т. е. к эмульсиям, извлекающим или концентрирующим различные вещества, возник в связи с первыми публикациями по мембранной экстракции во множественной эмульсии [1, 2].

В настоящее время в соответствии с общим возросшим интересом к жидким мембранам [3, 4] метод мембранной экстракции во множественной эмульсии разрабатывается в применении к различным областям: для выделения и концентрирования веществ из технологических растворов, в аналитической практике, в решении задач охраны окружающей среды, для детоксикации биологических жидкостей от вредных веществ экзогенного и эндогенного происхождения [5—12].

В процессе мембранной экстракции стадии экстракции и реэкстракции протекают одновременно в системе из трех жидких фаз. При этом одна из фаз — жидкая мембрана — разделяет два не смешивающихся с ней и различных по составу раствора: исходный (исчерпываемый) и реэкстрагирующий (принимающий) (рис. 1). Наиболее часто мембраной

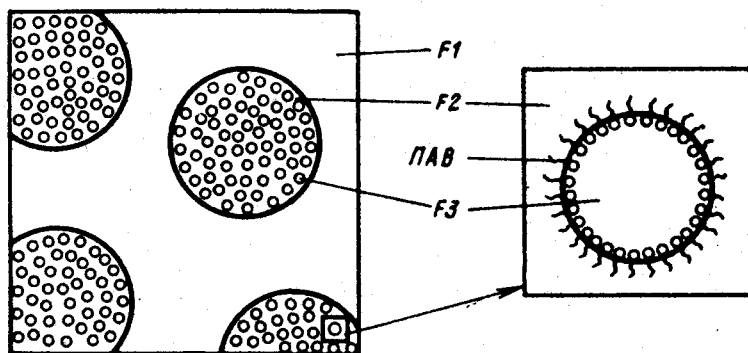


Рис. 1. Множественная эмульсия: F1 — истощаемый раствор, F2 — жидкая мембрана (дисперсионная среда экстрагирующей эмульсии), F3 — принимающий раствор (дисперсная фаза экстрагирующей эмульсии)

является органическая жидкость, однако известны системы с водной мембраной, используемой, в основном, для разделения органических соединений [13–19].

Метод мембранной экстракции имеет ряд преимуществ по сравнению с обычной экстракцией. Одно из основных — сокращение числа стадий процесса. Совмещение экстракции и реэкстракции позволяет достигать на одной стадии максимально возможной для данной системы разности концентраций извлекаемого вещества между извлекающей и принимающей фазами. Если в фазе F1 (рис. 1) извлекаемое вещество будет связываться в слабодиссоциирующий комплекс или образовывать нерастворимое соединение, то это обеспечит наиболее полное извлечение экстрагируемого вещества из исходной фазы F1.

Степень извлечения в процессе мембранной экстракции зависит в основном только от составов исходного и принимающего растворов. Экстрагент в фазе F2 (рис. 1) является лишь переносчиком, взаимодействующим с извлекаемым веществом при его транспорте из фазы F1 в фазу F3. Поэтому к жидкой мембране, как правило, не предъявляются требования большой емкости и высоких коэффициентов распределения. Экстрагент-переносчик определяет главным образом скорость и селективность процесса. Таким образом, при мембранной экстракции возможно использование малых концентраций переносчиков в жидкой мембране или применение в качестве переносчиков малоэффективных, с точки зрения двухфазной экстракции, экстрагентов. Данное обстоятельство является привлекательным не только в экономическом, но и в экологическом аспектах.

Мембранная экстракция является перспективным способом коррекции гомеостаза и детоксикации биологических жидкостей [8–11, 20, 21], а также извлечения продуктов метаболизма из ферментативных растворов [22, 23]. В этом случае мембранная экстракция имеет дополнительное преимущество, связанное с возможностью предотвращения (или сведения к минимуму) прямого контакта веществ, содержащихся во внутренней фазе, с биологической средой благодаря наличию жидкой мембраны, состоящей в данном случае из инертных веществ, при необходимости с небольшими добавками переносчика. Количество и тип переносчика выбираются такими, чтобы, с одной стороны, обеспечить приемлемую скорость транспорта извлекаемого вещества через жидкую мембрану, а с другой — не травмировать биологическую среду, из которой происходит экстракция.

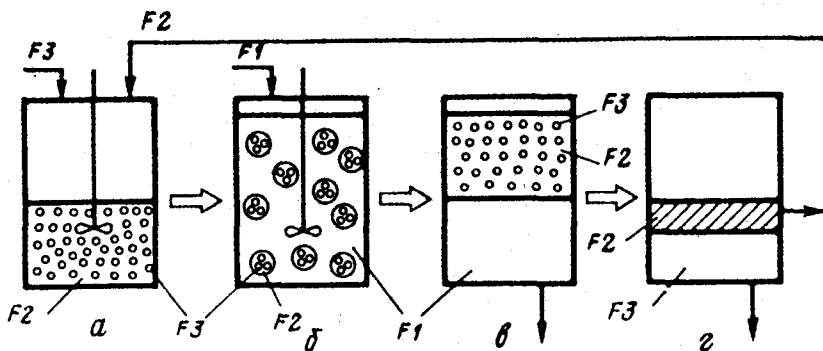


Рис. 2. Схема процесса мембранной экстракции во множественной эмульсии.

а — приготовление экстрагирующей эмульсии, б — контактирование экстрагирующей эмульсии с исчерпываемым раствором, в — отделение рафината, г — расслаивание экстрагирующей эмульсии

В случае экстракции во множественной эмульсии процесс протекает в системе, представляющей собой экстрагирующую эмульсию, диспергированную в исчерпываемом растворе F1. Дисперсионная среда экстрагирующей эмульсии F2 является жидкой мембраной. Исчерпываемый раствор F3 диспергирован в жидкой мембране F2 с помощью ПАВ (рис. 1). Весь процесс состоит из четырех стадий (рис. 2). На первой стадии ре-экстрагирующий водный раствор интенсивно диспергируют ( $\omega = 200 \div 2000 \text{ с}^{-1}$ ) в органической фазе, содержащей переносчик и эмульгатор, и получают эмульсию типа «вода в масле» (рис. 2, а), которую затем приводят в контакт с исчерпываемым раствором в условиях «мягкого» перемешивания ( $\omega = 10 \div 50 \text{ с}^{-1}$ ). Эта экстрагирующая эмульсия диспергируется на отдельные глобулы, и образуется множественная эмульсия типа «вода — масло — вода» (рис. 1 и 2, б). По окончании массопереноса экстрагирующую эмульсию отделяют от рафината с помощью гравитационного расслаивания (рис. 2, в) и на заключительном этапе разделяют на составляющие фазы: водную, обогащенную целевым компонентом, и органическую (рис. 2, г).

Одной из характерных особенностей процесса мембранной экстракции во множественной эмульсии является возможность постоянного обновления межфазной поверхности экстрагирующих эмульсий при перемешивании, что является положительным фактором при извлечении веществ в системах, где могут возникать межфазные пленки. Такие межфазные пленки, замедляющие скорость диффузии веществ между фазами, могут образовываться в системах, содержащих как неорганические вещества [24, 25], так и органические, белковые соединения [26].

В аналитической практике экстрагирующие эмульсии могут служить для предварительного концентрирования веществ. При этом большое значение имеет не только устойчивость эмульсий, но и распределение воды в системе, часто приводящее к «набуханию» эмульсий (транспорту воды в экстрагирующую эмульсию), что снижает степень концентрирования извлекаемого вещества. Использование кинетических факторов, оптимизация времени проведения экстракции, как будет показано ниже, позволяют свести к минимуму отрицательное воздействие явления набухания экстрагирующих эмульсий.

Область возможного применения экстрагирующих эмульсий значительно шире, чем только процесс мембранной экстракции во множественной эмульсии. Экстрагирующие эмульсии могут быть использованы для

детоксикации различных поверхностей и сред при решении экологических и медицинских проблем. В частности, весьма перспективным направлением является использование экстрагирующих эмульсий в качестве защитно-профилактических мазей, предохраняющих и очищающих поверхность кожи от действия вредных веществ различного происхождения, в первую очередь токсических веществ, присутствующих на промышленных производствах [10, 27]. Используемые для этих целей экстрагирующие эмульсии представляют собой тонкие пленки, в которых возрастает вклад гетерокоагуляции от действия поверхности кожи.

## II. СВОЙСТВА ЭКСТРАГИРУЮЩИХ ЭМУЛЬСИЙ

К экстрагирующим эмульсиям предъявляется ряд требований, необходимых для их эффективного использования. Это устойчивость в течение всего времени применения экстрагирующих эмульсий, минимальный перенос воды во внутреннюю фазу эмульсий. Необходимо также, чтобы эмульсии были достаточно устойчивы в течение длительного времени при хранении до их использования. Эмульсии должны обладать определенными свойствами в зависимости от конкретного процесса применения. Так, в технологических процессах, когда извлекаемый компонент концентрируется во внутренней водной фазе, а затем требуется расслаивание эмульсий, последние должны быть достаточно устойчивы в течение экстракционного процесса, но после проведения извлечения должны быстро расслаиваться с помощью доступных методов. Эмульсии, применяемые в медицине, должны быть высокоустойчивыми, чтобы не происходил вывод внутренней фазы эмульсии в биологическую жидкость.

С целью увеличения емкости экстрагирующих эмульсий обычно используют концентрированные дисперсные системы, близкие к высококонцентрированным, с объемной долей внутренней фазы  $\phi = 0,6 \div 0,7$ . В литературе высказывались мнения, что экстрагирующие эмульсии с  $\phi > 0,5$  обладают сравнительно низкой устойчивостью [28], однако при определенных условиях стабильными оказываются не только системы с  $\phi > 0,5$ , но и высококонцентрированные эмульсии с  $\phi > 0,74$  [29].

Увеличение доли внутренней фазы сверх теоретически возможной ( $\phi_{\text{теор}}$ ) для сферических частиц одного размера (при гексагональной упаковке частиц  $\phi_{\text{теор}} = 0,741$ , при кубической центрированной  $0,686$ , при кубической —  $0,524$ , при тетраэдрической —  $0,340$ , при случайной  $\phi_{\text{теор}} = 0,64$  [30, 31]) связано с деформацией капель дисперсной фазы. К тому же реальные эмульсии являются полидисперсными, что позволяет получать устойчивые эмульсии с высокой долей дисперсной фазы. Распределение капель по размерам является важной характеристикой экстрагирующей эмульсии, влияющей на устойчивость системы, реологические свойства и другие технологические характеристики. Различие в распределении капель по размерам в эмульсиях одинакового состава является одной из основных причин иногда наблюдаемого расхождения результатов при исследовании мембранной экстракции во множественной эмульсии.

Свойства экстрагирующих эмульсий и, в частности, их устойчивость во многом определяются степенью диспергирования внутренней фазы [28, 32–34]. Чем меньше размер капель, тем выше устойчивость получаемой эмульсии. Отмечено влияние на степень диспергирования таких факторов, как тип перемешивающего устройства [28, 38], интенсивность перемешивания, концентрация ПАВ [33, 34], и др.

Перемешивание сверх оптимального времени мало улучшает качество эмульсий [33, 34]. Средние размеры капель быстро уменьшаются в течение первых секунд эмульгирования (рис. 3) [34]. С уменьшением размера капель возрастает их жесткость, их размеры становятся сопоста-

вимыми с размерами вихрей в аппарате, и дальнейшего диспергирования не происходит. Вязкость эмульсий при диспергировании снижается (рис. 4).

Влияние скорости перемешивания и концентрации ПАВ на размер капель внутренней фазы аналогично влиянию времени эмульгирования (см. рис. 3) [34].

С изменением температуры в смесителе изменяются поверхностное натяжение, вязкость и адсорбция эмульгатора. Уменьшение вязкости и

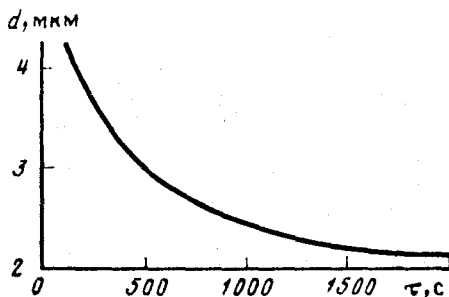


Рис. 3. Влияние времени эмульгирования на размер капель внутренней фазы эмульсии воды в ксилоле (объемная доля внутренней фазы  $\phi=0,5$ ) [34]

поверхностного натяжения с ростом температуры улучшает эмульгирование, однако при этом резко уменьшается адсорбция ПАВ, что приводит к снижению устойчивости эмульсий.

Как известно, с увеличением концентрации ПАВ возрастает прочность адсорбционного слоя и, следовательно, повышается устойчивость

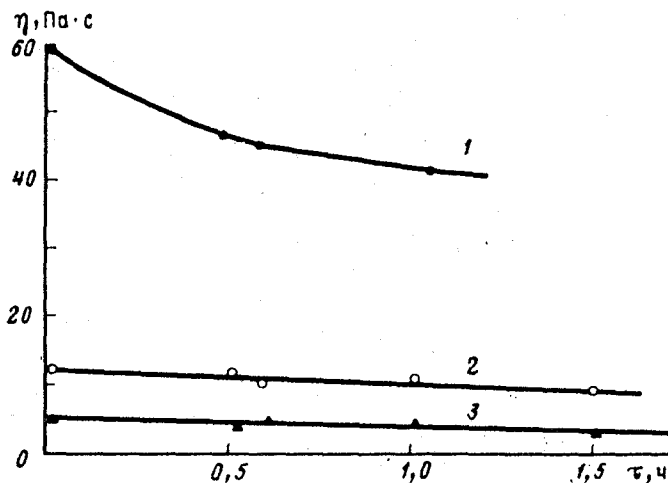


Рис. 4. Зависимость вязкости эмульсии ( $\eta$ ) от времени диспергирования после окончания добавления внутренней фазы [34]. Температура  $-25^{\circ}\text{C}$ . Объемная доля внутренней фазы: 1 — 0,65; 2 — 0,50; 3 — 0,40. Скорость сдвига —  $3\text{ с}^{-1}$

эмульсий к коалесценции [33]. На зависимостях устойчивости эмульсий от концентрации ПАВ наблюдается максимум при 0,02 моль/л ( $C_1$ ) для хостацерины ДГО и 0,45 моль/л ( $C_2$ ) для сорбитанолеата (рис. 5).

Как было отмечено выше, радиус капель внутренней фазы в эмульсиях с увеличением концентрации ПАВ сначала уменьшается, а затем

остается постоянным [34]. Это связано с тем, что дисперсная система стремится к минимально возможной при данном количестве ПАВ межфазной энергии, поэтому, несмотря на высокую степень диспергирования внутренней фазы, протекает коалесценция капель до достижения содер-

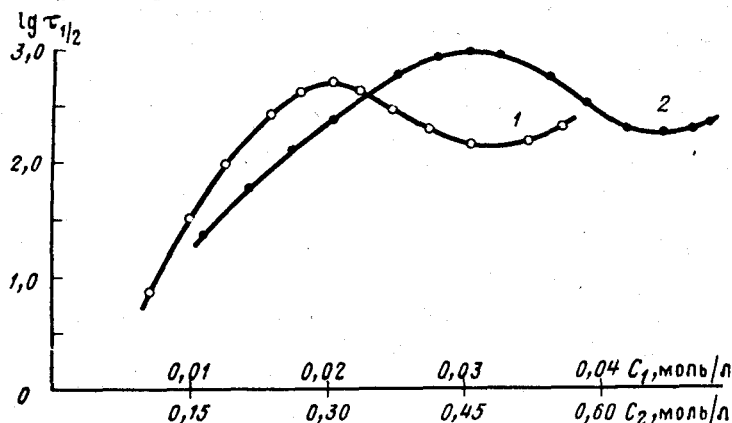


Рис. 5. Зависимость периода полуотслаивания ( $\tau_{1/2}$ ) водной фазы эмульсии при 25°С от концентрации хостаперина ДГО ( $C_1$ , кривая 1) и сорбитанолеата ( $C_2$ , кривая 2). Доля внутренней фазы – 0,65. Изотонический буферный раствор с pH 7,4 в вазелиновом масле

жания эмульгатора на межфазной границе, близкого к предельной адсорбции. При наличии ПАВ в количестве, достаточном для стабилизации всех капель внутренней фазы, образующихся в результате диспергирования, достигается максимальная устойчивость эмульсий (при данных условиях диспергирования) [35].

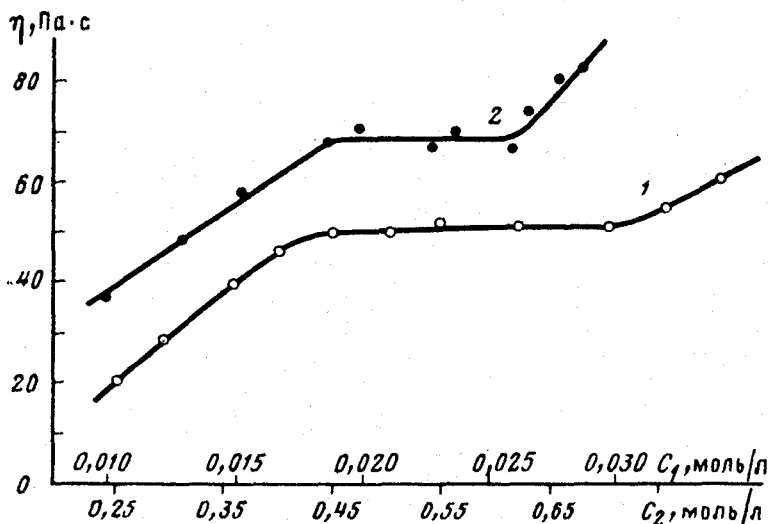


Рис. 6. Влияние концентрации хостаперина ДГО (1) и сорбитанолеата (2) на вязкость эмульсий при скорости сдвига 3 с<sup>-1</sup>. Доля внутренней фазы – 0,65; температура – 25°С

С уменьшением размера капель внутренней фазы (при  $\phi = \text{const}$ ) связано и увеличение вязкости эмульсий (рис. 6). После достижения предельной адсорбции избыточное количество ПАВ растворяется в жидкой мембране, при этом вязкость эмульсий остается практически постоянной.

При концентрациях ПАВ в дисперсионной среде, превышающих критическую концентрацию образования несферических мицелл (ККМ-2), происходит структурирование органической фазы, и вязкость эмульсий увеличивается с ростом концентрации эмульгатора (рис. 6).

Исследование  $\xi$ -потенциала капель внутренней фазы показало, что с увеличением концентрации ПАВ, сверх необходимой для полного заполнения адсорбционного слоя на межфазной поверхности в эмульсии, на-

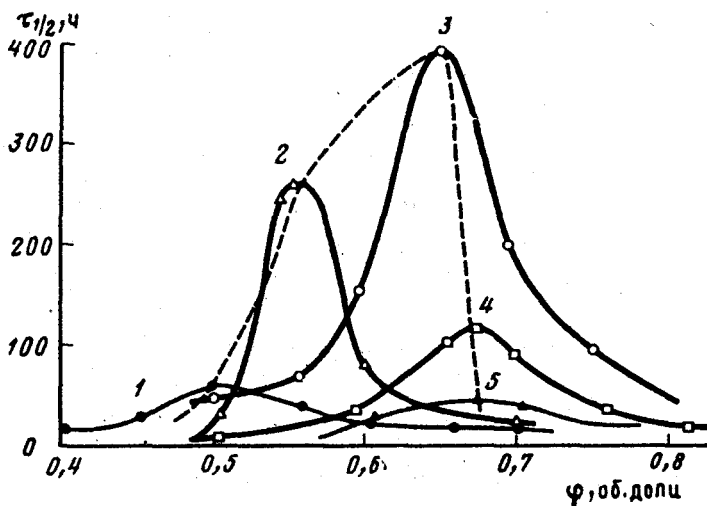


Рис. 7. Зависимости периода полуотслаивания внутренней фазы эмульсий при 60° С от начальной доли внутренней фазы при концентрациях сорбитанолеата (моль/л): 1 — 0,24; 2 — 0,35; 3 — 0,45; 4 — 0,50; 5 — 0,55

блюдается уменьшение величины  $\xi$ -потенциала капель внутренней фазы. Это приводит к снижению величины энергии отталкивания между каплями дисперсной фазы, что увеличивает скорость их коалесценции и, следовательно, приводит к снижению устойчивости эмульсий.

Некоторое увеличение устойчивости эмульсий при концентрациях ПАВ, превышающих ККМ-2 в жидкой мембране, связано, по-видимому, с образованием гетероадсорбционного слоя из-за адсорбции мицелл ПАВ на межфазной поверхности [36]. Превышение энергии отталкивания адсорбированных мицелл над энергией их притяжения приводит к некоторому увеличению устойчивости эмульсий.

Варьирование доли внутренней фазы в эмульсии приводит к изменению величины удельной межфазной поверхности. Каждой концентрации ПАВ соответствует определенное положение максимума на зависимости устойчивости эмульсии от доли дисперсной фазы (рис. 7). Максимум устойчивости соответствует полному заполнению адсорбционного слоя. При более высоких долях внутренней фазы для заданной концентрации ПАВ адсорбционный слой оказывается ненасыщенным, поэтому устойчивость эмульсий уменьшается; при малых долях внутренней фазы, когда граница раздела фаз в эмульсии предельно заполнена молекулами ПАВ, происходит снижение устойчивости из-за избытка ПАВ в дисперсионной среде, т. е. наблюдается эффект, аналогичный зависимостям устойчивости эмульсий от концентраций ПАВ (см. рис. 5).

С увеличением концентрации ПАВ происходит смещение максимума устойчивости эмульсии в область более высоких долей внутренней фазы [37]. При концентрации ПАВ, превышающей 0,02 моль/л для хостаце-

рина ДГО и 0,45 моль/л для сорбитанолеата, максимум устойчивости смещается в область больших долей внутренней фазы, однако абсолютная величина устойчивости уменьшается, причем количество ПАВ, необходимое для предельной адсорбции, резко увеличивается. При высоких долях внутренней фазы форма капель отклоняется от сферической, происходит их деформация, что вызывает снижение стабильности экстрагирующих эмульсий.

Таким образом, для определения количественного состава наиболее устойчивой эмульсии при данном качественном составе необходимо учи-

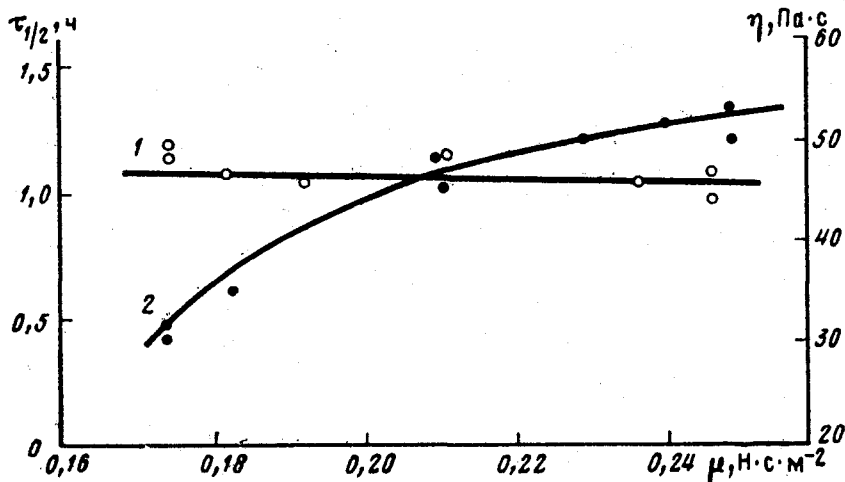


Рис. 8. Зависимости периода полутонирования водной фазы (1) и вязкости эмульсии (2) от вязкости дисперсионной среды ( $\mu$ ) [38]

тывать взаимосвязанное влияние доли внутренней фазы и концентрации ПАВ.

Свойства экстрагирующих эмульсий можно варьировать, изменяя состав дисперсионной среды, ее вязкость и полярность. Увеличение вязкости внешней фазы эмульсий может, очевидно, обеспечивать определенную кинетическую стабильность эмульсии в результате снижения скорости утоньшения пленки жидкости между двумя поверхностями при сближении капель внутренней фазы. Этот факт может играть существенную роль в обратных эмульсиях. На рис. 8 представлена зависимость периода полутонирования водной фазы эмульсий от вязкости дисперсионной среды ( $\mu$ ) в пределах вязкостей углеводородных масел. Как видно из рис. 8, изменение вязкости дисперсионной среды в данном диапазоне оказывает незначительное влияние на стабильность эмульсий, однако заметно влияет на их вязкость [38]. Изменяя соотношение различных масел в органической фазе обратных эмульсий, можно менять вязкость и другие свойства композиций без ухудшения устойчивости экстрагирующих эмульсий.

Однако при расширении диапазона вязкости дисперсионной среды, например при добавках углеводорода с низкой вязкостью (декана), наблюдается снижение устойчивости эмульсий. Таким образом, несмотря на то что в концентрированных эмульсиях, близких к высококонцентрированным, толщина прослоек органической фазы мала ( $\sim 20$  нм), гидродинамический фактор играет достаточно большую роль в стабильности эмульсий. Поэтому с точки зрения устойчивости эмульсий целесообразно использовать дисперсионные среды с достаточно высокой вязкостью, но



следует учитывать, что при этом снижается скорость диффузии целевого компонента при мембранной экстракции во множественной эмульсии.

Входящий в состав дисперсионной среды экстрагент-переносчик оказывает существенное влияние на устойчивость экстрагирующих эмульсий. Экстрагенты-переносчики, как правило, обладают поверхностно-активными свойствами [24, 39], поэтому они снижают устойчивость эмульсий за счет конкурентной адсорбции на межфазной поверхности. Однако, как было показано ранее, в случае мембранной экстракции не требуются

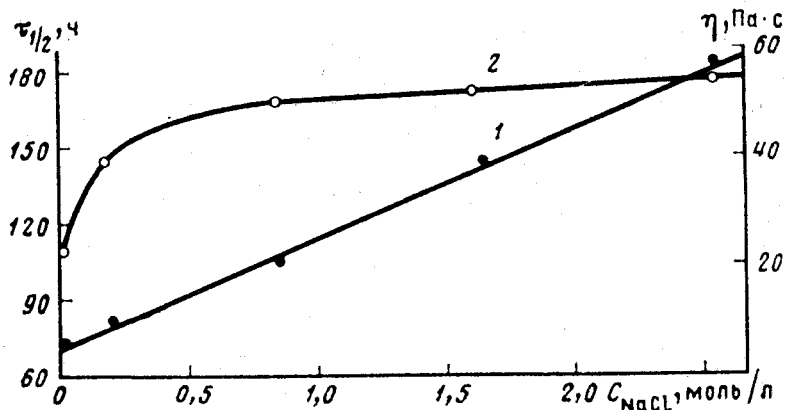


Рис. 9. Зависимости периода полуотслаивания водной фазы при 60° С (1) и вязкости эмульсий при 25° С (2) от концентрации NaCl во внутренней фазе эмульсий

высокие концентрации экстрагентов-переносчиков в жидкой мембране, поэтому в каждом конкретном случае, как правило, удастся подобрать необходимые концентрации переносчика как с точки зрения скорости экстракции целевого компонента, так и устойчивости экстрагирующей эмульсии.

Помимо указанных факторов на стабильность экстрагирующих эмульсий существенное влияние оказывает состав дисперсной фазы. Среди факторов, играющих наибольшую роль в устойчивости, можно отметить pH дисперсной фазы, ионную силу и наличие органических веществ, влияющих на полярность внутренней фазы и свойства межфазного слоя.

На рис. 9 представлены зависимости периода полуотслаивания водной фазы и вязкости эмульсий от концентрации NaCl во внутренней фазе. С увеличением ионной силы раствора, образующего дисперсную фазу эмульсий, увеличивается как устойчивость, так и вязкость эмульсий. Это является положительным фактором при мембранной экстракции, так как позволяет увеличить емкость эмульсий по целевому компоненту за счет повышения содержания связывающего реагента во внутренней фазе.

При мембранной экстракции часто используются эмульсии, содержащие во внутренней фазе соединения, создающие щелочные или нейтральные среды. На рис. 10 представлены зависимости устойчивости и вязкости эмульсий от значения pH внутренней водной фазы. В области нейтральных сред период полуотслаивания водной фазы и вязкость эмульсий практически постоянны. Эмульсии с щелочной и кислой внутренней фазой характеризуются меньшей стабильностью и вязкостью. Это связано с протонированием эмульгатора в кислых растворах и его гидролизом в высокощелочных и кислых средах, что приводит к увеличению гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) эмульгатора и, следовательно, к снижению устойчивости экстрагирующих эмульсий.

Помимо прочих факторов заметное влияние на свойства экстрагирующих эмульсий может оказывать наличие органических веществ, влияющих на полярность дисперсной фазы. Рис. 11, а, б иллюстрирует влияние общей концентрации этилового спирта и диэтилового эфира  $C_{\text{спирт+эфир}}$  при их мольном соотношении 4:1 на устойчивость и вязкость эмульсий [35]. Увеличение общей концентрации до ~3,0 моль/л приводит к незначительному уменьшению периода полурасслаивания эмульсий. При концентрациях 3,5 моль/л происходит резкое снижение устойчивости. Это

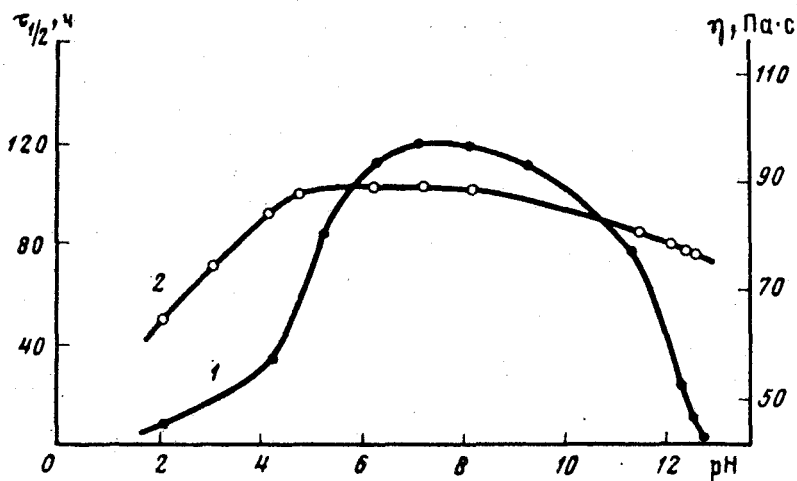


Рис. 10. Зависимости периода полурасслаивания водной фазы при 100° С (1) и вязкости эмульсий при 25° С (2) от pH дисперсной фазы

связано с тем, что с увеличением содержания этилового спирта и диэтилового эфира в эмульсии снижается количество ПАВ в адсорбционном слое на границе раздела фаз из-за увеличения растворимости ПАВ в фазах. В результате устойчивость эмульсий резко уменьшается. Кроме того, увеличение концентрации этилового спирта и диэтилового эфира в органической мембране приводит к уменьшению разности полярностей фаз настолько, что становится трудно стабилизировать систему. Поэтому при высоких концентрациях этилового спирта и диэтилового эфира в эмульсиях увеличение количества ПАВ не приводит к значительному росту устойчивости эмульсий.

Следует отметить, что вязкость эмульсий с увеличением содержания этилового спирта и диэтилового эфира (в данном диапазоне концентраций) уменьшается линейно (рис. 11, б).

Таким образом, в зависимости от типа и концентрации ПАВ, используемых для стабилизации системы, а также от состава дисперсионной среды и дисперсной фазы можно получать эмульсии с различными свойствами для каждого конкретного случая применения.

### III. НАНОДИСПЕРСИЯ В ЭКСТРАГИРУЮЩЕЙ ЭМУЛЬСИИ

Одно из важнейших явлений, которое может иметь место на границе раздела фаз в экстрагирующей эмульсии, — это образование вторичной эмульсии из частиц малого размера: порядка 10–100 нм. Образованию такой эмульсии способствуют наличие ПАВ и со-ПАВ в системе [40–42], неравновесность фаз экстрагирующей эмульсии, т. е. массоперенос компонентов фаз и растворителей через межфазную поверхность. В двух-

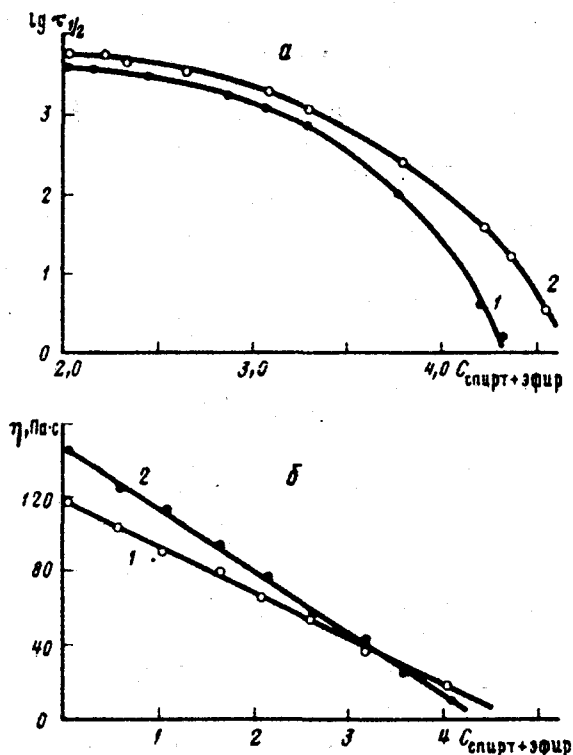


Рис. 11. Влияние суммарной концентрации этилового спирта и диэтилового эфира на период полураспада водной фазы (а) и вязкости (б) эмульсий, стабилизированных хостацеринном ДГО (1) и сорбитанолеатом (2) при 25° С [35]

фазных неэмульсионных системах образование подобных дисперсий при массопередаче изучалось в работе [25].

Самопроизвольное образование эмульсии на границе раздела фаз возможно при протекании химических реакций, в том числе при образовании новых ПАВ, а также в присутствии алифатических спиртов [43–46]. Однако в данном случае авторы наблюдали образование более крупных капель — диаметром более 200 нм.

Образование вторичной эмульсии часто называли микроэмульгированием, а образующуюся эмульсию — микроэмульсией. Между тем под микроэмульсией принято подразумевать только термодинамически устойчивые дисперсные системы диаметром 10–100 нм [47, 48]. Кроме того, коэффициенты диффузии микроэмульсии много меньше, чем мономеров — отдельных молекул ПАВ. При сдвиге равновесия в сторону уменьшения концентрации мономера ПАВ разрушения капель микроэмульсии не происходит [49].

Таким образом, для решения вопроса об отнесении той или иной эмульсии, образующейся при диффузии веществ в гетерогенной системе, к типу микроэмульсии требуются сведения о размере частиц, коэффициентах диффузии, наличии термодинамической стабильности системы.

В случае мембранной экстракции предположения об образовании микроэмульсии высказывались в основном в связи с транспортом воды [50–52]. Однако отсутствие прямых доказательств позволяло авторам делать выводы о нецелесообразности представлений о солюбилизации

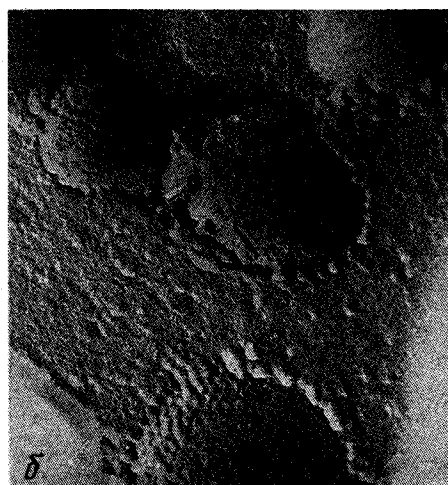
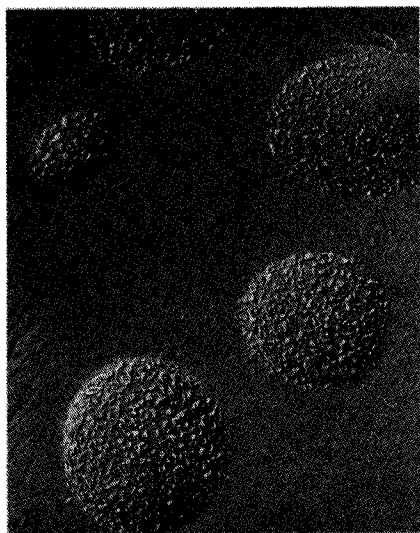


Рис. 12. Микрофотографии эмульсии, содержащей водный раствор этилового спирта и диэтилового эфира в вазелиновом масле, стабилизированной сорбитанолеатом: а — до экстракции ( $\times 100\,000$ ), б — после экстракции ( $\times 130\,000$ ) [57]

воды мицеллами или микроэмульсией при ее транспорте, и они объясняли это явление переносами воды отдельными молекулами ПАВ [53, 54].

В работах [55, 56] приведены сведения о распределении капель по размерам в эмульсии до и после проведения мембранной экстракции холестерина. Микрофотографии Pt/C-реплик скола эмульсии, полученные методом замораживания-скалывания [57], приведены на рис. 12. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии микроэмульсии в исходной эмульсии до проведения экстракции и о последующем образовании в ходе экстракционного процесса капель размером 17–25 нм. Рассчитанные значения эффективных коэффициентов диффузии веществ, входящих в такие капли, на 2–3 порядка превышают значения коэффициентов молекулярной диффузии. Таким образом, капли малого размера, образующиеся при массопереносе в экстрагирующей эмульсии, обладают двумя признаками микроэмульсии. Исследование термодинамической стабильности таких систем затруднено, так как экстрагирующие эмульсии являются неравновесными системами.

На наш взгляд, для частиц диаметром от десятков до сотен нанометров можно использовать термин «нанодисперсия», подразумевая под ним как термодинамически устойчивые дисперсные системы — микроэмульсии, так и термодинамически неустойчивые — солюбилизированные мицеллы. Применение понятия «нанодисперсия» позволяет четко обозначить фракцию капель малого размера, образующуюся из-за эмульгирования на границе раздела фаз в результате массопереноса.

Образование капель нанодисперсии может существенно влиять на кинетику и квазиравновесие процессов, протекающих в экстрагирующих эмульсиях.

Капли нанодисперсии располагаются в объеме жидкой мембраны и концентрируются на границе раздела фаз, образуя структурно-механический барьер (рис. 12). В результате происходит увеличение устойчивости экстрагирующих эмульсий в ходе экстракции (рис. 13), при этом возрастает их вязкость, по-видимому, из-за структурирования эмульсий, увеличения кооперативного взаимодействия капель дисперсной фазы. На рис. 14 пред-

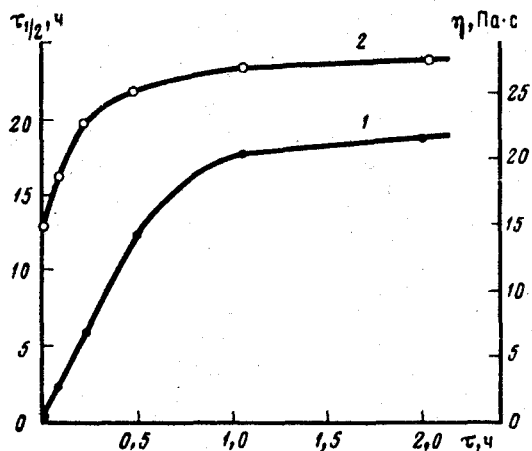


Рис. 13. Зависимости периода полуотслаивания при 70° С (1) и вязкости эмульсий при 20° С (2) от времени проведения экстракции холестерина

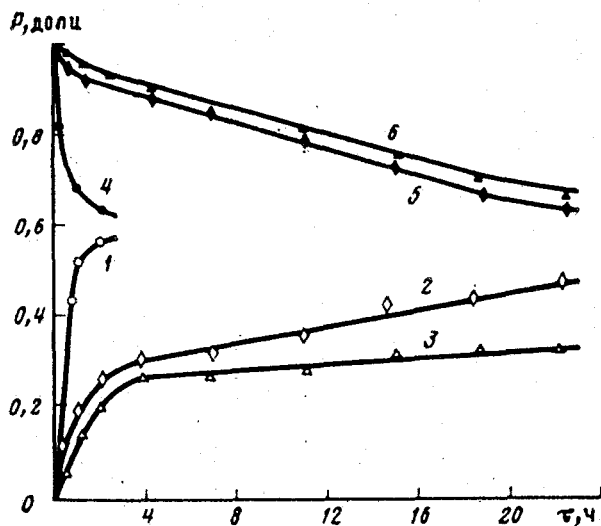


Рис. 14. Кинетические кривые расслаивания экстрагирующих эмульсий (1-3 - водная фаза, 4-6 - органическая фаза) при 70° С в зависимости от времени экстракции холестерина. Время экстракции, ч: 1, 4 - 0 (исходная эмульсия); 2, 5 - 0,25; 3, 6 - 1

ставлены кинетические кривые расслаивания таких эмульсий. Зависимости характеризуются наличием двух участков: быстрое отделение определенной доли внутренней фазы, незначительно стабилизированной нанодисперсией, и медленное выделение оставшейся части.

Образование нанодисперсии является положительным при необходимости иметь эмульсии, стабильные в течение длительного времени, например в медицине, аналитических методиках, при приготовлении защитных кремов, так как при этом значительно повышается устойчивость эмульсий. В то же время при организации технологического процесса, когда требует-

ся быстрое расслаивание экстрагирующей эмульсии с целью регенерации извлеченного вещества, образование нанодисперсии нежелательно, так как требуются дополнительные затраты на разрушение дисперсной системы. Увеличение вязкости экстрагирующих эмульсий повышает вероятность пастообразования (слипания глобул), что препятствует нормальной работе технологического оборудования.

Образование нанодисперсии является положительным фактором и при извлечении веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами, так как увеличивается емкость экстрагирующих эмульсий за счет роста адсорбции целевого компонента на границе раздела фаз в эмульсии. Наличие в составе эмульсий со-ПАВ, например этилового спирта и диэтилового эфира в эмульсиях для экстракции холестерина (см. раздел V.3), способствует образованию нанодисперсии за счет дополнительного снижения межфазного натяжения. В результате варьирования типа со-ПАВ и их концентрации был подобран состав эмульсий для экстракции холестерина. При таком составе эмульсии происходит увеличение удельной межфазной поверхности на 55–65% и более [56], что способствует увеличению экстракции. Вклад адсорбции целевого компонента на межфазной поверхности в общую емкость таких эмульсий превышает 50%.

Капли нанодисперсии и мицеллы ПАВ могут выступать в качестве переносчика в жидкой мембране экстрагирующих эмульсий. Ряд работ [58–60] посвящен использованию нанодисперсии в жидкой мембране для экстракции пикратов Na и K, белков. В качестве ПАВ применялся додециловый эфир тетраэтиленгликоля, а в качестве со-ПАВ — алифатические спирты.

При использовании экстрагирующих эмульсий, содержащих во внутренней фазе концентрированные водные растворы, капли нанодисперсии могут выступать в роли переносчиков растворителя, приводя к трансмембранному переносу воды во внутреннюю фазу (т. е. к набуханию эмульсий), что является нежелательным процессом. Одними из основных факторов, определяющих скорость переноса воды, являются тип и концентрация ПАВ в жидкой мембране [50, 54, 61]. С точки зрения интенсивности образования нанодисперсии нежелательно применение эфиров сорбитола [54], так отмечена высокая скорость переноса воды в эмульсиях, стабилизированных сорбитанолеатом [61].

Направление трансмембранного переноса воды во множественной эмульсии определяется знаком градиента активности воды; при изменении знака на противоположный соответственно меняется и направление транспорта воды [38]. Следует отметить, что трансмембранный перенос воды во внутреннюю фазу экстрагирующих эмульсий может осуществляться не только каплями нанодисперсии, определенный вклад может вносить транспорт воды молекулами ПАВ и переносчика.

На практике при концентрировании извлекаемого компонента во внутренней фазе используются экстрагирующие эмульсии, дисперсная фаза которых содержит концентрированные водные растворы, поэтому протекает преимущественно набухание эмульсий.

Процесс набухания эмульсий, как правило, не достигает состояния равновесия, так как в результате большого различия осмотических давлений внешнего и внутреннего водных растворов набухание экстрагирующих эмульсий может быть значительным. Это приводит к разрушению эмульсий в экстракторе из-за быстрой коалесценции, обусловленной снижением величины адсорбции ПАВ на межфазной поверхности.

Таким образом, важным является оптимизация времени пребывания экстрагирующей эмульсии в аппарате с целью наибольшего концентрирования целевого компонента во внутренней фазе.

#### IV. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ В ЭКСТРАГИРУЮЩИХ ЭМУЛЬСИЯХ

Математическому описанию процессов массопереноса в гетерофазных жидких системах как в диффузионном, так и в кинетическом режиме посвящена обширная литература (см., например, [3, 62–64]).

При описании массопередачи во множественной эмульсии существует ряд особенностей, связанных с нестабильностью геометрической формы глобул экстрагирующей эмульсии, а следовательно, и жидкой мембраны, гидродинамической обстановки в ней, структуры эмульсионных глобул. Большие значения удельной межфазной поверхности в экстрагирующих эмульсиях обуславливают значительное влияние адсорбции не

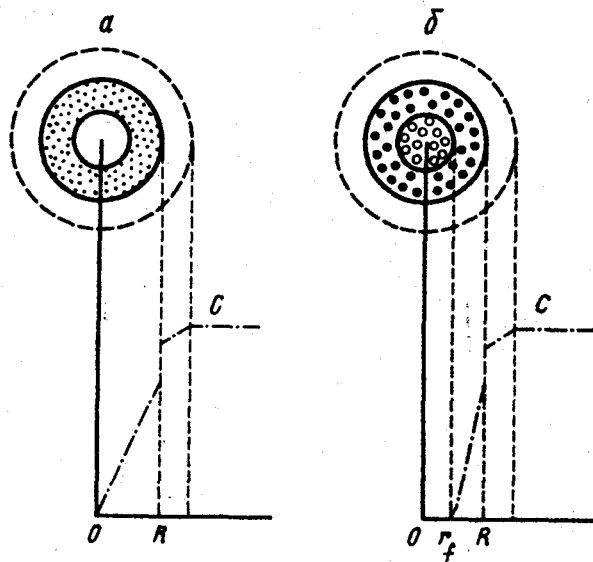


Рис. 15. Модели глобул экстрагирующей эмульсии: *a* – полый сфера, *б* – движущегося фронта. Штрих-пунктирной линией обозначен профиль изменения концентрации (*C*) диффундирующего вещества. *R* – радиус глобулы экстрагирующей эмульсии, *r<sub>f</sub>* – радиус фронта реакции в глобуле

только на экстракционное равновесие, но и на скорость процессов как в диффузионном, так и в кинетическом режиме.

Для описания диффузии во множественной эмульсии используются подходы, основанные на рассмотрении нестационарного или квазистационарного транспорта веществ.

При использовании квазистационарных моделей предполагается, что в жидкой мембране возникают конвективные потоки капель дисперсной фазы, обусловленные резкими изменениями скорости и направления движения глобул экстрагирующей эмульсии из-за ее диспергирования в исчерпываемом растворе. Отмечено, что подвижность капель зависит от их числа и размера и достаточно четко коррелирует с кажущейся вязкостью эмульсий [65]. Таким образом, предполагалось, что концентрации извлекаемого компонента в каждой капле внутренней фазы равны между собой в каждый момент времени.

В данном случае глобулу экстрагирующей эмульсии можно аппроксимировать полый сферой (рис. 15, *a*), ядро которой представляет собой реэкстрагирующий раствор, состав которого усреднен по всем каплям внутренней фазы. Так как для мембранной экстракции, как правило,

используют концентрированные эмульсии, близкие к высококонцентрированным, то кривизной жидкой мембраны часто пренебрегают и рассматривают ее как плоскую. Фактор кривизны может быть учтен с помощью соотношения:

$$f_{int}/j = 2\delta/d \ln[1/(1-2\delta d^{-1})],$$

$$j_{ext}/j = 1 - 2\delta/d,$$

где  $j$ ,  $j_{int}$ ,  $j_{ext}$  — рассчитанные величины потоков через плоскую мембрану, а также через внутреннюю и внешнюю поверхность сферической мембраны соответственно;  $d$  — диаметр глобулы экстрагирующей эмульсии,  $\delta$  — толщина жидкой мембраны.

Коэффициенты массоотдачи из исчерпываемого раствора, в который массопередача осуществляется за счет конвективной диффузии, в глобулу экстрагирующей эмульсии можно определить экспериментально или оценить с помощью корреляционных уравнений, приведенных в работе [66].

В каплях дисперсной фазы преобладает молекулярная диффузия. Несмотря на то, что это более медленный процесс, массоотдача в реактригирующем растворе редко бывает лимитирующей стадией процесса, так как межфазная поверхность капель внутренней фазы велика —  $10^6$ – $10^8$  м<sup>2</sup>, а константы реактригации обычно невелики.

Модели квазистационарного транспорта не всегда адекватно описывают массопередачу во множественной эмульсии, особенно в конечный период массопереноса, хотя могут служить удобной математической аппроксимацией, адекватной только на отдельных участках кинетических кривых [67].

Другим вариантом моделирования экстрагирующей эмульсии является предположение, что все частицы дисперсной фазы имеют пренебрежимо малые размеры, равномерно распределены и зафиксированы внутри сферической глобулы радиусом  $R$  в определенных реакционных точках (рис. 15, б). Целевой компонент или его комплекс с переносчиком диффундирует от внешней границы глобулы экстрагирующей эмульсии к ее центру, причем как только диффузионный фронт достигнет пренебрежимо малых по размеру капель внутренней фазы, они мгновенно насытятся целевым компонентом за счет реактригации. Таким образом, на расстоянии  $r_i$  от центра сферической глобулы экстрагирующей эмульсии существует граница между зонами, содержащими внутреннюю фазу, насыщенную и ненасыщенную целевым компонентом. Математическое описание включает в себя решение уравнения нестационарной диффузии в сферических координатах:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right); \quad r_i(\tau) \leq r \leq R.$$

Впервые модель движущегося фронта (реакционных точек) была предложена и решена для одномерной диффузии Марром [68]. Позже Ли и др. [69] численно решили уравнение с помощью пертурбационного метода. Модель движущегося фронта была использована для описания транспорта веществ во множественной эмульсии [19, 70–79].

Ряд авторов отмечают необходимость учета сопротивления массопереносу в приграничном слое внешней фазы, особенно в начале процесса и в случае высокой концентрации реагентов во внутренней фазе [80, 81]. По-видимому, это справедливо лишь в случае жидких мембран с низкой вязкостью. Для экстрагирующих эмульсий на основе вязких углеводородных масел при отсутствии медленных реакций лимитирующей стадией процесса, как правило, является диффузия в жидкой мембра-



не. Так, при экстракции лизина во множественной эмульсии (см. раздел V.1) сопротивление массопередаче в объеме глобулы более чем в 500 раз превышает сопротивление во внешнем приграничном слое [38].

Модель движущегося фронта адекватно описывает кинетику мембранной экстракции в случае высоковязких эмульсий, в которых внутриглобулярная конвекция подавлена. На практике применяются в основном концентрированные эмульсии, близкие к высококонцентрированным, т. е. дисперсные системы с высокой вязкостью (см. гл. II), поэтому в этих случаях модель движущегося фронта является предпочтительной.

В работах [38, 82] рассчитаны значения концентрации целевого компонента  $C(t)$  в исчерпываемом растворе для мембранной экстракции

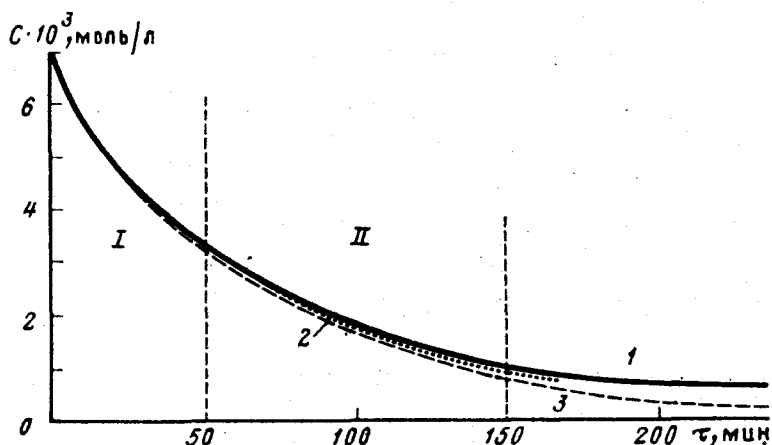


Рис. 16. Сравнение экспериментальной кинетической кривой (1) с зависимостями, рассчитанными в соответствии с моделями движущегося фронта (2) и стационарного диффузионно-контролируемого транспорта (3);

I: табличное значение критерия Фишера  $f_7=9,55$ , расчетные значения критерия Фишера  $f_2=0,23$ ,  $f_3=0,23$ ; II:  $f_7=9,12$ ,  $f_2=0,32$ ,  $f_3=1,13$ ; III:  $f_7=9,12$ ,  $f_2=0,23$ ,  $f_3=13,83$

лизина с использованием моделей движущегося фронта и квазистационарной диффузии (рис. 16). Показано, что нестационарная модель адекватно описывает экспериментальную кинетическую кривую в течение всего времени проведения процесса, в то время как квазистационарная — только в начальные моменты времени.

Математическая адекватность линейных функций обусловлена возможностью аппроксимации сложных функций линейной зависимостью на начальных участках кинетических кривых независимо от реального характера массопередачи. Основное отличие нестационарных моделей от стационарных наблюдается вдали от точек, используемых для идентификации параметров модели. Поэтому при математическом описании кинетики мембранной экстракции во множественной эмульсии необходимо рассматривать кинетическую кривую с начального момента времени до установления в системе квазиравновесия.

Информацию о характере диффузионных процессов в жидкой мембране может дать метод «физико-химического зондирования», предложенный Д. А. Франк-Каменецким, заключающийся в определении порядка степенной зависимости коэффициента массоотдачи  $\beta$  от коэффициента диффузии  $D$  [82, 83].

Модель движущегося фронта описывает в основном протекание процесса мембранной экстракции в диффузионных областях реагирования. Особые трудности возникают в переходной области реагирования,

когда необходимо учитывать влияние скоростей не только диффузии, но и химических реакций. Аналитическое решение уравнений математического описания кинетики сужает область их применения, так как часто требуется принятие определенных допущений.

В данном случае наиболее целесообразно использование универсального, численного метода, который в отличие от аналитических решений дает возможность получить адекватное описание процесса с константами, имеющими определенный физический смысл [84].

При разработке данной модели были приняты следующие допущения: диффузия компонентов в жидкой мембране имеет нестационарный характер; химические реакции в глобуле экстрагирующей эмульсии идут с конечной скоростью и могут быть как обратимыми, так и необратимыми; глобулы экстрагирующей эмульсии имеют сферическую форму и рассматриваются как псевдогомогенная среда. Для каждого компонента системы справедливо уравнение:

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \left[ \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] + R_i(C),$$

где  $i=1 \dots N$ ,  $N$  — число компонентов системы,  $r=0 \dots R$ .

Решая данную систему уравнений, получают распределение концентраций в любой момент времени в любой точке системы. Для реализации системы может быть применен метод сеток в сочетании с методом прогонки и линеаризации. В безразмерном виде:

$$\varepsilon \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial T} = \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial X} + R_i(C),$$

где  $X=r/R$ ,  $\bar{C}_i=C_i/C_0$  и  $T=(D/R^2)\tau$  при следующих начальных и граничных условиях:

$$X=1, \bar{C}_i=1 \text{ при } T=0,$$

$$d\bar{C}/dX=k\Delta\bar{C} \text{ при } X=1,$$

$$d\bar{C}/dX=0 \text{ при } X=0.$$

Данное дифференциальное уравнение приводится к системе алгебраических уравнений:

$$AC_{i+1}^{k+1} + BC_i^{k+1} + EC_{i-1}^{k+1} = F,$$

где  $A, B, E, F$  — коэффициенты системы, которая решается методом прогонки, требующим минимального количества вычислений.

Следует отметить, что при значительной величине удельной межфазной поверхности и малой толщине жидкой мембраны наличие ПАВ может привести к изменению значений коэффициента диффузии целевого компонента в жидкой мембране, константы распределения между фазами, константы скорости реакции и др. по сравнению с соответствующими значениями, полученными для двухфазной системы аналогичного состава. Так же существенное значение на данные величины может оказывать нанодисперсия, образующаяся при массопереносе через границы раздела фаз во множественной эмульсии. Это необходимо учитывать при определении параметров математических моделей в независимых экспериментах.

Математическое описание кинетики мембранной экстракции во множественной эмульсии может включить оптимизацию процесса либо с точки зрения достижения более высокого концентрирования (поскольку процесс молекулярной диффузии целевого компонента или его комплекса с переносчиком протекает значительно быстрее, чем трансмембран-

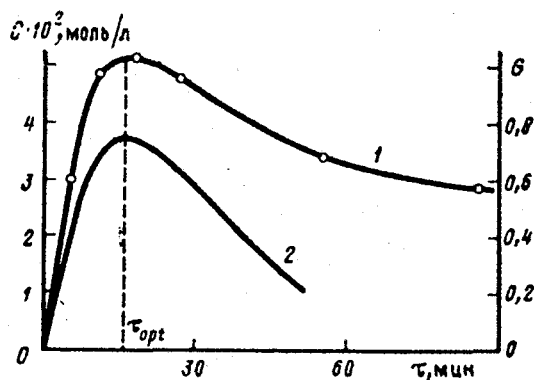


Рис. 17. Зависимости концентрации лизина во внутренней фазе эмульсии (1) и величины обобщенной функции желательности (2) от времени проведения экстракции при оптимизации процесса

ный перенос воды, приводящий к набуханию эмульсий (см. гл. III), либо с точки зрения более эффективного разделения веществ [85]. Для этой цели может быть использован метод Харрингтона, использующий в качестве критерия оптимизации так называемую функцию желательности [86].

При экстракции лизина во множественной эмульсии [38, 82] показано, что максимальная эффективность процесса концентрирования лизина достигается к моменту времени  $\tau_{opt}$ , не совпадающему с моментом установления квазиравновесия в системе (рис. 17), так как при превышении  $\tau_{opt}$  в процессе мембранной экстракции концентрация целевого компонента во внутренней фазе начинает снижаться из-за преобладающего набухания эмульсий.

Оптимизация процесса массопереноса в экстрагирующих эмульсиях позволяет достичь наилучших результатов при концентрировании или извлечении целевого компонента.

## V. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКСТРАГИРУЮЩИХ ЭМУЛЬСИЙ

### 1. Применение экстрагирующих эмульсий в технологических процессах

В литературе описаны различные способы практической реализации метода мембранной экстракции для извлечения многих металлов: Cu, Ni, Co, Zn, Cr, U, Hg и органических соединений. Подробный обзор этих работ за последние годы можно найти в [3, 87–89].

На рис. 18 в качестве примера представлена принципиальная аппаратурная схема опытно-промышленной установки для извлечения меди [5]. Данный процесс позволяет извлечь более 99% металла. Остаточная концентрация не превышает  $2\text{--}7\text{ г/м}^3$ , т. е. в 20–30 раз ниже, чем при одноступенчатой жидкостной экстракции в сопоставимых условиях. Фактор концентрирования колеблется от 10 [66, 90] до 500 и выше [91–94]. Эмульгатором обычно является сорбитанолеат, реже сорбитанстеарат, полиамины и др. В качестве переносчика используют различные гидроксиксиды,  $\beta$ -кетонны, карбоновые или алкилфосфорные кислоты [66]. Внутренняя фаза эмульсий содержит 0,5–2,5 М раствор серной кислоты, а исчерпываемый раствор — не более  $10^{-2}$  М раствор серной кислоты.

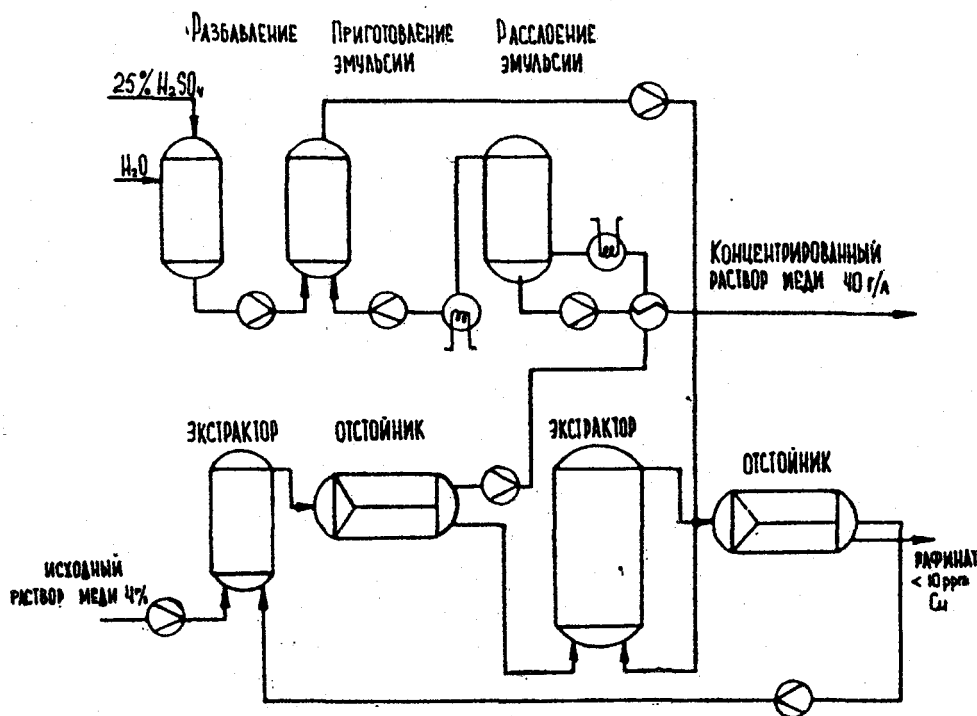


Рис. 18. Аппаратурная схема экстракции меди во множественной эмульсии [5]

В качестве примера извлечения органических веществ можно привести процесс мембранной экстракции аминокислот из ферментативных растворов в микробиологическом производстве [38, 95, 96]. Наиболее эффективно процесс экстракции аминокислот идет из слабоконцентрированных водных растворов, особенно из разбавленных стоков и промывных растворов. Таким образом, этот процесс может способствовать более полному извлечению аминокислот, уменьшению их потерь, созданию практически безотходных технологий. За одну ступень контактирования можно достичь остаточных концентраций порядка сотых долей грамма в литре.

Особый интерес процесс представляет для извлечения аминокислот, малорастворимых в воде, например триптофанана, так как на практике приходится иметь дело с относительно низкими концентрациями таких аминокислот в водных растворах.

Разработана технологическая схема получения аминокислот (лизина, триптофана) из их водных растворов при помощи мембранной экстракции во множественной эмульсии (рис. 19). Схема включает в себя следующие стадии: приготовление экстрагирующей эмульсии, мембранная экстракция во множественной эмульсии, разрушение экстрагирующей эмульсии после экстракции, упаривание раствора внутренней фазы эмульсии, кристаллизация аминокислоты из концентрата с последующей промывкой и сушкой аминокислоты и получением товарного продукта. Этанол, используемый для промывки аминокислоты, периодически подвергается перегонке. При проведении процесса по данной схеме происходит очистка аминокислоты от других веществ, присутствующих в технологических стоках: пигментов, минеральных солей и др. [38].

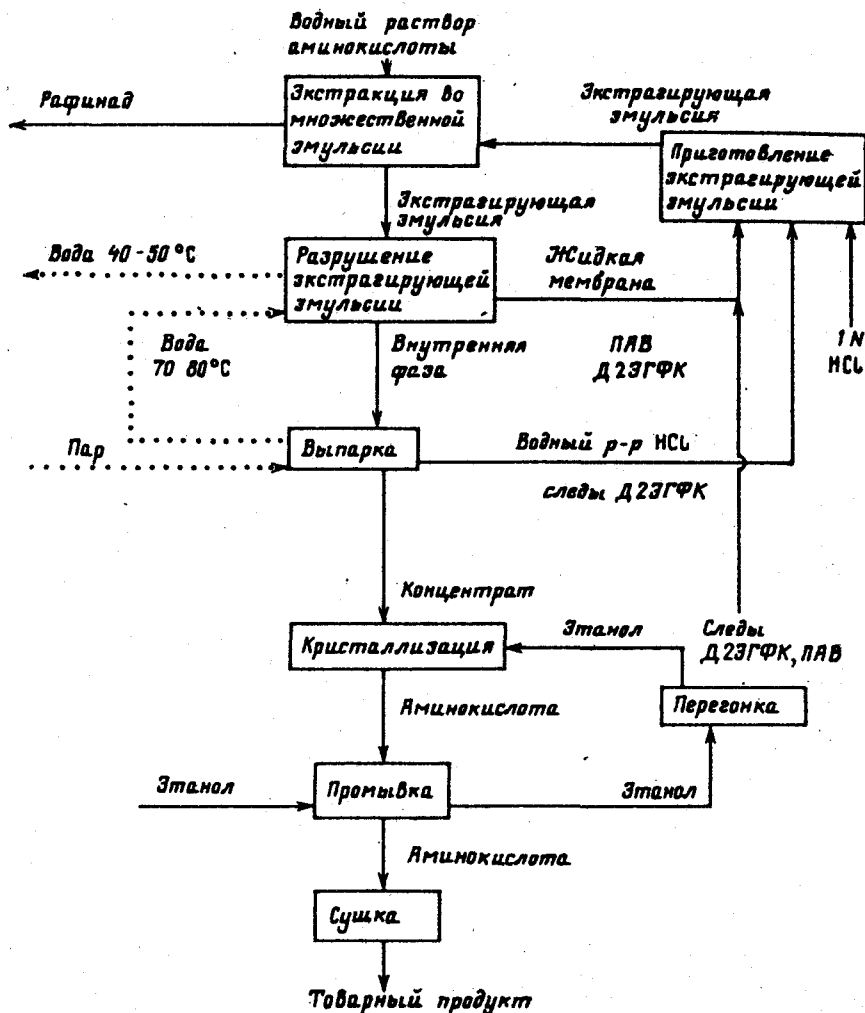


Рис. 19. Технологическая схема выделения аминокислот (лизина и триптофана) из их водных растворов

## 2. Использование экстрагирующих эмульсий в анализе

Экстрагирующие эмульсии могут быть использованы для предварительного концентрирования веществ с целью их последующего анализа [12]. Особое внимание эти процессы могут иметь при анализе состояния окружающей среды, где исследуемые вещества находятся в очень малых концентрациях, неприемлемых для традиционных аналитических методик. Концентрирование осуществляют прокачиванием большого объема исследуемой жидкости через ячейку с экстрагирующей эмульсией. Вопросы устойчивости при этом, как правило, решаются путем подбора соответствующего состава экстрагирующей эмульсии. Сложнее обстоит дело с процессом диффузии воды в экстрагирующую эмульсию. Набухание экстрагирующей эмульсии ухудшает эффективность концентрирования, особенно при экстракции из сред с низкими концентрациями растворенных веществ.

Уменьшить влияние набухания можно, проведя оптимизацию времени контактирования на основе кинетических закономерностей, как указывалось выше, а также используя полимерные ПАВ. В литературе имеются примеры использования экстрагирующих эмульсий для анализа [12, 97], описано извлечение для аналитических целей ртути [98], свинца, кадмия [12].

### 3. Использование экстрагирующих эмульсий для детоксикации биологических сред

Экстрагирующие эмульсии могут найти применение для детоксикации биологических сред, для извлечения ядов экзогенного и эндогенного происхождения [8–10, 21, 99, 100]. При использовании в качестве дисперсионной среды (жидкой мембраны) инертных жидкостей возможно проведение экстракции непосредственно из крови.

Следует отметить, что многие компоненты биологических жидкостей обладают поверхностно-активными свойствами, поэтому вклад адсорбционной составляющей в емкости эмульсии часто бывает достаточно большим, например при экстракции холестерина, он превышает 50%. С данной точки зрения, мембранная экстракция во множественной эмульсии имеет дополнительное преимущество, так как экстрагирующие эмульсии характеризуются высокой удельной межфазной поверхностью ( $10^6$ – $10^8$  м<sup>-1</sup>). Существуют различные способы увеличения удельной межфазной поверхности, например за счет образования нанодисперсии, что приводит к увеличению емкости экстрагирующих эмульсий при извлечении веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами.

Для извлечения липидов, в том числе холестерина и его эфиров, разработаны эмульсии, содержащие этиловый спирт и диэтиловый эфир [21, 35, 99]. Такие эмульсии извлекают холестерин и липиды за счет экстракции в жидкую мембрану и сорбции на межфазной поверхности. В таких эмульсиях при массопереносе этилового спирта и диэтилового эфира через межфазную поверхность происходит образование нанодисперсии. При варьировании концентрации этилового спирта и диэтилового эфира, а также их соотношения были подобраны условия, в которых образование нанодисперсии наибольшее. При этом удельная межфазная поверхность возрастала на 55–65%, в результате увеличивалось извлечение холестерина за счет адсорбции на межфазной поверхности в экстрагирующей эмульсии [56].

Для извлечения неэтерифицированного холестерина из биологических жидкостей с целью уменьшения содержания холестерина в организме при атеросклерозе разработаны эмульсии, содержащие во внутренней фазе сапонины [9, 21]. Во внутренней фазе таких эмульсий образуется нерастворимый в воде эквимолекулярный комплекс холестерина с сапонином, который практически нерастворим в воде и выпадает в осадок. Из-за гемолитической активности сапонинов требуется предварительная отмывка экстрагирующих эмульсий изотоническим буферным раствором перед проведением экстракции из крови. После такой обработки эмульсии не обладают токсическим действием, так как жидкая мембрана надежно изолирует сапонины, содержащиеся в дисперсной фазе.

На рис. 20 представлена принципиальная схема проведения мембранной экстракции из крови с использованием экстрагирующих эмульсий. Кровь циркулирует между организмом и аппаратом аналогично процессам гемодиализа или гемосорбции [10, 101]. После экстракции эмульсия может быть разделена на фазы для проведения анализа концентраций веществ, извлеченных из крови.

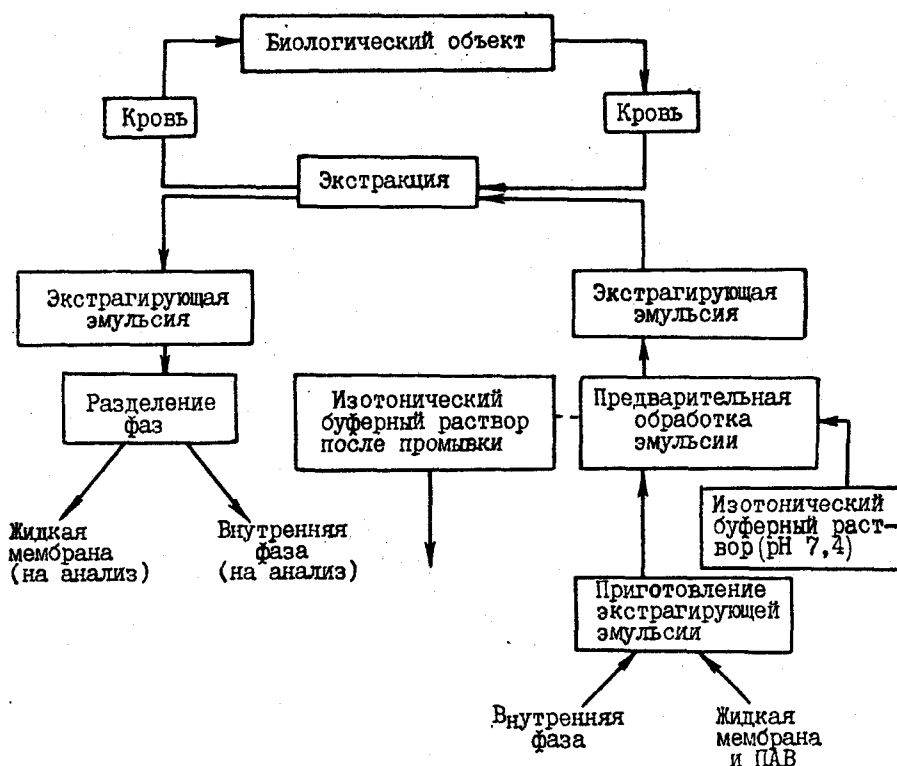


Рис. 20. Схема проведения процесса мембранной экстракции из крови с использованием экстрагирующих эмульсий

#### 4. Применение экстрагирующих эмульсий в качестве защитно-профилактических кремов

Метод мембранной экстракции во множественной эмульсии может быть положен в основу создания профилактических кремов для защиты поверхности кожи от различных токсических веществ [11, 27, 102]. Подобные кремы во многих случаях более эффективны, чем традиционные. Отличие их от существующих мазей заключается в том, что крем извлекают вещества-сенсибилизаторы с поверхности кожи и фиксируют внутри крема. Следы сенсибилизаторов на поверхности кожи также будут поглощены кремом, что препятствует их случайному попаданию на незащищенный участок кожи.

При этом осуществляется процесс, аналогичный мембранной экстракции во множественной эмульсии. Здесь раствор вещества-сенсибилизатора или верхний слой кожи является внешней истощаемой фазой. Во внутренней фазе могут протекать необратимые или обратимые реакции связывания токсического вещества. В последнем случае необходимо стремиться к тому, чтобы константа равновесия обратимой реакции была как можно больше, чтобы поддерживать минимальную концентрацию экстрагента-переносчика в жидкой мембране. Во внутренней фазе эмульсионного крема может быть использован достаточно широкий круг реагентов, так как они отделены от кожи инертной жидкой мембраной и благодаря этому не контактируют непосредственно с кожей.

Следует отметить, что крем может быть не только защитным, но и лечебно-профилактическим, так как его можно наносить на кожу, уже

содержащую сенсibilизатор, который будет извлекаться (экстрагироваться) из нее в эмульсионный крем.

Важным условием эффективности действия крема является максимально полное извлечение токсического вещества из органической мембраны, контактирующей с кожей, во внутреннюю водную фазу или фиксации его в объеме жидкой мембраны. Это достигается прочным связыванием вещества-сенсibilизатора в слабо диссоциирующий комплекс во внутренней фазе, а также использованием незначительных концентраций экстрагента-переносчика в органической мембране.

Кремы такого принципа действия препятствуют проникновению в кожу не только веществ-сенсibilизаторов (т. е. вызывающих дерматозы), но и других вредных веществ (т. е. приводящих к интоксикации организма при проникновении в него через кожу), что является все более актуальным из-за ухудшения экологической обстановки.

Важной характеристикой защитного крема является его устойчивость. В этом случае получаемые эмульсии должны быть еще более устойчивыми, чем применяемые в технологических процессах и даже для экстракции из крови, так как при использовании крема эмульсия находится в виде тонкого слоя на поверхности кожи, и в таких условиях возрастает роль процессов гетерокоагуляции.

Подобный подход к созданию экстрагирующих защитных кремов был положен в основу разработки ряда конкретных составов профилактических кремов от различных вредных органических и неорганических веществ, прежде всего — сенсibilизаторов: тяжелых металлов, хрома, антибиотиков, альдегидов, кетонов и др. [11, 27, 102].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3410794 США // С. А. 1968. У. 69. Р. 2798.
2. Li N. // Proc. ISEC'80. Liege, Bergium, 1980. S. a. P. 80-IV/1.
3. Ивазко С. Ю., Юргов Е. В. // Неорганическая химия. М.: ВИНТИ, 1990. Т. 18. 174 с. (Итоги науки и техники).
4. Boyadzhiev L. // Proc. ISEC'88. Moscow, USSR, 1988. V. 1. P. 56.
5. Marr R., Bart H.-J., Bouvier A. // Ger. Chem. 1981. V. 4. P. 209.
6. Marr R., Kopp A. // Intern. Chem. Eng. 1982. V. 22. № 1. P. 44.
7. Draxler J., Marr R. // Chem. Eng. Process. 1986. V. 20. № 6. P. 319.
8. Volkel W., Poppe W., Halwachs W. et al. // J. Membran. Sci. 1982. V. 11. № 3. P. 333.
9. Юргов Е. В., Сергиенко В. И., Гусева Т. В. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1987. Т. 53. № 6. С. 670.
10. Юргов Е. В., Королева М. Ю., Сергиенко В. И., Лопушин Ю. М. // Мед. техника. 1989. Т. 5. С. 28.
11. Yurtov E. V., Gilina G. N., Somov B. A. // Proc. ISEC'88. Moscow, USSR, 1988. V. 3. P. 402.
12. Шкинев В. М., Юргов Е. В., Королева М. Ю. и др. // Тез. докл. I Экологического симпозиума. Анализ вод. Воронеж, 1990. С. 67.
13. Бояджиев Л. // Теор. основы хим. технологии. 1984. Т. 18. № 6. С. 735.
14. Li N. // AIChE Journal. 1971. V. 17. № 2. P. 459.
15. Casamatta G., Chavarie G., Angelino A. // Ibid. 1978. V. 21. № 6. P. 945.
16. Alessi P., Kibic I., Orlandi-Visalberghi M. // Chem. Eng. J. 1980. V. 19. № 3. P. 221.
17. Halwachs W., Flaschel E., Schugerl K. // J. Membran. Sci. 1980. V. 6. № 1. P. 33.
18. Kremesec V. J., Slattery J. C. // AIChE Journal. 1982. V. 23. № 3. P. 492.
19. Goswami A. N., Rawat B. S. // J. Chem. Tech. and Biotech. 1984. A 43. № 4, P. 174.
20. А. с. 958975 СССР // Б. И. 1982. № 34. С. 210.
21. Ягодина Г. А., Юргов Е. В., Гусева Т. В. // Вопросы мед. химии. 1987. Т. 33. № 1. С. 66.
22. Ягодина Г. А., Юргов Е. В., Голубков А. С. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева. 1985. Вып. 135. С. 108.
23. Thien M. P., Hatton T. A., Wang D. I. C. // Biotechn. and Bioeng. 1988. V. 32. P. 604.
24. Тарасов В. В., Ягодина Г. А., Пичугин А. А. // Неорганическая химия. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 11. 172 с. (Итоги науки и техники).



25. *Tarasov V. V., Yagodin G. A.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1988. V. 10. P. 141.
26. *Ягодин Г. А., Юртов Е. В., Авдохина Н. П.* // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 3. С. 373.
27. А. с. 1489775 СССР // Б. И. 1989. № 24. С. 40.
28. *Stroev P., Varanasi P. P.* // Ser. and Pur. Meth. 1982. V. 11. № 1. P. 29.
29. *Lissant K. J.* // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 47. № 2. P. 416.
30. *Sonntag H., Strenge K.* Coagulation kinetics and structure formation. N. Y., L.: Plenum Press, 1987. P. 194.
31. *Mason G.* // J. Colloid Interface Sci. 1971. V. 35. P. 279.
32. *Attwood D., Florence A. T.* // Surfactant systems. Their chemistry, pharmacy and biology. N. Y.; L.: Chapman and Hall, 1983. 754 p.
33. Эмульсии / Под ред. Ф. Шермана. Л.: Химия, 1972. 312 с.
34. *Mishiki T., Kataoka T.* // Bull. Univ. Osaka Prefect. 1985. V. A34. № 1. P. 97.
35. *Королева М. Ю.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1989. 210 с.
36. *Макагонова Н. Н., Усъяров О. Г., Абрамзон А. А.* // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 6. С. 1196.
37. *Юртов Е. В., Королева М. Ю., Синицына Н. А.* // Тез. докл. I Экологического симпозиума. Анализ под. Воронеж, 1990. С. 68.
38. *Голубков А. С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1988. 212 с.
39. *Ягодин Г. А., Тарасов В. В., Юртов Е. В.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. № 3. С. 647.
40. *Островский М. В., Фрумин Г. Т., Абрамзон А. А.* // Журн. прикл. химии. 1968. Т. 41. № 4. С. 803.
41. *Никитина С. А., Колпаков Л. В., Таубман А. Б.* // Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. 1972. Вып. 1. С. 106.
42. *Пригородов В. Н., Никитина С. А., Таубман А. Б.* // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. № 4. С. 569.
43. *Праведников А. Н., Симакова Г. А., Грицкова И. А., Прёкопов Н. И.* // Там же. 1985. Т. 47. № 1. С. 189.
44. *Симакова Г. А., Яковлева И. М., Грицкова И. А., Праведников А. Н.* // Там же. 1984. Т. 46. № 6. С. 1182.
45. *Симакова Г. А., Яковлева И. М., Грицкова И. А., Праведников А. Н.* // Там же. 1983. Т. 45. № 6. С. 1208.
46. *Старковский А. В., Ларченко В. Е., Трапезников А. А. и др.* // Там же. 1983. Т. 45. № 5. С. 1014.
47. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела; пер. с англ. под ред. В. Н. Измайловой. М.: Мир, 1980. 600 с.
48. *Eicke H. F., Kubik R., Hasse R., Zschokke T.* // Surfactant solution: Proc. Int. Symp., Lund, 1982. London, N. Y. 1984. V. 3. P. 1533.
49. *Eike H. F.* // Interfacial phenomena in apolar media. N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1987. P. 41.
50. *Ягодин Г. А., Ивазко С. Ю., Гусев В. Ю., Левкин А. В.* // Докл. АН СССР. Т. 266. № 5. С. 1198.
51. *Голубев В. Н., Контуш А. С.* // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 1. С. 105.
52. *Plucinski P.* // J. Membran Sci. 1985. V. 23. № 1. P. 105.
53. *Tsuboi K., Akita S., Takahashi K., Takeuchi H.* // Кагаки когаку ромбуксю. 1987. Т. 13. № 1. С. 110.
54. *Colinart P., Delcpine S., Trouve G., Renon H.* // J. Membran. Sci. 1984. V. 20. № 2. P. 167.
55. *Юртов Е. В., Королева М. Ю., Голубков А. С. и др.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 5. С. 1164.
56. *Юртов Е. В., Королева М. Ю.* // Коллоид. журн. 1991. Т. 53. № 1. С. 86.
57. *Roberts A. W., Sleyter U. B.* Low temperature methods in biological electron microscopy. N. Y.: Elsiver, 1985. 653 p.
58. *Tondre C., Xenakis A.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1984. № 77. P. 115.
59. *Xenakis A., Selve C., Tondre C.* // Talanta. 1987. V. 34. № 5. P. 509.
60. *Xenakis A., Tondre C.* // J. Colloid and Interface Sci. 1987. V. 117. № 2. P. 442.
61. *Drazler J., Marr R.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1982. B. 86. № 1. S. 64.
62. *Егерева В. К.* Диффузионная кинетика в неподвижных средах. М.: Наука, 1970. 239 с.
63. *Котык А., Яначек К.* Мембранный транспорт. М.: Мир, 1980. 344 с.
64. *Тимашев С. Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 237 с.
65. *Schlosser S., Kossaczky E.* // J. Membran. Sci. 1980. V. 6. № 1. P. 89.
66. *Ивазко С. Ю., Афанасьев А. В., Ягодин Г. А.* // Неорганическая химия. Т. 13. М.: ВИНТИ, 1985. 127 с. (Итоги науки и техники).

67. Юргов Е. В., Голубков А. С. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по мембранным процессам разделения смесей. М.: НИИТЭХИМ, 1987. Т. 5. С. 83.
68. Корр А. G., Marr R. J., Moser F. E. // J. Chem. E.: Symp. Ser. 1978. № 54. P. 279.
69. Ho W. S., Li N. N. // Nato Conf. Ser. 1984. № 10. P. 555.
70. Park H. S., Yoo J. H., Suh I. S. et al. // Hwahal Konghak. 1982. V. 20. № 3. P. 171.
71. Yoo J. H., Park H. S., Suh I. S. // Proc. ISEC'86. Munchen, FRG. 1986. V. 3. P. 927.
72. Baird R., Bunge A., Noble R. D. // AIChE Summer Meeting. Seattle, USA. 1985. N 27e.
73. Bairs R., Reed D., Bunge A. // Nato ASI Ser.; Ser. E. 1986. V. 107. P. 585.
74. Yan N. X., Huang S. A., Shi Y. J. // Sep. Sci. and Techn. 1987. V. 22. № 2-3. P. 801.
75. Ma X. Sh., Shi Y. J. // Ibid. 1987. V. 22. № 2. P. 819.
76. Chan C. C., Lee C. J. // Chem. Eng. Sci. 1987. V. 42. № 1. P. 83.
77. Janakiraman B. // Sep. Sci. and Techn. 1985. V. 20. P. 423.
78. Stelmaszek J., Szust J., Nagy E. // Inzynieria Chem. Proc. 1986. V. 3. P. 433.
79. Stelmaszek J., Szust J. // Ibid. 1986. V. 3. P. 445.
80. Ho W. S., Hatton I., Lightfoot E. et al. // AIChE Journal. 1982. V. 28. № 4. P. 662.
81. Nianzi Y., Songan H., Yajun S. // 4 Symp. on Sep. and Techn. on Energy Appl. Knoxville, Tennessee, USA, 1985.
82. Yurtov E. V., Golubkov A. S., Guseva T. V. et al. // Proc. ISEC'88. Moscow, USSR, 1988. V. 3. P. 15.
83. Фран-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
84. Байцур Д. О., Юргов Е. В. // Тез. докл. I Всесоюз. школы «Мембранные процессы разделения жидких смесей». Рига, 1989. С. 24.
85. Кузич Н. Ф., Тарасов В. В., Ягодин Г. А. // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 4. С. 458.
86. Harrington E. C. // Ind. Quality Control. 1965. V. 21. № 10. P. 494.
87. Noble R. D., Way J. D., Bunge A. L. // Ion Exchange and Solv. Extr. 1987. V. 10. P. 63.
88. Gu Zhongmao // J. Nucl. and Radiochem. 1987. V. 9. № 1. P. 58.
89. Kataoka T. // Karaky koraky. 1987. T. 51. № 8. С. 557.
90. Volkel W., Halwach W., Schugerl K. // J. Membran. Sci. 1980. V. 10. P. 19.
91. Boyadzhiev L., Kyuchukov G. // Ibid. 1980. V. 6. № 1. P. 107.
92. Li N. N., Cahn R. P., Naden D., Lai R. W. M. // Hydrometallurgy. 1983. V. 9. № 3. P. 277.
93. Marr R., Bart H. J., Bouvier A. // Ver. Detsch. Ing. Ber. 1981. B. 409. S. 312.
94. Cahn R. P., Frankenfeld J. W., Li N. N. et al. // Recent development in separation Science. Boca Raton, Florida: CRS Press. 1981. V. 6. P. 51.
95. Yagodin G. A., Yurtov E. V., Golubkov A. S. // Proc. ISEC'86. Munchen, FRG. 1988. B. 3. S. 677.
96. Ягодин Г. А., Юргов Е. В., Голубков А. С. и др. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева. 1985. Вып. 135. С. 108.
97. Braun T., Farag A. B. // Anal. chim. acta. 1978. V. 100. P. 619.
98. Izat R. M., Bruening R. L., Geng W. et al. // Anal. Chem. 1987. V. 59. № 19. P. 2405.
99. А. с. 1587452 СССР // Б. И. 1990. № 31. С. 202.
100. А. с. 1456159 СССР // Б. И. 1989. № 5. С. 28.
101. Лопаткин Н. А., Лопухин Ю. М. Эфферентные методы в медицине. М.: Медицина, 1989. 352 с.
102. Юргов Е. В., Гулина Г. Н., Винецкая Е. Г., Мушарова Н. З. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Экстракция органических соединений». Воронеж, 1989. С. 38.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева,  
НИИ ЭКОСПЕКТР