

излучения. Она изображена в виде круга, состоящего из двух частей и разбитого на четыре сектора. Верхние две части круга обозначают гетерогенные водные системы, нижние — гомогенные. В секторах указаны группы примесей воды по их фазово-дисперсному состоянию, соответствующие размеры их частиц, используемый при анализе физический эффект, математическое его описание, далее указаны свойства лазерного излучения, при которых эффект отчетливо проявляется, и, наконец, режим работы самого лазера, удовлетворяющий этим свойствам.

Размеры частиц первой группы примесей составляют $10^{-2} - 10^{-5}$ см. Для их анализа могут быть использованы явления дифракции и рассеяния света. Излучение лазера должно иметь высокую когерентность (в данном случае пространственную), которую обеспечивают односторонние лазеры, работающие на основном типе колебаний TEM_{00} . Частицы примесей этой группы наиболее крупные, они значительно больше длины волны монохроматического света λ , либо соизмеримы с ней. Водную среду с такими загрязнениями можно рассматривать как оптически неоднородную, вызывающую дифракцию или преимущественное рассеяние света вперед — малоугловое рассеяние. При прохождении когерентной световой волны следует различать две зоны — зону Френеля и зону Фраунгофера. В первой зоне волна несет информацию о размерно-плотностных характеристиках частиц, во второй — об их дифференциальном распределении по размерам. В общем случае функции распределения частиц по размерам в данной области описываются приведенным на диаграмме выражением $F(r) = A r^\alpha \exp(-B r^\beta)$, где r — радиус частицы, A , B и α , β — постоянные.

Вторая группа примесей, включающая коллоидные растворы, высокомолекулярные соединения и вирусы, содержит частицы значительно меньших размеров по сравнению с длиной волны света ($10^{-5} - 10^{-6}$ см). Эти частицы рассеивают свет во весь объем, световая волна огибает дифракционно каждую частицу, проходя дальше. При устранении вторичного рассеяния (например, соответствующим выбором концентрации), частицы разных размеров вносят свой фазовый сдвиг волны. Вместе с тем, двигаясь диффузно, они одновременно изменяют частоту (ν) за счет эффекта Доплера на величину $\Delta\nu_D = 2kT / 3\lambda^2 \eta r$, где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, η — вязкость среды. Монохроматичность прошедшего светового потока нарушается, что сопровождается уширением спектра. Оптическое гетеродинирование этой волны с монохроматической опорной позволяет определять размеры частиц в области до 0,01 мкм.

Третья группа примесей, образующая молекулярные растворы (газов и растворимых органических веществ), имеет размеры частиц порядка $10^{-6} - 10^{-7}$ см. Они могут быть обнаружены и исследованы на основе использования свойств высокой линейности поляризации лазерного излучения, которая вследствие многопроходности волны через окна Брюстера в оптическом резонаторе достигает 99,99%. Молекулярные растворы в этом случае либо должны быть сами оптически анизотропны (например, вследствие асимметрии структуры молекул), либо должны приобретать таковую во внешних электрических (эффект Керра), магнитных (эффект Коттона—Мутона) полях или при течении раствора (эффект Максвелла). Прохождение линейно-поляризованного излучения сопровождается появлением поворота плоскости поляризации на угол $\theta = dA(Nr^3 l / \lambda^4 \rho)$, где α — удельное вращение, ρ — плотность рас-

твора, l — длина кюветы, N — число молекул в единице объема, $A = 32 \pi^4 ((n^2 - 1) / (n^2 + 2))^2$.

Последнюю, четвертую группу примесей, составляют ионные растворы (соли, кислоты, основания); размеры частиц в них не превышают $10^{-7} - 10^{-8}$ см. Для анализа ионных растворов может быть использовано изменение коэффициента преломления. Метод анализа зависит от требуемой точности измерений и, как следствие, от условий размещения раствора в измерительной системе (вне резонатора либо внутри него). При внешнем размещении может быть применена лазерная интерферометрия; при внутреннем целесообразно измерить возмущение (сдвиг) частоты генерации одночастотного лазера в режиме стабилизации $\Delta\nu/\nu = \Delta n/n = \Delta n [1 + N\alpha(V)]^{-1}$, где n — коэффициент преломления раствора, $\alpha(V)$ — коэффициент поляризуемости молекулы.

Таким образом, для различных групп примесей воды, характеризующихся определенным их фазово-дисперсным состоянием, могут быть использованы лазеры с вполне определенными свойствами излучения. Это обстоятельство в каждом случае определяет конкретные требования к характеристикам излучения, которыми являются частотный спектр генерации, распределение энергии по типам колебаний, нелинейные эффекты их взаимодействия, поляризационные явления, пространственная и временная когерентность и др.

Ниже рассмотрены примеры применения лазерного излучения для исследования дисперсного состава примесей, отнесенных к первой и четвертой группам классификационной схемы.

Объектом исследования служил хорошо исследованный и широко применяемый в практике водоподготовки сульфат алюминия. Все растворы готовили на бидистилляте, значение рН системы с помощью гидрокарбоната натрия поддерживали равным 8. После внесения определенной дозы коагулянта и перемешивания систему перенесли в камеру прибора и включали запись. Все измерения проводили при температуре 20°C .

Об изменении размерно-плотностных характеристик образующихся агрегатов судили по характеру структуры рассеяния линейно-поляризованного излучения ($\lambda = 632,8$ нм) He-Ne газового лазера. Узконаправленный луч с расходимостью, равной 2 угловым минутам, пропускали через кювету с раствором, затем фокусировали линзой в ее фокальной плоскости. При образовании агрегатов свет рассеивался на поверхности, в фокальной плоскости образовывался световой ореол, диаметр которого зависел от угла рассеяния. В фокальной плоскости появлялся световой контур, ограничиваемый точечной диафрагмой. После прохождения через нее свет направлялся на фотоприемник, с нагрузочного сопротивления которого электрический сигнал подавали на вход измерительной системы [2].

Для снятия зависимости светового потока от угла рассеяния фотоприемник с точечной диафрагмой перемещали с высокой точностью в фокальной плоскости по радиусу ореола. Привод осуществлялся с помощью червячного механизма от электродвигателя с редуктором, приводимого в движение электронной системой управления. При отключенной системе управления регистрировали изменение светового потока, прошедшего через раствор при образовании и росте агрегатов. Сигнал записывали на ленту быстродействующего самописца. Запись интенсивности рассеянного света при различных углах рассеяния осуществляли в условиях установившегося равновесия в растворе (через 2 ч после начала агрегатообразования). Сигнал регистрировали либо на самописце, либо на цифровом вольтметре. Полученные зависимости интенсивности светового

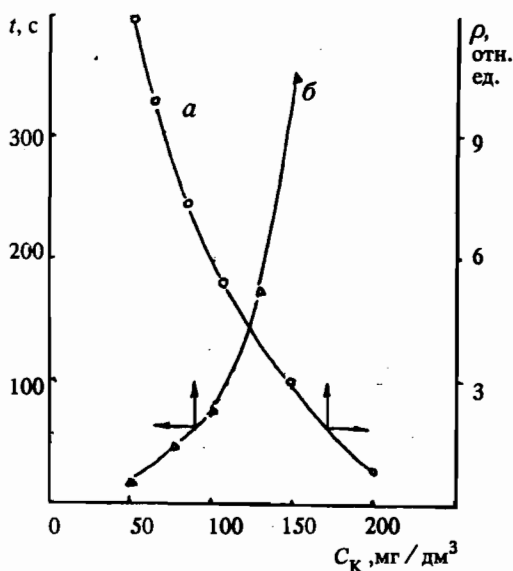


Рис. 2. Зависимость индукционного периода хлопьеобразования (кривая *a*) и плотности образующихся при этом хлопьев (кривая *б*) от концентрации сульфата алюминия в системе.

качестве примера представлена зависимость относительной плотности образований ρ от концентрации коагулянта в системе через 6 мин после его внесения в обрабатываемую воду (за единицу плотности агрегатов условно принята таковая для хлопьев $Al(CH_3)_3$ при дозе $Al_2(SO_4)_3$ 75 мг/дм^3). Полученные данные подтверждают существующие представления о цепочно-ячеистой структуре гидролизующихся коагулянтов [3].

Были рассмотрены также процессы формирования флокул с помощью высокомолекулярных соединений. В систему, содержащую монодисперсные сферические частицы меламинформальдегида (МФ), вносились добавки противоположно заряженного полиэлектролита — натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Обнаружено различие в структуре флокул, сформированных до и после области оптимальной флокуляции, и установлена зависимость структуры флокул в периферической части области дестабилизации от толщины адсорбционных слоев, сформированных на поверхности частиц.

Очистка воды мембранными методами связана с процессами массопереноса через мембрану, при этом существенную роль играет структура диффузионных слоев у поверхности. Одним из наиболее удобных и точных методов измерения градиентов концентрации является оптический. Интенсивно развивается лазерная, в том числе голографическая интерферометрия. В данной работе рассмотрен один из вариантов лазерной интерферометрии при исследовании структуры примембранного слоя электролита [4].

потока от угла рассеяния ($I(\theta) = f(\theta)$), характерные для полидисперсной среды, обрабатывали на микро-ЭВМ путем их разложения по кривым рассеяния монодисперсных сред. Такая запись осуществлялась для системы, содержащей 50 мг/дм^3 сульфата алюминия как в начальной стадии процесса агрегатообразования, так и после его завершения.

На рис. 2, кривая *a* приведена экспериментальная зависимость индукционного периода агрегатообразования t (т.е. промежуток времени от момента внесения коагулянта в систему до фиксируемого начала хлопьеобразования) от концентрации сульфата алюминия. Из данных об амплитудах флуктуации интенсивности светового потока получены сведения о плотностных характеристиках образующихся агрегатов (рис. 2, кривая *б*). В

Экспериментальная установка состояла из гелий-неонового лазера, четырехзеркального сдвигового интерферометра, электрохимической ячейки (с источником питания, измерительными приборами) и оптической системы для проецирования интерферограммы на экран либо на фотопленку. Предварительно сколлимированный луч лазера направляли на полупрозрачное зеркало Z_1 , где он расщеплялся на два луча, один из которых (опорный) отражался зеркалом Z_2 и посылался на зеркало Z_3 и, отразившись от него, проходил через электрохимическую ячейку, сориентированную так, чтобы луч скользил вдоль рабочей поверхности мембраны. Этот луч, являющийся измерительным, совмещался на полупрозрачном зеркале Z_4 с опорным лучом. Порядок интерференции регулировали поворотом зеркала по углу. При работе в нулевом порядке интерференции сдвиг между интерферирующими лучами достигается параллельным перемещением любого из зеркал. Система полос имеет интервал, который зависит от угла схождения интерферирующих лучей. Поскольку пространственное разрешение интерферометра определяется расстоянием между полосами, то угол был выбран α . Распределение концентрации определялось по искажению формы интерференционной картины, образуемой в плоскости наблюдения при совмещении опорного луча с измерительным, проходящим вдоль поверхности мембраны.

Светлые и темные полосы интерференционной картины появляются на расстояниях X_n . Эти расстояния связаны с концентрацией электролита соотношением: $l \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right) c(X_n) = (k + m)\lambda$, где c — концентрация электролита, l — оптическая длина пути луча в растворе, $\partial n / \partial c$ — градиент концентрации, l — длина волны излучения, а k и m — соответственно целые и дробные порядки интерференционных полос.

Калибровка установки осуществлялась по смещению полос при дозированных изменениях концентрации рабочего электролита в отсутствие напряжения на электродах электрохимической ячейки.

При подаче напряжения на электроды ячейки концентрация электролита в примембранной области изменяется, что приводит к появлению концентрационного профиля и, как следствие, к искажению формы интерференционных полос в соответствии с градиентом концентрации.

Была исследована кинетика работы промышленных образцов ионнообменных мембран МК—40 и МА—40 в растворе сульфата натрия, получены концентрационные профили диффузионных слоев и зависимости толщины диффузионного слоя δ от линейной скорости потока раствора вдоль поверхности мембраны v , которая удовлетворительно описывается соотношением: $\delta = \text{const} (v)^{-0.5}$. Измерены также величины констант, связывающих толщину диффузионного слоя от скорости потока раствора. Для мембраны МА—40 в 0,1 М растворе при плотности тока 33 мА/см², $\text{const} = 2,07 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{3/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$.

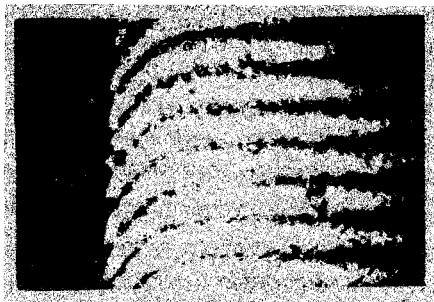


Рис. 3. Интерферограмма распределения концентрации вблизи поверхности анионитовой мембраны МА—40.

Установлено, что в допредельном режиме концентрационный профиль в диффузионном слое в зоне истощения у обеих мембран примерно одинаков. В запредельном режиме по току ($\sim 40 \text{ мА/см}^2$) интенсивная конвекция раствора у поверхности мембраны МК—40 приводит к практически постоянному градиенту концентрации соли в диффузионном слое. В этих же условиях у поверхности мембраны МА—40 нет заметной конвекции раствора и абсолютная величина градиента концентрации электролита увеличивается в направлении поверхности мембраны. Предполагается, что возникновение конвекции у мембран при плотности тока, превышающей предельный, связано с различием в поведении мембран МК—40 и МА—40, обусловленным неодинаковой гидратацией катионов и анионов, а также образованием на поверхности анионитовой мембраны пленок с пониженной концентрацией ионогенных групп. Поэтому в запредельном режиме (рис. 3) у катионообменной мембраны МК—40 формируется постоянный градиент концентрации (в пределах диффузионного слоя), что не наблюдалось в случае анионообменной мембраны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев, 1983. 528 с.
2. Теселкин В. В. // Химия и технология воды. 1985. Т. 7, N 1. С. 82—84.
3. Соломенцева И. М., Запольский А. К., Теселкин В. В., Панченко Л. И. // Химия и технология воды. 1985. Т. 7, N 4. С. 82—83.
4. Пономарев М. И., Теселкин В. В., Гребенюк В. Д. // Там же. С. 78—80.

Рукопись поступила 11.03.93