

УДК 628.16

## **ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОРЕАГЕНТУ, ЩО ЗАСТОСОВУЄТЬСЯ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ З ВОДИ ЗАВІСЛИХ РЕЧОВИН**

*Н.Г. Степова, канд. техн. наук  
(Інститут гідромеханіки НАН України);  
О.М. Кушка, канд. техн. наук, доц.  
(Київський національний університет  
будівництва і архітектури)*

*Запропоновано новий метод отримання ферореагенту для очищення води від завислих речовин. Досліджено вплив pH та дзета-потенціалу на ефективність очистки.*

*Предложен новый метод получения феррореагента для очистки воды от взвешенных веществ. Исследовано влияние pH и дзета-потенциала на эффективность очистки.*

*A new method is proposed to obtain the magnetite-based reagent used for removal of suspended solids from water. The impact of pH and zeta-potential on the efficiency of treatment is investigated.*

**Вступ.** Будучи широко розповсюдженими у природному середовищі, оксиди заліза знаходять застосування у різних сферах людської діяльності, включаючи нанотехнології, які за останні кілька років набули швидкого розвитку [1, 2]. Хоча вчені продовжують досліджувати магеміти ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) та гематити ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [1, 3], останнім часом саме магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) вивчається найбільш активно [4–6]. Існує дві великі галузі застосування магнетиту, на які слід звернути особливу увагу. З одного боку, це медицина із магнітно-резонансною томографією, вдосконаленням імунодіагностики, магнітною гіпертермією та доставкою лікарських засобів безпосередньо до місця дії [2]; з іншого боку, це видалення різноманітних забруднень з водних середовищ [7–10]. Магнетит може бути використа-

ним в чистому вигляді [4] або як композит [6]. Існують різні методи отримання магнетиту, включаючи термальний розклад [4, 5], співосадження  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Fe}^{2+}$  у водному розчині  $\text{NaOH}$  або  $\text{NH}_4\text{OH}$  [7], окислення перекисом водню  $\text{H}_2\text{O}_2$  гідроксиду двовалентного заліза  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  у формі суспензії [11], ультразвукове випромінювання [12] та інші.

Виготовлення часток магнетиту з регульованою морфологією та властивостями може мати суттєве значення (наприклад, для магнітної гіпертермії) або ж не відігравати великої ролі (наприклад, для видалення іонів важких металів зі стічних вод). В залежності від цілей застосування, слід обирати й метод отримання, що впливає також на собівартість синтезованих наночасток.

Метою даного дослідження був синтез недорогого феромагнітного реагенту для видалення колоїдних часток з водних сировин. Застосування для цієї цілі чистого магнетита не є доцільним, оскільки він має низьку адсорбційну спроможність, хоча й характеризується гарними магнітними властивостями, які роблять можливим видалення осаду за допомогою апаратів, які створюють зовнішні магнітні поля [10]. Вилучення колоїдних часток відбувається завдяки гетерокоагуляції позитивно зарядженого реагенту з негативно зарядженими частками завислих речовин, таких як каолініт, бентоніт, вермікуліт, тобто мінеральними частками з середнім розміром 0,1...4 мкм та питомою площею поверхні 100...750 м<sup>2</sup>/г. Гетерокоагуляція відбувається при значеннях pH, нижчих за pH ізоелектричної точки (ІТ) реагенту [13]. У даному дослідженні ферореагент був отриманий методом барботування повітрям розчину двовалентного заліза, в який перед тим додавали луг для доведення pH до значення pH>7, замість традиційної методики приготування магнетиту співосадженням солей дво- та тривалентного заліза, таких як  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [2, 7, 12] або  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [14].

### **Матеріали та методи**

**Приготування ферореагенту.** Загальна методика отримання реагенту складається з наступних кроків: приготування розчину Fe (II); підлуговування розчину; часткове окиснення іонів заліза для отримання ферореагенту. Для отримання розчину Fe (II) використовувались  $\text{FeSO}_4$  та дистильована вода. Кон-

центрація іонів заліза становила 5 г/л. Розчин у діапазоні pH від 10 до 11,5 готувався шляхом підливування гідроксидом натрію. Іонна сила підтримувалась постійною введенням інертного електроліту (хлориду натрію). Після чого розчин продувався повітрям з витратою 0,7...0,9 см<sup>3</sup>/с для отримання наночасток магнетиту. Ферореагент утворювався після сорокахвилинної продувки при кімнатній температурі.

**Приготування суспензії каолініту.** Каолініт ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) було обрано як імітатор колайдних забруднень води. Суспензія каолініту готувалась на дистильованій воді при pH=7 та кімнатній температурі.

**Визначення дзета-потенціалу.** Дзета-потенціал визначався за допомогою мікрофоретичної чарунки, виготовленої з оптичного скла, та обчислювався як середнє арифметичне з двадцяти вимірювань, проведених при постійний іонній силі розчину, що досягалось використанням індиферентного електроліту (хлориду натрію). Дзета-потенціал визначався через 24 години після приготування реагенту.

### **Результати та дискусія**

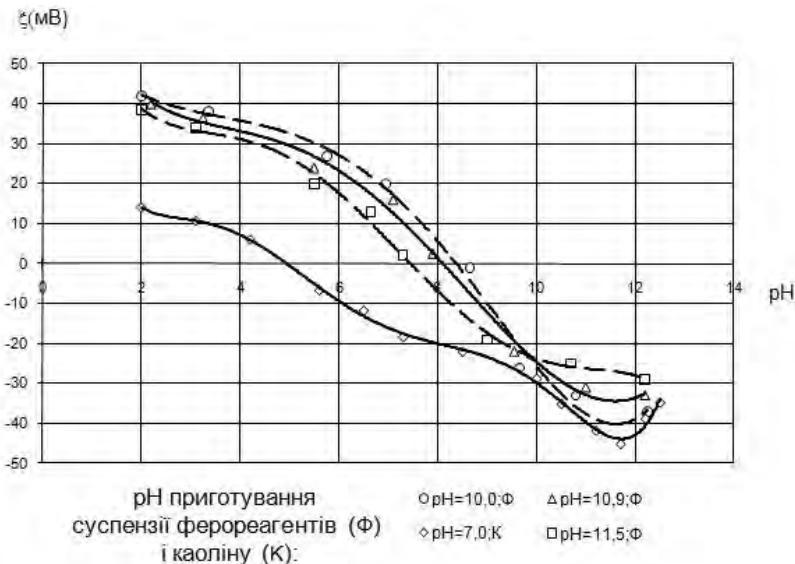
Вилучення з води колайдних забруднень мінерального походження із застосуванням ферореагенту відбувається шляхом гетерокоагуляції, після чого отримані агрегати видаляються за допомогою магнітного фільтру. Для перебігу даного процесу поверхневий заряд часток має першочергове значення. І дзета-потенціал дає можливість оцінити поверхневий заряд.

Існують фактори, що впливають на дзета-потенціал, такі як температура та вміст солей. Проте, коли йдееться про поверхневі води, ці фактори можна не враховувати [15].

Залежність дзета-потенціалу від pH приготування реагенту та pH оброблюваного водного середовища наведена на рис. 1. Як видно з рисунку, зі збільшенням pH приготування реагенту, ІТ ферореагенту зсувається вліво, до зони нейтральних pH. Причиною цього є те, що окиснення Fe (II) відбувається інтенсивніше при більш високих значеннях pH, а вміст гідратованого магнетиту ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) у приготованому ферореагенті збільшується. З часом ІТ реагенту зсувається до зони низьких значень pH, як це показує дослідження однорічного

реагенту (рис. 1), що пояснюється дегідратацією твердої фази та перетворенням оксигідратних форм на гідратовані оксидні.

На рис. 1 наведена також залежність між дзета-потенціалом каолініту та pH розчину. Іонна сила розчину залишалась постійною при різних значеннях pH. ГТ каолініту відповідає pH=5. При нейтральному pH дзета-потенціал дорівнює 15 мВ, як це наведено на рис. 1.

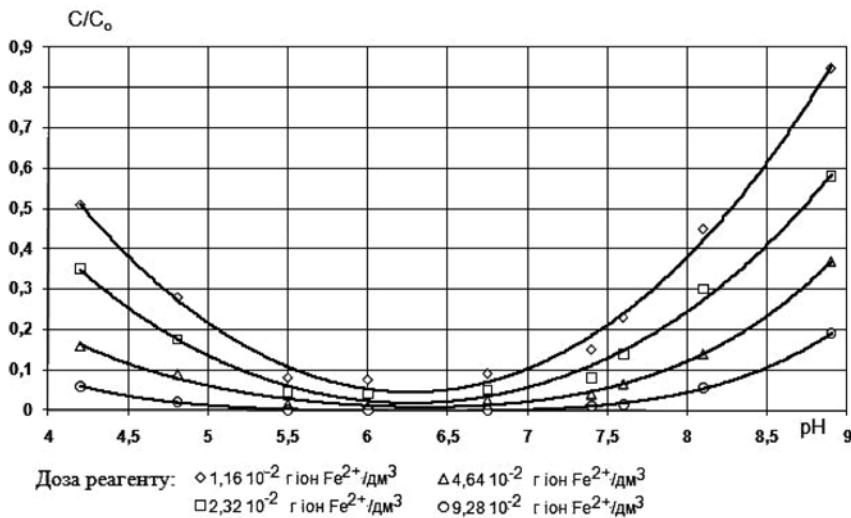


*Рис. 1. Залежність між дзета-потенціалом та pH обробленого водного середовища.*

Якщо порівняти дзета-потенціал каолініту із дзета-потенціалом ферореагенту, очевидно, що вони мають різні знаки потенціалів, а різниця між ними становить близько 30 мВ при pH=5.5...7.0. У цьому діапазоні гетерокоагуляція має відбуватись найефективніше.

Це й було підтверджено у ході подальших лабораторних дослідів. Реагент дозовано вводився у воду, що містила каолініт. Після цього розчин пропускали через магнітний фільтр. На рис. 2 наведена залежність ефективності видалення каолі-

ніту від pH розчину. Тут  $C_0$  — початкова концентрація каолініту;  $C$  — концентрація каолініту на виході з фільтру. Внаслідок великих лінійних розмірів елементів завантаження фільтру та його високої пористості (див. табл. 1), видалення неферомагнітних компонентів становить менше, ніж 5% (по масі) при швидкості фільтрування 40 м/год.



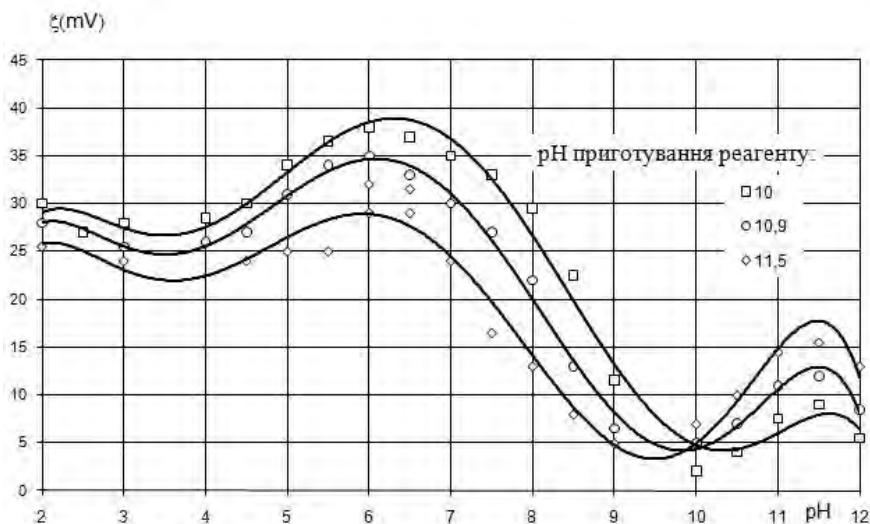
*Рис. 2. Ефективність видалення каолініту в залежності від pH.  
Початкова концентрація каолініту — 20 мг/л,  
pH приготування реагентів 10.0*

*Таблиця 1 — Пористість завантаження фільтру  
з дробленого фериту барію*

Діаметр фракції, мм		
	ущільненого	насипного
7...10	48.4...56.0	51.7...70.0
5...7	48.5...55.6	54.7...68.7
3.5...5	50.0...54.6	56.7...67.5

<sup>a</sup> Перше значення для ненамагніченого, а друге для намагніченого матеріалу

Ефективність видалення каолініту різко зменшується при  $\text{pH} > 7.5$ , як це показано на рис. 2. Це узгоджується з різницею між дзета-потенціалом каолініту та ферореагенту в лужному середовищі (рис. 3). При  $\text{pH} > 8.5$  дзета-потенціал як каолініту, так і реагенту має одинаковий знак. Крім того, із збільшенням  $\text{pH}$  зростає кількість аніонних груп, які перешкоджають гетерокоагуляції, адсорбуючись на поверхні каолініту.



*Рис. 3. Різниця між дзета-потенціалами каолініту та ферореагенту*

При низьких  $\text{pH}$ , коли дзета-потенціал каолініту переходить через нульове значення та отримує одинаковий з реагентом знак поверхневого заряду, ефективність взаємодії каолініт-реагент не зменшується, оскільки відсутні аніонні групи, що адсорбуються на поверхні.

У діапазоні  $\text{pH}$  приготування реагенту від 10.0 до 11.5, меншим значенням  $\text{pH}$  відповідає більший дзета-потенціал часток реагенту, що обумовлює ефективнішу гетерокоагуляцію каолініту та ферореагенту.

Застосування реагенту, отриманого при  $\text{pH}=10.0$ , дозволяє одержати меншу залишкову концентрацію каолініту в розчині,

ніж при у випадку, коли реагенти готуються при pH 10.9 або 11.5, як це показано на рис. 4.

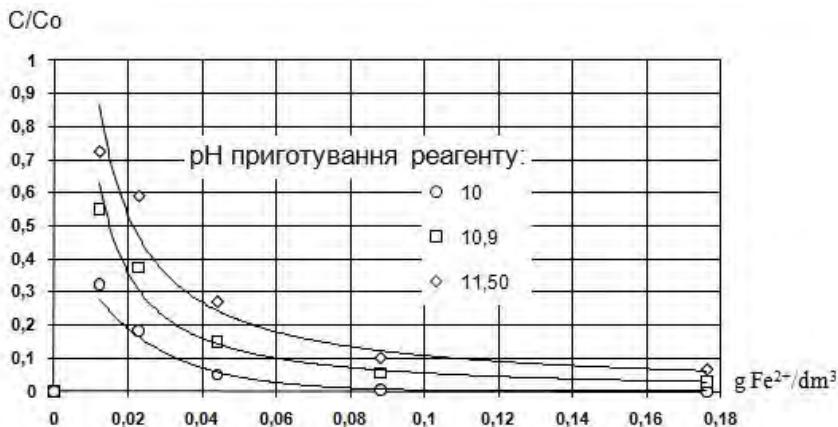
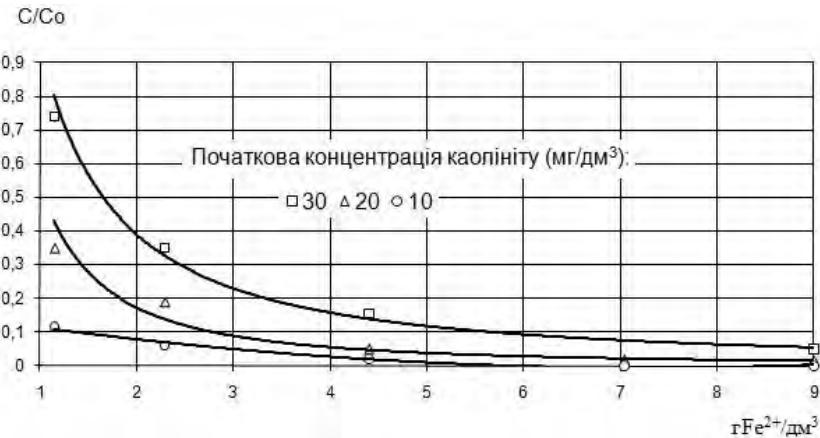


Рис. 4. Залежність між вилученням каолініту та дозою реагенту.  
Початкова концентрація каолініту — 20 мг/л, pH розчину — 7.8

Щоб досягти значення  $C/C_o=0.1$ , необхідно взяти  $3.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $6.5 \cdot 10^{-2}$  та  $9.0 \cdot 10^{-2}$  гFe<sup>2+</sup>/дм<sup>3</sup> реагенту, приготованого при pH = 10.0, 10.9 та 11.5, відповідно. Проте тільки дози реагенту, що дорівнюють  $4.7 \cdot 10^{-2}$ ,  $11.3 \cdot 10^{-2}$  та  $24.4 \cdot 10^{-2}$  гFe<sup>2+</sup>/дм<sup>3</sup> відповідно, дозволяють зменшити  $C/C_o$  до значення 0.05. Отже, pH приготування реагенту є дуже важливим для досягнення високої якості очищення води.

Розкид питомих доз реагентів (у перерахунку на 1 мг завислих речовин) зменшується зі збільшенням ступеня очищення води (рис. 5). Так необхідно  $1.5 \cdot 10^{-2}$ ;  $3.6 \cdot 10^{-2}$ ;  $5.86 \cdot 10^{-2}$  гFe<sup>2+</sup>/дм<sup>3</sup>, щоб досягти  $C/C_o=0.1$  при початкових концентраціях каолініту 10, 20 та 30 мг/дм<sup>3</sup> відповідно. Питома доза реагенту дорівнює  $1.5 \cdot 10^{-2}/10=0.15 \cdot 10^{-2}$  гFe<sup>2+</sup>/мг;  $3.6/20=0.18 \cdot 10^{-2}$  гFe<sup>2+</sup>/мг;  $5.86/30=0.20 \cdot 10^{-2}$  гFe<sup>2+</sup>/мг для  $C/C_o=0.1$  та  $2.7 \cdot 10^{-2}/10=0.27 \cdot 10^{-2}$  гFe<sup>2+</sup>/мг;  $5.5 \cdot 10^{-2}/20=0.275 \cdot 10^{-2}$  гFe<sup>2+</sup>/мг;  $9.0 \cdot 10^{-2}/30=0.3 \cdot 10^{-2}$  гFe<sup>2+</sup>/мг для  $C/C_o=0.05$ . Причиною цього є те, що більш високий ступінь очищення потребує більшої кількості реагенту. Внаслідок цього, збільшується кількість часток у розчині та частота їх



*Рис. 5. Ефективність очищення води при різних початкових концентраціях каолініту як функція від дози реагенту. pH приготування реагенту дорівнює 10.0.*

зіткнень, що призводить до агломерації часток з великим магнітним моментом, які можна легко видалити за допомогою магнітного фільтру.

Частота зіткнення часток збільшується із збільшенням частоти та часу перемішування. Залишкова концентрація каолініту у розчині падає по експоненціальній залежності при рості часу перемішування, як це наведено на рис. 6. Дев'яносто відсотків завислих речовин видаляється за перші п'ять хвилин.

Вплив часу та швидкості перемішування були оцінені на основі критерію Кемпа, який традиційно використовується для визначення того, як параметри перемішування впливають на агломерацію/дезагломерацію часток [16, 17]. Критерій Кемпа GT є добутком градієнту швидкості G та часу перемішування T. Градієнт швидкості розраховувався наступним чином:

$$G = \sqrt{P/(V\mu)},$$

де V — об'єм змішувача (м<sup>3</sup>),  $\mu$  — коефіцієнт динамічної в'язкості рідини (кг/м·с), P — середня споживана потужність (W), отримана як:

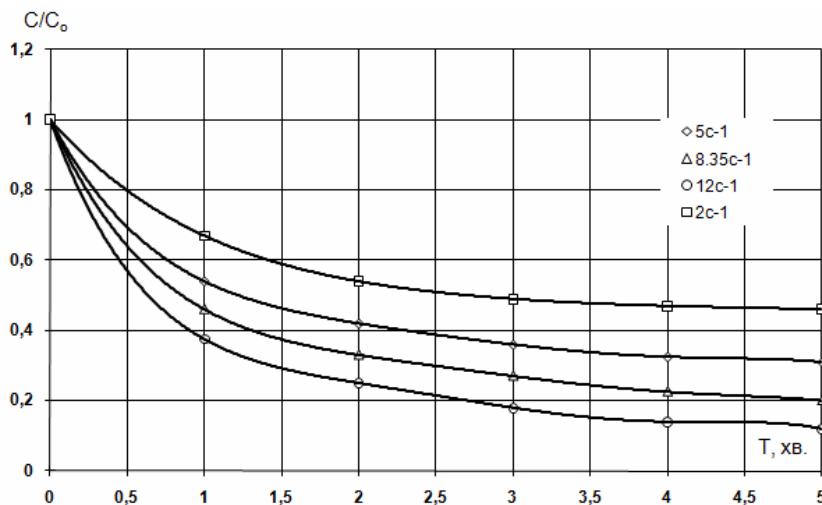


Рис. 6. Залежність ефективності видалення каолініту від часу очищенння. Початкова концентрація каолініту дорівнює 20 мг/л.

Температура розчину — 16°C. pH розчину 7.2.

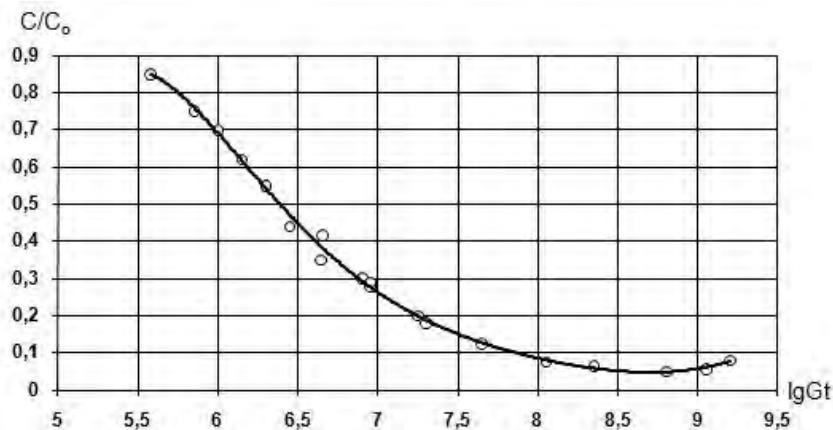
pH приготування реагенту — 10.0. Доза реагенту —  $2.32 \cdot 10^{-2}$  гFe<sup>2+</sup>/дм<sup>3</sup>.

$$P = 1.1\rho N^3 D^5$$

де  $\rho$  — густинна рідини (кг/м<sup>3</sup>),  $N$  — швидкість обертання мішалки (с<sup>-1</sup>),  $D$  — діаметр мішалки (м).

На основі критерію Кемпа була побудована залежність між  $C/C_0$  та  $lg(GT)$  для параметрів перемішування, які знаходяться у діапазоні від 2 до 12 с<sup>-1</sup> (швидкість перемішування) та від 0.5 до 70 хвилин (час перемішування). Залишкова концентрація каолініту досягає свого мінімуму при  $GT = 10^8 \dots 10^9$ , як це показано на рис. 7. Після цього спостерігається незначне підвищення залишкових концентрацій, викликане старінням реагенту.

У порівнянні з традиційним коагулянтом ( $Al_2(SO_4)_3$ ) та флокулянтом (поліакриламідом), ферореагент має перевагу, пов'язану з широким діапазоном робочих температур. Температура має більший вплив на ефективність очистки при використанні



*Рис. 7. Залишкова концентрація каолініту як функція від критерію Кемпа*

коагулянта (див. табл. 2). Залишкова концентрація каолініту в розчині збільшується вдвічі при зменшенні температури від 20°C до 5°C (для випадку коагулянту). Щодо флокулянту, то зменшення температури покращує ефективність очистки. Ферореагент є нечутливим до температури, завдяки попередньо сформованій структурі його часток та відсутності хімічних реакцій після введення реагенту до розчину.

*Таблиця 2 — Вплив температури розчину на залишкову концентрацію каолініту<sup>a</sup>,%*

Тип реагенту	Температура, °C											
	1				10				20			
	Час обробки, хв.											
	5	10	20	50	5	10	20	50	5	10	20	50
Коагулянт (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	83	70	54	39	80	57	39	29	69	58	28	17
Флокулянт (поліакриламід)	72	50	19	16	72	50	20	17	79	59	28	20
Ферореагент	—	—	—	—	20	18	18	18	19	18	18	18

<sup>a</sup>доза коагулянту — 20 мг/дм<sup>3</sup>; флокулянту — 0.25 мг/дм<sup>3</sup>; ферореагенту — 20 мг/дм<sup>3</sup> при  $n = 5\text{с}^{-1}$ ; залишкова концентрація наведена у відсотках від вихідної концентрації.

Швидкість осідання агрегатованих часток після очищення із застосуванням ферореагенту трохи перевищує швидкість осідання часток після очищення із застосуванням коагулянту. Час перебігу процесу скорочується при збільшенні швидкості перемішування та/або пропусканні розчину через магнітний фільтр. Крім того, ферореагент дозволяє суттєво зменшити час перебігу процесу, порівнюючи з коагулянтом або флокулянтом, при збереженні ефективності очищення, як це представлено на рис. 8.

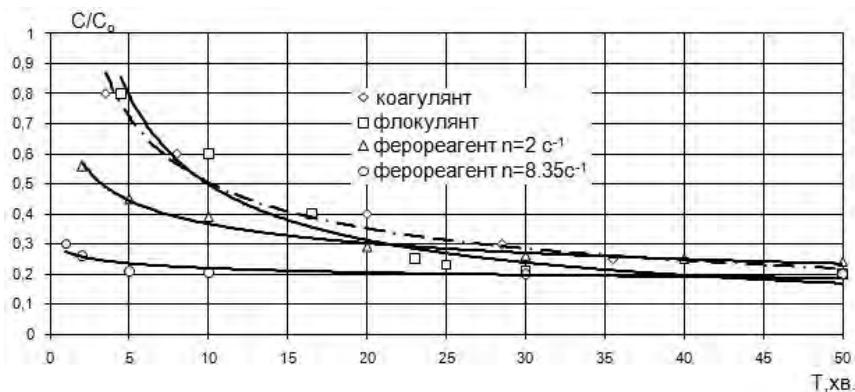


Рис. 8. Ефективність видалення каолініту за допомогою коагулянту, флокулянту, ферореагенту ( $pH$  приготування реагенту 10,0,  $pH$  розчину — 7,2, доза ферореагенту — 2,32 мг/дм<sup>3</sup>, доза коагулянту — 20 мг/дм<sup>3</sup>, доза флокулянту — 0,25 мг/дм<sup>3</sup>).

Однакові залишкові концентрації каолініту у розчині досягаються після 50 хвилин з використанням коагулянту, 20 хвилин — флокулянту, та 5 хвилин — ферореагенту (критерій Кемпа  $GT=3.9 \cdot 10^5$ , швидкість фільтрування — 40 м/год.).

Гетерокоагуляція каолініту та ферореагенту відбувається швидше при збільшенні швидкості перемішування. Навіть при швидкості перемішування  $n=12\text{c}^{-1}$  та  $GT=7.1 \cdot 10^8$ , не відбувається деструкції агрегатованих часток, а залишкова концентрація каолініту стає меншою за 2% при збереженні інших початкових умов (температура розчину, концентрація каолініту та ферореагенту).

### **Висновки**

Було розроблено новий метод приготування недорогоого ферореагенту із збалансованими магнітними та сорбційними властивостями для видалення колоїдних часток із водних середовищ. Реагент отримувався із солей двовалентного заліза при кімнатній температурі. У цьому випадку утворення реагенту проходить крізь стадію суміші гідратів дво- та тривалентного заліза, потім стадію оксигідратів, та врешті-решт, утворення сполучень гідратованих оксидів та оксигідратів. При проходженні цим ланцюжком зменшується сорбційна ємність та збільшується магнітна сприйнятливість. При оптимізації процесу відносно концентрації, швидкості підводу окиснювача та pH розчину, був отриманий реагент із збалансованими магнітними та сорбційними властивостями.

Для дослідження видалення з води неорганічних колоїдних забруднень використовувався низькоконцентрований розчин каолініту з частками, розмір яких є співвимірним з розміром часток ферореагенту. Концентрація каолініту становила 10–30 мг/дм<sup>3</sup>. Реагент готувався при pH = 10.0; 10.9 та 11.5. Очищення води відбувалось шляхом дозованого введення ферореагенту у розчин каолініту, перемішування та фільтрування крізь магнітний фільтр. Використання реагенту, отриманого при pH=10.0, дозволяє краще видаляти каолініт, порівняно з більш високими значеннями pH (10.9 та 11.5). Причиною цього є те, що сорбційна складова зменшується, а магнітна складова збільшується з ростом pH.

pH водного середовища впливає на дзета-потенціали реагенту та каолініту і, врешті-решт, на ефективність очищення. У діапазоні pH від 6.0 до 6.5 гетерокоагуляція максимальна, а залишкова концентрація каолініту у оброблюваному розчині є меншою, ніж 5% від початкової концентрації. Взаємодія між частками реагенту та каолініту зменшується із зростанням pH внаслідок того, що різниця їх дзета-потенціалів стає меншою. Крім того, зростає кількість гідроксильних груп, які адсорбуються на поверхні часток та перешкоджають їх агрегації.

Частки вступають у взаємодію інтенсивніше при зростанні швидкості та часу перемішування, що веде до експоненціального зменшення залишкових концентрацій каолініту. Мінімаль-

на залишкова концентрація завислих речовин спостерігалась при критерії Кемпа  $Gt=10^8-10^9$ . При подальшому зростанні критерія Кемпа спостерігається невелике збільшення залишкової концентрації. Це відбувається внаслідок часткової десорбції завислих речовин через синерезис реагенту.

\* \* \*

1. Teja A.S. Synthesis, properties and applications of magnetic iron oxide nanoparticles / A.S. Teja, P.Y. Koh // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials., 55 (2009), 22—45.
2. Preparation and coercivity and saturation magnetization dependence of inductive heating property of  $Fe_3O_4$  nanoparticles / D.L. Zhao, X.W. Zeng, Q.S. Xia, J.T. Tang. — J. Alloys Compd., 469 (2009), 215—218.
3. Zhang Z.J. Magnetic greigite ( $Fe_3S_4$ ) nanomaterials: Shape-controlled solvothermal synthesis and their calcination conversion into hematite ( $a\text{-}Fe_2O_3$ ) nanomaterials / Z.J. Zhang, X.Y. Chen // J. Alloys Compd., 488 (2009), 339—345.
4. Study on magnetite nanoparticles synthesized by chemical method / W. Pei, H. Kumada, T. Natusme, H. Saito, S. Ishio // J. Magn. Magn. Mater., 310 (2007), 2375—2377.
5. Studies of magnetite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of iron (III) acetylacetone in tri(ethylene glycol) / D. Maity, S.N. Kale, R. Kaul-Ghanekar, J.M. Xue, J. Ding // J. Magn. Magn. Mater., 321 (2009), 3093—3098.
6. Preparation and characterization of  $Fe_3O_4$  / polystyrene composite particles via inverse emulsion polymerization / R.Y. Hong, B. Feng, G. Liu, S. Wang, H.Z. Li, J.M. Ding, Y. Zheng, D.G. Wei // J. Alloys Compd., 476 (2009), 612—618.
7. Illes E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles / E. Illes, E. Tombacz // J. Colloid Interface Sci., 295 (2006), 115—123.
8. Removal of fluoride from aqueous media by  $Fe_3O_4@Al(OH)_3$  magnetic nanoparticles / X. Zhao, J. Wang, F. Wu, T. Wang, Y. Cai, Y. Shi, G. Jiang // J. Haz. Mat., 173 (2010), 102—109.

9. Кушка А.Н. Обезвоживание ферромагнитных шламов / А.Н. Кушка, Г.М. Кочетов, Н.Г. Степовая // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2 (2003), 52–54.
10. Кушка А.Н. Получение реагентов, обладающих магнитно-сорбционными свойствами / А.Н. Кушка, Н.Г. Степовая, Г.М. Кочетов // Экотехнологии и ресурсосбережение, 4 (2001), 44–47.
11. Preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with adjustable morphology / G. Chen, F. Wang, K. Huang, Y. Liu, S. Liu // J. Alloys Compd. 475 (2009)? 898–902.
12. Preparation and inductive heating property of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -chitosan composite nanoparticles in an AC magnetic field / D.L. Zhao, X.X. Wang, X.W. Zeng, Q.S. Xi, J.T. Tang // J. Alloys Compd., 477 (2009), 739–743
13. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles / E. Tombacz, Z. Libor, E. Illes, A. Majzik, E. Klumpp // Organic Geochemistry, 35 (2004), 257–267
14. Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) by the co-precipitation method / R. Valenzuela, M.C. Fuentes, C. Parra, J. Baeza, N. Duran, S.K. Sharmad, M. Knobel, J. Freer // J. Alloys Compd., 488 (2009), 227–231.
15. Montadi M.F. Effect of temperature on flocculation of aqueous dispersion / M.F. Montadi, R.N. Rao // Wat. Res., 5 (1973), 747–767.
16. Ormeci B. Measurement of additional shear during sludge conditioning and dewatering / B. Ormeci, A. Ahmad // Wat. Res. 43 (2009) 3249–3260.
17. Bridgeman J. The development and application of CFD models for water treatment flocculators / J. Bridgeman, B. Jefferson, S.A. Parsons // Advances in Engineering Software, 41 (2010), 99–109.

*Отримано: 30.03.2010 р.*