

## ПОРІВНЯЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ РІЗНИХ ВИДІВ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНИХ МЕМБРАН В ПРОЦЕСАХ ВИДАЛЕННЯ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН З ВОДИ Р. ДНІПРО

О.М. Свєтлєйша, Т.Є. Мітченко

Національний технічний університет України «КПІ», Україна  
[esvetleishaya@gmail.com](mailto:esvetleishaya@gmail.com)

*Поверхневі води зазвичай містять велику кількість зважених і органічних речовин природного походження, мікроорганізмів і водоростей. Природні органічні речовини, присутні у річковій воді, можуть призводити до суттєвого забруднення поверхні ультрафільтраційних мембран і навіть викликати її незворотне отруєння. В даній публікації представлені результати дослідження впливу властивостей та типу ультрафільтраційних мембран на ступінь затримання ними природних органічних речовин, а саме, гумінових речовин, що контролювався за зміною параметрів перманганатної окиснюваності, кольоровості і адсорбції UV 254. В роботі також представлені результати дослідження молекулярно-вагового розподілу гумінових речовин у вихідній річковій воді і ультрафільтраційному пермеаті. Для проведення дослідження було обрано ультрафільтраційні мембрани трьох типів, а саме, половолоконного, трубчатого і плівкового. Крім того, проведено дослідження впливу типу і властивостей мембрани на схильність її до незворотного забруднення. Отримані результати показали, що найменшу схильність до незворотного забруднення мають половолоконні і трубчаті мембрани з обмеженою гідрофільністю, в той час як плівкові мембрани з високою гідрофільністю найбільше схильні до незворотного забруднення.*

*Ключові слова: ультрафільтрація, гумінові речовини, половолоконні мембрани, трубчаті мембрани, плівкові мембрани.*

### Скорочення

ГР – гумінові речовини;

ПО – ацетат целюлози;

УФ – ультрафільтрація;

ПОР – природні органічні речовини;

ТМТ – трансмембранний тиск;

МВР – молекулярно-ваговий розподіл;

BW – зворотна промивка водою;

СЕВ – хімічно посилена промивка;

СА – ацетат целюлози;

FF – пряма промивка водою;

H-PVDF – гідрофілізований полівінілідендифторид;

PESM – модифікований полієфірсульфон.

### Вступ

Ультрафільтрація – сучасна мембранна технологія, що на сьогодні є однією з найбільш вживаних для попереднього очищення природних поверхневих вод. Поверхневі води зазвичай містять велику кількість зважених і органічних речовин природного походження, мікроорганізмів і водоростей. Як відомо, саме природні органічні речовини є однією з основних причин незворотного забруднення поверхні мембрани під час фільтрування річкової води [1-4].

Згідно з інформацією, представленою в літературних джерелах, основною складовою ПОР р. Дніпро є ГР [4]. Водночас, більшість УФ мембран, що представлені на сучасному ринку водопідготовки, характеризуються невисокою затримуючою здатністю відносно ГР, оскільки поріг їх молекулярного відсічення більший, ніж 50 – 100 кДа, а середньовагова молекулярна маса ГР у воді р. Дніпро не перевищує 3,6 кДа, що обумовлює низьку ступінь затримання ГР, яка не перевищує 10-25 % [3].

Тому метою представленого дослідження є визначення впливу властивостей і типу УФ мембран на ефективність затримання ГР і ступінь забруднення поверхні УФ мембрани органічними речовинами.

### Методи і матеріали

Для визначення ефективності затримання ГР УФ мембранами було обрано наступні об'єкти дослідження: три типи УФ мембран (половолоконна, плоска, трубчаста); вода р. Дніпро. Характеристики об'єктів дослідження наведено у таблицях 1-3.

Таблиця 1. Показники якості вихідної води р. Дніпро (грудень 2009 р. – травень 2011 р.)

Показник	Одиниці вимірювання	Значення
рН	–	6,5 – 8,0
Мутність	мг/дм <sup>3</sup>	3,0
Кольоровість	градуси	197,0
Адсорбція UV 254	см <sup>-1</sup>	0,59
ПО	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	16,0

Таблиця 2. Молекулярно-вагові характеристики ГР в воді р. Дніпро

Опис зразка	Mw*, Да	MwHi*, Да	MwLo*, Да	I*, AU
Вода р. Дніпро після стадії грубого механічного очищення на ТЕЦ-5 (м. Київ)	3600	8230	709	0,015

\*Mw – середньовагова молекулярна маса; MwHi, MwLo – максимальна та мінімальна середньовагова молекулярна маса; I – інтенсивність сигналу.

Таблиця 3. Характеристики УФ мембран

Характеристики	Зразок мембрани, виробник, марка		
	Поліволоконна, DOW Chemical, DOW UF <sup>TM</sup>	Трубчаста, IngeGmbH, Multibore <sup>TM</sup> 0,9	Плівкова, ТОВ «Владіпор», МФАС-Б-1
Полімер	Н-PVDF	PESM	СА
Кут змочування, градуси	43	53	58
Середній діаметр пор, мкм	0,03	0,02	0,05
МВ, кДа	≥ 20	≥ 20	≥ 80
Тип та напрямок фільтрації	Тупіковий. Ззовні в середину	Тупіковий. З середини на зовні	Тупіковий
Питома продуктивність мембрани, дм <sup>3</sup> /(год·м <sup>2</sup> )	40 – 120	60 – 180	30 – 50
Робочий діапазон рН	2 – 11	1 – 13	4 – 9
Діапазон температур, °С	0 – 40	0 – 40	0 – 35
ТМТ, не більше бар	2,1	1,5	4

Як видно з таблиці 3, обрані для дослідження зразки УФ мембран відрізняються розміром пор, гідрофільністю, формою мембрани і типом організації процесу фільтрування.

### Методика проведення експерименту

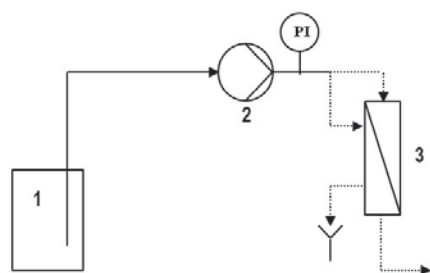
На рис. 1 і 2 представлено схематичні зображення експериментальних установок для дослідження УФ мембран трубчастого та плівкового типу, відповідно. Розрахункова продуктивність лабораторної установки залежно від типу досліджуваної мембрани

становила: для поволоконних УФ мембран – 0,120 дм<sup>3</sup>/год; для трубчатих УФ мембран – 0,102 дм<sup>3</sup>/год; для плівкової УФ мембрани – 0,025 дм<sup>3</sup>/год.

Лабораторна установка працювала в режимі змінної продуктивності ( $W_F$ ), яка вимірювалася кожні 10 хв. протягом 1 хв. мануально з використанням мірного циліндра.

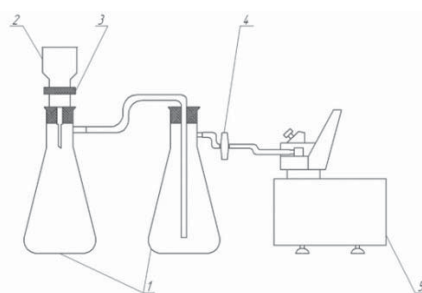
У відповідності до схеми, представленої на рис. 1, вихідна вода з ємності 1 подавалася насосом 2 у фільтрувальний модуль. Модуль складався з мембранотримача 3 з розташованими усередині нього УФ волокнами або трубками. Конструкція мембранотримача забезпечувала фільтрування у двох напрямках: «зсередини на зовні» та «ззовні в середину». Характеристики мембран трубчатого та поволоконного типу представлені в таблиці 3.

Отриманий фільтрат аналізувався за наступними показниками якості води: мутність [5], ПО [6], кольоровість та адсорбція UV 254[7].



1 – ємність вихідної води; 2 – насос Millipore WP6122050; 3 – мембранотримач; PI – манометр.

Рис. 1 Схематичне зображення експериментальної установки для дослідження мембран трубчатого типу



1 – колба Бунзена; 2 – воронка Бюхнера; 3 – фільтр Шотта; 4 – поглинаючий вологу фільтр; 5 – насос Millipore WP6122050.

Рис. 2. Схематичне зображення експериментальної установки для дослідження мембран плівкового типу

Для кожного типу досліджуваних УФ мембран (за винятком плівкової мембрани, що втратила питому продуктивність після першого фільтроциклу) було проведено 5 фільтроциклів (тривалість одного фільтроциклу становила 40 хв.). Після кожного фільтроциклу проводились BW тривалістю 60 с. та FF тривалістю 60 с. У випадку, коли BW та FF не призводили до відновлення продуктивності мембрани, ініціювалася СЕВ.

На першому етапі виконувалась лужна СЕВ (NaOH, концентрація  $C=1$  г/дм<sup>3</sup>), далі – кислотна (HCl,  $C=2$  г/дм<sup>3</sup>). УФ мембрана по черзі протягом 10 хв. замочувалася у розчині луку, далі промивалася дистильованою водою до нейтрального рН і замочувалася у розчині кислоти. Після завершення регенерації проводилося повторне вимірювання продуктивності мембрани за допомогою мірного циліндру.

Аналіз фільтрату та регенерація плівкової УФ мембрани (рис. 2) проводилися таким же чином, як і для мембран трубчатого та поволоконного типу.

Гель-хроматографічне розділення проводили на хроматографічній системі Waters, яка складалася з таких основних елементів: ВЕЖХ насос, спектрофотометричний УФ-детектор Waters 486 та рефрактометричний детектор Waters 2414.

### Критерії порівняння та оцінки ефективності

При проведенні дослідження для порівняння мембран було обрано наступні критерії:

- критерії порівняння: зміна працездатності мембрани; ефективність затримання ГР;
- критерії оцінки ефективності затримання ГР: ступінь зниження ПО ( $\alpha$ ), ступінь зниження кольоровості ( $\beta$ ), ступінь зниження UV 254 ( $\gamma$ );

Адсорбцію UV 254 було обрано як характеристику вмісту природних органічних речовин у вихідній воді у доповнення до прийнятих у технології водоочищення нашої країни

параметрів ПО і кольоровості, оскільки загально визнана кореляція між параметром UV 254 і розчиненим органічним вуглецем, основною складовою якого є ГР [8];

- критерії оцінки працездатності мембрани: зміна питомої продуктивності ( $W_F$ ).

### Формули, використані для розрахунків

Ступінь зниження ПО ( $\alpha$ ), кольоровості ( $\beta$ ) та UV 254 ( $\gamma$ ) розраховувалися за наступними формулами:

$$\alpha = \left( \frac{ПО_{вих} - ПО_{оч}}{ПО_{вих}} \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

де  $ПО_{вих}$ ,  $ПО_{оч}$  – значення параметру перманганатної окиснюваності вихідної та очищеної води,  $МГО_2/дм^3$ .

$$\beta = \left( \frac{Ц_{вих} - Ц_{оч}}{Ц_{вих}} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

де  $Ц_{вих}$ ,  $Ц_{оч}$  – значення параметру кольоровості вихідної та очищеної води, градуси.

$$\gamma = \left( \frac{UV254_{вих} - UV254_{оч}}{UV254_{вих}} \right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

де  $UV254_{вих}$ ,  $UV254_{оч}$  – значення параметру UV254 вихідної та очищеної води,  $см^{-1}$ .

Об'ємний потік ( $W_F$ ) розраховувався за наступною формулою:

$$W_F = \frac{Q_p}{F}, P = 1 атм = 0,1 МПа; T = 25^0 C \quad (4)$$

де  $Q_p$  – витрата фільтрату,  $м^3/год$ ;  $F$  – площа мембрани,  $м^2$ ;  $P$  – робочий тиск, бар.

### Результати і обговорення

#### Визначення ступеня затримання ГР в залежності від виду УФ мембрани.

На першому етапі дослідження було визначено вплив виду УФ мембрани на ефективність очищення води р. Дніпро. Порівняння ефективності очищення води за показниками мутність, ступінь зниження ПО ( $\alpha$ ), кольоровості ( $\beta$ ) і адсорбції UV 254 ( $\gamma$ ) досліджуваними УФ мембранами відображено на рис. 3.

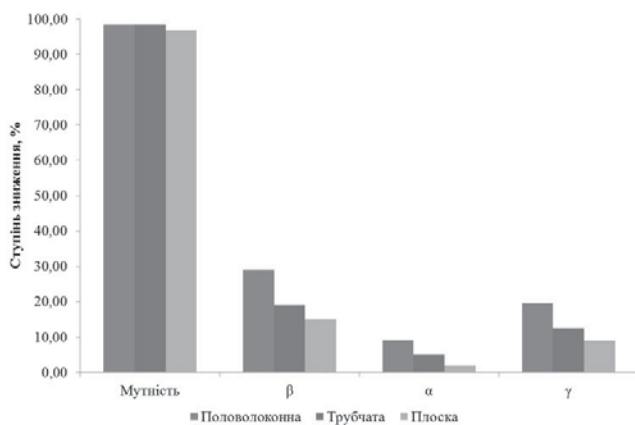


Рис. 3. Порівняння ефективності очищення води р. Дніпро різними видами УФ мембран.

З даних, представлених на рис. 3, очевидно, що усі досліджені УФ мембрани виявили високу затримуючу здатність відносно параметру мутність, що становила 98 – 99 %, і, в той же час, низьку - по відношенню до ГР. З ряду досліджених найбільшу ефективність затримання ГР виявила половолоконна УФ мембрана. Для неї ступінь зниження

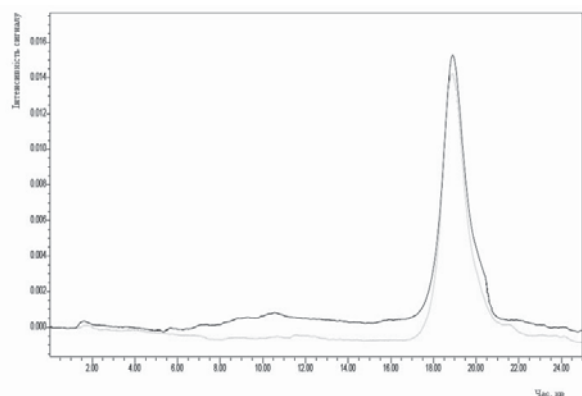
вмісту ГР склав 29 %, 9 % та 20 % за параметрами  $\beta$ ,  $\alpha$  та  $\gamma$ , відповідно. Найменшу ефективність затримання ГР виявила плівкова УФ мембрана.

Для визначення причин низької ефективності затримання ГР ультрафільтраційними мембранами було проведено аналіз МВР гумінових речовин вихідної води та УФ пермеату. Отримані хроматографи (див. рис. 4) являють собою моноmodalні піки, що в цілому характерні для ПОР. Аналіз отриманих хроматограм показує, що ГР в порівнюваних пробах несуттєво відрізняються за фракційним складом та середньомолекулярною масою. Співставлення даних для двох хроматограм показує, що концентрація речовин, здатних

поглинати UV 254 в УФ пермеаті, на 10 – 15 % менша, ніж у вихідній воді р. Дніпро, що співвідноситься з експериментальними даними, представленими на рис. 3.

Результати інтегрування хроматограм представлено на рис. 5 та в таблиці 4.

Дані, представлені на рис. 4 і 5 та в таблиці 4, підтверджують відомості щодо невисокої ефективності видалення ГР ультрафільтраційними мембранами, що, очевидно, пов'язано з невідповідністю розміру пор УФ мембрани та присутніх у воді ГР, а саме, розмір молекул превалюючої фракції ГР в воді р. Дніпро (3 – 4,5 кДа) суттєво менший за поріг молекулярного відсічення досліджуваних УФ мембран (20 кДа). З рис. 5 також очевидно, що незначна зміна концентрації ГР в УФ пермеаті переважно обумовлена фракціями з молекулярною масою 4500 – 10000 та 3000 – 4500 Да.



— вода р. Дніпро; — УФ пермеат.

Рис. 4. Гель хроматограми води р. Дніпро та УФ пермеату для поволоконної мембрани

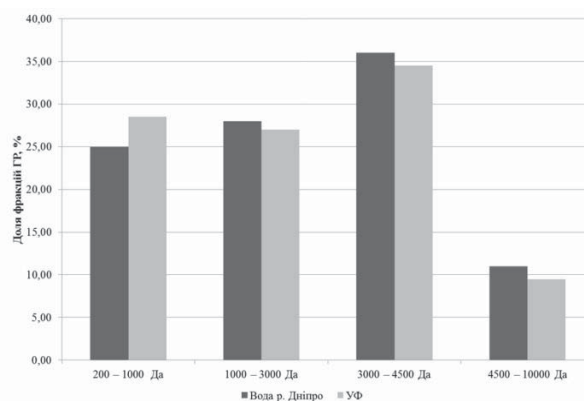


Рис. 5. Молекулярно-ваговий розподіл ГР в воді р. Дніпро та УФ пермеаті поволоконної мембрани

Таблиця 4. Порівняння молекулярно-вагових характеристик води р. Дніпро та УФ пермеату, отриманого за допомогою поволоконної мембрани

Опис зразка	Mw, Да	MwHi, Да	MwLo, Да	I, AU
Вода р. Дніпро після стадії грубого механічного очищення на ТЕЦ-5 (м. Київ)	3600	8230	709	0,015
УФ пермеат	3480	8024	708	0,014

#### Визначення фільтруючої здатності мембран до отруєння та ефективності відновлення їх властивостей.

На протязі фільтроциклу на поверхні УФ мембрани поступово накопичуються дрібнодисперсні часточки, речовини органічної і неорганічної природи, що утворюють, так званий, «фільтрувальний піріг».

На рис. 6 (а - с) представлено макрофотографії відпрацьованих УФ мембран.

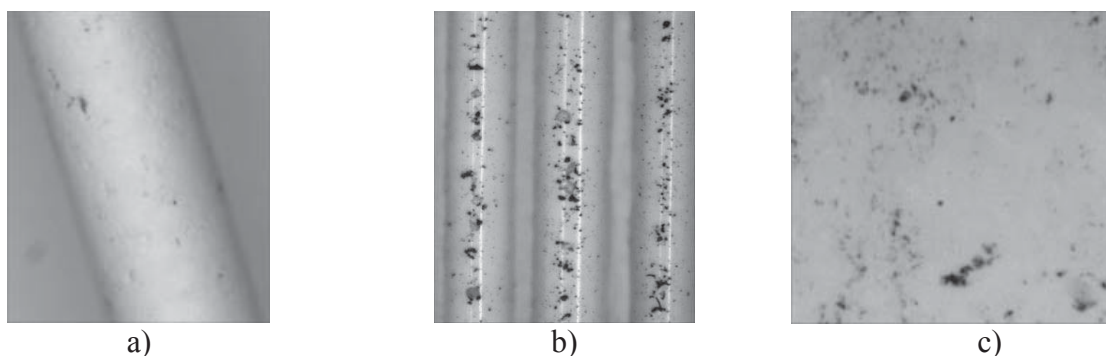


Рис. 6. Макрофотографії відпрацьованих УФ мембран, збільшення 1:100: а – поволоконна (5 фільтроциклів), б – трубчатая (5 фільтроциклів), с – плівкова (1 фільтроцикл).

На рис. 7 відображено залежність питомої продуктивності ( $W_F$ ) УФ мембран від часу експлуатації. Величина  $W_F$  розраховувалася за формулою 4.

З даних, представлених на рис. 7, очевидно, що першою втратила продуктивність плівкова УФ мембрана. За перші 10 хв. фільтроциклу спостерігалось зменшення питомої продуктивності мембрани до  $2 \text{ дм}^3/\text{год}\cdot\text{м}^2$ . Проведені BW і СЕВ не дозволили відновити продуктивність мембрани до початкового значення. Така швидка втрата фільтрувальних властивостей плівковою мембраною пояснюється високою адсорбційною активністю ГР, зокрема їх гідрофільної фракції, по відношенню до ацетату целюлози – матеріалу, з якого виготовлено мембрану [3]. Розмір пор плівкової мембрани складає  $0,05 \text{ мкм}$ , що також сприяє адсорбції поліютантів у середині пор.

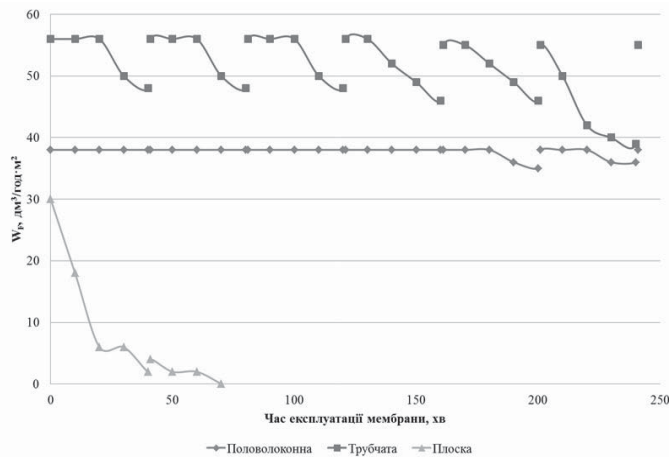


Рис. 7. Зміна питомої продуктивності досліджуваних зразків УФ мембран від часу експлуатації.

Для трубочатої УФ мембрани з першого фільтроциклу спостерігається падіння питомої продуктивності від  $56$  до  $48 \text{ дм}^3/\text{год}\cdot\text{м}^2$ , проте BW призводить до відновлення продуктивності мембрани протягом перших 5 фільтроциклів, надалі для відновлення продуктивності мембрани потребувалося виконання СЕВ, що дозволило відновити продуктивність

до початкового значення  $56 \text{ дм}^3/\text{год}\cdot\text{м}^2$ .

Аналіз даних, представлених на рис. 3, 6 і 7, показав, що найбільш ефективною в процесі затримання ГР виявилася половолоконна мембрана з типом організації процесу фільтрування «ззовні в середину», питома продуктивність якої на протязі 5 фільтроциклів залишалася незмінною. За такого типу організації процесу фільтрування утворений на поверхні шар поліютанту легко видаляється під час зворотної промивки. Суттєва втрата питомої продуктивності трубочатою мембраною, порівняно з половолоконною, обумовлена, в першу чергу, різним типом організації процесу фільтрування для даних мембран. Для трубочатої мембрани організація процесу фільтрування відбувається «зсередини на зовні», що призводить до поступового накопичення поліютантів в обмеженому внутрішньому об'ємі каналів трубки (підтверджується фотографічними зображеннями на рис. 6 (а, б)). З представлених зображень видно, що фільтрувальний «пиріг» на поверхні половолоконної мембрани, утворений протягом фільтроциклу, значно менший за аналогічний на поверхні трубочатої мембрани. При зворотній промивці трубочатої мембрани забезпечується ламінарний потік води по внутрішній поверхні каналів трубки, що не дозволяє достатньо ефективно видалити накопичений на поверхні мембрани шар поліютантів.

На рис. 8 (а - с) представлено фотографічні зображення УФ мембран, що були оброблені розчином лугу та кислоти для відновлення фільтрувальних властивостей.

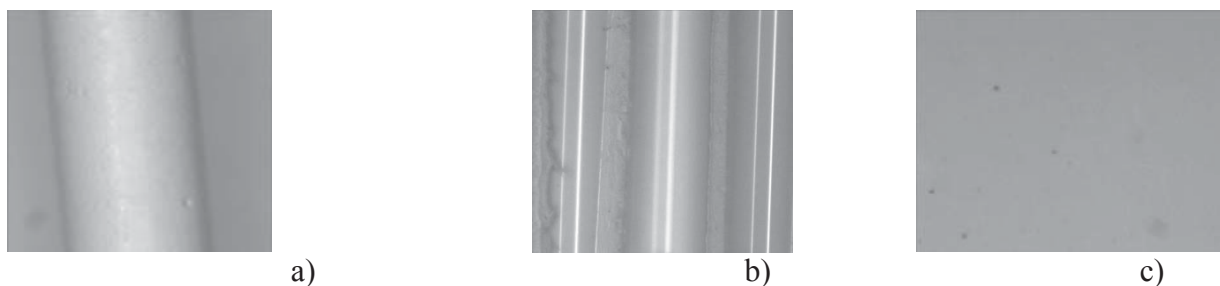


Рис. 8. Макрофотографія УФ мембран після регенерації, збільшення 1:100: а – половолоконна, б – трубочата, с – плівкова.

З представлених на рис. 8 (а - с) макрофотографій видно, що на поверхні половолоконної та трубчатої мембран після хімічної регенерації не лишилось слідів фільтрувального «пирога». У той же час, на поверхні плівкової мембрани після регенерації залишилися часточки поліюгантів, а сама мембрана змінила колір з білого на світло-жовтий, що обумовлено схильністю до омилення ацетату целюлози.

### **Висновки**

Аналіз результатів дослідження дозволив сформулювати наступні вимоги до УФ мембран, що можуть бути використані для фільтрування природних поверхневих вод, а саме:

- низька адсорбційна здатність поверхні УФ мембрани відносно ГР, що спостерігається для УФ мембран з кутом змочування поверхні мембрани, який складає 40 – 50 градусів;
- розмір пор менший за розмір молекул ГР, що мають бути затримані, а саме 0,02 – 0,03 мкм, оптимальний поріг молекулярного відсічення УФ мембрани - 10 – 30 кДа;
- термічна та хімічна стійкість і механічна міцність, що забезпечує можливість застосування високоефективних засобів при відновленні фільтруючої здатності УФ мембран в ході їх регенерації.

Проведені дослідження показали, що половолоконна УФ мембрана виготовлена з Н-PVDF з кутом змочування 43 градуси, розміром пор 0,03 мкм, порогом молекулярного відсічення 20 кДа та організацією процесу фільтрування «ззовні в середину» в найбільшій мірі відповідає сформульованим вимогам та найменше схильна до забруднення під час процесу фільтрування, оскільки не втрачає своєї продуктивності та найкраще регенеруються серед досліджених мембран. Для неї ступінь зниження вмісту ГР склав 29 %, 20 % та 9 % за параметрами  $\beta$ ,  $\gamma$  та  $\alpha$ , відповідно.

Використання мембран з запропонованими вимогами дозволить зменшити або запобігти незворотному забрудненню поверхні УФ мембрани під час очищення природних поверхневих вод з високим вмістом органічних речовин.

## **СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН В ПРОЦЕССАХ УДАЛЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДЫ Р. ДНЕПР**

**Е.М. Светлейшая, Т.Е. Митченко**

Национальный технический университет Украины «КПИ», Украина  
[esvetleishaya@gmail.com](mailto:esvetleishaya@gmail.com)

*Для поверхностных вод характерно высокое содержание взвешенных и органических веществ природного происхождения, микроорганизмов и водорослей. Присутствующие в речной воде природные органические вещества могут приводить к существенному загрязнению поверхности ультрафильтрационных мембран и даже вызвать ее необратимое отравление. В данной публикации представлены результаты исследования влияния свойств и типа ультрафильтрационных мембран на степень задержания ими природных органических веществ, а именно, гуминовых веществ, которая контролировалась по изменению параметров перманганатной окисляемости, цветности и адсорбции UV 254. В работе также представлены результаты исследования молекулярно-вещного распределения гуминовых веществ в исходной речной воде и ультрафильтрационном пермеате. Для проведения исследования были выбраны ультрафильтрационные мембраны трех типов, а именно, половолоконного, трубчатого и пленочного. Кроме того, проведено исследование влияния типа и свойств мембраны на ее склонность к необратимому загрязнению. Полученные результаты показали, что наименьшую склонность к необратимому загрязнению имеют половолоконные и трубчатые мембраны с определенной гидрофильностью. Пленочные мембраны с высокой гидрофильностью поверхности более всего склонны к необратимому загрязнению.*

*Ключевые слова: ультрафильтрация, гуминовые вещества, полволоконные мембраны, трубчатые мембраны, пленочные мембраны.*

## **COMPARATIVE STUDY OF THE EFFECTIVENESS OF HUMIC COMPOUNDS REMOVAL FROM RIVER DNIEPER WATER BY DIFFERENT TYPES OF ULTRAFILTRATION MEMBRANES**

**O.Svietlieisha, T. Mitchenko**

National Technical University of Ukraine “KPI”, Kiev, Ukraine

[esvetleishaya@gmail.com](mailto:esvetleishaya@gmail.com)

*High natural organic matter, suspended solids microorganisms and algae content are typical for surface water. Natural organic matter content in river water can lead to a substantial surface fouling of ultrafiltration membranes and cause its irreversible contamination. This publication presents investigation on influence of properties and type of membrane on efficiency of natural organic matter removal and membrane fouling. Natural organic matter removal efficiency was controlled by following parameters: permanganate oxidation, color and adsorption UV 254. This paper also presents results of a study of the molecular weight distribution of humic substances in the feed river water and ultrafiltration permeate. For the study were selected ultrafiltration membranes of three different types, namely hollow fiber, tubular and thin film. The results showed that the lowest tendency to irreversible contamination have hollow fiber and tubular membranes with specific surface hydrophilicity. However, flat membrane with high hydrophilicity has the highest inclination to irreversible contamination.*

*Key words: ultrafiltration, humic substances, hollow fiber membranes, tubular membranes, flat sheet membranes.*

### **Список літератури**

1. Tian J.-Y. Correlation of relevant membrane foulants with UF membrane fouling in different waters / J.-Y. Tian, M. Ernst, F. Cui, M. Jekel // *Water Research*. — 2013. — V. 47 — P. 1218—1228.
2. Zularisam A. W. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review / A. W. Zularisam, A. F. Ismail, R. Salim // *Desalination*. — 2006. — № 194. — С. 211—231.
3. *Светлейшая Е.М., Митченко Т.Е., Стендер П.В.* //Сборник научных трудов, Тематический выпуск «Химия. Химическая технология и экология». – Вестник НТУУ ХПИ 13’2010. – С. 103 – 111.
4. Клименко Н. А. Сезонные колебания содержания различных форм органического углерода в Днепровской воде и их изменение в процессах водоподготовки / Н. А. Клименко [и др.] // *Химия и технология воды*. - 2012. - Т. 34. - № 2. - С. 195-205.
5. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности: ГОСТ 3351—74.
6. Унифицированные методы анализа вод: справочник / [под ред. д.х.н., Ю. Ю. Лурье]. — М. : Химия, 1973. — 376 с.
7. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater / [edited by Eugene W. Rice, Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton, Lenore S. Clesceri] —APHA, AWWA, WEF, 2012. — 1496 p.
8. Howe K. J. Coagulation pretreatment for membrane filtration / K. J. Howe, M. M. Clark. — AWWA Research Foundation, 2002. — 264 p.