

УДК 544.774.4

## АГРЕГАТООБРАЗОВАНИЕ И МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ МИКРОЧАСТИЦ ПОЛИЭТИЛЕНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. М. С. Филинкова<sup>1, \*</sup>, Ю. А. Бахтеева<sup>1</sup>, И. В. Медведева<sup>1,2</sup>,  
И. В. Бызов<sup>1</sup>, А. С. Минин<sup>1</sup>, И. А. Курмачев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия*

<sup>2</sup> *Уральский государственный горный университет,  
ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144 Россия*

*\*e-mail: filinkova-ms@yandex.ru*

Поступила в редакцию 17.06.2024 г.

После доработки 12.08.2024 г.

Принята к публикации 12.08.2024 г.

Для определения количества и состава искусственных полимерных микрочастиц в водоемах требуется подготовка репрезентативных проб воды. В работе изучается новый метод магнитной сепарации для извлечения из воды микрочастиц полиэтилена (10–200  $\mu\text{m}$ ) при их агрегации с композитными магнитными наночастицами. Синтезированы и аттестованы наночастицы с ядром из магнетита и с оболочкой из диоксида кремния с присоединенными на поверхности аминогруппами ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ,  $d_{\text{гидр}} = 200$  нм). Эти наночастицы за счет электростатического взаимодействия могут формировать агрегаты с частицами полиэтилена и отделяться от воды под действием неоднородного магнитного поля.

Изучено влияние добавок солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) и поверхностно-активного вещества – додецилсульфата натрия (ДСН) на условия сепарации микрочастиц полиэтилена от воды. Показано, что при добавлении магнитных частиц в концентрации  $c = 0,01$  г/л к водным суспензиям микрочастиц полиэтилена, содержащим соли  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в концентрации 10 мМ и  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ, эффективность их сепарации после предварительной выдержки суспензии в течение 30 минут и длительности магнитной седиментации 15 минут составляет не менее 98%. При увеличении концентрации солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  до 100 мМ, а также в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эффективность магнитной седиментации снижается. В присутствии  $\text{CaCl}_2$  и ДСН эффективность магнитной седиментации составляет не менее 98% при изученных концентрациях солей. Из модельных растворов речной и морской воды извлечение не менее 80% микрочастиц полиэтилена происходит в течение 5 минут в режиме магнитной фильтрации.

*Ключевые слова:* магнитные наночастицы (МНЧ); микрочастицы полиэтилена (МПЭ); водные суспензии; градиент магнитного поля; гетероагрегация; магнитная сепарация

# AGGREGATE FORMATION AND MAGNETIC SEPARATION OF POLYETHYLENE MICROPARTICLES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

© 2024 г. M. S. Filinkova, Iu. A. Bakhteeva, I. V. Medvedeva,  
I. V. Byzov, A. S. Minin, I. A. Kurmachev

Plastic pollution is an emerging concern worldwide. To determine the amount and composition of contaminating polymer microparticles, the preparation of representative water samples is required. A new method of magnetic separation of polyethylene microparticles (MPE, 10–200  $\mu\text{m}$ ) by aggregation with magnetic nanoparticles has been studied. Composite magnetic nanoparticles with a magnetite core and a silica shell functionalized with amino groups ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ,  $d_{\text{hydr}} = 200$  nm) have been synthesized. These nanoparticles can form aggregates with MPEs due to electrostatic interactions. The heteroaggregates can be removed from water using a gradient magnetic field.

The influence of solved salts ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) and surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) on the separation conditions of polyethylene microparticles from aqueous suspensions was studied. The efficiency of MPE magnetic separation from aqueous suspensions with salts  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $c = 10$  mM),  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 10$  and  $100$  mM) and SDS ( $c = 3$  mM) was at least 98% for a concentration of magnetic particles of  $c = 0.01$  g/L, the preliminary exposure for 30 minutes and the magnetic sedimentation duration for 15 minutes. As the concentration of  $\text{NaCl}$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  increased up to 100 mM or in the presence of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , the efficiency of MPE magnetic separation decreased. The separation efficiency of MPE by the magnetic filtration was at least 80% from a model solution of river and sea water within 5 minutes.

*Keywords:* magnetic nanoparticles (FNP); microparticles polyethylene (MPE); water suspensions; magnetic field gradient; heteroaggregation; magnetic separation

## ВВЕДЕНИЕ

Для контроля распространения и накопления микропластиков в природных водоемах необходимо извлечение этих частиц из водных сред для количественного и качественного определения. Традиционные методы с использованием сеток не позволяют отбирать частицы с размерами менее 100 мкм, поэтому огромное количество более мелких частиц не попадают в пробы тестируемой воды, что затрудняет получение достоверной информации о содержании пластика в природных водоемах [1–4]. В стадии разработки находятся такие методы извлечения микропластика как коагуляция/флокуляция, ультрафильтрация, обратный осмос, центрифугирование [5–7]. Недостатком большинства этих методов является значительный объем добавляемых реагентов, способных извлекать мелкие частицы из очищаемой воды [8, 9]. Современные подходы в рамках «зеленых» экологических технологий не приветствуют использование значительных количеств химических добавок (коагулянтов, флокулянтов и т. п.), поскольку они приводят к вторичному загрязнению окружающей среды.

Перспективными подходами для отделения частиц микропластика от воды являются методы магнитной сепарации, которые позволяют значительно расширить диапазон размеров улавливаемых частиц – от микро- до наноразмерных [10–15]. В этом случае для реализации магнитной сепарации к целевым немагнитным частицам за счет электростатического притяжения присоединяются магнитные наночастицы [16, 17], и образовавшиеся гетероагрегаты движутся в градиентном магнитном поле, таким образом, отделяясь от водной среды. Процесс магнитной сепарации может проводиться в устройствах с низкими ( $<100$  Т/м) и высокими ( $>100$  Т/м) градиентами магнитного поля [18]. Градиентное магнитное поле создается постоянными магнитами или электромагнитами, расположенными в различных пространственных конфигурациях. В тех случаях, когда магнитные силы сонаправлены с силой гравитации, происходит осаждение частиц – магнитная седиментация [19–21]. В устройствах высокоградиентной

магнитной сепарации магнитные поля являются результатом полей рассеяния от намагниченных внешним полем мелких элементов из магнитомягкой стали. В таких устройствах вода, содержащая дисперсные частицы, пропускается через область высоких градиентов магнитного поля в режиме магнитной фильтрации [22, 23].

Проведенные нами ранее исследования показали [24–26], что эффективность магнитной сепарации зависит от совокупности различных факторов, влияющих на процесс гетероагрегации, в частности, от химического состава, размеров и соотношения концентраций целевых и магнитных частиц, pH и состава водной среды. При изучении поведения микропластиков в природных водоемах, необходимо учитывать влияние примесей, содержащихся в чистых и загрязненных природных водах, которые могут оказывать влияние на поверхностные свойства частиц пластика и, как следствие, на их агрегационное поведение [27]. Присутствующие в чистых водоемах ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , природные органические вещества способствуют гомо- и гетероагрегации микро- и наночастиц пластика [28–32]. Наряду с естественными компонентами природных вод в них могут попадать загрязняющие вещества из бытовых и промышленных стоков, например, фосфаты, которые также могут изменять поверхностные свойства частиц пластиков [33]. Присутствие в воде додецилсульфата натрия (ДСН), одного из самых распространенных анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [34], используемого в промышленности, может приводить к изменению условий агрегации частиц пластиков и, как следствие, влиять на эффективность их отделения от водного раствора.

В последние годы начаты активные исследования магнитной сепарации для извлечения из воды микропластиков [11, 12, 35–37]. В этих работах изучалось отделение микропластика с добавленными магнитными частицами без уточнения влияния природных ионов и органических веществ на процессы агрегатообразования и эффективность магнитной сепарации. В работе [26] нами была показана возможность удаления микрочастиц полиэтилена и полиэтилентерефталата методом магнитной

сепарации из чистой воды с предварительным добавлением наночастиц Fe-C-NH<sub>2</sub> и ПАВ. В [38] исследовано удаление микрочастиц полиэтилентерефталата из чистой воды, водного раствора NaCl ( $c = 600$  мМ) и двух водных растворов, моделирующих речную и морскую воду, с помощью магнитных наночастиц на основе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с покрытиями из желатина, хитозана и кремнезема с присоединенными аминогруппами.

В данной работе, которая является продолжением проведенных ранее исследований, изучено более подробно влияние природных солей NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> в концентрациях 10 и 100 мМ, а также загрязняющей примеси – додецилсульфат натрия (ПАВ), в концентрациях 0,3 и 3 мМ на особенности агрегатообразования и магнитной сепарации микрочастиц полиэтилена (МПЭ). Предполагалось, что катионы этих солей могут оказывать влияние на агрегативные свойства частиц МПЭ в водных средах, а анионы – на агрегационную способность МНЧ, что может изменять эффективность магнитной сепарации частиц микропластика от воды. В качестве магнитных агентов были выбраны наночастицы магнетита, покрытые оксидом кремния с присоединенными аминогруппами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (МНЧ). Такие покрытия выбирались из условия создания на поверхности МНЧ положительного электрического заряда, противоположного отрицательному заряду частиц пластика, обеспечивая тем самым эффективную гетероагрегацию.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микрочастицы полиэтилена были получены путем дробления коммерческой полиэтиленовой пленки в шаровой мельнице при температуре жидкого азота в течение 6 часов.

Магнитные наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (МНЧ) были получены методом химического осаждения магнетита с последующей функционализацией поверхности. Синтез магнетита проводили путем добавления к растворам соли Мора (FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, ЧДА) и нитрата железа (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, ОСЧ) раствора аммиака NH<sub>4</sub>OH при pH = 10. Полученные частицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> осаждали в вертикальном магнитном поле и промывали дистиллированной водой. Модификацию поверхности магнетита проводили в два этапа. Частицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> диспергировали с помощью ультразвукового

генератора в смеси этанол/вода (4/1) в присутствии раствора аммиака (объемная доля 1%) в течение 5 минут. Затем к суспензии добавляли тетраэтоксисилан и диспергировали еще в течение 1 часа. После этого суспензию выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре для протекания реакции, после чего проводили фильтрацию. Полученные частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  промывали этанолом и снова диспергировали в спирте в массовом соотношении наночастицы/этанол = 2/1. Для модификации поверхности к суспензии  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  добавляли 3-аминопропилтриэтоксисилан [39]. Через 24 часа синтезированные частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  промывали этанолом и водой и проводили отстаивание в постоянном магнитном поле.

Химический состав МПЭ и МНЧ был установлен методом ИК-спектроскопии. Микрофотографии частиц получены с использованием микроскопов Philips CM30 и Inspect F (FEI). Гидродинамический размер и дзета-потенциал МНЧ в водных растворах определяли методом динамического рассеивания света с помощью лазерного анализатора частиц Nano ZS, Malvern. Использовался луч He-Ne-лазера с длиной волны  $\lambda = 633$  нм, работающий в режиме обратного рассеяния под углом  $173^\circ$ .

При моделировании загрязненных ПАВ водных суспензий МПЭ с содержанием твердой фазы  $c_0 = 0,1$  г/л сначала к дистиллированной воде добавляли додецилсульфат натрия  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$  (ДСН) в концентрации 0,3 мМ или 3 мМ. Затем к раствору ДСН добавляли частицы МПЭ и полученные суспензии диспергировали с помощью ультразвукового генератора в течение 1 минуты. В суспензии добавляли соль (далее природные соли – ПС)  $\text{NaCl}$  (ХЧ),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ЧДА),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ЧДА) или  $\text{CaCl}_2$  (ХЧ) в концентрации 10 или 100 мМ. Для водных растворов, моделирующих по составу речную (раствор 1) и морскую (раствор 2) воду, готовились смешанные суспензии, состав которых указан в Табл. 1. Добавка ДСН составляла 3 мМ. После смешивания проводилось ультразвуковое диспергирование суспензий МПЭ/ДСН/ПС в течение 10 секунд.

Для проведения магнитной сепарации к суспензиям МПЭ/ДСН/ПС добавляли МНЧ в заданной концентрации  $c$ . Значение рН суспензий регулировали добавлением раствора соляной кислоты HCl. Затем смешанные суспензии МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС выдерживали без магнитного поля в течение времени  $t$  (время предварительной выдержки) для протекания процесса гетероагрегации.

Изучение изменения остаточной концентрации МПЭ в водной среде проводили путем гравитационного отстаивания и с применением методов магнитной сепарации (Табл. 1). Для отстаивания суспензии МПЭ/ДСН или МПЭ/ДСН/ПС помещали в кюветы с высотой слоя жидкости 3 см. Отбор проб проводился с высоты 2,5 см.

Магнитную сепарацию проводили в режимах седиментации и фильтрации. Для проведения магнитной седиментации суспензии МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС помещали в кюветы с высотой слоя жидкости 3 см, которые были установлены поверх магнитной системы. Магнитная система, состоящая из плоских постоянных магнитов  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , чередующихся со вставками из магнитомягкой стали, генерировала неоднородное магнитное поле с характеристиками:  $B_{\text{max}} = 0,44 \text{ Т}$ ,  $\text{grad}B_{\text{max}} = 0,16 \text{ Т/м}$ . Отбор проб воды проводился на высоте 2,5 см.

Магнитная фильтрация проводилась в магнитном фильтре, в котором вода протекала через цилиндр (диаметр 20 мм), наполненный волокнами из стальной проволоки, намагничиваемыми извне постоянным кольцевым магнитом из NdFeB, создающим внутри фильтра постоянное магнитное поле с  $B_{\text{max}} = 1,2 \text{ Т}$ , и  $\text{grad}B_{\text{max}} = 2\text{--}4 \cdot 10^3 \text{ Т/м}$  на краях проволок (по оценкам из других исследований магнитной фильтрации [18]).

Параметры экспериментов по сепарации МПЭ представлены в Табл. 1.

Проводился мониторинг изменения остаточной концентрации МПЭ в воде от времени сепарации  $\tau$ . Концентрации МПЭ в отобранных пробах воды определялась



методом УФ-спектрофотометрии с использованием прибора СФ-102. Спектры поглощения снимали в диапазоне длин волн 190–1100 нм в полистироловой кювете ( $12,5 \times 12,5 \times 45$  мм<sup>3</sup>).

Значения эффективности сепарации (ЭС) определялись по формуле:

$ЭС = (c_0 - c) / c_0 \cdot 100\%$ , где  $c_0$  – начальная концентрация МПЭ в воде,  $c$  – концентрация МПЭ в пробе воды, взятой через промежуток времени  $t$  с начала процесса.

Микрофотографии суспензий получены с использованием оптического микроскопа Olympus IX 71 (Камера: UCMOS03100KPA).

Таблица 1. Параметры экспериментов по сепарации МПЭ из водных растворов

Номер	Состав суспензии	Концентрация, (с, г/л)		Время предварительной выдержки, (t, мин)	Градиент магнитного поля, (gradB, Т/м)	Время сепарации (τ, мин)
		МНЧ	МПЭ			
1	МПЭ/ДСН	–	0,1	–	–	30, 60, 120, 180
2	МПЭ/ДСН/ПС	–	0,1	–	–	30, 60, 120, 180
3	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ПС	0,005; 0,01; 0,05	0,1	30	0,16	30
4	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ПС	0,005	0,1	30, 180, 4200	0,16	30
5	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ПС	0,01	0,1	30	0,16	5, 15
6	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ раствор 1*	0; 0,01	0,1; 0,05; 0,01	30, 180	0,16	30
7	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ раствор 2*	0; 0,01	0,1; 0,05; 0,01	30, 180	0,16	30
8	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ раствор 1*	0,01	0,1	30	0,16; $2-4 \cdot 10^3$	5, 15, 30
9	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ раствор 2*	0,01	0,1	30	0,16; $2-4 \cdot 10^3$	5, 15, 30

\*Раствор 1 – 0,046 г/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,040 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,034 г/л  $\text{CaCl}_2$ .

\*\*Раствор 2 – 15,8 г/л  $\text{NaCl}$ , 0,046 г/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,694 г/л  $\text{CaCl}_2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры ПЭ после измельчения в шаровой мельнице представлены на рис. 1а. Спектры соответствуют структурному составу полиэтилена. Характерные полосы пропускания соответствуют валентным ( $2925$  и  $2848 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационным ( $1470$  и  $715 \text{ см}^{-1}$ ) колебаниям С-Н в группах  $\text{CH}_2$ .

В ИК-спектре МНЧ полоса при  $590 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связи Fe-O, подтверждает, что основу МНЧ составляет магнетит (рис. 1а). Полосы при  $798$  и  $1090 \text{ см}^{-1}$  соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи Si-O-Si,  $955$  и  $460 \text{ см}^{-1}$  — деформационным колебаниям связей Si-OH и Si-O-Si [40]. Это указывает на формирование оболочки из оксида кремния на поверхности магнетита [41]. Деформационным колебаниям связи N-H соответствует полоса при  $1405 \text{ см}^{-1}$ , валентные колебания связи N-H находятся в области  $3210$ – $3220 \text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $1624$  и  $3415 \text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям молекул адсорбированной и координационно связанной воды.

По данным электронной микроскопии изучаемые частицы ПЭ имеют форму тонких чешуек с размерами  $10$ – $200 \text{ мкм}$  толщиной  $1$ – $2 \text{ мкм}$  (рис. 1б) [26]. В [28] установлено, что дзета-потенциал частиц МПЭ в присутствии ДСН составляет  $52 \pm 5 \text{ мВ}$ . Из данных электронной микроскопии установлено, что наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{NH}_2$  имеют размер  $20$ – $30 \text{ нм}$  с ядром  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $10$ – $15 \text{ нм}$  и оболочкой оксида кремния  $5$ – $10 \text{ нм}$  (рис. 1в). Гидродинамический диаметр МНЧ в водной суспензии составляет  $200 \text{ нм}$ , дзета-потенциал  $20 \pm 2 \text{ мВ}$  ( $c(\text{МНЧ}) = 0,025 \text{ г/л}$ ,  $\text{pH} = 6$ ).

**Рис. 1.** ИК-спектры МПЭ и МНЧ (а); СЭМ-изображение МПЭ (б); ПЭМ-изображение МНЧ (в).

На рис. 2 представлена динамика изменения остаточной концентрации МПЭ при гравитационном отстаивании в водных средах различного состава (Эксперименты 1, 2, Табл. 1). Плотность ПЭ составляет 0,9 от плотности дистиллированной воды, поэтому частицы МПЭ в чистой воде не осаждаются, а всплывают на поверхность. Согласно литературным данным в водной среде в присутствии катионов металлов на поверхности частиц микропластика происходит нейтрализация заряда и сжатие двойного электрического слоя, что приводит к уменьшению сил электростатического отталкивания и последующей гомоагрегации [28, 38, 42]. Агрегация частиц может повышать ЭС(МПЭ). Можно было ожидать, что добавление к воде ПАВ, роль которого заключается в усилении сил отталкивания между частицами, то есть в стабилизации суспензии, приведет к уменьшению агрегации и, следовательно, к снижению эффективности сепарации. Однако, как видно из рис. 2, присутствие растворенных солей и ПАВ практически не влияет на динамику остаточной концентрации МПЭ при гравитационной седиментации в водных средах. В водных растворах, содержащих примеси, за первые 2–3 часа не более половины частиц микропластика (по массе) всплывают на поверхность растворов, а оставшиеся частицы очень долго могут дрейфовать в воде. Можно предположить, что при движении частиц микропластика в жидкой среде важную роль играют силы вязкого сопротивления, которые зависят от формы и размеров частиц. Для частиц плоской формы или рыхлых структур, формирующихся при агрегации МПЭ, эти силы велики и препятствуют перемещению частиц. Мелкие частицы ПЭ, не входящие в агрегаты и участвующие в хаотических тепловых движениях, также могут долго оставаться во взвешенном состоянии.

**Рис. 2.** Зависимость эффективности сепарации МПЭ в водных суспензиях МПЭ/ДСН/ПС от времени  $\tau$  при гравитационном отстаивании,  $c(\text{ПС}) = 10$  мМ (а, в),  $c(\text{ПС}) = 100$  мМ (б, г).

Исследования магнитной седиментации МПЭ показали, что на ее эффективность существенное влияние оказывает концентрация добавляемых магнитных наночастиц, а также длительность предварительной выдержки  $t$  суспензии и длительность магнитной седиментации  $\tau$ . На рис. 3, 4, 5 представлены зависимости эффективности магнитной седиментации МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС при изменении этих параметров.

**Рис. 3.** Зависимость эффективности магнитной сепарации МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС от концентрации природных солей,  $c(\text{МНЧ}) = 0,005$  г/л (а), 0,01 г/л (б), 0,05 г/л (в),  $c(\text{ПС}) = 10$  и 100 мМ;  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ. Длительность предварительной выдержки  $t = 30$  минут, длительность магнитной седиментации  $\tau = 15$  минут.

Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации МНЧ эффективность магнитной сепарации МПЭ увеличивается (Эксперимент 3, Табл. 1). При концентрации  $c(\text{МНЧ}) = 0,05$  г/л через 15 мин магнитной седиментации достигается практически полное отделение МПЭ от большинства водных сред за исключением суспензии состава МПЭ/МНЧ/ДСН/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рис. 3в).

На рис. 4 показаны зависимости эффективности магнитной сепарации МПЭ от длительности предварительной выдержки  $t$  при  $c(\text{МНЧ}) = 0,005$  г/л (Эксперимент 4, Табл. 1). Увеличение длительности предварительной выдержки до 4200 минут приводит к

росту ЭС(МПЭ) для всех солей кроме  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . При изученных концентрациях солей наблюдается практически полное удаление МПЭ только в присутствии хлорида кальция. В суспензиях, содержащих соли  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в низкой концентрации (10 мМ), эффективность магнитной седиментации МПЭ выше, чем в суспензии без растворенных солей (рис. 4а). Однако, повышение концентрации этих солей от 10 мМ до 100 мМ (рис. 4б), приводит к снижению эффективности магнитной седиментации по сравнению с суспензией без соли. Эффективность магнитной сепарации МПЭ в водной среде, содержащей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ниже, чем в средах с другими солевыми добавками. Концентрация магнитных частиц 0,005 г/л является недостаточной для эффективного удаления микропластика из водных суспензий, содержащих соли и ПАВ. По нашим данным, минимальная концентрация МНЧ, необходимая для сепарации МПЭ, составляет 0,01 г/л.

**Рис. 4.** Зависимость эффективности магнитной сепарации МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС от длительности предварительной выдержки  $t$ ,  $c(\text{ПС}) = 10$  мМ (а) и 100 мМ (б),  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ,  $c(\text{МНЧ}) = 0,01$  г/л. Длительность магнитной седиментации  $\tau = 15$  минут.

На рис. 5 показаны зависимости эффективности магнитной сепарации МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС от длительности магнитной седиментации  $\tau$  при  $c(\text{МНЧ}) = 0,01$  г/л (Эксперимент 5, Таблица 1). Увеличение  $\tau$  приводит к повышению ЭС(МПЭ) при изученных концентрациях солей (рис. 5). Однако увеличение концентрации солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  до 100 мМ приводит к снижению ЭС(МПЭ) по сравнению с суспензиями без солей. Наиболее эффективно сепарация протекает в присутствии соли  $\text{CaCl}_2$  (ЭС = 98%) и наименее эффективно в присутствии соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ЭС = 30%).

**Рис. 5.** Зависимость эффективности магнитной сепарации МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС от длительности магнитной седиментации  $\tau$ ,  $c(\text{ПС}) = 10 \text{ мМ}$  (а) и  $100 \text{ мМ}$  (б),  $c(\text{ДСН}) = 3 \text{ мМ}$ ,  $c(\text{МНЧ}) = 0,01 \text{ г/л}$ . Длительность предварительной выдержки  $t = 30 \text{ минут}$ .

Полученные закономерности магнитной сепарации МПЭ из водных сред могут быть объяснены зависимостью процессов агрегатобразования от условий их протекания.

На рис. 6 представлены микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/NaCl с разными концентрациями МНЧ  $0,005$  и  $0,05 \text{ г/л}$  без предварительной выдержки (а, г) и после предварительной выдержки в течение  $30 \text{ минут}$  (б, д), соответственно. Повышение концентрации МНЧ приводит к формированию более крупных агрегатов частиц в суспензии и последующему более быстрому их оседанию в магнитном поле. Видно, что остаточная концентрация частиц существенно меньше в суспензии с более высокой концентрации МНЧ (рис.6в, е).

**Рис. 6.** Микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/NaCl при концентрациях МНЧ  $c = 0,005$  и  $0,05 \text{ г/л}$  без предварительной выдержки (а, г), после предварительной выдержки в течение  $t = 30 \text{ мин}$  (б, д) и после магнитной сепарации в течение  $15 \text{ мин}$  (в, е).  $c(\text{NaCl}) = 10 \text{ мМ}$ ,  $c(\text{ДСН}) = 3 \text{ мМ}$ .

Сравнение результатов экспериментов для водных сред с различными солевыми добавками показывает, что при изученных условиях наиболее эффективно магнитная сепарация МПЭ происходит из водных суспензий, содержащих  $\text{CaCl}_2$ . Как показано выше, эффекта увеличения ЭС(МПЭ) в отсутствие магнитных частиц в суспензиях МПЭ/ДСН/ $\text{CaCl}_2$  не наблюдается (рис. 2). В нашей работе в суспензиях, содержащих ДСН

и  $\text{CaCl}_2$ , наблюдалось выпадение осадка. Для выяснения состава этого осадка были получены ИК-спектры высушенного осадка и порошка ДСН, который использовался в работе (рис. 7). Видно, что основные полосы спектра компонентов осадка соответствуют полосам поглощения ДСН. В ИК-спектрах наблюдаются характерные полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей С–Н ( $2852\text{--}2951\text{ см}^{-1}$  и  $1472\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{--OSO}_3\text{--}$  ( $1248$  и  $1080\text{ см}^{-1}$ ) [43, 44]. Известно, что ионы кальция могут взаимодействовать с додецилсульфат-анионами посредством "мостикового" механизма с образованием малорастворимого додецилсульфата кальция [45–48]. На рис. 8 представлены микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ $\text{CaCl}_2$ , которые подтверждают формирование крупных агрегатов частиц в суспензиях. Вероятно, в суспензиях МПЭ/МНЧ/ДСН/ $\text{CaCl}_2$  происходит соосаждение гетероагрегатов МПЭ/МНЧ и додецилсульфата кальция, и эффективность магнитной сепарации существенно повышается.

**Рис. 7.** ИК-спектры сухого осадка, полученного из водной суспензии ДСН/ $\text{CaCl}_2$  и порошка ДСН,  $c(\text{CaCl}_2) = 100\text{ мМ}$ ,  $c(\text{ДСН}) = 3\text{ мМ}$ .

**Рис. 8.** Микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ $\text{CaCl}_2$  без предварительной выдержки (а), после предварительной выдержки в течение  $t = 30$  мин (б) и после магнитной сепарации в течение 15 минут (в).  $c(\text{CaCl}_2) = 10\text{ мМ}$ ,  $c(\text{ДСН}) = 3\text{ мМ}$ ,  $c(\text{МНЧ}) = 0,01\text{ г/л}$ .

Другой выявленной закономерностью магнитной седиментации является снижение эффективности сепарации МПЭ в суспензиях при увеличении содержания ионов натрия от 10 до 100 мМ в присутствии ДСН. На рис. 9 представлены оптические спектры

поглощения, полученные методом УФ-спектрофотометрии, для водных суспензий состава МПЭ/ДСН/NaCl. Суспензии предварительно выдерживали 0, 30 и 300 минут для протекания агрегации, а затем перемешивали перед измерением. При отсутствии NaCl в растворе и при его низкой концентрации (10 мМ) наблюдается снижение величины поглощения суспензии, что указывает на уменьшение количества частиц МПЭ. Можно предположить, что происходит агрегация частиц МПЭ со временем. Однако в суспензии с высокой концентрацией NaCl (100 мМ) величина поглощения суспензии практически не изменяется, что указывает на отсутствие агрегации при этой концентрации соли. Как правило, повышение концентрации соли ведет к сжатию двойного электрического слоя частиц и последующей агрегации. Однако в работе [28] показано, что при концентрации ионов натрия больше 50 мМ в присутствии ДСН происходит уменьшение размера агрегатов частиц полиэтилена. Разрушение агрегатов частиц микропластика приводит к увеличению мелких частиц МПЭ в растворе и, как следствие, ухудшению эффективности магнитной сепарации при высоких концентрациях солей, содержащих ионы натрия.

**Рис. 9.** Оптические спектры поглощения, полученные методом УФ-спектрофотометрии, для водных суспензий состава МПЭ/ДСН/NaCl при концентрации  $c(\text{NaCl}) = 0$  мМ (а), 10 мМ (б), 100 мМ (в). Длительность предварительной агрегации составляла 0 минут (черный), 30 минут (красный), 300 минут (синий),  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ.

Присутствие соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  значительно снижает эффективность магнитной сепарации МПЭ. Более высокая молярная концентрация ионов натрия в водном растворе сульфата, по сравнению с растворами хлорида и дигидрофосфата натрия, может способствовать усилению эффекта деагрегации частиц микропластика. В растворах солей возможно малоэффективное взаимодействие МНЧ с МПЭ. Это связано с тем, что



поверхностный заряд МНЧ зависит от свойств анионов, присутствующих в водных суспензиях [49–51]. На рис. 10 представлены зависимости дзета-потенциала МНЧ от концентрации солей, растворенных в воде. Добавление соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  приводит к перезарядке поверхности МНЧ от положительного значения к отрицательному. Соответственно, микрочастицы ПЭ, обладающие также отрицательным зарядом поверхности, слабо взаимодействуют с МНЧ. Отсутствие формирования крупных агрегатов частиц подтверждают микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , представленные для времен предварительной выдержки 30 минут (рис. 11б) и 4200 минут (рис. 11г). Как следствие, эффективность магнитной сепарации в суспензиях, содержащих  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , снижается (рис. 11в, д). Присутствие других изучаемых солей в воде не оказывает существенного влияния на поверхностный заряд МНЧ в изученном интервале концентраций.

**Рис. 10.** Зависимость дзета-потенциала МНЧ от концентрации солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  в растворе МНЧ/ПС.

**Рис. 11.** Микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  без предварительной выдержки (а), после предварительной выдержки в течение  $t = 30$  (б) и 4200 (г) минут, и после магнитной сепарации в течение 15 минут (в, д).  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$  мМ,  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ,  $c(\text{МНЧ}) = 0,01$  г/л.

В работе проведены исследования сепарации МПЭ из модельных водных суспензий, соответствующих речной и морской воде. На рис. 12 представлены данные по эффективности магнитной седиментации МПЭ при разных начальных концентрациях микропластика (Эксперименты 6, 7, Таблица 1). Для сравнения проведены эксперименты

по гравитационному отстаиванию МПЭ из этих же суспензий без добавления магнитных частиц. Уменьшение концентрации частиц МПЭ в суспензии приводит к снижению эффективности сепарации микропластика без магнитных частиц. Вероятно, это связано с уменьшением числа столкновений частиц в суспензии, вследствие чего эффективность образования агрегатов снижается. Добавление магнитных частиц и действие магнитного поля значительно повышают эффективность магнитной сепарации. Более 80% МПЭ удаляется из растворов, имитирующих речную и морскую воду, за 30 минут магнитной седиментации при всех изученных концентрациях МПЭ. Эффективность магнитной сепарации МПЭ можно повысить, увеличив время предварительной выдержки суспензий до 180 минут. В этом случае ЭС(МПЭ) составляла более 98% при всех изученных концентрациях МПЭ и в речной, и в морской воде.

**Рис. 12.** Зависимость эффективности сепарации МПЭ из модельных водных суспензий от концентрации МПЭ при гравитационном отстаивании МПЭ/ДСН/раствор 1 (2) и магнитной седиментации МПЭ/МНЧ/ДСН/раствор 1 (2), 1 – речная вода, 2 – морская вода,  $c(\text{ДСН}) = 3 \text{ мМ}$ ,  $c(\text{МНЧ}) = 0,01 \text{ г/л}$ . Длительность предварительной выдержки  $t = 30$  минут.

**Рис. 13.** Зависимость эффективности сепарации МПЭ из модельных водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/раствор 1 (2) от времени сепарации  $\tau$  в магнитных полях, 1 – речная вода, 2 – морская вода,  $c(\text{ДСН}) = 3 \text{ мМ}$ ,  $c(\text{МНЧ}) = 0,01 \text{ г/л}$ . Длительность предварительной выдержки  $t = 30$  минут.

На рис. 13 представлены данные по эффективности сепарации МПЭ из модельных водных растворов, соответствующих речной и морской воде, полученные в процессах

магнитной седиментации и магнитной фильтрации (Эксперименты 8, 9, Таблица 1). Более 80% МПЭ удаляются из модельных растворов за 5 минут магнитной фильтрации. Эти данные свидетельствуют о более высокой производительности этого метода по сравнению с методом седиментации. Однако при использовании метода магнитной фильтрации необходимо отделенную от воды твердую фазу максимально извлечь из фильтра для переноса в лабораторию. Это сложно осуществить при захвате анализируемых частиц мелкими элементами магнитного фильтра. Метод магнитной седиментации позволит получать пробы с более полным сохранением определяемой фазы. Реализация метода седиментации в проточной системе позволит обработать большие объемы воды без потери части пробы. С другой стороны, для очистки воды от частиц микропластика метод магнитной фильтрации будет предпочтительным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности агрегатообразования и эффективность магнитной сепарации частиц полиэтилена (10–200 мкм) из водных сред, содержащих соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) и ПАВ – додецилсульфат натрия. Установлено, что эти соли в концентрациях 10 и 100 мМ и добавки ДСН в концентрациях 0,3 и 3 мМ не оказывают значительного влияния на эффективность гравитационного отстаивания микрочастиц полиэтилена. Выдвинуто предположение о важной роли сил вязкого сопротивления, препятствующих движению образующихся рыхлых агрегатов МПЭ.

Применение магнитной сепарации позволяет значительно повысить эффективность отделения МПЭ из водных растворов. Для захвата МПЭ использованы композитные магнитные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  ( $d_{\text{гидр.}} = 200$  нм), образующие в воде гетероагрегаты с частицами микропластика за счет электростатического взаимодействия.

Исследовано влияние ионного состава раствора на эффективность магнитной сепарации МПЭ. В присутствии ионов кальция и ДСН в суспензиях наблюдается совместное осаждение агрегатов МПЭ/МНЧ с додецилсульфатом кальция, что приводит к увеличению эффективности магнитной сепарации МПЭ по сравнению с другими солями. В присутствии ионов натрия ( $c = 100$  мМ) наблюдалось снижение эффективности магнитной сепарации МПЭ, что, вероятно, связано с разрушением агрегатов МПЭ и образованием более мелких гетероагрегатов МПЭ/МНЧ. В суспензиях, содержащих сульфат-ионы  $SO_4^{2-}$ , происходит изменение заряда поверхности МНЧ, что приводит к снижению эффективности гетероагрегации и магнитной сепарации.

Показано, что основными параметрами, определяющими эффективность гетероагрегации и магнитной сепарации в исследованных водных растворах при заданной конфигурации магнитной системы, являются концентрация магнитных частиц и длительность сепарации. Установлены условия эффективного отделения МПЭ из модельных водных растворов речной и морской воды. Эффективность магнитной седиментации МПЭ при концентрациях в интервале 0,01–0,1 г/л из модельных растворов составляет более 80% при добавлении магнитных наночастиц в концентрации  $c = 0,01$  г/л и длительности седиментации 30 минут. Показано, что магнитная фильтрация является более эффективным методом для отделения МПЭ из этих растворов. В процессе магнитной фильтрации не менее 80% микрочастиц полиэтилена при добавлении магнитных наночастиц в концентрации  $c = 0,01$  г/л удаляются из модельных растворов речной и морской воды в течение 5 минут.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Магнит» №122021000034-9, «Давление» №122021000032-5), при частичной поддержке молодежного научного проекта ИФМ УрО РАН (проект № М 9-23).

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Costa C.Q. V., Cruz J., Martins J., Teodósio M. A.A., Jockusch S., Ramamurthy V., da Silva J. P.* Fluorescence sensing of microplastics on surfaces // *Environ. Chem. Lett.* 2021. V. 19. P. 1797–1802.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-020-01136-0>
2. *Caldwell J., Taladriz-Blanco P., Lehner R., Lubskyy A., Ortuso R. D., Rothen-Rutishauser B., Petri-Fink A.* The micro-, submicron-, and nanoplastic hunt: A review of detection methods for plastic particles // *Chemosphere.* 2022. V. 293. P. 133514.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133514>
3. *Lee J., Chae K.-J.* A systematic protocol of microplastics analysis from their identification to quantification in water environment: A comprehensive review // *J. Hazard. Matter.* 2021. V. 5. № 403. P. 124049.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124049>
4. *Колончин К.В., Педченко А.П., Беляев В.А.* Исследования содержания микропластика в воде и промысловых рыбах: от научного поиска к масштабному мониторингу // *ТРУДЫ ВНИРО.* 2023. Т. 193. С. 162–173.  
<https://doi.org/10.36038/2307-3497-2023-193-162-173>
5. *Parashar N., Hait S.* Recent advances on microplastics pollution and removal from wastewater systems: a critical review // *J. Environ. Manag.* 2023. V. 340. P. 118014.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118014>
6. *Pan Y., Gao Sh-H., Ge Ch, Gao Q., Huang S., Kang Y., Luo G., Zhang Z., Fan L., Zhu Y., Wang A.-J.* Removing microplastics from aquatic environments: a critical review // *Environ. Sci. Ecotechnol.* 2023. V. 13. P. 100222.  
<https://doi.org/10.1016/j.ese.2022.100222>

7. *Hildebrandt L., Mitrano D. M., Zimmermann T., Pröfrock D.* A nanoplastic sampling and enrichment approach by continuous flow centrifugation // *Front. Environ. Sci.* 2020. V. 8.  
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00089>
8. *Padervand M., Lichtfouse E., Robert D., Wang Ch.* Removal of microplastics from the environment. A review // *Environ. Chem. Lett.* 2020. V. 18. P. 807–828.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-020-00983-1>
9. *Shen M., Song B., Zhu Y., Zeng G., Zhang Y., Yang Y., Wen X., Chen M., Yi H.* Removal of microplastics via drinking water treatment: current knowledge and future directions // *Chemosphere.* 2020. V. 251. P. 126612.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126612>
10. *Grbic J., Nguyen B., Guo E., You J. B., Sinton D., Rochman Ch. M.* Magnetic extraction of microplastics from environmental samples // *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2019. V. 6. P. 68–72.  
<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00671>
11. *Surette M. C., Mitrano D. M., Rogers K. R.* Extraction and concentration of nanoplastic particles from aqueous suspensions using functionalized magnetic nanoparticles and a magnetic flow cell // *Microplast. Nanoplast.* 2023. V. 3. № 2. P. 1–12.  
<https://doi.org/10.1186/s43591-022-00051-1>
12. *Rhein F., Scholl F., Nirschl H.* Magnetic seeded filtration for the separation of fine polymer particles from dilute suspensions: microplastics // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 207. P. 1278–1287.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.052>
13. *Bakhteeva I.A., Medvedeva I.V., Filinkova M.S., Byzov I.V., Uimin M.A., Tseitlin E.* Magnetic nanoparticles for monitoring microplastics pollution in the surface waters // *RTA.* 2022. V. 17. P. 458–463.

<https://doi.org/10.24412/1932-2321-2022-470-458-463>

14. *Martin L.M.A., Sheng J., Zimba P.V., Zhu L., Fadare O.O., Haley C., Wang M., Phillips T.D., Conkle J., Xu W.* Testing an iron oxide nanoparticle-based method for magnetic separation of nanoplastics and microplastics from water // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. P. 2348.

<https://doi.org/10.3390/nano12142348>

15. *Pasanen F., Fuller R. O., Maya F.* Sequential extraction, depolymerization and quantification of polyethylene terephthalate nanoplastics using magnetic ZIF-8 nanocomposites // *Chem. Eng. J.* 2024. V. 490. P. 151453.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151453>

16. *Relle S., Grant S.B.* One-step process for particle separation by magnetic seeding // *Langmuir*. 1998. V. 14. № 9. P. 2316–2328.

<https://doi.org/10.1021/la970858a>

17. *Li Y., Wang J., Zhao Y., Luan Zh.* Research on magnetic seeding flocculation for arsenic removal by superconducting magnetic separation // *Sep. Pur. Technol.* 2010. V. 73. P. 264–270.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.011>

18. *Svoboda J.* Magnetic techniques for the treatment of materials // Kluwer Academic Publishers, London.2004.

19. *Lim J.K., Yeap S.P., Low S.Ch.* Challenges associated to magnetic separation of nanomaterials at low field gradient // *Sep. Purif. Technol.* 2014. V. 123. P.171–174.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.038>

20. *Medvedeva I., Bakhteevalu., Zhakov S., Revvo A., Uimin M., Yermakov A., Byzov I., Mysik A., Shchegoleva N.* Separation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles from water by sedimentation in a gradient magnetic field // *J. Water Res. Protect.* 2015. V. 7. P. 111–118.

<https://doi.org/10.4236/jwarp.2015.72009>



21. *Yavuz C.T., Mayo J.T., Yu W.W., Prakash A., Falkner J.C., Yean S., Cong L., Shipley H.J., Kan A., Tomson M., Natelson D., Colvin V.L.* Low-field magnetic separation of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals // *Science*. 2006. V. 314. P. 964–967.  
<https://doi.org/10.1126/science.1131475>
22. *Kelland D.R.* Magnetic separation of nanoparticles // *IEEE T. Magn.* 1998. V. 34 № 4. P. 2123–2125.  
<https://doi.org/10.1109/20.706824>
23. *Ditsch A., Lindenmann S., Laibinis P.E., Wang D.I.C., Hatton T.A.* High-gradient magnetic separation of magnetic nanoclusters // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. P. 6824–6836.  
<https://doi.org/10.1021/ie048841s>
24. *Bakhteeva Iu. A., Medvedeva I. V., Filinkova M. S., Byzov I. V., Zhakov S. V., Uimin M. A., Yermakov A. E.* Magnetic sedimentation of nonmagnetic TiO<sub>2</sub> nanoparticles in water by heteroaggregation with Fe-based nanoparticles // *Sep. Pur. Technol.* 2019. V. 218. P. 156–163.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.043>
25. *Bakhteeva Iu.A., Medvedeva I.V., Zhakov S.V., Byzov I.V., Filinkova M.S., Uimin M. A., Murzakaev A.M.* Magnetic separation of water suspensions containing TiO<sub>2</sub> photocatalytic nanoparticles // *Sep. Pur. Technol.* 2021. V. 269. P. 118716.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118716>
26. *Bakhteeva I.A., Medvedeva I.V., Filinkova M.S., Byzov I.V., Minin A.S., Zhakov S.V., Uimin M.A., Patrakov E.I., Novikov S.I., Suntsov A.Yu., Demin A.M.* Removal of microplastics from water by using magnetic sedimentation // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2023. V. 20. P. 11837–11850.  
<https://doi.org/10.1007/s13762-023-04776-1>

27. Singh N., Tiwari E., Khandelwal N., Darbha G.K. Understanding the stability of nanoplastics in aqueous environments: Effect of ionic strength, temperature, dissolved organic matter, clay, and heavy metals // *Environ. Sci. Nano*. 2019. V. 6. P. 2968–2976.  
<https://doi.org/10.1039/c9en00557a>
28. Shams M., Alam I., Chowdhury I. Aggregation and stability of nanoscale plastics in aquatic environment // *Water Res*. 2020. V. 171. P. 115401.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115401>
29. Yan R., Lin S., Jiang W., Yu X., Zhang L., Zhao W., Sui Q. Effect of aggregation behavior on microplastic removal by magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *Sci. Total Environ*. 2023. V. 898 P. 165431.  
<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165431>
30. Li S., Liu H., Gao R., Abdurahman A., Dai J., Zeng F. Aggregation kinetics of microplastics in aquatic environment: Complex roles of electrolytes, pH, and natural organic matter // *Environ. Pollut*. 2018. V. 237. P. 126–132.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.042>
31. Li Y., Wang X., Fu W., Xia X., Liu C., Min J., Zhang W., Crittenden C.J. Interactions between nano/microplastics and suspended sediment in water: implications on aggregation and settling // *Water Res*. 2019. V. 161. P. 486–495.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.018>
32. Cai L., Hu L., Shi H., Ye J., Zhang Y., Kim H. Effects of inorganic ions and natural organic matter on the aggregation of nanoplastics // *Chemosphere*. 2018.V. 197. P. 142–151.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.052>
33. Fred-Ahmadu O.H., Bhagwat G., Oluyoye I., Benson N.U., Ayejuyo O.O., Palanisami T. Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives // *Sci. Total. Environ*. 2020. V. 706. P.135978.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135978>

34. *Jardak K., Drogui P., Daghrir R.* Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. V. 23. P. 3195–3216.

<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5803-x>

35. *Shi X., Zhang X., Gao W., Zhang Y., He D.* Removal of microplastics from water by magnetic nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // *Sci. Total. Environ.* 2022. V. 802. P. 149838.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149838>

36. *Tang Y., Zhang S., Su Y., Wu D., Zhao Y., Xie B.* Removal of microplastics from aqueous solutions by magnetic carbon nanotubes // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 406. P. 126804.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126804>

37. *Zhao H., Huang X., Wang L., Zhao X., Yan F., Yang Y., Li G., Gao P., Ji P.* Removal of polystyrene nanoplastics from aqueous solutions using a novel magnetic material: adsorbability, mechanism, and reusability // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 430. P. 133122.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133122>

38. *Bakhteva Iu.A., Filinkova M.S., Medvedeva I.V., Podvalnaya N.V., Byzov I.V., Zhakov S.V., Uimin M.A., Kurmachev I.A.* Design and application of environmentally friendly composite magnetic particles for microplastic extraction from water media // *J. Environ. Chem. Eng.* 2024. V. 12. № 5. 113287.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113287>

39. *Huang Y.-F., Wang Y.-F., Yan X.-P.* Amine-functionalized magnetic nanoparticles for rapid capture and removal of bacterial pathogens // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V.44. P. 7908–7913.

<https://doi.org/10.1021/es102285n>

40. *Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С., Баранникова Т. И., Жарский И. М.* Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  // Ж. Прикл. Спектроскоп. 2008. Т. 75. №5.
41. *Jahanbakhsh Z., Hosseinzadeh H., Masoumi B.* Synthesis of carboxymethyl  $\beta$ -cyclodextrin bonded  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  core-shell magnetic nanocomposite adsorbent for effective removal of Pb(II) from wastewater // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2021. V. 99. P. 230–242.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-021-05569-z>
42. *Hakim A., Kobayashi M.* Aggregation and aggregate strength of microscale plastic particles in the presence of natural organic matter: effects of ionic valence // J. Polym. Environ. 2021. V. 29. P. 1921–1929.  
<https://doi.org/10.1007/s10924-020-01985-4>
43. *Hafizah M. A. E., Riyadi A. F., Manaf A., Andreas* Particle size reduction of polyaniline assisted by anionic emulsifier of Sodium Dodecyl Sulphate (SDS) through emulsion polymerization // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 2019. V. 515. P.012080.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/515/1/012080>
44. *Zhang P., Shi H., Xiuxiu R., Guangren Q.* Na-dodecylsulfate modification of hydrocalumite and subsequent effect on the structure and thermal decomposition // J. Thermal. Anal. Calorim. 2011. V. 104. № 2. P. 743–747.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-010-1001-8>
45. *Sammalkorpi M., Karttunen M., Haataja M.* Ionic surfactant aggregates in saline solutions: Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) in the presence of excess Sodium Chloride (NaCl) or Calcium Chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) // J. Phys. Chem. B.2009. V. 113. № 17. P.5863–5870.  
<https://doi.org/10.1021/jp901228v>
46. *Shen Q., Wei H., Wang L., Zhou Y., Zhao Y., Zhang Zh., Wang D., Xu G., Xu D.* Crystallization and aggregation behaviors of Calcium Carbonate in the presence of

Poly(vinylpyrrolidone) and Sodium Dodecyl Sulfate // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 39. P. 18342–18347.

<https://doi.org/10.1021/jp052094a>

47. *Yan H., Yuan Sh.-L., Xu G.-Y., Liu Ch.-B.* Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions on surfactant solutions investigated by molecular dynamics simulation // Langmuir. 2010. V. 26. № 13. P. 10448–10459.

<https://doi.org/10.1021/la100310w>

48. *Zhang Y., Chen Y., Westerhoff P., Crittenden J.* Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles // Water Res. 2009. V. 43. № 17. P. 4249-4257.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.005>

49. *Liu J., Dai Ch., Hu Y.* Aqueous aggregation behavior of citric acid coated magnetite nanoparticles: Effects of pH, cations, anions, and humic acid // Environ. Res. 2018. V. 161. P. 49–60.

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.10.045>

50. *Wang H., Zhao X., Han X., Tang Zh., Liu Sh., Guo W., Deng Ch., Guo Q., Wang H., Wu F., Meng X., Giesy J. P.* Effects of monovalent and divalent metal cations on the aggregation and suspension of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles in aqueous solution // Sci. Total Environ. 2017. V. 586. P. 817–826.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.060>

51. *Bakhteeva Iu.A., Medvedeva I.V., Uimin M.A., Byzov I.V., Zhakov S.V., Yermakov A.E., Shchegoleva N.N.* Magnetic sedimentation and aggregation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles in water medium // Sep. Pur. Technol. 2016. V. 159. P. 35–42.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.043>

## ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

**Рис. 1.** ИК-спектры МПЭ и МНЧ (а); СЭМ-изображение МПЭ (б); ПЭМ-изображение МНЧ (в).

**Рис. 2.** Зависимость эффективности сепарации МПЭ в водных суспензиях МПЭ/ДСН/ПС от времени  $\tau$  при гравитационном отстаивании,  $c(\text{ПС}) = 10$  мМ (а, в),  $c(\text{ПС}) = 100$  мМ (б, г).

**Рис. 3.** Зависимость эффективности магнитной сепарации МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС от концентрации природных солей,  $c(\text{МНЧ}) = 0,005$  г/л (а), 0,01 г/л (б), 0,05 г/л (в),  $c(\text{ПС}) = 10$  и 100 мМ;  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ. Длительность предварительной выдержки  $t = 30$  минут, длительность магнитной седиментации  $\tau = 15$  минут.

**Рис. 4.** Зависимость эффективности магнитной сепарации МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС от длительности предварительной выдержки  $t$ ,  $c(\text{ПС}) = 10$  мМ (а) и 100 мМ (б),  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ,  $c(\text{МНЧ}) = 0,01$  г/л. Длительность магнитной седиментации  $\tau = 15$  минут

**Рис. 5.** Зависимость эффективности магнитной сепарации МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС от длительности магнитной седиментации  $\tau$ ,  $c(\text{ПС}) = 10$  мМ (а) и 100 мМ (б),  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ,  $c(\text{МНЧ}) = 0,01$  г/л. Длительность предварительной выдержки  $t = 30$  минут.

**Рис. 6.** Микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/NaCl при концентрациях МНЧ  $c = 0,005$  и 0,05 г/л без предварительной выдержки (а, г), после предварительной выдержки в течение  $t = 30$  мин (б, д) и после магнитной сепарации в течение 15 мин (в, е).  $c(\text{NaCl}) = 10$  мМ,  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ.

**Рис. 7.** ИК-спектры сухого осадка, полученного из водной суспензии ДСН/ $\text{CaCl}_2$  и порошка ДСН,  $c(\text{CaCl}_2) = 100$  мМ,  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ.

**Рис. 8.** Микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ $\text{CaCl}_2$  без предварительной выдержки (а), после предварительной выдержки в течение  $t = 30$  мин (б) и после магнитной сепарации в течение 15 минут (в).  $c(\text{CaCl}_2) = 10$  мМ,  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ,  $c(\text{МНЧ}) = 0,01$  г/л.

**Рис. 9.** Оптические спектры поглощения, полученные методом УФ-спектрофотометрии, для водных суспензий состава МПЭ/ДСН/ $\text{NaCl}$  при концентрации  $c(\text{NaCl}) = 0$  мМ (а), 10 мМ (б), 100 мМ (в). Длительность предварительной агрегации составляла 0 минут (черный), 30 минут (красный), 300 минут (синий),  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ.

**Рис. 10.** Зависимость дзета-потенциала МНЧ от концентрации солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  в растворе МНЧ/ПС.

**Рис. 11.** Микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  без предварительной выдержки (а), после предварительной выдержки в течение  $t = 30$  (б) и 4200 (г) минут, и после магнитной сепарации в течение 15 минут (в, д).  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$  мМ,  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ,  $c(\text{МНЧ}) = 0,01$  г/л.

**Рис. 12.** Зависимость эффективности сепарации МПЭ из модельных водных суспензий от концентрации МПЭ при гравитационном отстаивании МПЭ/ДСН/раствор 1 (2) и магнитной седиментации МПЭ/МНЧ/ДСН/раствор 1 (2), 1 – речная вода, 2 – морская вода,  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ,  $c(\text{МНЧ}) = 0,01$  г/л. Длительность предварительной выдержки  $t = 30$  минут.

**Рис. 13.** Зависимость эффективности сепарации МПЭ из модельных водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/раствор 1 (2) от времени сепарации  $\tau$  в магнитных полях, 1 – речная вода, 2 – морская вода,  $c(\text{ДСН}) = 3$  мМ,  $c(\text{МНЧ}) = 0,01$  г/л. Длительность предварительной выдержки  $t = 30$  минут.

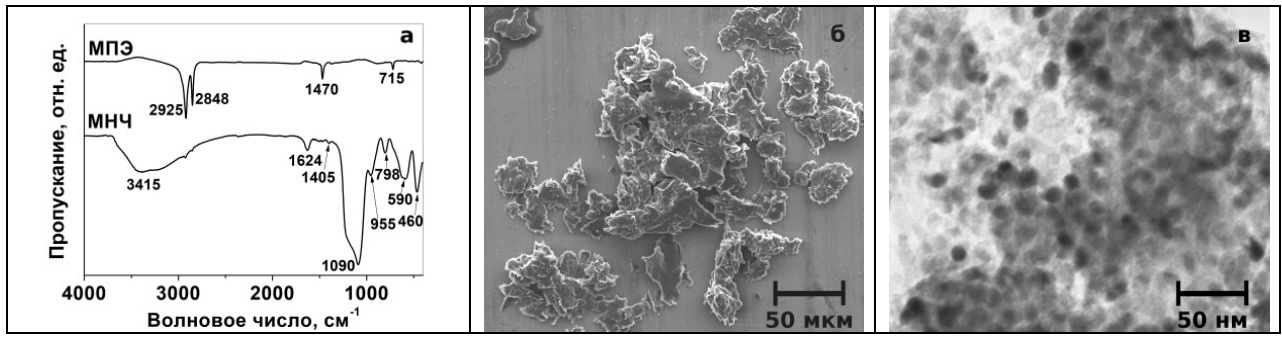


Рисунок 1. Филинкова



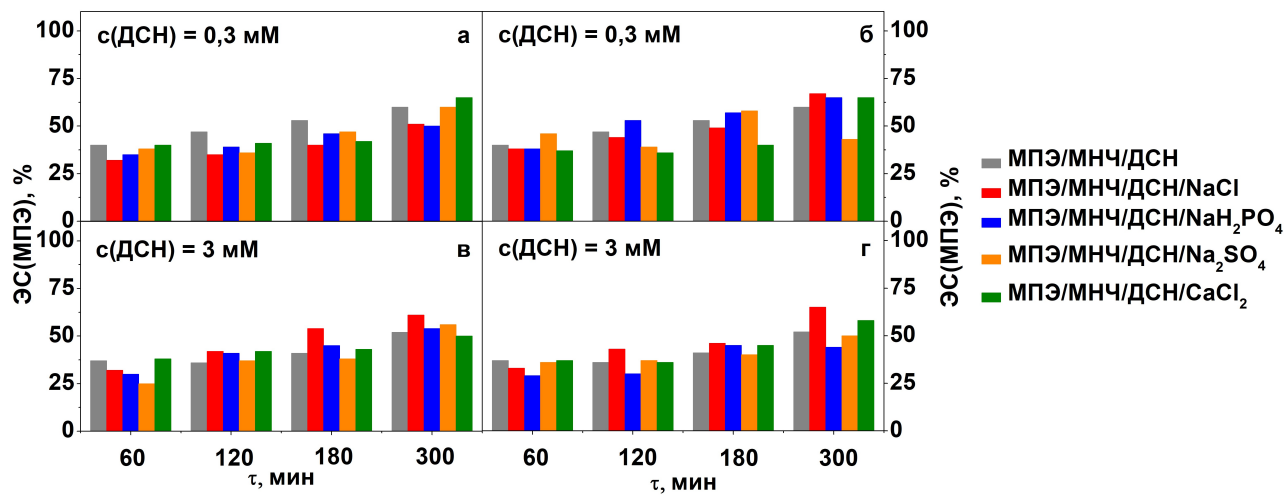


Рисунок 2. Филинкова

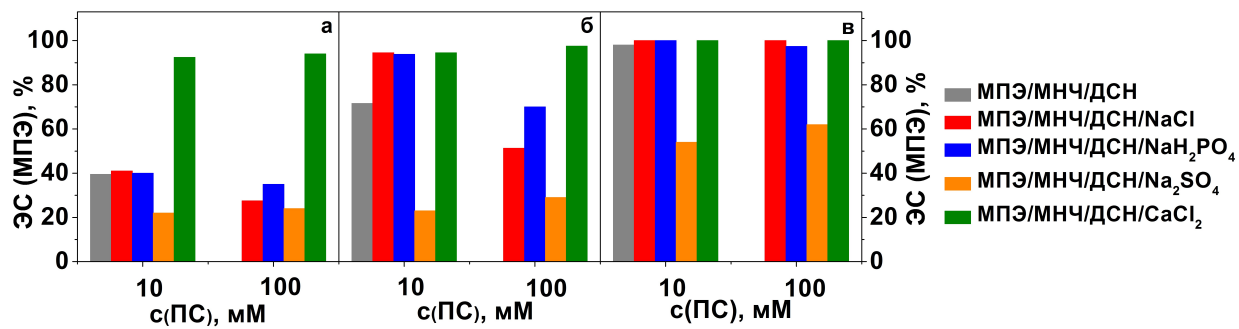


Рисунок 3. Филинкова

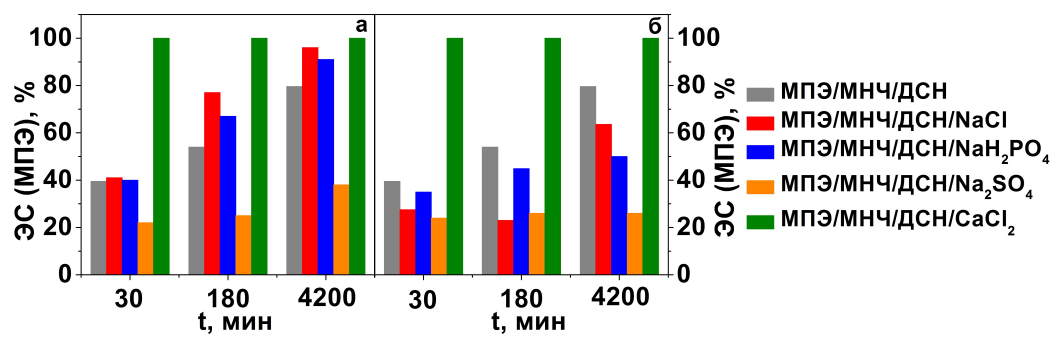


Рисунок 4. Филинкова

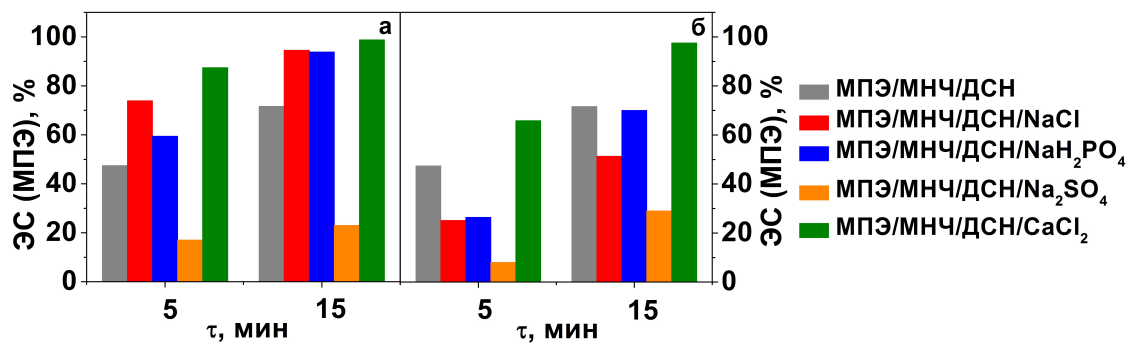
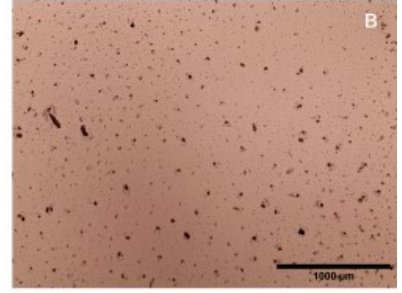
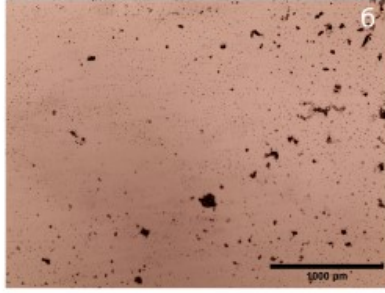
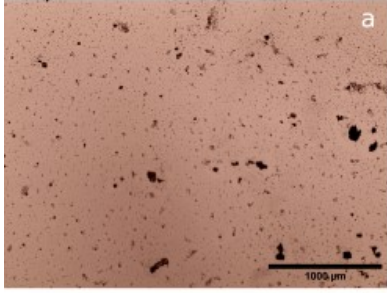


Рисунок 5. Филинкова

$c(\text{МНЧ}) = 0,005 \text{ г/л}$



$c(\text{МНЧ}) = 0,05 \text{ г/л}$

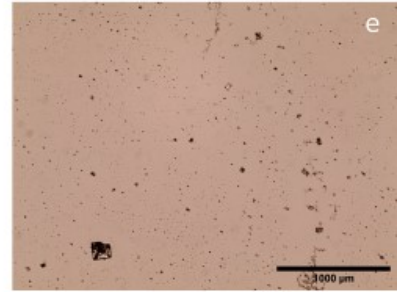
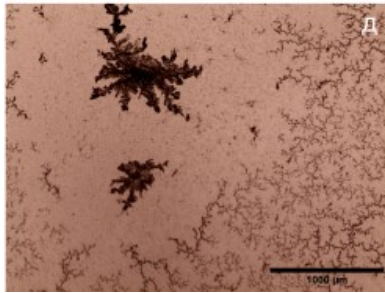
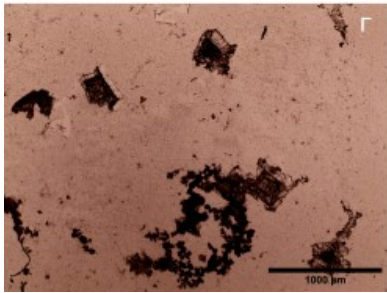


Рисунок 6. Филинкова

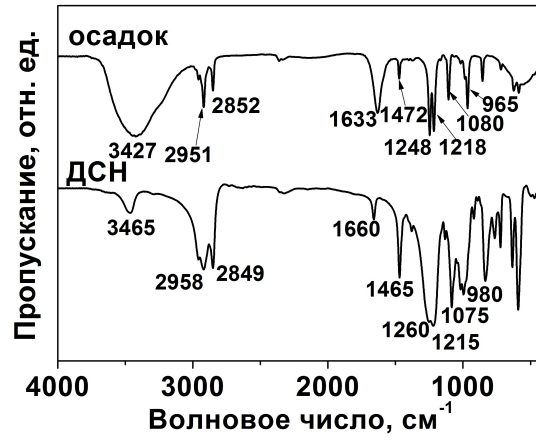


Рисунок 7. Филинкова

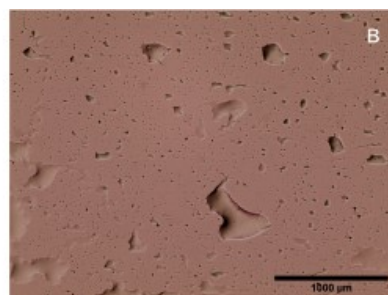
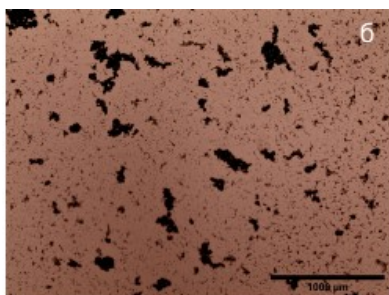
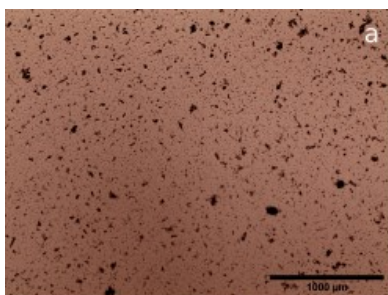


Рисунок 8. Филинкова

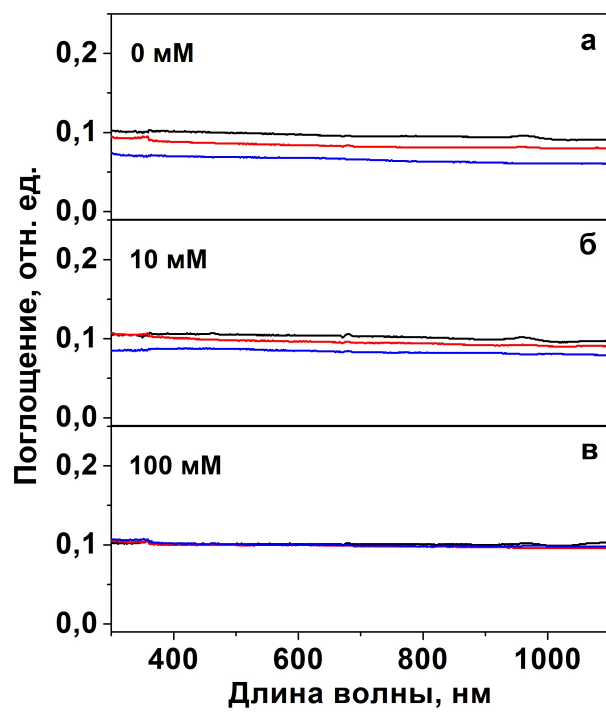


Рисунок 9. Филинкова



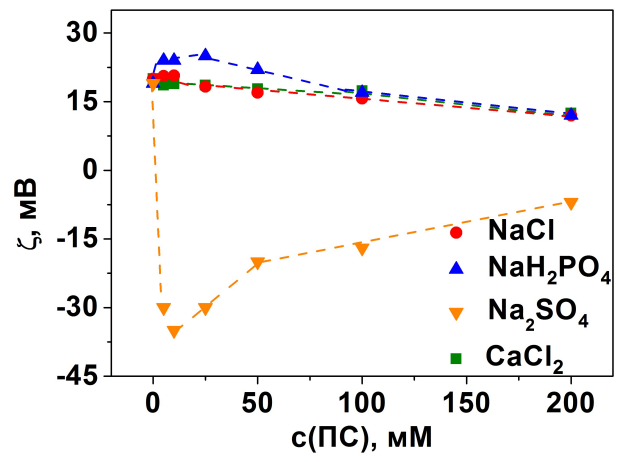


Рисунок 10. Филинкова

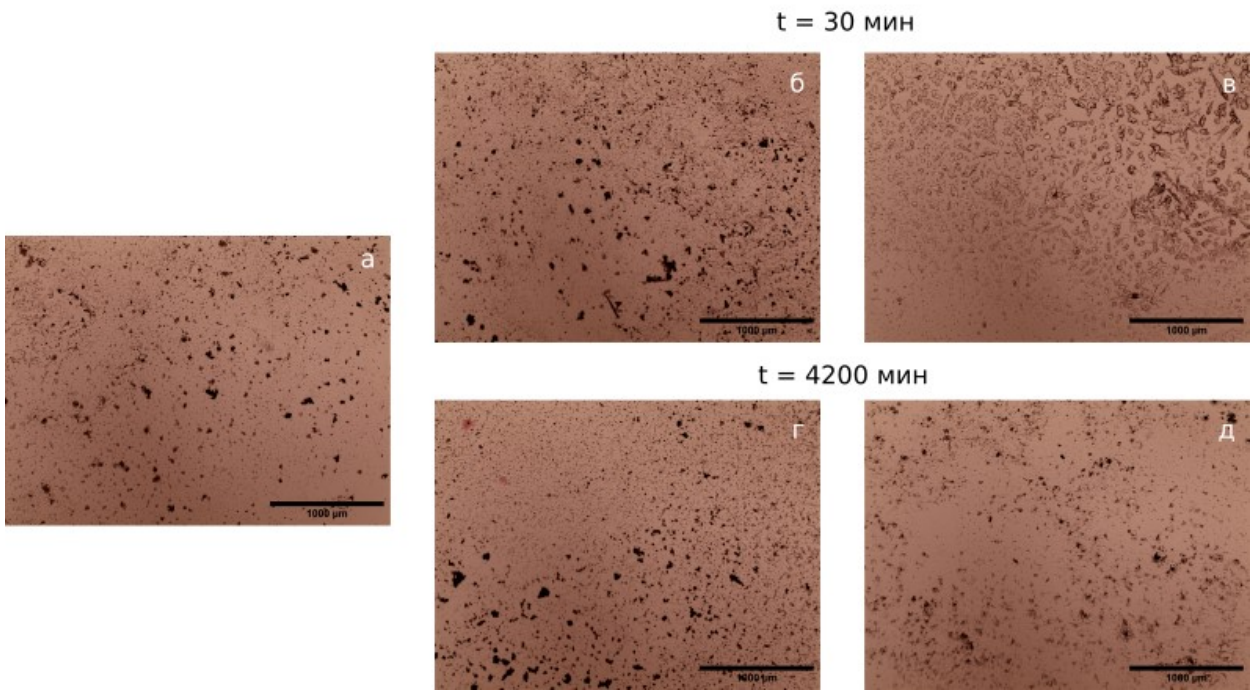


Рисунок 11. Филинкова

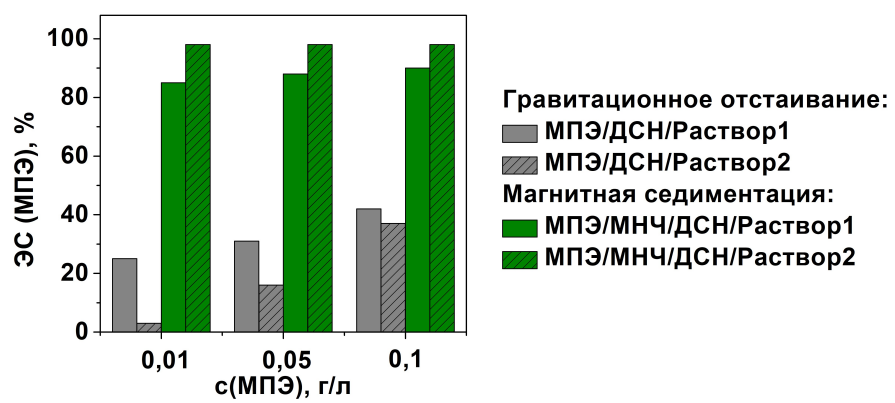


Рисунок 12. Филинкова

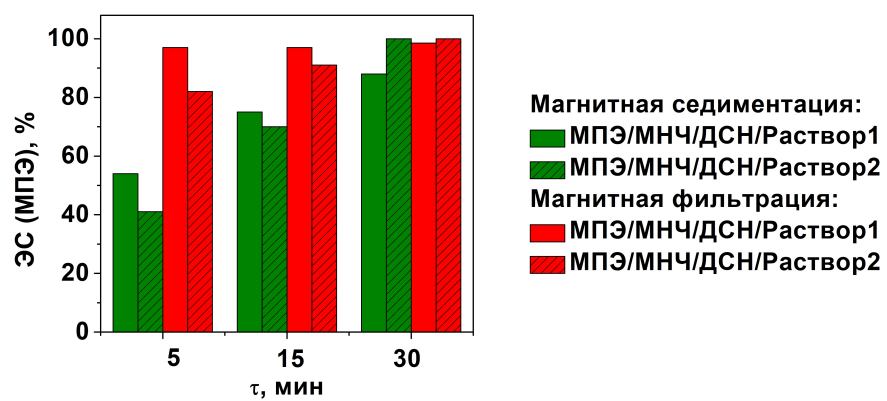


Рисунок 13. Филинкова