

КАЛОИДНАЯ ХИМИЯ
COLLOID CHEMISTRY

УДК 631.83
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-18-25>

Поступила в редакцию 26.09.2022
Received 26.09.2022

**Д. В. Чередниченко, П. Д. Воробьев, В. В. Шевчук, А. Д. Воробьев,
Т. Н. Поткина, Е. В. Лаевская**

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ
НА ПРОЦЕСС ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
В НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА КАЛИЯ**

Аннотация. Исследован процесс кристаллизации сульфата калия из водных растворов в присутствии органических модификаторов, содержащих фосфоновые, фосфатные, сульфоновые, сульфатные и карбоксильные функциональные группы. Показано, что введение органических веществ оказывает ингибирующее действие на образование кристаллов сульфата калия. Наибольшее ингибирующее действие оказывают модификаторы, содержащие сульфоновые, сульфатные и фосфоновые функциональные группы. Эффективность модификаторов, содержащих карбоксильные группы, существенно ниже. Образование стабильных пересыщенных растворов сульфата калия достигается при введении органических модификаторов в количестве 0,25–0,50 %.

Ключевые слова: кристаллизация, сульфат калия, модификаторы, зародыши, критический радиус, пересыщение, скорость образования зародышей

Для цитирования. Влияние полимерных и неорганических модификаторов на процесс фазообразования в насыщенных растворах сульфата калия / Д. В. Чередниченко [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 18–25. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-18-25>

D. V. Cherednichenko, P. D. Vorobiev, V. V. Shevchuk, A. D. Vorobiev, T. N. Potkina, E. V. Layevskaya

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**INFLUENCE OF POLYMER AND INORGANIC MODIFIERS ON THE PROCESS
OF PHASE FORMATION IN POTASSIUM SULFATE SATURATED SOLUTIONS**

Abstract. The process of potassium sulfate crystallization from aqueous solutions in the presence of organic modifiers containing phosphonic, phosphate, sulfonic, sulfate and carboxyl functional groups has been studied. It is shown that the introduction of organic substances has an inhibitory effect on the formation of potassium sulfate crystals. Modifiers containing sulfonic, sulfate and phosphonic functional groups have the greatest inhibitory effect. The effectiveness of modifiers containing carboxyl groups is significantly lower. The formation of stable supersaturated solutions of potassium sulfate is achieved by introducing organic modifiers in an amount of 0.25 – 0.50%.

Keywords: Crystallization, potassium sulfate, modifiers, nuclei, critical radius, supersaturation, nucleation rate

For citation. Cherednichenko D. V., Vorobiev P. D., Shevchuk V. V., Vorobiev A. D., Potkina T. N., Layevskaya E. V. Influence of polymer and inorganic modifiers on the process of phase formation in potassium sulfate saturated solutions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 18–25 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-18-25>

Введение. Кристаллизация – процесс образования новой твердой фазы, выделяющейся из раствора – представляет собой фазовый переход вещества из состояния пересыщенной маточной среды в кристаллическое химическое соединение с меньшей свободной энергией. Кристаллизация из растворов является основным процессом во многих отраслях химической промышленности, в частности, при галургической переработке калийно-сульфатных солей природного и техногенного происхождения (Pat. US 4342737A; Pat. US 3634041A) [1]. В данном случае исключительное

влияние на процесс производства оказывает механизм и кинетика процессов образования и роста кристаллов сульфата калия. Кроме промышленного значения, изучение кристаллизации имеет научный интерес, так как многие теоретические вопросы фазовых переходов до сих пор остаются дискуссионными.

Стадия нуклеации (возникновение зародышей кристаллов в пересыщенном растворе) характеризуется индукционным периодом, который уменьшается по мере роста степени пересыщения раствора. При некоторой критической величине метастабильный раствор превращается в лабильный, в котором идет самопроизвольная кристаллизация [2, 3]. Рост кристаллов происходит в результате диффузии образующих кристаллическую решетку частиц (ионов, молекул) и их ассоциатов к поверхности растущего кристалла через примыкающий к ней диффузионный пограничный слой жидкости. Через этот же слой в обратном направлении движутся молекулы воды, высвободившиеся при разрушении гидратных оболочек частиц у границы с твердой поверхностью. В результате происходит ориентированное вращивание достигших поверхности частиц в кристаллическую решетку [3, 4].

Одним из способов регулирования процессов фазообразования (ускорение или ингибирование кристаллизации) является использование модификаторов различной природы. Для систем на основе солей кальция и магния достаточно подробно изучено влияние органических модификаторов, содержащих фосфоновые, сульфоновые, карбоксильные группы, на процесс образования и рост кристаллов. Исследование эффективности ингибирующего действия модификаторов в таких системах имеет важное практическое значение в связи с необходимостью подавления солеотложений в водооборотных и котельных системах [5, 6]. Для систем на основе сульфата калия литературные данные ограничены описанием результатов влияния ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} на кристаллизацию сульфата калия из водных растворов в зависимости от pH [7, 8].

В настоящей работе изучено влияние органических модификаторов различного химического состава, содержащих фосфоновые, фосфатные, сульфоновые, сульфатные, карбоксильные функциональные группы, на кристаллизацию сульфата калия из водных растворов. Результаты исследований имеют практическое значение для оценки и прогнозирования эффективности модификаторов в процессах регулирования фазообразования в процессах галургического получения сульфата калия и применения жидких сульфатных удобрений в системах фертигации.

Экспериментальная часть. В работе использовали сульфат калия K_2SO_4 марки «х. ч.» (ГОСТ 4145–74), в качестве модификаторов – алкилсульфонаты натрия (АСН) С10 (Merck 8.41036) и АС С10 (Merck O4003), диэтилентриамин-пента (метиленфосфоновая кислота) кислоту (ДТРМРА) (Merck D2565), натриевую соль полиакриловой кислоты, модифицированную сульфоновыми функциональными группами (ППА-Na MAS, Mr 2500-5000), триполифосфат натрия (ТПФ Na) (Merck 238503). Модификаторы вводили в раствор сульфата калия в количестве 0,1–0,75 мас.% от массы K_2SO_4 .

Процесс кристаллизации сульфата калия исследовали с использованием кристаллизатора Syrris Atlas Potassium, оборудованного системой охлаждения. Режим охлаждения задавали с помощью ПО реактора и контролировали с использованием температурного датчика. Скорость охлаждения составляла 20 град/ч, скорость перемешивания – 50 об/мин. После достижения заданной температуры (20 °С) раствор выдерживали при постоянном перемешивании в течение 72 ч. Ход кристаллизации контролировали по изменению светопоглощения реакционной смеси, которое определяли нефелометрическим методом с помощью датчика мутности. Данные записывались в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения Atlas 1.4.

Для снятия насыщения и растворения микрзародышей солевой раствор, насыщенный при 40 °С, согласно данным о растворимости сульфата калия (Pat. US 4342737A), нагревали до 60 °С и выдерживали в течение 2 ч, затем охлаждали до 20 °С.

За индукционный период кристаллообразования принимали промежуток времени τ , прошедший с момента смешения двух растворов, содержащих осадкообразующие ионы, до начала формирования твердой фазы, который определяли по изменению светопоглощения в системе. Для повышения точности результатов скорость охлаждения системы подбирали таким образом, чтобы индукционный период составлял не менее 5 мин.

Результаты и их обсуждение. Сульфат калия образует кристаллы преимущественно орторомбической сингонии с параметрами кристаллической решетки $a = 5,572 \text{ \AA}$, $b = 10,072 \text{ \AA}$, $c = 7,483 \text{ \AA}$ [9]. Грани кристалла, как показано в работе (Pat. US 4342737A), характеризуются различной энергией сорбции примесей, что обуславливает неравномерный рост кристалла по различным граням в зависимости от условий кристаллизации.

Как известно, процесс кристаллизации сопровождается уменьшением удельной поверхностной энергии системы. Объединение частиц в субмикрорекристалл (дозародышевый ассоциат) понижает энергию системы, в то же время появление новой поверхности раздела фаз ее увеличивает. Таким образом, по мере роста субмикрорекристалла кривая, описывающая затрачиваемую на его образование работу, имеет экстремальный характер: сначала растет, а затем убывает. Субмикрорекристалл, для которого работа образования максимальна, называется критическим зародышем. Ассоциаты с размерами больше критического значения устойчивы и превращаются в зародыши, которые затем вырастают в кристалл. Скорость образования зародышей резко возрастает после достижения некоторого критического пересыщения. Согласно флуктуационной теории фазообразования, зародыш дает начало росту новой фазы в том случае, если его размеры становятся больше некоторого критического значения при данной степени пересыщения среды [10, 11]. Несмотря на то что средняя концентрация в гомогенном растворе остается постоянной, локальные флуктуации концентрации могут привести к формированию зародышей кристаллов, которые в дальнейшем могут снова распасться на отдельные компоненты.

Изменение свободной энергии системы в процессе образования и роста новой фазы связано с двумя факторами: с одной стороны, в процессе присоединения частицы к зародышу происходит снижение энергии системы, что может быть численно выражено как разница химических потенциалов частицы в растворе и в составе кристаллической фазы. С другой стороны, увеличение размера зародыша приводит к повышению поверхностной энергии системы. Численно изменение поверхностной энергии (ΔG) можно выразить уравнением:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3} \times \frac{kT \ln S}{V_m} + 4\pi r^2 \delta, \quad (1)$$

где V_m – молекулярный объем ($V_m = M/\rho_T \cdot N_a$), $\text{дм}^3/\text{моль}$; T – температура, К; S – пересыщение; δ – поверхностная энергия, $\text{Дж}/\text{м}^2$; r – радиус кристаллического зародыша, м (допущение, что зародыш имеет форму сферы в связи с малым размером зародышей (Pat. US 4342737A)); k – постоянная Больцмана, $1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж}/\text{К}$.

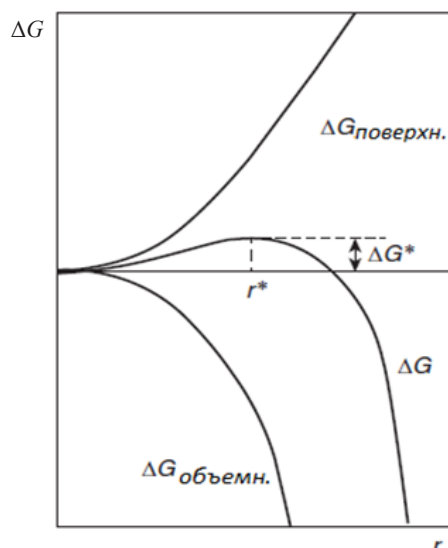


Рис. 1. Изменение общей энергии системы в зависимости от размера кристаллического зародыша

Fig. 1. The total energy change in the system depending on the size of the crystalline nucleus

Изменение общей энергии системы зависит от размера частиц и носит немонотонный характер (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что свободная энергия системы имеет максимум при некотором (критическом) размере зародыша ($r_{\text{кр}}$), который может быть рассчитан:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\delta V_m}{kT \ln S}. \quad (2)$$

Количество входящих в состав критического зародыша агрегатов ($n_{\text{кр}}$) можно определить:

$$n_{\text{кр}} = \frac{4\pi r_{\text{кр}}^3}{3V_m}. \quad (3)$$

Агрегаты с размером меньше критического разрушаются, в то время как агрегаты с большим размером термодинамически стабильны и продолжают расти, поскольку присоединение новых частиц к таким агрегатам приводит к уменьшению свободной энергии системы.

Из рис. 1 и уравнения (4) следует, что величина потенциального барьера, препятствующего образованию новой

кристаллической фазы в растворе, критический размер зародыша и количество входящих в него частиц зависят от свойств кристаллизующегося вещества и свободной поверхностной энергии зародыша. Последняя может изменяться за счет адсорбции на поверхности агрегатов различного рода примесей и пресыщения системы. Очевидно, что чем больше величина $\Delta G_{кр}$, тем более стабильна система:

$$\Delta G = \frac{16\pi\delta^3 V_m^2}{3(kT \ln S)^2}. \quad (4)$$

В разбавленных или близких к насыщению растворах процессы образования и распада кластеров находятся в динамическом равновесии и система остается гомогенной. В пересыщенном растворе некоторые из зародышей могут достигнуть критического размера и в дальнейшем присоединение к такому зародышу новых ионов становится термодинамически более выгодным, что обуславливает формирование в системе новой фазы – кристаллов растворенного вещества.

Значение поверхностной энергии зародышей (σ) для веществ в индивидуальном состоянии может быть определено аналитически, но для систем, содержащих дополнительные примеси, которые способны повлиять на процесс кристаллизации, расчет целесообразнее выполнять с использованием аналитического выражения (5), полученного согласно теории Гиббса–Фольмера [12, 13]:

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{\ln \tau (RT)^3 \ln(S)^2}{\beta V_m^2}}, \quad (5)$$

где τ – индукционный период кристаллообразования, с; σ – поверхностная энергия, Дж/м²; β – геометрический фактор ($\beta = 16\pi/3$ для зародышей сферической формы); R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/моль·К.

Для определения скорости образования зародышей кристаллической фазы использовали следующую формулу:

$$J = \sqrt{\frac{D}{d^5} \times \frac{2 \ln S}{3\pi r_{кр}}} \times e^{\frac{-\Delta G_{кр}}{kT}}, \quad (6)$$

где D – коэффициент диффузии K_2SO_4 , м²/с ($D = 9,8 \cdot 10^{-10}$ м²/с [14]); d – средний диаметр ионов, образующих соединение $2K^+$ и SO_4^{2-} , м ($d = 3,3 \cdot 10^{-10}$ м [15]).

На рис. 2 представлены результаты исследования светопропускания растворов сульфата калия в индивидуальном состоянии и в присутствии добавок. Откуда видно, что введение добавок замедляет процесс образования новой фазы. Тенденция к ингибированию кристаллизации в большей степени выражена для соединений, содержащих сульфатные, сульфоновые (АСН и АС) и фосфоновые функциональные группы (ДТРМРА).

Использование органических соединений, содержащих карбоксильные и сульфоновые группы, приводит к увеличению индукционного периода приблизительно в 4 раза. В случае триполифосфата натрия увеличение индукционного периода несколько выше (рис. 2), чем в присутствии полиакрилата натрия, но ниже чем при использовании ДТРМРА и соединений, содержащих сульфоновые и сульфатные группы.

Растворы сульфата калия, содержащие добавки алкилсульфоната, алкилсульфата натрия и ДТРМРА, после начала кристаллизации в течение некоторого времени находятся в пересыщенном состоянии. Данная особенность, вероятно, связана с тем, что после на-

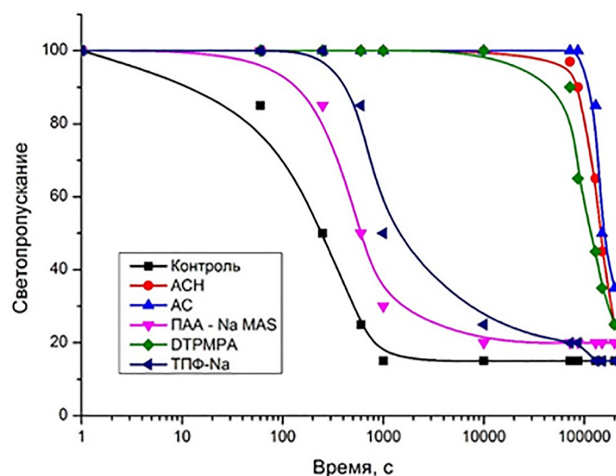


Рис. 2. Светопропускание растворов сульфата калия
Fig. 2. Light transmission of potassium sulfate solutions

чала кристаллизации уменьшается степень пересыщения раствора, что замедляет процесс кристаллизации и позволяет стабилизировать систему. Снижение концентрации сульфата калия в растворе происходит за счет постепенного роста сформировавшихся кристаллов.

В табл. 1 приведены термодинамические и кинетические характеристики системы на основе сульфата калия и скорости образования зародышей кристаллической фазы в присутствии модификаторов. Как видно, адсорбция молекул различной природы на поверхности формирующихся кристаллов вызывает увеличение их поверхностной энергии и повышает энергетический барьер, соответствующий переходу пересыщенного гомогенного раствора в стабильное гетерогенное состояние.

Увеличение энергетического барьера в свою очередь приводит к изменению критического размера кристалла. В присутствии добавок размер зародышей кристаллов увеличивается в среднем в 1,3 раза, что требует одновременного агрегирования 85–90 отдельных частиц, в то время как в системе без добавок для возникновения стабильного зародыша необходима агрегация порядка 30 частиц (таблица).

Термодинамические и кинетические характеристики системы на основе сульфата калия
Thermodynamic and kinetic characteristics of potassium sulfate systems

Наименование добавки	Термодинамические характеристики				Скорость образования зародыша, $J \times 10^{18}$, $1/\text{м}^3 \cdot \text{с}$
	поверхностная энергия, σ , $\times 10^3$ Дж/м ²	критический радиус зародыша, $r_{\text{кр}}$, нм	число частиц в зародыше, n , ед.	свободная поверхностная энергия зародыша, $\Delta G_{\text{кр}}$, $\times 10^{-20}$ Дж	
Без добавок (контроль)	4,55	0,93	31	1,7	2000,0
АСН	6,39	1,31	87	4,6	1,1
АС	6,46	1,33	90	4,8	0,8
ДТПМРА	6,36	1,30	85	4,5	1,4
ППА-Na MAS	5,02	1,03	42	2,2	450,0
ТПФ-Na	5,28	1,08	49	2,6	180,0

Скорость образования зародышей кристаллов зависит от количества агрегируемых частиц: чем больше частиц участвует в образовании кристалла, тем выше вероятность стабилизации системы, находящейся в состоянии пересыщения [2]. Присутствие в системе исследуемых добавок позволяет значительно снизить скорость образования зародышей и приводит к повышению «порога» пересыщения.

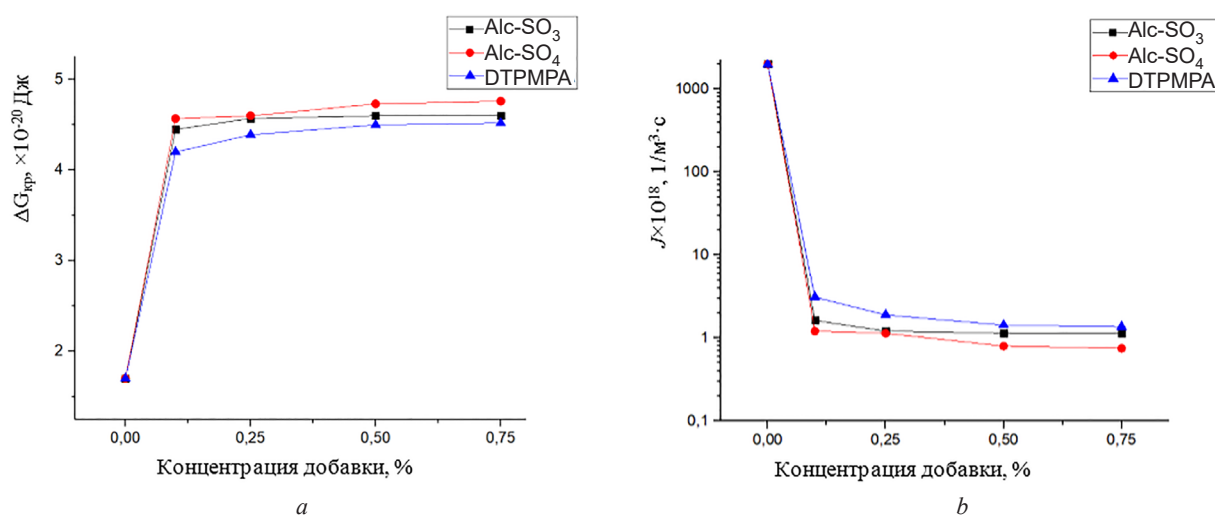


Рис. 3. Расчетные значения критического значения потенциального барьера (а) и скорости образования зародышей (b) в зависимости от концентрации добавки в растворе

Fig. 3. Calculated values of the potential barrier (a) and the rate of nucleation (b) critical values depending on the concentration of the additive in the solution

Как видно из рис. 3, на котором показаны расчетные значения критического значения потенциального барьера и скорости образования зародышей при различных концентрациях модификаторов, в диапазоне концентраций 0,25–0,50 % система стабилизируется, о чем свидетельствует незначительное изменение термодинамических параметров. В системе с АСН и АС насыщение наступает при меньшей концентрации, чем в случае ДТРМРА, что может быть связано с более высокой молекулярной массой ДТРМРА. На рис. 4 представлены микрофотографии кристаллических осадков сульфата калия, полученных в различных условиях.

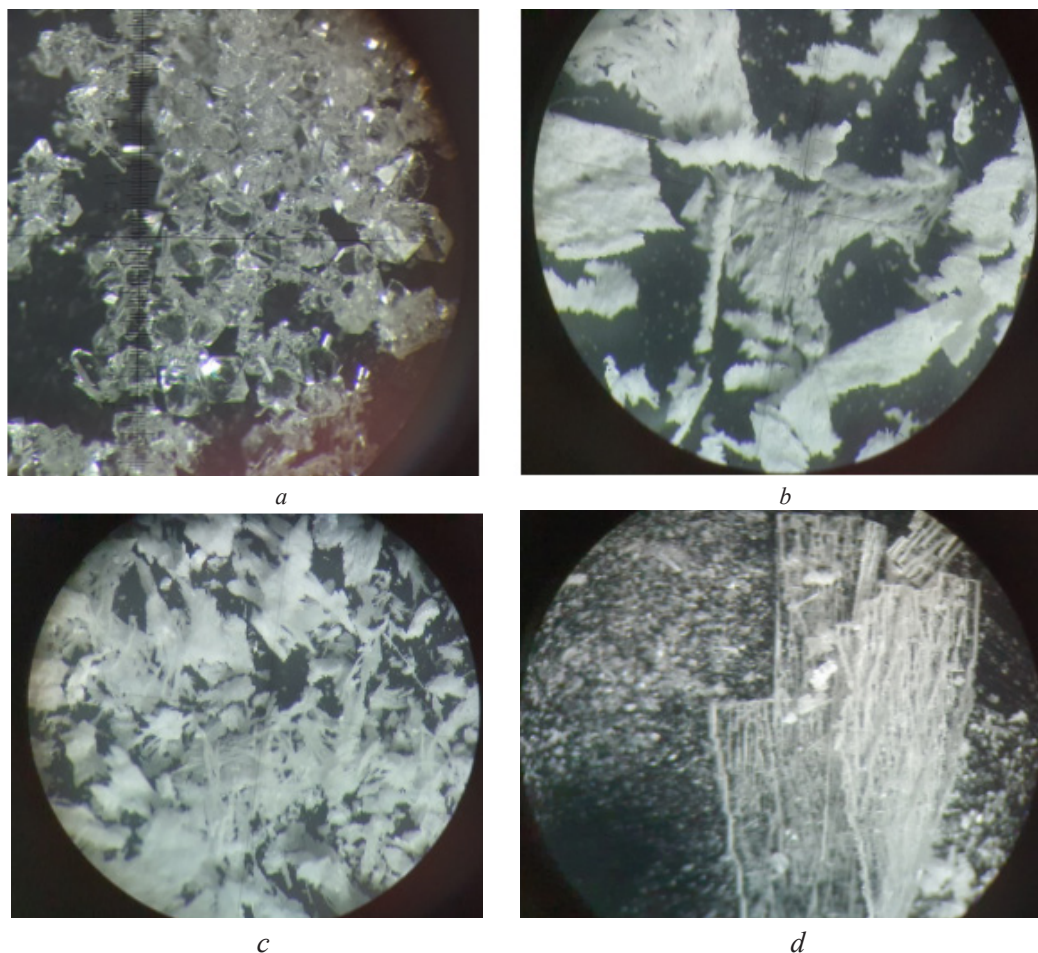


Рис. 4. Микрофотографии кристаллического осадка сульфата калия, полученного без добавок (а), в присутствии модификаторов (0,75 % от массы сульфата калия): АСН (b), ДТРМРА (c), АС (d)

Fig. 4. Micrographs of potassium sulfate crystalline precipitate obtained without additives (a) and in the presence of modifiers (0.75 % by weight of potassium sulfate): АСН (b), ДТРМРА (c), АС (d)

Как видно, в системе без добавок размер кристаллов сульфата калия составляет 0,5–2,0 мм, форма кристаллов характерна для осадков, кристаллизующихся в орторомбической сингонии. Форма кристаллов, полученных в присутствии модификаторов, мало зависит от типа добавленного соединения и существенно отличается от формы кристаллов в системе без добавок. Осадки представлены кристаллами пластинчатой формы достаточно крупных размеров. Подобная форма кристаллов, вероятно, связана с селективной адсорбцией молекул органических соединений на гранях и поверхностях кристаллов сульфата калия, имеющих максимальную энергию адсорбции, и преимущественным блокированием роста кристаллов в направлении соответствующих кристаллографических осей.

Результаты исследований имеют практическое значение для оценки и прогнозирования эффективности модификаторов в процессах регулирования фазообразования в процессах галургического получения сульфата калия и использования жидких сульфатных удобрений в системах фертигации.

Заклучение. В результате исследований установлено, что введение органических модификаторов различного химического состава ингибирует кристаллизацию сульфата калия из водных растворов. Установлена зависимость эффективности ингибирующего действия от молекулярно-структурного строения модификаторов. Наличие сульфоновых, сульфатных и фосфоновых функциональных групп в молекуле модификатора обеспечивает максимальное ингибирующее действие, тогда как модификаторы, содержащие карбоксильные группы, менее эффективны. Для модификатора с более высокой молекулярной массой насыщение наступает при большей концентрации добавки.

Механизм ингибирующего действия исследуемых модификаторов связан, вероятно, с адсорбцией функциональных групп соединений на гранях кристаллов. Для регулирования процесса кристаллизации необходимо применение сравнительно больших дозировок соединений, что обусловлено сравнительно низким энергетическим барьером стабилизации микророзродышей и, как следствие, высокой скоростью образования зародышей сульфата калия в системе, не содержащей ингибиторов кристаллизации.

Оценка термодинамических параметров системы на основе сульфата калия показала, что в присутствии модификаторов увеличивается размер термодинамически стабильных зародышей, что снижает вероятность их образования и позволяет получить стабильные пересыщенные растворы сульфата калия.

Список использованных источников

1. Mubarak, Y. A. Integrated Process for Potassium Sulfate and a Mixture of Ammonium Chloride / Y. A. Mubarak // *International Journal of Engineering & Technology*. – 2018. – Vol. 7, N 1. – P. 185–197. <http://doi.org/10.14419/ijet.v7i1.9188>
2. Industrial Crystallization. Fundamentals and Application / A. Lewis [et al.]. – Cambridge, University Press, 2015. – 352 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9781107280427>
3. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. – М.: Альянс, 2004. – 464 с.
4. Nielsen, A. E. Electrolyte Crystal Growth Mechanisms / A. E. Nielsen // *J. Cryst. Growth*. – 1984. – Vol. 67, N 2. – P. 289–310. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90189-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90189-1)
5. Reddy, M. M. Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids / M. M. Reddy, A. R. Hoch // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – Vol. 235, N 2. – P. 365–370. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7378>
6. Чаусов, Ф. Ф. Влияние адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из сильнопересыщенных растворов / Ф. Ф. Чаусов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2012. – Т. 55, № 1. – С. 32–37.
7. Impurity effect of iron(III) on the growth of potassium sulfate crystal in aqueous solution / N. Kubota [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – Vol. 196, N 1. – P. 156–163. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00758-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00758-1)
8. Unsteady-state impurity effect of chromium (III) on the growth rate of potassium sulfate crystal in aqueous solution / L. Guzman [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – Vol. 181, N 3. – P. 272–280. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00161-9)
9. Adsorption energetics of potassium sulfate dye inclusion crystals / D. Cartera [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2003. – Vol. 647, N 1–3. – P. 65–73. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00511-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00511-2)
10. Interfacial electrostatics guiding the crystallization of CaCO₃ underneath monolayers of calixarenes and resorcarenes / D. Volkmer [et al.] // *J. Mater. Chem*. – 2004. – Vol. 14 – P. 2249–2259. <https://doi.org/10.1039/b403132f>
11. Bouropoulos, N. C. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions / N. C. Bouropoulos, P. G., Koutsoukos // *J. Cryst. Growth*. – 2000. – Vol. 213. – P. 381–388. [https://doi.org/10.1016/C0022-0248\(00\)00351-1](https://doi.org/10.1016/C0022-0248(00)00351-1)
12. Garside, J. *Advances in Industrial Crystallization* / J. Garside, R. J. Davey, A. G. Jones. – Butterworth-Heinemann Ltd, 1991. – 244 p.
13. Kalia, A. K. Growth of potassium hydrogen sulphate crystals in the presence of ionic species / A. K. Kalia // *J. Cryst. Growth*. – 1976. – Vol. 35, N 3. – P. 334–336. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90198-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90198-6)
14. Mullin, J. W. Diffusion Coefficients of Potassium Sulfate in Water / J. W. Mullin, A.W. Nienow // *Journal of Chemical and Engineering*. – 1964. – Vol. 9, N 4. – P. 526–527. <https://doi.org/10.1021/je60023a016>
15. Marcus, Y. Ionic Radii in Aqueous Solutions / Y. Marcus // *Chem. Rev.* – 1988. – Vol. 88, N 8. – P. 1475–1498. <https://doi.org/10.1021/cr00090a003>

References

1. Mubarak Y. A. Integrated Process for Potassium Sulfate and a Mixture of Ammonium Chloride. *International Journal of Engineering & Technology*, 2018, vol. 7, no. 8, pp. 185–197. <http://doi.org/10.14419/ijet.v7i1.9188>
2. Lewis A. E., Seckler M., Kramer H., Rosmalen G. *Industrial Crystallization. Fundamentals and Application*. Cambridge, University Press, 2015. 352 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9781107280427>
3. Frolov Yu. G. *Colloid chemistry course*. Moscow: Al'yans Publ., 2004. 464 p. (in Russian).

4. Nielsen A. E. Electrolyte Crystal Growth Mechanisms. *Journal of Crystal Growth*, 1984, vol. 67, no. 2, pp. 289–310. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90189-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90189-1)
5. Reddy M. M., Hoch A. R. Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, vol. 235, no. 2, pp. 365–370. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7378>
6. Chausov F. F. *Effect of adsorbed impurities on the growth of crystals of low-soluble salts from highly supersaturated solutions. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya = ChemChemTech*, 2012, vol. 55, no. 1, pp. 32–37 (in Russian).
7. Kubota N., Katagiri K., Yokota M., Sato A., Yashiro H., Itai K. Impurity effect of iron(III) on the growth of potassium sulfate crystal in aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, 1999, vol. 196, no. 1, pp. 156–163. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00758-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00758-1)
8. Guzman L., Maeda K., Hirota Sh., Yokota M., Kubota N. Unsteady-state impurity effect of chromium (III) on the growth rate of potassium sulfate crystal in aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, 1997, vol. 181, no. 3, pp. 272–280. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00161-9)
9. Carter D. J., Rohl A. L., Gale J. D., Fogg A. M., Gurney R. W., Kahr B. Adsorption energetics of potassium sulfate dye inclusion crystals. *Journal of Molecular Structure*, 2003, vol. 647, no. 1-3, pp. 65–73. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00511-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00511-2)
10. Volkmer D., Fricke M., Agena C., Mattay J. Interfacial electrostatics guiding the crystallization of CaCO₃ underneath monolayers of calixarenes and resorcurenes. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, vol. 14, pp. 2249–2259. <https://doi.org/10.1039/b403132f>
11. Vouropoulos N. C., Koutsoukos P.G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, 2000, vol. 213, pp. 381–388. [https://doi.org/10.1016/C0022-0248\(00\)00351-1](https://doi.org/10.1016/C0022-0248(00)00351-1)
12. Garside J., Davey R. J., Jones A.G. *Advances in Industrial Crystallization*. Butterworth-Heinemann Ltd, 1991. 244 p.
13. Kalia A. K. Growth of potassium hydrogen sulphate crystals in the presence of ionic species. *Journal of Crystal Growth*, 1976, vol. 35, no. 3, pp. 334–336. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90198-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90198-6)
14. Mullin J. W., Nienow A.W. Diffusion Coefficients of Potassium Sulfate in Water. *Journal of Chemical and Engineering*, 1964, vol. 9, no. 4, pp. 526–527. <https://doi.org/10.1021/je60023a016>
15. Marcus Y. Ionic Radii in Aqueous Solutions. *Chemical Reviews*, 1988, vol. 88, no. 8, pp. 1475–1498. <https://doi.org/10.1021/cr00090a003>

Информация об авторах

Чередниченко Денис Викторович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by

Воробьев Павел Дмитриевич – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pdvc@tut.by

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchuk-slava@rambler.ru

Воробьев Артем Дмитриевич – канд. техн. наук, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: avorobiov@igic.bas-net.by by mail to: shevchukslava@rambler.ru

Поткина Татьяна Николаевна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Лавская Елена Васильевна – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: layeuskaya@gmail.com

Information about the authors

Cherednichenko Denis V. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by

Vorobiev Pavel D. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pdvc@tut.by

Shevchuk Viacheslav V. – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Head of Department. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Vorobiev Artem D. – Ph. D. (Engineering), Head of the Industry Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: avorobiov@igic.bas-net.by by mail to: shevchukslava@rambler.ru

Potkina Tatyana N. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Layeuskaya Elena V. – Ph. D. (Engineering), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: layeuskaya@gmail.com