

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРОДИНАМИКИ И МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ KDP

© 2020 г. Н. А. Вerezub², А. Э. Волошин¹, В. Л. Маноменова¹, А. И. Простомолотов^{2,*}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

*E-mail: prosto@ipmnet.ru

Поступила в редакцию 12.11.2019 г.

После доработки 03.12.2019 г.

Принята к публикации 04.12.2019 г.

С помощью методов физического моделирования проанализирована турбулентная гидродинамика, реализуемая в типичном действующем кристаллизаторе для выращивания кристаллов дигидрофосфата калия (KDP). Рассмотрены возможности осесимметричного кристаллизатора, который имеет аналогичные средства перемешивания раствора, но обладает возможностью обеспечить ламинарные управляемые гидродинамические потоки. Сформулирована сопряженная математическая модель, учитывающая как конвективный перенос соли в кристаллизаторе на основе решения уравнений Навье–Стокса и диффузии, так и процесс роста KDP кристалла на основе теоретической модели. Параметрические расчеты позволили определить влияние каждого из механизмов движения раствора: направленного истечения раствора из трубки в кристаллизатор, вращений кристалла и мешалки.

DOI: 10.31857/S0023476120040268

ВВЕДЕНИЕ

Из двух возможных механизмов послойного роста кристаллов (дислокационно-спиральный и двумерного зарождения) при высоких пересыщениях раствора создаются условия для реализации механизма двумерного зарождения [1]. В этом случае источниками ростовых ступеней являются двумерные зародыши, образующиеся по всей поверхности кристалла. В [2] впервые при сверхвысоких пересыщениях (0.55–0.6) были выращены кристаллы дигидрофосфата калия (KDP) с линейными размерами ~10 мм.

Влияние гидродинамики на кинетику процессов на ростовой поверхности определяется влиянием скорости потока раствора на пересыщение на грани кристалла и зависимостью тангенциальной скорости движения ступеней от пересыщения. При наличии “мертвой” зоны на кинетической кривой существует область пересыщений, где эта зависимость — нелинейная, резко меняющаяся функция. Такая область пересыщений считается опасной для образования макроступеней и включений раствора.

Неоднородное распределение пересыщения вдоль грани приводит к флуктуациям скорости ступеней и морфологической неустойчивости поверхности. Проведен ряд экспериментальных [3–6] и теоретических [7, 8] исследований с целью

определения влияния конвекции на морфологическую неустойчивость грани и образование включений. Показано, что направление течения потока раствора вблизи границы раствор/кристалл в значительной степени влияет на возникновение морфологической неустойчивости. Если поток направлен против движения ростовых ступеней, то морфологическая устойчивость грани сохраняется. Напротив, течение раствора по направлению движения ступеней приводит к морфологической неустойчивости.

Морфологическая устойчивость может быть значительно усилена за счет создания реверсивного течения [9], однако способ его создания традиционным способом с помощью реверсивно вращающегося кристалла не охватывает течением всю его поверхность. Поэтому большие участки поверхности кристалла являются морфологически неустойчивыми и остается проблема образования включений. Распределение пересыщения вдоль грани зависит от направления и скорости течения раствора. Эта величина играет значительную роль в возникновении и развитии морфологической неустойчивости, а также в образовании включений.

Скорость вращения кристалла влияет на распределение пересыщения вдоль поверхности и величину изгиба ступеней и, как следствие, опре-

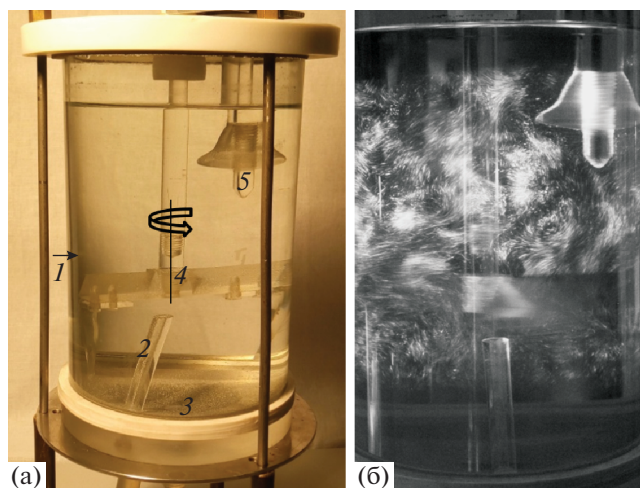


Рис. 1. Кристаллизатор смешительного типа диаметром 0.12 м и высотой 0.185 м (а): 1 — цилиндрический контейнер, 2 — трубка для втекания, 3 — трубка для вытекания раствора, 4 — вращающаяся мешалка, 5 — вращающаяся модель кристалла. Вихревые структуры в растворе, визуализируемые в данном кристаллизаторе с помощью алюминиевой пудры при физическом моделировании (б).

деляет морфологическую устойчивость ростовой поверхности и вероятность образования включений [10]. Изменение характеристик течения около поверхности кристалла путем регулирования его ориентации может устранить области низких пересыщений на поверхности и ограничить образование включений [11]. Поскольку существует взаимосвязь между распределением пересыщения на поверхности и образованием включений, наличие областей с низким пересыщением приводит к образованию включений в кристаллах.

В данной работе средствами физического моделирования анализируется турбулентная гидродинамика, реализуемая в типичном действующем кристаллизаторе для выращивания кристаллов KDP. Рассматриваются возможности осесимметричного кристаллизатора, который имеет аналогичные средства перемешивания раствора, но обладает возможностью обеспечить ламинарные управляемые гидродинамические потоки, в том числе реализовать течения в сторону, противоположную направлению роста KDP, в соответствии с положениями теории устойчивого роста кристалла [7, 8].

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ

Организация турбулентных течений в кристаллизаторе способствует эффективному перемешиванию растворов различных веществ и широко применяется в процессах химической технологии. В кристаллизаторах смешительного типа

однородность солевого состава и температурного поля в объеме раствора достигается с помощью мешалки или путем вращения кристалла на подвижной платформе. Проток раствора от внешнего питателя или отсутствует, или присутствует в незначительных объемах (например, в методе подпитки), внося пренебрежимо малый вклад в скорость движения потока.

Пример кристаллизатора смешительного типа рассмотрен в [12], где с помощью физического и математического моделирования показаны локальные особенности гидродинамики и массообмена в растворе вблизи поверхности растущего кристалла, которые могут влиять на локальную (для конкретного места и направления) скорость его роста и образование дефектов.

Лабораторная установка показана на рис. 1а. В ней кристалл расположен асимметрично относительно оси. Раствор полностью заполняет контейнер (1), гидродинамические потоки в котором вызваны втеканием раствора из трубки (2) и его вытеканием через трубку (3), а также действием внутренней вращающейся мешалки (4). На структуру потоков также оказывают влияние форма и расположение модели кристалла (5).

Для визуализации течения использовали мелкие частицы алюминия (10–15 мкм). Все наблюдения были сделаны в центральном поперечном сечении с помощью плоского светового луча малой толщины (1–2 мм). Для визуализации течений и измерений полей скорости использовали цифровые фото- и видеокамеры. Видеофильмы вводили в компьютер и обрабатывали с помощью оригинальных программ, это позволило получить векторные поля скорости (или поля мгновенных траекторий движения), что аналогично фотосъемке с длинной выдержкой.

В качестве примера на рис. 1б показана вихревая структура, возникающая при работе насоса с прокачкой раствора 15 мл/с, вращении мешалки по часовой стрелке со скоростью 20 об./мин и вращении кристалла против часовой стрелки со скоростью 30 об./мин. Приведенная вихревая структура смоделирована при параметрах, соответствующих параметрам реального ростового процесса.

В центральной части контейнера раствор вовлечен в интенсивное движение, которое способствует его хорошему перемешиванию вблизи вращающейся мешалки. Однако вдали от мешалки существуют только вторичные потоки, довольно слабо влияющие на массоперенос соли при обтекании кристалла. Течение около кристалла является малоинтенсивным, но существует сложная и пространственно-неоднородная форма потоков вблизи его поверхности. Поэтому создание условий “правильного” гидродинамического обтека-

ния растущих граней, согласно [3], представляет-
ся весьма непростым делом.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОДИНАМИКИ И МАССОПЕРЕНОСА

Для формирования направленного ламинарного течения рассматривается осесимметричная конструкция кристаллизатора, позволяющая управлять направлением и скоростью течения раствора, обтекающего растущий кристалл.

На структуру потоков также оказывают влияние форма и расположение кристалла. Как известно, габитус кристалла KDP состоит из двух простых форм — призмы {100} и дипирамиды {101}. Ниже представлены результаты двумерного математического моделирования процесса выращивания кристаллов KDP из раствора в осесимметричном кристаллизаторе. Такой подход требует представления всех элементов рассматриваемой системы в осесимметричном приближении. По этой причине форма кристалла представляется комбинацией цилиндра и конуса.

Течение раствора происходит в кристаллизаторе, конструкция которого показана на рис. 2, где кристалл расположен симметрично в отличие от рис. 1а. При математическом моделировании использована более простая схема держателя, чем при физическом моделировании. По-видимому, этот фактор незначительно влияет на обтекание растущего кристалла. Раствор полностью заполняет контейнер (1), гидродинамические потоки в котором вызваны втеканием раствора из трубки (2) и его вытеканием через трубку (3), а также действием внутренней вращающейся мешалки (4). Кристалл (5) закреплен на держателе в форме зонтика (6). Кристалл и мешалка могут вращаться в одну или противоположные стороны с постоянными скоростями или в ускоренно-замедленных режимах с угловыми скоростями Ω_{Cr} и Ω_{St} соответственно. Размеры рабочей зоны: 0.12 м — диаметр, 0.185 м — высота цилиндрического кристаллизатора. Кристалл имеет диаметр $d = 0.01$ м и длину $l = 0.015$ м.

Сопряженное моделирование выполнено в соответствии с общепринятой методикой расчета процессов гидродинамики и массопереноса при выращивании кристаллов из водно-солевых растворов [13]. Численное решение проведено в осесимметричном приближении методом контрольных объемов по программе Ansys/Fluent [14].

Для определения вектора скорости $\mathbf{V} = (V_r, V_z, V_\theta)$ и давления P в растворе решаются уравнения Навье—Стокса и неразрывности, записываемые в векторном виде следующим образом:

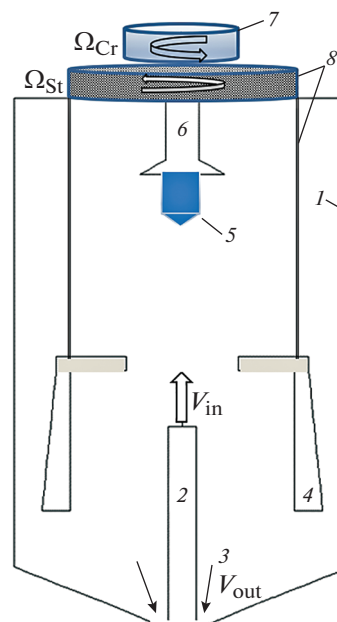


Рис. 2. Схема осесимметричного кристаллизатора диаметром 0.12 м и высотой 0.185 м: 1 — цилиндрический контейнер, 2 — трубка для втекания, 3 — кольцевое отверстие для вытекания раствора, 4 — мешалка, 5 — модель кристалла, 6 — держатель затравки, 7 и 8 — устройства для вращения кристалла и мешалки.

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho_o} \nabla P + \nu \Delta \mathbf{V}, \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{V} = 0,$$

где t — время, ρ_o — плотность раствора, ν — кинематическая вязкость. Совместно с уравнениями Навье—Стокса решается уравнение для переноса соли KDP:

$$\frac{\partial M}{\partial t} + \mathbf{V} \nabla M = D \Delta M, \quad (2)$$

где $M = \rho_o C$ — концентрация соли в растворе, C — относительная масса соли на 1 кг раствора, D — коэффициент диффузии соли в растворе. Параметры гидродинамической модели приведены в табл. 1, где также указаны плотности водно-солевого раствора ρ_o и кристалла ρ_s , а также равновесная концентрация соли C_e при рабочей температуре $T = 300$ К и концентрация соли C_{eo} во втекающем в кристаллизатор растворе, которая соответствует насыщению раствора при температуре $T = 333$ К [15].

Для расчета по уравнениям (1)–(2) задаются следующие граничные условия для искомых распределений скорости и концентрации соли:

— на участке втекания раствора из трубки задаются скорость струи и концентрация соли:

$$V_r = 0, \quad V_z = V_{in}, \quad V_\theta = 0, \quad C = C_{eo};$$

Таблица 1. Параметры гидродинамической модели [15]

Динамическая вязкость раствора $\mu = \nu\rho$, кг/(м с)	1.53×10^{-4}
Коэффициент диффузии соли D , м ² /с	7.5×10^{-10}
Плотность водно-солевого раствора ρ_o , кг/м ³	1269
Плотность кристалла ρ_s , кг/м ³	2338
Равновесная концентрация C_e ($T = 300$ К), кг/кг раствора	0.2057
Равновесная концентрация C_{eo} ($T = 333$ К), кг/кг раствора	0.3231

Таблица 2. Параметры для термодинамической формулы (4) [15]

Объем молекулы w , м ³	9.68×10^{-29}
Константа Больцмана k , Дж/К	1.38×10^{-23}
Кинетический коэффициент β (305 К), м/с	9.55×10^{-5}
Удельная энергия ступени для (100) границы α , Дж/м ²	19.5×10^{-3}
Высота ступени на (100) грани h , м	7×10^{-10}
Пересыщение σ_o при переохлаждении $\Delta T = 5.5$ К	0.09

– на отверстии вытекания раствора из кристаллизатора задаются скорость с учетом сохранения массы раствора V_{out} и соответствующий солевой поток;

– на стенках кристаллизатора скорость и солевые потоки задаются равными нулю;

– на мешалке задаются компоненты скорости:

$$V_r = 0, \quad V_z = 0, \quad V_\theta = \Omega_{st}r;$$

– на поверхности растущего кристалла задаются компоненты скорости:

$$V_r = 0, \quad V_z = 0, \quad V_\theta = \Omega_{cr}r,$$

а для переноса соли задается соотношение баланса масс:

$$\rho_o D \frac{\partial C}{\partial n} = R(\rho_s - C_e \rho_o). \quad (3)$$

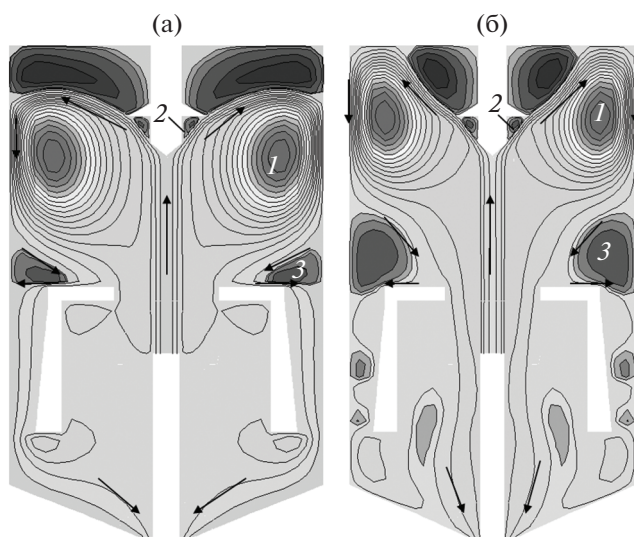


Рис. 3. Структуры течения для гидродинамических режимов: а – $V_{in} = 0.03$ м/с, $\Omega_{st} = -1$ рад/с; б – $V_{in} = 0.3$ м/с, $\Omega_{st} = -4$ рад/с. Отмечены основные вихри: вызванные как втеканием раствора из трубки (1), так и обтеканием конусо-цилиндрической модели кристалла (2) и вращением мешалки (3).

Здесь r – радиус-вектор точки на поверхности кристалла, R – скорость кристаллизации, рассчитываемая по формуле (4), которая сопрягает гидродинамическую макромодель и термодинамическую микромодель [2]:

$$R = \frac{\beta C_e h k T \sigma_o^2}{19\alpha}. \quad (4)$$

В этой формуле используются параметры, приведенные в табл. 2 [15].

ОСОБЕННОСТИ ВИХРЕВОЙ СТРУКТУРЫ

Выбор гидродинамических параметров при работе данного кристаллизатора определялся необходимостью создания ламинарного потока при достаточно высокоскоростном тангенциальном обтекании поверхности кристалла за счет оптимального сочетания скорости втекающей из трубки струи и скоростей вращения мешалки и кристалла.

Характерные структуры течения раствора показаны на рис. 3, когда на направленное течение из трубки на растущий кристалл наложено влияние вращения мешалки для двух режимов: низкой скорости втекания раствора из трубки $V_{in} = 0.03$ м/с и не быстрого вращения мешалки при $\Omega_{st} = -1$ рад/с; для большей скорости втекания $V_{in} = 0.3$ м/с и более быстрого вращения мешалки $\Omega_{st} = -4$ рад/с.

В обоих случаях направленное течение из трубки равномерно обтекает конусную часть кристалла и под тем же углом формирует основной вихревой поток (1). Стык конусной и цилиндрической частей кристалла вызывает также образование вторичного вихря (2). За счет вращения мешалки возникает центробежная сила, вызывающая образование вихря (3), который вращается в направлении, противоположном вихрю (1). При быстром вращении мешалки ($\Omega_{st} = -4$ рад/с) этот вихрь имеет сравнительно крупный размер, блокируя сток раствора между мешалкой и стенкой кристаллизатора. В результате этот сток к отвер-

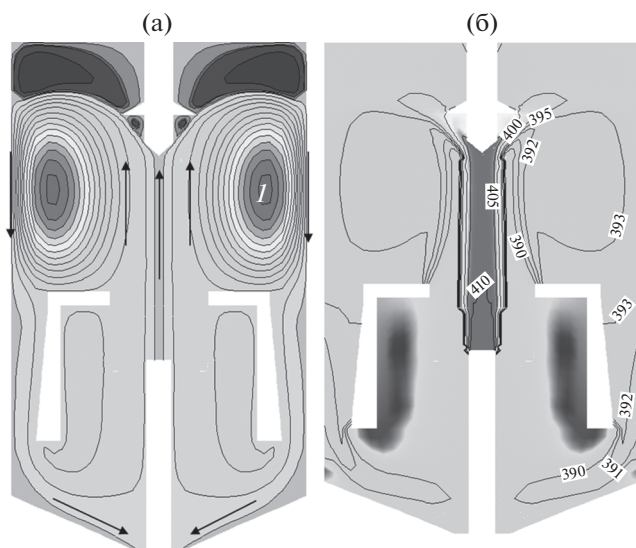


Рис. 4. Структура течения с преобладанием вихря, вызванного втеканием раствора из трубки (а) и изолинии концентрации соли M [кг/м³] (б) для гидродинамического режима: $V_{in} = 0.6$ м/с, $\Omega_{St} = -1$ рад/с, $\Omega_{Cr} = 0.5$ рад/с. Темной области под мешалкой на рисунке (б), где концентрация соли наименьшая ~ 390 кг/м³, соответствует слабое меридиональное течение раствора на рис. а.

стию на дне происходит через центр кристаллизатора внутри области мешалки.

Гидродинамическая картина кардинально изменяется в случае увеличения скорости втекания раствора до $V_{in} = 0.6$ м/с при скорости вращения мешалки $\Omega_{St} = -1$ рад/с и дополнительном вращении в противоположную сторону кристалла со скоростью $\Omega_{Cr} = 0.5$ рад/с (рис. 4а). В этом случае направленное течение более сильное и его еще усиливает вращение кристалла. Поэтому в кристаллизаторе доминирует вихревое течение (1) и сток раствора к отверстию происходит между мешалкой и стенкой кристаллизатора.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛИ В ОБЪЕМЕ КРИСТАЛЛИЗАТОРА

Рассмотрим, как особенности гидродинамики влияют на распределение концентрации солевого раствора в натекающей струе и вблизи растущего кристалла.

Концентрация соли во втекающем потоке равна 410 кг/м³, что существенно выше равновесной концентрации соли 261 кг/м³ при $T = 300$ К. Для трех гидродинамических структур, рассмотренных выше, распределения концентрации соли существенно различаются. При малых скоростях втекания $V_{in} = 0.03$ и 0.3 м/с и соответствующих скоростях вращения мешалки $\Omega_{St} = -1$ и -4 рад/с концентрация соли вблизи кристалла и в осталь-

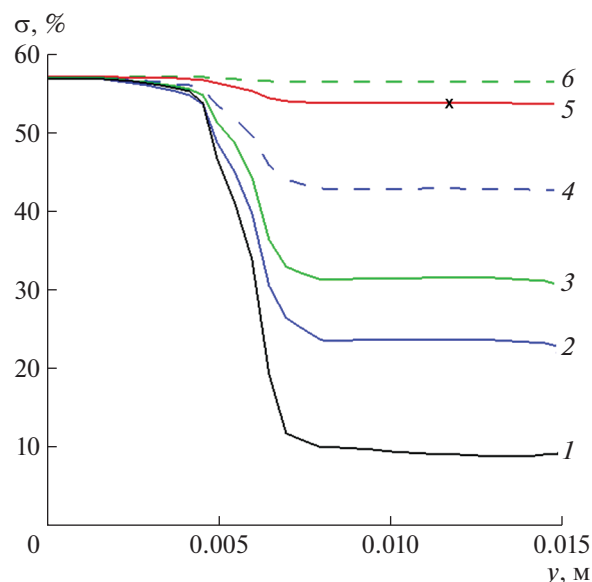


Рис. 5. Распределение пересыщения σ на поверхности кристаллизации от длины y , отсчитываемой от оси симметрии вдоль поверхности кристалла, для гидродинамических режимов: 1 – $V_{in} = 0.03$ м/с, $\Omega_{St} = -1$ рад/с; 2 – $V_{in} = 0.3$ м/с, $\Omega_{St} = -4$ рад/с; 3 – $V_{in} = 0.9$ м/с, $\Omega_{St} = -4$ рад/с; 4 – $V_{in} = 0.3$ м/с, $\Omega_{St} = -1$ рад/с, $\Omega_{Cr} = 0.5$ рад/с; 5 – $V_{in} = 0.6$ м/с, $\Omega_{St} = -1$ рад/с, $\Omega_{Cr} = 0.5$ рад/с; 6 – $V_{in} = 0.9$ м/с, $\Omega_{St} = -1$ рад/с, $\Omega_{Cr} = 0.5$ рад/с. Меткой $\times$ обозначен гидродинамический режим, соответствующий данным на рис. 4.

ном объеме существенно ниже, чем в другом гидродинамическом режиме, соответствующем большей скорости втекания $V_{in} = 0.6$ м/с при скоростях вращения мешалки $\Omega_{St} = -1$ рад/с и вращения кристалла $\Omega_{Cr} = 0.5$ рад/с. Для этого случая распределение концентрации раствора во всем объеме кристаллизатора показано на рис. 4б.

ПЕРЕСЫЩЕНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

Результаты всех параметрических расчетов по влиянию гидродинамических режимов на пересыщение на растущей поверхности кристалла представлены на рис. 5, где показано относительное пересыщение на поверхности кристалла $\sigma = (C - C_e)/C_e \times 100\%$.

Можно заметить, что на конической поверхности кристалла уровень пересыщения практически тот же, что и в натекающей на него струе раствора. Однако на цилиндрической поверхности кристалла уровень пересыщения различный. Крайне низкий уровень ($\sim 10\%$) вызван малой скоростью набегающего потока $V_{in} = 0.03$ м/с при вращении мешалки со скоростью $\Omega_{St} = -1$ рад/с. Он повышается до $\sim 25\%$ при существенном уве-

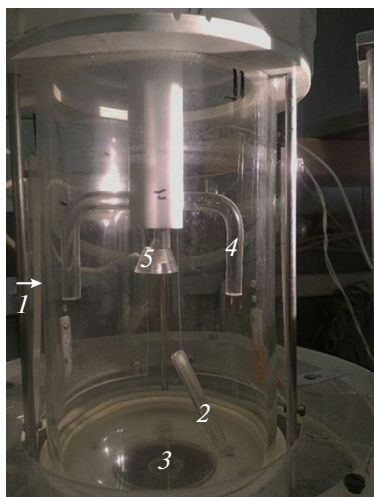


Рис. 6. Действующий кристаллизатор диаметром 0.12 м и высотой 0.185 м с симметризованным положением кристалла, мешалки и трубки для стока раствора: 1 – цилиндрический контейнер, 2 – трубка для втекания, 3 – трубка для вытекания раствора, 4 – вращающаяся мешалка, 5 – вращающаяся модель кристалла.

личении скорости набегающего потока до $V_{in} = 0.3$ м/с даже при большей скорости вращения мешалки $\Omega_{St} = -1$ рад/с, а также до еще большей величины $\sim 30\%$ при $V_{in} = 0.9$ м/с. Однако для реализации существенно более высокого пересыщения ($\sim 42, 52$ и 55%) требуется достаточно высокая скорость набегающего потока (0.3, 0.6 и 0.9 м/с) в условиях вращения кристалла со скоростью $\Omega_{Cr} = 0.5$ рад/с и мешалки со скоростью $\Omega_{St} = -1$ рад/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ традиционных кристаллизаторов для выращивания кристаллов KDP показал, что такие кристаллизаторы относятся к смесительному типу, для которых характерно создание однородного состава солевого раствора за счет интенсивного турбулентного перемешивания с помощью различного вида мешалок и их режимов вращения (ускоренно-замедленного и т.п.) и асимметрии.

Для реализации роста кристаллов KDP предложен осесимметричный аналог действующего кристаллизатора смесительного типа. Сформулирована сопряженная математическая модель, учитывающая как конвективный перенос соли в кристаллизаторе на основе решения уравнений Навье–Стокса и диффузии, так и процесс роста кристалла KDP на основе теоретической модели.

Параметрические расчеты позволили определить влияние каждого из механизмов движения раствора: направленного истечения раствора из трубки в кристаллизатор, вращений кристалла и

мешалки. Установлено, что вращение мешалки способствует понижению уровня пересыщения, а вращение кристалла, наоборот, его повышению. Оптимальными гидродинамическими параметрами могут считаться: $V_{in} = 0.6–0.9$ м/с, $\Omega_{St} = -1$ рад/с, $\Omega_{Cr} = 0.5$ рад/с, которые обеспечивают пересыщение $\sim 52\%$ и более на всей поверхности растущего кристалла.

Результаты математического моделирования используются при работе нового симметризованного кристаллизатора (рис. 6). На их основе осуществляется выбор скоростных параметров втекающей струи и угловых скоростей вращения мешалки и кристалла.

Работа выполнена на вычислительной базе ИПМех РАН (тема № АААА-А20-120011690136-2) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 17-08-00078, 16-29-11785).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернов А.А. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. 407 с.
2. Voloshin A.E., Baskakova S.S., Rudneva E.B. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 457. P. 337.
3. Booth N.A., Chernov A.A., Vekilov P.G. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237–239. P. 1818.
4. Chernov A.A. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2003. V. 5. № 2. P. 575.
5. Vekilov P.G., Alexander J.I.D., Rosenberger F. // Phys. Rev. E. 1996. V. 54. P. 6650.
6. Smolsky I.L., Zaitseva N.P., Rudneva E.B. et al. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 166. P. 228.
7. Coriell S.R., Murray B.T., Chernov A.A. et al. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 169. P. 773.
8. Coriell S.R., Murray B.T., Chernov A.A. et al. // Adv. Space Res. 1998. V. 22. № 8. P. 1153.
9. Potapenko S.Y. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 186. № 3. P. 446.
10. Robey H.F., Potapenko S.Y. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 213. P. 355.
11. Vartak B., Yeckel A., Derby J.J. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 281. № 2–4. P. 391.
12. Вереzub Н.А., Маноменова В.Л., Простомолотов А.И. и др. // Матер. XIX Междунар. конф. “Потоки и структуры в жидкостях”, 8–10 августа 2018. Владивосток. М: ИПМех РАН, 2018. С. 222.
13. Zhou C., Lin M., Hu Z. et al. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 450. P. 103.
14. Ansys CFD [Электронный ресурс] – Режим доступа: Лицензия ИПМех РАН, № 659778 (09.01.2011).
15. Rashkovich L.N. KDP Family Single Crystals. Bristol; Philadelphia; New York: The Adam Hilger series on optic and optoelectronics, IOP Publishing Ltd., 1991. 202 p.