

DOI: [10.7242/1999-6691/2022.15.1.8](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2022.15.1.8)

УДК 548.55

## ГИДРОМЕХАНИКА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВОДНО–СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Н.А. Вerezуб, А.И. Простомолотов

*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Российская Федерация*

Дается обзор современного состояния исследований, связанных с решением технологической проблемы контроля и управления процессами гидродинамики и массообмена в кристаллизаторах сложных конструкций (проточных и непроточных) при выращивании из специальных водно-солевых растворов технически ценных кристаллов дигидрофосфата калия – KDP, и смешанного кристалла никеля и кобальта – KCNSH. В отличие от стандартных конструкций, используемых при выращивании кристаллов из расплава (согласно методам Чохральского, Бриджмена и другим), при выращивании кристаллов из водно-солевых растворов применяются такие конструкции кристаллизаторов, в которых, по мнению разработчиков, создаются необходимые условия для роста кристаллов благодаря обеспечению наилучших характеристик их обтекания (скорости и направления течения, насыщенности солевого раствора и его температуры). Рассматриваются решения задач гидромеханики при выращивании кристаллов в проточных и непроточных кристаллизаторах. Физическое моделирование с визуализацией течения демонстрирует многовихревую и нестационарную структуру течения вследствие воздействия мешалок, трехмерного подвода и отвода раствора и пространственного размещения кристалла. Поэтому основное внимание уделяется публикациям, посвященным разработке и приложениям математических моделей гидромеханики и теплопереноса на основе полных уравнений Навье–Стокса в приближении Буссинеска для ламинарных режимов, а также для турбулентных режимов с учетом стандартной ( $k-\varepsilon$ )-модели. В случае проточных кристаллизаторов обсуждаются особенности гидромеханики, обусловленные сложностью их трехмерных конструкций, а для непроточных кристаллизаторов анализируются возможности поддержания требуемой насыщенности солевого раствора вблизи растущего кристалла в течение длительного времени. Цитируются работы, в которых математическое моделирование осуществляется в сопряженной постановке как конвективный массообмен в системе «раствор–кристалл», и принимаются во внимание локальные особенности гидродинамики и условий массообмена в растворе, влияющие на солевое насыщение раствора вблизи растущего кристалла.

*Ключевые слова:* рост кристаллов, водно-солевой раствор, пересыщение, гидромеханика, кристаллизатор, дигидрофосфат калия, смешанный кристалл

## HYDROMECHANICS FOR CRYSTAL GROWTH FROM WATER-SALT SOLUTIONS

N.A. Verezub and A.I. Prostomolotov

*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow, Russian Federation*

This paper presents an overview of the current state of technological problem solving related to controlling of hydrodynamics and mass transfer in crystallizers of complex design (continuous-flowing and non-flowing) during the growth of crystals with technologically important properties (potassium dihydrogen phosphate – KDP and a mixed crystal of nickel and cobalt – KCNSH) from special water-salt solutions. Unlike crystallizers of standard designs for crystal growth from a melt (by Czochralski, Bridgman, etc.), there are also crystallizers of different design for crystal growth from water-salt solutions. According to the designers, the necessary crystal growth conditions are maintained in these crystallizers by creating the best characteristics of the flow, i.e., by controlling its velocity and direction, as well saline saturation solution and temperature. In this work, hydromechanical problems are solved for continuous-flowing and non-flowing crystallizers. The flow visualization through its physical model reveals a multi-vortex and unsteady flow structure due to mixer action, three-dimensional solution inflow and outflow and spatial crystal placement. For this reason, primary attention is given to the studies devoted to the development and application of the mathematical models for hydromechanics and heat and mass transfer based on the complete Navier–Stokes equations in the Boussinesq's approximation for laminar regimes, as well as to the standard ( $k-\varepsilon$ )-turbulence model for turbulent regimes. The hydromechanical features associated with the three-dimensional flow complexity are discussed for continuous-flow crystallizers. The possibilities of maintaining the required saline saturation near the growing crystal over a long period of time are analyzed for non-flowing crystallizers. Mathematical models of convective mass transfer are considered in a "solution-crystal" conjugate formulation. The local features of hydrodynamics and mass transfer conditions in solution (saline solution saturation near growing crystal) are analyzed.

*Key words:* crystal growth, water-salt solution, supersaturation, hydromechanics, crystallizer, potassium dihydrogen phosphate, mixed crystal

### 1. Введение

Статья посвящена обзору решений технологической проблемы контроля и управления процессами гидродинамики и массообмена в кристаллизаторах сложных конструкций при выращивании из специальных водно-солевых растворов технически ценных кристаллов: дигидрофосфата калия — KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) и смешанного кристалла никеля и кобальта — KCNSH ( $\text{K}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), которые применяются в качестве оптических элементов в нелинейной и солнечно-слепой оптике.

KDP кристаллы наиболее распространены в лазерной оптике, где они используются в качестве материала для различных преобразователей частоты излучения, электрооптических модуляторов и фазовых селекторов. Кристаллы KDP являются материалами для мощных лазерных систем.

Техническая значимость KCNSH кристаллов определяется их высокой прозрачностью в «солнечно-слепой» области спектра ультрафиолетового диапазона длин волн 200–300 нм и почти полной непрозрачностью в других диапазонах длин волн. Вследствие этого приборы, регистрирующие излучение в данном диапазоне спектра, способны работать при солнечном свете. Такая зонная фильтрация позволяет поддерживать высокие значения отношения сигнал/шум и добиваться значительных коэффициентов усиления в ультрафиолетовом диапазоне.

Предварительно стоит отметить, что если для широко распространенных методов выращивания кристаллов из расплава (Чохральского, Бриджмена, зонной плавки и других) используются в целом однотипные кристаллизаторы, то способам выращивания кристаллов из раствора такая однотипность не свойственна. Непрерывно идет поиск новых и более эффективных (как с позиции типа кристалла, так и его требуемых размеров) конструкций кристаллизаторов. Трудности решения задач гидромеханики при выращивании кристаллов из раствора порождаются сложностью конструкций кристаллизаторов. При их создании должно быть учтено, что кристаллы, как правило, имеют трехмерную форму. До недавнего времени математическое моделирование гидромеханики в подобных кристаллизаторах было проблематичным из-за отсутствия у компьютеров достаточных ресурсов и соответствующего программного обеспечения. Усугубляет проблему и то, что на практике кристаллы часто выращиваются из раствора, вовлеченного в турбулентное течение за счет различных перемешивающих устройств, вращения самого кристалла, высокоскоростной подачи раствора в кристаллизатор и другого.

Традиционный способ увеличения скорости роста кристаллов заключается в применении вынужденной конвекции для ускорения массопереноса в растворе. Обычно используется метод реверсивного вращения растущего кристалла. При этом конвекция может как увеличить скорость роста, так и усилить морфологическую неустойчивость поверхности кристалла, то есть ухудшить его качество.

Следует заметить, что наращивание кристаллов носит послойный характер. По краям граней слои могут быть незавершенными, грани прирастают маленькими ступеньками и в целом имеют ступенчатый вид. Кинетика процессов роста кристалла обуславливается влиянием скорости потока раствора на его пересыщение солью на грани и зависимостью тангенциальной скорости движения ростовых ступеней от этого пересыщения [1]. При наличии «мертвой» зоны на кинетической кривой существует область пересыщений, где эта зависимость есть нелинейная, резко меняющаяся функция. Такая область пересыщений является нежелательной с точки зрения образования дефектов (макроступеней и включений раствора). Неоднородное распределение пересыщения вдоль грани приводит к флуктуациям скорости ступеней и морфологической неустойчивости поверхности. Проведен ряд экспериментальных [2–5] и теоретических [6, 7] исследований с целью определения влияния конвекции на неустойчивость роста грани и возможные несовершенства. Показано, что направление течения потока раствора вблизи границы раствор/кристалл в значительной степени сказывается на возникновении морфологической неустойчивости. Если поток направлен против движения ростовых ступеней, то морфологическая устойчивость грани сохраняется. Напротив, течение раствора по направлению движения ступеней становится причиной ее неустойчивости.

Из анализа литературных данных следует, что конвекция в растворе ослабляет процесс образования включений и позволяет увеличить скорость роста без ухудшения качества кристалла [8]. В [9] получено, что повысить морфологическую устойчивость можно за счет реверсивного течения. Однако при реверсивно вращающемся кристалле не вся его поверхность обтекается возбуждаемым потоком, остаются значительные морфологически неустойчивые участки. В [10] показано, что путем изменения ориентации кристалла можно влиять на течение около его поверхности и устранять нежелательные участки низких перенасыщений. Выявлено, что изменение характеристик течения около поверхности кристалла путем регулирования его ориентации может устранить области низких перенасыщений на поверхности кристалла и ограничить образование включений. Высказывается предположение, что существует взаимосвязь между распределением перенасыщения на поверхности и образованием включений. Поэтому области с низкой степенью перенасыщения и с наличием включений имеют в экспериментах одинаковое расположение.

Ввиду того, что экспериментальное нахождение распределения поверхностного пересыщения затруднительно, важная роль отводится математическому моделированию гидромеханики в растворе. Большой проблемой математического описания роста кристалла из раствора остается адекватное сопряжение данных гидромеханической макромодели (в приближении сплошной среды) с данными термодинамических микромоделей, изображающих процесс роста граней кристалла. Решению этой проблемы посвящена работа [11], в которой обсуждается существенное расхождение в оценках скорости диффузионных процессов на поверхности кристаллизации по ламинарным и турбулентным моделям гидродинамики, которые делаются на основе аналитических решений в частном упрощенном случае — для течения в гладкой трубе при больших числах Рейнольдса. Сопряжение осуществляется по турбулентным коэффициентам диффузии для буферного турбулентного пограничного слоя, что приводит к более приемлемому (для термодинамической микромоделей) распределению концентрации растворенного вещества вблизи растущей границы раздела по сравнению с традиционными приближениями ламинарного потока. Оценки в [11] показывают, что в этом случае диффузия соли через

турбулентный пограничный слой происходит намного быстрее, чем через обычный ламинарный слой, чем можно объяснить более существенное влияние диффузии на морфологическую стабильность поверхности кристаллизации. Считается, что уменьшение толщины диффузионного пограничного слоя, через который возмущения могут воздействовать друг на друга, способствует повышению устойчивости ростовой поверхности [2, 6, 7]. На примере выращивания кристалла KDP авторы [11] обсуждают экспериментальные данные по подавлению образования ступенчатых групп на грани (101) турбулентным потоком, протекающим параллельно этой грани со скоростью 155 см/с. Формулы для турбулентных потоков из [11] верифицируются в исследованиях, в которых применяется математическое моделирование трехмерной гидромеханики для действующих кристаллизаторов и делается сравнение с экспериментальной скоростью роста кристалла. При этом фиксируются расхождения, которые, возможно, обуславливаются тем, что при высоких скоростях гидродинамического потока скорость кристаллизации зависит только от кинетики роста, и режим диффузии не влияет на скорость роста [12, 13].

Для роста смешанных кристаллов KCNSH актуальна специфическая проблема, связанная с неоднородностью состава раствора и растущего кристалла. В многокомпонентных кристаллах наблюдаются высокие внутренние напряжения, приводящие к образованию трещин при механических воздействиях. Технологическое решение этих проблем может быть достигнуто за счет обеспечения постоянства температуры и пересыщения, наращивания только одной грани при кристаллизации в формообразователях и подпиткой раствора по специально рассчитанному закону для компенсации вариаций состава кристалла в начальной переходной области [14, 15]. Необходимо учитывать экспериментальные данные о таких специфических дефектах, как мозаичная микронеоднородность и радиальная неоднородность [16, 17].

При выращивании смешанных кристаллов флуктуации состава раствора (например, вследствие нестационарной конвекции) становятся причиной локальных проявлений реакции изоморфного замещения — сложных разнонаправленных процессов одновременного растворения кристалла и роста кристаллической фазы другой структуры [18], такой, что поверхность кристалла становится похожей на мозаику из хаотически разбросанных зон различного состава. Реакция изоморфного замещения может быть подавлена путем создания в системе некоторого критического переохлаждения [19], но его влияние на мозаичность микронеоднородности не исследовалось. До настоящего времени постановка задач гидромеханики для решения проблемы образования мозаичности является весьма актуальной по ряду причин, например, из-за неоднородности диффузионного массообмена различных компонентов на поверхности кристаллизации, вызывающих разную скорость роста ее участков с образованием на ней микрошероховатости.

В предлагаемой вниманию читателя статье обобщаются достижения по решению перечисленных выше проблем гидромеханики при выращивании кристаллов из водно-солевых растворов, опубликованные ее авторами по частям в последние годы [20–23]. Конкретные постановки задач для каждого из кристаллизаторов (уравнения и граничные условия) изложены в указанных статьях. Рассматриваются кристаллизаторы, в которых раствор непрерывно прокачивается при заданной температуре и соответствующих уровнях пересыщения солями. Особенности гидромеханики характеризуются трехмерностью контейнера и каналов подачи и слива раствора, сложной геометрией получаемого кристалла и его положением в объеме раствора, наличием вращающихся или вибрирующих устройств для интенсификации перемешивания. Кроме этого, в обобщение впервые включаются результаты для оригинальных непроточных кристаллизаторов, где насыщенный солями раствор охлаждается и тем самым создает условия осаждения (кристаллизации) соли на затравочный кристалл. Данные об этих кристаллизаторах опубликованы лишь недавно [24, 25].

При численном решении использовались методические разработки по решению задач гидромеханики методами конечных разностей и конечных элементов, которые представлены в монографии [27] и воплощены в программном комплексе CrystmoNet [26]. Для реализации также прибегали к лицензионным программам Ansys®/CFD, сведения о которых содержатся на сайте <https://www.ansys.com/products/fluids>, и к программному комплексу Cradle®/SC/Tetra, описание и примеры верификации которого находятся по ссылке <https://www.cradle-cfd.com>.

## 2. Общая характеристика проточных и непроточных кристаллизаторов

Исследуемый действующий проточный кристаллизатор показан на рисунке 1а. Он включал следующие компоненты: цилиндрический контейнер из оргстекла, трубки для подачи и слива раствора, мешалку с механизмом вращения, насос для прокачки раствора. Раствор полностью заполнял контейнер 1, гидродинамические потоки в котором вызывались втеканием раствора из трубки 2 и его вытеканием через трубку 3, а также действием внутренней вращающейся мешалки 4. На структуру потоков также оказывали влияние форма и расположение кристалла 5. Размеры кристаллизатора составляли: радиус 0,06 м, высота 0,185 м; кристалл имел грань длиной 0,01 м. Визуализация течения осуществлялась с помощью мелких частиц алюминия (чешуйчатые частицы размером около 10–15 мкм). Наблюдения за структурой течения проводились в центральном меридиональном сечении с помощью плоского светового луча малой толщины (1–2 мм). Для визуализации потоков и измерения скорости течения использовались цифровые фото- и видеокамеры.



Рис. 1. Действующий проточный кристаллизатор (а): 1 – контейнер; 2, 3 – трубки для втекания и вытекания раствора; 4 – мешалка; 5 – кристалл; визуализированное течение (б) при реверсивном вращении мешалки со скоростью 1,57 рад/с

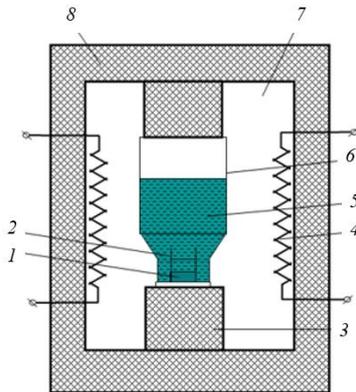


Рис. 2. Действующий непроточный кристаллизатор: 1 – кристалл, 2 – формообразователь (стакан), 3 – подставка под кристалл, 4 – нагреватель, 5 – раствор, 6 – стенка кристаллизатора, 7 – воздух, 8 – теплоизоляция

Пример непроточного кристаллизатора показан на рисунке 2. В непроточном кристаллизаторе сохраняется стабильность раствора в течение длительного времени и предотвращается появление спонтанных кристаллов. Однако выращивание кристаллов — весьма длительный процесс, осуществляемый в течение месяца с постепенным понижением температуры на 1–7 К [24].

### 3. Математическое описание гидродинамических процессов в водно-солевых растворах

В рамках сплошной среды осуществляется математическое моделирование течения и массопереноса в водном растворе соли, растворяющейся до уровня своего насыщения при высокой температуре. Затем такой пересыщенный солью раствор используется для выращивания кристаллов при более низких температурах в кристаллизаторах непроточного и проточного типов.

Для выращивания кристаллов KDP в действующем кристаллизаторе проточного типа (см. Рис. 1а) предварительное насыщение раствора солью проводится в отдельной емкости при большей температуре (342 К) до высокой концентрации соли в растворе —  $C_{eo}$ . Затем по соединительной трубке этот насыщенный раствор поступает в кристаллизатор, в котором поддерживается меньшая — рабочая — температура 305 К, соответствующая значению равновесной концентрации соли —  $C_e$ . При достаточном превышении  $C_{eo} > C_e$  достигается солевое пересыщение раствора, которое необходимо для роста кристалла. Поскольку в проточном кристаллизаторе поддерживается постоянная температура, тепловая конвекция не учитывается.

Для непроточного кристаллизатора (Рис. 2) подготовка насыщенного раствора и выращивание кристалла осуществляется в одном и том же сосуде, который предварительно сильно нагревается с целью лучшего растворения соли и получения раствора высокой концентрации, а затем этот раствор в течение длительного

На рисунке 1б видно, что реверсивное вращение мешалки вызывает в кристаллизаторе сложную и пространственно-неоднородную форму потоков. Управление потоками с целью создания «правильного» гидродинамического обтекания растущих граней является сложной задачей. Наличие мешалки можно объяснить желанием достичь таких условий за счет хорошего перемешивания солевого раствора. Заметно, что в центральной части контейнера раствор вовлечен в интенсивное вращательное движение, которое в основном и способствует его хорошему перемешиванию вблизи вращающейся мешалки. На периферии же контейнера течение более слабое, что может означать его меньшее влияние на массоперенос соли при обтекании кристалла. Но, хотя течение около кристалла и малоинтенсивное, существует сложная пространственно-неоднородная форма потоков вблизи его поверхности, а значит, скорость и направление обтекания поверхности кристаллизации изменяются.

Недостаток проточных кристаллизаторов — их конструктивная сложность из-за наличия механизмов вращения внутри раствора (элементов, перемешивающих раствор, необходимой герметизации и другого), которые приводят к зарождению спонтанных кристаллов в растворе и дефектообразованию в растущем кристалле.

времени охлаждается в условиях теплоизоляции стенок рабочего сосуда. В кристаллизаторе происходит объемное выпадение соли в осадок или ее осаждение на твердые поверхности. У присутствующих в растворе кристаллических зародышей начинается объемный рост по термодинамическим законам, которые можно рассматривать в рамках упомянутой модели сплошной среды.

### 3.1. Расчет гидродинамических процессов на основе полных уравнений Навье–Стокса

Движение раствора описывается уравнениями Навье–Стокса для вязкой несжимаемой жидкости, обладающей постоянными теплофизическими свойствами: постоянными коэффициентами вязкости, теплопроводности, теплоемкости, диффузии. Изменение плотности в неоднородном по температуре и составу растворе учитывается в приближении Буссинеска, которое следует из уравнений Навье–Стокса для сжимаемой жидкости в предположении, что жидкость динамически и статически несжимаемая, то есть ее плотность не связана с давлением, но может зависеть от температуры и концентрации примеси. В приближении Буссинеска также учитывается изменение плотности в подъемной силе в зависимости от температуры и концентрации примеси. Уравнение состояния такой жидкости записывается в следующем виде:

$$\rho = \rho(T, C),$$

где  $T$  — температура,  $C$  — концентрация примеси. Считается, что при конвекции  $\rho = \rho_o + \rho'$ , где  $\rho_o$  удовлетворяет уравнениям гидростатики, а  $\rho'$  — малое отклонение. Тогда коэффициенты теплового и концентрационного изменения плотности определяются как

$$\beta_T = -\frac{1}{\rho_o} \frac{\partial \rho}{\partial T}, \quad \beta_C = -\frac{1}{\rho_o} \frac{\partial \rho}{\partial C}.$$

Уравнения Навье–Стокса и неразрывности могут быть записаны в векторном виде [27]:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)\mathbf{V} = -\frac{1}{\rho_o} \nabla P + \nu \Delta \mathbf{V} + \mathbf{F}, \quad \operatorname{div} \mathbf{V} = 0. \quad (1)$$

Здесь  $\nabla$  и  $\Delta$  — соответственно обозначения градиента и лапласиана функций. Изменения температуры и концентрации примеси в растворе при тепловой конвекции рассчитываются по следующим уравнениям тепломассопереноса:

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)T \right) = \lambda \Delta T,$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{V}\nabla C = D \Delta C,$$

где  $t$  — время,  $\rho_o$  — плотность раствора,  $\nu$  — кинематическая вязкость,  $\mathbf{F}$  — объемная сила (плавучести, вибрационная и подобная). Для сил плавучести:

$$\mathbf{F} = \mathbf{g}(\beta_T \delta T + \beta_C \delta C).$$

В проточных кристаллизаторах  $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ .

В этих уравнениях искомыми являются вектор скорости  $\mathbf{V}$ , давление  $P$ , температура  $T$ , концентрация примеси  $C$  (точнее, их отклонения от статических значений, которые зависят от пространственных координат и времени  $t$ ). Параметрами служат плотность  $\rho$ , коэффициент кинематической вязкости  $\nu = \mu/\rho$  ( $\mu$  — коэффициент динамической вязкости), коэффициенты теплопроводности  $\lambda$ , диффузии  $D$ , удельной теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$ , а также ускорение силы тяжести  $\mathbf{g}$  и коэффициенты теплового и концентрационного изменения плотности  $\beta_T$  и  $\beta_C$ .

Для проточных кристаллизаторов естественная тепловая и концентрационная конвекция не учитывается в силу того, что они термостатированы, а скорость прокачки раствора очень высокая. В непроточных кристаллизаторах, также являющихся термостатами, температура снижается крайне медленно, поэтому тепловую конвекцию можно учитывать в приближении Буссинеска.

### 3.2. Расчет гидродинамических процессов на основе $(k-\varepsilon)$ -модели турбулентности

Если размеры кристаллизатора и кристалла берутся существенно большими, то при сохранении той же скорости втекания раствора в кристаллизатор число Рейнольдса  $Re$  может возрасти до сверхкритических значений ( $Re \approx 10^5$ ), соответствующих турбулентным режимам течения. В этом случае для расчетов применяется простая и удобная для практических расчетов стандартная  $(k-\varepsilon)$ -модель турбулентности [28], которая наиболее широко исследована в [29]. В рамках данной модели уравнения Навье–Стокса решаются в осредненной форме. Переменные потока записываются в виде суммы средней и флуктуирующей компонент (то есть  $\mathbf{V} = \bar{\mathbf{V}} + \mathbf{V}'$ ,  $P = \bar{P} + P'$  и так далее).

Осреднение по времени уравнений Навье–Стокса (1) приводит к дополнительным членам, характеризующим турбулентные (Рейнольдса) напряжения. Кроме напряжений Рейнольдса в  $(k-\varepsilon)$ -модели вводится дополнительная «турбулентная» вязкость  $\mu_t$ , которая отличается от молекулярной вязкости  $\mu$ . Она характеризует развитие течения, зависящее от временной истории и пространственной структуры потока.

Уравнения для средних величин, известные как уравнения Рейнольдса, записываются в покомпонентном виде таким образом [29]:

$$\rho_o \left( \frac{\partial \bar{V}_i}{\partial t} + \bar{V}_j \frac{\partial \bar{V}_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \bar{\sigma}_{ij} - \rho \overline{V'_i V'_j} \right). \quad (2)$$

Слагаемое  $\rho \overline{V'_i V'_j}$  называется напряжением Рейнольдса. Турбулентное движение жидкости описывается 4-мя уравнениями, включающими 10 неизвестных: 3 компоненты скорости, давление, 6 напряжений Рейнольдса.

Для замыкания разрешающей системы уравнений модели применяются различные соотношения связи между напряжениями Рейнольдса и параметрами осредненного течения. Одни из них, по аналогии с молекулярной динамической вязкостью, получаются путем введения турбулентной вязкости  $\mu_t$ :

$$-\rho \overline{V'_i V'_j} = \mu_t \left( \frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right).$$

Развитие турбулентности анализируется с помощью турбулентной кинетической энергии  $k$  и скорости турбулентной диссипации  $\varepsilon$ , для расчета которых используются два дополнительных полуэмпирических уравнения вида:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k V_i)}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + 2\mu_t E_{ij} E_{ij} - \rho \varepsilon, \\ \frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \varepsilon V_i)}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} 2\mu_t E_{ij} E_{ij} - 2C_{2\varepsilon} \rho (k^2/\varepsilon), \end{aligned}$$

где  $V_i$  — составляющие скорости в соответствующих направлениях,  $E_{ij}$  — составляющие скорости деформации. В этих уравнениях присутствует ряд констант:  $C_p = 0,09$ ;  $\sigma_k = 1,00$ ;  $\sigma_\varepsilon = 1,30$ ;  $C_{1\varepsilon} = 1,44$ ;  $C_{2\varepsilon} = 1,92$ . При этом турбулентная вязкость  $\mu_t$  определяется по вычисленным  $k$  и  $\varepsilon$ :

$$\mu_t = \rho C_p (k^2/\varepsilon).$$

Турбулентный пограничный слой на твердых поверхностях моделируется с помощью «пристенной» функции [28], которая связывает скорость с напряжением сдвига в ближайшем к поверхности расчетном узле сетки.

### 3.3. Массоперенос в двухкомпонентном солевом растворе

В случае процесса выращивания KDP кристалла совместно с уравнениями Навье–Стокса решается уравнение для конвективного переноса соли:

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

где  $M = \rho_o C$  — массовый компонент соли в растворе,  $C = (C - C_e)/(C_{eo} - C_e)$  — относительная масса соли в 1 кг раствора. Параметры гидродинамической модели приведены в таблице 1, где также указаны равновесные концентрации соли при 305 и 342 К.

Таблица 1. Параметры гидродинамической модели

Параметр	Размерность	Обозначение	Значение
Динамическая вязкость раствора	кг/(м с)	$\mu = \nu \times \rho_o$	$1,53 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент диффузии соли	м <sup>2</sup> /с	$D$	$7,5 \cdot 10^{-10}$
Плотность раствора	кг/м <sup>3</sup>	$\rho_o$	1269
Плотность кристалла	кг/м <sup>3</sup>	$\rho_{o,s}$	2338
Равновесная концентрация ( $T = 305$ К)	кг/кг раствора	$C_e$	0,2174
Равновесная концентрация ( $T = 342$ К)	кг/кг раствора	$C_{eo}$	0,3422

При расчете для искомым распределений скорости и концентрации соли задаются следующие граничные условия:

- на участке втекания раствора из трубки — скорость струи и концентрация соли;
- на отверстии вытекания раствора из кристаллизатора — скорость с учетом сохранения массы раствора и соответствующий солевой поток;
- на стенках кристаллизатора — нулевые скорость и солевые потоки;
- на мешалке — компоненты скорости;
- на поверхности растущего кристалла — компоненты скорости;
- для переноса соли — соотношение баланса масс:

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

где  $R$  — скорость кристаллизации, рассчитываемая по следующей термодинамической формуле:

$$R = \beta C_e h k T \sigma^2 / (19\alpha). \quad (3)$$

Формула (3) делает расчет сопряженным с положениями термодинамики, гидродинамическая макромодель позволяет рассчитать текущее солевое пересыщение раствора вблизи поверхности кристаллизации и по нему оценить скорость роста кристалла при параметрах из таблицы 2. Затем, на следующем шаге по времени, эта скорость используется в уравнении баланса масс на поверхности кристалла.

Таблица 2. Параметры для кристаллизации грани (100) кристалла

Параметр	Размерность	Обозначение	Значение
Температура	К	$T$	305
Постоянная Больцмана	Дж/К	$k$	$1,38 \cdot 10^{-23}$
Кинетический коэффициент	м/с	$\beta$	$9,55 \cdot 10^{-5}$
Энергия ступени грани (100)	Дж/м <sup>2</sup>	$\alpha$	$19,5 \cdot 10^{-3}$
Высота ступени грани (100)	м	$h$	$7 \cdot 10^{-10}$
Начальное пересыщение	–	$\sigma_o$	0,09

При найденной концентрации  $C$  рассчитывается солевое пересыщение  $\sigma$  на фронте кристаллизации:

$$\sigma = (C - C_e) / C_e.$$

### 3.4. Массоперенос в двухкомпонентном солевом растворе

В случае процесса выращивания смешанного кристалла KCNSH совместно с уравнениями Навье–Стокса решаются два уравнения, описывающие перенос двух солей:

$$\frac{\partial M_i}{\partial t} + \mathbf{V}\nabla M_i = D_i \Delta M_i \quad (i = 1, 2),$$

где  $M_i = \rho_o C_i$  — концентрации солей в растворе [кг/м<sup>3</sup>],  $\rho_o$  — плотность раствора и  $C_i$  — относительные массы солей на 1 кг раствора, индекс « $i$ » соответствует номеру соли: 1 — KCSH; 2 — KNSH.

Авторами данной статьи не найдены в литературе сведения о коэффициентах диффузии солей KCSH и KNSH в водных растворах, поэтому в расчетах условно используются известные значения для солей кобальта (CoCl<sub>2</sub>) и никеля (NiCl<sub>2</sub>). Различие в распределении концентраций никелевой и кобальтовой солей вдоль грани кристалла в значительной степени зависит от соотношения их коэффициентов диффузии. Поскольку в этих соединениях так же, как и в KCSH и KNSH, отличие коэффициентов диффузии определяется разной подвижностью ионов Co<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>, можно полагать, что значения коэффициентов диффузии в обоих случаях будут близкими. Дополнительные параметры для модели выращивания смешанного кристалла, участвующие в вычислениях, содержит таблица 3.

Таблица 3. Дополнительные параметры гидродинамической модели для смешанного кристалла

Параметр	Размерность	Обозначение	Значение
Коэффициент диффузии 1-й соли	м <sup>2</sup> /с	$D_1$	$1,217 \cdot 10^{-9}$
Коэффициент диффузии 2-й соли	м <sup>2</sup> /с	$D_2$	$1,075 \cdot 10^{-9}$
Плотность раствора	кг/м <sup>3</sup>	$\rho_o$	1115
Плотность кристалла	кг/м <sup>3</sup>	$C_{el}$	2240
Равновесная концентрация 1-й соли ( $T = 316$ К)	кг/кг раствора	$C_{e1}$	0,044
Равновесная концентрация 2-й соли ( $T = 342$ К)	кг/кг раствора	$C_{e2}$	0,089

В отличие от однокомпонентного раствора соотношение баланса масс на поверхности кристалла записываются для каждой соли:

$$\rho_{oi} D \frac{\partial C_i}{\partial n} = R (C_{si} \rho_s - C_{ei} \rho_o) \quad (i = 1, 2).$$

Величины  $C_{si}$  задаются с учетом известного из эксперимента коэффициента распределения  $K$  для этих солей. Он связывает их концентрации в кристалле и растворе:

$$K = C_{s2} C_1 / (C_{s1} C_2) = 3,7,$$

где  $C_{s1} + C_{s2} = 1$ . В результате требуемые формулы для расчета  $C_{si}$  приобретают вид:

$$C_{s1} = C_1 / (C_1 + K C_2), \quad C_{s2} = K C_2 / (C_1 + K C_2),$$

где  $C_i$  — концентрации солей в растворе на границе фаз. Они определяются в процессе итераций по времени.

Таблица 4. Параметры для расчета скорости кристаллизации смешанного кристалла KCNSH

Параметр	Размерность	Обозначение	Значение
Температура	К	$T$	316
Кинетический коэффициент	м/с	$\beta$	$5 \cdot 10^{-4}$
Энергия ступени грани (110)	Дж/м <sup>2</sup>	$\alpha$	$19,5 \cdot 10^{-3}$
Высота ступени грани (110)	м	$h$	$5,3 \cdot 10^{-10}$
Начальное пересыщение	—	$\sigma_o$	0,09

Величина скорости кристаллизации для обеих солей вычисляется по формуле (3) с учетом кристаллографических параметров, приведенных в таблице 4.

По данным для концентраций солей рассчитывается их пересыщение  $\sigma_i$  на фронте кристаллизации:

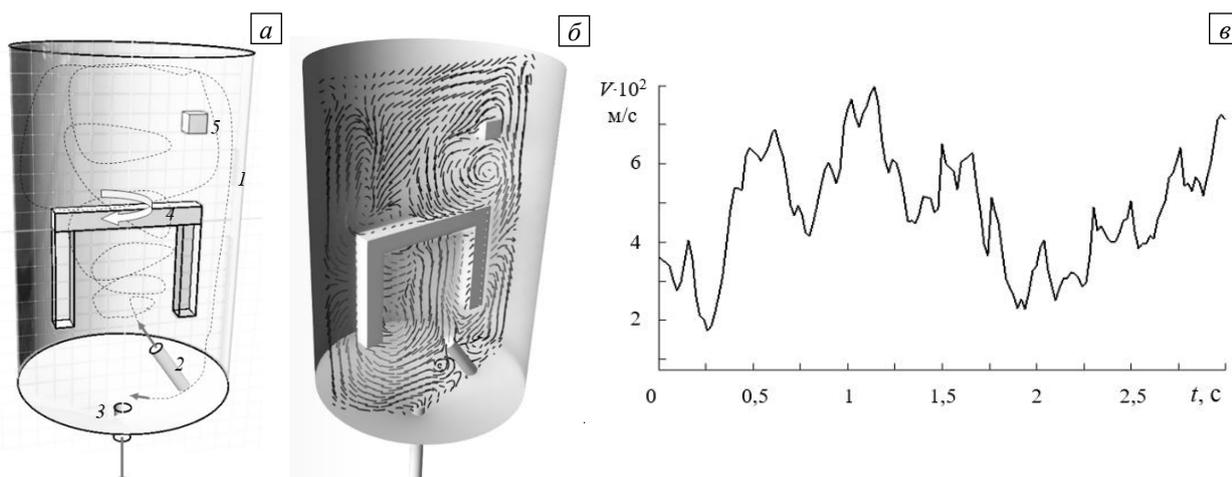
$$\sigma_i = (C_i - C_{ei}) / C_{ei} \quad (i = 1, 2). \quad (5)$$

#### 4. Гидродинамика и массоперенос в проточных кристаллизаторах

Кристаллизаторы проточного типа термостатируются на заданную температуру (меньшую температуры насыщения), чтобы создать требуемое пересыщение раствора. В таких кристаллизаторах на течение влияют: размеры и расположение отверстий для подачи и слива раствора; скорость и направление подачи и слива раствора; скорости и направления вращения мешалки. В этом случае рост кристалла в значительной степени зависит от условий обтекания поверхности кристалла и нормального к поверхности кристалла солевого градиента. На росте кристалла также сказывается состояние самого раствора, то есть чистота его солевого состава, его степень насыщения солью, а также температура. Факторы, связанные с состоянием самого раствора, являются основным предметом технологических исследований и достаточно хорошо контролируются при подготовке и проведении ростового процесса.

##### 4.1. Результаты математического моделирования для действующего КДР-кристаллизатора с 3-х мерной ориентацией направления втекающего раствора

Схема расчетной модели действующего проточного кристаллизатора (см. раздел 2) показана на рисунке 3а. 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. Кроме этого, на структуру потоков оказывают влияние форма и расположение модели кристалла 5. Размеры кристаллизатора составляют: радиус 0,06 м, высота 0,185 м. Кристалл имеет вид кубика с размером грани 0,01 м. Насос через трубку 2 закачивает раствор со скоростью  $V_{in} = 0,625$  м/с. Течение периодически изменяется при ускоренно-замедленном вращении мешалки (ускорение в одну сторону до установления величины скорости вращения +9 рад/с, остановка на 2 с, затем ускорение в другую сторону до скорости вращения –9 рад/с).



**Рис. 3.** Схема модели действующего кристаллизатора (а); структура течения в меридиональной плоскости (б); колебания модуля скорости вблизи поверхности кристалла (в); на схеме (а) приняты обозначения: 1 – контейнер; 2, 3 – трубки для втекания и вытекания раствора; 4 – мешалка (круговой стрелкой-лентой показано направление ее вращения относительно вертикальной оси контейнера); 5 – модель кристалла; пунктирной линией схематически изображена траектория втекающей струи при вращении мешалки

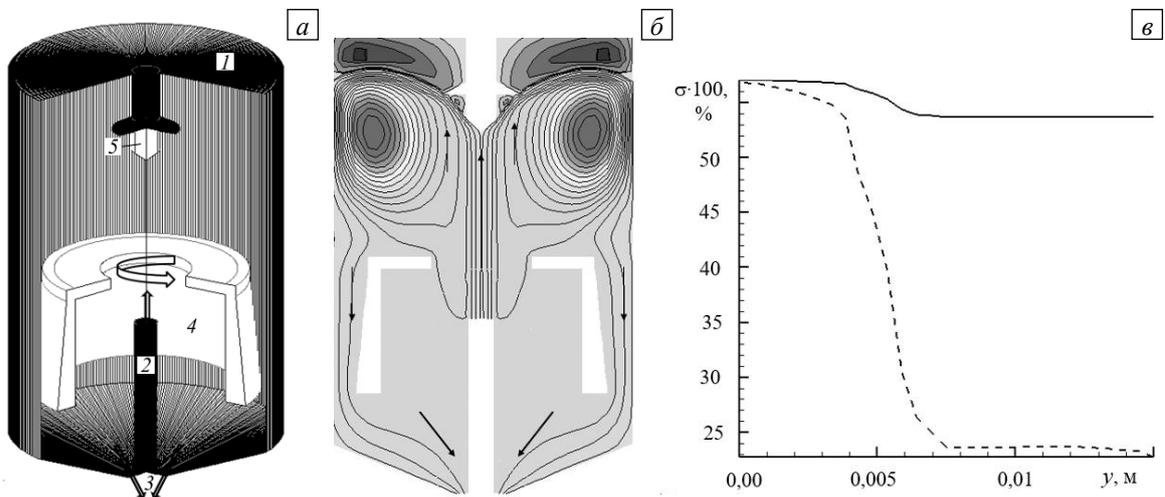
Расчеты проведены на основе нестационарных уравнений Навье–Стокса (1). Мгновенная картина векторных линий на рисунке 3б демонстрирует, что в центральной части контейнера раствор вовлечен в интенсивное вихревое движение, которое в основном и способствует его хорошему перемешиванию вблизи вращающейся мешалки. Вдали от мешалки возникают вторичные вихри, которые оказывают влияние на массоперенос соли в окрестности кристалла. Зарегистрированные вблизи кристалла колебания модуля скорости приведены на рисунке 3в. Они свидетельствуют о колебательном режиме обтекания кристалла, который в свою очередь вызывает колебательный солевой массообмен на поверхности кристалла. Подтверждается, что вихревая структура, зафиксированная при физическом моделировании течений в действующем кристаллизаторе (см. Рис. 1б), изменяется еще и во времени.

В дополнение к этому математическое моделирование позволило зарегистрировать уровни скорости течения и концентрации соли количественно. В результате периодической трансформации вихревой структуры течения происходит лучшее перемешивание солевого раствора, снижается объемная неоднородность распределения концентрации соли в кристаллизаторе. В то же время смена направления течения потока раствора вблизи границы раствор/кристалл является нежелательной, так как способствует развитию кристаллографической неустойчивости при выращивании кристалла.

#### 4.2. Результаты математического моделирования для модернизированного KDP-кристаллизатора с осесимметричным втеканием раствора

Для формирования направленного течения при выращивании KDP кристалла предложен модифицированный кристаллизатор, имеющий осесимметричную конструкцию [1]. Такая конструкция позволяет с помощью скорости направленного течения и различных механизмов вращения управлять направлением и скоростью течения раствора, обтекающего растущий кристалл, и этим соответствует требованиям теории послойной кристаллизации. На структуру потоков также оказывает влияние форма и расположение кристалла.

В подобных этой задачах интересны все характеристики вдоль образующей кристалла (кристаллографической грани). В частности, знание гидродинамики и солевого пересыщения важно для увеличения скорости роста конкретной кристаллографической грани. Информация о течении раствора в модифицированном кристаллизаторе содержится на рисунке 4а. Раствор полностью заполняет контейнер 1, в котором гидродинамические потоки вызваны втеканием раствора из трубки 2 и его вытеканием через донное отверстие 3, а также действием внутренней вращающейся мешалки 4. Кристалл 5 закреплен на держателе в форме зонтика. Кристалл и мешалка могут вращаться в одну/разные стороны с постоянными скоростями или в ускоренно-замедленных режимах с угловыми скоростями  $\Omega_C$  и  $\Omega_M$  соответственно. Кристаллизатор и кристалл имеют размеры:  $D=0,12$  м,  $H=0,185$  м — диаметр и высота цилиндрической рабочей зоны кристаллизатора; диаметр  $d=0,01$  м и длина  $h=0,015$  м кристалла.



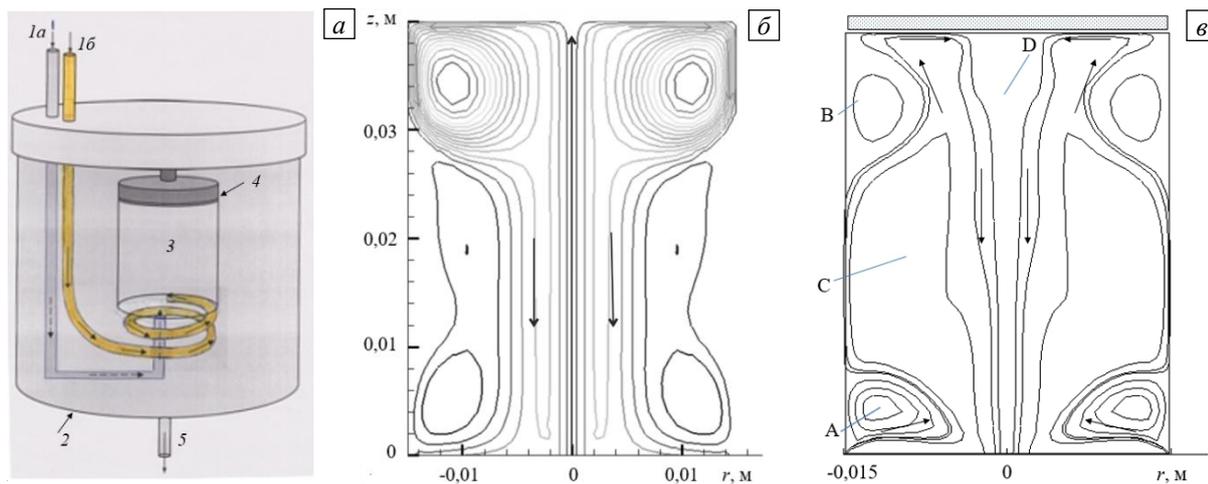
**Рис. 4.** Схема модели модернизированного KDP кристаллизатора (а): 1 – контейнер; 2 – трубка для втекания раствора; 3 – отверстие для вытекания раствора; 4 – мешалка (круговой стрелкой показано направление ее вращения относительно вертикальной оси контейнера); 5 – кристалл; линии тока (б); распределение пересыщения (в) по длине поверхности кристалла  $y$  (сплошная линия) при  $V_{in}=0,6$  м/с,  $\Omega_M=-1$  рад/с,  $\Omega_C=0,5$  рад/с (для сравнения пунктиром изображено пересыщение при меньших скоростях втекания ( $V_{in}=0,3$  м/с) и вращения мешалки ( $\Omega_M=-4$  рад/с))

Расчеты проведены на основе нестационарных уравнений Навье–Стокса (1). Характерная структура течения раствора изображена на рисунке 4б. На растущий кристалл, кроме направленного течения из трубки, наложено влияние вращения мешалки и кристалла. Раствор из трубки, подаваемый со скоростью  $V_{in}=0,6$  м/с, равномерно обтекает конусную часть кристалла и под углом, равным углу конуса, формирует основной вихревой поток. Однако стык конусной и цилиндрической частей кристалла вызывает образование вторичного вихря. При скорости вращения мешалки  $\Omega_M=-1$  рад/с и дополнительного вращения кристалла в противоположную сторону со скоростью  $\Omega_C=0,5$  рад/с направленное течение, и так довольно сильное, становится еще интенсивнее за счет вращения кристалла. Результат влияния гидродинамических режимов на пересыщение растущей поверхности кристалла можно видеть на рисунке 4в, где показано процентное содержание солевого пересыщения на конусной части кристалла, вычисленное по формуле (4).

Можно заметить, что на всей конусной части кристалла уровень пересыщения практически тот же, что и в натекающей на него струе раствора. Однако на цилиндрической части уровень пересыщения различается: низкое пресыщение ( $\sim 24\%$ ) отвечает малой скорости набегающего потока  $V_{in}=0,3$  м/с при вращении мешалки со скоростью  $\Omega_M=-4$  рад/с, при существенном увеличении скорости (до  $V_{in}=0,6$  м/с) при скорости вращения мешалки  $\Omega_M=-1$  рад/с и вращении кристалла со скоростью  $\Omega_C=-0,5$  рад/с оно повышается (до  $\sim 55\%$ ).

#### 4.3. Результаты математического моделирования при выращивании смешанного KCNSH-кристалла с прямоточным и спиральным периферийным втеканием раствора

При выращивании KCNSH кристалла установлено, что при подаче раствора к центру грани кристалла основным дефектом является радиальная неоднородность его физических свойств. Поэтому при математическом моделировании изучались две ростовые схемы: с подачей раствора к центру кристалла и со спиральным периферийным втеканием раствора. Результаты представлены на рисунках 5, 6. Течение и перенос примесей рассчитывались в формообразователе, в который раствор втекал или в виде центральной прямоточной струи, или со спиральной периферийной закруткой. Расчеты выполнены для малых размеров формообразователя (0,04 м высотой и 0,03 м диаметром) с диаметром трубки 0,003 м на основе нестационарных уравнений Навье–Стокса (1) для четырех скоростей втекания:  $V_{in} = 0,1; 0,55; 0,9; 2,0$  м/с, что соответствует значениям, создаваемым в реальных экспериментах по выращиванию KCNSH-кристаллов.



**Рис. 5.** Схема модели кристаллизатора при центральной и спиральной подачах раствора (а): 1а и 1б – трубки для втекания, 2 – кристаллизатор, 3 – формообразователь с раствором, 4 – кристалл, 5 – трубка для стока; линии тока при центральной (б) и периферийной (в) подачах раствора; стрелками обозначают направление течения

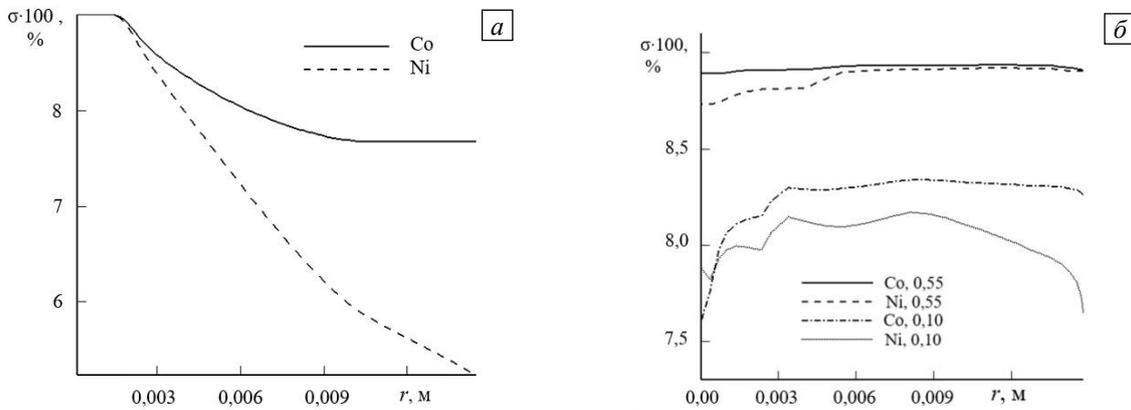
На рисунке 5б показана картина циркуляции раствора в кристаллизаторе при скорости втекания  $V_{in} = 0,9$  м/с. Втекающая струя сталкивается с твердой преградой — поверхностью кристалла, в результате меняет осевое направление течения на радиальное. Ввиду большой скорости центробежной струи вблизи поверхности кристалла возникает интенсивная вихревая циркуляция при ее столкновении с боковой стенкой сосуда. Раствор интенсивно стекает вниз в центральной части кристаллизатора (вне области втекания), причем в остальной периферийной области возникает слабая замкнутая (запирающая течение) циркуляция.

Спиральное втекание струи в экспериментальном проточном кристаллизаторе реализуется путем подачи раствора в кристаллизатор из трубки диаметром 0,003 м с краю его дна под углом 60 градусов к вертикальной оси; при этом струя вытекает по касательной к стенке кристаллизатора. Осаждение солей на поверхность кристалла обеспечивает его наращивание сверху вниз по всему диаметру сосуда. «Отработавший» раствор вытекает через открытую часть дна.

Структура течения раствора в меридиональной плоскости показана на рисунке 5в при скорости втекания  $V_{in} = 0,55$  м/с. Поток от втекающей струи устремляется вверх, в нем формируются вихревые меридиональные закрутки А и В, затем, после обтекания кристалла, раствор стекает вниз через вихревую закрутку С и центральный прямоточный поток D. При увеличении скорости от 0,1 до 0,55 м/с усиление вихревой закрутки А ослабляет действие закрутки В вблизи поверхности кристалла. В то же время увеличивается масштаб вихря С и расширяется область центрального прямоточного стока D.

По данным расчета концентраций солей находилось их пересыщение  $\sigma_i$  на фронте кристаллизации согласно формуле (5). Для центрального прямоточного втекания раствора (Рис. 5а) пересыщение в центре, на участке натекающей струи, составляет примерно 9%; затем, при удалении от оси, оно монотонно падает до 7–8%. Учет отличия в коэффициентах распределения  $S_o$  и  $N_i$  приводит к существенной разнице в пересыщении раствора по каждому из компонентов. Поскольку коэффициент распределения  $N_i$  больше 1, а коэффициент  $S_o$  меньше 1, то по мере движения вдоль растущей грани раствор обедняется никелем сильнее, чем кобальтом. Вследствие этого изменяется значение отношения  $S_o$  и  $N_i$  в растворе вдоль поверхности кристалла. С ростом скорости потока число вариаций состава сокращается. При снижении пересыщения раствора скорость роста кристалла падает пропорционально квадрату отношения пересыщений (см. формулу (3)). В результате на траектории движения потока раствор теряет меньше вещества, и неоднородность распределения компонентов вдоль грани уменьшается.

На рисунке 6б показано пересыщение на поверхности кристалла для двух скоростей втекания ( $V_{in} = 0,1; 0,55$  м/с) при спиральной периферийной подаче раствора. Можно отметить, что большая скорость втекания позволяет достичь более высокого пересыщения и лучшей однородности на всей поверхности кристалла, что обусловливается интенсивным и однородным обтеканием его поверхности. В то же время при меньшей скорости обтекания величина насыщенности меньше, кроме того, в центре кристалла наблюдается ее заметная радиальная неоднородность, которая объясняется наличием более интенсивного центрального вихревого обтекания кристалла.



**Рис. 6.** Радиальные профили пересыщения на поверхности кристалла по солевым компонентам Co и Ni в ламинарном потоке: при пересыщении раствора на участке центрально натекающей струи  $\sigma = 9,0\%$  и скорости втекания  $V_{in} = 0,9$  м/с (а); при двух скоростях периферийного втекания раствора:  $V_{in} = 0,1; 0,55$  м/с (б)

Размеры кристаллизатора с периферийной подачей раствора были пропорционально увеличены в 5 раз. В этом случае число Рейнольдса достигает большого значения ( $\sim 3 \times 10^4$ ), что соответствует возникновению турбулентного внутреннего течения в кристаллизаторе. Поэтому при численном моделировании решались осредненные уравнения Навье–Стокса (2) в рамках стандартной ( $k-\epsilon$ )-модели турбулентности. Результаты расчетов также показали высокую солевую насыщенность на увеличенной в 5 раз поверхности кристалла. Это дало основание заключить, что для получения растущего кристалла увеличенного размера такая конструкция кристаллизатора является на сегодняшний день технологически актуальной.

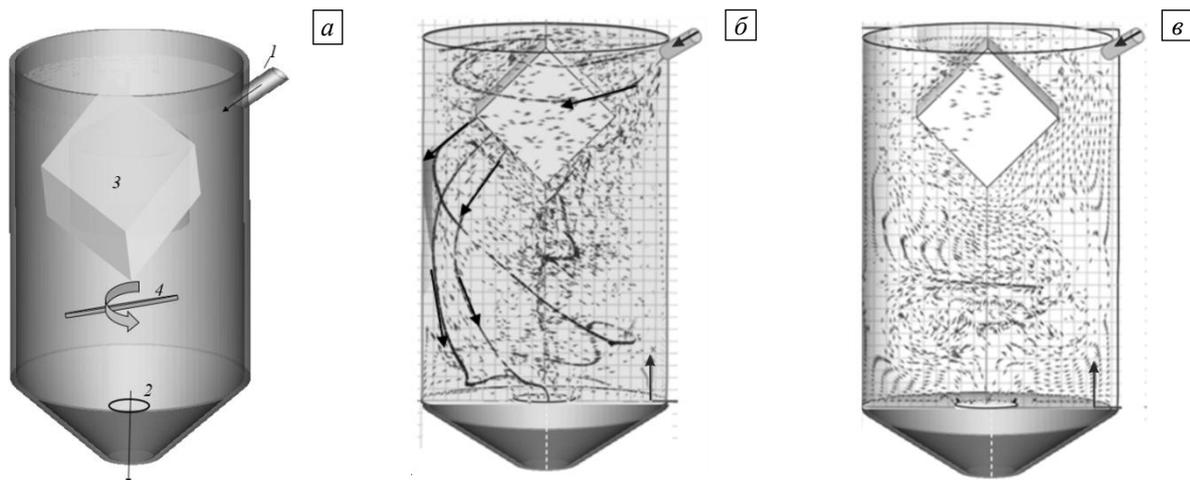
#### 4.4. Ускоренно–замедленное вращение мешалки в кристаллизаторе больших размеров со спиральным периферийным втеканием раствора

Цель организации бокового втекания раствора в кристаллизатор — формирование течения, достаточно плотно и однородно закрученного около кристалла. Считается, что это обеспечит пространственную однородность потока соли в направлении растущей поверхности кристалла. Результатом бокового втекания является образование пространственных закрученных течений сложной формы, которые влияют на рост кристалла, определяют скорость и направление течения, степень насыщения раствора солью и его температуру.

На рисунке 7а показана конструкция кристаллизатора, в которой раствор подается через боковой патрубок и сливается через центральное донное отверстие. Внутри кристаллизатора находятся кристалл и вращающаяся мешалка. Кристаллизатор имеет цилиндрическую форму и размеры: диаметр 0,2 м, высоту 0,3 м; геометрические характеристики прочих элементов следующие: диаметр бокового отверстия для втекания 0,01 м; диаметр центрального отверстия для вытекания 0,05 м; радиус тонкостенной мешалки 0,05 м. Кубический кристалл с длиной ребра 0,1 м находится внутри кристаллизатора. Нужная закрутка течения вокруг кристалла достигается пространственной ориентацией патрубка для втекающего раствора. В рассматриваемом случае патрубок ориентирован под углом 60 градусов к нормали боковой поверхности кристаллизатора.

Предварительные оценки с учетом большого размера кристаллизатора дали возможность выявить, что течение происходит при больших (закритических) числах Рейнольдса и соответствует турбулентному течению в кристаллизаторе. Поэтому численно решались осредненные уравнения Навье–Стокса (2) в рамках стандартной ( $k-\epsilon$ )-модели турбулентности.

Анализ течения с боковым втеканием раствора при отсутствии мешалки (Рис. 7б) показывает, что закрученное течение около кристалла может быть сформировано уже при скорости втекания 0,06 м/с. Обычно же в кристаллизаторах используются мешалки, поэтому для сравнения рассмотрен вариант бокового втекания при наличии вращающейся мешалки. Результаты расчета (см. Рис. 7в) свидетельствуют, что мешалка создает потоки, которые нарушают около кристалла требуемую закрутку втекающего потока, поэтому такое ее воздействие является нежелательным.



**Рис. 7.** Схема модели проточного кристаллизатора с боковым (через патрубок) втеканием раствора (а): 1 – трубка для втекания раствора, 2 – нижнее отверстие для вытекания раствора, 3 – кристалл, 4 – вращающаяся мешалка; стрелки – траектории течения при отсутствии мешалки (б); визуализированное многовихревое течение, вызванное мешалкой, вращающейся с угловой скоростью 5,2 рад/с (в)

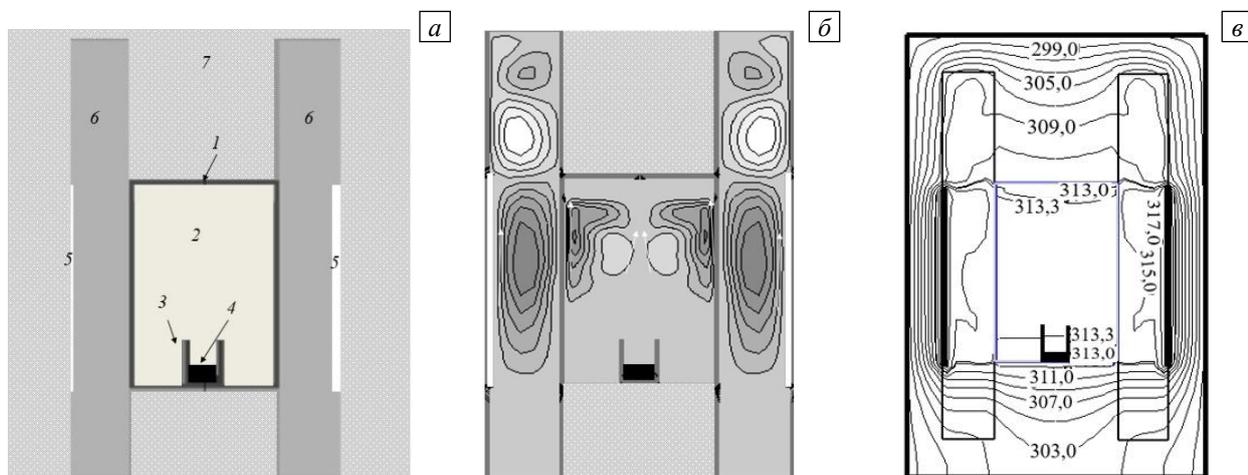
## 5. Гидродинамика и теплоперенос в непроточных кристаллизаторах

Математическое моделирование процесса выращивания кристалла KCNSH из смеси двух водно-солевых растворов солей (кобальтовой KCSH и никелевой KNSH) в непроточных кристаллизаторах рассматривается далее по данным работ [24, 25]. В них проведены расчеты гидродинамики и теплопереноса на основе уравнений Навье–Стокса (1) в приближении Буссинеска (концентрационная конвекция не учитывалась, то есть коэффициент концентрационного расширения обнулялся:  $\beta_c = 0$ ). В число параметров гидродинамической модели (см. Табл. 1) добавлялись коэффициенты теплового расширения для раствора  $\beta_T = 5,8 \cdot 10^{-4}$  и для воздуха  $\beta_T = 3,67 \cdot 10^{-3}$ .

Преимущество процесса в непроточном кристаллизаторе заключается в том, что в нем сохраняется метастабильность раствора в течение длительного времени и предотвращается появление спонтанных кристаллов. Выращивание таких кристаллов обычно осуществляется в течение месяца с постепенным понижением температуры.

### 5.1. Результаты расчетов для действующего непроточного кристаллизатора

На рисунке 8а приведена схема модели действующего непроточного кристаллизатора [24]. Выращивание кристалла происходит в полностью закрытом стеклянном цилиндрическом контейнере, заполненном раствором и закрытым теплоизоляцией, в которой имеется воздушная полость и резистивный нагреватель. На дне контейнера осесимметрично установлен цилиндрический стакан (формообразователь), внутри которого растет кристалл, постепенно заполняющий внутренность стакана.



**Рис. 8.** Схема модели (а): 1 – стеклянный цилиндрический контейнер, 2 – раствор, 3 – формообразователь, 4 – кристалл, 5 – нагреватель, 6 – воздух, 7 – теплоизоляция; вихри в растворе 2 и в воздушной полости 6, стрелками показано направление течения (б); изотермы во всем объеме кристаллизатора (в)

Перед началом ростового процесса раствор насыщается солью до заданного уровня при достаточно высокой температуре, затем начинается осаждение соли на поверхности кристаллизации. Раствор обедняется выделившимся компонентом, скорость роста кристалла замедляется со временем, ее значение постепенно снижается с 0,5 до 0,1 мм в сутки. Вследствие этого время выращивания пригодного для практического применения кристалла достигает 40 суток. Процесс роста кристалла сопровождается снижением температуры раствора, что поддерживает заданный уровень его солевого насыщения для обеспечения необходимой скорости роста кристалла. Требуемая температура раствора поддерживается регулированием мощности нагревателя.

На рисунке 8б показана структура вихрей в воздушной прослойке, которая влияет на гидродинамику и температурное поле в солевом растворе. Можно отметить, что в вертикальном каскаде вихрей в пределах воздушной прослойки выделяется наиболее интенсивный вихрь, примыкающий к нагревателю. Благодаря ему происходит основная передача тепла от нагревателя к раствору. В самом растворе основной вихрь возникает около боковой стенки и вторичный вихрь — в центре сосуда. О характере распределения температуры в растворе можно судить по рисунку 8в. Видно, что в растворе достигается высокая объемная однородность температурного поля, соответствующая температуре 313,3 К. Незначительная вертикальная неоднородность (примерно 0,2–0,3 К) наблюдается вблизи нижнего и верхнего торцов стеклянного контейнера.

## 5.2. Результаты расчетов для модернизированного непроточного кристаллизатора

Модернизированный кристаллизатор непроточного типа предложен в патенте [25]. Его преимущество состоит в том, что основная масса раствора находится в верхней части при температуре выше ликвидуса (в ненасыщенном состоянии), а раствор в нижней части (ростовой, гораздо меньшей по объему) находится при температуре ниже ликвидуса, что позволяет существенно (почти в 100 раз) снизить объем раствора в пересыщенном состоянии. Наличие двух независимых нагревателей обеспечивает пересыщенное состояние раствора в ростовой части и ненасыщенное состояние раствора в верхней части кристаллизатора в течение всего ростового процесса.

Схема модели такого модернизированного кристаллизатора представлена на рисунке 9а. Соответствующее распределение изотерм и вертикальное распределение температуры вдоль оси приведены на рисунке 9б. Можно выделить зону 1 с практически постоянной температурой 314–314,5 К и зону 2 с резким понижением температуры от 314 до 309,5 К. Это подтверждает правильность замысла разработчиков модернизированного кристаллизатора, заключающуюся в том, что в горловине стеклянной емкости можно создать условия охлаждения, соответствующие требуемым условиям кристаллизации.

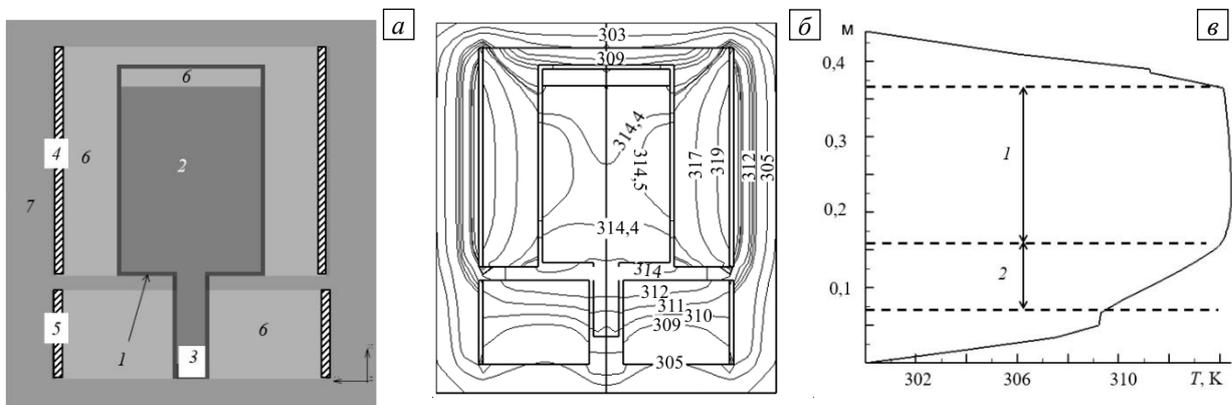


Рис. 9. Схема модели модернизированного кристаллизатора (а): 1 – стеклянная емкость, 2 – раствор, 3 – кристалл, 4 – верхний нагреватель, 5 – нижний нагреватель, 6 – воздух, 7 – теплоизоляция; изотермы в непроточном кристаллизаторе (б); вертикальное распределение температуры на оси кристаллизатора (в)

Из сравнения распределений изотерм в двух рассмотренных в этом разделе конструкциях непроточного кристаллизатора можно сделать вывод, что модернизированный кристаллизатор в большей степени позволяет избежать возникновения паразитической спонтанной кристаллизации за счет более правильного выбора его формы.

## 6. Заключение

В представленной обзорной статье дана характеристика современного состояния исследований гидромеханики при выращивании технически ценных KDP и KCNSH кристаллов из водно-солевых растворов.

Проведенное в цитируемых работах физическое моделирование с использованием алюминиевой пудры для визуализации течения показало, что течение является слишком сложным в действующих

кристаллизаторах проточного типа из-за наличия мешалок различных конструкций, трехмерного подвода и отвода раствора и размещения кристалла. Физическое моделирование оказалось малоэффективным для получения количественных данных о солевом насыщении раствора, играющих определяющую роль в понимании процессов кристаллизации. Поэтому основное внимание уделяется разработке математических моделей процессов выращивания этих кристаллов в проточных и непроточных кристаллизаторах. Для ламинарных режимов применяются модели на основе полных уравнений Навье–Стокса совместно с уравнениями переноса примеси и тепла в приближении Буссинеска. Для турбулентных режимов скорости течения вычисляются на основе стандартной  $(k - \epsilon)$ -модели турбулентности.

С помощью современного программного обеспечения исследованы пространственные течения и распределения концентрации солевых компонентов в различных кристаллизаторах — действующих и предлагаемых для внедрения в технологическую практику. Предложена конструкция проточного кристаллизатора осесимметричного типа с высоким солевым насыщением вблизи поверхности растущего кристалла KDP. При рассмотрении эффектов аксиальной сегрегации соли выявлено, что они существенно проявляются при малых (меньше 0,1 м/с) скоростях обтекания кристалла. Однако такие скорости не являются технологически значимыми: важные практические результаты соответствуют скоростям обтекания кристалла, большим 0,5 м/с.

Показано, что спиральный периферийный подвод раствора к растущему кристаллу KCNSH значительно снижает нежелательную радиальную неоднородность его свойств по сравнению с кристаллом, выращиваемым при прямоточном центральном подводе раствора в кристаллизатор. Математическое моделирование позволило проанализировать тепловые поля, возникающие в действующем и модернизированном непроточных кристаллизаторах. Количественно подтверждено предположение изобретателей модернизированного непроточного кристаллизатора о существовании двух тепловых зон (в основном объеме и в горловине), что обеспечивает более устойчивый процесс роста KCNSH кристалла.

В целом можно заметить, что остались еще проблемные вопросы по сопряжению микромоделей кристаллизации с данными гидромеханического макромоделирования, о которых говорится в разделе 1 и на решении которых следует сосредоточиться в будущем.

Работа выполнена по теме государственного задания ИПМех РАН (номер госрегистрации АААА-А20-120011690136-2).

## Литература

1. Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л. Особенности образования неоднородностей состава кристаллов, выращиваемых из растворов // Вестник РФФИ. 2014. Т. 82, № 2. С. 29-33.
2. Booth N.A., Chernov A.A., Vekilov P.G. Characteristic length scales of step bunching in KDP crystal growth: in situ differential phase-shifting interferometry study // J. Cryst. Growth. 2002. Vol. 237-239. P. 1818-1824. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02101-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02101-7)
3. Chernov A.A. Step bunching and solution flow // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2003. Vol. 5, No. 3. P. 575-587. [https://joam.inoe.ro/arihiva/pdf5\\_3/Chernov.pdf](https://joam.inoe.ro/arihiva/pdf5_3/Chernov.pdf)
4. Vekilov P.G., Alexander J.I.D., Rosenberger F. Nonlinear response of layer growth dynamics in the mixed kinetics-bulk transport regime // Phys. Rev. E. 1996. Vol. 54. P. 6650-6660. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.54.6650>
5. Smolsky I.L., Zaitseva N.P., Rudneva E.B., Bogatyreva S.V. Formation of «hair» inclusions in rapidly grown potassium dihydrogen phosphate crystals // J. Cryst. Growth. 1996. Vol. 166. P. 228-233. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00080-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(96)00080-2)
6. Coriell S.R., Murray B.T., Chernov A.A., McFadden G.B. Step bunching on a vicinal face of a crystal growing in a flowing solution // J. Cryst. Growth. 1996. Vol. 169. P. 773-785. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00470-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00470-8)
7. Coriell S.R., Murray B.T., Chernov A.A., McFadden G.B. The effect of a shear flow on the morphological stability of a vicinal face: Growth from a supersaturated solution // Adv. Space Res. 1998. Vol. 22. P. 1153-1158. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(98\)00158-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(98)00158-6)
8. Dinakaran S., Verma S., Das S.J., Kar S., Bartwal K.S. Influence of forced convection on unidirectional growth of crystals // Phys. B: Condens. Matter. 2010. Vol. 405. P. 3919-3923. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.06.028>
9. Robey H.F., Potapenko S.Y. Ex situ microscopic observation of the lateral instability of macrosteps on the surfaces of rapidly grown  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystals // J. Cryst. Growth. 2000. Vol. 213. P. 355-367. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00025-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00025-7)
10. Vartak B., Yeckel A., Derby J.J. Time-dependent, three-dimensional flow and mass transport during solution growth of potassium titanium phosphate // J. Cryst. Growth. 2005. Vol. 281. P. 391-406. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.037>
11. Chernov A.A., Rashkovich L.N., Vekilov P.G. Steps in solution growth: dynamics of kinks, bunching and turbulence // J. Cryst. Growth. 2005. Vol. 275. P. 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.10.094>
12. Zhou C., Li M., Yin H., Hu Z., Yin H., Wang B., Cuiet O. Simulation of the flow and mass transfer for KDP crystals undergoing 2D translation during growth // J. Cryst. Growth. 2016. Vol. 450. P. 103-118. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.05.052>
13. Liu H., Li M., Zhu Y. An analysis of flow and mass transfer of solution growth of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  crystals by the modified eed mounting geometries // J. Cryst. Growth. 2020. Vol. 545. P. 125729. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125729>
14. Masalov V.M., Vasilyeva N.A., Manomenova V.L., Zhokhov A.A., Rudneva E.B., Voloshin A.E., Emelchenko G.A. Growth of mixed  $\text{K}_2(\text{Ni},\text{Co})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystals under stationary conditions of supercooling and forced convection of the aqueous solution // J. Cryst. Growth. 2017. Vol. 475. P. 21-25. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.05.028>

15. Voloshin A.E., Manomenova V.L., Rudneva E.B., Vasilyeva N.A., Masalov V.M., Zhokhov A.A., Emelchenko G.A. Growth of high-perfect mixed  $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  crystals for fabrication of high-efficiency UV optical filters // *J. Cryst. Growth*. 2018. Vol. 500. P. 98-103. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.08.018>
16. Васильева Н.А., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Григорьев Ю.В., Масалов В.М., Жохов А.А., Емельченко Г.А., Волошин А.Э. Исследование радиальной неоднородности и мозаичной микронеоднородности в смешанных кристаллах KCNSH // *Кристаллография*. 2019. Т. 64, № 5. С. 812-817. <https://doi.org/10.1134/S0023476119050242>
17. Григорьева М.С., Васильева Н.А., Артемов В.В., Волошин А.Э. Мозаичная микронеоднородность в кристаллах твердых растворов  $(Co,Ni)K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  // *Кристаллография*. 2014. Т. 59, № 2. С. 316-323. <https://doi.org/10.7868/S0023476114020106>
18. Glikin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B., Kryuchkova L.Yu., Voloshin A.E. Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions. I. General concept on the example of the system  $KHC_8H_4O_4-RbHC_8H_4O_4-H_2O$  // *J. Cryst. Growth*. 2003. Vol. 255. P. 150-162. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01189-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01189-8)
19. Voloshin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B., Glikin A.E. Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions. II. Mechanism of interface processes // *J. Cryst. Growth*. 2004. Vol. 261. P. 105-117. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.09.025>
20. Везуб Н.А., Волошин А.Э., Маноменова В.Л., Простомолотов А.И. Гидродинамика раствора при скоростном росте кристаллов KDP // *Кристаллография*. 2018. Т. 63, № 2. С. 302-306. <https://doi.org/10.7868/S0023476118020248>
21. Везуб Н.А., Волошин А.Э., Простомолотов А.И. Гидродинамика и массоперенос при выращивании смешанных кристаллов из раствора // *Кристаллография*. 2019. Т. 64, № 6. С. 973-978. <https://doi.org/10.1134/S0023476119060250>
22. Везуб Н.А., Волошин А.Э., Маноменова В.Л., Простомолотов А.И. Моделирование процессов гидродинамики и массопереноса при выращивании кристаллов KDP // *Кристаллография*. 2020. Т. 65, № 4. С. 654-659. <https://doi.org/10.31857/S0023476120040268>
23. Prostomolotov A.I., Vezub N.A., Vasilyeva N.A., Voloshin A.E. Hydrodynamics and mass transfer during the solution growth of the  $K_2(Co,Ni)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  mixed crystals in the shapers // *Crystals*. 2020. Vol. 10. P. 982-994. <https://doi.org/10.3390/cryst10110982>
24. Zhokhov A.A., Masalov V.M., Rudneva E.B., Manomenova V.L., Vasilyeva N.A., Sukhinina N.S., Voloshin A.E., Emelchenko G.A. Growth of mixed  $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  crystals for large supercooling without spontaneous crystallization in solution // *Mater. Res. Express*. 2020. Vol. 7. 016202. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5fa4>
25. Жохов А.А., Емельченко Г.А., Масалов В.М., Сухинина Н.С., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Васильева Н.А., Волошин А.Э. Устройство для выращивания смешанных кристаллов сульфата кобальта-никеля-калия для оптических фильтров ультрафиолетового диапазона. Патент РФ № RU 2725924 от 19.02.2020. [https://i.moscow/patents/RU2725924C1\\_20200707](https://i.moscow/patents/RU2725924C1_20200707) (дата обращения 01.04.2022)
26. Prostomolotov A.I., Piyasov H.H., Vezub N.A. CrystmoNet remote access code for Czochralski crystal growth modelling // *Science and Technology*. 2013. Vol. 3. No. 2A. P. 18-25. <http://article.sapub.org/10.5923.s.scit.201301.04.html> (дата обращения 01.04.2022)
27. Полежаев В.И., Бунэ А.В., Везуб Н.А., Глушко Г.С., Грязнов В.Л., Дубовик К.Г., Никитин С.А., Простомолотов А.И., Федосеев А.И., Черкасов С.Г. Математическое моделирование конвективного теплообмена на основе уравнений Навье-Стокса. М.: Наука, 1987. 272 с.
28. Wilcox D.C. Turbulence modeling for CFD. Canada, DCW Industries, 2006. 522 p.
29. Launder B.E., Spalding D.B. Lectures in mathematical models of turbulence. London, New York, Academic Press, 1972. 169 p.

## References

1. Voloshin A.E., Rudneva E.B., Manomenova V.L. Forming features of inhomogeneity of the crystals G.S.N from solutions. *Vestnik RFFI*, 2014, vol. 82, no. 2, pp. 29-33.
2. Booth N.A., Chernov A.A., Vekilov P.G. Characteristic length scales of step bunching in KDP crystal growth: in situ differential phase-shifting interferometry study. *J. Cryst. Growth*, 2002, vol. 237-239, pp. 1818-1824. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02101-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02101-7)
3. Chernov A.A. Step bunching and solution flow. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2003, vol. 5, no. 3, pp. 575-587. [https://joam.inoe.ro/anhiva/pdf5\\_3/Chernov.pdf](https://joam.inoe.ro/anhiva/pdf5_3/Chernov.pdf)
4. Vekilov P.G., Alexander J.I.D., Rosenberger F. Nonlinear response of layer growth dynamics in the mixed kinetics-bulk transport regime. *Phys. Rev. E*, 1996, vol. 54, pp. 6650-6660. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.54.6650>
5. Smol'sky I.L., Zaitseva N.P., Rudneva E.B., Bogatyreva S.V. Formation of «hair» inclusions in rapidly grown potassium dihydrogen phosphate crystals. *J. Cryst. Growth*, 1996, vol. 166, pp. 228-233. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00080-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(96)00080-2)
6. Coriell S.R., Murray B.T., Chernov A.A., McFadden G.B. Step bunching on a vicinal face of a crystal growing in a flowing solution. *J. Cryst. Growth*, 1996, vol. 169, pp. 773-785. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00470-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00470-8)
7. Coriell S.R., Murray B.T., Chernov A.A., McFadden G.B. The effect of a shear flow on the morphological stability of a vicinal face: Growth from a supersaturated solution. *Adv. Space Res.*, 1998, vol. 22, pp. 1153-1158. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(98\)00158-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(98)00158-6)
8. Dinakaran S., Verma S., Das S.J., Kar S., Bartwal K.S. Influence of forced convection on unidirectional growth of crystals. *Phys. B: Condens. Matter*, 2010, vol. 405, pp. 3919-3923. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.06.028>
9. Robey H.F., Potapenko S.Y. Ex situ microscopic observation of the lateral instability of macrosteps on the surfaces of rapidly grown  $KH_2PO_4$  crystals. *J. Cryst. Growth*, 2000, vol. 213, pp. 355-367. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00025-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00025-7)
10. Vartak B., Yeckel A., Derby J.J. Time-dependent, three-dimensional flow and mass transport during solution growth of potassium titanyl phosphate. *J. Cryst. Growth*, 2005, vol. 281, pp. 391-406. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.037>
11. Chernov A.A., Rashkovich L.N., Vekilov P.G. Steps in solution growth: dynamics of kinks, bunching and turbulence. *J. Cryst. Growth*, 2005, vol. 275, pp. 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.10.094>

12. Zhou C., Li M., Yin H., Hu Z., Yin H., Wang B., Cuiet O. Simulation of the flow and mass transfer for KDP crystals undergoing 2D translation during growth. *J. Cryst. Growth*, 2016, vol. 450, pp. 103-118. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.05.052>
13. Liu H., Li M., Zhu Y. An analysis of flow and mass transfer of solution growth of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  crystals by the modified eed mounting geometries. *J. Cryst. Growth*, 2020, vol. 545, 125729. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125729>
14. Masalov V.M., Vasilyeva N.A., Manomenova V.L., Zhokhov A.A., Rudneva E.B., Voloshin A.E., Emelchenko G.A. Growth of mixed  $\text{K}_2(\text{Ni},\text{Co})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystals under stationary conditions of supercooling and forced convection of the aqueous solution. *J. Cryst. Growth*, 2017, vol. 475, pp. 21-25. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.05.028>
15. Voloshin A.E., Manomenova V.L., Rudneva E.B., Vasilyeva N.A., Masalov V.M., Zhokhov A.A., Emelchenko G.A. Growth of high-perfect mixed  $\text{K}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystals for fabrication of high-efficiency UV optical filters. *J. Cryst. Growth*, 2018, vol. 500, pp. 98-103. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.08.018>
16. Vasilyeva N.A., Rudneva E.B., Manomenova V.L., Grigoriev Yu.V., Masalov V.M., Zhokhov A.A., Emelchenko G.A., Voloshin A.E. Study of the radial heterogeneity and mosaic microheterogeneity in KCNSH mixed crystals. *Crystallogr. Rep.*, 2019, vol. 64, pp. 828-833. <https://doi.org/10.1134/S1063774519050237>
17. Grigoryeva M.S., Vasilyeva N.A., Artemov V.V., Voloshin A.E. Mosaic microinhomogeneity in crystals of  $(\text{Co},\text{Ni})\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solid solutions. *Crystallogr. Rep.*, 2014, vol. 59, pp. 276-283. <https://doi.org/10.1134/S1063774514020102>
18. Glikin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B., Kryuchkova L.Yu., Voloshin A.E. Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions. I. General concept on the example of the system  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{-RbHC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ . *J. Cryst. Growth*, 2003, vol. 255, pp. 150-162. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01189-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01189-8)
19. Voloshin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B., Glikin A.E. Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions. II. Mechanism of interface processes. *J. Cryst. Growth*, 2004, vol. 261, pp. 105-117. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.09.025>
20. Verezub N.A., Voloshin A.E., Manomenova V.L., Prostomolotov A.I. Hydrodynamics of solution for the rapid growth of KDP crystals. *Crystallogr. Rep.*, 2018, vol. 63, pp. 280-283. <https://doi.org/10.1134/S106377451802030X>
21. Verezub N.A., Voloshin A.E., Prostomolotov A.I. Hydrodynamics and mass transfer during growth of mixed crystals from solution. *Crystallogr. Rep.*, 2019, vol. 64, pp. 979-983. <https://doi.org/10.1134/S1063774519060257>
22. Verezub N.A., Voloshin A.E., Manomenova V.L., Prostomolotov A.I. Modeling of hydrodynamics and mass transfer processes in KDP crystal growth. *Crystallogr. Rep.*, 2020, vol. 65, pp. 641-646. <https://doi.org/10.1134/S1063774520040239>
23. Prostomolotov A.I., Verezub N.A., Vasilyeva N.A., Voloshin A.E. Hydrodynamics and mass transfer during the solution growth of the  $\text{K}_2(\text{Co},\text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mixed crystals in the shapers. *Crystals*, 2020, vol. 10, pp. 982-994. <https://doi.org/10.3390/cryst10110982>
24. Zhokhov A.A., Masalov V.M., Rudneva E.B., Manomenova V.L., Vasilyeva N.A., Sukhinina N.S., Voloshin A.E., Emelchenko G.A. Growth of mixed  $\text{K}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystals for large supercooling without spontaneous crystallization in solution. *Mater. Res. Express*, 2020, vol. 7, 016202. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5fa4>
25. Zhokhov A.A., Emelchenko G.A., Masalov V.M., Sukhinina N.S., Manomenova V.L., Rudneva E.B., Vasileva N.A., Voloshin A.E. Device for growing mixed crystals of cobalt-nickel-potassium sulphate for optical filters of ultraviolet range. RF Patent No. RU 2725924. Byull. Izobret., 19 February 2020. [https://i.moscow/patents/RU2725924C1\\_20200707](https://i.moscow/patents/RU2725924C1_20200707) (accessed 01 April 2022)
26. Prostomolotov A.I., Piyasov H.H., Verezub N.A. CrystmoNet remote access code for Czochralski crystal growth modelling. *Science and Technology*, 2013, vol. 3, no. 2A, pp. 18-25. <http://article.sapub.org/10.5923.s.scit.201301.04.html> (accessed 01 April 2022)
27. Polezhayev V.I., Bune A.V., Verezub N.A., Glushko G.S., Gryaznov V.L., Dubovik K.G., Nikitin S.A., Prostomolotov A.I., Fedoseyev A.I., Cherkasov S.G. *Matematicheskoye modelirovaniye konvektivnogo teplomassoobmena na osnove uravneniy Nav'ye-Stoksa* [Mathematical modeling of convective heat and mass transfer based on the Navier-Stokes equations]. Moscow, Nauka, 1987. 272 p.
28. Wilcox D.C. *Turbulence modeling for CFD*. Canada, DCW Industries, 2006. 522 p.
29. Launder B.E., Spalding D.B. *Lectures in mathematical models of turbulence*. London, New York, Academic Press, 1972. 169 p.

Поступила в редакцию 08.02.2022; после доработки 18.03.2022; принята к опубликованию 18.03.2022

---

Сведения об авторах

Вереzub Наталья Анатольевна, кфмн, доц., снс, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (ИПМех РАН), 119526, г. Москва, пр-т Внадского, д. 101, корп. 1; e-mail: verezub@ipmnet.ru

Простомолотов Анатолий Иванович, дтн, доц., внс, ИПМех РАН; e-mail: aprosto@inbox.ru