

助成番号 0617

攪拌槽を用いた溶液晶析反応の数値流動解析手法および核発生モデルの開発

三角 隆太, 仁志 和彦, 上ノ山 周

横浜国立大学大学院工学研究院

概要 1. 研究目的 本研究では、結晶粒子が晶析槽内の固体壁面と衝突する際に引き起こされる結晶摩耗現象に着目し、槽内を浮遊する個々の結晶粒子について運動方程式を解くラグランジュ粒子追跡法に基づき衝突現象を定量化し、結晶摩耗量を推算する手法について検討した。また、一次核発生現象の挙動を、装置外部から非接触な手法により定量化する手法の構築を目的として、レーザー散乱光計測技術を用いたシステムの試験的な検討を実施した。

2. 結晶摩耗現象の数値解析 攪拌槽内の流動を、連続の式、ナビエ・ストークス方程式に基づき直接数値解析により解析し、得られた流動データをもとに槽内に分散する個々の結晶粒子の運動をラグランジュ的に解くことで、結晶粒子が装置内の攪拌翼、槽壁、邪魔板等と衝突する際の衝突位置、衝突エネルギー、衝突頻度等の統計データを取得した。次いで、実際の晶析操作を想定して、長時間にわたる結晶摩耗過程を、衝突に関する統計データにもとづいて確率論的に解析する手法について検討した。キシレン中での塩化ナトリウム結晶の摩耗現象をモデルケースとして、検証実験データとの比較により、結晶摩耗モデルのモデル定数を決定した。同確率論的手法を用いることで、通常の流動解析と比較して大幅に短い計算時間で、10時間程度におよぶ結晶摩耗現象を解析できることを明らかにした。

3. レーザー散乱光計測技術を用いた晶析槽における一次核発生挙動の非接触測定法の試験的検討

一次核発生現象の挙動、すなわちバルク中より発生し急激に成長する一次核粒子の初期段階における粒径や個数の経時変化を、装置外部から非接触な手法により定量化する手法の構築を目的とした。すなわち、槽内に照射したレーザー光線と槽内に浮遊する粒子の干渉により発生する散乱光の特性について、ポリスチレン粒子を用いた検証実験により定量化した。その結果、粒子濃度が非常にうすい条件下では、(a)槽内に浮遊する粒子の量と散乱光の間に正の相関があり、ある値で極大となること、ならびに(b)平均粒子径約1 μm 以上の条件では、散乱光の極大値と平均粒子径の間に負の相関があることを明らかにした。

4. 結言 本研究により得られた知見をもとに、今後は(a)長時間に亘る晶析現象の数値解析手法の構築、ならびに(b)実際の晶析装置において、核発生初期における結晶粒子の特性と散乱光の関連性について整理し、非接触計測法の構築を目指す。

1. 研究目的

化学・医薬品工業で汎用される分離操作の一つである晶析操作は、主に(1)溶液中の局所的な過飽和度の増大(局所的な低温度状態など)に起因すると想定される「一次核発生」、(2)結晶粒子と攪拌翼・槽壁・邪魔板との衝突、および粒子どうしの衝突により起こる「二次核発生(結晶摩耗)」、(3)結晶表面への溶質物質の取り込みにより起こる「結晶成長」の三要素が乱流場中で重畳した非常に複雑な現象である。本研究では、攪拌型晶析装置における流動・乱流状態や粒子挙動が、核発生、結晶形状、結晶成長に及ぼす影響を定量的に評価し、さらに結晶粒径分布に代表される結晶品質を予測・制御する手法の構築を目

的とする。また、得られた知見を広く汎用させるべく、数値流動解析(CFD)における晶析反応モデルとして整理することを目指す。

本助成研究においては、とくに結晶粒子が攪拌槽内の攪拌翼、槽壁、邪魔板と衝突するさいに引き起こされる結晶摩耗現象に着目した。具体的には槽内を浮遊する個々の結晶粒子について運動方程式を解くラグランジュ粒子追跡法¹⁾に基づき、攪拌翼、邪魔板および槽壁と結晶粒子が衝突するさいの衝突位置、衝突確率および衝突エネルギー等、実験的手法では取得の困難な定量データを算出した。次いで、長時間の摩耗現象解析を行うため、衝突確率および衝突エネルギーの統計データに基づき、摩

耗による粒径変化を確率論的に解析する手法²⁾について検討した。

また、一次核発生現象の挙動、すなわちバルク中より発生した結晶の初期段階における粒径や個数の経時変化を、装置外部から非接触な手法により定量化することを目的として、レーザー散乱光計測技術を用いたシステムについて検討した。

2. 結晶摩耗現象の数値解析

2.1 数値解析法

Fig. 1 に数値解析法の概略を示す。攪拌槽内の流動状態は、連続の式およびナビエ・ストークス方程式に基づき直接数値解析により解析した。個々の結晶粒子の運動は、抗力項、重力項を考慮した運動方程式に基づき解析¹⁾した。以上の解析から、結晶が攪拌翼、邪魔板および槽壁と衝突するさいの衝突位置、衝突頻度、衝突確率 P_{coll} および衝突エネルギー W_p (Fig. 1 中(1)式)を算出した。

次いで、実際の晶析操作を想定し、数時間にわたる結晶摩耗過程を上述のラグランジュ解析により得られる衝突の統計データに基づいて確率論的に解析する手法について検討した。すなわち、ある粒子に着目した場合、その粒径から衝突毎の W_p を確率密度 $P(W_p)$ の分布に基づいてランダムに決定する。この W_p を結晶摩耗モデル (Fig. 1 中(2)式) に代入し、これを Δt 秒間の衝突回数 $N (=P_{\text{coll}} \times \Delta t)$ 回繰り返すことで摩耗量 (Fig. 1 中(3)式) を算出する。ここで、 Δt についてはラグランジュ解析の場合より大きく(約千倍)設定することができ、長時間にわたる摩耗解析が可能となる。

2.2 数値解析条件

Table 1 に数値解析条件を、Fig. 2 に解析領域概略を示す。対象とする攪拌槽は槽径 0.085 m の 4 枚邪魔板付き円筒平底槽で、攪拌翼は直径 0.05 m の 6 枚垂直パドル翼とした。解析領域は槽全域とし、解析メッシュ幅は槽内の速度変動が解析できる程度まで細かく設定した(約 1 mm)。また、攪拌翼および邪魔板については Fig. 2 中に示す灰色面を前面と定義した。対象粒子は塩化ナトリウム (NaCl) 結晶とした。 P_{coll} および $P(W_p)$ の解析、および結晶摩耗解析のそれぞれの場合における初期粒径分布および粒子数は Table 2 に示す通りである。

2.3 数値解析結果および考察

2.3.1 槽内の流動および粒子挙動に関する検討

Fig. 3 に槽内における粒子分散状態の経時変化を示す。

同図より、 $t = 0.0$ s の初期位置において槽底近傍にある粒子が解析開始から数秒で槽内全域に分散していき、翼回転数 6 s^{-1} では槽内の粒子は均一分散することがわかる。

Fig. 4 に攪拌翼、邪魔板および槽壁上における衝突頻度分布を示す。同図(a), (b)より、攪拌翼について衝突頻度は流れを押し出す前面において広範囲にわたって大きな値をとっていることがわかる。また同図(c), (d)より、邪魔板については強い周方向の流れがぶつかる背面で大きく、特に攪拌翼より上部で大きくなっていることがわかる。同図(e)の槽壁については、翼吐出領域の高さにおいて頻度の高い領域が広く分布していることがわかる。

Fig. 5 に攪拌翼、邪魔板および槽壁上に結晶粒子が衝突したさいの、衝突 1 回あたりの衝突エネルギー W_p の平均値の分布を示す。同図(a), (b)より、攪拌翼について周方向速度の大きい先端に近いほど大きな値が分布していることがわかる。また同図(c), (d)より、邪魔板については特に背面の翼下方において大きくなっていることがわかる。同図(e)の槽壁に関しては、翼吐出領域の高さにおいて大きくなっていることがわかる。

以上より、槽内流速の速度変動に基づき、ラグランジュ的に粒子を追跡することで、実験的な手法では取得の困難な、粒子分散状態、衝突頻度および衝突エネルギー等の粒子衝突に関連する詳細な情報を得られることが確認された。

2.3.2 結晶衝突に関連する諸特性(P_{coll} および W_p)の統計データの解析

実装置では数時間にもおよぶ結晶摩耗現象を、前項で述べたラグランジュ解析により再現することは計算時間の観点から非常に困難である。そこでラグランジュ解析により各衝突部位における衝突確率 P_{coll} および衝突エネルギー W_p の確率密度 $P(W_p)$ を算出し、これら統計データに基づいて確率論的に摩耗による粒径変化を解析する手法について検討した。

Fig. 6 に攪拌槽内各部位における粒子の衝突確率 P_{coll} の粒径に対する依存性を、Fig. 7 に攪拌翼における衝突確率 P_{coll} の経時変化をそれぞれ示す。Fig. 6 より、衝突確率は攪拌翼で最も大きく、邪魔板、槽壁では 1/4 程度の小さな値となることがわかる。また、粒径 100~150 μm の範囲では、衝突部位によらず P_{coll} の粒径依存性は小さいことがわかる。Fig. 7 より、攪拌翼における衝突確率は時間的な変化が小さく、時間依存性は無視できる程度であることがわかる。図は省略するが邪魔板、槽壁においても同様に

時間依存性は無視できるほど小さいことを確認した。

Fig. 8 に粒径 120 μm の場合の槽内各部位における衝突エネルギー W_p の確率密度 $P(W_p)$ を、Fig. 9 に攪拌翼における $P(W_p)$ の経時変化をそれぞれ示す。Fig. 8 より、攪拌翼は W_p の大きな範囲で $P(W_p)$ が分布していることがわかる。邪魔板については攪拌翼よりも低いエネルギー範囲に分布しており、槽壁ではさらに低い範囲にまで広く分布していることがわかる。このように攪拌翼、邪魔板、槽壁の順に W_p の大きな値で $P(W_p)$ が分布する傾向は、他の粒径でも同様であることを確認した。Fig. 9 より、攪拌翼における $P(W_p)$ の時間変化は小さく、時間依存性は無視できる程度であることがわかる。図は省略するが、攪拌翼における $P(W_p)$ の粒径に対する変化は、粒径の大きいほど W_p の大きい範囲に分布が広がっていることを確認した。

以上の検討より、衝突確率 P_{coll} が最も大きく、かつ衝突エネルギー W_p の大きい範囲に確率密度が分布しているのは攪拌翼に対する衝突の場合であり、攪拌翼によって結晶の摩耗が支配的に生じるものと考えられる。また P_{coll} および $P(W_p)$ の粒径依存はあるものの、経時変化については無視できるほど小さく統計的な取り扱いが可能であることが確認できた。次項の確率論的な摩耗解析においては、結晶摩耗のモデル化について、攪拌翼に対する粒子衝突に着目し粒径依存を考慮した取り扱いについて検討した。

2. 3. 3 確率論的方法による結晶摩耗の解析

結晶摩耗を粒径依存性を考慮したうえで確率論的に解析するため、攪拌翼に対する P_{coll} および $P(W_p)$ を粒径の関数として定式化する検討を行った。 P_{coll} については、そのグラフ形状 (Fig. 6 参照) に基づき線形近似を施した。 $P(W_p)$ については、Fig. 9 の縦軸を線形表示することで、粒径ごとに対数正規分布近似が可能となり、分布関数の平均値や分散を粒径の関数とすることで定式化した (詳細省略)。

結晶摩耗量の計算手順は次の通りである (Fig. 1 参照)。すなわち、着目したある粒子について、その粒径から $P(W_p)$ の分布に基づいて W_p をランダムに決定する。得られた W_p を Marrot らの摩耗モデル³⁾ $v_a = kW_p^b$ ((2)式) に代入することで衝突1回あたりの摩耗量 v_a を算出する。本モデルは単一結晶粒子を鉄板もしくはガラス板に衝突させ、衝突速度と粒径変化量の関係から作られたものである。ここで、べき指数 b は Marrot らにより提示された値 1.17 とし、係数 k は後述する摩耗実験の結果と比較することでパラメ

ータフィッティングにて決定した。この操作を計算時間ステップ Δt の間に起こる衝突回数 $N (=P_{\text{coll}} \times \Delta t)$ 回繰り返すことで、 Δt s 間での粒径変化量を算出することができる。

Fig. 10 に粒径分布の経時変化を示す。同図より、時間経過に伴って結晶摩耗が進行し、分布形状を保持したまま小粒径側に移行していくことがわかる。Fig. 11 に、平均粒径の経時変化の解析結果を摩耗実験結果と併せて示す。結晶摩耗実験は、塩化ナトリウムに対して貧溶媒となるキシレン中に粒径 100~150 μm の範囲の NaCl 結晶を投入し、平均粒径の経時変化を測定したものである。Fig. 11 より、平均粒径が時間経過に伴って減少し 4 時間で 10% 程度小さくなることが確認できる。摩耗モデル中の係数 k については実験結果とのフィッティングにより $1.25 \times 10^{-6} \text{ m s}^2 / \text{kg}$ と決定した。

3. レーザー散乱光計測技術を用いた回分式晶析槽における一次核発生挙動の非接触測定法の試験的検討⁴⁾

3. 1 実験装置および方法

Fig. 12 に実験装置概略を示す。水平断面形状が一辺 3.5 cm の八角形となるガラス製ジャケット槽を晶析槽として用い、液深 8.8 cm となるように溶液を仕込んだ。液深は槽の水平断面の円相当直径に相当する 8.8 cm とし、このとき溶液の体積は 530 ml であった。槽断面形状は後述するレーザー散乱光計測システムを導入するにあたって、レーザー入射光および粒子による散乱光の屈折を抑制するために八角形とした。攪拌翼は直径 5.0 cm、羽根幅 1.0 cm の 4 枚 45 度傾斜パドル翼とし、溶液と接触する羽根部分と軸部分にフッ素樹脂コーティングを施した。攪拌翼設置高さは槽底より 4.4 cm とし、攪拌翼回転数は 2.0~5.0 s^{-1} の範囲で設定した。

Fig. 13 にレーザー散乱光の検出システムの概略を示す。アルゴンレーザー発信器 (Coherent 社製, Innova 70 型) より発信された光線 (波長 514.5 nm (緑色), 出力約 40 mW, ビーム径約 1.5 mm) は、ビームスプリッターにより 2 本に分けられ、光ファイバーおよびレーザーマニピュレーターを通して射出され、攪拌槽内の攪拌翼先端部分の下方 1 cm の位置で水平に交差するように入射させた。マニピュレーター通過直後 (晶析槽内への入射直前) のレーザー出力を 2 本合計で 30 μW となるように調整した。槽内の溶液中に微粒子が存在する場合、微粒子がレーザー光線を通過する際に散乱光が発生する。2 本のレーザー光線が交差する領域において微粒子の通過により発生し

た散乱光のうち、レーザー光線の入射方向と反対側に散乱する光(前方散乱光)を集光レンズにより集光し、ピンホールにて光量を調整した後光子カウンタ(浜松フォトニクス社製, M8784 型)を用いて光子数として定量化し、光子カウンタに接続されたパソコンに時系列データとして記録した。また、レーザー光線が交差する領域は、集光レンズ後方に設置されたハーフミラーを通して CCD カメラにより観察される構成とした。これにより集光レンズの焦点調整が容易となる。

3.2 ポリスチレン粒子を用いた検定実験

本システムによるレーザー散乱光の特性を把握するために、ポリスチレン微粒子を用いた検定実験を行った。Fig. 14 に、平均直径 $0.8 \mu\text{m}$ から $810 \mu\text{m}$ の範囲の微粒子を、槽内に任意量投入した際に検出された光子数の変化を示す。投入粒子量の増加に伴い、光子数は増加し、極大値を示して減少する傾向が粒径にかかわらず計測された。粒径が小さいほど光子数の極大値は大きく、少ない粒子投入量にて極大値となることがわかる。また、光子数と投入粒子量の関係に対して、攪拌翼回転数はほとんど影響を及ぼさないことを確認した(図省略)。

Fig. 15 に、槽内に投入された粒子の総投影面積と光子数の関係を示す。同図より、粒子の総投影面積がおおよそ $7 \sim 8 \times 10^3 \text{ m}^2$ の場合に、光子数は粒径にかかわらず極大値を示すことがわかる。 $7 \sim 8 \times 10^3 \text{ m}^2$ は、晶析槽の槽内垂直断面積 ($7.7 \times 10^3 \text{ m}^2$) に相当する値であり、またここで用いたポリスチレン粒子の密度は水の密度に近く、粒子が槽内に均一に分散していることを勘案すると、光子カウンタ側からの測定に対して、槽内に投入された微粒子の量がレーザー光線を覆い隠す程度となった場合に光子数が極大となるものと考えられる (Fig. 16(a)参照)。また、粒径が大きいほど光子数の極大値が小さくなる要因は、槽内を浮遊する粒子の量が槽内の垂直断面を覆い隠す程度となる場合に、粒子量から仮想される粒子層が厚くなるために、槽内に入射されるレーザー光ならびに粒子からの散乱光や多重散乱光の槽外への透過率が下がるためであると考えられる (Fig. 16 (b)参照)。

Fig. 17 に、粒子径と光子数の最大値の関係、ならびに粒子径ごとに光子数が極大となる場合の槽内投入粒子個数の計算値を示す。同図の関係より、槽内を浮遊する粒子量の増大ともに光子数が極大値を示す場合、計測される光子数の極大値からそのときの槽内浮遊粒子の平均粒子径が一義的に推算され、さらに粒子径より粒

子個数を決定できることがわかる。

4. 結 言

攪拌型晶析槽内を浮遊する個々の結晶粒子について運動方程式を解くラグランジュ粒子追跡法に基づき、攪拌翼、邪魔板および槽壁と結晶が衝突するさいの、衝突位置、衝突確率および衝突エネルギーの確率密度を算出した。さらに、結晶粒子の衝突確率および衝突エネルギーの統計データと結晶摩耗モデルを用いて粒径変化の解析を行い、長時間にわたる結晶摩耗過程を確率論的に解析する手法を構築した。今後は、本解析手法に結晶成長および凝集モデル等を組み込むことで、長時間にわたる晶析過程を定量的に解析する手法の構築を目指す。また、レーザー散乱光計測システムについては、実際の晶析装置に対して応用し、一次核発生初期における光子数の経時変化と、結晶粒径、結晶個数の経時変化の関連性について整理し、非接触計測法の構築、さらには得られた知見を上述の数値解析に対して一次核発生モデルとして組み込むことを検討する。

使用記号

- b : 摩耗モデルのべき指数パラメータ[-]
- B : 邪魔板幅[m]
- d : 翼径[m]
- D : 槽径[m]
- D_p : 結晶粒径[m]
- D_p' : 無次元平均粒径[-]
- h : 翼高さ[m]
- H : 槽高さ[m]
- k : 摩耗モデルの係数パラメータ[ms^2/kg]
- m : 粒子質量[kg]
- n : 攪拌翼回転数[s^{-1}]
- N : 衝突回数[-]
- N_p : 粒子数[m^{-1}]
- P_{coll} : 衝突確率[s^{-1}]
- $P(W_p)$: 衝突エネルギーの確率密度[J^{-1}]
- v_a : 摩耗体積[m^3]
- v_{coll} : 衝突速度[m/s]
- V_p : 結晶体積[m^3]
- W_p : 衝突エネルギー[J]

引用文献

- 1) Misumi,R., N.Nakamura, K.Nishi and M.Kaminoyama, “Effects of Instantaneous Slip Velocity and Solute Distribution on the Dissolution Process of Crystal Particles in a Stirred Vessel”, *J. Chem. Eng. Japan*, **37**(12), pp.1452-1460 (2004)
- 2) 佐藤祐自, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, ”ラグランジュ粒子追跡法に基づく攪拌型晶析槽における結晶摩耗過程の数値解析”, 化学工学会 第 71 年会, J216 (2006)
- 3) Marrot,B., B.Biscans, “Impact of a single crystal in solution, on an immersed target, in conditions which simulate impact attrition in crystallizers”, *Powder Technol.*, **120**, pp.141-150 (2001)
- 4) 山田大樹, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, ”レーザー散乱光計測を用いた回分式晶析槽における一次核発生挙動のその場計測法の検討”, 化学工学会 第 39 回秋季大会 (2007) 発表予定

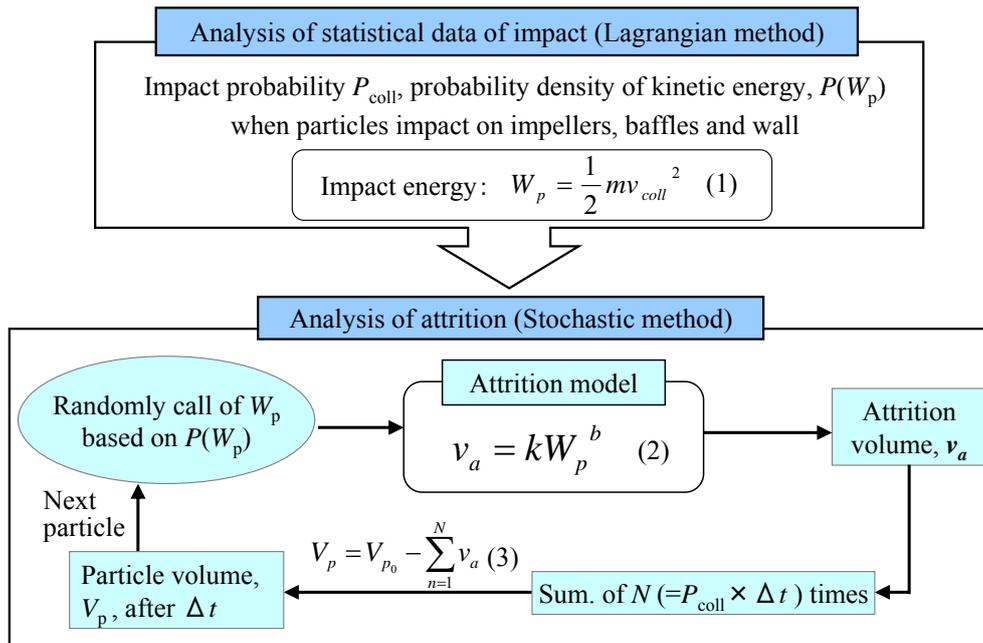


Fig. 1 Schematic of the stochastic attrition analysis.

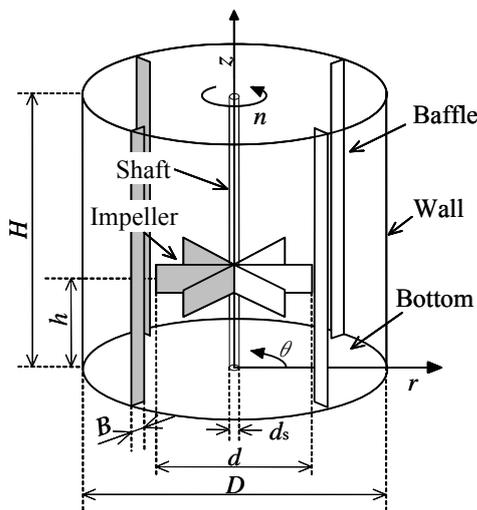


Fig. 2 Simulation domain.

Table 1 Calculation conditions

| | |
|-----------------------------|--------------------------|
| Vessel diameter [m] | 0.085 |
| Impeller diameter [m] | 0.05 |
| H/D [-] | 1.0 |
| B/D [-] | 0.1 |
| h/D [-] | 1/3 |
| $r \times \theta \times z$ | $33 \times 96 \times 85$ |
| Grid number | 318,240 |
| Impeller type | Six blade paddle |
| Rotation speed [s^{-1}] | 6.0 |
| Crystal particle | NaCl |

Table 2 Condition of particles and time step

| | P_{coll} , $P(W_p)$ | Attrition |
|--|--------------------------|-----------------------|
| Initial particle dia. distribution [μm] | 100 to 150 (rectangular) | 100 to 150 (Gaussian) |
| Particle number [-] | 5.5×10^4 | 1.2×10^4 |
| Time step [s] | 4.0×10^{-4} | 1.0 |

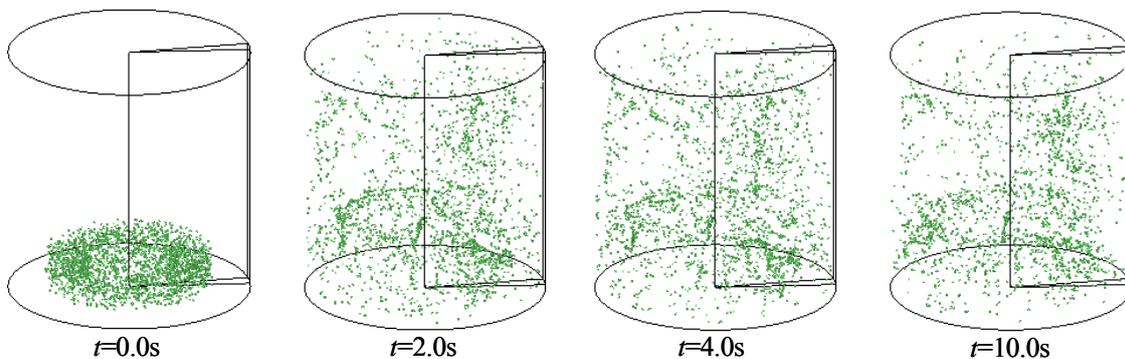


Fig. 3 Suspension behavior of particles. ($n = 6 s^{-1}$)

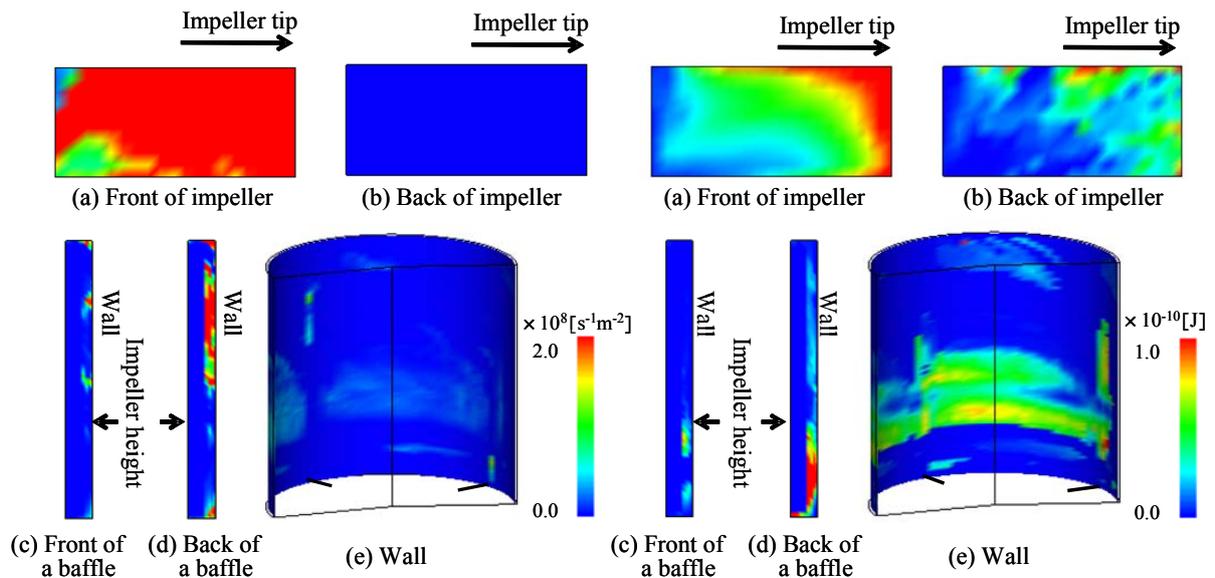


Fig. 4 Impact frequency.
($t = 0.0 - 60.0$ s)

Fig. 5 Profile of W_p .
($t = 0.0 - 60.0$ s)

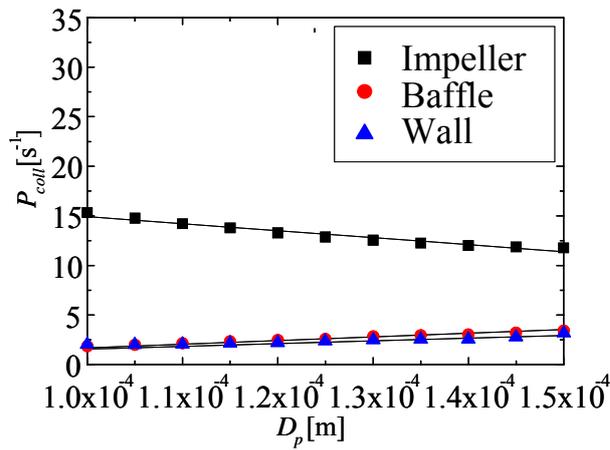


Fig. 6 Impact probability, P_{coll} .

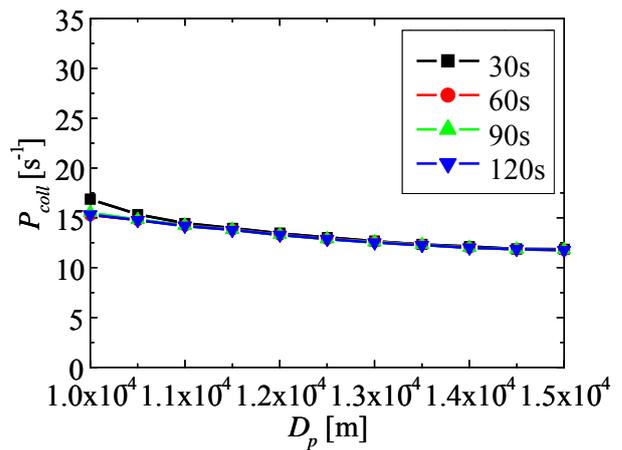


Fig. 7 Impact probability, P_{coll} , for an impeller.

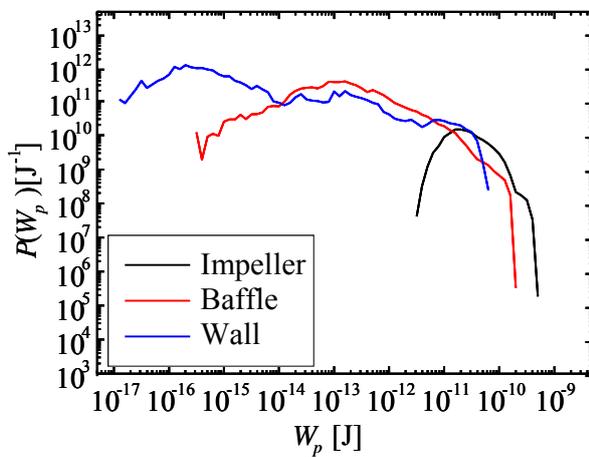


Fig. 8 Probability density of W_p .
($D_p = 120 \mu\text{m}$)

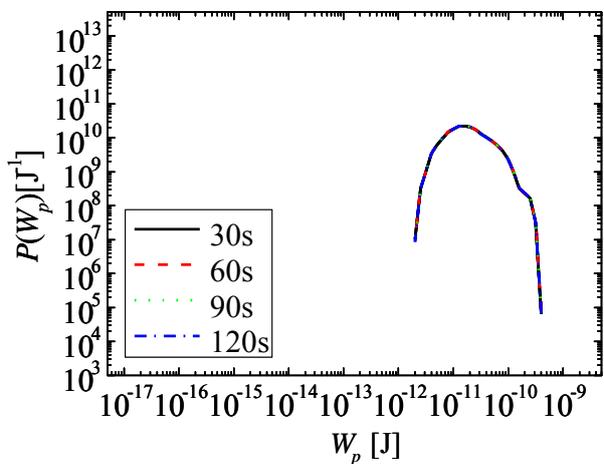


Fig. 9 Probability density of W_p against an impeller.
($D_p = 120 \mu\text{m}$)

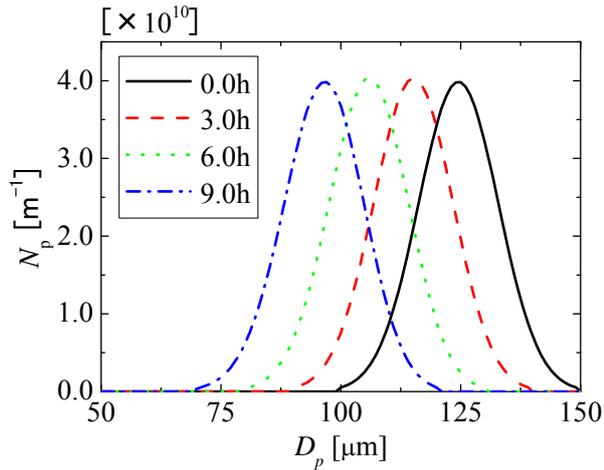


Fig. 10 Distribution of particle diameter.

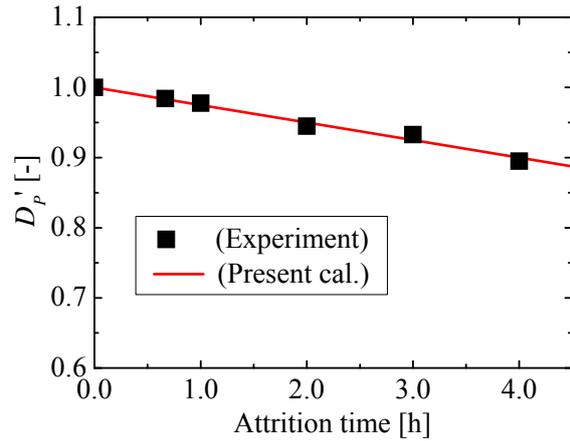
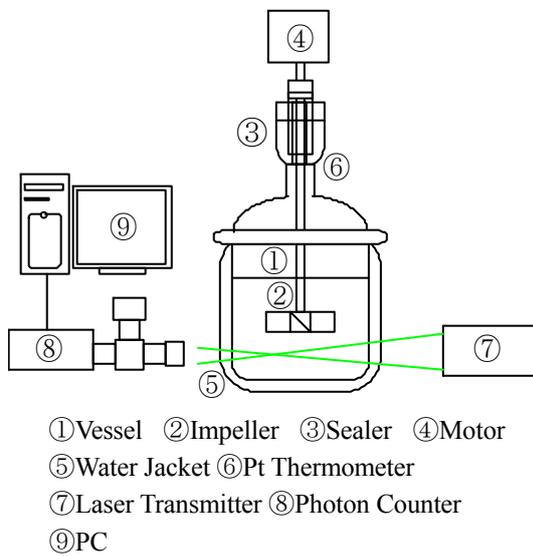


Fig. 11 Variation of averaged particle diameter.



- ①Vessel ②Impeller ③Sealer ④Motor
- ⑤Water Jacket ⑥Pt Thermometer
- ⑦Laser Transmitter ⑧Photon Counter
- ⑨PC

Fig. 12 Experimental apparatus.

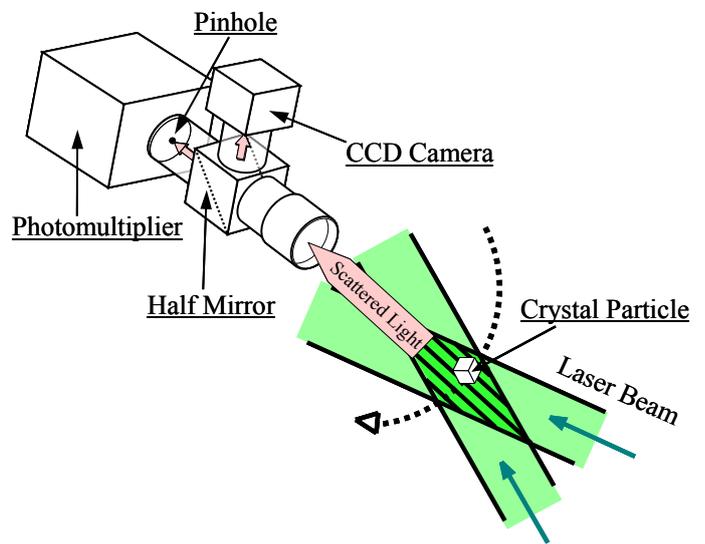


Fig. 13 Schematic of detector in scattered light.

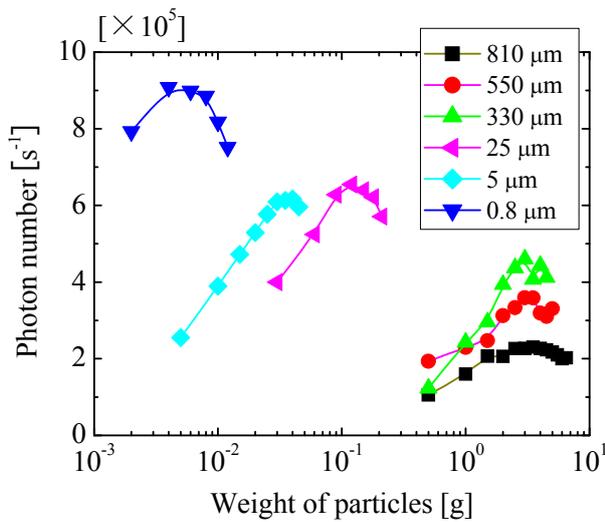


Fig. 14 Photon num. vs Weight of particles.

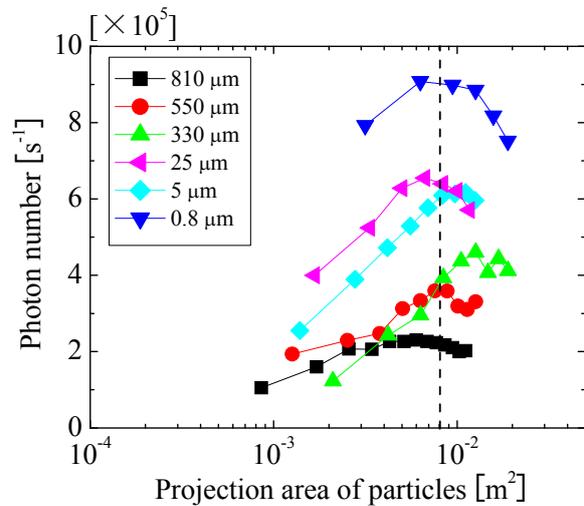


Fig. 15 Photon num. vs Projection area of particles.

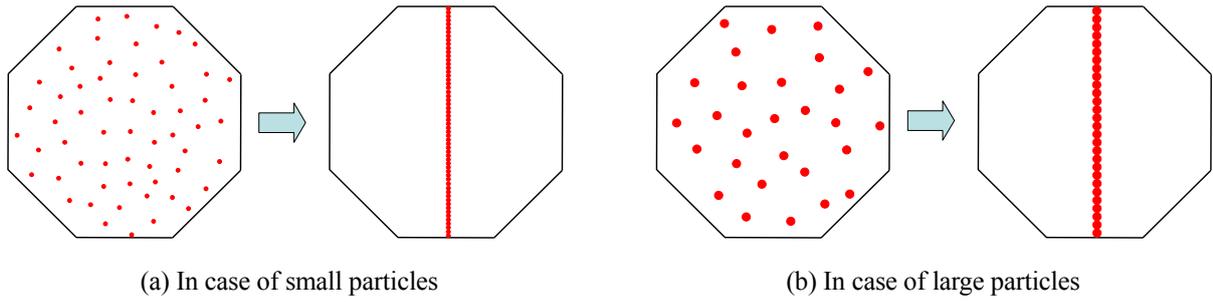


Fig. 16 Schematic of particles suspension at maximum photon num.

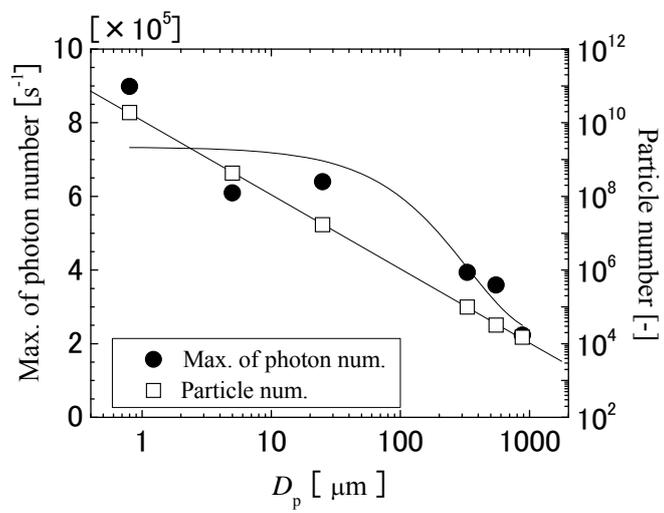


Fig. 17 Max. of photon num. vs particle diameter and number.

No. 0617

Computational Fluid Dynamics of Crystallization Process and Modeling of Nucleation in a Stirred Vessel

Ryuta MISUMI, Kazuhiko NISHI, Meguru KAMINOYAMA

National University Corporation Yokohama National University

Summary

In a crystallization process, estimation of crystal particle attrition occurred by impact on solid surfaces in a stirred vessel is important to stable operation of the crystallizer, and to control of the particle size distributions.

In this study, we performed the particle Lagrangian simulations coupled with CFD (Computational Fluid Dynamics) to calculate the statistical data of the particles impact position, probability and kinetic energy when they impact on impellers, wall and baffles in the vessel. Then, the stochastic analysis method of particle attrition phenomena based on the statistical data was established to calculate the long time attrition phenomena as seen in the industrial crystallization. Assuming the case of sodium chloride in xylene, attrition model parameters were decided based on verification experimental data. With this stochastic analysis, we can calculate the attrition phenomena for 10 hours with much shorter calculation time than that with the Lagrangian simulation.

Primary nucleation in crystallizer is very sensitive phenomena easily disturbed by impeller stirring, temperature fluctuation, intrusive sensors and impurity. So, we tried to establish a non-intrusive on-line measurement method of initial dynamic behavior of primary nucleation and growth with laser scattering method. Property of laser scattered light by particles suspended in a vessel was investigated under various size and mass conditions of polystyrene particles. The result shows that (a) the scattered light power has a positive correlation with amount of particles under dilute concentration, and reaches to maximum value, and (b) the maximum value of scattered light power has a negative correlation with particle size in case of hundreds nanometers or more in the particle diameter.

With these results, in future, we aim to the simulation of crystallization processes for long time, and to apply the non-intrusive measurement method to quantification of initial dynamics of the primary nucleation in the crystallizer.