

MODELAGEM DO CRISTALIZADOR A VÁCUO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE REFINARIAS DE PETRÓLEO

*Hugo Montalvão Gontijo¹
Sônia Denise Ferreira Rocha²
Emily Mayer de Andrade³*

Resumo: A água é um insumo fundamental em grande parte das indústrias e sua utilização correta é importante para a minimização dos impactos ambientais. A redução dos volumes captados pode ser obtida melhorando-se o processo de tratamento dos efluentes industriais, possibilitando o reuso da água e de outros insumos de valor agregado para o processo. Em uma refinaria de petróleo são gerados efluentes, sendo possível recuperar 68% da água por tratamentos convencionais. O tratamento dos efluentes por eletrodialise recuperará mais 14% elevando para 82% de água recuperada. Visando o total reuso da água, está em processo de estudo a implantação de uma etapa de cristalização, objetivando recuperar os 18% restantes, possibilitando o total reuso da água. O efluente tratado pela cristalização consiste em uma solução aquosa com 0,5% de sais inorgânicos. Uma planta piloto de cristalização será montada para possibilitar a realização de testes. Este trabalho consiste no desenvolvimento de um modelo dinâmico para o cristalizador por evaporação a vácuo contínuo com recirculação forçada existente nessa planta piloto. Os efeitos nas características dos cristais (tamanho médio, desvio padrão e volume) causados em decorrência das variações na taxa e concentração de alimentação e na taxa de recirculação são simulados e analisados.

Palavras-chave: cristalização, modelos dinâmicos, reuso de água

Abstract: Water is essential in most industrial process and its responsible and correct use is fundamental to minimize the environmental impacts. A reduction in water consumption may be achieved by improving industrial effluent treatment processes, allowing its reuse as well as to recycle other materials to the process. In oil refineries a recovery up to 68% of water by conventional methods has been possible. In order to increase this value, the electro dialysis has been evaluated, which raises this value to 82%. Aiming at 100% water recovery, a broad project has been carried out in order to evaluate the association of the electro dialysis unit with a crystallization stage. This association will allow the remaining water (18%) to be recovered. The effluent from the electro dialysis to be fed to the crystallization pilot plant consists of an aqueous solution with 0,5% of sodium chloride. This work aims at the development of a dynamic model for the crystallizer by continuous vacuum evaporation with forced recirculation, which is the crystallizer used in the plant. The effects in crystal characteristics (average size, standard deviation, and volume) caused by feed rate and concentration variations are simultaneously analyzed.

Keywords: crystallization, dynamic models, water recovery.

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia de Minas. hugogontijo@gmail.com

² Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia de Minas. sdrocha@demin.ufmg.br

³ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia de Minas. emayera@yahoo.com.br

- ¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia de Minas. hugogontijo@gmail.com
² Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia de Minas. sdrocha@demin.ufmg.br
³ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia de Minas. emayera@yahoo.com.br

1 - INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais provenientes de processos industriais sempre devem ser minimizados. A água é um insumo fundamental em grande parte das indústrias e sua utilização correta é importante para a minimização dos impactos e conseqüentemente para a preservação da qualidade dos recursos hídricos. A redução dos volumes de água captados pode ser obtida melhorando-se o processo de tratamento dos efluentes industriais, possibilitando o reuso da água e de outros insumos de valor agregado para o processo. A legislação brasileira determina a qualidade mínima dos efluentes para serem lançados aos cursos d'água através da Resolução CONAMA 430 de 13/05/2011. Entretanto, é possível desenvolver processos focando em um tratamento dos efluentes com máximo reaproveitamento da água, diminuindo-se a captação de água nova e os volumes de efluentes lançados ao meio ambiente. A viabilidade econômica desse tipo de tratamento depende de cada processo e dos insumos que podem ser recuperados. Entretanto, com a elevada demanda dos recursos hídricos, de leis ambientais cada vez mais restritivas associados aos avanços das tecnologias, processos anteriormente não viáveis podem se tornar extremamente importantes e ter a situação de inviabilidade alterada.

O tratamento convencional de efluentes gerados por uma refinaria de petróleo possibilita recuperar 68% da água. Em busca de ampliar esta recuperação, a utilização de uma etapa de eletrodialise pode elevar a reuso de água a aproximadamente 82%. Visando o reuso total, está em processo de estudo a implantação de uma etapa de cristalização, objetivando atingir o lançamento zero de efluentes, significando um reuso máximo da água. O efluente tratado pela cristalização consiste em uma solução aquosa com 0,5% de sais inorgânicos.

Uma planta piloto de cristalização por evaporação a vácuo contínua está em

avaliação através da realização de testes e estudos. A planta piloto possui equipamentos e instrumentos projetados para o tratamento dos efluentes provenientes da unidade de eletrodialise.

Para verificar o comportamento da planta durante a partida, foi desenvolvido um modelo dinâmico, que possibilita simular o comportamento ao longo do tempo de diversas variáveis da planta piloto, podendo ser utilizado como soft-sensor em sistemas de controle, em treinamentos de operadores, em desenvolvimento de controladores, estudos de processos e outros. Devido à importância, optou-se por desenvolver este modelo dinâmico para o cristizador existente na planta piloto.

Neste trabalho serão simulados e analisados os efeitos nas características dos cristais (tamanho médio, desvio padrão e volume) causados em decorrência das variações nas taxa e concentração de alimentação e na taxa de recirculação.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - O Processo de Cristalização

O processo de cristalização possibilita a obtenção de cristais formados a partir de solutos presentes em uma solução. Este processo é dependente da concentração do(s) soluto(s) na solução. A concentração de saturação é a maior concentração de soluto que pode ser totalmente dissolvido em um determinado solvente, sendo esta a condição de equilíbrio. De acordo com a concentração dos solutos as soluções são denominadas subsaturadas (concentração inferior a concentração de saturação), saturada (concentração semelhante a saturação ou a solubilidade) e supersaturada (concentração superior à saturação). A concentração de saturação é uma função da temperatura conforme ilustrado na figura 1 (Silva, 2012).

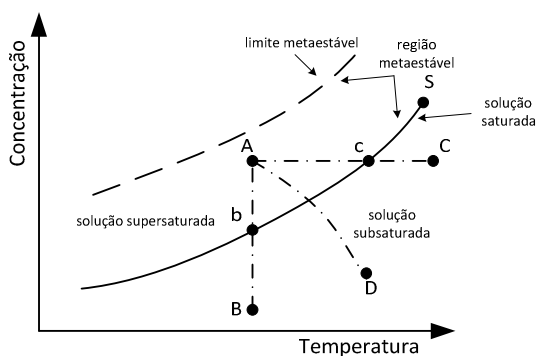


Figura 1 - Curva de solubilidade

Entretanto é possível obter uma solução supersaturada sem a formação de sólido. Uma maneira seria reduzir lentamente a temperatura de uma solução saturada. Nesse exemplo a solução supersaturada obtida seria instável e uma simples agitação poderia ocasionar o aparecimento da fase sólida. Essa região da supersaturação na qual ainda é possível obter uma solução sem a formação de sólido, mesmo que instável, é denominada região metaestável. Nas soluções cuja concentração atinge o limite da região metaestável pode ocorrer a formação da fase sólida.

A formação espontânea de novos cristais é denominada nucleação primária e normalmente ocorre apenas quando a concentração da solução ultrapassa a região de metaestabilidade. A formação de novos cristais a partir de fragmentos dos próprios cristais existentes é denominada nucleação secundária. A nucleação primária homogênea requer maior energia para ocorrer do que a nucleação secundária. Dessa maneira, em cristalizadores contínuos, normalmente é mantida a concentração da solução supersaturada dentro da região metaestável, predominando-se a nucleação secundária. A taxa de nucleação é proporcional à diferença entre a concentração da solução e a concentração de saturação (solubilidade). Os cristais presentes na solução supersaturada também aumentam de tamanho, sendo a taxa de crescimento também proporcional à diferença entre a

concentração da solução e a concentração de saturação (Mersmann *et al*, 2001).

A cristalização pode ser realizada de diversas maneiras modificando-se uma ou mais de uma variável do sistema, tais como a concentração da solução, a temperatura da solução, a solubilidade do soluto por alguma reação química ou a solubilidade em um novo solvente formado a partir da adição no sistema de um anti-solvente.

Na cristalização por evaporação o solvente é evaporado pelo fornecimento de energia de uma fonte externa e a concentração da solução é elevada até a concentração de supersaturação.

2.2 - Cristalizadores Contínuos

Os cristalizadores contínuos possibilitam estabilizar o processo de formação e crescimento dos cristais, gerando cristais mais uniformes que os cristalizadores em batelada. Na figura 2 é apresentado um esquema de um cristalizador contínuo evaporativo. Nesse tipo de cristalizador a solução é recirculada e aquecida por uma fonte externa de calor. Parte da corrente recirculada (água mãe e cristais) é desviada para saída. A alimentação é misturada na recirculação. A evaporação do solvente mantém a solução supersaturada na condição necessária para a formação e o crescimento dos cristais. O solvente evaporado passa por um filtro eliminador de névoa na saída do cristalizador e é condensado posteriormente.

Nos cristalizadores contínuos a vácuo, a pressão interna do cristalizador é mantida inferior à pressão atmosférica por uma bomba de vácuo ou outro equipamento. Dessa forma quando a solução entra no cristalizador, parte do solvente evapora e ocorre a supersaturação da solução, formação e crescimento dos cristais.

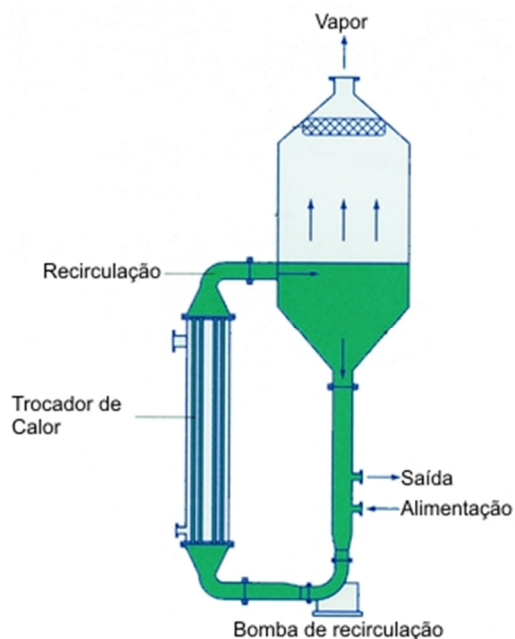


Figura 2 - Cristalizador contínuo evaporativo.
Fonte: GEA, 2012

2.3 - Planta Piloto

O fluxograma simplificado da planta piloto é apresentado na figura 3 e o descritivo dos fluxos na tabela 1. A planta piloto é composta por cristalizador, filtro, trocadores de calor e bombas. O efluente salino resultante do processo de eletrodialise é desviado para alimentar a unidade (fluxo w1). O aquecimento do cristalizador é realizado pela recirculação da suspensão (fluxo w3) após passar por um trocador de calor aquecido por vapor. No cristalizador, o vapor formado é retirado (fluxo w6) e condensado em outro trocador de calor resfriado com água, obtendo água líquida (fluxo w12). A solução saturada (fluxo w7) é retirada do cristalizador com os cristais formados, a qual é filtrada, obtendo-se os cristais (fluxo w8) e a solução saturada (fluxo w9). A solução saturada pode ser parcialmente retirada para remoção de substâncias não cristalizáveis- purga (fluxo w10) e o restante retornada ao cristalizador (fluxo w11).

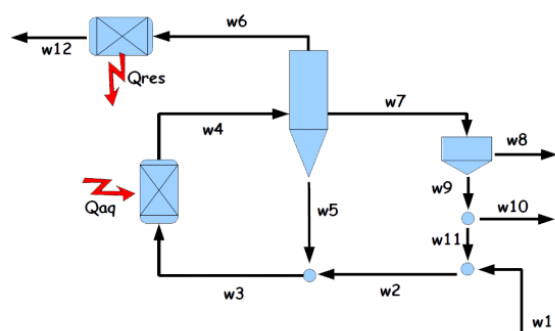


Figura 3 - Fluxograma simplificado da planta piloto de cristalização.

Fonte: Seckler, 2011

Tabela 1 - Descrição dos fluxos.

Fluxo	Descritivo
w1	Alimentação da unidade (efluente salino)
w2	Alimentação da recirculação
w3	Recirculação com alimentação sem aquecimento
w4	Recirculação com alimentação com aquecimento
w5	Recirculação sem alimentação
w6	Vapor
w7	Saída do cristalizador (solução saturada + cristais)
w8	Cristais
w9	Solução saturada sem cristais
w10	Purga (opcional para remoção de substâncias não cristalizadas)
w11	Solução saturada sem cristais
w12	Condensado (água)

2.4 - Modelo do Cristalizador

A escolha do tipo de modelagem depende do objetivo do modelo, o qual pode ser utilizado para simulação de processos auxiliando no dimensionamento de equipamentos, definição de rotas de processo, verificação dos critérios de projetos, treinamento de operadores, simulação das estratégias de controle e sintonia de malhas, dentre outros.

O cristalizador a vácuo do tipo CMSMPR (continuous mixed suspension, mixed product removal) é mostrado na figura 4. A alimentação nova é adicionada na recirculação, a qual passa por um trocador de calor e entra aquecida no cristalizador. Devido à baixa pressão,

o solvente evapora a uma temperatura mais baixa que a pressão atmosférica. Dentro do cristalizador a solução permanece supersaturada e ocorre a formação de cristais.

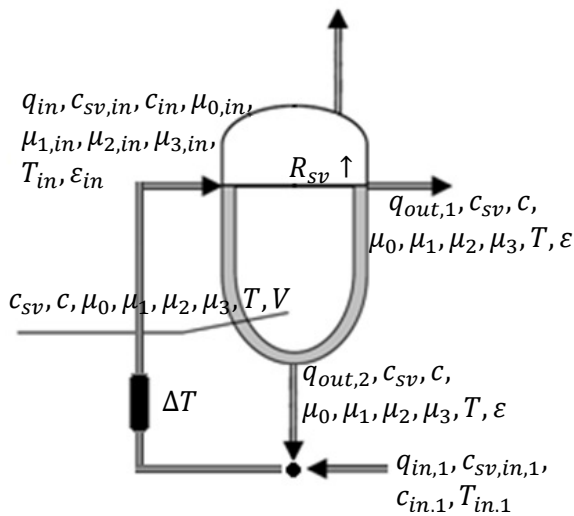


Figura 4 - Cristalizador a vácuo com recirculação.

Fonte: Adaptado de Moldoványi, 2008

O modelo matemático para cristalizadores é obtido a partir do balanço populacional dos cristais, balanço de massas do solvente, balanço de massas do soluto e balanço energético. Para o modelo do cristalizador da figura 4, foram assumidas as seguintes premissas:

- Fluxo de alimentação nova isento de cristais;
- Os cristais podem ser definidos apenas em função do tamanho linear ($L_n \approx 0, L_n > 0$);
- O tamanho dos novos cristais formados é próximo a zero;
- Não existe quebra ou aglomeração de cristais.

Modelos realizados por balanço populacional necessitam de trabalhar com diversas faixas de tamanho. Uma maneira alternativa para modelagem é a simplificação por 4 momentos, sendo o momento 0 relacionado ao número de partículas, momento 1 ao comprimento, momento 2 a área e momento 3 ao volume (Lakatos *et al*, 2007).

A equação 1 define os momentos.

$$\mu_m(t) = \int_{L_n}^{\infty} L^m n(L, t) dL, \quad m = 0, 1, 2, 3 \quad (1)$$

Em que, $n(L, t)$ é o número de cristais e L o tamanho dos cristais.

A equação 2 define a taxa de crescimento dos cristais que depende do tamanho e da diferença entre a concentração da solução no cristalizador e a concentração de saturação:

$$G = k_g(c - c_s)^g, \quad c \geq c_s, \quad L \geq L_n \quad (2)$$

Em que, $k_g > 0$ e $g > 0$ são parâmetros cinéticos; c a concentração de soluto no cristalizador e c_s a concentração de saturação.

A equação 3 define a taxa de nucleação primária (B_p) descrita pelo modelo de Volmer (Volmer, 1939).

$$B_p = k_p \epsilon e^{\left(\frac{k_e}{ln^2(c/c_s)}\right)}, \quad c \geq c_s \quad (3)$$

Em que, $k_p > 0$ e $k_e > 0$ são parâmetros cinéticos e $0 < \epsilon \leq 1$ é a fração do volume ocupada pelo fluido (solvente e soluto dissolvido, sem cristais).

A equação 4 define a fração de volume (ϵ) ocupada pelo fluido.

$$\begin{aligned} \epsilon(t) &= 1 - k_v \mu_3(t) \\ &= 1 - k_v \int_{L_n}^{\infty} L^3 n(L, t) dL \end{aligned} \quad (4)$$

Em que, k_v é o fator de forma do volume das partículas.

A equação 5 define a taxa de nucleação secundária (B_b).

$$B_b = k_b(c - c_s)^b \mu_3^j, \quad c \geq c_s \quad (5)$$

Em que, $k_b > 0$, $b > 0$ e $j \geq 0$ são parâmetros cinéticos e μ_3 o terceiro momento da função de densidade populacional n .

O balanço populacional pode ser simplificado em um número finito

equações recursivas dos momentos utilizando a taxa de crescimento, balanço de soluto e solvente. As equações diferenciais dos momentos, concentração de soluto, concentração do solvente, temperatura e volume da fase líquida do cristalizador são mostradas nas equações 6 a 13 (Moldoványi, 2008; Lakatos *et al.*, 2007; Ulbert; Lakatos, 1999).

$$\frac{d\mu_0}{dt} = B_v + \frac{q_{in}}{V}(\mu_{0,in} - \mu_0) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}}\mu_0, \quad v = p, b \quad (6)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = G\mu_0 + \frac{q_{in}}{V}(\mu_{1,in} - \mu_1) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}}\mu_1 \quad (7)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2G\mu_1 + \frac{q_{in}}{V}(\mu_{2,in} - \mu_2) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}}\mu_2 \quad (8)$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 3G\mu_2 + \frac{q_{in}}{V}(\mu_{3,in} - \mu_3) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}}\mu_3 \quad (9)$$

$$\varepsilon \frac{dc}{dt} = \frac{q_{in}\varepsilon_{in}}{V}(c_{in} - c) - 3k_v G\mu_2(\rho_c - c) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}}c \quad (10)$$

$$\varepsilon \frac{dc_{sv}}{dt} = \frac{q_{in}\varepsilon_{in}}{V}(c_{sv,in} - c_{sv}) + 3k_v G\mu_2 c_{sv} + \frac{R_{sv}}{V}\left(\frac{c_{sv}}{\rho_{sv}} - 1\right) \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= [q_{in}((1 - \varepsilon_{in})\rho_c c_{p,c} + \varepsilon_{in}c_{in}c_{p,c} \\ &+ \varepsilon_{in}c_{sv,in}c_{p,sv})(T_{in} - T) + \rho_c V 3k_v G\mu_2(-\Delta H_c) \\ &- R_{sv}\Delta H_v] \left(\frac{1}{V[(1 - \varepsilon)\rho_c c_{p,c} + \varepsilon c_{p,c} + \varepsilon c_{sv}c_{p,sv}]} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\frac{dV}{dt} = q_{in} - q_{out} + \frac{R_{sv}}{\rho_{sv}} \quad (13)$$

Em que, q_{in} é a vazão total de entrada (vazão de recirculação $q_{out,2}$ + alimentação nova $q_{in,1}$); q_{out} a vazão total de saída (vazão de produto $q_{out,1}$ + recirculação $q_{out,2}$); c_s a concentração de saturação (dependente da temperatura); ρ_{sv} a densidade do solvente e R_{sv} a vazão mássica de solvente evaporada.

A equação 14 define a vazão mássica de solvente evaporada (R_{sv})(Luyben, 1996).

$$R_{sv} = k(p - p_v) \quad (14)$$

Em que, k é o coeficiente de transferência de massa; p_v a pressão do cristalizador ajustada pela bomba de vácuo e p a pressão de vapor da fase líquida dentro do cristalizador.

A equação 15 calculada a pressão de vapor da fase líquida (p) dentro do cristalizador pela equação de Antoine (Luyben, 1996).

$$\log p = A - \frac{B}{T + C} \quad (15)$$

Em que, A , B e C são constantes da equação de Antoine e T a temperatura da solução no cristalizador.

O número, desvio padrão e volume dos cristais produzidos no cristalizador podem ser calculados pelos momentos conforme definido nas equações 16 a 18 (Moldoványi, 2008).

$$\text{Tamanho médio} = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (16)$$

$$\text{Desvio padrão} = \frac{\mu_2}{\mu_0} - \left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right)^2 \quad (17)$$

$$\text{Volume} = \mu_3 k_v \quad (18)$$

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Simulação do cristalizador

A determinação de vários parâmetros do modelo depende do tipo de material que será cristalizado. Dessa forma foram coletadas amostras do efluente e realizados em laboratório ensaios de cristalização semicontínua (adição constante de alimentação, mas com retirada de cristal apenas no final do experimento). Os cristais produzidos foram caracterizados. Dentre as várias substâncias presentes, os estudos revelaram que o maior sólido presente será o NaCl (cerca de 50% em massa). Dessa forma optou-se realizar simulações preliminares utilizando uma solução apenas com NaCl dissolvido em concentrações próximas a do efluente. Os

parâmetros cinéticos foram retirados da literatura e as condições iniciais estimadas próximas às condições esperadas para planta piloto. A simulação do cristalizador foi desenvolvida no software *Matlab* com a solução simultânea das equações 6 a 13.

Todas as simulações foram iniciadas com as mesmas condições iniciais e com o cristalizador em regime. A figura 5 mostra os gráficos de diversas variáveis do cristalizador ao longo do

tempo para 3 diferentes alterações: vazão mássica de recirculação aumentada em 10%, vazão de entrada reduzida em 10% e concentração de entrada aumentada em 100%. Para o nível não diminuir é necessário que a vazão de entrada seja maior que a vazão de evaporação, pois a saída de produto é o transbordo do cristalizador. Dessa forma na simulação a entrada foi mantida sempre maior ou igual à taxa de evaporação.

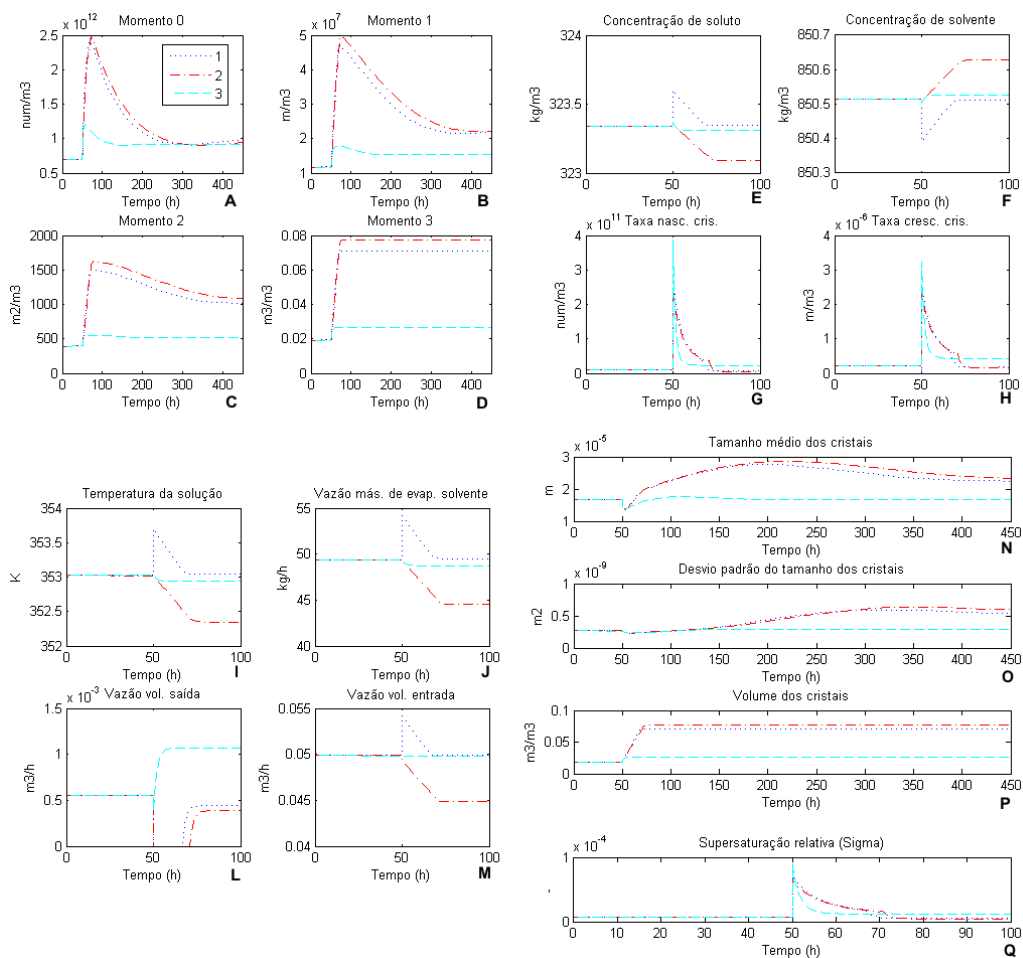


Figura 5 - Simulação do cristalizador. Variação em $t=50$ hs. Linha: 1 – aumento de 10% na recirculação; 2 – diminuição de 10% na vazão de entrada; 3 – aumento de 100% na concentração de entrada. A – Momento 0; B – Momento 1; C – Momento 2; D – Momento 3; E – Concentração de soluto; F – Concentração de solvente; G – Taxa de nascimento dos cristais; H – Taxa de crescimento dos cristais; I – Temperatura da solução; J – Vazão Mássica de evaporação do solvente; L – Vazão volumétrica de saída; M – Vazão volumétrica de entrada; N – Tamanho médio dos cristais; O – Desvio padrão do tamanho dos cristais; P – Volume dos cristais; Q – Supersaturação relativa dos cristais.

O efluente proveniente da refinaria que alimentará a planta piloto de cristalização possui uma concentração de sais muito baixa (em torno de 4 kg/m^3). Para o processo de cristalização acontecer

é necessário manter a solução saturada dentro do cristalizador. Na simulação foi considerado um aquecimento de 4°C na recirculação. Foi considerada apenas a existência da nucleação secundária, pois a

nucleação primária ocorre apenas na existência de uma alta supersaturação sendo evitada durante a operação. A operação normal do cristalizador deve operar com uma taxa de supersaturação baixa para evitar incrustações e proporcionar o crescimento dos cristais.

A saturação da solução pode ser visualizada no gráfico Q da figura 5, na qual valores positivos indicam supersaturação. Como a solução de entrada é muito diluída, um pequeno aumento na vazão de entrada pode diminuir a concentração do cristalizador e interromper o processo de cristalização. Entretanto a vazão de entrada deve ser sempre superior à taxa de evaporação para o nível do cristalizador não diminuir conforme mostrado no gráfico M da figura 5. Como na planta piloto a vazão de entrada será alterada manualmente pelo operador, ele deverá manter essa vazão sempre superior a taxa de evaporação e reduzi-la gradualmente até a solução atingir a supersaturação e iniciar o processo de supersaturação. Na planta piloto a concentração de entrada do efluente pode sofrer variações. Caso a concentração diminua, pode ser necessário reduzir a vazão de entrada para manter a supersaturação dentro do cristalizador.

As alterações simuladas causam um aumento rápido na supersaturação conforme mostrada no gráfico Q da figura 5 e conseqüentemente a taxa de nascimento mostrada no gráfico G da figura 5 também aumenta, dessa forma ocorre um aumento do número de cristais no cristalizador mostrado no gráfico A da figura 5. Em seguida a supersaturação relativa diminui e os cristais iniciam o processo de crescimento. A taxa de crescimento é mostrada no gráfico H e o tamanho médio no gráfico N da figura 5. É importante destacar que mesmo no processo de cristalização visando reuso de água, o tamanho dos cristais é uma variável importante, pois está relacionado com problemas de filtragem e incrustações.

4 - CONCLUSÕES

A modelagem e simulação do cristalizador da planta piloto possibilita prever o comportamento de diversas variáveis em função de variações no processo. O efluente da refinaria a qual será instalada a planta piloto possui como característica uma baixa concentração de sais, dificultando o controle do processo de cristalização.

A comparação dos resultados simulados com dados práticos será realizada posteriormente para avaliar os desvios existentes na simulação.

5 - AGRADECIMENTO

Os autores deste trabalho gostariam de agradecer a CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio.

6 - REFERÊNCIAS

SILVA, A. L. N. Dinâmica e controle de um sistema de cristalização por evaporação múltiplo-efeito. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012. 124p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

MERSMANN, A., HEYER C., EBLE A. Activated Nucleation In: MERSMANN, A. Crystallization Technology Handbook. 2ª Edição. New York: Marcel Dekker, 2001. Capítulo 2.

GEA, Equipment & Solutions - Technologies – Crystallization - Type of crystallizers, Disponível em: <http://www.geape.fr/nfruk/cmsdoc.nsf/WebDoc/webb822gyf>. Acesso em: 16 maio 2012.

SECKLER M. M. Balanços de Massa e Energia. In: APRESENTAÇÃO DOS ESTUDOS PRELIMINARES, 2011, Belo Horizonte. Apresentação digital. Belo Horizonte: 2011, 7p.

MOLDOVÁNYI N., Model Predictive Control of Crystallisers, Veszprém:

School of Chemical Engineering Sciences
- University of Pannonia, 2008, 103p.
(Phd Thesis).

LAKATOS, B. G., SAPUNDZHIEV, T.
J., GARSIDE J. Stability and dynamics
of isothermal CMSMPR crystallizers,
Chemical Engineering Science,
Veszprém, n.62, p4348-4364, maio 2007.

VOLMER, M., Kinetic der
Phasenbildung. Steinkopff, Leipzig, 1939.

ULBERT, Z., LAKATOS, B. G.
Simulation of CMSMPR vacuum
crystallizers, Computers and Chemical
Engineering Supplement, Veszprém,
ps435-s438, 1999.

LUYBEN, W. L. Mathematical Models
of Chemical Engineering Systems In:
LUYBEN, W. L. Process modeling
simulation and control for chemical
engineers. 2^a Edição. Bethlehem:
McGRAW-HILL, 1996. Parte 1, p.15-85.