

# Odzyskiwanie jonów fosforanowych(V) z roztworów odpadowych zawierających zanieczyszczenia organiczne

Anna KOZIK, Nina HUTNIK, Andrzej MATYNIA – Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław; Joanna GLUZIŃSKA – Instytut Nawozów Sztucznych, Oddział Chemii Nieorganicznej IChN w Gliwicach; Krzysztof PIOTROWSKI – Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 7, 675-686

## Wstęp

Taniami, szeroko rozpowszechnionymi i stosunkowo łatwo dostępnymi wtórnymi źródłami pozyskiwania związków fosforu stają się obecnie coraz częściej roztwory odpadowe zawierające jony fosforanowe(V). Są to w szczególności ścieki komunalne, przemysłowe i rolnicze (m.in. gnojowica, odcieki do wód gruntowych z nawożonych pól uprawnych, itp.). Oczyszczanie tego typu ścieku związane jest z jednoczesną produkcją krystalicznych fosforanów(V) o stosunkowo dużej wartości rynkowej (praktycznie bezodpadowe technologie recyklingu fosforu) [1]. Do najważniejszych form chemicznych odzyskiwanego w ten sposób fosforu zaliczyć można przede wszystkim struwit – heksahydrat fosforanu(V) magnezu i amonu  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  [2]. Ta trudno rozpuszczalna sól nieorganiczna (iloczyn rozpuszczalności  $pK_{sp} = 9,4 \div 13,26$  [3]) może być m.in. bezpośrednio wykorzystywana w rolnictwie jako wartościowy nawóz mineralny [4, 5].

Obok głównego składnika tego typu ścieków – jonów fosforanowych(V), których stężenie jest czynnikiem kluczowym dla ekonomicznej opłacalności danej technologii recyklingu – równie ważny wpływ na przebieg i wyniki procesu ich chemicznego wytrącania wywierają stałe i rozpuszczone zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne, występujące w różnym składzie, proporcjach i stężeniach, wynikających ze szczególnych uwarunkowań miejsca ich powstawania. Niektóre z tych zanieczyszczeń znacząco modyfikują złożoną kinetykę procesu, a tym samym końcowy rozmiar i kształt kryształów, ich ewentualną aglomerację oraz czystość chemiczną wydzielanego produktu [6–15]. Również dany układ wartości parametrów procesowych istotnie wpływa na ewentualną intensywność oddziaływania danego zanieczyszczenia. Do parametrów determinujących całościowo sposób i czas kontaktu reagentów zaliczyć można przede wszystkim pH środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu, wartość i rozkład przestrzenny przesylenia roboczego w roztworze macierzystym, temperaturę, intensywność mieszania oraz konstrukcję wnętrza krystalizatora [16, 17].

W pracy przedstawiono wyniki badań nad wydzielaniem struwitu w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej z wodnych roztworów jonów fosforanowych(V), o stężeniu 0,20% mas., zawierających 0,03 lub 0,06% mas. kwasu mlekowego. Kwas mlekowy w badanym układzie procesowym traktowany jest jako reprezentatywne zanieczyszczenie organiczne, występujące w ściekach, np. komunalnych lub bytowo-gospodarczych. Proces prowadzono w warunkach stechiometrycznych (stosunek molowy reagentów  $[PO_4^{3-}] : [Mg^{2+}] : [NH_4^+]$  wynosił 1 : 1 : 1) w krystalizatorze typu DT MSMR (*Draft Tube, Mixed Suspension Mixed Product Removal*) o działaniu ciągłym z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny. Przebadano wpływ pH (8,5–10) środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu oraz średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze  $\tau$  (900–3600 s) na jakość wytwarzanego produktu krystalicznego i kinetykę procesu.

## Stanowisko badawcze i metodyka badań

Zdjęcie instalacji doświadczalnej wykorzystanej do badań procesu ciągłego wytrącania i krystalizacji struwitu przedstawiono na rysunku 1. Jest to w pełni zautomatyzowana instalacja laboratoryjna Bioengine-

ering RALF Plus Solo. Sterowanie, kontrola i rejestracja danych pomiarowych odbywały się za pomocą komputera (oprogramowanie: BioScadaLab). Badany proces przebiegał w sposób ciągły w krystalizatorze typu DT MSMR o objętości roboczej  $V_w$  0,6 dm<sup>3</sup> (objętość całkowita  $V_t$  1,3 dm<sup>3</sup>). Krystalizator, wykonany ze szkła laboratoryjnego, zaopatrzony był w płaszcz grzewczy/chłodzący, służący do zapewnienia stabilizacji ustalonej temperatury procesu oraz w system doprowadzający sprężone powietrze, wymagane ze względów technologicznych do usuwania CO<sub>2</sub> i jednoczesnego utleniania substancji organicznych obecnych w środowisku krystalizacji strąceniowej struwitu. Wewnętrzna średnica krystalizatora wynosiła  $d$  100 mm, wysokość jego części roboczej  $h_w$  90 mm, a wysokość całkowita  $h_t$  200 mm. W osi centralnej krystalizatora zainstalowana została rura cyrkulacyjna (DT, *Draft Tube*,  $d_{dt}$  52 mm,  $h_{dt}$  50 mm), wewnątrz której usytuowane było czteropłatkowe mieszadło śmigłowe o średnicy  $d_m$  48 mm. Obroty mieszadła, temperatura układu procesowego, strumień doprowadzanego powietrza, strumienie dopływu mieszaniny zasilającej i roztworu alkalizującego oraz odpływu zawiesiny kryształów produktu z krystalizatora były ściśle kontrolowane i regulowane przez komputer.



Rys. 1. Zdjęcie instalacji doświadczalnej do badania procesu ciągłego wytrącania i krystalizacji struwitu: a) widok ogólny, b) krystalizator z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny typu DT MSMR

Do krystalizatora podawano w sposób ciągły roztwór zasilający, którym był wodny roztwór diwodorofosforanu amonu  $NH_4H_2PO_4$ , chlorku magnezu  $MgCl_2$  i kwasu mlekowego  $CH_3CHOHCOOH$  ( $C_3H_6O_3$ ). Roztwór ten przygotowywano w mieszalniku używając  $NH_4H_2PO_4$  i  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  w postaci krystalicznej (cz.d.a., POCh Gliwice), wodnego roztworu kwasu mlekowego (50% mas.  $C_3H_6O_3$ , cz.d.a. Chempur) oraz wody zdejonizowanej (Barnstead–NANOpure Diamond), a następnie w sposób ciągły wprowadzano do rury cyrkulacyjnej (obroty mieszadła: 4,0 l/s; ruch zawiesiny – ku dołowi). Między korpus krystalizatora i rurę cyrkulacyjną (ruch zawiesiny – ku górze) dozowano natomiast roztwór wodny wodorotlenku sodu o stężeniu 3% mas. NaOH w ilości zapewniającej założoną, kontrolowaną wartość pH środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu. Badania przeprowadzono w stałej temp.  $298 \pm 0,05K$  zakładając pH 8,5, 9 lub 10 ( $\pm 0,05$ ) i średni czas przebywania zawiesiny w krystalizatorze  $\tau$  900, 1800 lub 3600 s (dokładność ok. 1%). Stężenia reagentów w roztworze zasilającym wynosiły: 0,20% mas.  $PO_4^{3-}$ , 0,0512% mas.  $Mg^{2+}$

i 0,0380% mas  $\text{NH}_4^+$  zapewniając ich zakładany stosunek molowy 1 : 1 : 1. Stężenie kwasu mlekowego w roztworze zasilającym wynosiło natomiast 0,03 lub 0,06% mas. Przepływ sprężonego powietrza w układzie procesowym ustalono i stabilizowano na poziomie 100 Ndm<sup>3</sup>/h (ciśnienie ok. 2,5 bara). Po ustaleniu się w krystalizatorze zadanych wartości parametrów, proces w stanie ustalonym prowadzono jeszcze przez 5 $\tau$ . Po upływie tego czasu określono właściwymi metodami analitycznymi zawartość fazy stałej w zawieszynie kryształów produktu ( $M_p$ ), skład chemiczny roztworu macierzystego i fazy stałej (spektrometr absorpcji atomowej ICE 3000, spektrofotometr UV–Vis Evolution 300), rozkład rozmiarów kryształów struwitu (analyzer cząstek stałych Beckman Coulter LS 13 320) oraz ich kształt (analiza komputerowa obrazu uzyskanego z elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM 5800LV).

Parametry kinetyczne badanego procesu ciągłej krystalizacji strąceniowej struwitu obliczono z rozkładów gęstości populacji  $n(L)$  otrzymanych kryształów produktu [18]. Do obliczeń przyjęto najbardziej uproszczony model kinetyczny dla krystalizatora MSMR o działaniu ciągłym, tzw. model SIG (Size Independent Growth) [19]. Równanie rozkładu gęstości populacji kryształów odpowiednie dla przyjętego modelu kinetycznego SIG ma postać:

$$n(L) = n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (1)$$

Z równania (1) (dla  $L = 0$ ) można określić wartość gęstości populacji zarodków  $n_0$  oraz – dla znanego średniego czasu przebywania  $\tau$  zawiesziny w krystalizatorze – liniową szybkość wzrostu kryształów  $G$  [20]. Szybkość zarodkowania  $B$  oblicza się natomiast z równania (2):

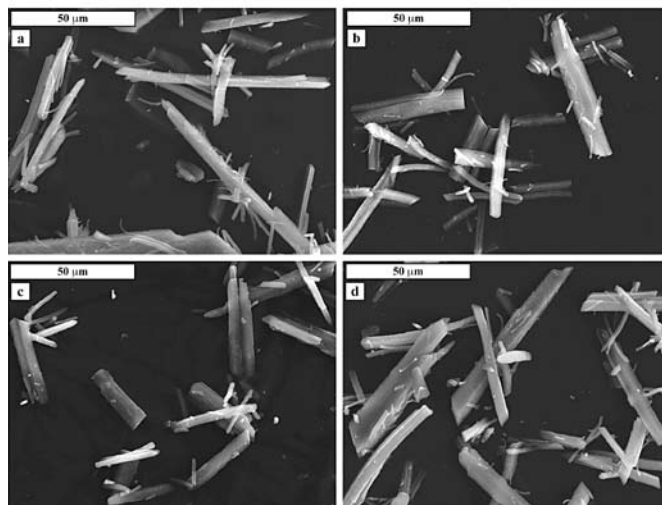
$$B = n_0 G \quad (2)$$

### Wyniki badań i ich omówienie

Wartości parametrów statystycznych rozkładu rozmiarów otrzymanych kryształów struwitu zestawiono w tabelicy 1. Z przedstawionych danych wynika, że w obecności kwasu mlekowego w układzie procesowym otrzymano dobrze wykształcone kryształy struwitu o średnim rozmiarze  $L_m$  od 28,6 do 80,0  $\mu\text{m}$ . Ogólnie wyższe wartości  $L_m$  odpowiadały niższym wartościom stężenia kwasu mlekowego w roztworze zasilającym krystalizator. Przykładowo, przy stężeniu 0,03% mas. kwasu mlekowego w tym roztworze otrzymano kryształy struwitu o średnim rozmiarze  $L_m$  50,3  $\mu\text{m}$ , natomiast przy dwukrotnie wyższym stężeniu tego kwasu – 42,5  $\mu\text{m}$  (przy stałych wartościach pH 9 i  $\tau$  900 s). Kwas mlekowy nie sprzyjał jednak jednorodności populacji kryształów struwitu odprowadzanych z krystalizatora. Dla większości produktów wartość współczynnika CV, będącego miarą niejednorodności rozmiarów cząstek stałych, przekraczała 90% (CV = 90 ÷ 107%). Są to stosunkowo duże wartości, świadczące o wysokiej niejednorodności otrzymanych kryształów struwitu (CV dla idealnego krystalizatora MSMR wynosi 50% [21]).

Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe zdjęcia mikroskopowe populacji kryształów produktów. Widoczne są głównie pojedyncze, praktycznie nieszkodzone kryształy struwitu. Tylko w niektórych przypadkach zauważyć można defekty powierzchniowe i uszkodzone końce. Ich stopień aglomeracji również przyjmował niewysokie wartości. Można również wnioskować, że ścieranie i łamanie się kryształów w mieszanej i cyrkulującej zawieszynie było ograniczone. Należy zatem uznać, że parametry procesowe, determinujące warunki hydrodynamiczne w zastosowanej konstrukcji krystalizatora, zostały dobrane poprawnie i korzystnie oddziaływały na przebieg i rezultaty procesu. Obecność kwasu mlekowego spowodowała jednak, że kryształy struwitu w produkcie były długie i cienkie, znacznie odbiegające profilem od typowych kryształów tego związku otrzymywanych w porównywalnych warunkach z czystych roztworów fosforanów(V) [16], w obecności zanieczyszczeń nieorganicznych (jonów metali) [6÷15],

czy ze ścieku pochodzącego z przemysłu nawozów fosforowych [22, 23]. Na podstawie pomiarów planimetrycznych 50 kryształów losowo wybranych z populacji każdego otrzymanego produktu stwierdzono, że stosunek ich długości  $L_a$  do szerokości  $L_b$  wynosił średnio 10,7 i 11,1 w obecności odpowiednio 0,03 i 0,06% mas. kwasu mlekowego (przy pH 9 i  $\tau$  900 s – rys. 2a i b).



**Rys. 2.** Obrazy mikroskopowe kryształów struwitu otrzymanych z roztworów wodnych zawierających 0,2% mas. jonów fosforanowych(V), jony magnezu i amonu w proporcjach stechiometrycznych oraz 0,03% mas. (a) i 0,06% mas. (b – d) kwasu mlekowego. Parametry procesu wytrącania i krystalizacji struwitu: a i b) pH 9,  $\tau$  900 s, c) pH 10,  $\tau$  900 s i d) pH 9,  $\tau$  3600 s. Średni rozmiar kryształów struwitu  $L_m$ : a) 50,3  $\mu\text{m}$ , b) 42,5  $\mu\text{m}$ , c) 32,1  $\mu\text{m}$  i d) 80,0  $\mu\text{m}$ . Powiększenie 1000x. Elektronowy mikroskop skaningowy JEOL JSM 5800LV

Przy wartości pH 8,5 ( $\tau$  900 s,  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_{\text{RM}}$  0,06% mas.) kryształy struwitu były znacznie lepiej wykształcone i bardziej proporcjonalne geometrycznie ( $L_a/L_b$  ok. 5,1). Natomiast przy wyższym pH równym 10 długość kryształów  $L_a$  wyraźnie zmalała, podczas gdy szerokość  $L_b$  zmniejszyła się tylko nieznacznie, skutkiem czego stosunek  $L_a/L_b$  wynosił średnio  $6,8 \pm 0,2$  (rys. 2c). Wydłużenie średniego czasu przebywania zawiesziny w krystalizatorze, a tym samym zmniejszenie średniego przesylenia roboczego w środowisku wytrącania i krystalizacji struwitu spowodowało znaczny wzrost rozmiarów kryształów (tab. 1), których pokrój uległ wyraźnej zmianie,  $L_a/L_b$ : 11,1, 8,2 i 5,9 odpowiednio dla  $\tau$  900, 1800 i 3600 s przy pH 9 w obecności 0,06% mas. kwasu mlekowego (rys. 2b i d). Kryształy struwitu stawały się coraz dłuższe i szersze, a tym samym jakość produktu wyraźnie wzrosła. Z roztworów jonów fosforanowych(V) o ich pięciokrotnie wyższym stężeniu (1,0% mas.), w obecności 0,03 ÷ 0,06% mas. kwasu mlekowego, otrzymano kryształy struwitu o zbliżonych proporcjach rozmiarów  $L_a/L_b$  [24].

Jak wynika z tabelicy 1, zwiększenie wartości pH środowiska w krystalizatorze nie sprzyjało otrzymywaniu jednorodnych kryształów struwitu o stosunkowo dużych rozmiarach. Wzrost wartości pH od 8,5 do 10 spowodował zmniejszenie średniego rozmiaru kryształów  $L_m$  z 52,8 do 28,6  $\mu\text{m}$  (o ok. 46%) i z 51,7 do 32,1  $\mu\text{m}$  (o ok. 38%) przy  $\tau$  900 s w obecności odpowiednio 0,03 i 0,06% mas. kwasu mlekowego. Analogicznie, współczynnik CV zwiększył się z 86,4 aż do 107% i z 79,2 do 93,5%. Otrzymane przy pH 10 produkty krystaliczne charakteryzowały się zatem, w stosunku do produktów odpowiadających pH 8,5 ÷ 9, nie tylko mniejszymi rozmiarami cząstek, ale również większym zróżnicowaniem ich rozmiarów. Ze wzrostem pH bowiem rozpuszczalność struwitu maleje (minimalna wartość przy pH 10,3 [25] lub 10,7 [26]), a potencjał jego wytrącania rośnie [2, 3]. Ulega skróceniu również czas indukcji niezbędny do zainicjowania jego procesu zarodkowania [27]. W wyniku tych zjawisk zwiększa się gęstość populacji zarodków  $n_0$  (tab. 2), co skutkuje przesunięciem średniego lub środkowego rozmiaru kryształów w kierunku mniejszych wartości (tab. 1).

Tablica I

Parametry statystyczne rozkładu rozmiarów kryształów struwitu otrzymanego w obecności kwasu mlekowego w krystalizatorze o działaniu ciągłym typu DT MSMPR z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny

Lp.	pH	$\tau$ , s	[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>RM</sub> , % mas.	Charakterystyka kryształów produktu		
				L <sub>m</sub> , μm	L <sub>50</sub> , μm	CV, %
1	8,5	900	0,03	52,8	39,0	86,4
2	9	900	0,03	50,3	35,6	92,3
3	10	900	0,03	28,6	18,5	107
4	8,5	900	0,06	51,7	41,0	79,2
5	9	900	0,06	42,5	29,4	95,1
6	10	900	0,06	32,1	23,9	93,5
7	9	1800	0,06	58,0	42,0	90,0
8	9	3600	0,06	80,0	66,9	65,9

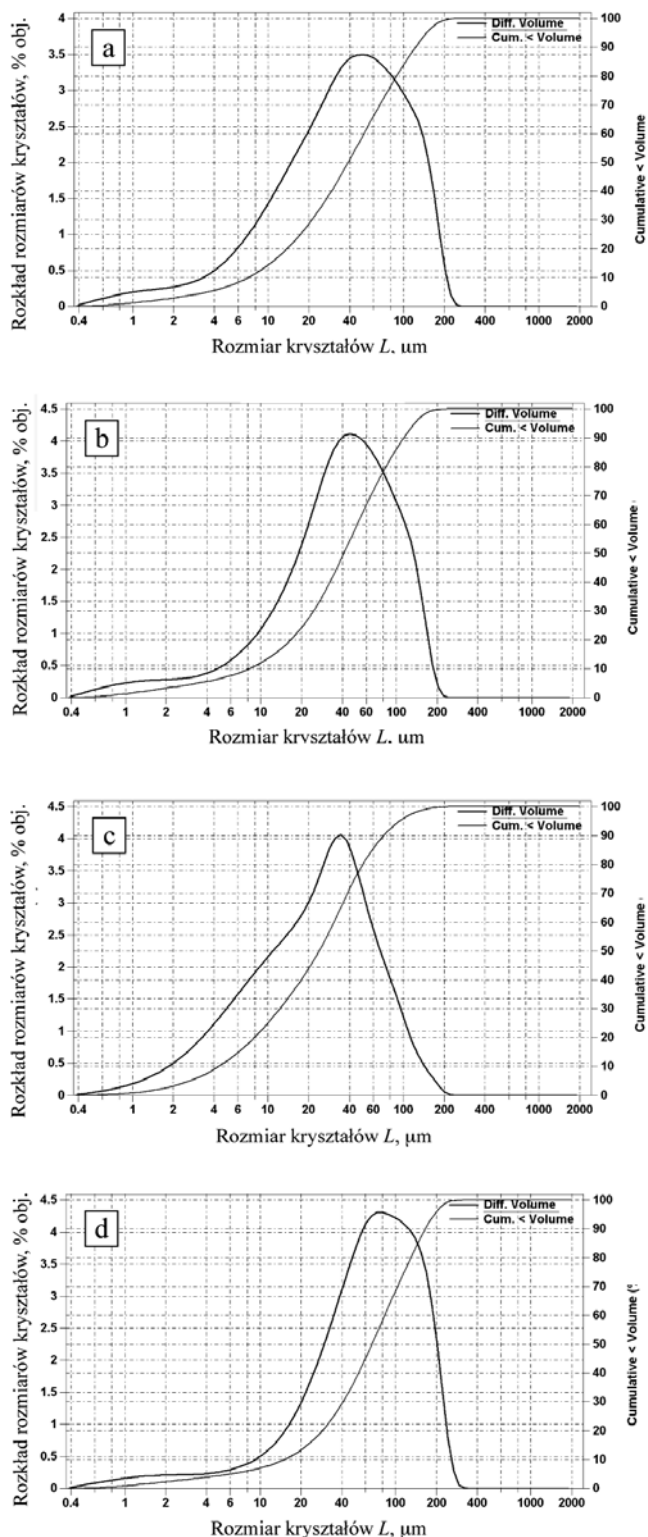
Temperatura procesu: 298 K; stosunek molowy reagentów [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] : [Mg<sup>2+</sup>] : [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] = 1 : 1 : 1, stężenia jonów reagentów w roztworze zasilającym: 0,20% mas. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 0,0512% mas. Mg<sup>2+</sup>, 0,0380% mas. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; średnie stężenie kryształów w zawieszynie M<sub>i</sub>: 4,6 ± 0,2 kg struwitu/m<sup>3</sup> zawiesiny; średnie stężenie jonów fosforanowych(V) w roztworze macierzystym: 0,011 ± 0,004% mas.;

$L_m = \sum x_i L_i$ , gdzie:  $x_i$  – udział masowy frakcji kryształów o średnim rozmiarze  $L_i$ ;  $L_{50}$  – średni rozmiar kryształów dla podziarna równego 50% mas.;  $CV = 100(L_{84} - L_{16}) / (2L_{50})$ , gdzie:  $L_{84}$ ,  $L_{16}$  i  $L_{50}$  – rozmiary kryształów dla wartości udziałów podziarna równych odpowiednio 84, 16 i 50% mas.

Wydłużenie średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze spowodowało natomiast znaczne zwiększenie rozmiarów kryształów produktu, nawet o 90%. Kryształy struwitu osiągnęły średni rozmiar  $L_m$  równy 80,0 μm przy średnim czasie przebywania  $\tau$  3600 s, pH 9 i w obecności 0,06% mas. kwasu mlekowego. Z wydłużeniem średniego czasu przebywania zmalało bowiem średnie przesycenie roztworu, powodujące w efekcie stopniowe obniżenie wartości obu składowych kinetycznych procesu: szybkości zarodkowania fazy stałej i liniowej szybkości jej wzrostu (tab. 2). Wydłużony czas kontaktu zawiesiny krystalicznej z przesyconym roztworem spowodował jednak, że rozmiary cząstek znacząco się zwiększyły. W roztworze o mniejszym średnim przesyconiu roboczym kryształy wprawdzie rosły wolniej, ale stabilniej. Dłuższy czas kontaktu fazy krystalicznej z przesyconym roztworem macierzystym również korzystnie wpłynął na osiągnięte końcowe parametry produktu. Jednorodność populacji kryształów z uwagi na ich rozmiar liniowy wyraźnie wzrosła. Współczynnik CV zmalał z 95,1 do 65,9%, a zatem zbliżył się do wartości przewidywanej teoretycznie dla produktów z idealnego krystalizatora MSMPR, mimo jednocześnie wydłużonej ekspozycji na działanie współtowarzyszących procesów ścierania i łamania się kryształów wraz z wydłużeniem czasu ich przebywania w mieszanej i cyrkulującej zawieszynie. Z bardziej stężonych wodnych roztworów jonów fosforanowych(V), magnezowych i amonowych zawierających 0,03 ± 0,06% mas. kwasu mlekowego otrzymano, w porównywalnych warunkach procesowych, kryształy struwitu o mniejszym o ok. 10% średnim rozmiarze kryształów [24].

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe objętościowe rozkłady rozmiarów kryształów struwitu otrzymanego w krystalizatorze DT MSMPR przy wartościach pH 8,5 i 10 dla  $\tau$  900 s (rys. 3b i c) oraz przy pH 9 dla  $\tau$  3600 s (rys. 3d). Stężenie kwasu mlekowego w roztworze zasilającym wynosiło 0,06% mas. Dla porównania, na rysunku 3a przedstawiono rozkład rozmiarów kryształów produktu otrzymanego w obecności 0,03% mas. kwasu mlekowego (pH 8,5,  $\tau$  900 s). Z rysunku 3 wynika, że dla każdego z analizowanych produktów nie obserwuje się zmiany przebiegu krzywej rozkładu różniczkowego. Przebieg tych krzywych jest monotoniczny, nie występują maksima lokalne. Nie zauważono wyraźnie nadmiernej liczby kryształów w ża-

nym zakresie ich rozmiarów, co świadczy o obecności w produkcji wyłącznie cząstek struwitu. Na podstawie tych obserwacji można także wnioskować, że kwas mlekowy obecny w układzie procesowym nie powoduje nieoczekiwanych, gwałtownych zmian w szybkości zarodkowania struwitu i w szybkości wzrostu tych zarodków do postaci makroskopowej.



Rys. 3. Przykładowe różniczkowe (skala lewa) i skumulowane (skala prawa) rozkłady objętościowe rozmiarów kryształów struwitu otrzymanych w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej w obecności 0,03% mas. (a) i 0,06% mas. (b ÷ d) kwasu mlekowego. Parametry procesu: a i b) pH 8,5,  $\tau$  900 s, c) pH 10,  $\tau$  900 s i d) pH 9,  $\tau$  3600 s (poz. z tab. I i 2 odpowiednio 1, 4, 6 i 8)

Z porównania dwóch rozkładów rozmiarów kryształów struwitu otrzymanych przy pH 8,5 i  $\tau$  900 s z roztworu zasilającego zawierającego 0,03% mas. (rys. 3a) lub 0,06% mas. (rys. 3b) kwasu mlekowego wynika, że w drugim przypadku produkt charakteryzuje się wprawdzie



niewielkim średnim rozmiarem kryształów, ale jest bardziej jednorodny ( $CV\ 79,2\% < CV\ 86,4\%$  odpowiednio dla 0,06 i 0,03% mas. kwasu mlekowego). Rozmiar dominujący kryształów ( $L_d$ , odpowiadający maksimum rozkładu różniczkowego) osiągnął natomiast wartość mniejszą o 4,7  $\mu m$  od wartości  $L_d$  produktu otrzymanego w obecności kwasu mlekowego o dwukrotnie niższym stężeniu ( $L_d\ 40,9\ \mu m < L_d\ 45,6\ \mu m$ ). Z kolei wartość tzw. środkowego rozmiaru kryształów  $L_{50}$  była dla tego produktu wyższa ( $L_{50}\ 41,0\ \mu m > 39,0\ \mu m$ ). Świadczy to o złożonym wpływie stężenia kwasu mlekowego w środowisku wytrącania i krystalizacji struwitu na jakość odprowadzanych z krystalizatora produktów. Różnice wartości parametrów statystycznych rozkładu rozmiarów tych kryształów (porównaj poz. 1, 2 i 3 z 4, 5 i 6 w tabelicy 1) nie mogą być zatem tłumaczone wyłącznie wahaniem parametrów procesowych (pH,  $\tau$ ), czy błędami analizy granulometrycznej przy użyciu laserowego analizatora cząstek stałych.

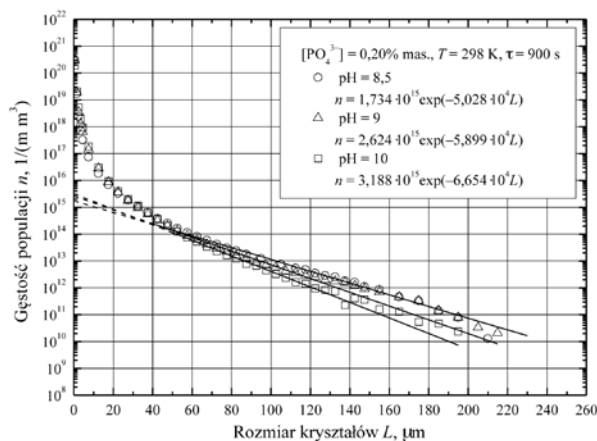
Ze wzrostem wartości pH środowiska procesowego w krystalizatorze zwiększa się liczba najdrobniejszych cząstek struwitu. Jednocześnie w populacji produktu maleje liczba i rozmiar największych jego kryształów. W konsekwencji rozmiar dominujący kryształów przesuwa się w kierunku mniejszych wartości ( $L_d\ 40,9\ \mu m$  i  $30,0\ \mu m$  odpowiednio przy pH 8,5 i 10 – rys. 3b i c). Największy rozmiar kryształów struwitu otrzymanych przy pH 8,5 to 230  $\mu m$  (rys. 3b), a przy pH 10 – 210  $\mu m$  (rys. 3c). Udział cząstek o rozmiarach poniżej 5  $\mu m$  wyniósł 6,6% (pH 8,5), a przy pH 10 udział ten wzrósł aż do 11,9%, a więc zwiększył się prawie dwukrotnie (rys. 3b i c). W rezultacie średni rozmiar kryształów produktu zmalał znacząco z 51,7 do 32,1  $\mu m$  (tab. 1). Wydłużenie średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze do 3600 s (pH 9) spowodowało natomiast, że rozmiar dominujący  $L_d$  cząstek zwiększył się do 57,7  $\mu m$ , a rozmiar największych kryształów w całej ich populacji – nawet do 300  $\mu m$ . Zmalał również udział najdrobniejszych cząstek. Kryształów o rozmiarze poniżej 5  $\mu m$  było w produkcie tylko 4,4% objętościowych (rys. 3d). Należy sądzić, że jest to sumaryczny efekt mniejszej szybkości zarodkowania (tab. 2) wynikającej z niższej wartości średniego przesylenia roboczego w krystalizatorze, korzystnego oddziaływania kwasu mlekowego na wzrost kryształów struwitu oraz stworzonych warunków hydrodynamicznych w krystalizatorze DT MSMPR ograniczających nadmierne ścieranie i łamanie kryształów.

Tabela 2

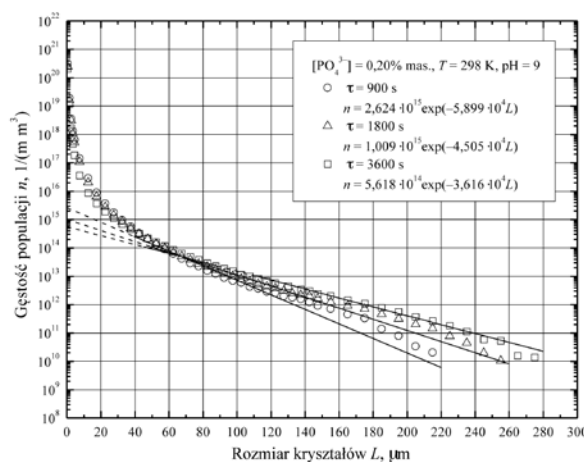
**Wpływ parametrów ciągłego procesu wytrącania i krystalizacji struwitu z wodnych roztworów zawierających jony fosforanowe(V), magnezu, amonu i kwas mlekowy na szybkość zarodkowania B i liniową szybkość wzrostu kryształów G. Obliczenia parametrów kinetycznych według modelu SIG MSMPR. Wartości parametrów procesowych**

Lp.	Gęstość populacji kryształów $n(L)$ dla $k_v = 1$ i $L > 50\ \mu m$	$R^2$	$n_0$ $l/(m\ m^3)$	G $m/s$	B $l/(s\ m^3)$
1	$n = 1,356 \cdot 10^{15} \exp(-4,851 \cdot 10^4 L)$	0,987	$1,4 \cdot 10^{15}$	$2,29 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^7$
2	$n = 1,854 \cdot 10^{15} \exp(-5,369 \cdot 10^4 L)$	0,986	$1,8 \cdot 10^{15}$	$2,07 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^7$
3	$n = 3,068 \cdot 10^{15} \exp(-6,999 \cdot 10^4 L)$	0,971	$3,1 \cdot 10^{15}$	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^7$
4	$n = 1,734 \cdot 10^{15} \exp(-5,028 \cdot 10^4 L)$	0,995	$1,7 \cdot 10^{15}$	$2,21 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^7$
5	$n = 2,624 \cdot 10^{15} \exp(-5,899 \cdot 10^4 L)$	0,981	$2,6 \cdot 10^{15}$	$1,88 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^7$
6	$n = 3,188 \cdot 10^{15} \exp(-6,654 \cdot 10^4 L)$	0,993	$3,2 \cdot 10^{15}$	$1,67 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^7$
7	$n = 1,009 \cdot 10^{15} \exp(-4,505 \cdot 10^4 L)$	0,982	$1,0 \cdot 10^{15}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^7$
8	$n = 5,618 \cdot 10^{14} \exp(-3,616 \cdot 10^4 L)$	0,994	$5,6 \cdot 10^{14}$	$7,68 \cdot 10^{-9}$	$4,3 \cdot 10^6$

Na rysunku 4 przedstawiono doświadczalne rozkłady gęstości populacji kryształów struwitu otrzymanych dla pH środowiska krystalizacji strąceniowej wynoszącego odpowiednio 8, 5, 9 i 10. Średni czas przebywania zawiesiny kryształów w krystalizatorze był stały i wynosił 900 s.



**Rys. 4. Wpływ pH środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu na rozkład gęstości populacji kryształów produktu otrzymanego z roztworu wodnego fosforanów(V) o stężeniu 0,20% mas.  $PO_4^{3-}$ , jonów magnezu i amonu w proporcjach stechiometrycznych oraz 0,06% mas. kwasu mlekowego: punkty – dane doświadczalne, linie ciągłe – wartości obliczone z równania  $n(L)$  (tab. 2) dla kryształów o rozmiarach  $L > 50\ \mu m$**



**Rys. 5. Wpływ średniego czasu przebywania zawiesiny kryształów struwitu w krystalizatorze typu DT MSMPR o działaniu ciągłym na ich rozkład gęstości populacji: punkty – dane doświadczalne, linie ciągłe – wartości obliczone z równania  $n(L)$  (tab. 2) dla kryształów o rozmiarach  $L > 50\ \mu m$ . Roztwór zasilający krystalizator: roztwór wodny fosforanów(V) o stężeniu 0,20% mas.  $PO_4^{3-}$ , jony magnezu i amonu w proporcjach stechiometrycznych oraz 0,06% mas. kwasu mlekowego**

Na rysunku 5 przedstawiono natomiast doświadczalne rozkłady gęstości populacji kryształów ilustrujące wpływ średniego czasu przebywania 900, 1800 i 3600 s przy stałym pH środowiska równym 9. Z przebiegu tych rozkładów, przedstawionych na rysunkach 4 i 5 w układzie współrzędnych  $\ln n - L$  wynika, że dla cząstek struwitu o rozmiarze  $L > 50\ \mu m$  zależności te można z wystarczającą dokładnością aproksymować funkcją liniową. Korzystając z równania (1) można zatem obliczyć liniową szybkość wzrostu kryształów G, a z równania (2) ich szybkość zarodkowania B. Wyznaczone parametry funkcji rozkładu gęstości populacji kryształów struwitu o rozmiarach  $L > 50\ \mu m$  (równanie 1) i obliczone na tej podstawie wartości G i B zestawiono w tabelicy 2.

Należy zwrócić uwagę, że w obecności kwasu mlekowego w układzie procesowym graniczna wartość L, powyżej której rozkład gęstości populacji kryształów struwitu można opisać równaniem (1) modelu kinetycznego SIG MSMPR, jest stosunkowo wysoka (50  $\mu m$ ). W czystych wodnych roztworach fosforanów(V) wartość ta wynosi zazwyczaj 20  $\mu m$  [16], w obecności jonów metali zanieczyszczeń 20 ÷ 30  $\mu m$  [6÷14], a tylko w szczególnych przypadkach 40  $\mu m$  [13]. Uwidacznia się w ten sposób specyficzny wpływ kwasu mlekowego na zarodkowanie i wzrost fazy krystalicznej, co bezpośrednio wskazuje, że mechanizm procesu krystalizacji strąceniowej struwitu w tak zdefiniowanym układzie fizykochemicznym jest bardziej skomplikowany niż można

było oczekiwać. Nieliniowość przebiegu rozkładów gęstości populacji dla kryształów o rozmiarach  $L$  mniejszych od  $50 \mu\text{m}$  (w układzie współrzędnych  $\ln n - L$ , rys. 4 i 5) również świadczy o bardziej złożonej kinetyce procesu niż wynika to z przyjętego modelu SIG MSMR [21]. Wyznaczone wartości parametrów kinetycznych rozpatrywanego procesu,  $G$  i  $B$ , należy zatem traktować wyłącznie jako szacunkowe. Dotyczy to szczególnie wartości szybkości zarodkowania kryształów struwitu  $B$ , które są użyteczne jedynie do względnego porównywania wpływu parametrów procesowych na jego przebieg i rezultaty.

Analizując dane kinetyczne przedstawione w tablicy 2 można zauważyć systematyczne zmniejszanie się wartości liniowej szybkości wzrostu kryształów struwitu  $G$  wraz ze wzrostem wartości pH środowiska krystalizacji oraz z wydłużaniem średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze. Zwiększenie pH środowiska w krystalizatorze od 8,5 do 10 w obecności 0,03% mas. kwasu mlekowego skutkuje zmniejszeniem liniowej szybkości wzrostu kryształów struwitu od  $2,29 \cdot 10^{-8}$  do  $1,59 \cdot 10^{-8}$  m/s. Jest to znaczący spadek wartości  $G$  (o ponad 30%). Towarzyszy temu zwiększenie wartości gęstości populacji zarodków  $n_0$ , a zatem i szybkości zarodkowania  $B$  (od  $3,2 \cdot 10^7$  do  $4,9 \cdot 10^7$  1/(s m<sup>3</sup>)), pomimo spadku wartości  $G$  – patrz równanie 2. W konsekwencji uległ zmniejszeniu finalny średni rozmiar kryształów  $L_m$  ( $52,8 \rightarrow 28,6 \mu\text{m}$ ). Wyższe stężenie kwasu mlekowego w układzie procesowym (0,06% mas. w roztworze zasilającym) powoduje podobne zmiany w wartości liniowej szybkości wzrostu  $G$ : z  $2,21 \cdot 10^{-8}$  (pH 8,5) do  $1,67 \cdot 10^{-8}$  m/s (pH 10). Szybkość zarodkowania natomiast zwiększyła się z  $3,8 \cdot 10^7$  (pH 8,5) do  $5,3 \cdot 10^7$  1/(s m<sup>3</sup>) (pH 10). Nie wpłynęło to również korzystnie na wartości parametrów statystycznych rozkładu rozmiarów kryształów struwitu (obniżenie  $L_m$  i  $L_{50}$ , tab. 1).

Wydłużenie średniego czasu przebywania zawiesiny kryształów w krystalizatorze w znaczący sposób ograniczyło szybkość zarodkowania struwitu  $B$  z  $4,9 \cdot 10^7$  ( $\tau$  900 s) do  $4,3 \cdot 10^6$  1/(s m<sup>3</sup>) ( $\tau$  3600 s) przy pH 9 i 0,06% mas. kwasu mlekowego w roztworze zasilającym, czyli ponad dziesięciokrotnie (tab. 2). Liniowa szybkość wzrostu kryształów  $G$  wprawdzie także zmalała (z  $1,88 \cdot 10^{-8}$  do  $7,68 \cdot 10^{-9}$  m/s), niemniej tylko ok. dwa i pół razy. Znacznie obniżona w stosunku do  $G$  wartość szybkości zarodkowania  $B$  i dłuższy czas kontaktu z przesyconym roztworem macierzystym w rezultacie spowodowały prawie dwukrotny wzrost wartości średniego rozmiaru kryształów struwitu ( $L_m$  42,5  $\rightarrow$  80,0  $\mu\text{m}$ ). Wraz z wydłużaniem średniego czasu przebywania fazy krystalicznej w objętości roboczej aparatu zaobserwować można ustalanie się dogodniejszych warunków wymiany masy pomiędzy fazą ciekłą a rozproszoną fazą stałą, zapewniające dodatkowo stabilniejszy wzrost fazy krystalicznej. W warunkach procesowych charakteryzujących się stosunkowo długim średnim czasem przebywania zawiesiny w krystalizatorze wytwarzany jest produkt o wyższej jakości. Wówczas jednak jednostkowa wydajność procesu jest mała, a w konsekwencji niekorzystnie zmniejsza się efektywność ekonomiczna instalacji produkcyjnej.

## Podsumowanie

Obecność kwasu mlekowego w ilości 0,03 ÷ 0,06% mas. w rozcieńczonym wodnym roztworze jonów fosforanowych(V) o stężeniu 0,20% mas.  $\text{PO}_4^{3-}$  oraz jonów magnezowych i amonowych w wymaganych proporcjach stechiometrycznych korzystnie wpływa na proces wytrącania i krystalizacji struwitu z tego roztworu. W przebadanym zakresie parametrów procesowych z krystalizatora o działaniu ciągłym typu DT MSMR odbierano produkty o średnim rozmiarze kryształów od 28,6 do 80,0  $\mu\text{m}$ . Kwas mlekowy powoduje, że struwit w tak zdefiniowanym układzie procesowym krystalizuje w postaci nietypowych, długich i cienkich kryształów ( $L_a/L_b$  nawet ok. 11 przy pH 9) przy stosunkowo wysokim przesyleniu roztworu ( $\tau$  900 s). Wydłużenie średniego czasu przebywania zawiesiny w objętości roboczej aparatu (zmniejszenie średniego przesylenia w roztworze macierzystym) sprawia, że kryształy struwitu stają się dłuższe, ale i znacznie szersze ( $L_a/L_b$  ok. 6 przy pH 9,  $\tau$  3600 s).

Zwiększenie pH środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu niekorzystnie oddziałuje na jakość kryształów produktu. Natomiast wydłużanie średniego czasu przebywania sprzyja otrzymywaniu kryształów struwitu o dużych rozmiarach, nawet do 80,0  $\mu\text{m}$ .

Z rozkładu gęstości populacji otrzymanych kryształów produktów oszacowano liniową szybkość wzrostu cząstek struwitu i szybkość jego zarodkowania w zadanych warunkach procesowych. Stwierdzono, że wartości liniowej szybkości wzrostu kryształów mieściły się w zakresie  $7,68 \cdot 10^{-9} \div 2,29 \cdot 10^{-8}$  m/s, natomiast wartości szybkości zarodkowania w przedziale  $4,3 \cdot 10^6 \div 5,3 \cdot 10^7$  1/(s m<sup>3</sup>) w zależności od założonych wartości parametrów decyzyjnych procesu (pH,  $\tau$ ).

W poprocesowym roztworze macierzystym średnie stężenie jonów fosforanowych(V) wynosiło 0,011  $\pm$  0,004% mas., natomiast średnie stężenie kryształów struwitu w zawieszynie opuszczającej krystalizator  $M_r$  4,6  $\pm$  0,2 kg struwitu/m<sup>3</sup> zawiesiny, co można uznać za dobry wynik usuwania fosforanów(V) ze ścieków. Analitycznie stwierdzono obecność w produkcie wyłącznie kryształów struwitu. Z analizy wyników przeprowadzonych badań można ogólnie wnioskować, że kwas mlekowy, symulujący obecność substancji organicznych w roztworze jonów fosforanowych(V) – w zakresie stężeń 0,03 ÷ 0,06% mas., nie wywiera negatywnego wpływu na przebieg i rezultaty ciągłego procesu krystalizacji strąceniowej struwitu. Zaleca się stosowanie następujących, optymalnych parametrów prowadzenia tego procesu: pH 8,5 ÷ 9,  $\tau$  co najmniej 3600 s, przy umiarkowanym mieszanii i cyrkulacji zawiesiny w krystalizatorze.

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2008 – 2011 jako projekty badawcze własne NN209 0108 34 i NN205 0179 34.

## Literatura

1. Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons SA: *Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review*. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2009, **39**, 433.
2. Parsons S.: *Recent scientific and technical developments: struvite precipitation*. CEEP Scope Newslett. 2001, **41**, 15.
3. Doyle J., Parsons S.: *Struvite formation, control and recovery*. Wat. Res. 2002, **36**, 3925.
4. Bridger G.: *Fertiliser value of struvite*. CEEP Scope Newslett. 2001, **43**, 3.
5. de-Bashan L.E., Bashan Y.: *Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer*. Wat. Res. 2004, **38**, 4222.
6. Hutnik N., Wierzbowska B., Matynia A., Piotrowski K., Gluzińska J.: *Influence of aluminum ions on the quality of struvite crystals produced in a continuous mode from the diluted solutions*. CHEMIK 2008, **61**, 505.
7. Hutnik N., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A.: *Influence of sulphate(VI) and nitrate(V) ions on the quality of struvite crystals in a continuous reaction crystallization process for removing phosphates from diluted water solutions*. Progr. Environ. Sci. Technol. 2009, **2**, 1044.
8. Hutnik N., Wierzbowska B., Matynia A., Piotrowski K.: *Influence of potassium ions on the quality of struvite crystals produced in continuous reaction crystallization process*. Inż. Ap. Chem. 2009, **48**(4), 54.
9. Hutnik N., Wierzbowska B., Matynia A., Piotrowski K.: *Influence of zinc ions on the quality of struvite crystals produced in continuous crystallization process from diluted water solutions*. Inż. Ap. Chem. 2009, **48**(5), 38.
10. Hutnik N., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A.: *Reaction crystallization of struvite from water solutions containing phosphate(V) and iron(II) ions*. Proceedings of 19<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA, Prague, Czech Republic 2010, CD-ROM No. 0398, 0398.1.
11. Hutnik N., Matynia A., Wierzbowska B.: *Precipitation and crystallization of struvite in the presence of iron(III) ions*. CHEMIK 2010, **64**, 820.
12. Hutnik N., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A.: *Continuous reaction crystallization of struvite from phosphate(V) solutions containing calcium ions*. Cryst. Res. Technol. 2011 – w druku.
13. Hutnik N., Matynia A., Wierzbowska B.: *Influence of fluoride and fluosilicate ions on struvite crystals quality in phosphate(V) ions removal from mineral fertilizer industry liquid wastes*. Przem. Chem. 2011, **90**(4) – w druku.
14. Hutnik N., Matynia A., Piotrowski K., Mazieńczyk A.: *Influence of copper(II) ions on the quality of struvite crystals produced in continuous reaction crystallization*.

- zation process. Proceedings of 38<sup>th</sup> Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranskie Matliare, Slovakia 2011, CD-ROM – w druku.
15. Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons SA: *Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity*. J. Cryst. Growth 2005, **283**, 514.
  16. Matynia A., Koralewska J., Piotrowski K., Wierzbowska B.: *The influence of the process parameters on the struvite continuous crystallization kinetics*. Chem. Eng. Comm. 2006, **193**(2), 160.
  17. Koralewska J., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A.: *Kinetics of reaction-crystallization of struvite in the continuous draft tube magma type crystallizers – influence of different internal hydrodynamics*. Chinese J. Chem. Eng. 2009, **17**, 330.
  18. Mullin J.W.: *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford 1993.
  19. Randolph A.D., Larson M.A.: *Theory of Particulate Processes: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization*, Academic Press, New York 1988.
  20. Synowiec P.: *Krystalizacja przemysłowa*, WNT, Warszawa 2008.
  21. Rojkowski Z., Synowiec J.: *Krystalizacja i krystalizatory*, WNT, Warszawa 1991.
  22. Matynia A., Wierzbowska B., Hutnik N., Ciesielski T., Liszka R., Mazieńczyk A., Piotrowski K.: *Rozwiązanie technologiczno-aparaturowe do odzyskiwania jonów fosforanowych ze ścieku z przemysłu nawozowego przez strącanie i krystalizację struwitu  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$* . CHEMIK 2009, **62**, 498.
  23. Matynia A., Wierzbowska B., Hutnik N., Piotrowski K., Liszka R., Ciesielski T., Mazieńczyk A.: *Sposób wydzielenia struwitu ze ścieku z przemysłu nawozowego*. Przem. Chem. 2010, **89**, 478.
  24. Kozik A., Matynia A., Mazieńczyk A., Piotrowski K.: *Wydzielanie struwitu z rozcieńczonych wodnych roztworów zawierających jony fosforanowe(V) i kwas mlekowy*. Przem. Chem. 2011, **90** – w druku.
  25. Ohlinger K.N., Young T.M., Schroeder E.D.: *Predicting struvite formation in digestion*. Wat. Res. 1998, **32**, 3607.
  26. Snoeyink V.L., Jenkins D.: *Water Chemistry*, Wiley, New York 1980.
  27. Abbona F., Boistelle R., Lundager H.E.: *Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effect of pH and concentration*. J. Cryst. Growth 1982, **57**, 6.

Mgr inż. Anna KOZIK w 2010 r. ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Jest doktorantem w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej. Specjalność – inżynieria chemiczna. Jest współautorem 2. prac opublikowanych.

Mgr inż. Nina HUTNIK jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (2007). Doktorantka na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Specjalizuje się w zagadnieniach biotechnologii i technologii chemicznej, w szczególności w krystalizacji z reakcją chemiczną strącania trudno rozpuszczalnych soli. Jest współautorem 25. prac opublikowanych.

Prof. dr hab. inż. Andrzej MATYNIA jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (1970). Profesor zwyczajny na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Specjalizuje się w technologii chemicznej nieorganicznej oraz inżynierii chemicznej i procesowej, a Jego zainteresowania naukowe i techniczne to krystalizacja masowa z roztworów, konstrukcja krystalizatorów i projektowanie procesowej. Jest autorem i współautorem ponad 260. prac opublikowanych, 15. patentów oraz 13. wdrożeń przemysłowych.

Dr inż. Joanna GLUZIŃSKA w 1996 r. ukończyła Wydział Górniczy Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Jest adiunktem w Instytucie Nawozów Sztucznych – Oddział Chemii Nieorganicznej IChN w Gliwicach. Specjalność – technologia chemiczna, przeróbka surowców wtórnych, utylizacja odpadów, ochrona środowiska. Jest współautorką 35. prac opublikowanych w czasopiśmie krajowych, materiałach zwartych oraz jako opracowania Instytutu Chemii Nieorganicznej.

Dr inż. Krzysztof PIOTROWSKI ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach w 1997 r. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Śląskiej. Specjalizuje się w modelowaniu procesów inżynierii chemicznej, w szczególności kinetyki krystalizacji z reakcją chemiczną. Jest współautorem ok. 130. artykułów opublikowanych w czasopiśmie krajowych i zagranicznych.

## Innowacyjni ludzie – innowacyjna gospodarka

Od 6 do 7 czerwca 2011 r. w Centrum Nauki Kopernik odbywał się II Kongres Innowacyjnej Gospodarki, którego celem było połączenie wizji, projektów i doświadczeń naukowców, przedstawicieli administracji rządowej oraz praktyków biznesu. Spotkanie z udziałem najwybitniejszych przedstawicieli postaci nauki, gospodarki i życia publicznego miało przyczynić się do zmiany postaw Polaków wobec innowacyjności oraz wzrostu społecznego poparcia i zrozumienia dla innowacyjnych działań. Tworząc platformę wymiany poglądów i doświadczeń, organizatorzy Kongresu wskazali największe problemy w rozwoju innowacyjności i propozycje zmian, które należy wprowadzić, aby polska gospodarka mogła konkurować z najlepszymi w Europie.

(więcej na [www.miesiecznikchemik.pl](http://www.miesiecznikchemik.pl))

(<http://www.nauka.gov.pl/10.06.2011>)

## Tydzień Innowacji w Warszawie

Współpraca przedsiębiorców z naukowcami oraz różne formy zdobywania funduszy na działalność innowacyjną zaprezentowane zostały podczas trzech dni informacyjnych, 20-22 czerwca br., w Warszawie w ramach Tygodnia Innowacji. Jego uczestnicy dowiedzieli się, w jaki sposób i na jakiego typu projekty można uzyskać dofinansowanie ze źródeł 7. Programu Ramowego oraz Programu na Rzecz Przedsiębiorczości i Innowacji (CIP). Przedstawione zostały zasady uczestnictwa w programie Potencjał Badawczy, który umożliwia pozyskanie blisko 5 mln EUR na zakup aparatury badawczej, budowanie współpracy międzynarodowej oraz wzmocnienie innowacyjności i ochrony praw własności intelektualnej ośrodków badawczych.

(<http://www.naukawpolsce.pap.pl, 10.06.2011>)