POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej

Załącznik 2

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

AUTOREFERAT

Dr inż. Agnieszka Makara

Kraków, 2018

SPIS TREŚCI

1. DANE OSOBOWE..... 3

1.1. Imię i Nazwisko.....3

1.2. Dane kontaktowe.....3

1.3. Uzyskane dyplomy i stopnie naukowe.....3

1.4. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....4

2. OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE BĘDĄCE PRZEDMIOTEM POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO.....4

2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego.....4

2.2. Publikacje naukowe, patenty i monografie będące podstawą osiągnięcia naukowego.....4

3. GŁÓWNE ZAŁOŻENIA NAUKOWO – BADAWCZE.....8

3.1. Wprowadzenie i uzasadnienie celu badawczego.....8

3.2. Omówienie realizacji osiągnięcia naukowego i wyników badań.....12

3.3. Podsumowanie.....26

4. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO BADAWCZYCH....28

5. LITERATURA 32

1. DANE OSOBOWE

1.1. Imię i Nazwisko

Agnieszka MAKARA

1.2. Dane kontaktowe

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Katedra Chemii i Biotechnologii Środowiska
ul. Warszawska 24
31-155 Kraków
Telefon: 12 628 27 78
e-mail: amak@chemia.pk.edu.pl

1.3. Uzyskane dyplomy i stopnie naukowe

21.XI.2012: Doktor nauk technicznych
Kierunek: Technologia chemiczna
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska
Tytuł rozprawy doktorskiej: „Badania otrzymywania tripolifosforanu sodu metodą jednostopniową z regulacją zawartości głównego składnika i faz krystalicznych"
Promotor: Prof. dr hab. inż. Zygmunt Kowalski

27.VI.2007: Magister inżynier
Kierunek: Technologia chemiczna
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska

05.XII.2015: Studia Podyplomowe w zakresie: Mikrobiologia, Higiena, Środowisko – Bezpieczeństwo i Jakość w Praktyce Przemysłowej
Wydział Biologii, Instytut Mikrobiologii, Uniwersytet Warszawski

09.07.2012; Certyfikat TELC (The European Language Certificates) poziom B2 Русский язык

31.05.2011 r. - Studium Pedagogiczne dla Absolwentów, Politechnika Krakowska

24.06.2010 r. - Studium Pedagogiczne dla Doktorantów, Politechnika Krakowska

1.4. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych

10.01.2013 – obecnie; adiunkt, Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Technologii Nieorganicznej i Biotechnologii Środowiska

01.07.2011 – 09.01.2013; asystent, Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Technologii Nieorganicznej i Biotechnologii Środowiska

01.10.2007 – 30.09.2011; Studium Doktoranckie, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska

2. OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE BĘDĄCE PRZEDMIOTEM POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO

2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie naukowe, wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.), wskazuję cykl 17 prac, obejmujących monografie, publikacje, patenty, powiązanych tematycznie i zatytułowany:

„Przetwarzanie gnojowicy świńskiej i jej separacja metodą filtracyjną"

2.2. Publikacje naukowe, patenty i monografie będące podstawą osiągnięcia naukowego

H.1. **A. MAKARA,** *Przetwarzanie gnojowicy świńskiej i jej separacja metodą filtracyjną.* Wydawnictwo IGSMiE PAN, Studia, Rozprawy, Monografie, 199, Kraków 2016. ISBN 978-83-62922-61-1.

punktacja **MNiSW**$_{2016}$ = **25**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu eksperymentów, dyskusji i opracowaniu wyników, przygotowaniu tekstu, odpowiedzi na uwagi recenzentów. Mój udział procentowy wynosi 100%.

H.2. **A. MAKARA**, Z. KOWALSKI, *Innovative Bio-Products for Agriculture: Pig Manure Utilization and Treatment*. Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, New York, USA 2016. ISBN 978-1-63485-364-4.

punktacja **MNiSW**$_{2016}$ = **25**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu eksperymentów, udziale w dyskusji i opracowaniu wyników, wstępnym i ostatecznym przygotowaniu tekstu do druku. Mój udział procentowy wynosi 65%.

H.3. Z. KOWALSKI, **A. MAKARA**, K. FIJOREK, *Changes in the properties of pig manure slurry*, Acta Biochimica Polonica, Vol. 60, No. 4/2013, 845-850.

IF$_{2013}$ = **1,389**; punktacja **MNiSW**$_{2013}$ = **15**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu oznaczeń badanych próbek gnojowicy, udziale w analizie statystycznej, dyskusji i opracowaniu wyników, udziale w odpowiedzi na uwagi recenzentów, wstępnym i ostatecznym przygotowaniu manuskryptu do druku. Mój udział procentowy wynosi 60%.

H.4. Z. KOWALSKI, **A. MAKARA**, D. MATÝSEK, M. MARSZAŁEK, *Preliminary Study on Processing Pig Manure with the Filtration Method and the Possibility of Applying the Post-Filtration Sediment as a Potential Fertilising Agent*, Inżynieria Mineralna, 2013, VII-XII, 69-74.

punktacja **MNiSW**$_{2013}$ = **5**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu eksperymentów, udziale w dyskusji i opracowaniu wyników, udziale w odpowiedzi na uwagi recenzentów, wstępnym i ostatecznym przygotowaniu manuskryptu do druku. Mój udział procentowy wynosi 70%.

H.5. Z. KOWALSKI, **A. MAKARA,** J. HOFFMANN, K. HOFFMANN, *Sposób obróbki gnojowicy*, Pat. PL 223824, przyznany od 23.03.2016.

punktacja MNiSW$_{2016}$ = **25**

Mój wkład polegał na udziale w przeprowadzeniu badań, opracowaniu uzyskanych wyników badań wykorzystanych w zgłoszeniu oraz udziale w przygotowaniu tekstu zgłoszenia patentowego. Mój udział procentowy wynosi 65%.

H.6. Z. KOWALSKI, **A. MAKARA,** J. HOFFMANN, K. HOFFMANN, *Sposób obróbki zawiesiny gnojowicy świńskiej*, Pat. PL 220702, przyznany od 05.02.2015.

punktacja MNiSW$_{2015}$ = **25**

Mój wkład polegał na udziale w przeprowadzeniu badań, opracowaniu wyników badań wykorzystanych w zgłoszeniu oraz udziale w przygotowaniu tekstu zgłoszenia patentowego. Mój udział procentowy wynosi 65%.

H.7. Z. KOWALSKI, **A. MAKARA**, D. MATÝSEK, J. HOFFMANN, K. HOFFMANN, *Pig manure treatment by filtration*, Acta Biochimica Polonica, Vol. 60, No. 4/2013, 839-844.

IF_{2013} = 1,389; punktacja **$MNiSW_{2013}$ = 15**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu eksperymentów, udziale w dyskusji i opracowaniu wyników, udziale w odpowiedzi na uwagi recenzentów, wstępnym i ostatecznym przygotowaniu manuskryptu do druku. Mój udział procentowy wynosi 60%.

H.8. Z. KOWALSKI, J. HOFFMANN, K. HOFFMANN, **A. MAKARA**, *Processing of the Pig Manure into Solid Multi-Component Mineral-Organic Fertilizers,* Atiner Conference paper series No: ENV2013-0670, Grecja, 2013. ISSN 2241-2891.

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu eksperymentów, udziale w dyskusji i opracowaniu wyników, udziale w odpowiedzi na uwagi recenzentów, wstępnym i ostatecznym przygotowaniu manuskryptu do druku. Mój udział procentowy wynosi 30%.

H.9. Z. KOWALSKI, **A. MAKARA**, M. MARSZAŁEK, J. HOFFMANN, K. HOFFMANN, *The impact of dry mass content in pig liquid manure on its treatment with a filtration method,* Polish Journal of Chemical Technology, 2014, 16, 3, 106-110.

IF_{2014} = 0,536; punktacja **$MNiSW_{2014}$ = 15**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu eksperymentów, udziale w dyskusji i opracowaniu wyników, udziale w odpowiedzi na uwagi recenzentów, wstępnym i ostatecznym przygotowaniu manuskryptu do druku. Mój udział procentowy wynosi 70%.

H.10. **A. MAKARA**, Z. KOWALSKI, *Pig manure treatment and purification by filtration,* Journal of Environmental Management, 2015, 161, 317–324.

IF_{2015} = 3,131; punktacja **$MNiSW_{2015}$ = 35**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu eksperymentów, udziale w dyskusji i opracowaniu wyników, udziale w odpowiedzi na uwagi recenzentów, wstępnym i ostatecznym przygotowaniu manuskryptu do druku. Mój udział procentowy wynosi 65%.

H.11. **A. MAKARA**, Z. KOWALSKI, I. SÓWKA, *Passibility to eliminate emission of odor from pig manure treated using AMAK filtration method,* Desalination and Water Treatment, 2016, 57, 3, 1543–1551.

IF_{2016} = 1,631; punktacja $MNiSW_{2016}$ = **20**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu eksperymentów, udziale w dyskusji i opracowaniu wyników, udziale w odpowiedzi na uwagi recenzentów, wstępnym i ostatecznym przygotowaniu manuskryptu do druku. Mój udział procentowy wynosi 40%.

H.12. Z. KOWALSKI, **A. MAKARA**, *Właściwości osadów otrzymanych z przetwarzania gnojowicy świńskiej metodą filtracyjną AMAK*, X Konferencja, Technologie Bezodpadowe I Zagospodarowanie Odpadów W Przemyśle i Rolnictwie, 14 – 17 czerwca 2016 r. Międzyzdroje, 89 – 92, ISBN 978-83-7867-360-6.

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu eksperymentów, udziale w dyskusji i opracowaniu wyników, udziale w odpowiedzi na uwagi recenzentów, wstępnym i ostatecznym przygotowaniu manuskryptu do druku. Mój udział procentowy wynosi 70%.

H.13. A. MAKARA, Z. KOWALSKI, A. SAEID, *Properties of the filtrate from treatment of pig manure by filtration method*, Open Chemistry, 2017, 15, 1, 19 – 27.

IF_{2016} = 1,027 ; punktacja **$MNiSW_{2017}$ = 14**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu eksperymentów, udziale w dyskusji i opracowaniu wyników, udziale w odpowiedzi na uwagi recenzentów, wstępnym i ostatecznym przygotowaniu manuskryptu do druku. Mój udział procentowy wynosi 70%.

H.14. M. MARSZAŁEK, Z. KOWALSKI, **A. MAKARA**, *Oczyszczanie filtratu z przetworzonej gnojowicy świńskiej przy użyciu płynnego siarczanu glinu oraz koagulantów modyfikowanych,* Przemysł Chemiczny, 2016, 95/10, 1888–1892.

IF_{2016} = 0,385; punktacja **$MNiSW_{2016}$ = 15**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, udziale w badaniach, w dyskusji i opracowaniu wyników. Mój udział procentowy wynosi 30%.

H.15. M. MARSZAŁEK, Z. KOWALSKI, **A. MAKARA**, *Wpływ rodzaju koagulanta i czasu flokulacji na skuteczność oczyszczania filtratu z gnojowicy świńskiej*, Przemysł Chemiczny, 2015, 94/3, 374–377.

IF_{2015} = 0,367; punktacja **$MNiSW_{2015}$ = 15**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, udziale w badaniach, w dyskusji i opracowaniu wyników. Mój udział procentowy wynosi 30%.

H.16. A. MAKARA, Z. KOWALSKI, *Selection of pig manure management strategies: Case study of Polish farms,* Journal of Cleaner Production, 2018, 172, 187 – 195.

IF_{2016} = 5,715, punktacja **$MNiSW_{2018}$ = 40**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu eksperymentów, udziale w dyskusji i opracowaniu wyników, wstępnym i ostatecznym przygotowaniu tekstu do druku. Mój udział procentowy wynosi 55%.

H.17. **A. MAKARA**, Z. KOWALSKI, M. MARSZAŁEK, *Właściwości produktów otrzymanych w wyniku przetwarzania odpadu pofermentacyjnego z biogazowni rolniczej*, Przemysł Chemiczny, 2016, 95/10, 1884–1887.

IF_{2016} = 0,385; punktacja **$MNiSW_{2016}$ = 15**

Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu eksperymentów, udziale w dyskusji i opracowaniu wyników, udziale w odpowiedzi na uwagi recenzentów, wstępnym i ostatecznym przygotowaniu manuskryptu do druku. Mój udział procentowy wynosi 70%.

3. GŁÓWNE ZAŁOŻENIA NAUKOWO – BADAWCZE

Celem mojej działalności naukowo-badawczej jest rozwój badań dotyczących metod przetwarzania odpadów z hodowli zwierząt na produkty nawozowe. Podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego jest cykl publikacji dotyczący przetwarzania gnojowicy świńskiej metodą filtracyjną i charakterystyki otrzymywanych produktów. Badania dotyczące wykorzystania gnojowicy obejmowały odpowiednie jej przetworzenie, efektywny rozdział na fazę ciekłą i stałą, oraz zagospodarowanie otrzymanych produktów. Opracowana metoda obróbki gnojowicy świńskiej obejmuje jej mineralizację kwasami fosforowym(V) i siarkowym(VI), dwustopniową alkalizację roztworem mleka wapiennego, przedzieloną operacją dodawania superfosfatu i ogrzewanie otrzymanej zawiesiny. Przetworzona w ten sposób gnojowica zawiera krystaliczną fazę hydroksyapatytową, której obecność skutkuje wysoką efektywnością filtracji. Produktami separacji przetworzonej zawiesiny gnojowicy są frakcja stała docelowo przeznaczona do otrzymywania nawozów mineralno-organicznych oraz frakcja ciekła, która w zależności od potrzeb może być stosowana do nawadniania pól lub może być kierowana do biologicznej oczyszczalni ścieków.

3.1. Wprowadzenie i uzasadnienie celu badawczego

Rozwój przemysłowy, oraz zwiększające się zaludnienie świata doprowadziły do postępującego zanieczyszczenia środowiska, oraz wyczerpywania się surowców naturalnych. W związku z tym pozyskiwanie surowców ze źródeł odnawialnych jest w pełni uzasadnione i zgodne z europejską środowiskową polityką zrównoważonego rozwoju. Realizacja zasad zrównoważonego rozwoju wymaga przede wszystkim stosowania czystszych technologii,

których metodyka przewiduje m.in. substytucję surowców naturalnych odpadami. Jednym z istotnych problemów ekologicznych świata jest odpadowa gnojowica świńska, pochodząca z przemysłowej hodowli trzody chlewnej [**H.16.**, 1]. Polska plasuje się w czołówce państw produkujących trzodę chlewną i odgrywa w Europie istotną rolę na rynku wieprzowiny [2-4]. Negatywne oddziaływanie przemysłowego chowu zwierząt na środowisko wynika z emisji gazów cieplarnianych (amoniak, metan, siarkowodór, tlenki azotu), wytwarzania odchodów zwierzęcych, niewłaściwego zagospodarowywania odpadów z przemysłu mięsnego i padłych zwierząt, oraz emisji odorów, pyłów i hałasu [5, 6].

Gnojowica jest bardzo interesującym przykładem produktu wywierającego negatywny wpływ na środowisko naturalne, z drugiej jednak strony zawiera cenne dla przemysłu nawozowego makro- i mikroskładniki nawozowe, co czyni ją ekonomicznie wartościowym surowcem. Zgodnie z obowiązującymi przepisami, gnojowica może być stosowana, jako nawóz, jednak nieodpowiednie jej składowanie i nadmierne nawożenie stwarza realne zagrożenie dla środowiska naturalnego [7, 8].

Skład gnojowicy może ulegać zmianom w dość szerokich granicach w zależności od gatunku i wieku zwierząt, sposobu ich żywienia, przyjętej technologii produkcji zwierzęcej, ilości wody stosowanej do utrzymania higieny na fermie itp. [**H.3.**, 9, 10]. Średnia zawartość podstawowych składników pokarmowych w gnojowicy wynosi: 0,6% N, 0,2% P, 0,2% K i 0,05% Mg [**H.1.**, 11]. W gnojowicy oprócz makroelemtów (N, K, P, Mg, Ca) występują mikroelemty (B, Mn, Mo, Co, Fe) oraz metale ciężkie (Zn, Pb, Cu, Cd, Hg), przy czym w grupie metali ciężkich obecne są Cu i Zn niezbędne dla organizmów żywych [11, 13]. Wartość nawozową gnojowicy świńskiej determinuje zawartość azotu, który występuje zarówno w formie organicznej, jak i nieorganicznej. Od 5 do 45% azotu zawartego w białku roślinnym stanowiącego składnik paszy, jest przekształcana w białko zwierzęce [14, 15], natomiast pozostała jego ilość jest wydalana w postaci azotu organicznego, który pod wpływem enzymu ureazy jest rozkładany do azotu amonowego [14, 16] . Drugim ważnym makroelementem zawartym w gnojowicy jest fosfor, który występuje głównie w postaci nieorganicznej (60–90%), a jego zawartość zależy od fizjologii zwierząt, od których pochodzi [7, 17, 18]. Stężenie fosforu w gnojowicy zazwyczaj wynosi ok. 30g P/kg suchej masy. Fosfor w gnojowicy występuje także w postaci związków organicznych (5% P w zawiesinie gnojowicy) takich jak: kwas fitynowy, kwas nukleinowy, fosfolipidy, mono- i difosforo- estry [19, 20]. W surowej gnojowicy ok 80% fosforu jest nierozpuszczona a średnica cząstek zmienia się w granicach od 0,45 μm do 1 mm [21]. Większość pasz stosowanych w diecie świń jest pochodzenia roślinnego a zawarty w nich fosfor, w większości (60–90%) związany

w postaci fitynianu, jest słabo trawiony przez trzodę chlewną ze względu na brak w górnej części przewodu pokarmowego odpowiedniej ilości enzymu fitazy umożlwiającego efektywne wykorzystanie fosforu [20, 22]. W związku z powyższym trzoda chlewna, wraz z kałem i moczem wydala od 50 do 60% fosforu dostarczonego w paszach [23].

Negatywne dla środowiska właściwości gnojowicy wynikają m.in. z jej uciążliwości zapachowej będącej skutkiem emisji złowonnych związków organicznych i nieorganicznych, emisji gazów cieplarnianych, zanieczyszczenia gleb i wód związkami azotu i fosforu, co w konsekwencji prowadzi do eutrofizacji [24-26] . Emisja substancji złowonnych m.in. takich jak siarkowodór, amoniak, aminy, merkaptany, siarczki metylu i skatol [**H.2.**], oraz obecność mikroflory bakteryjnej i pasożytów w połączeniu z nieodpowiednim zagospodarowaniem gnojowicy mogą stwarzać też zagrożenie sanitarno-epidemiologiczne. Nieumiejętne gospodarowanie gnojowicą obejmujące zarówno jej składowanie, czy nawożenie przyczynia się do negatywnego wpływu gnojowicy na środowisko naturalne, w związku z czym zarządzanie nią jest trudne [27, 28].

Zgodnie z Ustawą o nawozach i nawożeniu [29] gnojowica jest traktowana jako nawóz naturalny i powinna być ujmowana w racjonalnych planach nawożenia, które obejmowałyby zarówno kwestię ochrony środowiska jak i również maksymalne wykorzystanie składników nawozowych z uwzględnieniem terminów stosowania gnojowicy [7, 30]. Nawożenie gnojowicą pozwala zmniejszyć zużycie nawozów mineralnych, jednakże mając na uwadze ochronę środowiska zgodnie z [31, 32], maksymalna roczna dawka azotu nie może przekraczać 170 kg azotu całkowitego na 1 ha użytków rolnych. Ze względu na ograniczenia stosowania gnojowicy do celów nawozowych, konieczne jest jej magazynowanie. W czasie magazynowania gnojowicy zachodzą zarówno procesy chemiczne, jak i biologiczne w następstwie których występują zjawiska flotacji, sedymentacji, wzrost objętości itp. W wyniku fermentacji gnojowicy tworzą się różne związki chemiczne m.in. CO_2, H_2S, CH_4, NH_3 i in., przy czym większość z nich jest nietoksyczna natomiast emituje nieprzyjemny zapach (merkaptany, aminomerkaptany, indol, skatol, kwasu tłuszczowe i in.). Siarkowodór i metan powstające w wyniku anaerobowej fermentacji substancji organicznej gromadzą się w głębszych warstwach składowanej gnojowicy, a do atmosfery uchodzą w trakcie mieszania zawartości zbiorników magazynowych [33]. Do wytwarzania odorów w trakcie składowania gnojowicy przyczynia się przede wszystkim anaerobowy rozkład protein powodowany zwłaszcza przez bakterie gnilne [34-36].

Gnojowicę można stosować także do otrzymywania nawozowego kompostu [36-38], do produkcji biopaliwa w biogazowniach rolniczych [**H.2.**, 39, 40]. Zastosowanie technologii

membranowych pozwalających na otrzymanie skoncentrowanych produktów nawozowych [41-43] oraz odzyskanie wody [44, 45] stanowi jedną z koncepcji zagospodarowania gnojowicy. Biofiltracja gnojowicy świńskiej pozwala na eliminację z gnojowicy substancji organicznej (> 95%), azotu całkowitego (>84%), fosforu (>87%) oraz odorów (>80%), a oczyszczona frakcja ciekła może być stosowana do nawadniania pól lub do celów porządkowych [46]. Rozdział gnojowicy na frakcję stałą i ciekłą pozwala na obniżenie kosztów jej transportu i utylizacji [47-49] oraz umożliwia zredukowanie w dużym stopniu emisji gazów cieplarnianych a także związków złowonnych [50-52]. Rozdział gnojowicy na frakcji stałą i ciekłą można przeprowadzić stosując techniki sedymentacji, filtracji, wirowania, przesiewania, a także przy zastosowaniu koagulantów i flokulantów [53-55]. Dobór odpowiedniej technologii rozdziału gnojowicy zależy od jej właściwości fizykochemicznych takich jak zawartość substancji organicznej i nieorganicznej, zawartość suchej masy i rozkład wielkości cząstek stałych, oraz przeznaczenia otrzymanych produktów rozdziału [56-58].

Przy zastosowaniu różnych technik separacji gnojowicy produktami są frakcja ciekła i stała, które różnią się właściwościami fizycznymi i chemicznymi wpływającymi na potencjalne ich zastosowanie. Frakcja ciekła bogata w azot (zawiera ok. 20% mniej azotu ogólnego w porównaniu z gnojowicą surową) może być stosowana bezpośrednio do nawożenia pól, a obecne w niej składnika nawozowe N, P i K są wykorzystywane przez rośliny w takim samym stopniu jak te z nawozów mineralnych. Wielkość dawek frakcji płynnej stosowanej w celach nawozowych ustala się na podstawie zawartości azotu [32, 59]. Frakcję ciekłą można także poddawać obróbce tlenowej lub dalszemu oczyszczania [17, 60]. Frakcja stała zawierająca materię organiczną, oraz więcej fosforu niż gnojowica przed separacją może być stosowana w celach nawozowych, przy uwzględnieniu takich samych zasad jak przy stosowaniu obornika [**H.2.**, 7, 59]. W celu usystematyzowania stosowania gnojowicy świńskiej jako nawozu naturalnego i kierunków jej wykorzystania, czy przetwarzania opracowano dokumenty referencyjne BAT i akty prawne. Od wielu lat na całym świecie prowadzone są zaawansowane prace badawczo-rozwojowe obejmujące w szczególności opracowanie kompleksowego systemu zarządzania gnojowicą świńską, oraz technologii jej wykorzystania i przetwarzania [**H.16.**, **H.10.**, 1].

W Polsce aktualnie hoduje się ok. 11,6 mln świń rocznie , co powoduje wytworzenie ok. 5 mln t/r gnojowicy [3]. Rosnące zagrożenie środowiska naturalnego oraz możliwości wyeliminowania składowania skłoniły mnie do podjęcia działań mających na celu opracowanie ekonomicznej i proekologicznej metody przetwarzania gnojowicy świńskiej [**H.1.**, **H.10.**]. Dodatkową korzyścią wynikającą z przetworzenia gnojowicy jest zmniejszenie

zużycia surowców ze źródeł nieodnawialnych, a celem strategicznym przekształcenie hodowli trzody chlewnej w produkcję bezodpadową przy zastosowaniu czystszych technologii.

3.2. Omówienie realizacji osiągnięcia naukowego i wyników badań

Pierwszym etapem mojej pracy były badania właściwości gnojowicy świńskiej, które pozwoliły na wykonanie analizy zmian składu chemicznego gnojowicy na przestrzeni całego roku. Próbki do badań pobierano z fermy tuczu trzody chlewnej zlokalizowanej w Wielkopolsce [**H.3.**]. Ponieważ skład gnojowicy może ulegać dość dużym zmianom dla próbek pobieranych w pewnych odstępach czasu obliczono średnie wartości wszystkich oznaczeń i interpretacje otrzymanych wyników odnoszono dla średnich wartości dla danej pory roku. Wyniki badań 35 partii gnojowicy świńskiej przypisane do odpowiednich pór roku, poddano analizie statystycznej. Zmienne ilościowe były charakteryzowane przez wartości średnie i odchylenie standardowe. Dopasowanie średnich wartości w niezależnych grupach testowano stosując analizę wariancji ANOVA. Korelacja pomiędzy zmiennymi ilościowymi była określana z zastosowaniem współczynnika korelacji liniowej Pearsona i modelu regresji wielorakiej, a poziom ufności <0,05 był uznany za statystycznie znaczący. Analizę przeprowadzono przy pomocy programu [61].

Analiza średnich wartości oznaczeń wykonanych dla wszystkich pór roku wykazała, że dla azotu (N), biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_5), fosforu (P) i suchej masy (s.m.) najwyższe średnie zawartości oznaczanych parametrów występują w okresie wiosennym (N 7,14 g/kg, BZT_5 25,48 g/kg, P 1,52 g/kg i s.m. 83,07 g/kg), natomiast najniższe w okresie zimowym (N 4,18 g/kg, BZT_5 14,98 g/kg, P 0,81 g/kg i s. m. 39,05 g/kg). Wyniki średnich oznaczeń chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) i wapnia (Ca) zmieniały się odpowiednio w zakresie 37,02–85,26 g/kg i 1,24–2,63 g/kg, przy czym podobnie jak w przypadku oznaczeń N, BZT_5, P i suchej masy najniższe wartości odnotowano w okresie zimowym natomiast najwyższe dla ChZT w okresie wiosennym, a dla Ca w okresie jesiennym. Jedynie średnie wyniki oznaczeń potasu (K) w skali całego roku, utrzymywały się prawie na takim samym poziomie (1,92–2,02 g/kg) [**H.1., H.3.**].

Dopasowanie średnich wartości w niezależnych grupach testowano stosując analizę wariancji [**H.3.**]. Największy współczynnik korelacji występował pomiędzy zmiennymi ChZT oraz BZT_5 (0,88), a silne współzależności odnotowano pomiędzy zmiennymi: sucha masa i P (0,86), sucha masa i ChZT (0,82), P i N (0,79), P i ChZT (0,79), P i BZT_5 (0,76), BZT_5 i sucha masa (0,74). Wszystkie korelacje są statystycznie istotne. Silna współzależność

pomiędzy suchą masą i P, suchą masą i ChZT oraz suchą masą i BZT_5 dostarcza ważnych informacji, dzięki którym możemy wnioskować, że im wyższa zawartość suchej masy tym bardziej wzrasta zawartość składników określających stopień czystości gnojowicy (ChZT, BZT_5), oraz zawartość cennego składnika nawozowego, jakim jest fosfor. Korelacje pomiędzy fosforem a ChZT, BZT_5 i azotem pozwalają określić tendencje, co do zawartość innych składników, tzn. wykonując oznaczenie fosforu możemy się spodziewać, że zawartość pozostałych parametrów pozostających z nim w silnej korelacji będzie zmieniać się w określony sposób (przykładowo, jeśli w gnojowicy będzie wzrastać zawartość fosforu będzie również wzrastać zawartość ChZT, BZT_5 i azotu).

Modele regresji zbudowane dla parametrów BZT_5, ChZT, P i suchej masy wskazują na relatywnie dobre dopasowanie modeli do danych eksperymentalnych i pozwalają przewidzieć wartość danego parametru na podstawie znajomości wartości innych parametrów. Zastosowanie modelu regresji jest przydatne szczególnie wówczas, gdy pilnie potrzebujemy określić wartość stężenia danego składnika, zaś stopień skomplikowania analizy i czas potrzebny na jej wykonanie nie pozwalają na szybkie otrzymanie wyniku (np. wykonując oznaczenie ChZT możemy przewidzieć wartość oznaczenia BZT_5, którą możemy uzyskać dopiero po pięciu dniach analizy [**H.1., H.3.**].

Badania laboratoryjne przetwarzania gnojowicy świńskiej metodą filtracyjną obejmowały badania wstępne i systematyczne, oraz badania wpływu zawartości suchej masy w gnojowicy i stopnia neutralizacji zawiesiny gnojowicy na proces mineralizacji i wydajność filtracji. Gnojowica stosowana w badaniach była pobierana zawsze z tej samej fermy tuczu trzody chlewnej, a do procesu jej przetwarzania stosowano kwas fosforowy(V) (cz. (75%)), kwas siarkowy(VI) (techniczny (95%)), 10% roztwór mleka wapiennego oraz superfosfat. Ilości dozowanych kwasów, oraz roztworu mleka wapiennego kontrolowano przy użyciu pH-metru. Rozdział przetworzonej zawiesiny gnojowicy świńskiej na frakcję stałą (osad) i ciekłą (filtrat) prowadzono przy użyciu filtra ciśnieniowego firmy Sartorius [**H.1., H.4.**]. Kwasy mineralne dodawano w celu przekształcenia makro- i mikroskładników nawozowych w postać biodostępną dla roślin, związania lotnych związków nieorganicznych i organicznych zawierających azot oraz hydrolizy i mineralizacji materii organicznej. Dodatek kwasów zwiększał również bezpieczeństwo sanitarno-epidemiologiczne gnojowicy poprzez niszczenie bakterii chorobotwórczych i jaj pasożytów. Mleko wapienne, dozowane do ustalonych wartości pH w dwuetapowym procesie alkalizacji, wpływało na właściwości i zwiększenie bezpieczeństwa sanitarnego otrzymywanych produktów. Superfosfat dodawano, jako czynnik wzbogacający osad pofiltracyjny w składniki nawozowe [**H.5., H.6.**].

Badania wstępne miały na celu dobranie początkowych parametrów procesu przetwarzania i separacji gnojowicy oraz sprawdzenia efektów zakładanej koncepcji technologicznej. Proces przetwarzania obejmował mineralizację zawiesiny gnojowicy kwasami mineralnymi, alkalizację mlekiem wapiennym, reakcję z superfosfatem, obróbkę termiczną oraz rozdział na frakcję stałą i ciekłą metodą filtracji ciśnieniowej. We wstępnych próbach przetwarzania gnojowicy zastosowano kilka partii gnojowicy świńskiej, wykazujących duże zróżnicowanie zarówno pod względem wartości ChZT, zawartości azotu Kjeldahla, fosforu czy suchej masy. Badania wstępne wykazały, że właściwości produktów filtracji, oraz wydajność separacji metodą filtracji, zależą nie tylko od parametrów procesu przetwarzania, ale także od właściwości stosowanej gnojowicy [**H.7.**]. Istotnym czynnikiem wpływającym na zużycie surowców w trakcie procesu przetwarzania oraz czas filtracji jest zawartość suchej masy w przetwarzanej gnojowicy. Im wyższa była zawartość suchej masy w przetwarzanej gnojowicy tym większe było zużycie surowców, większa ilość otrzymywanego osadu, oraz mniejsza wydajność filtracji. Natomiast wraz ze zmniejszeniem zawartości suchej masy wzrastała ilość otrzymywanego filtratu, oraz zmniejszały się wskaźniki zużycia surowców. Obróbka termiczna powodowała zwiększenie wydajności procesu filtracji, oraz otrzymanie produktów filtracji o lepszej jakości (poprawa barwy filtratu i obniżenie ChZT). Próby przetwarzania gnojowicy bez zastosowania obróbki termicznej pokazały, że czas filtracji tych zawiesin był znacznie dłuższy, a otrzymany filtrat był mętną cieczą koloru ciemno herbacianego. Stwierdzono także, że dodatek superfosfatu wpływa korzystnie na właściwości osadu pofiltracyjnego i zwiększa wydajność procesu filtracji. Zawartość fosforu w otrzymanych osadach zmieniała się w zakresie 8,50–14,95%. Analiza rentgenograficzna wykazała głównie obecność soli fosforowych wśród których występował we wszystkich próbkach hydroksyapatyt, dwuwodny fosforan wapnia tzw. bruszyt, wodorofosforan wapnia tzw. monetyt oraz sól fosforanowo-magnezowo-wapniowa. Oprócz soli fosforowych stwierdzono także obecność siarczanu wapnia w postaci soli półwodnej i dwuwodnej oraz domieszkę krzemionki. Zastosowana metodyka przetwarzania gnojowicy umożliwiła znaczną redukcję wartości ChZT we frakcji ciekłej w zakresie od 60,94% do 96,75%. Wyniki badań wstępnych przetwarzania gnojowicy świńskiej pozwoliły stwierdzić, że zastosowanie procedur mineralizacji kwasami fosforowym i siarkowym, alkalizacji mlekiem wapiennym, dodatku superfosfatu, obróbki termicznej i metody filtracji ciśnieniowej umożliwia rozdział zawiesiny gnojowicy świńskiej na frakcję stałą i ciekłą, przy dużej wydajności procesu filtracji wynoszącej do 2600 kg/m^2/h [**H.1., H.4.**].

Kolejnym etapem były badania systematyczne, które miały na celu dobór najkorzystniejszych parametrów przetwarzania gnojowicy świńskiej, oraz określenie ich wpływu

na jakość otrzymywanych produktów filtracji. Badania systematyczne obejmowały pięć serii badań, w których zmieniano jeden z parametrów procesu przetwarzania gnojowicy, przy zachowaniu stałości pozostałych. W pierwszej serii badań zmiennym parametrem była ilość dozowanego kwasu fosforowego, w kolejnych seriach zmieniano ilość kwasu siarkowego, superfosfatu, roztworu mleka wapiennego oraz czas obróbki termicznej. Zachowano taką samą kolejność dozowania surowców jak w badaniach wstępnych, czyli najpierw dozowano kwas fosforowy, kwas siarkowy, roztwór mleka wapiennego, superfosfat, ponownie roztwór mleka wapiennego po czym stosowano obróbkę termiczną a następnie separację metodą filtracyjną [**H.1., H.5., H.6.**].

Dozowane ilości kwasów fosforowego i siarkowego oraz roztworu mleka wapiennego kontrolowano pH-metrem, natomiast ilość dozowanego superfosfatu zmieniano w zakresie od 5 do 10% masy wyjściowej gnojowicy, natomiast czas ogrzewania wynosił od 5 do 55 minut. Analiza właściwości produktów filtracji, wykazała że spośród wszystkich badanych parametrów największy wpływ na jakość filtratu miał czas obróbki termicznej. Wydłużenie czasu ogrzewania zawiesiny gnojowicy powodowało systematyczne obniżenie wartości pH filtratu, mętności, oraz zmianę barwy z herbacianej (mętnej) na jasno żółtą (klarowną) oraz wpływało na obniżenie wartości ChZT. Stwierdzono również, że zmniejszenie ilości dodawanego superfosfatu wpływało na zwiększenie mętności otrzymywanego filtratu oraz zmniejszenie wydajności filtracji. Zwiększanie ilości dozowanego mleka wapiennego skutkowało większym obniżeniem wartości ChZT i azotu Kjeldahla w filtracie, przy czym najwyższy stopień obniżenia uzyskiwano przy dodatku mleka wapiennego do pH ~10,0. Zwiększenie dawki mleka wapiennego powodowało także zmniejszenie w filtracie zawartości fosforu [**H.1.**].

Stężenia oznaczanych pierwiastków w osadach ulegały dużym zmianom zależnym od parametrów procesu. Zawartość fosforu w osadach wynosiła 7,20–13,60%, natomiast azotu 0,66–2,16%. Badania rentgenograficzne osadów wykazały obecność związków wapnia i fosforu o zróżnicowanym stopniu krystaliczności. Stwierdzono obecność takich faz krystalicznych jak: $Ca_5(PO_4)_3$ (OH), $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $CaHPO_4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, SiO_2, oraz w jednym z osadów $Mg(NH_4)_2H_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Ilość hydroksyapatytu w próbkach osadów była bardzo zróżnicowana i w zależności od parametrów przetwarzania gnojowicy zmieniała się w zakresie 21,18–92,65%. Natomiast zawartość substancji amorficznej zależała m.in. od zawartości suchej masy w gnojowicy i w niektórych próbkach przekraczała 60% [**H.1.**].

Produkty filtracji otrzymywane w wyniku przetwarzania gnojowicy świńskiej miały być docelowo wykorzystane w celach nawozowych w związku, z czym dla osadów i filtratów wykonano oznaczenia zawartości fosforanów przyswajalnych dla roślin, oraz azotu i potasu. Wykonano oznaczenia rozpuszczalności fosforu w mieszaninie kwasów mineralnych HNO_3:H_2SO_4; kwasie cytrynowym 2%; kwasie mrówkowym 2%; obojętnym roztworze cytrynianu amonu i w wodzie. W produktach filtracji oznaczono również zawartości azotu całkowitego, azotu amonowego, oraz potasu w przeliczeniu na K_2O [**H.1., H.8.**]. Oznaczenia wykonano zgodnie odpowiednimi normami oraz z Rozporządzeniem (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów.

Badania systematyczne wykazały że na właściwości produktów filtracji ma wpływ skład podstawowego surowca jakim jest gnojowica świńska jak i również ilość dodawanych kwasów mineralnych, mleka wapiennego i superfosfatu, oraz parametry procesu jej przetwarzania [**H.5., H.6.**]. Pozwoliły też uzyskać informacje dotyczące właściwości produktów filtracji. Analizy frakcji stałej i ciekłej, a szczególnie filtratu wskazały kierunki dalszych badań modyfikacji parametrów procesu przetwarzania gnojowicy świńskiej.

Kolejne prace obejmowały badania wpływu ilości dodanego superfosfatu na wydajność procesu filtracji i jakość produktów filtracji, oraz badania wpływu zawartości suchej masy w przetwarzanej gnojowicy i stopnia alkalizacji zawiesiny gnojowicy na proces jej mineralizacji i filtracji, oraz jakość otrzymywanych produktów [**H.1.**]. W badaniach ze zmianą ilości superfosfatu stosowano zmodyfikowane parametry przetwarzania gnojowicy w porównaniu do badań systematycznych tj. proces mineralizacji gnojowicy kwasami fosforowym(V) i siarkowym(VI) prowadzono przy zachowaniu takich samych parametrów, natomiast dwustopniową alkalizację zawiesiny gnojowicy prowadzono do uzyskania wartości pH ~10,5. Ilość dodawanego superfosfatu wynosiła od 3% do 8% w stosunku masowym do przetwarzanej gnojowicy, a czas obróbki termicznej wynosił ok. 50 minut. Systematyczne zwiększanie ilości superfosfatu dodawanego po pierwszym etapie alkalizacji skutkowało większym obniżeniem wartości pH w wyniku jego częściowego rozpuszczania, a w efekcie zwiększeniem zużycia mleka wapiennego w drugim etapie alkalizacji powodując ogólne większe zużycie tego surowca. Najwolniej przebiegała filtracja zawiesiny gnojowicy przy 4% dodatku superfosfatu, a najszybciej przy 7%. Wydajność filtracji zmieniała się w zakresie 950–4315 $kg/m^2/h$. Zastosowanie zmiennych ilości superfosfatu wpływało również na otrzymywanie frakcji ciekłej o zmiennych wartościach pH w zakresie 4,7-7,4. Najwyższe pH 7,4 odnotowano we frakcji ciekłej otrzymanej przy najniższym dodatku superfosfatu (3%), natomiast najniższe przy zastosowaniu 7–8% ilości superfosfatu. We frakcji ciekłej uzyskano

ok. 97% obniżenie ChZT w stosunku do wartości tego parametru w gnojowicy wyjściowej. Największe różnice w analizowanych próbkach filtratów dotyczyły zawartości fosforu, które zmieniały się w przedziale 225–1218 mg/l. Obliczona obniżka zawartości fosforu wynosiła od 10,4% do 83,4% w stosunku do jego zawartości w gnojowicy surowej. Najwyższy stopień odzysku fosforu odnotowano przy 4% dodatku superfosfatu, natomiast najniższy przy 8% ilości superfosfatu. Osady pofiltracyjne miały barwę szarą, ale zwiększanie ilości dodawanego superfosfatu powodowało zmianę barwy na jasnoszarą. Zawartość fosforu w osadach zmieniała się od 10,73% do 12,86% [**H.1., H.10.**].

Badania systematyczne wykazały, że zawartość suchej masy w gnojowicy jest parametrem mającym wpływ zarówno na przebieg procesu mineralizacji i filtracji, jak i na jakość otrzymywanych produktów tj. osadu i filtratu [**H.1.**]. W kolejnych badaniach mających na celu określenie wpływu zawartości suchej masy w gnojowicy świńskiej, na parametry procesu przetwarzania gnojowicy i jakość otrzymywanych produktów, zastosowano gnojowicę zawierającą 11,5% suchej masy, którą rozcieńczono do zawartości suchej masy wynoszącej: 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% i 10% [**H.9.**]. Do próbek gnojowicy dozowano kwas fosforowy do uzyskania wartości pH ok. 5,5, a następnie kwas siarkowy do pH ok. 3.0. Następnie dozowano 10% roztwór mleka wapiennego do uzyskania wartości pH 10,5 i superfosfat w ilości 4% w stosunku do masy początkowej gnojowicy, po czym całość alkalizowano po raz drugi mlekiem wapiennym do pH 10,5. Tak otrzymaną zawiesinę gnojowicy poddawano obróbce termicznej po czym po ostudzeniu rozdzielano na frakcję stałą i ciekłą przy użyciu laboratoryjnego filtra ciśnieniowego. Obliczone wskaźniki zużycia surowców wykazały że wraz ze wzrostem stopnia rozcieńczenia gnojowicy systematycznie zmniejszało się zużycie surowców. Im większy stosowano stopień rozcieńczenia gnojowicy, tym krótszy był czas filtracji. Wydajność filtracji zawiesiny gnojowicy zmieniała się w zakresie 408–3765 kg/m^2/h. Rozcieńczanie gnojowicy do <6% suchej masy skutkowało osiągnięciem wydajności procesu filtracji powyżej 1000 kg/m^2/h. W przypadku zmniejszenia zawartość suchej masy z 5% do 4% uzyskano ponad dwukrotne zwiększenie wydajność procesu filtracji z 1041 kg/m^2/h do 2261 kg/m^2/h. W pozostałych przypadkach różnica w zawartościach suchej masy w przetwarzanej gnojowicy nie wpływała znacząco na wydajności filtracji. Analizy filtratu wykazały, że jego właściwości zależą nie tylko od parametrów procesu przetwarzania gnojowicy, ale również od stopnia rozcieńczenia gnojowicy surowej. Filtraty otrzymane przy stałych parametrach procesu, ale przy różnym stopniu rozcieńczenia miały pH zmieniające się w zakresie 4,7–8,99. Wartości pH wykazywały regularną tendencję wzrostową wraz ze zwiększeniem zawartości suchej masy od 2% do 7%, natomiast przy

rozcieńczeniach 8–10% nie stwierdzono zmian wartości pH. Im wyższy stopień rozcieńczenia gnojowicy tym niższe wartości ChZT i azotu Kjeldahla otrzymywano w filtratach. Wartości ChZT w filtracie zostały obniżone w zakresie 87,1–96,9% natomiast skuteczność usuwania azotu Kjeldahla zmieniała się w przedziale 48,4–88,2%. W przypadku zawartości fosforu występowała odwrotna tendencja niż w przypadku oznaczeń ChZT i azotu, gdyż najwyższą zawartość fosforu uzyskano w filtracie otrzymanym wyniku obróbki fizykochemicznej gnojowicy zawierającej 2% suchej masy co odpowiadało 85,3% obniżeniu zawartości tego pierwiastka w porównaniu z jego zawartością w gnojowicy. Natomiast najniższe zawartości fosforu na poziomie 6 mg/kg otrzymano w wyniku przetwarzania gnojowicy rozcieńczonej do 5% i 7% suchej masy. Zastosowanie gnojowicy zawierającej od 5% do 11,5% s.m. skutkowało największym obniżeniem fosforu w zakresie 99,6–99,8%. Im większy był stopień rozcieńczenia przetwarzanej gnojowicy tym jaśniejszą barwę miały otrzymywane filtraty. Badania wykazały, że poprzez stosowanie odpowiednich parametrów obróbki gnojowicy i odpowiedniego rozcieńczenia gnojowicy można zwiększyć wydajność procesu filtracji, oraz kontrolować jakość otrzymywanego filtratu. Kluczową kwestią przeprowadzonych badań okazało się określenie wpływu zmian zawartości suchej masy w przetwarzanej gnojowicy na efektywne usunięcie fosforu z filtratu. Osady, w zależności od parametrów przetwarzania gnojowicy, zawierały w swoim składzie zmienne ilości soli fosforowych w tym głównie hydroksyapatytu, którego najwyższą zawartość sięgającą 70,44% i 80,51% stwierdzono w osadach otrzymanych z gnojowicy rozcieńczonej do 2% i 3% suchej masy. Duża zawartość otrzymywanych w osadzie związków krystalicznych wpływała na wydajność procesu filtracji, która w obu tych przypadkach wynosiła powyżej 3600 kg/m^2/h. Faza amorficzna stanowiła od 15,5% do 50,1% osadu. Zauważono tendencję zwiększania się zawartości fosforu i wapnia w osadach wraz z rozcieńczaniem gnojowicy, natomiast zawartości pozostałych pierwiastków w osadach takich jak azot, potas, magnez, siarka, węgiel i wodór wykazywały tendencję malejącą wraz z rozcieńczaniem gnojowicy [**H.1**].

Celem dodatkowych badań wpływu stopnia alkalizacji zawiesiny gnojowicy świńskiej był dobór parametrów umożliwiających takie sterowanie procesem, by składniki nawozowe obecne w przetworzonej gnojowicy przechodziły w jak największym stopniu do osadu, który jest potencjalnym półproduktem nawozowym. Istotnym kryterium było jak największe obniżenie wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu w filtracie i przejście do osadu pofiltracyjnego jak największej ilości fosforu obecnego w surowej gnojowicy [**H.10.**]. W tej serii badań proces przetwarzania gnojowicy realizowano w analogiczny sposób jak w badaniach ze zmianą zawartości suchej masy, natomiast w obu etapach alkalizacji roztwór

mleka wapiennego dodawano w ilościach, pozwalających otrzymać końcowe pH zawiesiny w zakresie pH 8,0–10,5, zmieniając co 0,5 wartości pH. Zmiana parametrów procesu alkalizacji od wartości pH 8,0 do 10,5 skutkowała tym, że wydajność filtracji wzrastała wraz ze zwiększeniem ilości dodawanego mleka wapiennego i mieściła się w zakresie 2426–5061 $kg/m^2/h$. pH filtratów zmieniało się w zakresie 4,02–6,35 i ulegało systematycznemu zwiększeniu wraz ze zwiększeniem ilości dozowanego mleka wapiennego [**H.1.**].

Analizy składu filtratów wykazały że im większe dawki mleka wapiennego stosowano w procesie alkalizacji, tym efektywniej z filtratu usuwano fosfor, azot Kjeldahla oraz substancje organiczne [**H.1., H.10.**]. Prowadzenie alkalizacji do pH 8,0–9,0 skutkowało zwiększeniem ilości fosforu w filtracie w porównaniu z zawartością fosforu w gnojowicy wyjściowej, ale dalsze zwiększenie ilości dozowanego mleka wapiennego do osiągnięcia pH 9,5–10,5 powodowało systematyczne obniżenie stężenia fosforu do 7,0 mg /l, przy pH 10,5, co odpowiada 98% skuteczności jego usuwania z gnojowicy. Stężenia ChZT w filtratach zostały obniżone o 87,9–93,4% i podobnie jak w przypadku azotu i fosforu najniższą ich wartość odpowiadającą najefektywniejszej redukcji otrzymano przy alkalizacji zawiesiny gnojowicy do pH 10,5. Intensywność barwy filtratów i ich mętność zmniejszały się wraz ze wzrostem dawki mleka wapiennego. Zawartość fosforu w osadach zmieniała się w zakresie 11,47–13,36%. Badania rentgenograficzne składu fazowego osadów wykazały obecność dwóch fosforanów o strukturze hydroksyapatytu i whitlockitu, a także śladowe ilości ditlenku krzemu. Zawartość substancji amorficznej, wynosiła od 54% do 60%. Analiza ilości hydroksyapatytu w osadzie wykazała, że jego zawartość ulega zwiększeniu wraz ze wzrostem stopnia alkalizacji zawiesiny. Fosforan magnezowo-wapniowy stanowił od 12,24% do 3,73% osadu i obecny był w osadach otrzymanych w wyniku alkalizacji zawiesiny gnojowicy do pH w zakresie 8,0–9,5 [**H.1.**].

Badania wstępne wykazały, że istotne jest określenie wpływu końcowej wartości pH, otrzymanej po procesie alkalizacji gnojowicy mlekiem wapiennym, na stopień emisji odorów znad osadu pofiltracyjnego i filtratu. Stąd też celem dalszych badań było określenie wpływu parametrów operacji alkalizacji, na wielkość emisji odorów [**H.1., H.11.**]. Wyznaczono stężenia zapachowe i emisje jednostkowe odorów z próbek gazów pobranych znad surowej gnojowicy świńskiej, osadu pofiltracyjnego, filtratu i nawozu otrzymanego z osadu. Ponadto przeprowadzono ocenę porównawczą emisji znad badanych próbek przetworzonej gnojowicy i laguny gnojowicy świńskiej. Pomiary stężenia zapachowego w gazach pobranych znad laguny gnojowicy, próbek osadu, filtratu, oraz nawozów wykonano metodą olfaktometrii dynamicznej. Wyniki badań wykazały, że najistotniejszym parametrem wpływającym na

wielkość emisji odorów jest stopień alkalizacji przetworzonej gnojowicy mlekiem wapiennym. Wzrastające wartości pH (w przedziale od 8,0 do 10,5) skutkowały zmniejszeniem stężenia zapachowego, odpowiednio od 8697 do 216 ou_E/m^3 dla próbek filtratu, oraz od 8556 do 116 ou_E/m^3 dla próbek osadu pofiltracyjnego. Natomiast wartości jednostkowej emisji zmniejszały się w zakresie od 129 do 3 $ou_E/s/m^2$ (dla próbek filtratu) oraz od 164 do 2 $ou_E/s/m^2$ (dla próbek osadu).W przypadku badanych próbek nawozów opracowanych dla zbóż, buraków, ziemniaków i kukurydzy najmniejszą wartość stężenia zapachowego i emisji jednostkowej wykazywały próbki nawozu przeznaczone pod uprawę zbóż. Wyniki badań wskazują, że metoda filtracyjna stwarza realne możliwości prawie całkowitej eliminacji emisji odorów z osadu pofiltracyjnego i filtratu. Stwierdzono że wzrost wartości pH przetworzonej gnojowicy od 8,0 do 10,5 skutkował zmniejszeniem stężenia zapachowego o 99,1% dla próbek filtratu i 99,5% dla próbek osadu pofiltracyjnego w stosunku do emisji znad próbek gnojowicy. Natomiast wartości jednostkowej emisji zmniejszały się, w stosunku do surowej gnojowicy świńskiej, o 99,1% (dla próbek znad filtratu) oraz o 99,4% (dla próbek znad osadu). W przypadku badanych próbek nawozu mineralno-organicznego otrzymanych z osadu pofiltracyjnego wartości stężenia zapachowego i emisji były mniejsze od stężenia zapachowego próbek pobranych znad gnojowicy surowej o 97%. Stężenie zapachowe próbek znad filtratu przetworzonego metodą filtracyjną było o 90,5% mniejsze od średniego stężenia nad laguną gnojowicy świńskiej, natomiast w przypadku osadu pofiltracyjnego mniejsze o 94,5% [**H.11.**].

Opracowana metoda przetwarzania gnojowicy świńskiej metodą filtracyjną została nazwana procesem AMAK. W metodzie AMAK etap mineralizacji pozwala wyeliminować emisję odorów z filtratu i osadów. Nawet po 3 miesiącach składowania brak jest emisji odorów z filtratu i osadów [**H.1., H.11.**]. Wg Petersen i in. (2012) emisja odorów może być zmniejszona przez zakwaszenie gnojowicy świńskiej (w jego pracy pH było obniżane do 5,5 poprzez dodatek kwasu siarkowego), co ogranicza emisję amoniaku podczas składowania gnojowicy i jej aplikacji w glebie. Ograniczenie emisji odorów może być także skutkiem zmniejszenia aktywności mikroorganizmów anaerobowych z powodu zakwaszenia gnojowicy. Skład gnojowicy po jej składowaniu wskazuje, że przemiany materii organicznej podczas składowania są inhibitowane wskutek zakwaszenia, prawdopodobnie z powodu obecności octanów w połączeniu z niskim pH [62]. Zastosowanie kwasów mineralnych w procesie AMAK powoduje przemianę makro- i mikroelementów nawozowych obecnych w gnojowicy w formy bioprzyswajalne dla roślin. Kwasy mineralne wiążą lotne związki organiczne i nieorganiczne związki azotu i powodują hydrolizę materii organicznej.

Równocześnie, poprzez dodatek kwasów w jednym etapie, a mleka wapiennego w innych etapach procesu celem alkalizacji zawiesiny gnojowicy wyeliminowane patogeny (bakterie i jaja pasożytów). Dodatek superfosfatu bilansuje zawartości N i P osadach zwiększając zawartość fosforanów wapnia w zawiesinie gnojowicy. Wysoki stopień odzysku fosforu z filtratu wynika w procesie AMAK z przemiany praktycznie wszystkich obecnych w obrabianej gnojowicy fosforanów wapnia w hydroksyapatyt, bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie i nie rozpuszczalny w alkaliach. Krystaliczna faza hydroksyapatytowa stanowi swego rodzaju pomoc filtracyjną, zwiększającą znacznie wydajność filtracji przetworzonej w procesie gnojowicy świńskiej i poprawia jakość filtratu [**H.1., H.12.**]. Proces AMAK powoduje równocześnie koagulację znacznych ilości fazy organicznej zawierającej drobne cząstki, które w tych wchodzą w skład osadu pofiltracyjnego [**H.1.**].

Badano jakość filtratu [**H.13.**] otrzymywanego w wyniku zastosowania opracowanej kompleksowej technologii przerobu gnojowicy świńskiej (proces AMAK) proponującego nowe rozwiązanie w zakresie oczyszczania i filtracji gnojowicy świńskiej. Filtracja gnojowicy pozwala na uzyskanie dwóch produktów, filtratu i osadu filtracyjnego. Przedstawione właściwości fizykochemiczne filtratu analizowano pod kątem jego wykorzystania jako substytutu wody do zraszania pól.

W celu wykorzystania filtratu jako nawozu oznaczono zawartość składników nawozowych w filtracie. Średnia zawartość azotu całkowitego wahała się w zakresie 0,17 - 0,59%, a w przypadku azotu amonowego w zakresie 0,09 - 0,42%. Zmieniająca się zawartość azotu jest wynikiem zróżnicowanego składu chemicznego surowej gnojowicy świńskiej. Pomimo dużej zmienności wartości ChZT (9-113 g/l), N (3-9 g/l) i P (1-6 g/l) w gnojowicy surowej, efektywność jej oczyszczania była wysoka, 95-96 % dla ChZT, do 80% dla TKN i 96-97% dla P. Stwierdzono statystycznie istotną korelację między ChZT, N i TKN gnojowicy i filtratu, $r = 0,888$ ($p < 0,05$), $r = 0,995$ ($p < 0,05$) i $r = 0,982$ ($p < 0,05$), odpowiednio. Ilość fosforanów występujących w postaci rozpuszczalnego fosforu w filtracie wyrażoną jako P_2O_5 określono na podstawie analiz umożliwiającymi oszacowanie ich zawartości w formach przyswajalnych. Zawartość form fosforanów w filtracie wynosiła średnio [g/l]: rozpuszczalne w mieszaninie kwasów mineralnych HNO_3:H_2SO_4 - 0,07; rozpuszczalne w 2% kwasie cytrynowym - 0,03; rozpuszczalne w roztworze cytrynianu amonu - 0,05; rozpuszczalne w wodzie - 0,03. Z punktu widzenia użycia filtratu do zraszania upraw, te wartości są interesujące. Zawartość mikroelementów w przesączu była niska. Najwięcej było potasu, a jego poziom wahał się w zakresie 1040 - 2310 mg/l. Zawartość siarki i żelaza w filtracie

wynosi odpowiednio 68 - 424 mg/l i 2,9 - 185 mg/l. Stężenia metali ciężkich są bardzo niskie, a zatem jakość filtratu jest w pełni zgodna z europejskimi normami dotyczącymi nawozów. Zastosowany proces mineralizacji gnojowicy praktycznie wyeliminował emisję odorów z filtratu. Właściwości filtratu pozwalają na jego stosowanie jako substytutu wody do nawadniania upraw. Stężenia metali ciężkich są bardzo niskie, dlatego też jakość filtratu jest w pełni zgodna z europejską normą dotyczącą nawozów [**H.13.**].

Badano stosowanie koagulantów do oczyszczania filtratu z przetworzonej gnojowicy świńskiej, oraz porównano ich skuteczności działania. W pierwszej serii badań do oczyszczania filtratu zastosowano koagulanty: siarczan(VI) glinu w roztworze (ALS) oraz dwa koagulanty modyfikowane polimerami organicznymi o handlowych nazwach ALCAT na bazie chlorku poliglinu i FERCAT na bazie siarczanu(VI) żelaza(III). Stwierdzono że zastosowanie płynnego siarczanu(VI) glinu i koagulantów modyfikowanych polimerami organicznymi do oczyszczania filtratu z przetworzonej gnojowicy świńskiej ma korzystny wpływ na obniżenie barwy o 89,4%, mętności o 97,4% i ChZT o 24%. Najbardziej skutecznym koagulantem pod względem obniżenia ChZT okazał się preparat ALS, natomiast pod względem redukcji barwy najskuteczniejszy okazał się FERCAT. Pomiary mętności wykazały, że największą skuteczność w redukcji tego parametru wykazuje koagulant ALCAT, który niezależnie od stosowanej dawki powodował zmniejszenie mętności próbek filtratu o 97,4% czyli do wartości poniżej 1 NTU [**H.14.**].

Druga seria badań oczyszczania filtratu obejmowała badania wpływu rodzaju koagulanta i czasu flokulacji na skuteczność oczyszczania [**H.15.**]. Stosowanymi koagulantami były preparaty handlowe: Scanpol 40 (wodny roztwór chlorku żelaza(III) z zawartością kwasu solnego), Scanpol 87 (koagulant na bazie chlorku poliglinu) oraz PIX 113 (środek chemiczny, którego głównym składnikiem jest siarczan(VI) żelaza(III)). Stwierdzono, że o skuteczności oczyszczania filtratu z gnojowicy świńskiej w procesie koagulacji współdecydowały rodzaj koagulanta, oraz czas flokulacji. Koagulanty zawierające w swoim składzie sole żelaza były bardziej aktywne od koagulanta glinowego i przyczyniły się do większej poprawy fizykochemicznych właściwości filtratu. Optymalny czas flokulacji jest różny w zależności od rodzaju i dawki koagulanta, przy czym korzystne jest stosowanie krótkich czasów flokulacji, najlepiej do 15 min. Flokulacja trwająca dłużej niż 25 min prowadziła do częściowej desorpcji zanieczyszczeń. Największą skuteczność w obniżeniu zawartości związków organicznych (o ok. 25%) oraz w redukcji barwy (o ok. 80%) wykazywał Scanpol 40. Koagulant PIX 113 powodował efektywne zmniejszenie stężenia

fosforu niezależnie od czasu flokulacji, przy czym największą skuteczność sięgającą 91% uzyskano, gdy czas flokulacji wynosił 15 min.

Przedstawione wyniki badań potwierdzają, że w zależności od przeznaczenia frakcji ciekłej z przetwarzania gnojowicy świńskiej możliwe jest polepszenie jej właściwości fizykochemicznych poprzez zastosowanie metody chemicznego oczyszczania obejmującej stosowanie koagulantów.

Oprócz badań realizowanych w skali laboratoryjnej prowadzono także badania przetwarzania gnojowicy świńskiej na instalacji pilotowej o zdolności przerobu gnojowicy świńskiej 1t/h zlokalizowanej na terenie biologicznej oczyszczalni ścieków na Pomorzu Zachodnim [**H.1.**]. Celem badań była weryfikacja w skali półtechnicznej parametrów przetwarzania gnojowicy opracowanych w skali laboratoryjnej, oraz uzyskanie pełnych danych technologicznych niezbędnych do opracowania koncepcji technologicznej dla skali przemysłowej. Z otrzymanego osadu pofiltracyjnego wytworzono 5 asortymentów nawozów, które zostały przekazane do prób polowych. Pozostałe partie osadu pofiltracyjnego były leżakowane kilka miesięcy w hali magazynowej celem sprawdzenia zachowania się osadu pofiltracyjnego w tych warunkach, a następnie wysiane na pola, jako nawóz. Instalacja doświadczalna zabudowana została w przenośnych kontenerach. Obok nich znajdował się węzeł magazynowania gnojowicy składała się z dwóch zbiorników magazynowych z mieszadłem, o pojemności 30 m^3, zbiornika rozładowczego, oraz węzła pompowania gnojowicy.

Węzeł magazynowania gnojowicy umożliwiał także rozcieńczanie gnojowicy do odpowiedniej zawartości fazy stałej i mieszanie różnych dowożonych partii gnojowicy. Każdy z reaktorów mineralizacji o pojemności 1,5 m^3 był wyposażony w płaszcz grzejny i mieszadło. Gnojowicę świńską (jednorazowo 1 m^3) pompowano naprzemiennie pompą wirową ze zbiorników magazynowych do reaktorów. Wyposażenie instalacji w dwa reaktory pozwoliło na zwiększenie wydajności procesu przetwarzania gnojowicy, gdyż podczas ogrzewania zawartości jednego reaktora w drugim rektorze równolegle prowadzono proces mineralizacji. Kwasy fosforowy, siarkowy i mleko wapienne dozowano pompami dozującymi. Superfosfat odważano i dozowano ręcznie. pH mierzono pH-metrem, zamontowanym w każdym z reaktorów mineralizacji. Po obróbce zawiesinę gnojowicy ogrzewano parą wodną, po czym studzono i filtrowano na prasie ramowej, o powierzchni filtracyjnej 24 m^2. Filtrat z prasy kierowano do zbiornika filtratu, a następnie pompowano go bezpośrednio do biologicznej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej, obok instalacji pilotowej [**H.1., H.2.**].

W wyniku filtracji zawiesiny gnojowicy świńskiej przetworzonej według opracowanych parametrów otrzymywano osad pofiltracyjny koloru szarego i klarowny filtrat o jasnożółtym zabarwieniu. Zauważono że w trakcie przechowywania osadu w przewiewnej hali wraz z upływem czasu zawartość wilgoci ulegała znacznemu zmniejszeniu, zmieniała się też jego barwa na jasno szarą. Frakcja ciekła otrzymywana w wyniku obróbki fizykochemicznej gnojowicy i jej separacji na prasie filtracyjnej była zawsze klarowna, natomiast intensywność jej żółtego zabarwienia ulegała niewielkim zmianom w zależności od parametrów obróbki, oraz właściwości gnojowicy świńskiej. Analizy filtratu wykazały, że miał on na ogół lepsze parametry jakościowe w porównaniu z filtratami otrzymywanymi w skali laboratoryjnej. Próby w skali półtechnicznej pozwoliły na uzyskanie obniżenia zawartości ChZT w filtracie o 98,6% w stosunku do jego ilości w gnojowicy wyjściowej używanej w procesie. Natomiast obniżenie stężenia fosforu wyniosło 99-99,8%, przy czym osiągnięte najniższe stężenie <1 mg/l odpowiada zawartości fosforu w oczyszczonych ściekach komunalnych. W filtracie nie stwierdzono obecności bakterii i patogenów. Otrzymany osad pofiltracyjny zawierał do 1,0% azotu, do 11% fosforu, do 0,2% potasu i do 27% wapnia, przy wilgotności na poziomie 50%. Z osadu pofiltracyjnego wytworzono pięć asortymentów nawozów, które zostały przekazane do prób polowych (łącznie 1400 kg nawozów). Pozostałe partie osadu były leżakowane w hali magazynowej celem sprawdzenia zachowania się osadu pofiltracyjnego w tych warunkach, a następnie wysiane na pola, jako nawóz fosforowy. Zarówno osad, jak i filtrat nie emitowały odorów, nawet po 3 miesiącach przechowywania [**H.1.**].

Wyniki badań pozwoliły na pozytywną weryfikację w skali półtechnicznej parametrów przetwarzania gnojowicy opracowanych w skali laboratoryjnej, oraz uzyskanie pełnych danych technologicznych, które pozwoliły na opracowanie koncepcji technologicznej dla instalacji dla skali przemysłowej. W sumie wyniki uzyskane w skali półtechnicznej były znacznie lepsze od wyników osiągniętych w skali laboratoryjnej. Otrzymany filtrat może być wykorzystany do deszczowania pól lub oczyszczany w klasycznych biologicznych oczyszczalniach ścieków, natomiast osad pofiltracyjny zawierający znaczne ilości bio-przyswajalnych związków fosforu może być półproduktem do wytwarzania nawozów mineralno-organicznych [**H.1., H.2.**].

Koncepcję technologiczną opracowano dla instalacji przetwarzającej 15000 t/r gnojowicy świńskiej, pracującej rocznie 2400 h. Zakładany system pracy instalacji przewiduje gromadzenie uśrednionej ilości gnojowicy w ciągu 1 doby, następnie przepompownie jej do reaktora, w którym następuje przetworzenie obróbka gnojowicy świńskiej, a następnie jej separacja przetworzenie na osad pofiltracyjny i filtrat w ciągu 1

zmiany ośmiogodzinnej (z równoległą produkcją nawozów). W koncepcji przedstawiono wariant procesu zakładający filtrację przetworzonej zawiesiny na prasach śrubowych, otrzymywanie placka filtracyjnego o wilgotności około 20% i produkcję na jego bazie nawozów mineralno-organicznych [63]. Z kalkulacji wynika, że możliwe jest pokrycie kosztów przetworzenia gnojowicy przychodami ze sprzedaży wytworzonego nawozu, przy jego cenie około 900 zł/t. W takim przypadku oszczędności wynikałyby z braku konieczności utrzymywania lagun gnojowicy, kosztów zarządzania gnojowicą i kosztów środowiska. Proces AMAK jest stosunkowo tani (niskie koszty operacyjne), oraz nie wymaga wysokich nakładów inwestycyjnych [**H.1., H.2.**].

Celem badań [**H.16.**] było zaproponowanie systemu gospodarowania gnojowicą świńską, przydatnego dla właścicieli 30 000 ha użytków rolnych i grupy pięciu polskich ferm trzody chlewnej, które produkują około 240 000 m^3 rocznie gnojowicy świńskiej. Metoda opcji BATNEEC została wykorzystana do oceny wybranych systemów gospodarki gnojowicą świńską: jej składowanie, wykorzystania do nawożenia i przetwarzanie metodą AMAK. Opcje BATNEEC zostały ocenione na podstawie sformułowanych specyficznych. Oceniono trzy systemy zarządzania: składowanie gnojowicy świńskiej w lagunach, nawożenie gnojowicą pól uprawnych, oraz obróbkę gnojowicy świńskiej metodą filtracyjną AMAK umożliwiającą wytwarzanie nawozu mineralnego na bazie osadów pofiltracyjnych [**H.1., H.2., H.10.**].

Przetwarzanie metodą AMAK oceniono bardzo wysoko (89% maksymalnej wartości), natomiast bardzo niskie wyniki otrzymano dla nawożenia gnojowicą i jej magazynowaniem (odpowiednio 39% i 22%). Stąd też systemy zarządzania opracowane [**H.16.**] dla grupy pięciu farm produkujących około 240 000 t na rok gnojowicy świńskiej, w oparciu o oszacowanie opcji BATNEEC, obejmują następujące kluczowe założenia: wyeliminowanie składowania obornika w lagunach; stosowanie około 120 000 t na rok gnojowicy świńskiej jako nawozu; przetwarzanie w sumie około 120 000 t rocznie gnojowicy świńskiej metodą AMAK w każdej z ferm świń (w skali odpowiedniej do masy gnojowicy dostępnej do przetwarzania) i całkowitą produkcję w przybliżeniu 27 000 t na rok osadów pofiltracyjnych. Jest to system rozproszony (produkcja w poszczególnych farmach), który jest stosunkowo prosty do ewentualnego wdrożenia. Wykorzystanie około 27 000 t rocznie osadów pofiltracyjnych pozwala na wyprodukowanie około 43 000 t rocznie nawozów mineralno-organicznych w jednej centralnej jednostce do mieszania nawozów (typowa jednostka scentralizowana). Produkcja nawozów tą metodą może być łatwo dostosowana do rodzaju upraw i

zapotrzebowania na składniki nawozowe w glebie określonych pól uprawnych. Byłaby to również stosunkowo prosta technologia możliwa do szybkiego wdrożenia.

Zaproponowany system zarządzania gnojowicą polega na wykorzystaniu połowy wyprodukowanej gnojowicy świńskiej jako nawozu naturalnego i przetworzeniu drugiej połowy wytworzonej gnojowicy metodą AMAK na nawozy mineralno-organiczne. Gnojowica świńska może być wykorzystywana do nawożenia tylko w miesiącach roku, kiedy jest to dozwolone przez prawo. Przetwarzanie nawozu pochodzącego bezpośrednio z hodowli trzody chlewnej metodą AMAK jest możliwe przez cały rok. W ten sposób można więc wyeliminować przechowywanie gnojowicy świńskiej w lagunach.

Opracowaną metodę przetwarzania gnojowicy zastosowano także do rozdziału odpadu pofermentacyjnego pochodzącego z biogazowni rolniczej. Badania pozwoliły określić wybrane parametry fizykochemiczne otrzymywanych frakcji ciekłej i stałej oraz umożliwiły sprawdzenie skuteczności i wydajność filtracji przetworzonej zawiesiny pofermentacyjnej [**H.17.**]. Frakcja ciekła charakteryzowała się żółtą barwą, niską mętnością a wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu została obniżona o ok. 95% w porównaniu z odpadem pofermentacyjnym kierowanym do procesu przetwarzania. Osady otrzymane bezpośrednio po procesie filtracji miały konsystencję mazistą, jednak po kilku dniach przechowywaniu na powietrzu nabierały kruchości umożliwiającej mieszanie osadu z komponentami nawozowymi. Głównym składnikiem osadów był hydroksyapatyt, a zawartość fosforu wynosiła ok. 8%. Wydajność procesu filtracji przetwarzanej zawiesiny pofermentu dochodziła do 350 $kg/m^2/h$. Krystaliczna faza hydroksyapatytu stanowiła swego rodzaju pomoc filtracyjną, zwiększającą znacznie efektywność i wydajność filtracji przetworzonego odpadu pofermentacyjnego, który jest trudnofiltrowalny [**H.2.**].

3.3. Podsumowanie

Od wielu lat na całym świecie prowadzone są zaawansowane prace badawczo-rozwojowe obejmujące w szczególności opracowanie kompleksowego systemu zarządzania gnojowicą świńską, oraz technologii jej wykorzystania i przetwarzania. Temat związany z racjonalnym zagospodarowaniem gnojowicy został przedstawiony w cyklu publikacji, oraz monografiach obejmujących wyniki badań przetwarzania i oczyszczania gnojowicy świńskiej i jej separacji metodą filtracyjną. Próby laboratoryjne obejmowały badania własności gnojowicy świńskiej, oraz opracowanie nowej metody jej przetwarzania i filtracji. W pierwszej fazie prób wykonano badania wstępne, podczas których opracowano koncepcję

mineralizacji i rozdziału faz gnojowicy świńskiej. Dalsze badania systematyczne pozwoliły na określenie wpływu zmiennej ilości kwasów fosforowego(V) i siarkowego(VI), mleka wapiennego, superfosfatu, oraz czasu obróbki termicznej na jakość produktów mineralizacji i filtracji, oraz wydajność procesu filtracji. Kolejne etapy badań miały na celu dobór najkorzystniejszych parametrów procesu mineralizacji i filtracji gnojowicy i pozwolił na sprecyzowanie najkorzystniejszego zakresu ilości dodawanego superfosfatu i mleka wapiennego, oraz określenie wpływu zawartości suchej masy w gnojowicy na efektywność jej obróbki. Skuteczność przetwarzania gnojowicy oceniano poprzez ocenę stopnia obniżenie w filtracie zawartości chemicznego zapotrzebowania tlenu, azotu i fosforu w stosunku do ich zawartości w gnojowicy wyjściowej. Produkty filtracji badano również pod kątem biodostępności dla roślin, oraz emisji substancji złowonnych.

Efektem badań laboratoryjnych było nowe rozwiązanie technologiczne pozwalające na efektywną przeróbkę gnojowicy świńskiej, oraz kompleksowe wykorzystanie otrzymanych produktów. Opracowana metoda przetwarzania gnojowicy świńskiej, nazwana procesem AMAK jest kombinacją operacji i procesów jednostkowych obejmujących: proces mineralizacji gnojowicy świńskiej przy użyciu kwasów fosforowego(V) i siarkowego(VI), jej obróbkę poprzez dodatek superfosfatu, dwustopniową neutralizację zawiesiny gnojowicy mlekiem wapiennym, obróbkę cieplną i separację metodą filtracji ciśnieniowej. Frakcja stała (osad) otrzymana w wyniku filtracji stanowi potencjalny surowiec do otrzymywania nawozów mineralno-organicznych. Na bazie jego składu opracowano szereg receptur nawozów mineralno-organicznych. Frakcja ciekła (filtrat) w zależności od potrzeb i właściwości może być kierowana do biologicznej oczyszczalni ścieków lub użyta do nawadniania pól.

Proces AMAK z sukcesem został przetestowany na zaprojektowanej i wybudowanej do tego celu instalacji doświadczalnej o zdolności produkcyjnej 1 t/h przetwarzanej gnojowicy. Otrzymane dane technologiczne pozwoliły na opracowanie koncepcji technologicznej dla instalacji o zdolności produkcyjnej 15000 t/r. Z osadu pofiltracyjnego otrzymanego w skali półtechnicznej wytworzono pięć asortymentów nawozów mineralno- organicznych, które zostały przetestowane w próbach polowych, natomiast filtrat oczyszczano w biologicznej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej niedaleko wybudowanej instalacji.

Dużą zaletą opracowanej metody jest też eliminacja emisji odorów z produktów filtracji, oraz niskie nakłady inwestycyjne. Z kalkulacji kosztów wynika, że możliwe jest pokrycie kosztów przetwarzania gnojowicy przychodami ze sprzedaży wytworzonych nawozów. Oszczędności wynikają z braku konieczności utrzymywania lagun, w których składowana jest gnojowica

świńska, kosztów zarządzania gnojowicą oraz eliminacji jej negatywnego wpływu na środowisko.

4. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO BADAWCZYCH

W 2007 roku ukończyłam studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej na kierunku Technologia Chemiczna Nieorganiczna. Dyplom magistra inżyniera uzyskałam na podstawie pracy pt. „Produkcja tripolifosforanu sodu metodą jednostopniową". W okresie od 1.10.2007 do 30.09.2011 realizowałam program studiów doktoranckich prowadzonych na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, plasując się przez cały okres studiów na pierwszym miejscu rankingu doktorantów (w zakresie publikacji i wyników egzaminów). Od 01.07.2011 do 09.01.2013 byłam zatrudniona na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Od 10.01.2013 do dziś jestem adiunktem naukowo-dydaktycznym w Katedrze Technologii Nieorganicznej i Biotechnologii Środowiska na Politechnice Krakowskiej.

W latach 2011 i 2012 odbyłam dwa 3 miesięczne staże naukowe w VSB – Technical University Ostrava, Czech Republic, gdzie realizowałam prowadzone przeze mnie badania naukowe.

21.11.2012 otrzymałam tytuł naukowy doktora w dziedzinie nauk technicznych za rozprawę doktorską „Badania otrzymywania tripolifosforanu sodu metodą jednostopniową z regulacja zawartości głównego składnika i faz krystalicznych", której promotorem był prof. dr hab. inż. Zygmunt Kowalski, a recenzentami prof. dr hab. Mieczysław Trypuć i prof. dr hab. inż. Józef Hoffmann. Efektem badań było opracowanie jednostopniowej suchej metody produkcji TPFS. Odpowiedni dobór proporcji fazy stałej i ciekłej powoduje, że otrzymana mieszanka ma konsystencję wilgotnego drobnego piasku, nie zbryla się i może być bez problemu transportowana klasycznymi przenośnikami mechanicznymi do kalcynacji w piecach obrotowych. Produktem kalcynacji, w zależności doboru parametrów, jest głównie TPFS w postaci niskotemperaturowej Fazy II, wysokotemperaturowej Fazy I lub mieszanki obu faz oraz niewielkie domieszki innych fosforanów. Przeprowadzone badania wykazały, że w metodzie jednostopniowej suchej można stosować również zmienny stosunek molowy Na_2O/P_2O_5, w zakresie 1,57 do 1,77, jeśli do klasycznego mieszalnika, umożliwiającego mieszanie i rozcieranie, doda się odpowiednie ilości kwasu fosforowego i sody amoniakalnej, a następnie odpowiednią ilość recyrkulowanego produktu (TPFS). Można wówczas otrzymać

produkt, zawierający powyżej 90% głównego składnika stosując typowy proces kalcynacji, ale w znacznie niższych temperaturach, niż powszechnie stosowane dotychczas temperatury 500-550°C. W opracowanej technologii przy zachowaniu stosunku molowego Na_2O/P_2O_5 1,57 - 1,77, oraz odpowiednim stosunku wagowym recyrkulowanego TPFS do wsadu od 2,5/1 do 5/1, w temperaturach kalcynacji 250-300°C produkty zawierają powyżej 90% TPFS Wskaźniki zużycia surowców i czynników energetycznych dla metody suchej jednostopniowej przy zmiennym stosunku molowym Na_2O/P_2O_5 są bardzo korzystne, w stosunku do klasycznej metody dwustopniowej. Zużycie energii jest na poziomie, co najmniej 40% niższym w stosunku do klasycznego procesu produkcji TPFS oraz możliwe jest też kilkuprocentowe obniżenie wskaźników zużycia kwasu fosforowego lub sody (w zależności od przyjętego wariantu). Najistotniejsza jest jednak możliwość regulacji, w dużym zakresie, składu chemicznego i własności użytkowych produktu. Efektem prowadzonych badań nad technologią otrzymywania tripolifosforanu sodu metodą jednostopniową są 4 przyznane patenty. Opracowana technologia ma dużą szansę na wdrożenie w skali przemysłowej.

W roku 2015 ukończyłam studia podyplomowe na Wydziale Biologii Uniwersytetu Warszawskiego w zakresie Mikrobiologia, Higiena, Środowisko – bezpieczeństwo i jakość w Praktyce Przemysłowej, oraz w ramach studiów uzyskałam certyfikat audytora wewnętrznego systemu zarządzania laboratorium. Ukończenie studiów podyplomowych w zakresie mikrobiologii umożliwiło mi opracowanie i prowadzenie zajęć dydaktycznych takich jak: Mikrobiologia Przemysłowa (laboratorium dla studentów I stopnia), Laboratorium Mikrobiologiczne (zajęcia dla studentów II stopnia) realizowanych na kierunku Biotechnologia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej.

W roku akademickim 2009/2010 uczęszczałam na studium Pedagogiczne dla Doktorantów umożliwiające mi prowadzenie zajęć dydaktycznych ze studentami. Prowadzę jeden z podstawowych wykładów specjalnościowych „Surowce i procesy technologii nieorganicznej" dla studentów III roku na kierunku Technologia Chemiczna. Opracowałam także wybieralne zajęcia seminaryjne z Mikrobiologii Środowiska dla studentów Technologii Chemicznej oraz Laboratorium z mikrobiologii dla specjalności Chemia i Technologia Kosmetyków, oraz prowadzę ćwiczenia laboratoryjne w ramach przedmiotu Podstawy Biotechnologii Przemysłowej II. Dodatkowo prowadzę zajęcia laboratoryjne z Chemii dla studentów I roku z Wydziałów Mechanicznego oraz Elektrycznego Politechniki Krakowskiej. W latach 2011 – 2013 prowadziłam także zajęcia na studiach niestacjonarnych na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej. Byłam promotorem 11 prac inżynierskich już obronionych, a obecnie jestem opiekunem realizowanych trzech prac inżynierskich i dwóch

magisterskich. Brałam także czynny udział w Festiwalu Nauki w Krakowie w latach 2008 – 2010.

W 2014 roku zdobyłam nagrodę I stopnia im. Profesora Zbigniewa Engela za pracę doktorską i osiągniecia naukowe, przeznaczoną dla młodych pracowników naukowo-dydaktycznych, których wiek nie przekroczył 35 roku życia zatrudnionych na Politechnice Krakowskiej Akademii Górniczo Hutniczej i Politechnice Świętokrzyskiej. Natomiast w 2015 roku decyzją Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego zostałam laureatką w X edycji konkursu o stypendia dla wybitnych młodych naukowców.

Jestem współautorką 115 publikacji w czasopismach naukowych, w tym 52 z listy filadelfijskiej, oraz 11 rozdziałów w monografiach, 3 monografii, 20 referatów drukowanych w materiałach konferencyjnych, 6 zgłoszeń patentowych i 20 patentów. Brałam udział w 36 konferencjach i seminariach naukowych o zasięgu krajowym i międzynarodowym.

Moje doświadczenie naukowe znalazło uznanie w międzynarodowym środowisku naukowym, o czym świadczą zaproszenia do wykonania recenzji publikacji w takich czasopismach, jak: Journal of Cleaner Production, Water Science and Technology, Open Chemistry, Agriculture, Ecosystems and Environment, Plos One Journal, Canadian Journal of Soil Science, oraz w Monografiach Wydawnictwa TYGIEL z Lublina.

Uważam, że bardzo dużym moim osiągnięciem jest wydanie 3 monografii naukowych. W 2016 roku została wydana przez Wydawnictwo IGSMiE PAN monografia mojego autorstwa zatytułowana „Przetwarzanie gnojowicy świńskiej i jej separacja metodą filtracyjną". W tym samym roku wspólnie z Prof. dr hab. inż. Zygmuntem Kowalskim otrzymaliśmy zaproszenie do napisania książki związanej z tematem przetwarzania gnojowicy dla wydawnictwa Nova Science Publishers. Książka o tytule „Innovative bio-products for agriculture: pig manure utilization and treatment" został wydany również w 2016 roku przez Nova Science Publishers, Inc. w Nowym Yorku. W 2017 roku została wydana przez Wydawnictwo IGSMiE PAN kolejna monografia autorstwa A. Makara, Z. Kowalski podsumowująca pracę nad technologią otrzymywania tripolifosforanu sodu metodą jednostopniową, zatytułowana „Czystsze technologie otrzymywania tripolifosforanu sodu".

Tematyka moich badań naukowych i rozwojowych związana jest z opracowywaniem nowych mniej energochłonnych i bezodpadowych czystszych technologii, w zakresie technologii chemicznej nieorganicznej, rolnictwa i biotechnologii środowiska. Wykonywane w ostatnich latach prace obejmowały głównie badania technologii otrzymywania tripolifosforanu sodu metodą jednostopniową, technologią przetwarzania gnojowicy świńskiej i substancji pofermentacyjnej, oczyszczaniem ścieków z przemysłu drobiarskiego oraz z

produkcji mączki mięsno-kostnej. W przyszłości nadal chcę realizować tematykę związaną przetwarzaniem odpadów rolnych, oraz oczyszczaniem ścieków przemysłowych.
Wyniki prowadzonych przeze mnie badań naukowych zostały nagrodzone medalami na 32 międzynarodowych targach wynalazków i innowacyjności oraz 5 Dyplomami Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Ukończone kursy i szkolenia:

- 20.03.2013 r. – Szkolenie w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego realizowane w ramach projektu „Zarządzenie (z) Przyszłością" PO KL 04.01.01-00-034/11.
- 18 – 20.06.2010 r. - AutoCAD 2010 PL kurs podstawowy.
- 05 – 06.09.2011 r. - "STATISTICA kurs podstawowy", StatSoft Polska.
- 07 – 08.09.2011 r. - "Analiza wariancji", StatSoft Polska.
- 26.10.2011 r. - "Metody wizualizacji danych", StatSoft Polska.

Wykaz dorobku naukowego

- Łączna liczba wszystkich publikacji – **115** w tym:
  - publikacje w czasopismach ujętych w bazie SCOPUS - **52** (29 po doktoracie)
  - publikacje spoza listy filadelfijskiej – **32** (14 po doktoracie)
  - publikacje drukowane jako rozdziały w monografiach – **11** (3 po doktoracie)
  - publikacje w materiałach konferencyjnych – **20** (9 po doktoracie)
- Monografie – **3** (po doktoracie)
- Patenty udzielone – **20** (po doktoracie)
- Zgłoszenia patentowe – **6** (3 po doktoracie)
- Prezentacja wyników badań na konferencjach krajowych i międzynarodowych - **36**
- Uczestnictwo w projektach - **12**
- Recenzje dla czasopism -**12**
- Sumaryczny współczynnik
  - IF = **41,108**
  - IF publikacji wchodzących w skład habilitacji = **15,955**
  - IF pozostałych publikacji = **25,153**

    - przed doktoratem = **13,031**

    - po doktoracie = **12,122**

- Zgodnie z kryteriami MNiSW dorobek naukowy jest oceniany na **1581 pkt.**
- Sumaryczna liczba punktów MNiSW publikacji wchodzących w skład habilitacji - **304**

- Liczba cytowań wg bazy Web of Science na dzień 26.05.2018 - **96**
- Liczba cytowań wg bazy Scopus na dzień 26.05.2018 - **126**

- Indeks Hirscha wg bazy Web of Science na dzień 26.05.2018 - **5**
- Indeks Hirscha wg bazy Scopus na dzień 26.05.2018 - **6**

5.LITERATURA

[1] Flotats X., Bonmati A., Fernandez B., Magri A., 2009. Bioresour Technol. 100:5519–5526.
[2] Central Statistical Office, Department of Agriculture. State population of pigs in June 2014, Warsaw, Poland 09.15.2015 (in Polish).
[3] Marquer P., Rabade T., Forti R., 2014. Pig farming sector - statistical portrait 2014. Statistics in focus 15/2014. Eurostat. Statistics Explained. ISSN:2314-9647. Catalogue number:KS-SF-14-015-EN-N.
[4] Knecht D., Środoń S., 2013.J Agribusiness and Rural Development, 1, 27, 119–131.
[5] Krawczyk W., Walczak J., 2010. Res Ann Zootech 37: 187–193.
[6] Szymańska E., 2006. Zeszyty naukowe akademii rolniczej we Wrocławiu. Rolnictwo LXXXVII, 540, 531–536.
[7] Sánchez M., González J.L., 2005. Bioresour. Technol., 96, 10, 1117–1123.
[8] Bary A., Cogger C., Sullivan DM., 2000. Pacific Northwest Extension Publication Washington • Oregon • Idaho, Washington State University.
[9] Kutera J., Hus S., 1998. Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu.
[10] Hus S., 1995. Wydawnictwo Akademii Rolniczej, Wrocław.
[11] Czop M., 2011. Archives of Waste Management and Environmental Protection, 13, 3, 53–64.
[12] Czuba R., 1996. ZCH POLICE SA Ed. 33–41.1996 (in Polish).
[13] Maćkowiak Cz., 1994. IUNG Puławy ed, (in Polish).
[14] Hjorth M., Christensen K.V., Christensen M.L., Sommer S.G., 2010. Agron. Sustain. Develop., 30, 1, 153–180.
[15] Oenema O., Bannink A., Sommer S.G., Velthof G., 2001. Problems and Management, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 255–289.
[16] Sommer S.G., Petersen S.O., Sorensen P., Poulsen H.D., Møller H.B., 2007. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 78, 27–36.
[17] Prapaspongsa T., Christense P., Schmidt J.H., Trane M. 2010. J. Clean. Prod. 18, 1413-1422.
[18] Turner B.L., Leytem A.B., 2004. Environmental Science and Technology, 38, 22, 6101–6108.
[19] Fordham A.W., Schwertmann U., 1977. Journal of Environmental Quality, 6, 2, 136–140.
[20] Popovic O., 2012. Faculty of Life Sciences University of Copenhaghen. Ph.D. Dissertation.
[21] Masse L., Masse D.I., Beaudette V., Muir M., 2005. Transactions of the ASAE, 48, 5, 1943–1949.
[22] Yi Z., Korneagay E.T., 1996. Animal Feed Science and technology, 61 (1–4), 361–368.
[23] Meyer D., Ristow P.L., Lie M., 2007. Engineering in Agriculture, 23, 113–117.
[24] Dalgaard R.L., 2007. PhD thesis. University of Aarhus and Aalborg University, Denmark.

[25] Gac A., Béline F., Bioteau T., Maguet K., 2007. Livestock Science, 112, 252–260.
[26] Jongbloed A.W., Poulsen H.D., Dourmad, J.Y., van der Peet-Schwering C.N.C., 1999: Livestock Production Science, 58, 243–249.
[27] Burton, C.H., Turner, C., 2003. Second ed. Silsoe Research Institute, Wrest Park, Silsoe, Bedford, UK.
[28] Oudendag D.A., Luesink H.H., 1998. Environmental Pollution 102, 1, 241–246
[29] Act on fertilizers and fertilization of 10 July 2007, Pol. J. Laws 2007, No 147, Item 1033.
[30] Staszewski Z., Biś B., 2012. Zeszyty Naukowe – Inżynieria lądowa i wodna w kształtowaniu środowiska, 4, 69–73.
[31] *Directive of UE Council (Nitrogen Directive)* 1991. 91/676/EEC.
[32] Schepers J.S., Raun W., 2008. Agron Monogr 49:101–156.
[33] Maćkowiak C., 1999. Materiały szkoleniowe 75/99. IUNG, Puławy.
[34] Cotta M.A., Whitehead T.R., Zeltwanger R.L., 2003. Environmental Microbiology, 5, 9, 737–745.
[35] De la Torre A.I., Jiménez J.A., Carballo M., Fernandez C., Roset J., Muñoz M.J., 2000: Chemosphere, 41, 10, 1629–1635.
[36] Girard M., Nikiema J., Brzezinski R., Buelna G., Heitz M., 2009. Canadian Journal of Civil Engineering, 36 12, 1946–1957.
[37] FulviaTambone F., Terruzzi L., Scaglia B., Adani F., 2015. Waste Management, 35, 55-61
[38] Pascual J.A., García C., Hernández T., 1999/ Bioresour. Technol. 68, 255–264.
[39] Węglarzy K., Bereza M., 2014. Prace Komisji Naukowych, Zeszyty nr 36 – 38, 64–66, PAN Oddział w Katowicach.
[40] Meijide A., Díez J.A., Sánchez- Martín L., López- Fernández S., Vallejo A., 2007. Agriculture, Ecosystems and Environment, 121, 383–394.
[41] Ledda C., Schievano A., Salati S., Adani F., 2013. Water Research, 47, 16, 6157–6166.
[42] Mondor, Martin., Masse, Lucie., Ippersiel, Denis., Lamarche, François., Masse, Daniel I. 2008. Bioresour. Technol. 99, 15:7363–7368.
[43] Du Preez J., Norddahl B., Christensen K., 2005. Desalination, 183, 1-3, 407–415.
[44] Konieczny K., Kwiecińska A., Gworek B., 2011. Separation and Purifi. Technol., 80, 3, 490–498.
[45] Fugere R., Mameri N., Gallot J.E., Comeaua Y., 2005. Journal of Membrane Science, 255, 1–2, 225–231.
[46] Buelna G., Dubé R., Turgeon N., 2008. Desalination, 231, 1–3, 297–304.
[47] Jorgensen K, Jensen LS. 2009. Bioresour Technol. 100:3088–3096.
[48] Møller H.B., Sommer S.G., Ahring B.K., 2002. Bioresour. Technol., 85, 189–196.
[49] Sørensen C.G., Jacobsen B.H., Sommer S.G., 2003. Biosystems Engineering, 86, 315–325.
[50] Ndegwa P.M., Zhu J., Luo A., 2002. Biosystems Engineering, 81, 1,127–133.
[51] Hjorth M., Lykkegaard Christensen M., Christensen P.V., 2008. Bioresource Technology, 99, 18, 8598–8604.
[52] Zhang R.H., Westerman P.W., 1997.Applied Engineering in Agriculture, 13, 5, 657–664.
[53] Burton, C.H., 2007. Livest. Sci. 112, 208–216.
[54] Fangueiro D., Lopes C., Surgy S., Vasconcelos E., 2012. Biosystems Engineering, 113, 2, 187–194.
[55] Pérez-Sangrador M.P., León-Cófreces M.C., Acítores-Benavente M., García-González M.C., 2012. Journal of Environ-mental Management, 93, 67–70.
[56] Chelme-Ayala P., Gamal El-Din M.G., Smith R., Code K.R., Leonard J. 2011. Journal of Hazardous Materials, 186 (2–3), 1632–1638.

[57] Hjorth M., Nielsen A.M., Nyord T., Hansen M.N., Nissen P., Sommer S.G., 2009. Agronomy for Sustainable Development, 29, 329–338.
[58] Møller H.B., Ahring B.K., Sommer S.G., 2004. Biomass Bioenergy, 26, 485–495.
[59] Maćkowiak C., 1994. Cz. IV. IUNG, Puławy.
[60] Marszałek M, Kowalski Z., Makara A., 2012. Czasopismo Techniczne Chemia 2-Ch, 17, 109, 125–134.
[61] R Development Core Team, 2010. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL http://www.R-project.org.
[62] Sørensen P., Eriksen, J., 2009. Ecosystems and Environment 131, 3–4, 240–246.
[63] Kowalski Z., Makara A. i in, 2013e: Sprawozdanie z badań, projekt badawczo-rozwojowy nr 14-0003- -10/2010, Zadanie 10, 11 i 12. Politechnika Krakowska (praca niepublikowana).

Kraków 28.05.2018…Agnieszka Makara……