

URSZULA DOMAŃSKA - ŻELAZNA

ADRES SŁUŻBOWY

Zakład Technologii Chemicznej i Elektrochemii
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
imienia Profesora Ignacego Mościckiego
ul. Rydygiera 8
01-793 Warszawa,
Phone: +48 517883150, 605213136
E-mail: urszula.domanska-zelazna@ichp.lukasiewicz.gov.pl

Prof. dr hab. inż. Urszula Domańska-Żelazna

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Moniki Żarskiej p.t. „Wpływ budowy wybranych estrów kwasów tłuszczowych na ciśnieniową i temperaturową zależność właściwości termodynamicznych”

Praca doktorska Pani mgr Moniki Żarskiej stanowi wycinek zakrojonych na szeroką skalę badań właściwości termodynamicznych prowadzonych pod kierunkiem prof. dr hab. Marzeny Dzidy.

Praca została przedstawiona w formie przewodnika zawierającego zbiór pięciu monotematycznych publikacji naukowych (w trzech doktorantka jest pierwszym autorem). Celem recenzowanej pracy było badanie ciśnieniowej i temperaturowej zależności właściwości termodynamicznych takich jak gęstość, izobaryczna pojemność cieplna, współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej, współczynnik ściśliwości izoentropowej, współczynnik ściśliwości izotermicznej oraz ciśnienie wewnętrzne wybranych estrów kwasów tłuszczowych różniących się długością łańcucha węglowego grupy alkilowej, pochodzącej od kwasu tłuszczowego oraz długością łańcucha węglowego grupy alkilowej, pochodzącej od alkoholu. Badano następujące estry: kaprylan metylu, kaprylan etylu, kaprynian metylu, kaprynian etylu, kaprynian butylu, laurynian metylu, laurynian etylu, laurynian butylu, mirystynian metylu, mirystynian etylu, mirystynian izopropylu, palmitynian izopropylu. Badano wpływ temperatury i ciśnienia na prędkość propagacji fali ultradźwiękowej odpowiednio w zakresie od 293 do 323 K oraz od 0,1 do 101 MPa. Badano temperaturowe zależności gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, lepkości oraz napięcia powierzchniowego dla 0,1 MPa. Do wyznaczenia zależności gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności cieplnej, współczynnika ściśliwości

izotermicznej, współczynnika ściśliwości izoentropowej oraz ciśnienia wewnętrznego od temperatury i ciśnienia zastosowano metodę akustyczną. Dla większości estrów powyższe właściwości nie były dotąd badane. Wykonano analizę wpływu budowy badanych estrów na temperaturową i ciśnieniową zależność ich właściwości termodynamicznych.

Wyznaczono temperaturę, w której przecinają się izobary gęstości pod ciśnieniem atmosferycznym dla: kaprylanu metylu, kaprynianu metylu i mirystynianu metylu, która wynosi 371,65 K; kaprylanu etylu, kaprynianu etylu i laurynianu etylu, która wynosi 345,96; kaprynianu butylu i laurynianu butylu, która wynosi 325,15 K; mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu, która wynosi 303,15 K. Stwierdzono, że gęstość estrów pochodzących od tego samego alkoholu jest niemal identyczna w punkcie przecięcia jej izobar i jest niezależna od masy molowej estrów. Potwierdzono, że ze wzrostem ciśnienia, punkt przecięcia izobar gęstości danego szeregu estrów przesuwają się w kierunku wyższych temperatur. Zauważono szereg zbieżnych właściwości dla różnych estrów w całym badanym zakresie temperatury i ciśnienia. Porównując charakterystykę gęstości i lepkości badanych estrów z olejem napędowym o niskiej zawartości siarki o nazwie ekodiesel ultra oraz biodieslem składającym się z estrów metylowych oleju rzepakowego (z normą EN 590) obowiązującą dla oleju napędowego oraz normą EN 14214 obowiązującą dla biodiesla, stwierdzono, że stanowią one nowe źródło pośrednie o lepszych właściwościach smarnych. Potwierdzono duży wpływ na właściwości biopaliw odgrywa skład, temperatura i ciśnienie.

We wprowadzeniu autorka opisuje zalety biopaliw, biodiesla ponieważ jest biodegradowalny, emituje mniej gazów cieplarnianych, a jego źródła są odnawialne i łatwo dostępne. Następnie opisuje historię i rozwój biopaliw i stosownych aktów prawnych.

W części drugiej pracy doktorantka opisuje badania fizykochemiczne i wpływ długości łańcucha alkoholu czy kwasu w estrze na właściwości estrów. Dla przykładu: ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce związku prędkość ultradźwięków rośnie; wprowadzenie w cząsteczce związku wiązania podwójnego obniża prędkość ultradźwięków. Lepkość badanych estrów rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowego pochodzącego od kwasu tłuszczowego, jak również od alkoholu. Lepkość estrów posiadających wiązania nienasycone jest niższa, niż estrów nasyconych i maleje ze wzrostem liczby wiązań nienasyconych. Na podstawie literatury stwierdzono że, temperatura topnienia estrów nasyconych rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowego, pochodzącego od kwasu tłuszczowego. Obecność wiązań nienasyconych znacznie obniża temperaturę topnienia estru. Opisano wcześniejsze badania przeprowadzone przez naukowców z Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego, które wykazały, że temperaturowo-ciśnieniowa zależność ciśnienia

wewnętrznego odzwierciedla typ oddziaływań oraz strukturę związków. Dla 1-alkanoli istotną cechą jest obecność punktu przecięcia izoterm ciśnienia wewnętrznego w obszarze wysokich ciśnień, gdzie współczynnik temperaturowy ciśnienia wewnętrznego $(\partial p_{int}/\partial T)_p$ alkoholi zmienia znak z ujemnego na dodatni. Zależność ta pojawiła się również w opisywanej pracy.

W dalszej części pracy (część 7) doktorantka opisuje jak badanie właściwości estrów kwasów tłuszczowych w warunkach wysokich ciśnień ważne jest do ich wykorzystania w charakterze biododatków do oleju napędowego. Z wcześniejszych prac prowadzonych przez promotora wynikało, że dodatek biodiesla do oleju napędowego wpływa na zmianę izotropowego modułu sprężystości, podobnie jak zwiększenie temperatury. Obszerne badania w tym temacie prowadzono równoległe w kilku laboratoriach i publikacje ukazywały się w przybliżeniu w tym samym czasie. Dla przykładu - grupa Daridona podała wyniki dla kaprynianu metylu, kaprynianu etylu, mirystynianu metylu i mirystynianu etylu. Właściwości akustyczne i termodynamiczne kaprynianu metylu [lit. 47], mirystynianu metylu [lit. 48], palmitynianu metylu [lit.48], a także kaprynianu etylu [lit. 47] i mirystynianu etylu [48] zostały opublikowane przez Ndiaye i współpracowników, w tym prędkość ultradźwięków w zakresie temperatury od 283,15 do 403,15 K i w zakresie ciśnienia do 210 MPa oraz gęstość w zakresie temperatury od 293,15 do 393,15 K i ciśnienia do 100 MPa. Habrioux i współpracownicy zbadali gęstość, prędkość ultradźwięków i lepkość laurynianu metylu i laurynianu etylu w zakresie temperatury od 293,15 do 353,15 K i w zakresie ciśnienia od 0,1 do 200 MPa [lit. 49], lepkość mirystynianu metylu i mirystynianu etylu w zakresie temperatury od 293,15 do 353,15 K i ciśnienia do 100 MPa [lit. 50] oraz lepkość kaprynianu metylu i kaprynianu etylu w zakresie temperatury od 293,15 do 353,15 K i ciśnienia do 200 MPa [lit. 51]. Tak więc dużo danych eksperymentalnych można już było znaleźć w literaturze. Jednak temperaturowa i ciśnieniowa zależność gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności cieplnej, współczynnika ściśliwości izotermicznej oraz współczynnika ściśliwości izoentropowej dla kaprylanu metylu, kaprylanu etylu, kaprynianu butylu, laurynianu butylu, mirystynianu izopropylu była zbadana po raz pierwszy w przedstawionej mi pracy doktorskiej.

W części 8 autorka opisuje jak duży wpływ ma budowa estrów na właściwości paliwa. Grupy alkilowe w cząsteczce estru, pochodzące zarówno od kwasu tłuszczowego jak i od alkoholu, mają znaczny wpływ na liczbę cetanową w odniesieniu do spalania i emisji spalin, zdolność płynięcia w niskich temperaturach, stabilność oksydacyjną, lepkość i smarowność. Doktorantka wskazuje na fakt, że liczba cetanowa, ciepło spalania, temperatura topnienia i

lepkość czystych związków tłuszczowych najczęściej rosną ze wzrostem długości łańcucha węglowego i maleją ze wzrostem liczby wiązań podwójnych w cząsteczce. Autorka przedstawia krótki przegląd literatury w tym temacie.

W części 9 autorka podsumowuje cel pracy, rodzaj wybranych związków i przedmiot badań-zależność temperaturową i ciśnieniową gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, współczynnika ściśliwości izoentropowej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, izobarycznej rozszerzalności cieplnej oraz ciśnienia wewnętrznego. Badane estry dobrano również pod kątem ich znaczenia, jako biododatków do paliw, czyli dobrano estry nasyconych kwasów tłuszczowych, gdyż charakteryzują się wyższą liczbą cetanową oraz lepszą stabilnością oksydacyjną w porównaniu do kwasów nienasyconych. Przedstawiono 12 badanych związków, właściwości badane i w jakich zakresach wykonano badania. Na podstawie uzyskanych danych obliczono wielkości fizykochemiczne. Wyznaczono gęstość, izobaryczną pojemność cieplną, lepkość dynamiczną, napięcie powierzchniowe, współczynnik ściśliwości izoentropowej, współczynnik ściśliwości izotermicznej, współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej oraz ciśnienie wewnętrzne w zakresie temperatury i ciśnienia odpowiadającemu zakresowi pomiarowemu prędkości propagacji fali ultradźwiękowej.

W kolejnej części pracy (10) doktorantka opisuje ze szczegółami zastosowaną aparaturę pomiarową, stosowaną do badań wyżej wymienionych wielkości, zakresy badań, dokładności, wzory do obliczeń.

W części 11 zaprezentowane zostały wyniki badań zawarte w poszczególnych publikacjach.

Praca obejmuje po streszczeniu w języku polskim i angielskim wykaz publikacji, uwzględnionych w pracy doktorskiej (5) oraz pozostałych publikacji autorki (12). Do pracy doktorskiej zaliczono:

[1] **M. Żarska**, M. Zorębski, M. Dzida, *Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics*, Fluid Phase Equilibria 576, **2024**, 113937.

[2] **M. Żarska**, M. Zorębski, M. Dzida, *High pressure thermophysical characteristics of butyl caprate and butyl laurate as fully biorenewable components of biodiesel fuel*, Fuel 323, **2022**, 124274.

[3] **M. Żarska**, K. Bartoszek, M. Dzida, *High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil*, Fuel 125, **2014**, 144-151.

[4] M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, **M. Żarska**, P. Góralski, „*High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems*”, Fuel 111, **2013**, 165-171.

[5] M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, **M. Żarska**, P. Góralski, *High-pressure physicochemical properties of ethyl caprylate and ethyl caprate*, Journal of Chemical & Engineering Data 58 (7), **2013**, 1955-1962.

Wyniki badań we wszystkich publikacjach przedstawiono na wykresach (zaczepniętych z publikacji) i w formie najważniejszych wniosków.

W pracy [1] wykazano, że dla danej temperatury różnice między gęstościami badanych estrów izopropylowych rosną ze wzrostem ciśnienia oraz że różnice współczynnika ściśliwości izoentropowej mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu można zrekompensować przez wzrost temperatury o 5 K w badanym zakresie ciśnienia. Stwierdzono również, że mirystynian izopropylu i palmitynian izopropylu można uznać za obiecujące biododatki do oleju napędowego.

W pracy [2] przedstawiono wyniki badań estrów butylowych. Uzyskane wyniki porównano z danymi przedstawionymi wcześniej dla oleju napędowego, biodiesla, a także z właściwościami czystych estrów metylowych i etylowych. Znaleziono punkt przecięcia izobar gęstości kaprynianu butylu i laurynianu butylu dla ciśnienia atmosferycznego w temperaturze 325,15 K. Zaobserwowano, że ze wzrostem ciśnienia od 0,1 MPa do 40 MPa punkt przecięcia izobar gęstości kaprynianu butylu i laurynianu butylu przesuwa się z temperatury 325,15 K do 376,55 K. Porównano właściwości termofizycznych kaprynianu butylu i laurynianu butylu z właściwościami oleju napędowego, biodiesla składającego się z estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego oraz czystych estrów metylowych i etylowych i wykazano, że można je uznać za obiecujące dodatki do paliw.

W pracy [3] przedstawiono wyniki badań dla czterech estrów metylowych będących składnikami biodiesla, uzyskiwanego z oleju kokosowego lub oleju babassu, tj. kaprylan metylu, kaprynian metylu, laurynian metylu i mirystynian metylu. W tej pracy, w badanym zakresie temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym punkt przecięcia izobar gęstości dla estrów metylowych nie został zaobserwowany. Ekstrapolacja danych do wyższych temperatur pozwoliła na znalezienie punktu przecięcia izobar gęstości kaprylanu metylu, kaprynianu metylu i mirystynianu metylu w temperaturze 371,65 K, podczas gdy gęstość laurynianu metylu jest przesunięta o ok. $0,15 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ w tej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym.

Stwierdzono, że efekt ten prawdopodobnie występuje również dla wyższych ciśnień, jednak w znacznie wyższych temperaturach.

W pracy [4] zbadano dwa estry etylowe będące składnikami biodiesla uzyskiwanego z oleju kokosowego lub oleju babassu, tj. laurynian etylu i mirystynian etylu. Badano prędkość ultradźwięków w funkcji temperatury i ciśnienia od 0,1 do 101 MPa oraz gęstość pod ciśnieniem atmosferycznym w szerokim zakresie temperatury, jak również izobaryczną pojemność cieplną pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatury od 286 do 341 K. Obliczono ciśnieniową i temperaturową zależność gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, współczynnika ściśliwości izoentropowej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej oraz ciśnienia wewnętrznego. Wykazano, że izotermy gęstości laurynianu etylu i mirystynianu etylu przecinają się w badanym zakresie temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym.

W pracy [5] zbadano dwa estry etylowe, będące składnikami biodiesla uzyskiwanego z oleju kokosowego lub oleju babassu, tj. kaprylan etylu i kaprynian etylu. Uzyskane wyniki porównano z wcześniej badanymi związkami i udowodniono, że w niższych temperaturach gęstość estrów etylowych maleje następująco kaprylan etylu > kaprynian etylu > laurynian etylu > mirystynianu etylu, natomiast powyżej temperatury przecięcia izobar zależność jest odwrotna. Znalaziono punkt przecięcia izobar gęstości kaprylanu etylu, kaprynianu etylu i laurynianu etylu dla ciśnienia atmosferycznego w temperaturze 345,96 K, podczas gdy gęstość mirystynianu etylu jest przesunięta o ok. $0,14 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ w tej temperaturze. Wykazano również, że dla danej temperatury, różnice między gęstościami badanych estrów etylowych rosną ze wzrostem ciśnienia.

W podsumowaniu doktorantka stwierdza pewne nowe zależności, które nie potwierdzają dawniej opublikowane. Badania własne estrów butylowych wykazały nieregularną zależność prędkości ultradźwięków, gęstości oraz ściśliwości izoentropowej od liczby atomów węgla w podstawniku, pochodzącym od alkoholu w cząsteczkach laurynianów i kaprynianów pod ciśnieniem 0,1 MPa oraz 100 MPa (po włączeniu również badań nad gęstościami laurynianu propylu i kaprynianu propylu w temperaturze 298,15 K, pod ciśnieniem 0,1 MPa). Również gęstość estrów metylowych, etylowych, izopropylowych i butylowych maleje z temperaturą w ten sposób, że można zaobserwować punkt, w którym izobary gęstości przecinają się. Autorka wykazała kilkustopniowe różnice dla poszczególnych estrów w temperaturach przecięcia w stosunku do literaturowych wartości. Poniżej temperatury przecięcia izobar, gęstość estrów pochodzących od tego samego alkoholu maleje w miarę wzrostu masy cząsteczkowej estru, a zatem ze wzrostem długości łańcucha węglowego

pochodzącego od kwasu tłuszczowego, natomiast powyżej temperatury przecięcia izobar, gęstość estrów rośnie ze wzrostem masy cząsteczkowej estru. Po raz pierwszy w badanym zakresie temperatury i ciśnienia wyznaczono punkt przecięcia izobar gęstości mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu pod ciśnieniem 10 MPa w temperaturze 313,15 K.

Seria wykonanych badań pozwoliła na stwierdzenie, że z punktu widzenia temperaturowej zależności współczynnika ściśliwości izoentropowej wpływ grupy $-CH_2-$ pochodzącej od kwasu tłuszczowego nie jest taki sam jak grupy $-CH_2-$ pochodzącej od alkoholu. Pokazano w formie Tabeli zestawienie ilustrujące, jaka różnica temperatury pod ciśnieniem 20 MPa rekompensuje różnice ściśliwości pary estrów różniących się dwoma atomami węgla w cząsteczce. Są to wielkości w granicach 2,4 do 10 K.

Dodatkowo wykonano w tej pracy pomiary ciśnienia wewnętrznego w badanych estrach. W badanym przedziale ciśnienia, ciśnienie wewnętrzne analizowanych estrów a także dla porównania *n*-alkanów oraz α,ω -dibromoalkanów przedstawiono na wykresach. Ciśnienie wewnętrzne maleje ze wzrostem temperatury. Zauważono między innymi, że zależność ciśnieniowa ciśnienia wewnętrznego estrów i *n*-alkanów charakteryzuje maksimum, które ze wzrostem temperatury przesunęło się w kierunku wyższych ciśnień. Dodatkowo, ze wzrostem ciśnienia izotermy ciśnienia wewnętrznego estrów, *n*-alkanów, α,ω -dibromoalkanów zbliżają się do siebie, co sugeruje ich przecięcie pod ciśnieniem wyższym od badanego w tej pracy.

W wyniku przeprowadzonych badań wykonano analizę możliwości ich zastosowań. Proponuje się jako zamienniki estrów metylowych i etylowych kwasów tłuszczowych, w kontekście ich wykorzystania, jako biododatki do paliw, estry izopropylowe, które mają niższą temperaturę topnienia, niż ich metylowe i etylowe a więc charakteryzują się lepszymi właściwościami w niższych temperaturach, jak również w wyższych ciśnieniach. Z kolei estry butylowe stanowią propozycję biododatków otrzymywanych z komponentów biodegradowalnych, pochodzących ze źródeł odnawialnych, takich jak oleje roślinne oraz biobutanol. Wykazano, że gęstość badanych estrów metylowych, etylowych, izopropylowych i butylowych jest niższa niż gęstość biodiesla. Natomiast gęstość oleju napędowego o niskiej zawartości siarki $< 10 \text{ mg kg}^{-1}$, o nazwie ekodiesel ultra jest znacznie niższa niż gęstość biodiesla i badanych estrów, w całym, badanym zakresie temperatury i ciśnienia. Najwyższą wartość współczynnika ściśliwości izoentropowej posiada kaprylan etylu. Wszystkie badane estry metylowe, etylowe, izopropylowe i butylowe charakteryzują się zbliżoną wartością współczynnika ściśliwości izoentropowej do oleju napędowego ekodiesel ultra i wyższą ściśliwością niż biodiesel, składający się z estrów metylowych. Spośród badanych estrów palmitynian izopropylu charakteryzował się najwyższą

lepkością, wykraczającą poza normy stosowane dla oleju napędowego i biodiesla. Wysoką lepkość wykazuje również mirystynian izopropylu (w granicach normy EN 590). Autorka stwierdza, że wyższa lepkość wpływa na poprawę właściwości smarnych, zatem estry o wyższej lepkości można stosować jako dodatki do paliw. Podobnie jak lepkość paliwa, napięcie powierzchniowe bezpośrednio wpływa na pracę układów dostarczania paliwa pod wysokim ciśnieniem, wtrysk paliwa i jego rozpylanie w komorze spalania w silniku wysokoprężnym. Napięcie powierzchniowe kaprynianu butylu i laurynianu butylu jest zbliżone do estrów metylowych, otrzymanych z oleju kokosowego, które charakteryzują się najniższymi wartościami napięcia powierzchniowego wśród estrów metylowych otrzymanych z orzechów ziemnych, soi, rzepaku, palmy, karanji, palmoleiny i rzepaku. Niższe napięcie powierzchniowe paliwa ułatwia tworzenie się małych kropelek i zapewnia lepsze rozpylanie paliwa w komorze spalania w silniku wysokoprężnym.

Podsumowanie, zawierające wnioski wyżej opisane oraz literaturę (85 pozycji) przedstawia wnioski oparte na bardzo starannych rysunkach zarówno z pracy doktorskiej, opublikowanych prac jak i opisujących zbadane układy. Dla przypomnienia, badano wysokociśnieniową charakterystykę właściwości akustycznych oraz termodynamicznych kaprylanu metylu, laurynianu metylu, kaprylanu etylu, laurynianu etylu, kaprynianu butylu, laurynianu butylu oraz mirystynianu izopropylu.

Praca zawiera 101 stron z dokładnymi opisami poszczególnych procedur oraz publikacje stanowiące trzon pracy doktorskiej. Każde opracowanie w opisie kończą zwięzłe, wyważone konkluzje i wnioski.

Praca jest obszerna i zawiera wszystkie, konieczne elementy: wdrożenie do badań skomplikowanej różnego typu aparatury, wyniki badań eksperymentalnych, obliczenia teoretyczne oraz dyskusję wyników. Podziwiam staranność badań i dyskusję możliwości zastosowań technologicznych, czyli porównania z istniejącymi paliwami.

Uwagi do pracy:

1. Proszę podkreślić na obronie, które z badanych estrów wskazały na możliwość konkretnych zastosowań i możliwości opatentowania.

W opisie pracy pojawiły się nieistotne drobne błędy literowe, dla przykładu: str. 73, linia 8, prędkości; str. 74, linia 4 od dołu, gęstość ze rośnie ze..itd.

Podsumowując należy stwierdzić, że praca zawiera nowe, oryginalne wyniki eksperymentalne. Praca jest uporządkowaniem stanu wiedzy w tej dziedzinie i tej grupie związków i stanowi istotny postęp w metodyce badań i opisie poruszanych zjawisk. Dorobek naukowy doktorantki jest poważny (5 publikacji w pracy i 12 innych).

W tym stanie rzeczy nie mam wątpliwości, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest pracą bardzo ambitną i stwierdzam, że w pełni odpowiada warunkom określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz. U. 2020 poz. 85 z późn. zm). Rozprawa doktorska może zostać dopuszczona do obrony.

Niniejszym oświadczam, że nie istniały żadne przeszkody natury technicznej i prawnej, uniemożliwiające wykonanie niniejszej Opinii, jak również wątpliwości co do bezstronności (okoliczności określone w art. 24 ustawy z dnia 14 czerwca 1960 r., Kodeks postępowania administracyjnego (Dz. U. z 2020 poz.256 z późn. zm)).



Warszawa, dn.12.11.2024