

dr inż. **Stefan WILCZKOWSKI¹**

Przyjęty/Accepted/Принят: 11.10.2013;
Zrecenzowany/Reviewed/Рецензирована: 29.05.2014;
Opublikowany/Published/Опубликована: 30.06.2014;

GASZENIE PROCESÓW SPALANIA KATALIZATORA METALOORGANICZNEGO PRZY UŻYCIU ZIEMI OKRZEMKOWEJ – DIATOMITU

Extinguishing Fires Of Organometallic Catalysts With Diatomaceous Earth – Diatomite

Тушение процессов горения металлоорганического катализатора с использованием инфузорной земли – диатомита

Abstrakt

Cel: Celem przeprowadzonych badań było znalezienie odpowiedniego środka gaśniczego i opracowanie skutecznego sposobu gaszenia łatwo zapalającego się i trudnego do ugaszenia, palącego się katalizatora metaloorganicznego. Problem powstał na jednej z wyższych uczelni warszawskich gdzie opracowano ten, konkretny katalizator. Bez opisanego sposobu gaszenia, opracowany katalizator nie mógł zostać dopuszczony do produkcji przemysłowej i do stosowania. Tradycyjnie środki gaśnicze nie były skuteczne i dlatego uczelnia zwróciła się o rozwiązanie problemu do stosownej jednostki naukowo-badawczej. W artykule opisano sposób przeprowadzonego eksperymentu badawczego i efekt końcowy w postaci skutecznego sposobu gaszenia.

Metody: Badania testowe przeprowadzono gasząc dostarczony przez uczelnię katalizator. Gaszono takimi środkami gaśniczymi jak: proszki gaśnicze typu „ABC” „BC, „M” i dwutlenek węgla. Zastosowano też do gaszenia materiały niekonwencjonalne takie jak piasek czy ziemię okrzemkową. Z powodów oczywistych nie stosowano pian gaśniczych i wody, gdyż woda powoduje gwałtowny samozapłon katalizatora. Dla celów poznawczych zastosowano halony.

Wyniki badań: W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że tradycyjne środki gaśnicze nie gaszą przedmiotowego katalizatora. Dwutlenek węgla tłumi płomień, jednak nie gasi testowego pożaru. Piasek nie gasi a palący się katalizator wypala do końca. Proszki gaśnicze i halony wzmagają płomienie.

Wnioski: Skutecznym środkiem gaśniczym okazał się diatomit, który wchłaniał palący się katalizator i trwale gasił testowy pożar. Inne środki gaśnicze nie likwidowały pożarów tego typu cieczy palnych. Jest to zarazem kolejny opisany sposób gaszenia pożarów po: inhibicji [1], schładzaniu strefy opalania i materiałów palących się, rozcieńczanie strefy spalania, gaszenia gazami obojętnymi, parą wodną, izolowania np. pianą gaśniczą materiałów palnych od strefy spalania [2] i gaszenia przy pomocy fal akustycznych o określonych parametrach technicznych [3], [4], [5].

Słowa kluczowe: wygaszanie płomieni, hamowanie procesów spalania, inhibicja, materiały porowate, diatomit

Typ artykułu: doniesienie wstępne

Abstract

Purpose: The purpose of the research was to find an appropriate extinguishing agent and develop an effective method of extinguishing the easily flammable and difficult to extinguish burning organometallic catalyst. The issue arose at the one of the Warsaw universities where the catalyst in question was developed. Without the description of extinguishing method, the developed catalyst could not be approved for industrial production and use. Traditional extinguishing techniques were not effective, thus the problem was referred to

¹ Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej im. Józefa Tuliszkowskiego, Państwowy Instytut Badawczy, ul. Nadwiślańska 213, 05-420 Józefów k. Otwocka, Polska / Scientific and Research Centre for Fire Protection – National Research Institute, Poland; swilczkowski@cnbop.pl

the appropriate scientific and research institute with the request to solve it and identify an effective method of quenching the fire. The author described the methods applied in the research experiment and their net result – an effective extinguishing technique.

Methods: Testing experiments were carried out by the way of extinguishing provided by the university catalyst. The following agents were used to the attempts to extinguish fires: fire extinguishing powders – “ABC”, “BC”, “M” and carbon dioxide. In the course of the experiment unconventional extinguishing materials such as sand and diatomite were also applied. For obvious reasons, firefighting foams and water streams were not used, since water causes spontaneous self-ignition of the catalyst. The experiment also investigated the use of halon gases for cognitive purposes.

Results: In the course of the conducted research it was established that traditional extinguishing agents do not suppress the fire of the catalyst in question. Carbon dioxide smothers the flame but does not extinguish the test fire completely. The sand does not extinguish and the burning catalyst burns out, while dry powder and halon gases only strengthen the flames.

Conclusions: It was found that diatomite is an effective extinguishing agent. It absorbed the burning catalyst and permanently put out the test fire. Other extinguishing agents did not suppress the fires of this type of flammable liquids. This is another way to extinguish fires, other than inhibition, cooling the scorch zone and burning materials, dilution of the combustion zone, extinguishing with an inert gas, water vapour, isolation of flammable materials from the combustion zone with for example foam and extinguishing with the help of acoustic waves having specific technical parameters.

Keywords: extinguishing of flames, suppression of combustion processes, inhibition, porous materials.

Type of article: short scientific report

Аннотация

Цель: Целью проведенных исследований был: поиск подходящего огнетушащего средства и разработка эффективного метода тушения легковоспламеняющегося и сложного для тушения горящего металлоорганического катализатора. Проблема возникла в одном из Варшавских высших учебных заведений, где был разработан этот конкретный катализатор. Без описанного метода тушения разработанный катализатор не мог быть допущен для промышленного производства и пользования. Традиционные гасящие средства не были эффективны и поэтому, чтобы решить проблему, представители вуза обратились в соответствующий научно-исследовательский институт. В статье описан метод проведенного исследовательского эксперимента и окончательный результат, как эффективный способ пожаротушения.

Методы: Тестовые исследования заключались в тушении катализатора предоставленного институтом. Гасили такими огнетушительными средствами как: порошок „ABC”, „BC”, „M” и диоксид углерода. Для целей тушения применялись также нетрадиционные материалы такие как песок или диатомит. Огнетушительная пена и вода по очевидным причинам не применялись, потому что вода вызывает сильное самовоспламенение катализатора. Для познавательных целей применялись галлоны.

Результаты исследований: Вследствие проведенных исследований было подтверждено, что традиционные гасящие средства не тушат данного катализатора. Диоксид углерода подавляет пламя, тем не менее не гасит тестового пожара. Песок не тушит, а горящий катализатор сжигается до конца. Гасящие порошки и галлоны увеличивали пламя.

Выводы: Эффективным гасящим средством оказался диатомит, который поглощает горящий катализатор и эффективно тушит тестовый пожар. Другие гасящие средства не ликвидировали пожаров такого рода легковоспламеняющихся жидкостей. Это одновременно есть следующий описанный способ тушения пожаров после: ингибиции, охлаждения зоны горения и горящих материалов, рассеивания очага возгорания, тушения инертными газами, водяной парой, например изоляции сгораемых материалов гасящей пеной от зоны горения и тушения при помощи акустических волн определенных технических параметров.

Ключевые слова: тушение пламени, ингибирование процессов горения, ингибиция, пористые материалы, диатомит

Вид статьи: предварительный отчет

1. Wprowadzenie

Poszukiwanie nowych sposobów gaszenia pożarów i wdrażanie do praktyki pożarniczej bardziej skutecznych metod jest dla współczesnego świata koniecznością. Straty materialne powstałe w wyniku zaistniałych pożarów, zwłaszcza w nowoczesnych wysoko uprzemysłowionych państwach, są ogromne i wciąż mają tendencję wzrostową.

Na porządku dziennym występują realne zagrożenia pożarowe. Pożary wybuchają zarówno z przyczyn naturalnych, technicznych, jak i w wyniku nieodpowiedzialnych działań człowieka.

Rozwój przemysłu, nowe procesy produkcji wykorzystujące palne i drogie materiały, takie jak ropa naftowa lub gaz płynny, magazynowane lub przesyłane w du-

żych ilościach na znaczne odległości, mogą być przyczyną kolejnych pożarów oraz ogromnych strat. Przykładem takich substancji mogą być opracowywane i wdrażane do produkcji przemysłowej nowe katalizatory chemiczne, w tym bardzo agresywnie działające związki metaloorganiczne. Związki te znajdują szerokie zastosowanie przy syntezach wielu polimerów organicznych do produkcji włókien syntetycznych, mas plastycznych i innych.

Poszukiwanie doskonalszych technik i sposobów gaszenia pożarów jest wciąż aktualną i możliwą do realizacji potrzebą. Wynikami tych poszukiwań są na przykład metody gaśnicze wykorzystujące wodę.

Pierwotnie wodę gaśniczą podawano w postaci strumieni zwartych, lecz w miarę analizowania i poznawa-

nia mechanizmu gaszenia, zwłaszcza w zakresie fizyki i bilansów cieplnych, strumienie zwarte zastępowano strumieniami rozproszonymi [6].

W tej tendencji do zmniejszania średnic kropeł wody doprowadzono dyspersję do wymiarów mikronowych (10-100µm), a w niektórych przypadkach stosuje się nawet strumienie mgły wodnej. W badaniach przy użyciu kamer termowizyjnych stwierdzono, że schłodzenie strefy spalania jest wówczas najbardziej efektywne i, co najważniejsze, najbardziej skuteczne.

Proces poszukiwań lepszych, radykalniejszych sposobów gaszenia wciąż trwa. Na wydziale technologii chemicznej wyższej uczelni warszawskiej opracowano technologię produkcji katalizatora do produkcji specyficznych polimerów. Katalizator [7] ten mógł być bezpiecznie przechowywany i transportowany tylko w szczelnie zamkniętych pojemnikach o ściankach odpornych na jego działanie, np. w szklanych. Każde rozszczelnienie naczynia wywoływało jego natychmiastowe samozapalenie, spowodowane wilgotnością powietrza. Warunkiem wydania zezwolenia na uruchomienie produkcji katalizatora w skali przemysłowej było wskazanie przez autorytatywną instytucję badawczą sposobu jego gaszenia. W związku z zaistniałą sytuacją skierowano sprawę do Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Ochrony Przeciwpożarowej prośbę o rozwiązanie problemu i wskazanie sposobu gaszenia.

Zgodnie z ustawą z dnia 24 sierpnia 1991 roku [8] Państwowa Straż Pożarna jest odpowiedzialna za bezpieczeństwo Państwa w zakresie ochrony przeciwpożarowej, a więc i za inicjowanie stosownych badań. Instytucją badawczą predysponowaną do rozwiązywania tego typu problemów naukowo-badawczych i technicznych jest Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej im. Józefa Tuliszkowskiego Państwowy Instytut Badawczy w Józefowie. Dlatego też do Instytutu w Józefowie skierowano sprawę i podjęto stosowne badania.

Przedmiotem artykułu jest opis poszukiwań i osiągnięty wynik w postaci rozwiązania kompleksowego sposobu gaszenia, znalezienia stosownego środka gaśniczego i sposobu przechowywania samozapalających się katalizatorów.

2. Katalizatory metaloorganiczne

Katalizatory metaloorganiczne [9] należą do organicznych związków chemicznych zawierających przynajmniej jedno wiązanie kowalencyjne pomiędzy atomem węgla grupy organicznej a atomem metalu. Do pierwiastków, takich jak magnez, tworzących związki metaloorganiczne można zaliczyć, obok typowych metali, także półmetale i niemetalę o niskiej elektroujemności np. arsen, bor czy krzem. „Związki metaloorganiczne składają się z centrum metalicznego, którym może być jeden, bądź kilka atomów metalu oraz z otaczających to centrum ligandów, którymi mogą być pojedyncze atomy niemetalu oraz rozmaite grupy organiczne i nieorganiczne. Związki metaloorganiczne są wykorzystywane jako efektywne katalizatory w wielu reakcjach organicznych – ich szcze-

gólna geometria i struktura elektronowa umożliwia m.in. syntezę związków o pożądanej konfiguracji stereochemicznej i jest podstawą syntezy asymetrycznej” [10].

Katalizatory metaloorganiczne reagują z wieloma substancjami i z każdą postacią wody zarówno niezwiązanej chemicznie, jak i związanej. Nawet śladowe ilości wody w powietrzu w zetknięciu z katalizatorem powodują jego natychmiastowe samozapalenie i gwałtowne spalanie. Impulsem do samozapalenia się katalizatora może być także tlen z powietrza i kwasy. Pożar takich katalizatorów nie daje się ugasić znanymi, stosowanymi środkami gaśniczymi i tradycyjnymi metodami gaszenia.

3. Poszukiwanie sposobu gaszenia i bezpiecznego przechowywania katalizatora metaloorganicznego

3.1. Przebieg badań

Porównawcze próby gaszenia katalizatora glinoorganicznego przeprowadzono w Centrum Naukowo-Badawczym Ochrony Przeciwpożarowej w Józefowie k. Otwoczek. Próby przeprowadzono w LEPIRZE. LEPIR to poligonowe stanowisko badawcze przeznaczone do przeprowadzania testów ogniowych. LEPIR to obiekt budowlany niezadaszony o podłożu betonowym, o powierzchni 5 m x 5 m, otoczony ściankami o wysokości 4 m, chroniącymi od podmuchów wiatru. Temperatura powietrza w dniach prób wynosiła od 19 do 23 stopni C.

3.2. Przyrządy

1. Taca wykonana z blachy stalowej o wymiarach 300 mm x 300 mm, o wysokości ścianek bocznych 70 mm i grubości ścianek 1 mm. Wanna była ustawiona na podłożu betonowym.
2. Stoper,
3. Waga uchylna,
4. Gaśnice przenośne: GS-2X, GP-6X, GH-6, łopata

3.3. Środki gaśnicze

1. Gazy gaśnicze: dwutlenek węgla
2. Proszki gaśnicze: węglanowy „BC”, fosforowy „ABC”, chlorowy „D”
3. Piasek
4. Ziemia okrzemkowa – diatomit [11]

3.4. Materiał palny

Katalizator metaloorganiczny, m.in. związek kompleksowy składający się z trójetyloglinu $Al(C_2H_5)_3$ i czterochlorku tytanu $TiCl_4$. Katalizatory tego typu mają właściwości samozapalające i parzące.

Katalizator dostarczono w szklanych butelkach z doszlifowanymi korkami o pojemności 1000 ml.

4. Wyniki badań

Tabela 1.

Wyniki badań

Nr prób	Środek gaśniczy	Sposób gaszenia	Przebieg spalania / gaszenia	Wynik gaszenia
1, 2, 3	Katalizator metaloorganiczny	niegaszony	Samoistne, gwałtowne spalanie katalizatora	nie gaszono, spalanie do końca
4, 5, 6	dwutlenek węgla	gaśnica śniegowa GS-2X	Po podaniu CO ₂ płomień gasł, gdy CO ₂ ulotniło się, następowało gwałtowne samozapalenie	nie ugaszono 3x
7, 8, 9	proszek gaśniczy węglanowy „BC”	gaśnica proszkowa GP-6X	Strumień proszku nie gasił płomieni	nie ugaszono 3x
10, 11, 12	proszek gaśniczy fosforanowy „ABC”	gaśnica proszkowa GP-6X	Strumień proszku nie gasił płomieni	nie ugaszono 3x
13, 14, 15	proszek gaśniczy chlorkowy „D”	gaśnica proszkowa GP-6X	Warstwa proszku nie gasiła płomieni	nie ugaszono 3x
16, 17, 18	halon 1211 halon 1301 halon 2402	gaśnica GH-6 gaśnica GH-6 gaśnica GH-6	Po podaniu halonu płomień gwałtownie wzrastał się, w postaci kłębow brunatnego dymu	nie ugaszono nie ugaszono nie ugaszono
19	Piasek	łopatką	Płomień przedostawał się przez piasek, nie było efektu gaszenia	nie ugasił
20, 21, 22	Diatomit diatomit diatomit	podawano łopatką na płonący katalizator	Natychmiastowe gaszenie płomieni	ugaszono ugaszono ugaszono
23, 24, 25	Diatomit diatomit diatomit	wlewano płonący katalizator do wanny wypełnionej diatomitem	Natychmiastowe gaszenie płomieni	ugaszono ugaszono ugaszono

Table 1.

Tests results

No of attempts	Extinguishing agent	Extinguishing method	Fire behaviour / quenching process	Result
1, 2, 3	Organometallic catalyst	None	Spontaneous, violent combustion of the catalyst	Not extinguished, burning to the end
4, 5, 6	Carbon dioxide	CO ₂ extinguisher GS-2X	After adding CO ₂ the flame was quenched, when CO ₂ dissipated, there was a rapid, spontaneous combustion	Not extinguished 3x
7, 8, 9	Powder: Carbonate „BC”	Dry chemical extinguisher GP-6X	The stream of powder did not quench the flames	Not extinguished 3x
10, 11, 12	Powder: Phosphate „ABC”	Dry chemical extinguisher GP-6X	The stream of powder did not quench the flames	Not extinguished 3x
13, 14, 15	Powder: Chloride „D”	Dry chemical extinguisher GP-6X	The layer of powder did not quench the flames	Not extinguished 3x
16, 17, 18	Halon 1211 Halon 1301 Halon 2402	Extinguisher GH-6 Extinguisher GH-6 Extinguisher GH-6	After administration of halon intensity of the flames increased rapidly (a cloud of brown smoke)	Not extinguished Not extinguished Not extinguished
19	Sand	A shovel was used to put sand onto the catalyst	Flame penetrated the sand, there was no effect of quenching	Not extinguished
20, 21, 22	Diatomite Diatomite Diatomite	A shovel was used to put diatomite	Instantaneous quenching of flames	Extinguished Extinguished Extinguished
23, 24, 25	Diatomite Diatomite Diatomite	The burning catalyst was poured into a tub filled with diatomite	Instantaneous quenching of flames	Extinguished Extinguished Extinguished

5. Omówienie wyników badań testowych

Powszechnie stosowane środki gaśnicze i sposoby gaszenia, w przypadku gaszenia testowych pożarów katalizatora metaloorganicznego nie powodowały pozytywnych skutków. Testowe pożary katalizatora metaloorganicznego nie dały się ugasić. Wyjątek stanowił dwutlenek węgla, który umożliwił wygaszenie płomieni, ale tylko na krótko, do momentu, gdy strumień CO₂ znajdował się nad powierzchnią katalizatora. Gdy CO₂ utleniał się, katalizator ponownie samoczynnie zapalał się. W ramach poszu-

kiwań sposobów gaszenia zastosowano też, mimo wycofania ich z użycia, balony gaśnicze. Halony zastosowano w celach rozpoznawczych.

W czasie prób zastosowano dwufluorobromometan (halon 1211), trójfluorobromometan (halon 1301) i czterofluorodwubromoetan (halon 2402). Halony te również nie ugasiły płonących testów. Strumienie halonów nie tylko nie wygasiły płomieni katalizatora, ale jeszcze je wzmacniały. Przyspieszały proces spalania i przebiegające w strefie spalania reakcje oksydo-redukcyjne. Wydzie-

lił się gęsty dym o brunatnoczarnym zabarwieniu, a płomień nad wanną testową wyraźnie się rozprzestrzenił. Żadna próba katalizatora nie została ugaszona halonami i spalała się do końca.

W kolejności przystąpiono do gaszenia testowych pożarów przy pomocy proszków gaśniczych. Zastosowano proszki węglanowe (BC), fosforanowe (ABC) i chlorkowe (D). Żaden z ww. typów proszków gaśniczych nie był w stanie ugasić próbek płonącego katalizatora. Przeprowadzono też próbę gaszenia przy pomocy piasku, ale płomień przedostawał się na zewnątrz. Pozytywny efekt gaszenia testowych pożarów katalizatora metaloorganicznego udało się uzyskać przy pomocy ziemi okrzemkowej.

Ziemię okrzemkową (diatomit) stosowano na dwa sposoby. W pierwszym przypadku płonąca test zasypywano przy pomocy szufli ziemią okrzemkową, w drugim przypadku płonąca katalizator wlewano do pojemnika wypełnionego ziemią okrzemkową. Efekt gaszenia w obu przypadkach był pozytywny. Ziemia okrzemkowa wchłaniała płonąca ciecz, a płomień natychmiast zniknął.

Ziemia okrzemkowa, w postaci sproszkowanej, jest substancją niepalną o właściwościach adsorpcyjnych. Właściwość tę warunkuje wiązanie cząsteczek związków chemicznych bądź atomów na powierzchni ziaren sorbentu. Zgodnie z informacjami literaturowymi budulcem ziemi okrzemkowej (diatomitu) są skały organogeniczne utworzone głównie z pęcherzyków glonów jednokomórkowych (okrzemek), dodatkowo występują w nich cząsteczki innych organizmów zmineralizowanych, a także substancje ilaste i związki żelaza. Ziemia okrzemkowa występuje w postaci proszku o różnym zabarwieniu – od białego, żółtobiałego do brunatnego.

6. Podsumowanie i wnioski

Katalizatory metaloorganiczne reagują z wieloma związkami chemicznymi – w tym z wodą, tlenem i kwasami. Reakcja polega na samozapaleniu się katalizatora i gwałtownym jego spalaniu. Nawet śladowe ilości wody zawarte w powietrzu powodują jego samozapalenie. Gaszenie pożarów katalizatora metaloorganicznego przy zastosowaniu tradycyjnych, znanych środków gaśniczych, okazało się w czasie badań zupełnie nieskuteczne. Jedynie dwutlenek węgla powodował chwilowe ugaszenie płomienia, które pojawiają się ponownie natychmiast po ulotnieniu się CO₂ z nad powierzchni palnej cieczy.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono możliwość skutecznego i trwałego gaszenia katalizatora metaloorganicznego przy zastosowaniu ziemi okrzemkowej – diatomitu. Próby gaszenia pożarów katalizatorów metaloorganicznych przy zastosowaniu jako środka gaśniczego ziemi okrzemkowej – diatomitu, przeprowadzono w warunkach poligonowych w lepirze.

Przełożenie uzyskanych wyników na skalę użytkowo-ratowniczą powinno być poprzedzone badaniami na większą skalę.

Literatura

1. Wilczkowski S., *Działania inhibicyjne wybranych związków chemicznych stosowanych w środkach gaśniczych*, BiTP, Vol. 19 Issue 3, 2010.
2. Wilczkowski S., *Środki gaśnicze*, Szkoła Aspirantów PSP, Kraków, 1995.

3. Wilczkowski S., Szczówka L., Radomiak H., Mszoro K., *Sposób gaszenia płomieni falami akustycznymi*, Patent krajowy Nr 177792.
4. Wilczkowski S., Wróblewski D., *Przenośne urządzenie gaśnicze do gaszenia pożarów katalizatorów metaloorganicznych i innych cieczy palnych*, Patent krajowy P.396400.
5. Wilczkowski S., Wróblewski D., *Przewoźne urządzenie gaśnicze do gaszenia pożarów katalizatorów metaloorganicznych i innych cieczy palnych*, Patent krajowy P.396401.
6. Leśniak B., Wilczkowski S., *Próby zastosowania fal akustycznych do hamowania procesów spalania*, „BiT Nauka i Technika Pożarnicza”, Vol. 30 Issue 2, 1988.
7. <http://pl.wikipedia.org/wiki/katalizator>, [dostęp 30.08.2013]
8. Ustawa z dnia 24 sierpnia 1991 r. o Państwowej Straży Pożarnej, Dz. U. Nr 81, 1991.
9. http://pl.wikipedia.org/wiki/zwi%C4%85zki_metaloorganiczne, [dostęp 14.08.2013]
10. Wilczkowski S., *Poszukiwanie nowych sposobów gaszenia pożarów*, „BiT Nauka i Technika Pożarnicza”, Vol. 30 Issue 2, 1988.
11. <http://portalwiedzy.onet.pl/90721,,,diatomit,haslo.html>, [dostęp 02.08.2013]
12. Bortel K., *Środki pomocnicze w przetwórstwie tworzyw sztucznych*, *Plastics Review*, 11 (2006).
13. Boryniec S., Przygocki W., *Procesy spalania polimerów. Cz. I. Zagadnienia podstawowe*, „Polimery”, Vol. 22 Issue 2, 1999.
14. Boryniec S., Przygocki W., *Procesy spalania polimerów. Cz. II. Zjawisko zapłonu w polimerach*, „Polimery”, Vol. 44 Issue 6, 1999.
15. Boryniec S., Przygocki W., *Procesy spalania polimerów. Cz. III. Opóźnianie spalania materiałów polimerowych*, „Polimery”, Vol. 44 Issue 10, 1999.
16. Gruin I., Ryszkowska J., *Materiały polimerowe*, Oficyna Wydaw. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1996.
17. Jurkowski B., Rydarowski H., *Materiały polimerowe o obniżonej palności*, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego w Radomiu, 2012.
18. Kicko-Walczyk E., *Nowe bezhalogenowe antypiryryny – uniępalnianie nienasyconych żywic poliestrowych z zastosowaniem związków boru*, „Polimery” Vol. 53 Issue 2, 2008.
19. Milk T., *Kataliza i katalizatory*, WSiP, Warszawa, 1975.
20. Morgan A. B., Wilkie C. A., *Flame retardant polimer nanocomposites*, 2007.
21. Węgierski T., Wilczkowski S., Radomiak H., *Wygazanie procesu spalania przy pomocy fal akustycznych*, BiTP, Vol. 30 Issue 2, 2013.
22. Wilczkowski S., *Poszukiwanie nowych sposobów gaszenia pożarów*, „BiT Nauka i Technika Pożarnicza”, Vol. 30 Issue 2, 1988.
23. Wilczkowski S., *Prądownica pożarnicza o eliptycznym wpływie środka gaśniczego*, BiTP, Vol. 20 Issue 4, 2010.
24. Wilczkowski S., Szczówka L., Radomiak H., Mszoro K., *Urządzenie do gaszenia falami akustycznymi*, Patent krajowy Nr 177478.
25. Wilczkowski S., Wróblewski D., Trzaskowski W., *Stanowisko zabezpieczająco-gaśnicze do wytwarzania lub przechowywania katalizatorów metaloorganicznych*, Patent krajowy P.396397.

dr inż. Stefan Wilczkowski – ukończył studia na Wydziale Chemii Spożywczej Politechniki Łódzkiej (1953 r.), a następnie na Wydziale Matematyczno-Fizyczno-Chemicznym Uniwersytetu Łódzkiego (1958 r.), ukończył również studia podyplomowe „Spalanie” na Politechnice Warszawskiej. Tytuł doktora nauk technicznych uzyskał w 1977 r. w Wyższej Inżynierskiej Technicznej Szkole Pożarniczej w Moskwie. Obecnie pracuje w CNBOP-PIB. Specjalność: chemia pożarowa.