

Abschlussbericht

Brand- und Explosionsgefahren bei der Handhabung von Nanostäuben

Vorhaben FP308, Kurztitel „Explosion Nanostäube“

Zeitraum des Berichtes: 01.09.2010-30.04.2014

Eingereicht von: Arne Krietsch M.Sc.
arne.krietsch@bam.de ; 030 8104 4283
Dr.-Ing. Martin Schmidt
martin.schmidt@bam.de ; 030 8104 4443

Berlin, März 2015

Kurzfassung

Ziel des Projektes war die Überprüfung, ob in Anlagen und Bereichen, in denen nanoskalige Stäube hergestellt, gehandhabt oder weiterverarbeitet werden, erhöhte Brand- und Explosionsgefahren zu erwarten sind. Zu diesem Zweck wurden einerseits potentiell gefährdete Bereiche untersucht und bewertet. Wesentlicher Fokus der Arbeiten im Projektzeitraum lag darüber hinaus bei der Untersuchung der Brand- und Explosionsgefahren möglichst kritisch einzustufender nanoskalig hergestellter Stäube. Dazu wurden im Vorfeld Voruntersuchungen hinsichtlich des Gesundheitsschutzes, der Eignung der Prüfapparaturen usw. durchgeführt. Dank der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein Glovebox-System konzipiert, mit dessen Hilfe nanoskalige Stäube untersucht werden können. Für die Brand- und Explosionsuntersuchungen wurden verschiedene nanoskalig hergestellte Metallstäube (Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink, Titan), Carbon Nanotubes und ein Zellulosestaub (Mikropartikel mit Anteilen von nanoskaligen Partikeln) ausgewählt. Bei den Untersuchungen sollte das kritischste Brand- und Explosionsverhalten der Nanostäube erfasst werden. Das bedeutet, dass alle Maßnahmen ergriffen worden, um den Kontakt der Proben mit Sauerstoff vor dem Versuchsbeginn möglichst zu vermeiden. Die Testergebnisse haben gezeigt, dass sich selbst nahezu unpassivierte Nanostäube in ihrer Explosionsheftigkeit dennoch nicht grundsätzlich kritischer verhalten (maximaler Explosionsdruck, maximaler zeitlicher Druckanstieg), als es bislang von sehr feinen Stäuben im Mikrometerbereich bekannt ist. Dennoch ist beispielsweise das untersuchte Nanokupfer brennbar und gemäß Definition explosionsfähig.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Passivierung auf das Brand- und Explosionsverhalten von metallischen Nanostäuben untersucht. Die Ergebnisse der Versuche verdeutlichen, dass der Kontakt mit dem Luftsauerstoff über einen kurzen Zeitraum (mehrere Minuten) zu keiner signifikanten Änderung der Kenngrößen führt. Dies bedeutet, dass das Standardprüfverfahren zur Bestimmung der Brand- und Explosionskenngrößen auch für die untersuchten Nanostäube konservative Ergebnisse liefert – zumindest bis zu den untersuchten Partikelgrößen.

Mit abnehmender Primärpartikelgröße können je nach Staubart insbesondere unpassivierte Nanostäube sehr zündempfindlich reagieren. Für wesentlich kleinere Primärpartikelgrößen als die in dieser Studie untersuchten (unter 50 nm) ist damit zu rechnen, dass weitere Materialien pyrophor reagieren könnten.

Zukünftig sollten weitere Partikelgrößen unterhalb von 50 nm und mehreren hundert Nanometern untersucht werden. Zwar haben die bisherigen Untersuchungen gezeigt, dass Stäube nur aufgrund der Primärpartikelgrößen im Nanometerbereich nicht automatisch gefährlicher einzuschätzen sind, als die kritischsten Mikrostäube. Um die noch vorhandenen Wissenslücken zu schließen, ist jedoch weiterer Forschungsaufwand notwendig.

Abstract

Aim of this study was to verify whether or not there is a higher risk of fires and explosions in plants and areas, where nanomaterials are produced, handled or treated. For this reason potentially endangered areas were investigated and assessed.

Furthermore the work was focused on the investigation and determination of the fire and explosion behaviour of most critical dusts with particles produced within the nanometer range. Therefore first tests concerning health protection and suitability of test equipment were carried out. Based on the insights gained a glove box system was designed, that allows the examination of dusts within the nanometer range.

For the fire and explosion experiments various metal dusts produced within the nanometer range (aluminium, iron, copper, zinc and titanium), carbon nanotubes as well as a cellulose dust (micron particles with shares of nanometer particles) were chosen.

With the tests the most critical fire and explosion behaviour of nanometer dusts should be determined. This means that all measures have been taken to avoid the contact of the test dust with oxygen before the start of the experiment.

Obtained results show that even almost unpassivated nano dusts do not show a higher explosion severity (maximum overpressure, maximum pressure rise) than most critical dusts with primary particles within the micrometer range. However, the investigated nano copper is flammable and explosible.

In addition, the influence of passivation (oxidation of the particle surface) on the fire and explosion behaviour of metal nano dusts was investigated. The test results clarify that contact with oxygen for a short period of time (several minutes) does not significantly change the obtained safety characteristics. This means that the standard test methods for determining fire and explosion characteristics of micrometer dusts are also applicable for the nanometer dusts that have been tested – at least down to the particle sizes that have been investigated.

With decreasing primary particle size especially unpassivated nanodusts can react very ignition sensitive. For smaller particle sizes than those tested in this work (below 50 nm) more materials might react pyrophoric.

In the future more dusts with particle sizes below 50 nm and several hundred nanometers should be tested. To close the remaining gaps in knowledge, further research effort is required.

Inhaltsverzeichnis

1.	Kurzbeschreibung und Zeitplan	6
2.	Nanotechnologie.....	8
3.	Recherche zu Explosionsgefahren durch Nanostäube.....	9
4.	Überprüfung der gängigen Methoden zur Bestimmung von Brenn- und Explosionskenngrößen auf Eignung für Nanostäube	12
4.1.	Überprüfung der Testverfahren.....	12
4.2.	Untersuchungen zur Partikelfreisetzung - Gesundheitsschutz	13
4.2.1.	Schlussfolgerungen der Emissionsmessungen	17
4.3.	Agglomerationsverhalten von nanoskaligen Stäuben.....	17
4.3.1.	Schlussfolgerungen der Erkenntnisse zum Agglomerationsverhalten.....	20
4.4.	Einfluss der Passivierung.....	20
5.	Optimierung und Modifizierung der Prüfverfahren.....	22
5.1.	20-L Kugel - Standardprüfverfahren.....	23
5.2.	Aufbau des Glovebox-Systems.....	24
5.2.1.	System zur Inertisierung des Glovebox- Systems	27
5.3.	Weiterentwickelte Prüfverfahren zur Untersuchung von Stäuben.....	28
5.3.1.	Versorgung der Prüfapparatur mit Prüfgas	31
5.3.2.	Beschreibung des Versuchsablaufes	34
5.4.	Validierungsuntersuchungen	37
5.5.	Erste Untersuchungen zum Explosionsverhalten von Nanostäuben in der modifizierten Apparatur.....	39
5.6.	Erkenntnisse der Weiterentwicklung und Validierung.....	40
6.	Charakterisierung der Partikeleigenschaften nanoskaliger Proben	42
6.1.1.	Bestimmung der spezifischen Oberfläche	42
6.1.2.	Bestimmung der Agglomeratgröße.....	43
6.1.3.	Mikroskop-Aufnahmen	43

7.	Experimentelle Untersuchungen zum Brand- und Explosionsverhalten von Nanostäuben	46
7.1.	Versuche zum Brandverhalten.....	48
7.2.	Versuche zum Explosionsverhalten	51
7.3.	Untersuchung des Reaktionsverhaltens mittels STA.....	54
8.	Beurteilung von Explosionsgefährdungen durch Nanostäube in Anlagen	56
8.1.	Beurteilung der Explosionsgefährdungen	59
8.1.1.	Top-Down	59
8.1.2.	Bottom-Up.....	59
8.1.3.	Weiterverarbeitung von nanoskalig hergestellten Materialien	60
8.1.4.	Zusammenfassung der Beurteilung.....	61
9.	Auflistung eigener Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes	62
10.	Auflistung relevanter Veröffentlichungen Dritter (Literaturverzeichnis)	65
11.	Bewertung der Ergebnisse.....	69
12.	Umsetzungs- und Verwertungsplan	71

1. Kurzbeschreibung und Zeitplan

Die Nanotechnologie gilt als die Wachstumsbranche der nächsten Jahrzehnte. Nicht zuletzt ist diese Entwicklung der veränderten Eigenschaften der Materialien im Nanometerbereich zuzuschreiben. Das andersgeartete Verhalten solcher Stoffe und die daraus ableitbare Unkenntnis über die Interaktion dieser Materialien mit ihrer Umgebung erfordert eine intensive Auseinandersetzung mit der Thematik zur Risikoabschätzung. Deshalb wurden und werden z.B. die gesundheitlichen Wirkungen nanoskaliger Materialien auf den menschlichen Organismus bereits in zahlreichen Studien und Forschungsvorhaben untersucht.

Fundierte Erfahrungen und Erkenntnisse über Brand- und Explosionsgefahren bei der Herstellung und Handhabung von nanoskalig hergestellten brennbaren Materialien bzw. von Stoffen mit Partikelgrößen $< 1\mu\text{m}$ liegen hingegen bisher kaum vor. Aufgrund von Erfahrungen mit Stäuben mit Partikelgrößen im Mikrometerbereich ist jedoch bekannt, dass Stoffe mit abnehmender Partikelgröße kritischer einzustufen sind, da ihre Explosionsheftigkeit und Zündempfindlichkeit durch die Zunahme der reaktiven Oberfläche des Staubes zunimmt.

Die Explosionseigenschaften brennbarer Stäube werden durch sicherheitstechnische Kenngrößen beschrieben. Die Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen von Nanostäuben – welche die Grundlage für eine Gefährdungsbeurteilung und das Auslegen von Schutzmaßnahmen für Anlagen bilden – erfolgte bislang nur in sehr geringem Umfang. Diese Untersuchungen wurden zudem in Analogie zu den genormten Verfahren für Mikrostäube durchgeführt. Es wurde dabei jedoch nicht überprüft, ob die für Mikrostäube etablierten Prüfverfahren für eine sichere Bewertung des Brenn- und Explosionsverhaltens geeignet sind. Darüber hinaus ist nicht bekannt, ob es durch aus den Prüfapparaturen freigesetzten Staub zu einer Gefährdung der Mitarbeiter kommen kann, z.B. wenn Mitarbeiter in Kontakt mit dem freigesetzten Staub kommen.

Ziel dieses Vorhabens war es deshalb, zu beurteilen, in welchen Branchen und bei welchen Verfahren und Anlagen es bei der Herstellung und Handhabung von Nanostäuben zu Gefährdungen durch Brände und Explosionen kommen kann und ob entsprechende Verfahren kritischer einzustufen sind als vergleichbare Verfahren oder Anlagen mit Mikrostäuben, bzw. wie entsprechende Prozesse sicher betrieben werden können. Wesentliche Grundlage hierzu sollen sicherheitstechnische Kenngrößen sein, die so bestimmt werden sollen, dass es weder zu einer Gefährdung des Prüfpersonals, noch zu einer Unterschätzung des von den Stäuben ausgehenden Gefahrenpotentials kommt.

Die zur Erfüllung der Vorhabenziele notwendigen Aufgaben wurden im Vorfeld in sechs separate Arbeitsschritte unterteilt. Die einzelnen Schritte sind inhaltlich folgendermaßen gegliedert:

- Arbeitsschritt 1: Recherche zu Explosionsgefahren durch Nanostäube
- Arbeitsschritt 2: Beurteilung von Explosionsgefährdungen in Anlagen in denen Nanostäube hergestellt, gehandhabt werden bzw. dort anfallen
- Arbeitsschritt 3: Überprüfung der bei Mikrostäuben zum Einsatz kommenden Methoden zur Bestimmung von Brenn- und Explosionskenngrößen auf Eignung für Nanostäube
- Arbeitsschritt 4: Optimierung oder Modifizierung der Prüfverfahren im Hinblick auf Eignung für Nanostäube
- Arbeitsschritt 5: Experimentelle Untersuchungen zum Brenn- und Explosionsverhalten von Nanostäuben
- Arbeitsschritt 6: Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Zeitplan des in die jeweiligen Arbeitsschritte untergliederten Projektes ist Tabelle 1 zu entnehmen. Das Projekt hatte eine Laufzeit von 36 Monaten und startete im September 2010. Der Abschlussbericht umfasst wesentliche Erkenntnisse aller Arbeiten bis zum Ende des Projektes und beruht auf der Dissertationsschrift von Krietsch (2015). Das Projekt wurde kostenneutral bis Ende April 2014 verlängert.

Tabelle 1: Ablaufplan des Vorhabens

Arbeitsschritt	Monat																	
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36
1	■	■	■	■														
2		■	■	■	■	■												
3		■	■	■	■	■	■	■	■									
4					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■				
5								■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
6													■	■	■	■	■	■

2. Nanotechnologie

Nanotechnologie umfasst die Herstellung, Handhabung und Nutzung von Materialien und Strukturen im Nanomaßstab. Gemäß CEN ISO/TS 27687 (2008) beinhaltet dieser Nanomaßstab Objekte im Bereich von 1 nm bis 100 nm. Nanoobjekte werden in dieser Norm in Nanomaterialien und nanostrukturierte Materialien unterschieden. Nanostrukturierte Materialien besitzen beispielsweise Oberflächenstrukturen im Nanomaßstab. Nanomaterialien hingegen sind einzelne nanoskalige Objekte. Entsprechend Abbildung 1 können diese hinsichtlich ihrer Abmessungen weiter untergliedert werden.

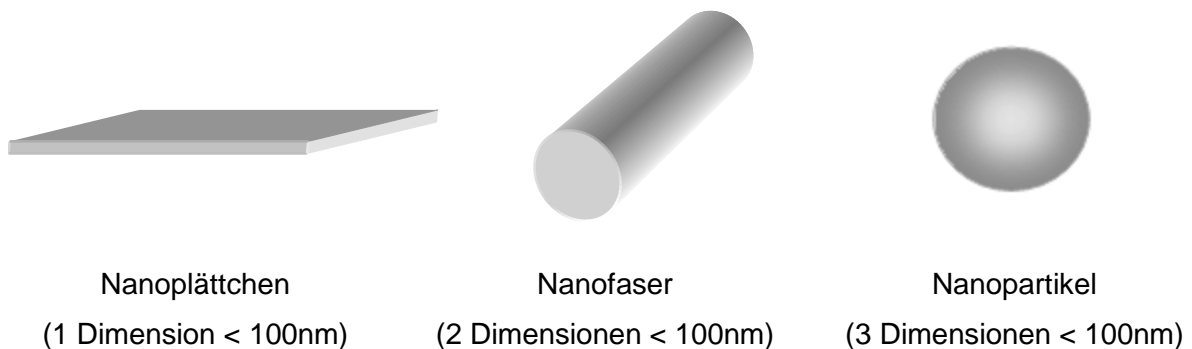


Abbildung 1: Gliederung von Nanoobjekten ihren Abmessungen entsprechend

Der im Sinne dieses Projektes verwendete Begriff Nanostäube beinhaltet demnach alle nanoskalig hergestellten Materialien in Pulverform. Entgegen der vorgenannten Definition sollen zusätzlich jedoch auch solche Materialien betrachtet werden, deren Abmessungen zwischen 100 nm und 1 µm liegen.

Im Zusammenhang mit der Nanotechnologie werden häufig die Begriffe Agglomeration und Aggregation verwendet. Ein Agglomerat ist definiert als die Ansammlung schwach gebundener Objekte (z.B. durch Van-der-Waals-Kräfte), deren resultierende Oberfläche ähnlich der Summe der Oberfläche der einzelnen Ausgangsobjekte ist. Ein Aggregat hingegen besteht aus fest gebundenen Objekten, deren resultierende Oberfläche wesentlich kleiner als die Summe der Oberfläche der einzelnen Bestandteile sein kann (CEN ISO/TS 27687 2008).

3. Recherche zu Explosionsgefahren durch Nanostäube

Ziel dieses ersten Arbeitsschrittes war es, Verfahren und Anlagen zu identifizieren, bei denen brennbare nanoskalige Stäube in solchen Konzentrationen auftreten, dass explosionsfähige Staub/Luft-Gemische entstehen können. Desweiteren diente dieser Projektteil dazu, einen ersten Überblick über bisher erfolgte Untersuchungen und Erkenntnisse zu erlangen. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine umfassende Recherche der Literatur durchgeführt. Für die Literaturrecherche waren insbesondere die Veröffentlichungen von Interesse, die sich mit Brand- und Explosionsgefahren sowie Schutzmaßnahmen in Verbindung mit Nanomaterialien beschäftigen. In den bisher veröffentlichten Untersuchungen wurde eine moderate Anzahl der gängigen brennbaren, nanoskalig hergestellten Stäube untersucht. Dazu zählten diverse Metalle, Carbon Black-Stäube und Carbon Nanotubes. Exemplarisch sind in Tabelle 2 die von Holbrow et al. (2010) ermittelten Kenngrößen nanoskaliger Stäube dargestellt. Bei einigen Stäuben wurden die Werte mit denen von vergleichbaren mikroskaligen Stäuben verglichen. Demnach scheinen die Werte für den maximalen Explosionsdruck und maximalen zeitlichen Druckanstieg (K_{St} -Wert) in der gleichen Größenordnung wie die der Mikrostäube bzw. geringer zu sein.

Nach den gängigen Prüfverfahren ermittelte Kenngrößen müssen meist kritisch betrachtet werden. In den Quellen zu den Daten sind in der Regel keine Informationen darüber enthalten, ob die Stäube vor der Untersuchung mit Sauerstoff in Kontakt gekommen sind und es möglicherweise zu einer Passivierung der Oberfläche kam. Dies könnte zu einer Abnahme der Reaktionsheftigkeit und Zündempfindlichkeit vor der eigentlichen sicherheitstechnischen Untersuchung führen. Derartige Prozesse sind bereits von mikroskaligen Metallstäuben bekannt. Der Effekt könnte sich durch die größere Oberfläche bei Nanostäuben verstärken.

Tabelle 2: Vergleich von Nanostäuben mit mikroskaligen Stäuben (Holbrow et al. 2010)

Nanopowder				Micron-scale powder (typical range of data)			
Material	Particle size	P _{max} (barg)	Equivalent K _{St} (bar.m/s)	Material	Particle size	P _{max} (barg)	K _{St} (bar m/s)
Aluminium nanopowder (210 nm)	210 nm	12.5	449	Aluminium	Median <10-100µm	7-12	300-700
Aluminium nanopowder (100 nm)	100 nm	11.2	536				
Iron nanopowder	25 nm	2.9	18	Iron	Median 12µm Median 32µm	5.2 5.1	50 41
Zinc nanopowder	130 nm	5.6	101	Zinc	Median 160µm Median 10µm	0.7 7.3	2 176
Copper nanopowder	25 nm	1.2	3	Copper	Median 25 µm	No ignition	No ignition
Carbon nanofibre EC/42/08	Dia 100-200 nm Length 30-100µm	5.2	17	Carbon	100%<63µm 100%<63 µm	8 7.1	151 43
Carbon nanofibre EC/158/07	Dia 80-200 nm Length 0.5-20µm	6.0	30				
Carbon nanofibre EC/116/08	Dia 70-200 nm Length 2-5µm	6.9	158				
Carbon nanofibre EC/117/08	Dia 70-200 nm Length 2-10 µm	5.6	37				
Multi-walled carbon nanotubes EC/153/07	Dia 20-30 nm Length 10-30µm	6.4	91				

Prüfungen zur Entzündbarkeit von Stäuben ergaben, dass insbesondere metallische Nanostäube zündempfindlicher sein können als Mikrostäube und sogar pyrophore Eigenschaften aufweisen können (Steinkrauss et al. 2010). Dies bedeutet, dass sie sich spontan an der Luft entzünden können. Wu et al. (2009) ermittelten beispielsweise Mindestzündenergien von Titan- und Eisennanostäuben verschiedener Partikelgrößen (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Mindestzündenergien metallischer Nano- und Mikrostäube (Wu et al. 2009)

Nanostäube			Mikrostäube		
Medianwert	Partikelgrößenbereich	MZE	Medianwert	Partikelgrößenbereich	MZE
Titan					
35 nm	25 – 45 nm	< 1 mJ	3 µm	2-4	< 1 mJ
75 nm	65 – 85 nm	< 1 mJ	8 µm	6-10	21,91 mJ
100 nm	85 – 115 nm	< 1 mJ	20 µm	10-30	18,73 mJ
			45 µm	20-70	21,91 mJ
Eisen					
15 nm	10 – 20 nm	< 1 mJ	150 µm	75-225	---
35 nm	20 – 50 nm	< 1 mJ			
65 nm	50 -75 nm	< 1 mJ			

Während entsprechend Tabelle 3 die Mindestzündenergien für metallische Nanostäube mitunter Werte unterhalb von 1 mJ aufweisen, wurden für auf Kohlenstoff basierende Nanostäube (z.B. Carbon Nanotubes, Carbon Black Nanostäube etc.) Mindestzündenergien oberhalb von 1 J ermittelt (Bouillard et al. 2008). Die unteren Explosionsgrenzen der untersuchten Nanostäube unterschieden sich zudem nicht wesentlich von feinen Mikrostäuben.

4. Überprüfung der gängigen Methoden zur Bestimmung von Brenn- und Explosionskenngrößen auf Eignung für Nanostäube

Sicherheitstechnische Kenngrößen (wie z.B. maximaler Explosionsdruck p_{\max} , maximaler zeitlicher Druckanstieg dp/dt_{\max} , untere Explosionsgrenze UEG, etc.) brennbarer Mikrostäube werden nach genormten Prüfmethoden ermittelt. Sie sind keine physikalischen Konstanten, sondern hängen wesentlich von den Prüfverfahren und –bedingungen ab. Dies bedeutet, dass sowohl die Prüfapparaturen als auch die Prüfmethodik genau definiert sind. Ziel ist es, den kritischsten Fall für die Praxis zu erfassen und den sicheren Betrieb von Anlagen zu gewährleisten. Ob bei der bisherigen Methodik der für Mikrostäube üblichen Kenngrößenbestimmung ebenfalls der kritischste Fall von Nanostäuben in der Praxis erfasst wird oder ob es zu einer Unterschätzung der Gefahren kommen kann, muss deshalb vor der Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen genauer betrachtet werden. Motivation der in diesem Kapitel behandelten Themen sind deshalb folgende wesentliche Fragen:

- Können nanoskalig hergestellte Stäube mit den derzeitigen Prüfverfahren hinsichtlich gesundheitlicher Gefahren für das Laborpersonal untersucht werden?
- Werden das Brand- und Explosionsverhalten und die Gefahren von Nanostäuben, wie sie in der Praxis vorliegen, mit den derzeitigen Prüfverfahren sicher eingeschätzt?
- Werden die Gefahren möglicherweise sogar unterschätzt?

Besonders wichtig ist darüber hinaus die Frage nach Gesundheitsgefahren durch Partikelfreisetzung während der Probenvorbereitung und Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen von Nanostäuben.

4.1. Überprüfung der Testverfahren

Zunächst bestanden Bedenken, ob die Primärmaterialien nach der Herstellung bis zum Zeitpunkt der Kenngrößenbestimmung zu wesentlich größeren Partikeln agglomerieren. Dies hätte mitunter zur Folge, dass die ermittelten Kenngrößen nicht das tatsächliche Gefahrenpotential vor Ort wiedergeben. Grundlage für diese Annahme ist, dass größere Partikel weniger heftig reagieren bzw. weniger zündempfindlich sind. Deshalb musste überprüft werden, ob mit den Prüfapparaturen der Zustand in der Praxis wiedergegeben werden kann. Die Recherchen hierzu ergaben, dass die Materialien in der Praxis bereits recht schnell agglomerieren und bei Schüttungen oder Staubkonzentrationen oberhalb der unteren Explosionsgrenze mit größeren Agglomeraten zu rechnen ist, siehe Kapitel 4.3.

Der kritischste zu berücksichtigende Fall wäre, wenn die Agglomerate beispielsweise durch starke Scherkräfte wieder vereinzelt werden. Untersuchungen hierzu erfolgten von Stahlmecke et al. (2009) und Yamamoto und Suganuma (1984).

Diesem Fall wird bei der Kenngrößenbestimmung von aufgewirbelten Stäuben im Labor Rechnung getragen. Demnach wird zwischenzeitlich nicht mehr davon ausgegangen, dass es infolge von Agglomeration zu einer Unterschätzung der Gefahr im Vergleich zur Praxis bei der Kenngrößenbestimmung im Labor kommen kann.

Die Ausführungen in Kapitel 3 und die Literaturrecherche haben zudem gezeigt, dass Agglomerate von nanoskaligen Primärpartikeln im Allgemeinen eine wesentlich größere Oberfläche besitzen, als Stäube aus Einzelpartikeln in der Agglomeratgröße. Diese vergrößerte Oberfläche führt vermutlich zu einer wesentlich schnelleren Passivierung, als es von Mikrostäuben her bekannt ist. Zumindest hat eine oxidierte Oberfläche bei Nanostäuben zur Folge, dass der Anteil an nicht oxidiertem Material geringer ist, als bei Stäuben, deren Partikelgröße der Agglomeratgröße entspricht.

Bei den Prüfverfahren ist außerdem zu berücksichtigen, dass sich Staubproben mit sehr feinen nanoskaligen Primärpartikeln aufgrund der hohen Zündempfindlichkeit bereits beim Eindüsen in die Prüfapparatur entzünden können (Wu et al. 2010a). Insbesondere metallische Nanostäube könnten somit nach derzeitiger Prüfmethodik voraussichtlich nicht, oder nur schwer und bei erhöhtem Verschleiß der Prüfapparaturen untersucht werden. Darüber hinaus werden bislang vergleichsweise große Probenmengen benötigt. Da Nanostäube mitunter sehr teuer sein können, sollten die zur Bestimmung benötigten Probenmengen reduziert werden. Dies kann dadurch gelingen, indem man bestehende Prüfapparaturen verkleinert. Holbrow et al. (2010) haben beispielsweise eine 2-L-Kugel entworfen, in der Kenngrößen bestimmt wurden. Bislang stimmen die Ergebnisse jedoch nicht hinreichend genau mit denen genormter Prüfapparaturen überein. Eine andere Möglichkeit wäre, die Anzahl der notwendigen Versuche soweit zu reduzieren, dass noch für das Schutzkonzept ausreichend gute Ergebnisse bei minimalem Probeneinsatz erreicht werden. Dies könnte ggf. in Kombination mit einer moderaten Reduzierung des Volumens der Prüfapparatur erfolgen.

4.2. Untersuchungen zur Partikelfreisetzung - Gesundheitsschutz

Aufgrund fehlender Untersuchungen ist bisher nicht bekannt, ob oder inwieweit es bei der Prüfung von Nanostäuben zu einer Gefährdung der Labormitarbeiter durch freigesetzte nanoskalige Materialien oder deren Agglomerate kommen kann. Zur Vermeidung entsprechender Gefährdungen erfolgen sowohl Probenvorbereitung als auch die meisten Staubuntersuchungen in Abzügen bzw. befinden sich die Versuchsapparaturen in Abzügen. Dennoch kann speziell bei offenen Versuchsapparaturen durch eine eventuelle Freisetzung

des Staubes aus dem Abzug oder Kontamination der Abzüge eine Gefährdung der Mitarbeiter nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Um hierzu Informationen zu erhalten, wurden mehrere Staubkonzentrationsmessungen mit Stäuben unterschiedlicher Primärpartikelgröße in den verschiedenen Prüfapparaturen (20-L Kugel, Mike3 - modifizierte Hartmannapparatur, GG-Ofen, Brennzahlbestimmung) und während der Probenvorbereitung durchgeführt.

Für die Partikelmessungen wurden drei Stäube mit unterschiedlicher Primärpartikelgröße ausgewählt. Verwendet wurden Carbon Black, Titandioxid und Siliziumdioxid.

Zur Überprüfung der Partikelemissionen sollten zunächst Untersuchungen mit einem sehr feinen Mikrostaub durchgeführt werden. Hierzu wurde Carbon Black Staub mit einem Medianwert von 2,3 µm ausgewählt. Durch stufenweise Verringerung der Primärpartikelgröße sollte dann überprüft werden, wie fein die Partikel sein können, ohne dass es zu einer Gefährdung kommen kann bzw. besondere Schutzmaßnahmen oder Laboratorien erforderlich werden. Deshalb wurden weiterführende Untersuchungen mit einem Titandioxid durchgeführt, dessen Medianwert nach Herstellerangaben bei zirka 400 nm liegt. Als dritter Staub kam ein Siliziumdioxid zum Einsatz, dessen Primärpartikelgröße nach Herstellerangaben ungefähr 40 nm beträgt.

Die Partikelkonzentrationen in den Apparaturen sind nach den Versuchen höher, wenn die Stäube nicht entzündet werden. Das Entzünden hätte zur Folge, dass ein Großteil der Partikel verbrennt. Um auch während der Reinigung nach der Versuchsdurchführung den ungünstigsten Fall zu gewährleisten, sollten die Untersuchungen daher ohne Entzündung der Stäube erfolgen. Folglich waren auch keine brennbaren Stäube für diese Versuchszwecke erforderlich.

Während der Emissionsmessungen wurden die Stäube mit Ausnahme der nicht erfolgten Zündung gemäß der Vorgehensweise der DIN EN 14034-1 (2004) untersucht. Zur Partikelmessung diente ein FMPS 3091 der Firma TSI.

Exemplarisch sind die Ergebnisse von jeweils 10 Versuchen mit Titandioxid und Siliziumdioxid in der 20-L Kugel aufgeführt. Für diese Versuche wurden die Partikelkonzentrationen 35 cm mittig vom Abzug entfernt in 165 cm Höhe gemessen (ungefähr Kopfhöhe des Bedienpersonals).

Abbildung 2 zeigt die Untersuchungsergebnisse einer Messreihe von 10 Versuchen mit Titandioxid. Links ist die Gesamtkonzentration im Verlauf der Zeit abgebildet und rechts die Konzentration der einzelnen Größenbereiche der Messkanäle. Die Auswertung der Partikelgrößenverteilungen im rechten Bild der Abbildung zeigt, dass die gemessenen Partikel wesentlich kleiner sind als die für das Ausgangsmaterial angegebene mittlere Partikelgröße von 400 nm. Dies ist ein Indiz dafür, dass insbesondere kleinere Partikel bei unsachgemäßer Absaugung dem Abzug entweichen könnten.

Das Eindüsen der Stäube erfolgte jeweils nach 420 s, 840 s, 1140 s, 1500 s, 1860 s, 2940 s, 3180 s, 3540 s, 3960 s und 4200 s. Zuvor wurden die Stäube in den Vorratsbehälter eingefüllt und nach jedem Versuch wurde die Apparatur gereinigt. Es zeigte sich, dass beim Abwiegen und Einfüllen des Staubes generell kein merklicher Anstieg der Partikelkonzentration gemessen werden konnte. Das Reinigen der 20-L Kugel nach jedem Versuch kann jedoch unter bestimmten Umständen zu deutlichen Partikelemissionen aus dem Abzug heraus in den Laborraum führen.

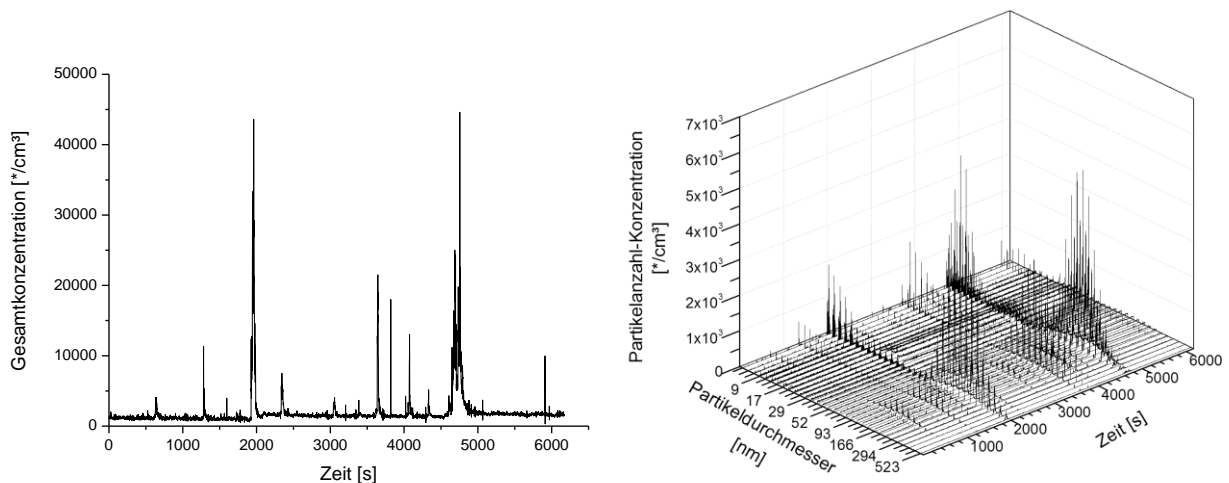


Abbildung 2: Partikelfreisetzungsmessungen mit Titandioxid in der 20-L Kugel

Die Konzentrationen stiegen besonders dann merklich an, wenn die Kugel zur Reinigung entgegen der üblichen Praxis zusätzlich mit Druckluft ausgeblasen wurde (z.B. bei 2000 s, 3600 s und der abschließenden Reinigung nach 4750 s). Die Absaugung des Abzuges war zwar eingeschaltet, eine Objektabsaugung direkt über dem geöffneten Deckel wurde jedoch nicht verwendet. Andernfalls hätte die Explosionskammer nicht mit Druckluft ausgeblasen werden können. Wurde bei der Reinigung hingegen auf das Ausblasen der 20-L Kugel mit Druckluft verzichtet, konnten keine wesentlich höheren Partikelemissionen gemessen werden (z.B. nach 420 s, 840 s oder 1500 s).

Die Beobachtungen der Versuche mit Titandioxid wurden bei den Versuchen mit Siliziumdioxid (Aerosil 200) bestätigt (Abbildung 3). Die Maximalkonzentrationen erhöhten sich jedoch um mehr als das Fünfzehnfache im Vergleich zu den Messungen mit Titandioxid.

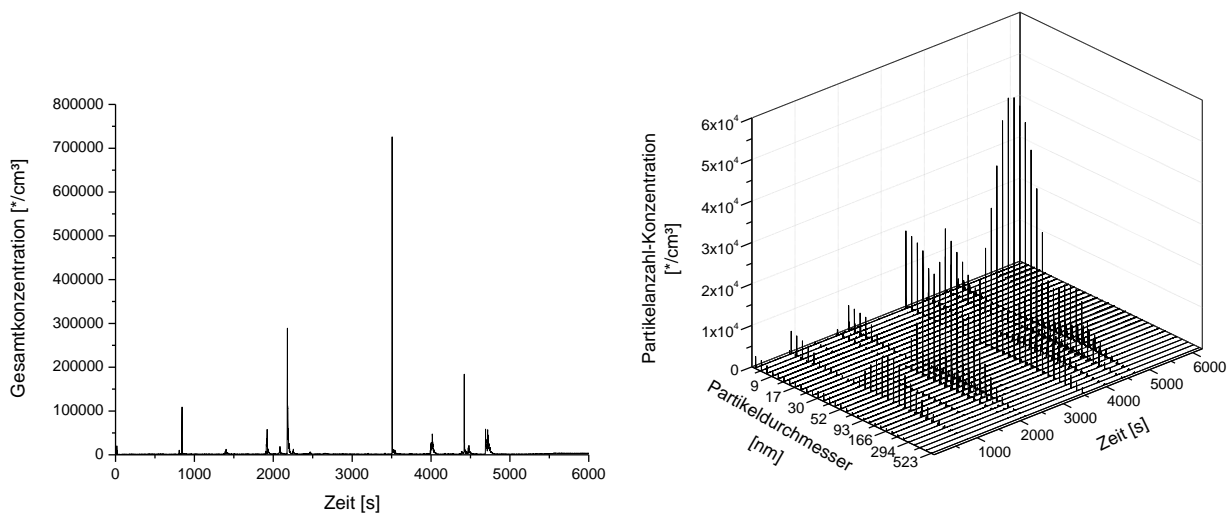


Abbildung 3: Partikelfreisetzungsmessungen mit Siliziumdioxid in der 20-L Kugel

Einerseits dürften die höheren Konzentrationswerte auf die erhöhte Anzahl an Partikeln bei gleicher Einwaage zurückzuführen sein. Zudem verhalten sich Partikel mit abnehmender Partikelgröße näherungsweise wie Luftteilchen. Das heißt, sie werden immer besser von Luftströmungen erfasst und transportiert. Die Abbildungen verdeutlichen, dass mit abnehmender Primärpartikelgröße eine höhere Anzahl an Partikeln aus dem Abzug heraus gelangen kann.

Die verstärkten Freisetzungen beim Ausblasen der 20-L Kugel und des Vorratsbehälters sind demzufolge darauf zurückzuführen, dass mit der Druckluft so gereinigt wurde, dass die Luft direkt aus dem Abzug herausgeblasen wurde. Die Auswertung der gemessenen Spitzenwerte von Abbildungen 2 und 3 ergab, dass hierbei Werte mit $105,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Titandioxid und $1140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Siliziumdioxid erreicht wurden. Die Konzentrationen waren allerdings nur für einige Sekunden so hoch und sind sehr schnell auf Normalniveau gesunken.

Um die ermittelten Werte hinsichtlich einer gesundheitlichen Gefährdung einordnen zu können, wären vorgegebene Grenzwerte für nanoskalige Stäube wünschenswert. Bislang existieren dafür keine speziellen Richtwerte. Dies erschwert eine Einschätzung der ermittelten Emissionen hinsichtlich gesundheitlicher Gefährdungen. Der derzeitige Luftgrenzwert am Arbeitsplatz für die alveolengängige Staubfraktion ist auf $3 \text{ mg}/\text{m}^3$ festgelegt¹ (8 h/Tag, 40 h/Woche). Dieser Wert gilt jedoch nicht für die ultrafeine Partikelfraktion (demzufolge auch nicht für nanoskalige Materialien). Nach Angaben der DGUV ist eine gravierende Absenkung dieses Grenzwertes möglich¹. Das NIOSH (Arbeitsschutzinstitut der USA) empfiehlt z.B. für ultrafeines (einschließlich nanoskaligem) Titandioxid einen Grenzwert von $0,3 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Sollten sich Grenzwerte dieser Größenordnung auch in Deutschland durchsetzen, könnten (wie für Siliziumdioxid gezeigt) bei Untersuchungen von Stäuben mit Primärpartikeln

¹ <http://www.dguv.de/ifa/de/fac/nanopartikel/beurteilungsmassstaebe/index.jsp>

unterhalb 100 nm kurzzeitig Konzentrationen oberhalb dieses Grenzwertes entstehen. Zwar ist bei einer einmaligen Freisetzung oder bei nur wenigen Freisetzungen wahrscheinlich nicht von einer Gefährdung des Laborpersonals auszugehen. Ist das Laborpersonal allerdings mehrmals täglich und über längere Zeiträume derart hohen Freisetzungen ausgesetzt, kann eine Gefährdung nicht mehr ausgeschlossen werden. Dies wäre zum Beispiel der Fall, wenn mehrere oder über längere Zeiträume Nanostäube untersucht werden.

Außerdem kann es zur Partikelfreisetzung aus dem Abzug kommen, wenn der zur Reinigung der Apparaturen verwendete Staubsauger aus dem Abzug entfernt wird. Ursache hierfür sind an Ansaugdüse und Saugschlauch bzw. Saugrohr anhaftende Partikel.

4.2.1. Schlussfolgerungen der Emissionsmessungen

Zur Minimierung der beschriebenen ungewollten Emissionen insbesondere sehr feiner Stäube aus den Prüfapparaturen heraus, dürfen diese nicht mit Druckluft ausgeblasen werden. Um eine ungewollte Emission bei der Reinigung zu vermeiden, müssen darüber hinaus Probenreste mit einem Staubsauger aufgenommen werden und dieser unter dem Abzug verbleiben. Alternativ sollten die Prüfapparaturen im Abzug nass gereinigt werden. Zur Beseitigung der Probenreste hat es sich zudem bewährt, eine Objektabsaugung direkt auf die Öffnung der 20-L Kugel zu setzen und diese mit der Druckluft aus dem Vorratsbehälter zu spülen. Dadurch kann ein Hauptteil der Probenrückstände direkt abgeleitet werden.

Neben den genannten organisatorischen Maßnahmen ist weiterhin das Tragen einer angebrachten Schutzausrüstung bestehend aus Schutzbrille, Atemschutzmaske und Schutzanzug anzuraten.

Trotz dieser organisatorischen Maßnahmen können Partikelemissionen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Wie sich diverse nanoskalige Materialien auf den menschlichen Organismus auswirken können, ist weiterhin nicht abschließend geklärt.

Aus diesen Gründen ist die Verwendung der Prüfapparaturen in einem Glovebox-System zu empfehlen, um ein höheres Maß an Sicherheit hinsichtlich des Gesundheitsschutzes für das Laborpersonal zu gewährleisten.

4.3. Agglomerationsverhalten von nanoskaligen Stäuben

Ein Einflussfaktor, der im Zusammenhang mit Nanostäuben insbesondere betrachtet werden muss, ist die Agglomeration beziehungsweise die Aggregation. Als Agglomerate bezeichnet man die Zusammenlagerung von lose gebundenen Partikeln, die über schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte (z.B. elektrostatische Kräfte oder Van der Waals Kräfte) zusammengehalten werden. Aggregate sind Zusammenlagerungen von Partikeln, die

durch starke Bindungskräfte (z.B. Festkörperbrückenbindungen) zusammengehalten werden. Die Agglomeratgröße in einem Staub/Luft-Gemisch bestehend aus nanoskaligen Primärpartikeln könnte entscheidend für die Beurteilung der Brand- und Explosionsgefahren sein. Es ist daher wichtig, zumindest die Grundprinzipien der Agglomeration zu verstehen. Insbesondere die Frage, ob durch Agglomeration nach der Herstellung bis zur Untersuchung der Proben im Labor das Gefahrenpotential in Anlagen oder gefährdeten Bereichen unterschätzt werden könnte, muss geklärt werden. Der Agglomerationsprozess und die beeinflussenden Größen werden deshalb im Folgenden auf Basis von Green und Lane (1964) kurz erläutert.

In einem Staub/Luft-Gemisch mit Konzentrationen, die für den Staubexplosionsschutz relevant sind, kommt es durch Partikel-Partikel-Kollisionen zu Agglomerationsprozessen, wenn die Primärpartikel ausreichend klein sind. Dies ist darin begründet, dass sehr kleine Teilchen aufgrund der Bindungskräfte nach einer Kollision zusammenhaften bleiben. Dieser Effekt ist kontinuierlich und führt mit der Zeit zu einer Zunahme der Agglomeratgröße. Für die Größe der Agglomerate ist das Verhältnis F/G aus Haftkraft F und Partikelgewicht G entscheidend (Schubert 1979). Das Partikelgewicht sphärischer Partikel steigt mit der dritten Potenz des Durchmessers. Dadurch nimmt das Verhältnis aus Haftkraft und Partikelgewicht mit kleiner werdenden Partikeln immer stärker zu und der Einfluss der Haftkräfte spielt eine immer größere Rolle. Deshalb sind Agglomerate besonders kleiner Primärpartikel trotz der relativ geringen Haftkräfte sehr stabil und können je nach Partikelkonzentration sehr schnell entstehen. Wenn Agglomerate zu groß werden, steigt die Gewichtskraft des Agglomerates und es zerfällt in mehrere kleinere Agglomerate. Auf diese Weise stellt sich ein Gleichgewicht der Agglomeratgröße ein. Die Agglomeratgröße ist dabei von verschiedenen Faktoren wie z.B. Form, Größe oder Gewicht der Primärpartikel abhängig.

Im Interesse des Explosionsschutzes ist entscheidend, wie schnell die Agglomerate entstehen und wie stabil diese sind. Für die Agglomeration von Partikeln in Staub/Luft-Gemischen lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem von einem Partikel eingenommenen Volumen und der Zeit bestimmen. Die Steigung dieser Geraden wird als Agglomerationskonstante K bezeichnet. Üblicherweise liegt K für Staub/Luft-Gemische zwischen $0,5$ und $0,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$. Die Agglomerationsrate, die Rate mit der die Partikelanzahl durch Agglomeration abnimmt, hängt von der momentanen Anzahl an Partikeln und der Agglomerationskonstante ab (Formel 1).

$$-\frac{dn}{dt} = Kn^2 \quad (1)$$

Je höher die Anzahl an Partikeln pro Luftvolumen, desto höher ist demzufolge die Agglomerationsrate, da die Wahrscheinlichkeit einer Partikel-Partikel-Kollision zunimmt. Da für ein explosionsfähiges Staub/Luft-Gemisch Konzentrationen von mehr als 20 g/m^3 erforderlich sind und folglich die Partikelkonzentration extrem hoch ist, agglomerieren nanoskalige Primärpartikel innerhalb kürzester Zeit.

Je niedriger die Partikelgröße der Primärpartikel, desto höher ist auch die Partikelanzahl bei gleicher Gesamtmasse der Staubprobe. Das bedeutet, um beispielsweise ein Kilogramm einer Staubprobe nanoskaliger Partikel zu erhalten, benötigt man wesentlich mehr Primärpartikel, als für die gleiche Masse eines Staubes bestehend aus Partikeln im Mikrometerbereich. Hierdurch erfolgt bei Stäuben mit feineren Primärpartikeln die Agglomeration schneller. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4 dargestellt. Es wird die Partikelanzahl als Funktion der Zeit für Primärpartikel mit einer Größe von 20 nm verdeutlicht. Die Abnahme der Partikelanzahl ist durch die Bildung von Agglomeraten erklärt, die wiederum als ein Partikel angesehen werden.

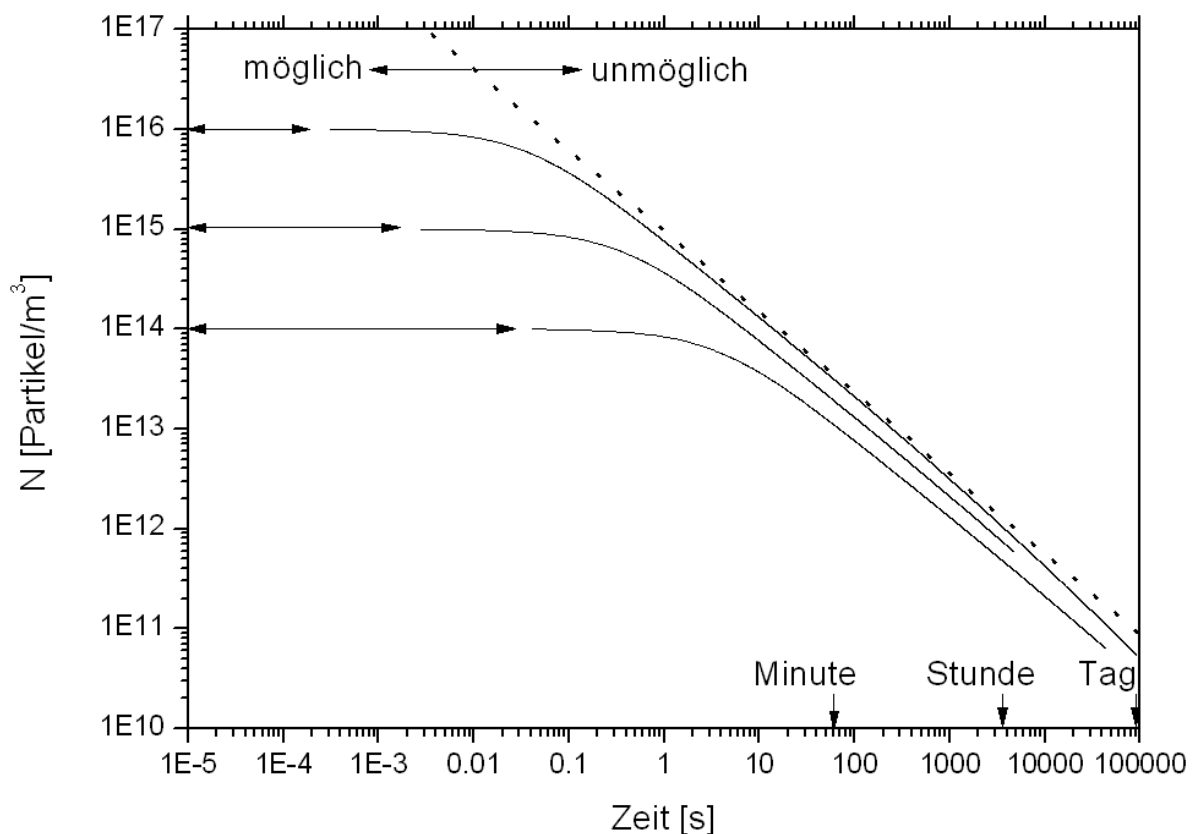


Abbildung 4: Partikelkonzentrationen als Funktion der Zeit für verschiedene Anfangskonzentrationen für Partikel mit 20 nm (aus Steinkrauss et. al. 2010)

Um Konzentrationen zu erzeugen, die für den Staubexplosionsschutz relevant sind, muss die Anzahl der Primärpartikel weit über dem Höchstwert in der Tabelle liegen. Um eine Staubkonzentration von 1000 g/m^3 mit 20 nm großen Eisenpartikeln zu erzeugen, sind z.B.

$3 \cdot 10^{19}$ Partikel/m³ notwendig. Selbst wenn es also gelänge eine derart hohe Anzahl an Primärpartikeln aufzuwirbeln, würden diese in kürzester Zeit agglomerieren.

4.3.1. Schlussfolgerungen der Erkenntnisse zum Agglomerationsverhalten

Die kurze theoretische Erläuterung verdeutlicht, dass es aus Sicht des Explosionsschutzes durch Agglomeration der nanoskaligen Primärpartikel bis zur Untersuchung einer solchen Probe im Labor nicht zur Unterschätzung der Explosionsgefahren in potentiell gefährdeten Bereichen kommen kann. Desweiteren lassen sich neben dieser wichtigen Erkenntnis folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Agglomeration nicht vermeidbar, aber Agglomerate besitzen höhere spezifische Oberfläche als Mikropartikel mit gleicher Größe wie Agglomerat
- Keine Unterschätzung mit derzeitiger Prüfmethodik, durch schlagartige Agglomeration bei derart hohen Konzentrationen
- Durch hohe Scherkräfte an Düse, kommt es zu Verkleinerung der Agglomerate
- Kritischster Fall für die Praxis sichergestellt.
- Eventuell hohe Streuung der Werte durch Agglomerate

Bei mikroskaligen Stäuben nimmt deren Explosionsheftigkeit und Zündempfindlichkeit mit abnehmender Partikelgröße zu. Grund hierfür ist, dass mit abnehmender Partikelgröße die für die Verbrennungsreaktion zur Verfügung stehende Oberfläche zunimmt. Durch die Agglomeratbildung bei nanoskaligen Stäuben insbesondere bei den Nanostäuben entsprechend der gängigen Definition, dürfte sich dieser Effekt jedoch nicht ohne weiteres übertragen lassen. Zwar haben Agglomerate von feineren Partikeln eine größere Oberfläche als einzelne Partikel gleicher Größe, allerdings ist dies im Wesentlichen der inneren Oberflächen geschuldet. Diese innere Oberfläche wird sicherlich einen Einfluss auf das Brandverhalten haben. Inwieweit diese innere Oberfläche aufgrund des wesentlich schnelleren Ablaufs einen Einfluss auf das Explosionsverhalten hat, ist bislang nicht hinreichend geklärt.

4.4. Einfluss der Passivierung

Aus Untersuchungen und der langjährigen Erfahrung beim Umgang mit brennbaren, mikroskaligen Stäuben gilt als allgemein bekannt, dass insbesondere metallische Stäube bei längerem Kontakt mit Luft mit Sauerstoff reagieren. Die zumindest partielle Oxidation hat zur Folge, dass sich das Brand- und Explosionsverhalten der Stäube verändert. Sowohl die Heftigkeit der Explosion und Brandausbreitung, als auch die Zündempfindlichkeit nehmen ab, wenn die Probe einem Oxidationsmittel längere Zeit ausgesetzt ist. Eine längere

Lagerung an Luft nach der Entnahme einer Probe aus einer zu begutachtenden Anlage beispielsweise würde demnach unter Umständen zu einer Unterschätzung des tatsächlichen Gefahrenpotentials führen.

Inwieweit die Passivierung einer Staubprobe bestehend aus nanoskalig hergestellten Partikeln das Brand- und Explosionsverhalten beeinflusst, ist bislang noch nicht näher untersucht worden. Hinzukommt, dass die spezifische Oberfläche eines Staubes mit abnehmender Primärpartikelgröße zunimmt. Demzufolge liegt die Vermutung nahe, dass der Einfluss der Passivierung auf das Reaktionsverhalten größer ist und ein mit Mikrostäuben vergleichbarer Grad der Passivierung zudem vermutlich schneller erreicht wird.

Um den Einfluss der Passivierung mit Sauerstoff bei der Ermittlung sicherheitstechnischer Kenngrößen von Nanostäuben zu untersuchen bzw. die Passivierung der Probe vor Versuchsbeginn zu verhindern, muss die Staubprobe bis zum Zündzeitpunkt unter Sauerstoffausschluss gehandhabt werden können. Nicht oxidierte Materialien müssen daher bei Probenahme und Transport so gehandhabt werden, dass eine Oxidation während dieses Zeitraumes vermieden wird. Dies könnte durch Inertisierung bzw. Sauerstoffausschluss sichergestellt werden. Damit die Passivierung vor dem Entzünden der Probe im Labor verhindert wird, ist speziell für diese Anforderung ebenfalls ein Glovebox-System notwendig, welches unter Inertbedingungen betrieben werden kann.

5. Optimierung und Modifizierung der Prüfverfahren

Aufgrund der sowohl theoretischen als auch praktischen Vorarbeiten wurde in einem nächsten Schritt das notwendige Glovebox-System einschließlich unterschiedlicher Aufbauten und Installationen entwickelt, in dem die Standardprüfapparaturen betrieben werden können. Eine erste prinzipielle Übersicht des favorisierten Konzeptes ist in Abbildung 5 dargestellt.

Mit diesem entwickelten System fanden daraufhin umfangreiche Validierungsversuche statt. Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde das Gloveboxsystem zunächst dazu genutzt, die 20-L Kugel darin betreiben zu können. Das System ist jedoch so konzipiert, dass auch alle weiteren Apparaturen wie z.B. die modifizierte Hartmannapparatur zur Bestimmung der Mindestzündenergie von Staub/Luft-Gemischen (DIN EN 13821:2002) darin betrieben werden können. Im folgenden Kapitel werden der modifizierte Aufbau mit Verwendung der 20-L Kugel und die veränderten Prüfmethoden erläutert und die Ergebnisse der Validierung sowie erste Untersuchungsergebnisse mit Nanostäuben vorgestellt.

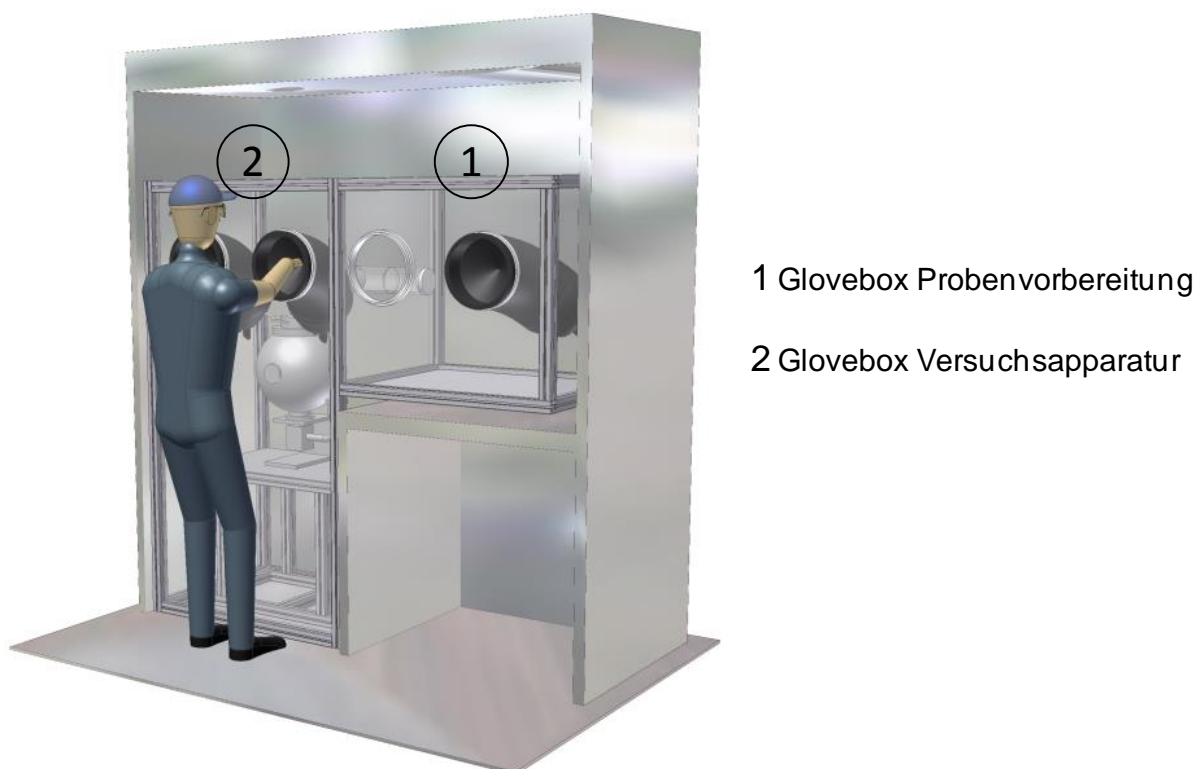


Abbildung 5: Konzeption des Glovebox-Systems für die Prüfapparaturen

5.1. 20-L Kugel - Standardprüfverfahren

Gemäß der Normenreihe DIN EN 14034 wird die 20-L Kugel (Abbildung 6) für die Bestimmung der sicherheitstechnischen Kenngrößen maximaler Explosionsdruck P_{max} , maximaler zeitlicher Druckanstieg $(dp/dt)_{max}$ bzw. der Staubexplosionskonstante (K_{St}) sowie der unteren Explosionsgrenze (UEG) verwendet. Diese besteht im Wesentlichen aus einer Edelstahl-Hohlkugel mit einem Innenvolumen von 20 Litern und einem Staubvorratsbehälter mit einem Volumen von 0,6 Litern. Für die Prüfung wird eine Staubprobe in den Staubvorratsbehälter eingewogen, dieser auf 20 bar Überdruck mit Luft befüllt und anschließend das Staub/Luft-Gemisch in die Kugel über eine als Pralldüse bezeichnete Düse dispergiert. Die mit Luft gefüllte Explosionskammer muss hierzu vor Versuchsbeginn auf 0,4 bar evakuiert werden, damit zum Zündzeitpunkt Umgebungsbedingungen herrscht.

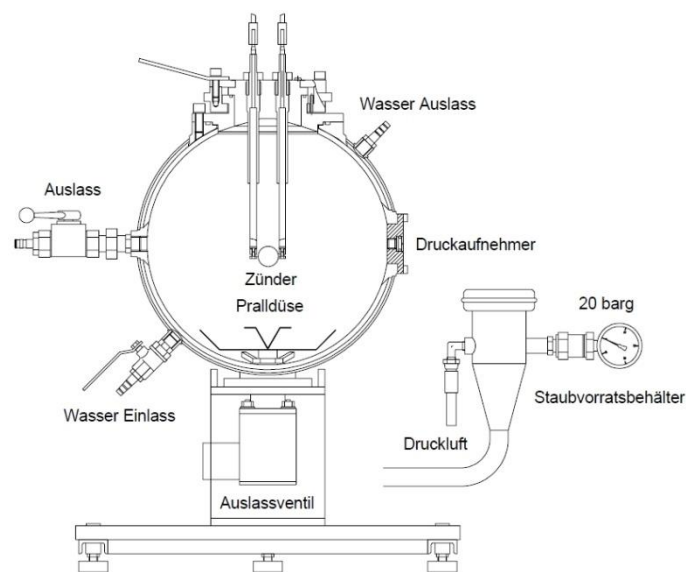


Abbildung 6: Schematische Darstellung der 20-L Kugel [6]

60 ms nach Eindüsen des Staub/Luft-Gemisches in die Explosionskammer wird dieses mit zwei chemischen Zündern mit einer Gesamtenergie von 10 kJ entzündet.

5.2. Aufbau des Glovebox-Systems

Mithilfe der Gloveboxen sollen Gesundheitsgefahren minimiert und der Einfluss der Passivierung mit Luftsauerstoff auf sicherheitstechnische Kenngrößen eines brennbaren Staubes untersucht werden. Letzteres setzt die Handhabung der zu untersuchenden Probe unter vollständiger Inertatmosphäre bis möglichst zum Zündzeitpunkt voraus. Um die potentielle Passivierung einer Staubprobe zu verhindern, wurde das entwickelte Glovebox-System durch zusätzliche Anbauten und Installationen erweitert, damit dieses nahezu vollständig unter Inertbedingungen betrieben werden kann. Zur Untersuchung der Explosionskenngrößen einer Staubprobe wurde zunächst die 20-L Explosionsapparatur in diesem Glovebox-System installiert. Zweck der modifizierten Prüfapparatur ist es, den Einfluss der Oberflächenoxidation abzuschätzen und eine Aussage darüber zu treffen, ob bisherige Forschungsergebnisse die Explosionsheftigkeit metallischer Nanopartikel unterschätzen.

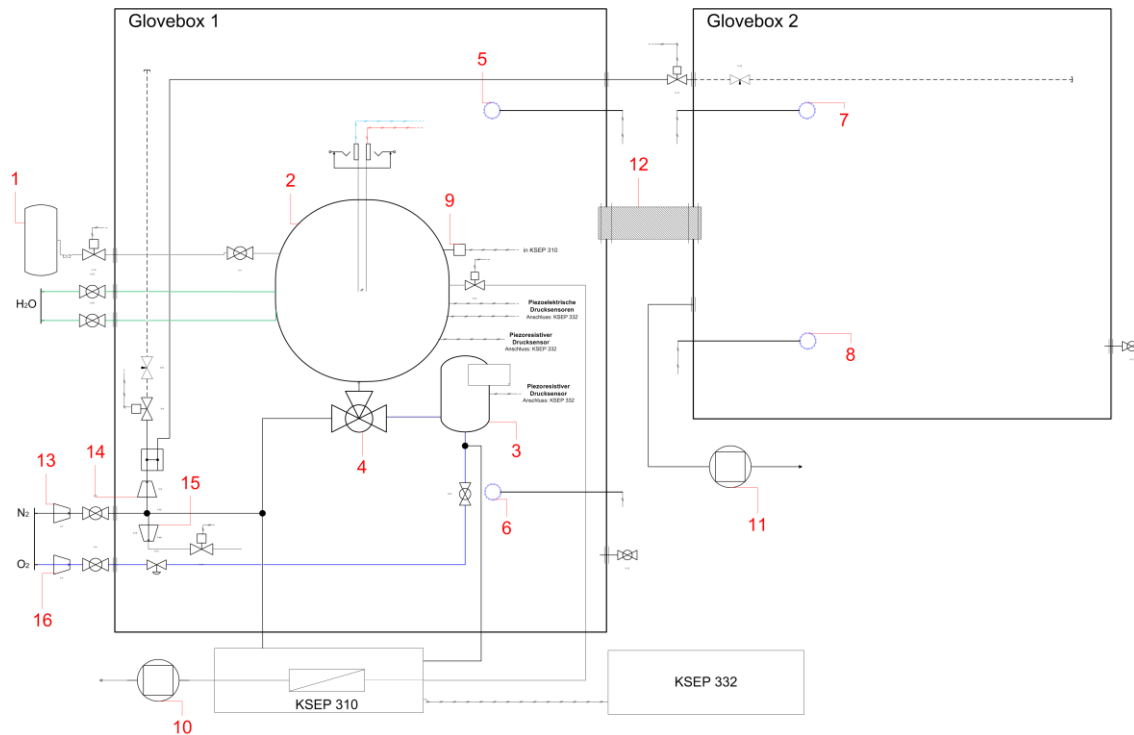
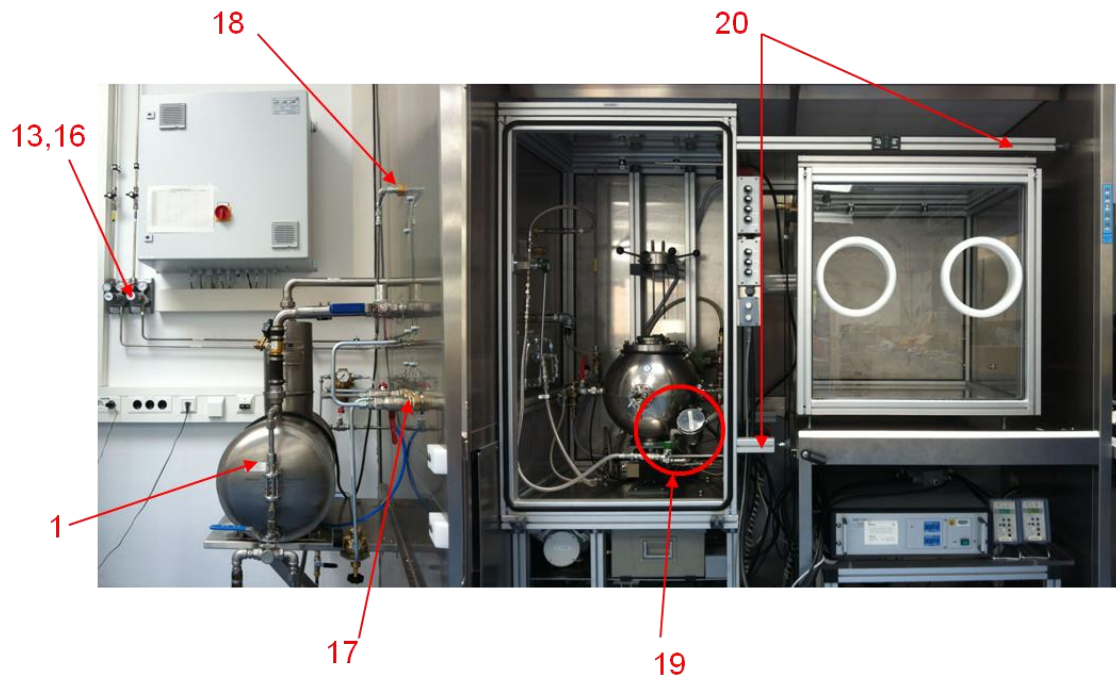
Es ist möglich, dass sich insbesondere metallische Nanopartikel bei der Bestimmung der Explosionskenngrößen nach dem Normverfahren vorzeitig entzünden. Dies wurde von Wu et al. in (Wu et al. 2010b) für nanoskalige Eisen- und Titanpartikel nachgewiesen. Gründe hierfür sind die hohen Zündempfindlichkeiten dieser Substanzen, sowie die hohen Scherkräfte, die beim Eindüsen in die Prüfkammer auf die Partikel wirken. Um eine vorzeitige Entzündung der zu untersuchenden Stäube zu verhindern, werden diese direkt in die Explosionskammer eingefüllt. Um die Stäube möglichst ausreichend zu dispergieren, wurde eine spezielle Verteilerschale verwendet (siehe Abbildung 6). Darüber hinaus kann hierdurch die Probe nahezu bis zum Zündzeitpunkt (ungefähr 60 ms) unter Inertbedingungen gehalten werden. Erst beim Öffnen des Auslassventiles kommt die Probe mit dem Prüfgas im Staubvorratsbehälter in Kontakt, das einen erhöhten prozentualen Sauerstoffgehalt aufweist. Durch die Verwendung des Glovebox- Systems kann der Einfluss der Oxidation während der Probenvorbereitung und vor dem Versuch auf ein Minimum reduziert werden. Dadurch sind theoretisch Untersuchungen von annähernd unpassivierten Nanopartikeln möglich. In jedem Fall wird eine Veränderung der Probeneigenschaften infolge falscher Handhabung im Prüflabor vermieden. Außerdem wird die Gefährdung der Prüfer durch ungewollte Partikelfreisetzung minimiert. Das verwendete Glovebox- System ist zweigeteilt. Daraus resultiert eine räumliche Trennung der chemischen Zünder vom Probenmaterial. Des Weiteren kann durch diese Aufteilung die Gefahr einer Exposition des gesamten Probematerials gegenüber dem Sauerstoff minimiert werden, sofern während einer Versuchsdurchführung unvorhergesehene Freisetzungen oder Leckagen entstehen. Es wird stets nur die gerade benötigte Probenmenge überführt. Jedoch erschwert der Wechsel zwischen den Glovebox- Handschuhen und die Handhabung aller Gegenstände innerhalb der Gloveboxen mit den Handschuhen die Versuchsdurchführung generell.

Zudem erfordert jede Bestimmung der Explosionskenngrößen eines brennbaren Staubes eine präzise Vorbereitung. Die Vor- und Nachteile sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Vor- und Nachteile des verwendeten Glovebox- Systems

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Handhabung der Proben unter Inertgas annähernd bis zum Zündzeitpunkt • Beide Teile des Glovebox- Systems können autark unter Inertgas betrieben werden • Glovebox- System minimiert die Gefährdung durch Partikelfreisetzung • Räumliche Trennung durch zweigeteilte Apparatur • Untersuchungen annähernd unpassivierter Nanopartikel möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Umständliches Arbeiten durch Verwendung der Handschuhe • Vielzahl komplexer Handgriffe <ul style="list-style-type: none"> ○ Es sind idealerweise zwei Personen für die Prüfung erforderlich • Präzise Vorbereitung notwendig • Hoher Inertgasverbrauch • Erhöhter Zeitaufwand für Versuche

Das verwendete Glovebox- Systems ist im oberen Teil der Abbildung 7 dargestellt. Darunter sieht man eine detaillierte Skizze des modifizierten Versuchsaufbaus.



- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1. Abgas- Reinigungsbehälter | 11. Vakuumpumpe Schlenkapparatur |
| 2. 20-L Explosionskugel | 12. Schleuse aus Acrylglas |
| 3. Staubvorratsbehälter | 13. Leitungsdruckminderer Stickstoff |
| 4. Auslassventil | 14. Leitungsdruckminderer Inertgaszufuhr |
| 5. Sauerstoffsensoren 1 | 15. Leitungsdruckminderer Inertgasnachfuhr |
| 6. Sauerstoffsensoren 2 | 16. Leitungsdruckminderer Sauerstoff |
| 7. Sauerstoffsensoren 3 | 17. Stickstoffzufuhr in das Glovebox-System |
| 8. Sauerstoffsensoren 4 | 18. Sauerstoffzufuhr in das Glovebox-System |
| 9. Sicherheitseinrichtung | 19. System zur Versorgung mit Prüfgas |
| 10. Vakuumpumpe Explosionsapparatur | 20. Profile zum Verspannen des GB-Systems |

Abbildung 7: Oben: Glovebox-System (unverschlossen) im Laborabzug; Unten: Fließschema des modifizierten Versuchsaufbaus

Beide Gloveboxen wurden aus einem System der Firma Minitec gefertigt. Dieses System wurde aufgrund seiner Modularität und Flexibilität ausgewählt. Der Rahmen besteht aus Aluminiumprofilen mit dem Abmaßen 45 mm x 45 mm. Mit Ausnahme der Front (Acrylglas im Profilrahmen) bestehen Bodenplatten, Seiten- und Rückwände aus zwei Millimeter starken Edelstahlplatten. Die Abdichtung gegen die Umgebungsatmosphäre wurde mit flexiblen Steck- beziehungsweise Abdeckdichtungsprofilen realisiert. Zusätzlich wurden sämtliche ungewollte Öffnungen und Spalten, sowie alle innenliegenden Dichtungsprofile mit Silikon-Acetat verschlossen. Die Abmessungen der Glovebox, in der die Bestimmung der Explosionskenngrößen erfolgt, beträgt 790 mm x 1822 mm x 630 mm (B x H x T), die Abmessung der Glovebox zur Vorbereitung der Proben betragen 790 mm x 800 mm x 800 mm (B x H x T). Nach dem Aufbau des Rahmens, inklusive aller Bodenplatten, Seiten- und Rückwände wurden sämtliche Systeme zur Inertisierung der beiden Gloveboxen und das System zur Versorgung der Apparatur mit Prüfgas installiert. Die beiden Teilsysteme und die Modifikationen des Standardprüfverfahrens werden in den folgenden drei Teilkapiteln näher erläutert.

5.2.1. System zur Inertisierung des Glovebox- Systems

Zur Inertisierung des Glovebox-Systems wurde Stickstoff verwendet. Stickstoff wurde deshalb gewählt, weil die 20-L Kugel in einer inertisierten Glovebox ebenfalls zumindest teilweise inertisiert werden muss. Da jedoch zum Zündzeitpunkt atmosphärische Bedingungen in der Kugel herrschen müssen, war die Inertisierung praktisch zunächst nur mit Stickstoff möglich. Die zusätzliche Notwendigkeit zweier unabhängig voneinander zu betreibenden Gloveboxen führte schließlich zu dem speziell auf diese Zwecke entwickelten System.

Der Stickstoff wird dem Glovebox- System mit einem Druck von $p = 21$ bar zugeführt, da er ein Bestandteil des Prüfgases ist und außerdem zur Steuerung des Auslassventils verwendet wird. Die Inertisierung erfolgt nach dem Verdrängungsprinzip. Würde man den Stickstoff während der Inertisierung mit einem Druck von $p = 21$ bar den Gloveboxen zuführen, entstünde schlagartig ein derart großer Überdruck, dass Schäden am System nicht auszuschließen sind. Der Eingangsdruck muss daher gemindert werden. Zu diesem Zweck wurde ein Druckminderer (14) installiert. Der Stickstoff wird jeweils über perforierte Edelstahlrohre in die Gloveboxen eingeleitet. Um die Zufuhr zu ermöglichen wurden Magnetventile installiert. Zusätzlich kann der Stickstoff über Nadelventile exakt dosiert werden.

Beim Einschalten des Staubsaugers (zur Reinigung der Explosionskammer) wird dieser mit einem speziellen Deckelaufsatz für die 20-L Kugel betrieben, damit während der Reinigung

der Explosionskammer kein Stickstoff aus der Glovebox entzogen und der Stickstoffverbrauch unnötig erhöht wird.

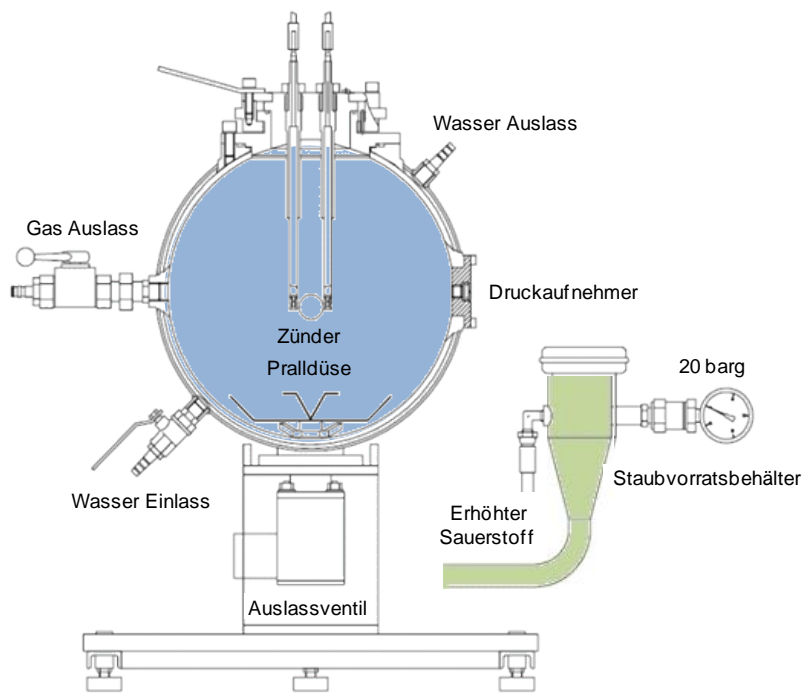
Um den Sauerstoffgehalt im Glovebox- System zu überwachen und eine nahezu vollständige Inertgasatmosphäre sicherzustellen, werden je Glovebox zwei Sauerstoffsensoren (5-8) mit einem Messbereich von 0,1 Vol.-% bis 25 Vol.-% O₂ vom Typ GS SA-22 der Firma GS Messtechnik GmbH verwendet. Zur Auswertung des Messsignals wird ein LabView- Programm genutzt.

5.3. Weiterentwickelte Prüfverfahren zur Untersuchung von Stäuben

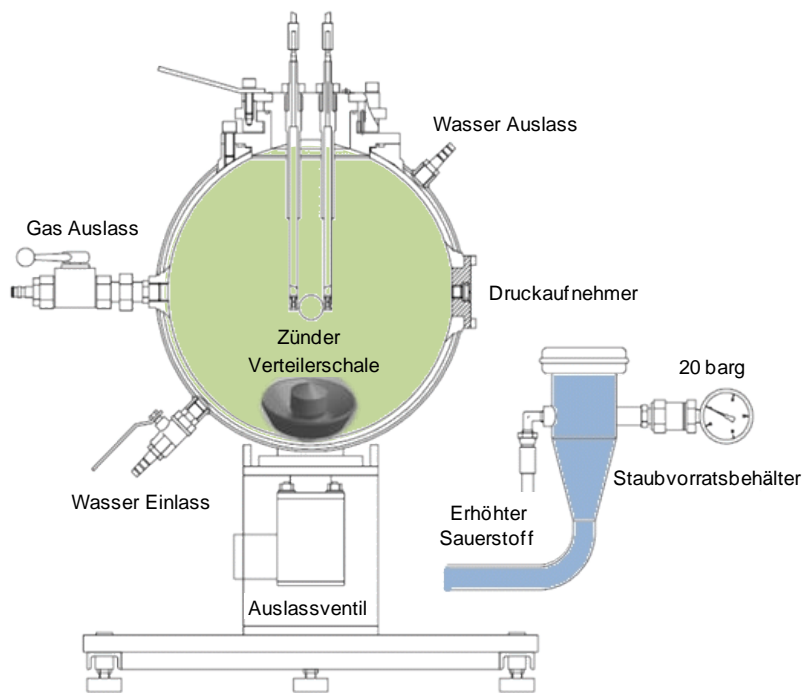
Neben der Entwicklung der Gloveboxen wurde das Standardprüfverfahren ebenfalls modifiziert. Ziel dieser Modifizierungen war es, die Proben auch in der 20-L Kugel möglichst bis kurz vor dem Entzünden vor dem Kontakt mit Sauerstoff zu schützen, um möglichst unpassivierte Stäube und den Einfluss kurzzeitiger Oxidation auf das Explosionsverhalten untersuchen zu können. Desweiteren können dadurch die dokumentierten, möglichen Vorzündungen der Stäube während des EindüSENS des Staub/Luft-Gemisches in die Explosionskammer der 20-L Kugel vermieden werden.

Eine vereinfachte Darstellung beider veränderten Verfahren ist Abbildung 8 zu entnehmen.

Inertisierungsverfahren



modifiziertes Verfahren mit Verteilerschale



erhöhter Anteil Sauerstoff
 100% Stickstoff

Abbildung 8: Vereinfachte Darstellung der veränderten Prüfverfahren der 20-L Kugel

Das sogenannte Inertisierungsverfahren (obere Darstellung) ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

- Pralldüse
- 20-L Kugel mit erhöhtem Sauerstoffanteil
- Staubvorlage in den Staubvorratsbehälter bei annähernd 100% Stickstoff (21 bar)

Bei der Inertisierungsmethode wird die 20-L Kugel mit der Pralldüse versehen und innerhalb der 20-L Kugel ein erhöhter Sauerstoffgehalt eingestellt. Dies erfolgt über einen Anschluss am Frontflansch der Apparatur. Für die Versuche wurde ein Prüfgas mit einer Stoffzusammensetzung von 53,5 Vol.-% Sauerstoff und 46,5 Vol.-% Stickstoff genutzt. Die erhöhte Sauerstoffkonzentration in der Kugel ist notwendig, um nach dem Eindüsen des Staub/Stickstoff-Gemisches zum Zündzeitpunkt atmosphärische Bedingungen zu gewährleisten – analog zum Standardprüfverfahren. Weiterhin ist ein mehrmaliges Evakuieren und Spülen der Explosionskammer mit dem Prüfgas notwendig, um die gewünschte Atmosphäre sicherzustellen. Der Unterschied zum Standardverfahren besteht bei dieser Methode folglich nur in der veränderten Prüfgaszusammensetzung in dem Vorratsbehälter und der Explosionskammer.

Die zweite Möglichkeit, Stäube bis nahezu zum Zündzeitpunkt vor Kontakt mit Sauerstoff zu schützen, wird nachfolgend als modifiziertes Verfahren mit Verteilerschale (untere Darstellung in Abbildung 8) bezeichnet. Sie ist durch folgende Merkmale charakterisiert:

- Verteilerschale (Abbildung 9)
- Staubvorlage direkt in die Verteilerschale in der Explosionskammer
- Explosionskammer mit Verteilerschale bei annähernd 100 Vol.-% Stickstoff (0,4 bar)
- Staubvorratsbehälter mit erhöhtem Sauerstoff-Anteil beaufschlagt

Erste Versuche haben gezeigt, dass sich schwerere Stäube bei Vorlage in die Explosionskammer durch die standardmäßige Pralldüse mitunter schlecht dispergieren lassen. Die bei diesen ersten Versuchen ermittelten Werte lagen dadurch insbesondere für den zeitlichen Druckanstieg teilweise deutlich unter den mit dem Standardverfahren ermittelten Kenngrößen. Damit zum Zündzeitpunkt annähernd gleiche Turbulenzbedingungen wie beim Eindüsen über den Vorratsbehälter vorliegen und der Staub in der Explosionskammer homogen verteilt ist, kommt eine alternative Düse, die sogenannte Verteilerschale zum Einsatz.

Durch Einfüllen der Probe direkt in die Explosionskammer können zudem potentielle Rückzündungen verhindert werden, da das brennbare Material sich bereits in der Explosionskammer befindet. Mit der angepassten Methode können die Vorzündungen außerhalb der Explosionskammer verhindert und der Materialverschleiß minimiert werden. Das Verfahren mit der Verteilerschale erfordert zunächst das Entfernen des Flansches mit Bajonettverschluss, welcher den Deckel der 20-L Kugel aufnimmt und arretiert. Dies ist notwendig, um die Verteilerschale aus der Explosionskammer entnehmen und gleichmäßig

befüllen zu können. Danach muss die Verteilerschale mit Staub wieder eingesetzt und der Flansch mit Bajonettverschluss wieder auf der Oberseite der Explosionskammer besfestigt werden. Diese zusätzlichen Arbeitsschritte benötigen zusätzliche Zeit und bedeuten einen erhöhten Arbeitsaufwand für jeden Versuch.

Nach Verschließen der 20-L Kugel wird im Staubvorratsbehälter entweder entsprechendes Prüfgas oder mithilfe des Partialdruckverfahren manuell die Menge an Sauerstoff zugeführt, siehe Tabelle 8 2, sodass zum Zündzeitpunkt atmosphärische Bedingungen vorliegen.

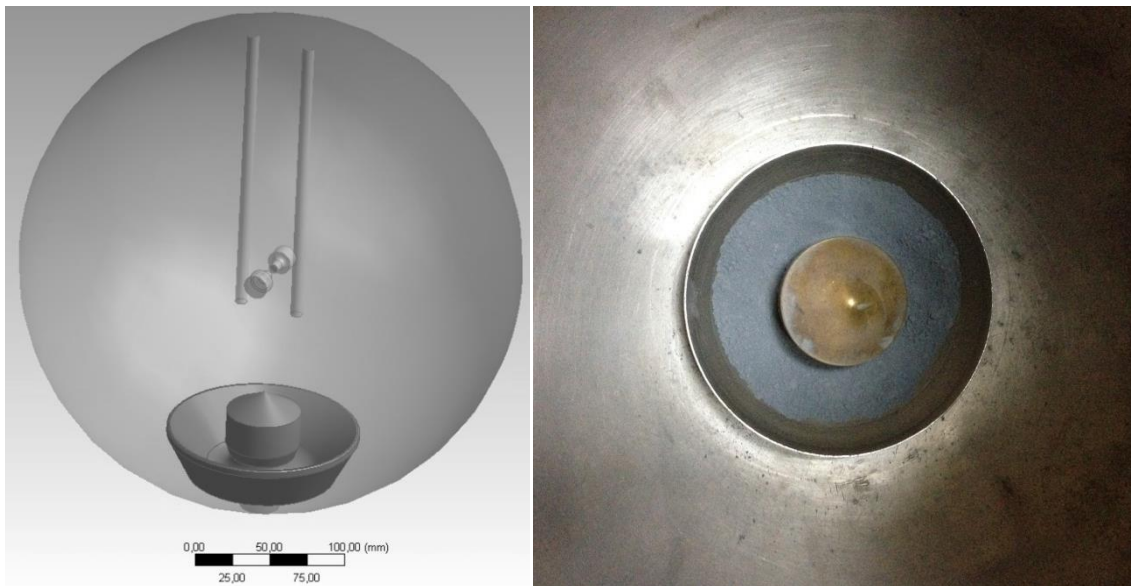


Abbildung 9: Sogenannte Verteilerschale innerhalb der Explosionskammer der 20-L Kugel

5.3.1. Versorgung der Prüfapparatur mit Prüfgas

Je nach verwendeter Methode ist entweder in der Explosionskammer (Inertisierungsmethode) oder im Staubvorratsbehälter (modifiziertes Verfahren mit Verteilerschale) ein Prüfgas mit erhöhtem Sauerstoffgehalt notwendig, um durch die vorherige Inertisierung mit Stickstoff zum Zündzeitpunkt in der Explosionskammer atmosphärische Bedingungen zu gewährleisten.

Für die Validierung der beiden genutzten Verfahren ist es notwendig, das jeweils genutzte Gasgemisch so einzustellen, dass zum Zündzeitpunkt Normatmosphäre herrscht. Das Gasgemisch richtet sich nach dem genutzten Verfahren. Vor jeder neuen Versuchsreihe sollte ein Kontrollversuch mit Messung durch ein geeignetes Messgerät (z.B. Servomex) durchgeführt werden. Des Weiteren ist der am Druckminderer eingestellte Druck für Stickstoff zu kontrollieren, da die Validierung der Gasgemische auf Werten von ca. 21,15 bar Stickstoff beruht.

Für die Inertisierungsmethode muss ein Sauerstoffgehalt von ca. 53,6 Vol.-% innerhalb der 20-L Kugel vorherrschen, siehe Tabelle 5. Eine genaue Messung des Sauerstoffgehalts bei Untersuchungen an Stäuben ist nur beim ersten Versuch möglich, alle weiteren Versuche müssen aufgrund von Staubrückständen in Hinblick auf die Verschmutzung des Servomex über die Druckanzeige gesteuert werden.

Tabelle 5: Validierung Gasgemisch für Inertisierungsmethode

Sauerstoffgehalt in der 20-L Kugel vor dem Eindüsen [Vol.-%]	Sauerstoffgehalt in der 20-L Kugel nach dem Kontrollversuch [Vol.-%]
53,3	20,7
53,3	20,8
53,4	20,8
53,5	20,8
53,6	20,9
53,7	21,0
53,8	21,0
53,9	21,1

Für das Verfahren mit der Verteilerschale muss im Staubvorratsbehälter nach dem Partialdruckverfahren der richtige Sauerstoffgehalt eingestellt werden. Ein Messen des Sauerstoffgehalts ist aufgrund des hohen Drucks nicht möglich, sodass man erst nach dem jeweiligen Versuch indirekt über den Sauerstoffgehalt in der Kugel auf den richtigen Wert schließen kann.

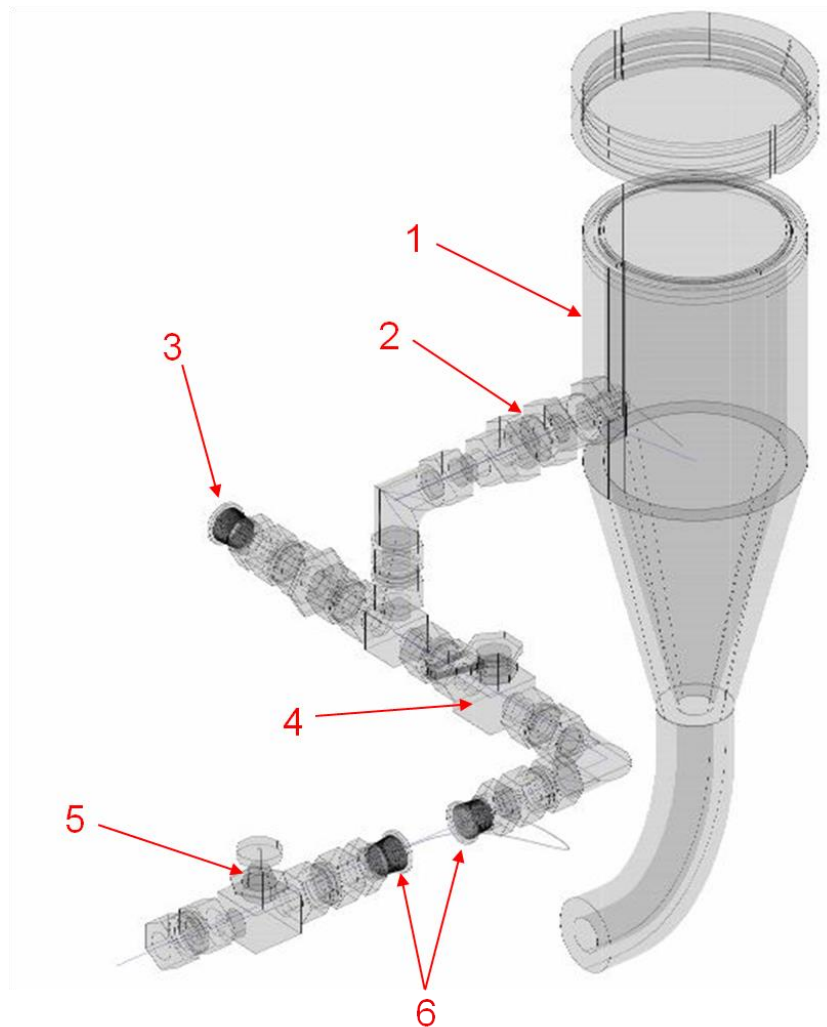
Ebenso wie bei der Inertisierungsmethode ist das Einregulieren des Druckminderers von entscheidender Bedeutung. In Tabelle 6 die einzustellenden Werte dargestellt.

Tabelle 6: Validierung Gasgemisch für Verteilerschale

Eingestellter Druck im Vorratsbehälter vor dem Eindüsen [bar]	Sauerstoffgehalt in der 20-L Kugel nach dem Kontrollversuch in [Vol.-%]
7,80	20,8
7,85	20,9
7,90	21,0
8,00	21,2

Beide Verfahren sind mit einer Abweichung des Sauerstoffgehalts nach dem Schuss von ca. 0,3% reproduzierbar, bei zu starken Abweichungen innerhalb einer Konzentrationsreihe, sollten die Versuche wiederholt werden bzw. eine Absicherung durch einen Schuss mit Prüfgas erfolgen. Die in Tabelle 5 und Tabelle 6 fett markierten Werte wurden für die Versuche genutzt.

In Abbildung 10 ist das System dargestellt, mit dem die Komponenten des Prüfgases für das modifizierte Verfahren mit Verteilerschale in dem Vorratsbehälter zugeführt werden. Das Prüfgas wird vor jedem einzelnen Versuch im Staubvorratsbehälter nach dem in (VDI 3490-12) beschriebenen Partialdruckverfahren angemischt. Hierzu wird zunächst Sauerstoff mit einem Druck von 7,85 bar in den Staubvorratsbehälter eingeleitet.



- | | |
|--|--|
| 1. Staubvorratsbehälter | 4. Kugelhahn (O ₂ -geeignet) |
| 2. Rückschlagventil (O ₂ -geeignet) | 5. Membranventil (O ₂ -geeignet) |
| 3. Anschluss für Leitung aus KSEP 310 | 6. Anschlüsse für O ₂ - Leitung in der Glovebox |

Abbildung 10: Schematische Darstellung des Systems zur Versorgung des Staubvorratsbehälters mit Prüfgas

Der Druck wird über einen fest installierten Leitungsdruckminderer (16) gemindert. Die Zufuhr wird manuell über ein Membranventil reguliert. Der Staubvorratsbehälter hat normgemäß ein Volumen von $V = 0,6 \text{ dm}^3$. Um zu verhindern, dass dieses Volumen nicht um das Volumen der Sauerstoffleitungen vergrößert wird, kann der Vorratsbehälter von der Gasleitung abgeschottet werden. Dazu wird eine Kombination aus einem Rückschlagventil

und einem Kugelhahn verwendet. Anschließend wird der Staubvorratsbehälter mit Stickstoff aufgefüllt. Die Stickstoffzufuhr wird vor Beginn der Prüfung über die Steuereinheit der 20-L Kugel (KSEP 332) analog zur Druckluftzufuhr im Normprüfverfahren gesteuert.

5.3.2. Beschreibung des Versuchsablaufes

Der Versuchsablauf erfolgt in mehreren Schritten, die im Folgenden dargestellt werden.

1. Stickstoffzufuhr sicherstellen

- Ventil am Stickstoff-Flaschenbündel öffnen
- Einstellungen am Druckminderer überprüfen
- Anschließen der Zufuhrleitung innerhalb des Glovebox-Systems
- Absperrorgane in der Stickstoffleitung öffnen (Abbildung 11 und Abbildung 12)

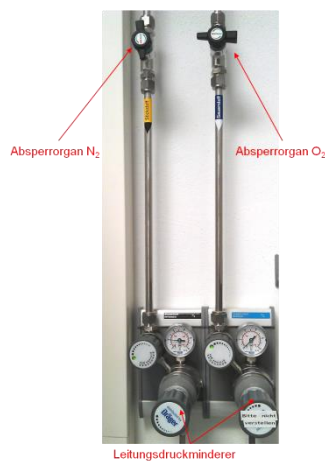


Abbildung 11: Leitungsdruckminderer und Absperrorgane für Stickstoff und Sauerstoff

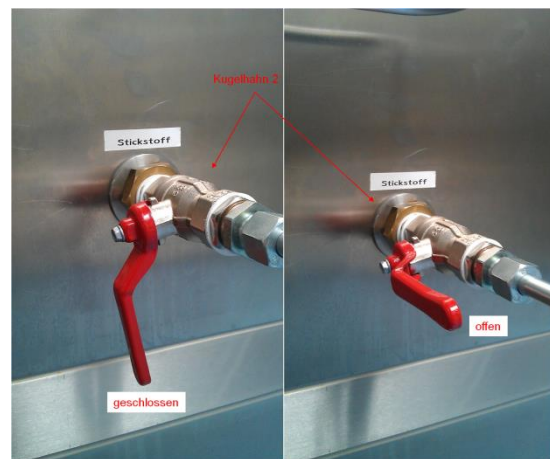


Abbildung 12: Kugelhahn 2

2. Sauerstoffzufuhr sicherstellen

- Ventil an der Sauerstoffdruckgasflasche öffnen
- Einstellungen am Druckminderer überprüfen
- Anschließen der Zufuhrleitung innerhalb des Glovebox-Systems
- Absperrorgane in der Sauerstoffleitung öffnen

3. Testversuch ohne Zünder und Staub über Software KSEP 7.0

4. Kontrolle der Absaugung und aller Anschlüsse

5. Testversuch Prüfgas/ Inertisierung

6. Evtl. benötigte Materialien in die Vorbereitungsbox stellen

7. Sauerstoffanalysatoren einschalten

- Beachte: Warmlaufphase: 5 min

8. Gloveboxen verschließen

9. Inertgas zuführen

- Einstellung am Druckminderer kontrollieren
- Magnetventile für die Zufuhr an der Steuerleiste einschalten
- Faltenbalgventile zur Dosierung bedienen (Abbildung 13)
- Warten, bis Boxen inertisiert sind

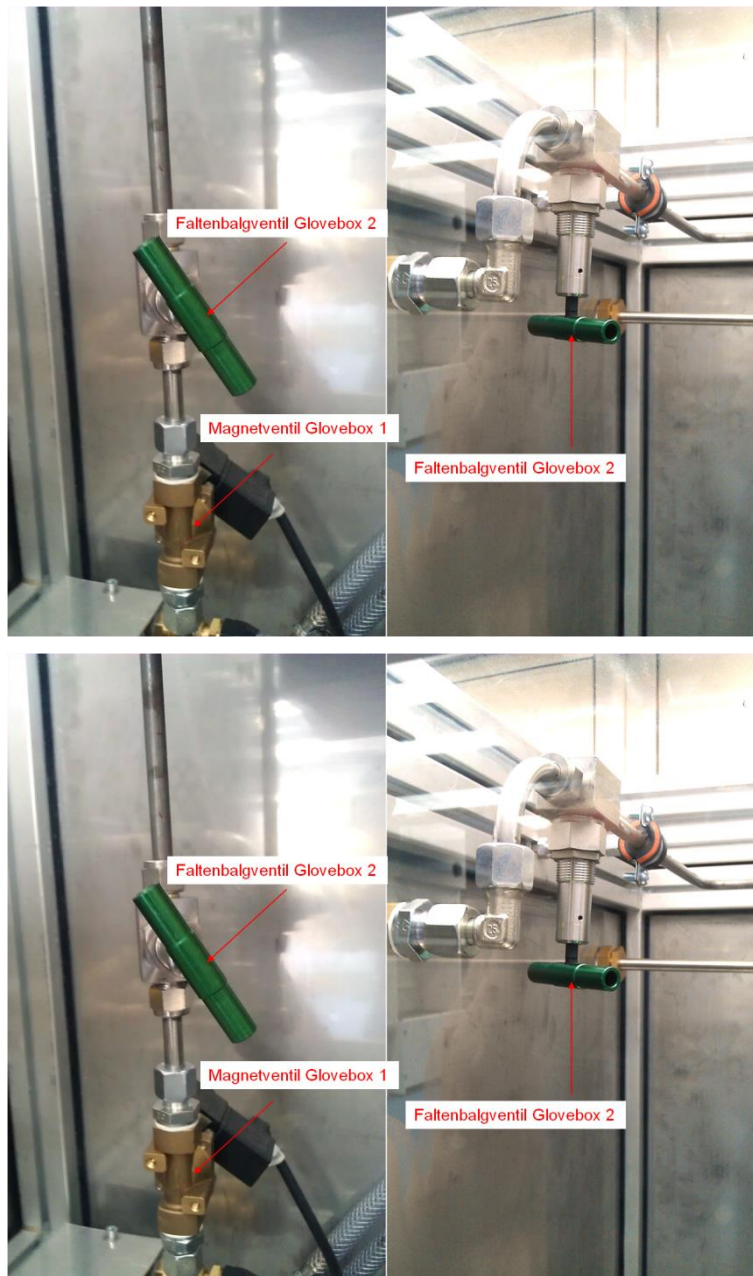


Abbildung 13: Ventile für die Inertisierung der Gloveboxen

Ab Versuchsbeginn (Punkt 10) muss zwischen dem Inertisierungsverfahren und dem modifizierten Verfahren mit Verteilerschale unterschieden werden.

Weitere Vorgehensweise für Inertisierungsverfahren:

10. Versuchsbeginn

- Stäube falls notwendig trocknen (Entfernung von Hexan etc.)
- Staubprobe einwiegen
- chemische Zünder anbringen

11. Prüfgasherstellung (Gemisch mit erhöhtem Sauerstoff) in der Explosionskugel

- Explosionskugel bis 0,2 bar evakuieren und mit Gemisch mit erhöhtem Sauerstoffgehalt bis auf 1 bar füllen (Schritt dreimal wiederholen)
- Stäube in die Schleuse überführen
- Stäube in den Staubvorratsbehälter vorlegen
- im Staubvorratsbehälter 21 bar Stickstoff vorlegen

12. Versuch zur Bestimmung der Explosionskenngrößen des jeweiligen Nanostaubes starten

- Explosionskammer auf 0,4 bar evakuieren
- Start des Versuches am PC

Weitere Vorgehensweise für modifiziertes Verfahren mit Verteilerschale:

- Explosionskugel mit Stickstoff spülen und evakuieren (mehrfacher Gaswechsel)
- Stäube über die Schleuse überführen
- Stäube in die Explosionskugel vorlegen
- chemische Zünder anbringen

11. Prüfgasherstellung (vorher muss die Explosionskugel inertisiert worden sein)

- Vordruck p_v im Vorratsbehälter auf 1,00 bar einstellen
- Auffüllen mit O_2 mit einem Sauerstoffpartialdruck von $7,16 \text{ bar} < p_{O_2} \leq 7,32 \text{ bar}$ (Absolutdruck im Vorratsbehälter beträgt anschließend $p_v + p_{O_2}$)
 - Sauerstoff einströmen lassen, bis keine maßgeblichen Druckschwankungen auf der Druckanzeige zu erkennen sind
- Membranventil und Kugelhahn unmittelbar danach schließen
- mit Stickstoff auf 21 bar absolut auffüllen, ebenfalls bis keine maßgeblichen Schwankungen auf der Druckanzeige zu erkennen sind

12. Versuch zur Bestimmung der Explosionskenngrößen des jeweiligen Nanostaubes starten

- Explosionskammer auf 0,4 bar evakuieren
- Start des Versuches am PC

Nach einem erfolgten Versuch muss die Explosionskugel gereinigt werden. Dazu wird die 20-L Kugel geöffnet und der Staubsauger mittels modifiziertem Deckel auf der 20-L Kugel angebracht, damit Verbrennungsreste bzw. unverbranntes Material vor dem nächsten Versuch aus der Explosionskammer entfernt werden können.

5.4. Validierungsuntersuchungen

Die für die Validierung genutzten Stäube und deren Eigenschaften sind in Tabelle 7 dargestellt.

Das für die Validierungsversuche der modifizierten 20-L Kugel genutzte Carbon Black besitzt sogar eine spezifische Oberfläche von $148,64 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Zwar beträgt der mit dem Laserbeugungsspektrometer ermittelte Medianwert $2,3 \mu\text{m}$. Hierbei handelt es sich jedoch ebenfalls um Agglomerate von wesentlich kleineren Partikeln. Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop bestätigen dies.

Tabelle 7: Ergebnisse der Partikeluntersuchungen einiger für die Validierung ausgewählter Stäube

Kenngroße		Braunkohle	Maisstärke	Nano-Aluminium	Nano-Eisen	Carbon Black
Partikelgrößenverteilung ^a	[μm]	3,5 – 245,6	7,9 – 21,1	0,6 – 12,9	0,4 – 30,1	0,7 – 6,1
Medianwert ^a	[μm]	35,2	13,37	4,0	1,5	2,3
Spezifische Oberfläche ^b	[$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	4,9	2,49	18,36	7,60	148,64
Medianwert Primärpartikel (Herstellerinformation)	[nm]	-	-	90 – 110	90 – 110	-

^a Laserbeugungsanalyse

^b BET-Verfahren

Im Folgenden werden zunächst die Validierungsergebnisse des Inertisierungsverfahrens und im Anschluss die Validierung des modifizierten Verfahrens mit Verteilerschale vorgestellt. Die Ergebnisse der Validierung des Inertisierungsverfahrens mit Braunkohle und Maisstärke sind in Tabelle 8 dargestellt. Die Braunkohle hat einen Medianwert von $37,7 \mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von $4,9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, wohingegen der Medianwert der untersuchten Maisstärke $13,5 \mu\text{m}$ und die spezifische Oberfläche $2,49 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ beträgt. Die Medianwerte wurden mit einem Laserbeugungsspektrometer und die spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren bestimmt.

Insgesamt konnte für den maximalen Explosionsdruck sowie für den zeitlichen Druckanstieg bzw. K_{St} -Wert und die untere Explosionsgrenze bei beiden Verfahren eine gute Übereinstimmung erzielt werden.

Tabelle 8: Validierungsergebnisse für Braunkohle und Maisstärke mit Inertisierungsverfahren

Kenngröße		Braunkohle		Maisstärke	
		Standard	Inertisierungsverfahren	Standard	Inertisierungsverfahren
P_{max}	[bar]	8,7	8,8	8,4	9,0
dp/dt_{max}	[bar·s ⁻¹]	793	774	614	625
K_{St}	[bar·m·s ⁻¹]	215	210	167	170
UEG	[g m ³]	30	30	30	30

Die Validierungsergebnisse des modifizierten Verfahrens mit der Verteilerschale sind in Tabelle 9 dargestellt. Die Validierung des modifizierten Verfahrens mit der Verteilerschale erfolgte infolge der größeren apparativen Veränderungen im Vergleich zum Standardverfahren neben Versuchen mit Braunkohle und Maisstärke zusätzlich mit Carbon Black. Der Carbon Black Staub hat einen Medianwert von 2,3 µm (Agglomerate) und mit einer Oberfläche von 148,6 m²·g⁻¹ eine im Vergleich dazu sehr hohe spezifische Oberfläche. Daraus wird ersichtlich, dass die Versuche nach dem Standardverfahren und modifizierten Verfahren mit der Verteilerschale vergleichbare Ergebnisse liefern, die innerhalb der Grenzen der üblichen Messunsicherheit liegen.

Tabelle 9: Validierungsergebnisse für Braunkohle, Maisstärke und Carbon Black mit modifiziertem Verfahren

Kenngröße		Braunkohle		Maisstärke		Carbon Black	
		Standard	Modifiziert	Standard	Modifiziert	Standard	Modifiziert
P_{max}	[bar]	8,7	8,3	8,4	8,7	8,0	7,7
dp/dt_{max}	[bar·s ⁻¹]	793	883	614	596	856	838
K_{St}	[bar·m·s ⁻¹]	215	240	167	162	232	228
UEG	[g m ³]	30	30	30	30	60	60

Standard = Standardverfahren

Modifiziert = Modifiziertes Verfahren mit Verteilerschale

Während bei Braunkohle und Carbon Black der mit dem modifizierten Verfahren ermittelte maximale Explosionsdruck etwas niedriger ausfällt (um 0,4 bar bei Braunkohle und 0,3 bei Carbon Black), ist dies bei Maisstärke umgekehrt (8,7 bar mit modifizierter Methode und 8,4 bar mit Standardverfahren).

Die Ergebnisse für den maximalen zeitlichen Druckanstieg bzw. K_{St} -Wert bei Maisstärke und Carbon Black zeigen bei beiden Verfahren sehr hohe Übereinstimmung. Einzig für Braunkohle liefert das modifizierte Verfahren (240 bar·m·s⁻¹) etwas höhere Werte als das

Standardverfahren ($215 \text{ bar}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Die Ergebnisse für die untere Explosionsgrenze sind bei allen Stäuben identisch.

Anhand der Validierung wurde ersichtlich, dass die Versuche mit dem Inertisierungsverfahren und modifizierten Verfahren mit Verteilerschale vergleichbare Ergebnisse wie das Standardverfahren liefern. Die experimentellen Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der üblichen Messunsicherheit. Daher schienen die veränderten Verfahren zunächst geeignet, sicherheitstechnische Kenngrößen von Nanostäuben zu bestimmen, welche bis kurz vor dem Zündzeitpunkt unter Sauerstoffausschluss gehandhabt wurden.

5.5. Erste Untersuchungen zum Explosionsverhalten von Nanostäuben in der modifizierten Apparatur

Für die ersten Untersuchungen mit Nanostäuben wurden die in Tabelle 7 charakterisierten Nanostäube verwendet. Die Ergebnisse von Versuchen mit Nano-Aluminium und Nano-Eisen unter Verwendung der Verteilerschale zum Staubeintrag (modifiziertes Verfahren) sind in Tabelle 10 dargestellt. Darin sind auch die Ergebnisse von Versuchen mit Nano-Aluminium nach dem Standardtestverfahren aufgeführt.

Tabelle 10: Untersuchungsergebnisse mit Nano-Aluminium und Nano-Eisen

Kenngröße	Nano-Aluminium		Nano-Eisen	
	Standard	Modifiziert	Standard	Modifiziert
P_{\max} [bar]	9,7	9,1	-	3,4 (nur bis $250 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)
dp/dt_{\max} [$\text{bar}\cdot\text{s}^{-1}$]	1806	1267	-	525 (nur bis $250 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)
K_{St} [$\text{bar}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	490	344	-	143 (nur bis $250 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)
UEG [g m^3]	30	30	-	60

Standard = Standardverfahren

Modifiziert = Modifiziertes Verfahren mit Verteilerschale

Da das nanoskalige Eisen pyrophor reagierte und sich hierdurch der Staub bereits schon beim Einfüllen in den Vorratsbehälter entzündete, war es nicht möglich, Explosionskenngrößen nach dem Standardverfahren zu bestimmen. Beim modifizierten Verfahren war dies aufgrund der Inertisierung möglich. Allerdings brachte auch dieses Verfahren beim Nano-Eisen nicht den gewünschten Erfolg, da es bei einer Konzentration von $250 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ zu Vorzündungen kam. Aus diesem Grund wurden lediglich die maximalen Werte für den Explosionsdruck und den zeitlichen Druckanstieg bis zu einer Staubkonzentration von $250 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ bestimmt, wobei sich der Maximalwert bei $250 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ einstellte. Da sich der

Staub vor Aktivierung der pyrotechnischen Zünder entzündete, zu einem Zeitpunkt als in der Versuchsanordnung noch nicht ganz der Atmosphärendruck erreicht wurde, können die Untersuchungsergebnisse daher nicht mit Untersuchungsergebnissen verglichen werden, bei denen die Zündung bei Umgebungsdruck durch die pyrotechnischen Zünder erfolgte.

Da die Untersuchungen mit Eisen nicht den gewünschten Erfolg zeigten und es trotz des modifizierten Verfahrens zu Vorzündungen kam, wurde versucht, mit einem anderen Nano-Staub mit einer stabileren Oxidschicht besser verwertbare Ergebnisse zu erzielen. Hierzu diente Nano-Aluminium. Die hiermit erzielten Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 10 dargestellt. Aus der Tabelle geht hervor, dass bei Nano-Aluminium für den maximalen Explosionsdruck und die untere Explosionsgrenze mit dem modifizierten Verfahren vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden wie mit dem Standardverfahren. Allerdings war der mit dem modifizierten Versuchsaufbau ermittelte maximale zeitliche Druckanstieg geringer, als die mit dem Standardverfahren ermittelten Werte.

Aufgrund dieses nach der Validierung nicht unbedingt zu erwartenden Ergebnisses erfolgten weitere Untersuchungen mit Nano-Aluminium, bei dem anstelle des modifizierten Verfahrens das Inertisierungsverfahren verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Vergleich Untersuchungsergebnisse Inertisierungsmethode Standardverfahren mit Nano-Aluminium

Kenngröße		Inertisierungsmethode	Standardverfahren
		1000 g·m ⁻³	1000 g·m ⁻³
P _{ex}	[bar]	8,5	9,1
dp/dt _{ex}	[bar·s ⁻¹]	1137	1012
K _{St}	[bar·m·s ⁻¹]	308	274

Allerdings kam es bei der Inertisierungsmethode zu Vorzündungen, so dass die Untersuchungen lediglich bis zu einer Konzentration von 1000 g·m⁻³ erfolgen konnten. Dennoch sind die Ergebnisse aussagekräftig.

5.6. Erkenntnisse der Weiterentwicklung und Validierung

Die Validierung der beiden veränderten Verfahren und der Vergleich mit dem Standardverfahren haben gezeigt, dass diese prinzipiell zur Bestimmung von Kenngrößen geeignet sind. Jedoch haben die ersten Versuche mit Nanostäuben offenbart, dass zur Bestimmung dieser Stäube die veränderten Verfahren nicht verwendet werden können. Die Ursachen dafür sind folgende:

- „Schwerere“ Stäube lassen sich mit dem modifizierten Verfahren mit Verteilerschale schlechter aufwirbeln.

- Lokal sehr hohe Sauerstoffkonzentrationen führen zu einer Vorzündung auch weniger zündempfindlicher Stäube.
- Turbulenzbedingungen sind bei Vorzündung komplett unterschiedlich zum Standardverfahren.
- Ausgangsdruck ist bei Vorzündungen weit unterhalb des Normdruckes.
- Explosionskammer ist bei Vorzündungen um Volumen des Vorratsbehälters erweitert (Auslassventil noch geöffnet).

Durch die Inertisierung war es notwendig, höhere Sauerstoffkonzentrationen für beide veränderten Methoden zu wählen, um zum Zündzeitpunkt atmosphärische Bedingungen zu gewährleisten. Diese lokal sehr hohen Konzentrationen führten dazu, dass sich auch nicht pyrophore Stäube bei Kontakt spontan entzündeten. Die Turbulenzbedingungen zum Zeitpunkt der Vorzündung sind jedoch nicht mit den Standardbedingungen vergleichbar. Weiterhin findet die Explosion bei einem Unterdruck statt, wodurch das Messergebnis zusätzlich verfälscht wird. Außerdem ist durch das offene Auslassventil das Volumen der Apparatur um das des Vorratsbehälters erweitert. All diese Gründe führen dazu, dass die Ergebnisse nicht unter Standardbedingungen erzielt werden. Die Ermittlung sicherheitstechnischer Kenngrößen mithilfe der veränderten Verfahren ist durch zu hohe Abweichung von den Standardprüfbedingungen demzufolge nicht möglich. Das wäre allerdings notwendig, da die Kenngrößen zur Auslegung von Schutzmaßnahmen für entsprechende Berechnungsgleichungen verwendet werden müssen.

Sofern die Nanostäube kein pyrophores Verhalten zeigen, wurde deshalb für die in Kapitel 7 untersuchten Stäube das Standardprüfverfahren angewendet. Damit der Einfluss der Oxidation bzw. der kritischste Zustand bestimmt werden kann, wurden die Proben dennoch bis kurz vor dem Entzünden unter inerten Bedingungen gelagert. Dafür ist das entwickelte Glovebox-System ideal geeignet. In der Vorbereitungsbox wird Inertatmosphäre eingestellt und in der Untersuchungsbox herrschen atmosphärische Bedingungen. Weiterhin wird durch Verwendung des Systems nach wie vor der erhöhte Gesundheitsschutz sichergestellt. Für pyrophore Stäube könnte mithilfe der verbesserten Prüfverfahren zumindest eine Abschätzung des Explosionsverhaltens erfolgen. Die mit der 20-L Kugel zu ermittelnden Kenngrößen sind für Schutzkonzepte des konstruktiven Explosionsschutz notwendig. Für pyrophore Stäube müssen jedoch vornehmlich vorbeugende Schutzmaßnahmen (z.B. Inertisierung) angewendet werden. Deshalb sind die Explosionskenngrößen pyrophorer Stäube ohnehin nicht zwingend erforderlich.

6. Charakterisierung der Partikeleigenschaften nanoskaliger Proben

Das Reaktionsverhalten von Stäuben wird wesentlich vom Oberflächenverhalten des Materials bestimmt (Pritchard 2004). Im Sinne der Vergleichbarkeit von Messergebnissen zum Explosionsverhalten von mikro- und nanoskaligen Stäuben sollten daher Partikel von Nanostäuben zusätzlich anhand der spezifischen Oberfläche und nicht wie bei Mikrostäuben üblich ausschließlich mit der Partikelgröße bzw. der anhand der Partikelgröße zur erwartenden Oberfläche charakterisiert werden. Eine Charakterisierung über die Partikelgröße hat den Nachteil, dass sowohl Einzelpartikel, als auch vergleichbar große Agglomerate und Aggregate aus kleineren Einzelpartikeln gleich betrachtet werden. Berücksichtigt man nur den Einflussfaktor Partikelgröße, müssten demnach Einzelpartikel und vergleichbar große Agglomerate oder Aggregate derselben Substanz vergleichbare Kenngrößen liefern. Diese Vermutung könnte sich gerade bei Agglomeraten jedoch als problematisch erweisen, da die dem Sauerstoff zugängliche Oberfläche, bedingt durch die lose Ansammlung kleinerer Partikel, deutlich größer ist. Demzufolge dürfte der Stoffumsatz pro Zeit größer sein. Allerdings resultiert die erhöhte spezifische Oberfläche eines Agglomerates großteils aus der wesentlich größeren inneren Oberfläche im Vergleich zu der Agglomeratgröße entsprechenden Primärpartikeln. Inwieweit die innere Oberfläche die Reaktionsraten beeinflusst, ist nicht genau bekannt.

Um eine sorgfältige Charakterisierung der Proben zu ermöglichen und die gewonnenen Kenngrößen einordnen zu können, sollten nanoskalig hergestellte Stäube daher folgenden drei Charakterisierungsverfahren unterzogen werden:

- Bestimmung der spezifischen Oberfläche (Gasadsorption)
- Bestimmung des Medianwertes der Agglomerate in der Gasphase (Laserbeugung)
- Bestimmung der Primärpartikelgrößen (Elektronenmikroskop)

Die drei genutzten Verfahren und deren Notwendigkeit werden in den nächsten Unterkapiteln kurz beschrieben.

6.1.1. Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche ist der Quotient aus der absoluten Oberfläche eines Feststoffes inklusive aller von außen zugänglichen inneren Oberflächen (insbesondere Porenwandflächen) und der Masse der Probe (BGI/GUV-I 5149). Sie wird durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren basierend auf ISO 9277:2010 bestimmt. Das BET-Verfahren, benannt nach deren Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller beruht auf der Bestimmung der Menge des Adsorbates oder des verbrauchten Adsorptivgases, die erforderlich ist, um die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche eines

Feststoffes mit einer vollständigen Adsorbat-Monoschicht zu bedecken. Zur Bestimmung der Explosionskenngrößen von Mikrostäuben ist die Charakterisierung anhand der spezifischen Oberfläche bislang nicht gebräuchlich. Die Ermittlung des Medianwertes der Mikrostäube genügt bislang als Maß für die reaktive Oberfläche eines Mikrostaubes. Für nanoskalig hergestellte Stäube reicht dies wegen der Agglomeration nicht aus. Würde man die Agglomeratbildung nicht berücksichtigen und die Oberfläche aus der Summe der Oberflächen der Einzelpartikel des Agglomerates (Primärpartikel) berechnen, wird dies wahrscheinlich zu einer Überschätzung des Reaktionsverhaltens führen, da nur ein Bruchteil dieser Oberfläche einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Würde man andererseits die reaktive Oberfläche anhand der Agglomeratgröße abschätzen, könnte dies zum Unterschätzen des Reaktionsverhaltens führen.

Darüber hinaus lässt die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nanoskalig hergestellter Stäube zusammen mit der Bestimmung der Agglomeratgröße bei einer ausreichend hohen Anzahl an untersuchten Stäuben nachträglich eine Einschätzung des Einflusses der inneren Oberfläche auf das Explosionsverhalten zu.

6.1.2. Bestimmung der Agglomeratgröße

Zur Charakterisierung einer mikroskaligen Staubprobe wird üblicherweise der Medianwert des Staubes angegeben. Dieser kennzeichnet bei Stäuben mit variierenden Korngrößen den 50%-Wert der Summenverteilung. In den meisten Fällen gilt, je feiner die Korngröße bzw. der Medianwert, desto kritischer fallen die ermittelten Kenngrößen aus. Die Bestimmung der mittleren Partikelgröße in der Gasphase erfolgt mit einem Laserbeugungsspektrometer. Hierbei wird mit einem Lichtbündel der Staubluftstrom beleuchtet. Dadurch kann das Streulicht, welches unter einem bestimmten Streuwinkel gegenüber der Einfallrichtung abgelenkt wird, fotometrisch erfasst werden (Stieß 2009).

Aufgrund der hohen Konzentrationen, werden bei der Untersuchung von nanoskalig hergestellten Stäuben anstatt der Primärpartikel die Agglomerate gemessen. Dadurch wird der Medianwert der Agglomeratgröße bestimmt. Aus der Agglomeratgröße lassen sich in Kombination mit der spezifischen Oberfläche bei einer großen Anzahl an Daten später Rückschlüsse ziehen, inwieweit z.B. die innere Oberfläche bei Explosionsvorgängen einen Einfluss auf die Kenngrößen hat.

6.1.3. Mikroskop-Aufnahmen

Die im Rahmen des Projektes untersuchten Mikro- und Nanostäube wurden mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet. Insbesondere für Nanostäube ist diese Charakterisierungsmethode bedeutend. Mithilfe der REM-Aufnahmen lässt sich die Primärpartikelgröße, die Agglomeratgröße und die Partikelform überprüfen. Auf Abbildung 14 sind zwei Aufnahmen des Nano-Eisens dargestellt, welches für die Validierungsversuche

genutzt wurde. Auf der linken Seite ist ein ca. 40 µm großes Partikel dieses Eisenstaubes (Primärpartikelgröße laut Hersteller 90-110 nm) in 5000-facher Vergrößerung abgebildet. Im rechten Teil der Abbildung ist ein Ausschnitt dieses Partikels in einer höheren Vergrößerung (100000:1) zu sehen.

Es wird deutlich, dass es sich nicht um ein Einzelpartikel, sondern um ein Agglomerat aus wesentlich kleineren Primärpartikeln handelt. Auf der Aufnahme sind außerdem Poren und innere Öffnungen zu erkennen, welche die Oberfläche erhöhen. Beim Vermessen der Primärpartikel fällt auf, dass diese einen weiten Partikelgrößenbereich aufweisen (von ca. 70 nm bis über 300 nm). Demnach bestätigen die Aufnahmen, dass die Partikeloberfläche des Agglomerates wesentlich größer ist, als die eines vergleichbar großen mikroskaligen Einzelpartikels. Durch das dichte Aneinanderheften der Einzelpartikel ist allerdings zu erkennen, dass die effektive Oberfläche deutlich geringer ist als die theoretisch mögliche basierend auf der Summe der Oberflächen der Einzelpartikel.

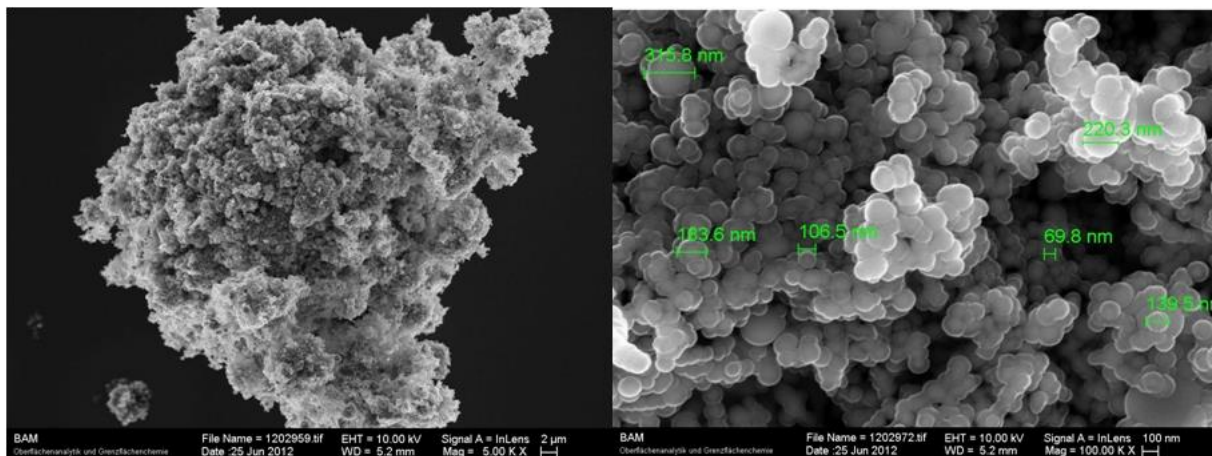


Abbildung 14: REM-Aufnahme eines nanoskaligen Eisenstaubes bei 5000-facher (links) und 100000-facher (rechts) Vergrößerung

Zur besseren Verdeutlichung dieses Effektes sind in Abbildung 15 ein nanoskalig hergestellter Aluminiumstaub (wurde ebenfalls für die Validierung verwendet) mit einer Primärpartikelgröße von ca. 90 nm bis 110 nm (Bilder unten) und ein Aluminiumstaub mit einer Primärpartikelgröße von 2 µm (Bilder oben) dargestellt. Die Vergrößerung der linken Bilder beträgt 5000:1, die der rechten Bilder 100000:1. Beide Stäube bestehen aus sphärischen Primärpartikeln und sind somit sehr gut vergleichbar. Das auf den unteren Bildern abgebildete nanoskalig hergestellte Aluminium bildet wie das Nano-Eisen Agglomerate im Mikrometerbereich, die teilweise sogar größer sind als die einzelnen Mikroaluminium-Partikel (vgl. die Bilder auf der linken Seite). Bei höherer Auflösung wird deutlich, dass die nanoskaligen Primärpartikel deutlich dichter aneinanderhaften, als die

Partikel des Mikroaluminiums. Hierzu beitragen wird sicherlich auch die wesentlich homogenere Partikelgrößenverteilung des Nano-Aluminiums.

Anhand der Ergebnisse dürfte sich die spezifische Oberfläche des Mikrostaubes nur unwesentlich von der aufgrund der Partikelgröße der Primärpartikel maximal zu erwartenden unterscheiden. Bei dem Nanostaub wird dagegen die relative Oberfläche deutlich abweichen. Wie weit diese Beobachtungen auch auf noch feinere Stäube übertragen werden können, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht genau beantwortet werden. Von Wu et al. (2010b) wurde beispielsweise für Nano-Aluminium mit einer Primärpartikelgröße von 35 nm eine spezifische Oberfläche (BET) von $52,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt. Theoretisch wäre es jedoch auch möglich, dass mit abnehmender Primärpartikelgröße die einzelnen Partikel immer dichter aneinanderhaften und folglich das Porenvolumen immer kleiner wird. Folge wäre, dass sich die spezifische Oberfläche eines Agglomerates der spezifischen Oberfläche eines vergleichbar großen Einzelpartikels nähert. Demnach wäre dann hier auch ein ähnliches Reaktionsverhalten zu erwarten. Inwieweit dies dann auch bei Staub/Luft-Gemischen so ist, hängt letztlich davon ab, inwieweit die Agglomerate beim Aufwirbeln aufgebrochen werden. Antworten hierzu können gegebenenfalls Untersuchungen zum Explosionsverhalten liefern.

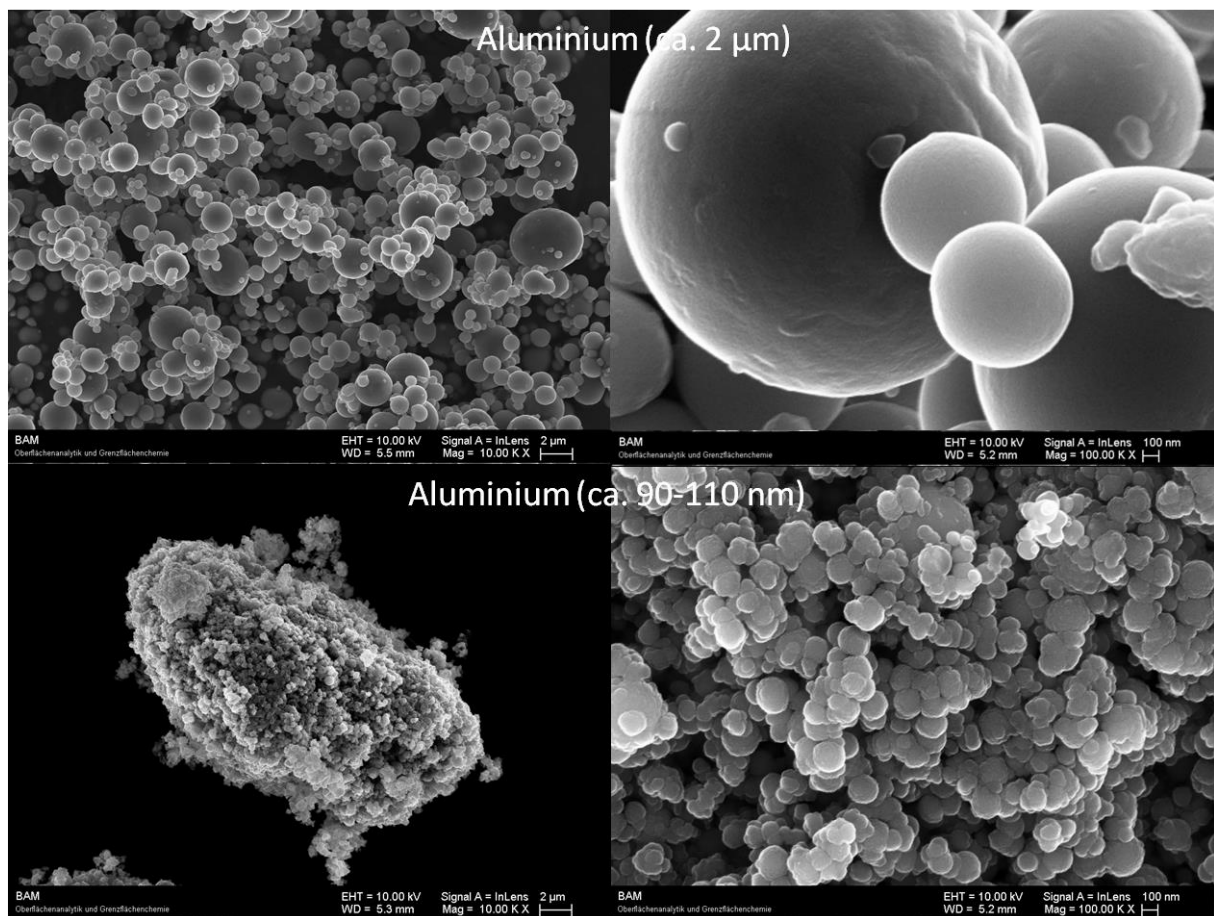


Abbildung 15: REM-Aufnahmen von Mikroaluminium und Nano-Aluminium

7. Experimentelle Untersuchungen zum Brand- und Explosionsverhalten von Nanostäuben

Für die Untersuchungen zum Brand- und Explosionsverhalten wurden verschiedene nanoskalige Materialien ausgewählt. Primär lag der Fokus dabei auf metallische, nanoskalig hergestellte Partikel, wegen des bereits beschriebenen erhöhten Einflusses der Passivierung auf sicherheitstechnische Kenngrößen metallischer Mikrostäube. Einerseits sollte überprüft werden, ob bisherige Veröffentlichungen bzw. ermittelte Kenngrößen nanoskalig hergestellter Stäube das Gefahrenpotential infolge von Passivierung unterschätzen. Andererseits sollte der kurzzeitige Einfluss von Oxidation während der Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung auf die Brand- und Explosionskenngrößen untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden alle metallischen Stäube möglichst unter Inertatmosphäre hergestellt, luftdicht verpackt und bis zur Untersuchung unter Sauerstoffabschluss gelagert. Die untersuchten Stäube und deren Partikeleigenschaften sind in Tabelle 11 aufgelistet. Die untersuchten Proben von Aluminium und Eisen sind nicht identisch mit denen aus den vorangegangenen Kapiteln, welche für die ersten Validierungsversuche der Apparatur genutzt wurden.

Tabelle 12: Partikeleigenschaften der untersuchten Stäube

Staubprobe	Primärpartikelgröße ^a	Mittlere Agglomeratgröße ^b	Spezifische Oberfläche (BET)
Aluminium	50–70 nm	4,51 µm	15,20 m ² /g
Aluminium	90–110 nm	4,45 µm	12,25 m ² /g
Zink	90–150 nm	12,68 µm	3,20 m ² /g
Kupfer	50–70 nm	2,94 µm	7,11 m ² /g
Titan	60–80 nm	1,24 µm.	-
Eisen	50–70 nm	1,27 µm	6,11 m ² /g
Eisen	90–110 nm	1,29 µm	6,42 m ² /g
MW CNT	ø 50 nm	23,95 µm	189,34 m ² /g
Ultrafeine Zellulose	8 µm (Länge)	9,43 µm (kein Agglomerat)	4,83 m ² /g

^a REM-Aufnahmen und Herstellerinformation

^b Laserbeugungsanalyse

Neben den gebräuchlichen nanoskalig hergestellten Metallstäuben Aluminium (zwei Fraktionen) und Eisen (zwei Fraktionen) fanden weiterhin Versuche mit Zink, Kupfer und Titan statt. Um weitere Stoffklassen abzudecken, wurden darüber hinaus Multi Walled Carbon Nanotubes (MW CNT) und Ultrafeine Zellulose ausgewählt.

Anhand von Tabelle 11 wird deutlich, dass die nanoskaligen Primärpartikel der untersuchten Stäube Agglomerate im einstelligen Mikrometerbereich bilden. Einzig für Zink ($12,68 \mu\text{m}$) und die Carbon Nanotubes ($23,95 \mu\text{m}$) wurden noch größere Agglomerate gemessen. Aufnahmen dieser beiden Stäube sind Abbildung 16 zu entnehmen. Auf den rechten Bildern wurde jeweils eine Aufnahme mit höherer Auflösung gewählt.

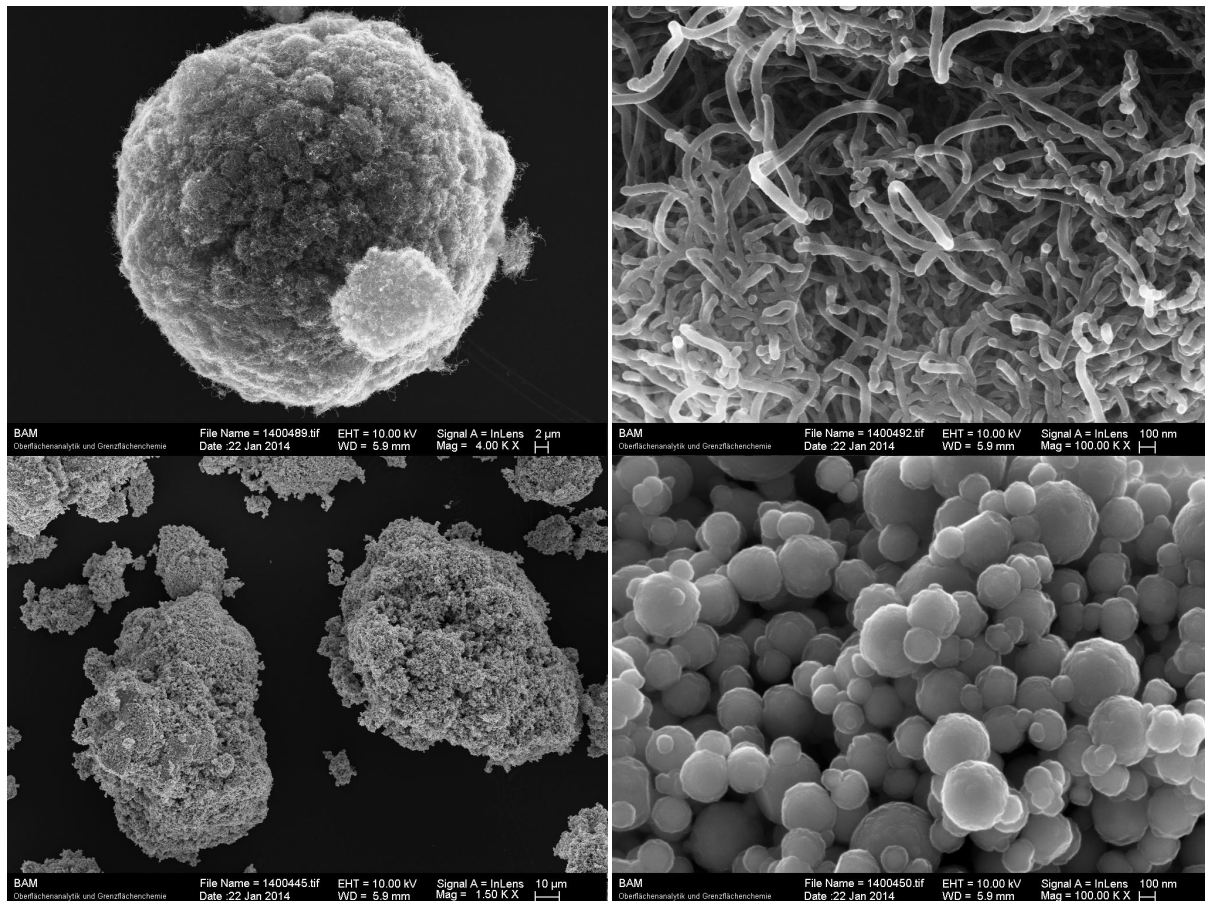


Abbildung 16: REM-Aufnahmen der CNT's (oben) und von Zink (unten)

Die Carbon Nanotubes besitzen die größte spezifische Oberfläche aller untersuchten Stäube. Sie beträgt $189,34 \text{ m}^2/\text{g}$. Bis auf die beiden Aluminiumstäube – $15,20 \text{ m}^2/\text{g}$ für die 50-70 nm-Fraktion und $12,25 \text{ m}^2/\text{g}$ für die 90-110 nm Fraktion – liegen die spezifischen Oberflächen der übrigen Stäube im einstelligen Bereich. Die spezifische Oberfläche von Titan konnte nicht bestimmt werden, da es sich zu zündempfindlich verhielt und nicht sicher passiviert werden konnte. Ein Vergleich der spezifischen Oberflächen der beiden Aluminiumstäube verdeutlicht, dass der Staub mit kleineren Primärpartikeln eine höhere spezifische Oberfläche besitzt. Für die beiden untersuchten Eisenstäube trifft diese Beobachtung jedoch nicht zu.

Die Charakterisierung der Zellulose zeigte, dass viele der Fasern im Durchmesser größtenteils mikroskalig sind und keine Agglomerate aus kleineren Partikeln entstehen. Die Ergebnisse werden im Folgenden dennoch vorgestellt, da der Staub auch Anteile unter einem

Mikrometer besitzt. Zudem sind ebenfalls nanoskalige Partikel auf den einzelnen Zellulosefasern vorhanden (siehe rechte Seite von Abbildung 17).

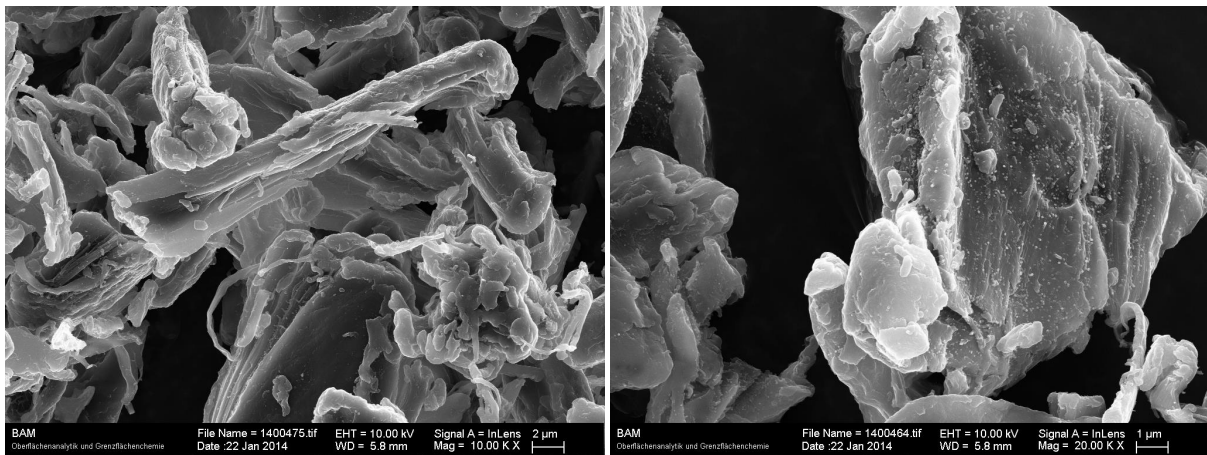


Abbildung 17: REM-Aufnahmen der untersuchten Zellulose

7.1. Versuche zum Brandverhalten

Ergebnisse der Untersuchungen zum Brandverhalten und Pyrophorizität sind in Tabelle 12 dargestellt. Bei allen getesteten Stäuben konnte eine Flammenausbreitung beobachtet werden. Selbst das untersuchte Kupfer, welches als Mikrostaub nicht brennbar ist, wurde mit Brennzahl 4 klassifiziert. Diese entspricht einem Glimmbrand oder dem langsamen Zersetzen ohne Flamme.

Tabelle 13: Brandverhalten und Pyrophorizität der untersuchten Proben

Staubprobe ^a	Brennzahl	Beschreibung	Pyrophorizität
Aluminium (50-70 nm)	5	Verbrennen mit Flammen- oder Funkenbildung	nein
Aluminium (90-110 nm)	5		nein
Zink (90-150 nm)	4	Glimmbrand oder langsames Zersetzen ohne Flamme	nein
Kupfer (50-70 nm)	4		nein
Titan (60-80 nm)	6	sehr schnelle Verbrennung mit Flammenausbreitung	ja
Eisen (50-70 nm)	5	Verbrennen mit Flammen- oder Funkenbildung	ja
Eisen (90-110 nm)	5		ja
Multi Walled CNT (ø 50 nm)	2	Kurzes Entzünden und rasches Erlöschen	nein
Ultrafeine Zellulose (8 µm)	5	Verbrennen mit Flammen- oder Funkenbildung	nein

Titan zeigte die höchste Reaktivität (Brennzahl 6) bei einer sehr schnellen Verbrennung mit Flammenausbreitung. Abbildung 18 verdeutlicht darüber hinaus, wie zündempfindlich der untersuchte Titanstaub ist und sich ohne Zündquelle während der Vorbereitung entzündet. Das schlechteste Brandverhalten wurde für die Carbon Nanotubes beobachtet (Brennzahl 2). Nach kurzem Entzünden erloschen die CNT's sehr rasch.

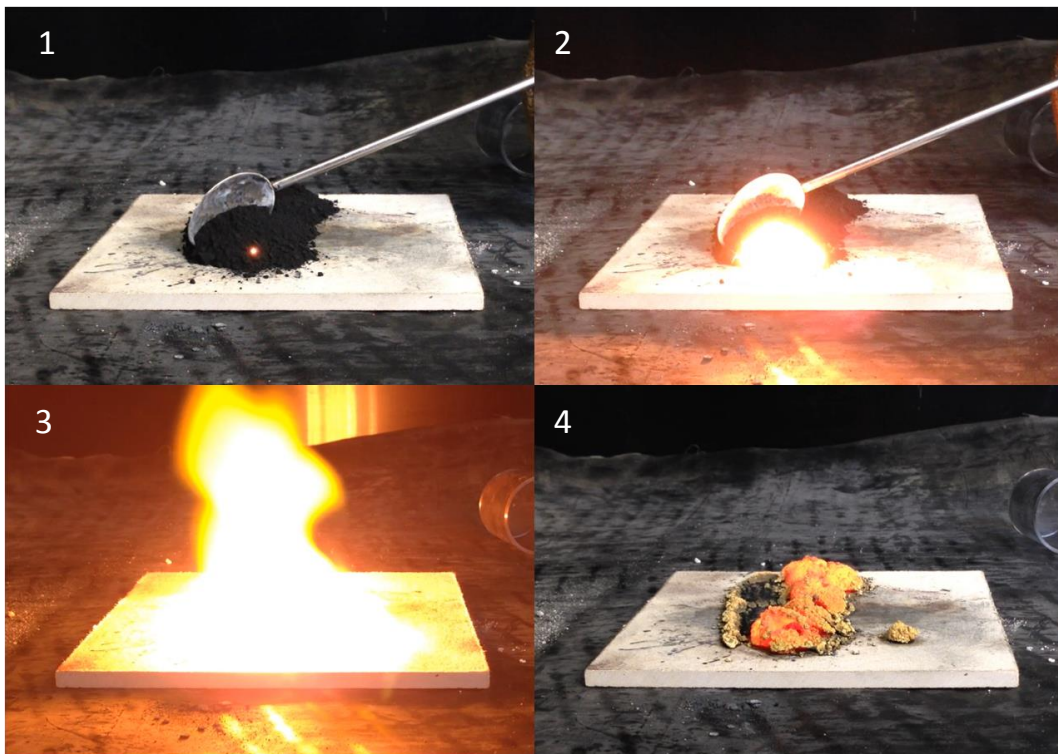


Abbildung 18: Brandverhalten des untersuchten Nano-Titans

Zusätzlich zur Bestimmung der Brennzahl wurden in Übereinstimmung mit dem UN Test N.2 (United Nations 2009) Pyrophorizitäts-Untersuchungen durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurde für die beiden Eisenstäube und den Titanstaub pyrophores Verhalten nachgewiesen. Aufnahmen der Versuche mit Eisen (50-70 nm) sind in Abbildung 19 dargestellt.

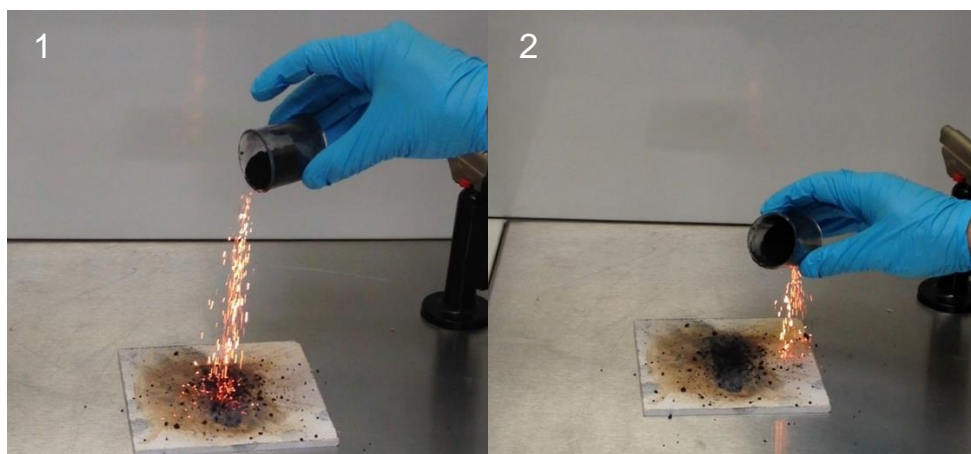


Abbildung 19: Pyrophorizitäts-Versuche mit dem untersuchten Eisen (50-70 nm)

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Brennzahl wurde zusätzlich eine Infrarotkamera installiert (in 1 m Höhe, zentriert über der Keramikplatte). Sie sollte innerseits dazu dienen, Reaktionen zu erfassen, die möglicherweise mit bloßem Auge nicht zu erkennen waren. Desweiteren konnten anhand der Auswertung der Infrarotbilder sowohl die Ausbreitung der Reaktionsfront durch die Schüttung dokumentiert, als auch die Reaktionstemperaturen zumindest qualitativ erfasst werden. Eine exakte Bestimmung der Reaktionstemperaturen ist jedoch nicht möglich. Dies ist darin begründet, dass die Kamera nur Temperaturen bis maximal 2000 °C erfasst. Außerdem ist die Angabe der Temperaturen nur annähernd genau, trotz Kalibrierung entsprechend des jeweiligen Emissionsfaktors jeder einzelnen Probe.

Zwei Aufnahmen der Infrarotkamera während der Versuche mit Zink und Titan sind in Abbildung 20 illustriert. Darin werden die höchsten Temperaturen dargestellt, die während eines Versuches mit diesen beiden Stäuben erfasst wurden. Für Zink (linke Seite des Bildes) wurden Reaktionstemperaturen von schätzungsweise 1150 °C erreicht. Wie bei den bisherigen Untersuchungen lieferte der Titanstaub mit geschätzten Temperaturen über 2000 °C die höchsten Werte.

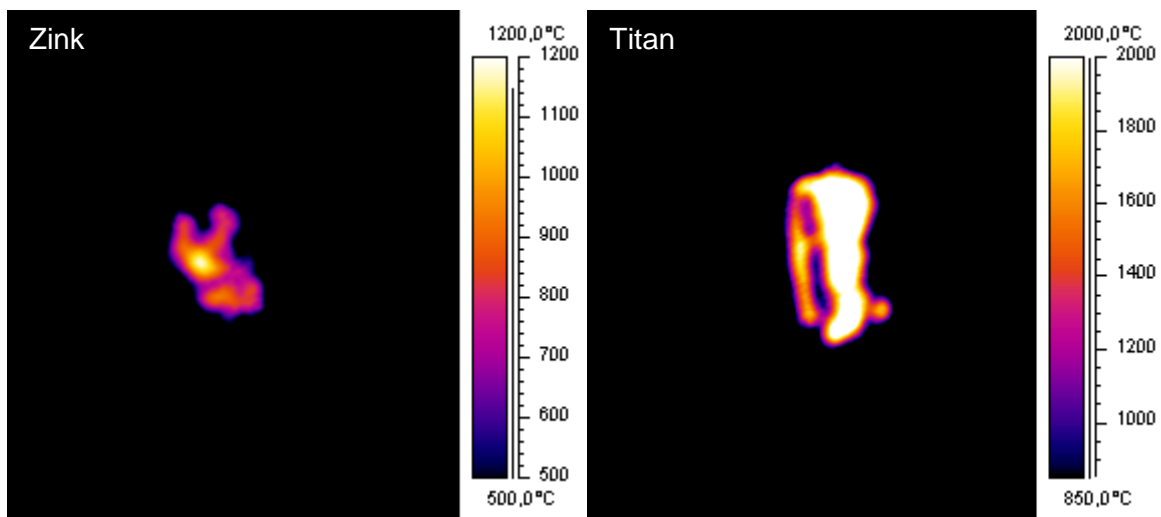


Abbildung 20: Infrarotaufnahmen von Zink (links) und Titan (rechts) während der Brennzahlbestimmung

Zwar sind diese Werte, wie bereits erläutert, trotz der Kalibrierung nicht als sehr genau zu betrachten. Als zusätzliche Dokumentation des Brandverhaltens haben sich die Infrarotaufnahmen dennoch bewährt und die gewonnen Erkenntnisse der Brennzahlbestimmungen bestätigt.

Bei der Untersuchung des Brandverhaltens und der Bestimmung der Brennzahlen konnte teilweise eine hohe Reaktivität und hohe Zündempfindlichkeit bis hin zu pyrophorem Verhalten der Stäube (insbesondere Nano-Titan) nachgewiesen werden. Dennoch ist dieses Verhalten für brennbare, mikroskalige Stäube ebenfalls bekannt. Insbesondere sehr feine, metallische Stäube im einstelligen Mikrometerbereich können ähnlich heftig reagieren und

sich genauso zündempfindlich verhalten. Einzig das Verhalten des Nano-Kupfers wurde bislang für Kupfer im mikroskaligen Bereich nicht nachgewiesen. Mit weiter abnehmender Primärpartikelgröße, insbesondere im Bereich unter 30 nm, werden auch weitere Stäube vermutlich noch zündempfindlicher reagieren.

7.2. Versuche zum Explosionsverhalten

Im nächsten Schritt wurden Explosionsversuche mit allen Stäuben durchgeführt. Dazu wurde die 20-L Kugel in dem im Kapitel 5 ausführlich beschriebenen Glovebox-System verwendet. Wie bereits erläutert, wurden entgegen der ursprünglichen Planung jedoch nicht die weiterentwickelten Methoden verwendet. Aus den genannten Gründen wurden die metallischen Nanostäube bis kurz vor der Untersuchung in der Vorbereitungsbox gehandhabt, fünf bis zehn Sekunden vor dem Entzünden aus der Vorbereitungsbox entnommen und in der Box mit 20-L Kugel unter atmosphärischen Bedingungen getestet. Die auf diese Weise gewonnen Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgelistet. Die Zellulose und die Carbon Nano Tubes wurden von der Swissi Process Safety GmbH in Basel untersucht.

Tabelle 14. Ergebnisse der Explosionsuntersuchungen

Staubprobe^a	P_{max} [bar]	dp/dt_{max} [bar·s⁻¹]	K_{St} [bar·m·s⁻¹]	UEG [g·m⁻³]
Aluminium (50-70 nm)	8,8	1551	421	30
Aluminium (90-110 nm)	9,1	1360	369	30
Zink (90-150 nm)	4,3	652	177	125
OKupfer (50-70 nm)	0,3	18	5	500
Titan (60-80 nm)	-	-	-	30
Eisen (50-70 nm)	-	-	-	60
Eisen (90-110 nm)	-	-	-	60
Multi Walled CNT ^a (Ø 50 nm)	6,8	250	68	-
Ultrafeine Zellulose ^a (8 µm)	9,1	766	208	60

^a Untersuchung der Stäube erfolgte bei der Swissi Process Safety GmbH

Experimente mit den Aluminium Fraktionen lieferten 8,8 bar für den 50-70 nm Staub und 9,1 bar für den Staub mit 90-110 nm großen Primärpartikeln. Beim zeitlichen Druckanstieg ist die Tendenz genau gegensätzlich. Mit 1551 bar·m·s⁻¹ fiel der Anstieg für die feineren Primärpartikel höher aus, als für die gröbere Fraktion (1350 bar·m·s⁻¹). Um generelle

Tendenzen ableiten zu können, sollten zukünftige Arbeiten eine größere Anzahl verschiedener Fraktionen eines Stoffes untersuchen. Gemäß dem Standardprüfverfahren wurde auch Kupfer als explosionsfähig eingestuft. Dennoch sind die ermittelten Kennwerte sehr gering. Dies deutet auf einen langsameren Verbrennungsprozess und demnach einen Druckanstieg durch die erzeugte Wärme hin.

Leider war es nicht möglich, verlässliche und aussagekräftige Explosionskenngrößen der pyrophor reagierenden Stäube Eisen und Titan zu bestimmen. Alle drei Stäube entzündeten sich bei allen drei Prüfverfahren (Standardprüfverfahren, Inertisierungsverfahren und modifiziertes Verfahren mit Verteilerschale) zumindest ab einer bestimmten Staubkonzentration beim Eindüsen bzw. Aufwirbeln in der Explosionskammer. Da die in Kapitel 5.6 genannten Gründe nur zu einer Ermittlung eines beliebigen Druckwertes für diese Stäube führten, sind die Ergebnisse in der Tabelle nicht aufgelistet. Das Verhalten ist nicht untypisch und auf diese Weise ermittelte Druckwerte wurden ebenfalls beispielsweise in Studien von Boilard et al. (2013) oder Mittal (2013) für Titan und Magnesium dokumentiert. Es ist schwierig, die Aussagekraft solcher Druckwerte einzuschätzen. Das Entzünden der Stäube findet unter völlig veränderten Bedingungen im Vergleich zum Standardverfahren (niedrigerer Ausgangsdruck, lokal stark veränderte Sauerstoffkonzentrationen, unterschiedliche Turbulenzbedingungen etc.) statt. Ein Druck/Zeit-Verlauf eines Versuches mit Nano-Eisen (50-70 nm) ist in Abbildung 21 dargestellt.

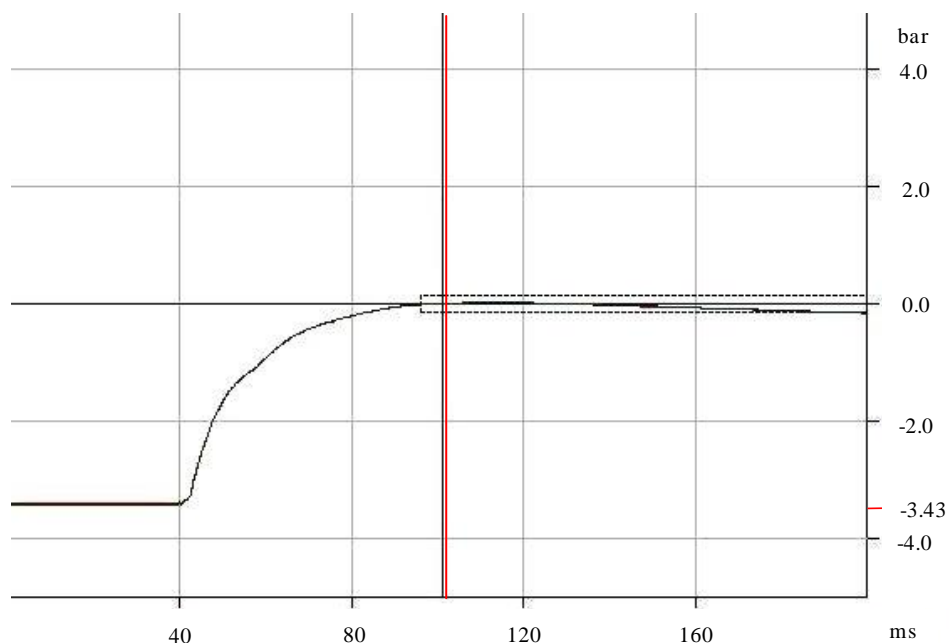


Abbildung 21: Druck/Zeit-Verlauf eines Versuches mit Nano-Eisen (50-70 nm)

Die Software zur Auswertung der Explosionsversuche nimmt automatisch zum Zündzeitpunkt (rote Linie) Umgebungsdruck (0,0 bar-Linie) in der Explosionskammer an. Die Vorzündung findet bei verringertem Druck (nahezu zum Beginn des EindüSENS bei 0,4 bar) statt und zum eigentlichen Zündzeitpunkt herrscht ein wesentlich höherer Druck. Dadurch

ergibt sich die Druckerhöhung infolge der Explosion des pyrophoren Staubes von 3,43 bar. Zumindest erlauben auf diese Weise ermittelte Druckwerte eine Abschätzung des Explosionsverhaltens pyrophorer Stäube. Es ist jedoch fraglich, ob dies im Sinne des Explosionsschutzes überhaupt notwendig ist. Für pyrophore Stäube müssen vorbeugende Schutzmaßnahmen (z.B. Inertisierung) getroffen werden. Explosionskenngrößen sind jedoch maßgeblich zur Auslegung konstruktiver Maßnahmen notwendig. Einzig die Auslegung zur Verhinderung der Ausbreitung einer Explosion (z.B. durch Flammensperren) wäre auch für pyrophore Stäube in besonderen Fällen denkbar.

Es wurden alle Maßnahmen getroffen, um den möglichst kritischen Fall und eine konservative Einschätzung des Explosionsverhaltens von Nanostäuben zu untersuchen (z.B. Vermeidung der Oxidation vor dem Entzünden etc.). Dennoch zeigten die untersuchten Proben - im Vergleich zu den kritischsten Mikrostäuben – kein erhöhtes bzw. kritischeres Explosionsverhalten.

Ein weiteres Ziel der Studien war es, den Einfluss kurzzeitiger Oxidation auf das Explosionsverhalten von Nanostäuben zu untersuchen und ob, bzw. in welchem Maß der Kontakt mit Sauerstoff vor der Durchführung des Versuches die ermittelten Kenngrößen verändert. Wäre dies der Fall, müssten bestehende Prüfverfahren für Nanostäube gesondert angepasst werden. Ergebnisse der Untersuchungen mit Zink sind in Abbildung 22 illustriert

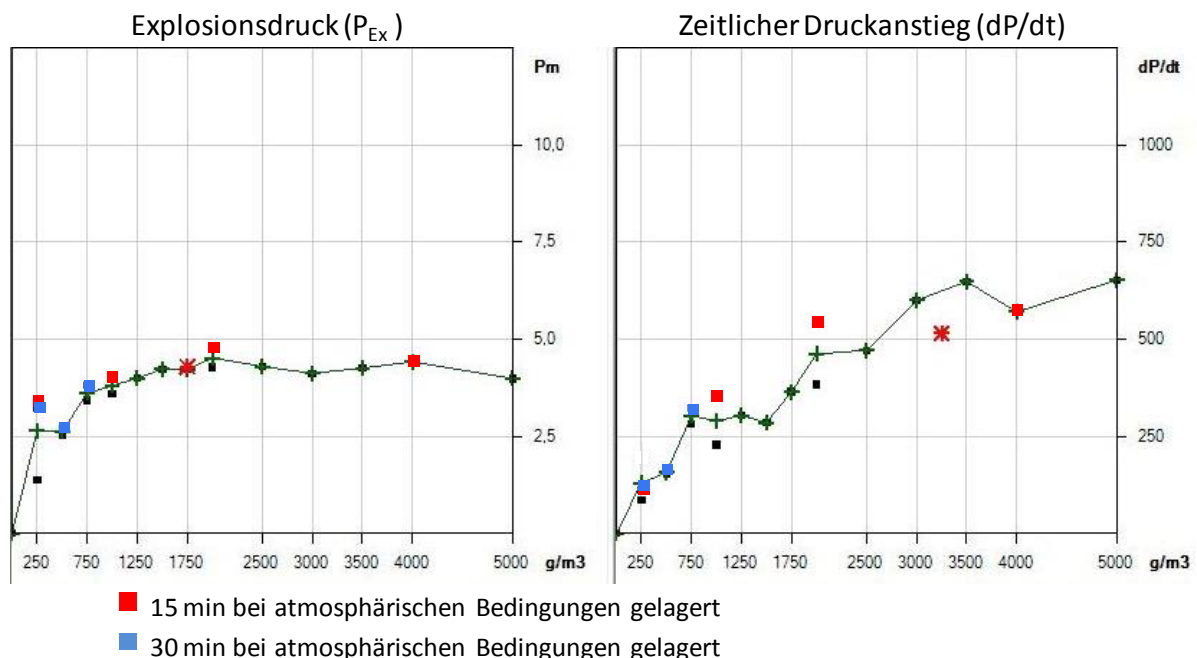


Abbildung 22: Explosionskenngrößen in Abhängigkeit von der Exposition an Luft für Zink

Die Ergebnisse einer Standardserie werden durch die schwarzen Quadrate gekennzeichnet. Für eine nächste Serie wurde die zu untersuchende Probe jeweils 15 Minuten (rotes Quadrat) und in einer weiteren Serie jeweils für 30 Minuten unter atmosphärischen

Bedingungen (blaues Quadrat) gelagert. Nach 15minütiger Lagerung unter atmosphärischen Bedingungen scheinen die Werte für Zink nicht signifikant geringer zu sein. Es lässt sich eher erkennen, dass die ermittelten Größen tendenziell etwas höher zu sein scheinen, nachdem die zu untersuchende Probe kurzzeitig an der Luft gelagert wurde. Die Ergebnisse der Versuche mit 30 min an Luft gelagerten Proben bestätigen diese Tendenz.

7.3. Untersuchung des Reaktionsverhaltens mittels STA

Zusätzlich zu den Explosionsversuchen wurden Messungen mit simultaner thermischer Analyse (STA) - einer Kombination aus differential scanning calorimetry (DSC) und Thermogravimetrie (TG) - durchgeführt. Mithilfe dieser können die thermische Zersetzung und die Reaktivität der untersuchten Stäube bestimmt werden. Ziel dieser Versuche war es z.B. Erkenntnisse zum Einfluss der Oxidation der Proben auf das Reaktionsverhalten zu gewinnen oder mittels der Thermogravimetrie Rückschlüsse auf den Oxidationsgrad selbst zu ziehen. Somit sollte geprüft werden, ob die STA zur besseren Charakterisierung der Staubproben geeignet ist. Zu diesem Zweck wurden offene Tiegel und Luft als Systemgas verwendet.

Abbildung 24 veranschaulicht Ergebnisse der STA-Messungen (TG auf der linken und DSC auf der rechten Seite) mit frischen, identischen Proben des Nano-Titans, jedoch unterschiedlicher Einwaage von 13,07 mg (gelb) bis 123,05 mg (schwarz). Anhand der TG-Ergebnisse wird ersichtlich, dass der Masseanstieg infolge der Oxidation der Proben für alle Versuche bei verschiedener Einwaage bei Temperaturen bis ungefähr 700 °C zunächst relativ ähnlich verläuft. Anhand der absoluten Werte des Massezuwachses am Ende der Versuche bei hohen Temperaturen ist jedoch erkennbar, dass die Ergebnisse für Versuche mit geringer Einwaage (Test 2 und Test 3) wesentlich stärker streuen.

Die Auswertung der DSC-Kurven (rechte Seite von Abbildung 24) verdeutlicht, dass das Reaktionsverhalten ebenfalls entscheidend von der Einwaage beeinflusst wird. Während bei TG-Messungen eine höhere Einwaage besser geeignet zu sein scheint, ist für die DSC Messungen das Gegenteil der Fall.

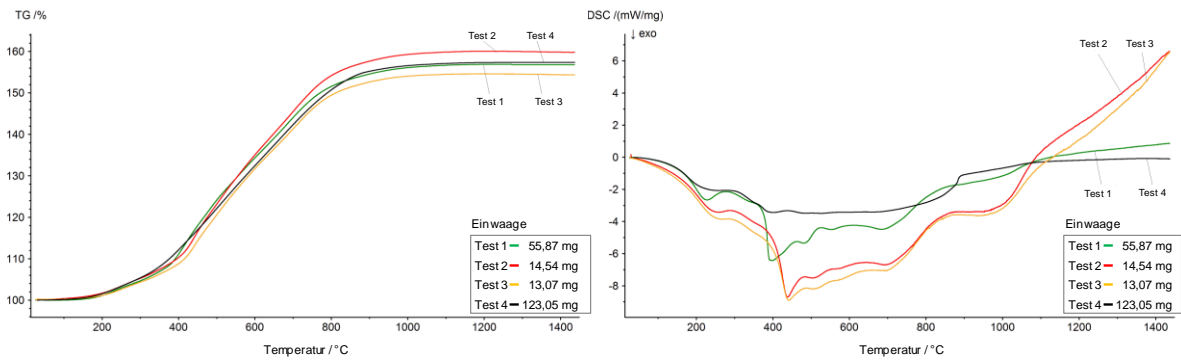


Abbildung 23: STA-Untersuchungen mit Nanotitanproben unterschiedlicher Einwaage

Der Vergleich einer frischen, unpassivierten Probe (rote Kurve, Test 2) und einer Probe, die mehrere Tage der Luft ausgesetzt war (blaue Kurve, Test 5) ist in Abbildung 25 dargestellt. Anhand der TG-Kurven wird erkennbar, dass die Massezunahme bereits bei niedrigen Temperaturen (unter 400 °C) unterschiedlich verläuft. Bei Test 5, der Probe, die bereits der Luft ausgesetzt war, erfolgt der Massezuwachs erst bei höheren Temperaturen als bei Test 2. Diese Beobachtung bestätigt, dass diese Probe tatsächlich bereits bei Umgebungsbedingungen teilweise mit Sauerstoff reagieren konnte. Zwar könnte diese Beobachtung auch auf normale Abweichungen aufgrund der geringen Einwaage zurückzuführen sein. Doch wie in Abbildung 24 bereits gezeigt wurde, treten diese Abweichungen erst bei höheren Temperaturen auf.

Dennoch scheint sich diese erste Passivierung nicht merklich auf das Reaktionsverhalten auszuwirken. Beide DSC-Kurven (rechte Seite von Abbildung 25) verlaufen nahezu identisch. Der exotherme Peak bei ungefähr 400 °C fällt für die der Luft ausgesetzten Probe sogar etwas höher aus. Somit werden auch bei den DSC-Messungen mit Titan die Beobachtungen der Explosionsmessungen zum Einfluss der Passivierung bei Zink und Aluminium bestätigt.

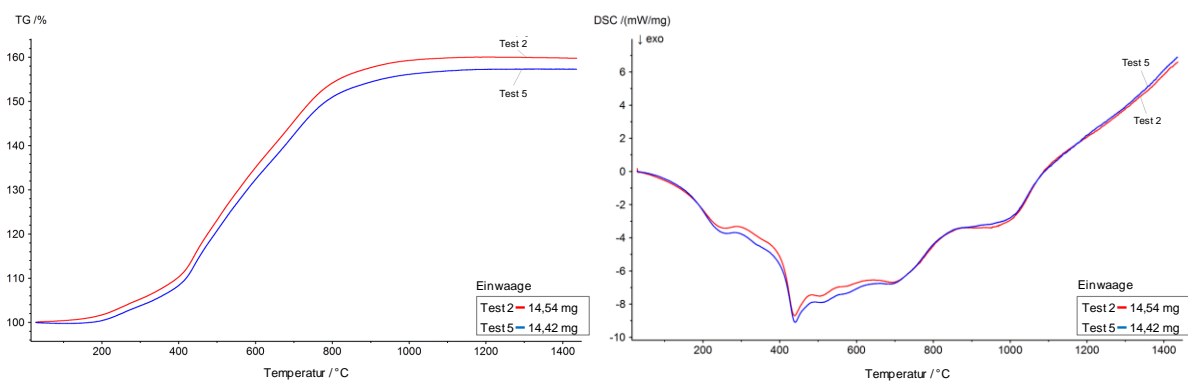


Abbildung 24: STA-Messungen einer „frischen“ und einer der Luft ausgesetzten Titanprobe

Die Erkenntnisse der DSC-Messungen mit Titan treffen jedoch nicht auf alle Stäube zu. DSC-Kurven der STA Messungen mit Nano-Eisen (50-70 nm) sind in Abbildung 26 dargestellt. Für Test 1 und Test 2 wurden frische Proben verwendet. Bei Test 3 wurde die Probe 30 min und bei Test 4 mehrere Tage der Umgebungsluft ausgesetzt. Es zeigte sich, dass mit zunehmender Zeit an Luft die Reaktivität der Probe abnimmt. Dies wurde sowohl bei höheren Temperaturen als auch bei niedrigeren Temperaturen (Vergrößerung auf der rechten Seite von Abb. 26) deutlich.

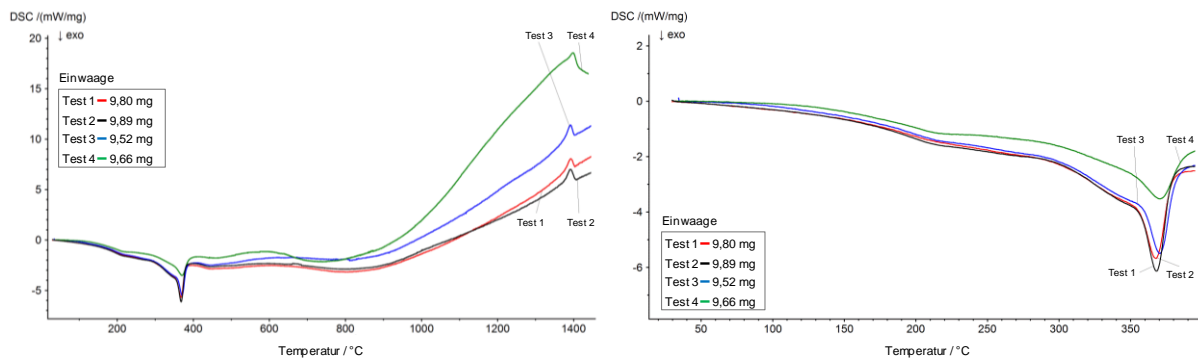


Abbildung 25: DSC-Messungen der Versuche mit Nano-Eisen (50-70 nm)

8. Beurteilung von Explosionsgefährdungen durch Nanostäube in Anlagen

Zum Projektstart ist man davon ausgegangen, dass es in der Kette Probenahme, Probentransport, Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung zu einer verstärkten Agglomeration des Staubes kommen kann. Diese Agglomeratbildung – so die ursprüngliche Annahme – könnte dazu führen, dass der Staub im Labor weniger heftig reagiert als in der Anlage, aus der er entnommen wurde. Deshalb sollte im ersten Projektteil neben der Literaturrecherche, durch direkten Kontakt zu Unternehmen, die entsprechende Stäube herstellen, handhaben oder bei denen diese entstehen, ein Einblick in bestehende Anlagen und Verfahren vor Ort gewonnen werden. Hierbei sollte ermittelt werden, bei welchen Verfahren und Prozessschritten mit Staubexplosionsgefahren zu rechnen ist und in welchem Zustand bzw. mit welcher Partikelgrößenverteilung der Staub dort vorliegt.

Im Laufe des Forschungsvorhabens ist man jedoch zur Erkenntnis gelangt, dass es durch die sofortige Agglomeration bei für den Explosionsschutz relevanten Konzentrationen zu keiner wesentlichen Unterschätzung des Gefahrenpotentials kommt. Eine weitere Befürchtung war, dass insbesondere bei Metallstäuben Passivierungseffekte zwischen Probenahme und Kenngrößenbestimmung selbst einen entscheidenden Einfluss auf das

Reaktionsverhalten haben können. Dies gilt insbesondere, wenn die Proben nach der Probenahme bis zur Untersuchung über mehrere Wochen verweilen und nicht unter Inertgas bzw. Sauerstoffausschluss aufbewahrt werden. Dies ist bei Mikrostäuben durchaus üblich. Aufgrund dieser Erkenntnisse hatten die Betriebsbegehungen zwar nicht mehr den ursprünglich geplanten Stellenwert, waren aber ein wichtiger Bestandteil des Projektes. Sie sind notwendig, um einen Einblick in die Verhältnisse vor Ort zu erhalten bzw. um prozessabhängig zu ermitteln, bei welchen Prozessschritten explosionsfähige Staub/Luft-Gemische auftreten können. Weiterhin kann dadurch geklärt werden, ob die Oberflächen der Stäube passiviert sein können.

Um in die Betriebe zu gelangen, wurden sowohl große Chemiefirmen direkt angefragt und zum anderen über die Mitglieder des Begleitkreises und die am Projekt beteiligten Berufsgenossenschaften versucht, mit projektrelevanten Firmen in Kontakt zu treten. Trotz intensiver Bemühungen, konnten jedoch nur wenige Anlagen zur Synthese nanoskaliger Materialien inspiziert werden.

Es wurde außerdem mit Experten auf dem Gebiet der Nanotechnologie aus Forschung, Industrie und Normung über die unterschiedlichen Verfahren und mögliche Explosionsgefahren gesprochen. Aus diesen Treffen ließen sich wesentliche Erkenntnisse ableiten, welche in hohem Maß zur Beurteilung der Explosionsgefährdungen beigetragen haben.

Die Literaturrecherche zu den Herstellungsverfahren ergab, dass die Produktion von Nanostäuben generell auf zwei grundlegende Arten erfolgen kann. Während die einen Verfahren dem Prinzip der „Top-Down“-Methode entsprechen, verfolgt die andere Strategie das „Bottom-Up“-Prinzip. Eine gute Übersicht dieser Herstellungsprinzipien wird von Simkó et al. (2008) oder Haas et al. (2007) gegeben. Viele der genutzten Verfahren werden bislang nur im Labormaßstab eingesetzt und es können meist noch keine größeren Mengen produziert werden.

Unter „Top-Down“ werden die Methoden zusammengefasst, bei denen das Ausgangsmaterial durch verschiedene Verfahren zerkleinert wird. Im industriellen Maßstab und für den Explosionsschutz relevant sind Mahlprozesse mit hohem energetischem Aufwand. Zur Zerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen werden üblicherweise Suspensionen verwendet. Die Mahlprozesse zur Herstellung annähernd nanoskaliger Materialien werden demnach teilweise nass betrieben (Mende 2004).

Viele nanotechnologische Verfahren beabsichtigen, möglichst gezielt monodisperse Objekte gewünschter Größe herzustellen. Dies ist darin begründet, dass die Partikelgröße einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials ausübt.

Das mittels „Top-Down“-Verfahren zerkleinerte Material liegt jedoch polydispers über einen weiten Partikelgrößenbereich vor. Aus den genannten Gründen sind diese

Herstellungsverfahren in der Nanotechnologie nur für einen begrenzten Anwenderkreis relevant.

Die Herstellungsverfahren der „Bottom-Up“-Methodik beinhalten die Synthese in flüssiger und gasförmiger Phase. Dabei werden die auf molekularer Ebene vorliegenden Stoffe in flüssiger (gelöst) oder gasförmiger Phase aggregiert. Auf diese Weise lassen sich monodisperse Objekte der gewünschten Größe herstellen.

Da bei einer Herstellung in flüssiger Phase die Feststoffe in der Flüssigkeit gebunden sind, können hierbei keine explosionsfähigen Staub/Luft-Gemische entstehen. Nach der Herstellung liegen die Nanomaterialien als Suspensionen vor. Deshalb wird auf diese Herstellungsprozesse nicht weiter eingegangen. Für eine weitere Betrachtung und Beurteilung sind nur die Synthese in der Gasphase (sogenannte Gasphasen- und Flammprozesse) nach dem „Bottom-Up“-Prinzip und die Mahlprozesse nach dem „Top-Down“-Verfahren von Bedeutung. Auch hier sind nur Prozesse relevant, die nicht im Nassbetrieb stattfinden.

8.1. Beurteilung der Explosionsgefährdungen

Zur Beurteilung der Explosionsgefährdungen werden die erläuterten Produktionsverfahren, bei denen Explosionsgefahren nicht vorab ausgeschlossen werden konnten und die Weiterverarbeitung der Materialien näher betrachtet. Hierbei wird berücksichtigt, ob die Materialien eher nanoskalig vorliegen oder ob sich mikroskalige Agglomerate gebildet haben, die ggf. wie mikroskalige Stäube betrachtet werden können.

8.1.1. Top-Down

Da beim Hochenergiemahlen die Mahl- bzw. Zerkleinerungsprozesse für gewöhnlich im Nassbetrieb ablaufen, ist nur ein geringer Teil der Mühlen relevant. Nichtsdestotrotz werden – nach Informationen von mit den Produktionsverfahren vertrauten Personen – beispielsweise auch metallische Mikrostäube mittels Trockenvermahlung bis in den submikronen Bereich zerkleinert. Bei diesen Prozessen können, wie auch bei Mahlprozessen bei denen mikroskalige Stäube entstehen, je nach Mühlenart explosionsfähige Staub/Luft-Gemische nicht immer vermieden werden. Aufgrund der zu erwartenden Zündempfindlichkeit und den bei Mühlen zu erwartenden Zündquellen werden solche Anlagen in der Regel inert betrieben.

In einer weiteren gebräuchlichen Methode werden insbesondere Metalle und Metalloxide mittels kontrollierter Detonation unter hohem Druck und produktbezogen eingestellter Atmosphäre hergestellt. Entsprechende Anlagen sind normalerweise druckfest auf den maximal zu erwartenden Explosionsdruck ausgelegt. Zur Vermeidung der Produktoxidation werden Anlagen zur Herstellung von metallischen Nanomaterialien für gewöhnlich inert betrieben. Die Produktionsmengen liegen pro Anlage bei zirka 50 g/Stunde (Herstellerangaben). Größere Staubmengen werden in der Praxis bisher üblicherweise durch Parallelbetrieb von Anlagen hergestellt.

8.1.2. Bottom-Up

Da bei der Herstellung in flüssiger Phase von keiner Explosionsgefahr auszugehen ist, werden im Folgenden nur die Verfahren zur Synthese in der Gasphase genauer betrachtet. Für die Prozesse in der Gasphase ist es gebräuchlich, beispielsweise einen konventionellen Mikrostaub als Ausgangspulver zu verwenden. In der Regel liegt als Endprodukt wiederum ein Pulver vor. Der Ausgangsstaub wird dazu in die Apparatur eingefüllt und anschließend wird durch verschiedene Reaktorverfahren (z.B. Plasmareaktoren oder Flammenreaktoren) der Zerfall initiiert. Im Anschluss daran wird durch gezielte Steuerung der beeinflussenden Parameter das Partikelwachstum eingeleitet. Dies passiert unter anderem über lange Kühlstrecken. Anschließend werden die Gas/Partikel-Gemische durch Filter separiert und die Produkte gewonnen. Damit die Materialien innerhalb der gewünschten Größenordnung im Nanobereich hergestellt werden können, muss während des Wachstumsprozesses die

Konzentration sehr gering gehalten werden. Andernfalls würde die Partikelgröße durch Agglomeration bzw. Aggregation zu groß ausfallen.

Dadurch liegen die Konzentrationen während der Herstellung weit unter der unteren Explosionsgrenze. Erst beim Trennen der Gas/Partikel-Gemische in einem Abscheider und dem Auffangen der Partikel sind Konzentrationen zu erwarten, die zur Bildung explosionsfähiger Staub/Luft-Gemische führen können. Eine weitere Folge der geringen Konzentration während der Herstellung ist die minimale Ausbeute. Das besuchte Unternehmen hat in einer Anlage pro Stunde beispielsweise 30 g des Stoffes hergestellt. Desweiteren werden je nach Anwendungsgebiet und gewünschtem Produkt Inertgase (z.B. Argon) als Trägergas verwendet.

Hinsichtlich des Explosionsschutzes kann zusammengefasst werden:

In Reaktor und Abkühlstrecke ist aufgrund der Inertisierung und der verfahrensbedingt notwendigen geringen Staubkonzentration nicht mit explosionsfähigen Staub/Luft-Gemischen zu rechnen. Auch im Abscheider ist die Gefahr gering einzustufen, dass explosionsfähige Staub/Luft-Gemische entstehen. Allerdings müssen hier höhere Anforderungen an die Inertisierung gestellt werden.

Nicht ausgeschlossen werden können explosionsfähige Staub/Luft-Gemische beim Einfüllen des Ausgangsstoffes in die Anlage (Mikrostaub) und ggf. beim Austrag des Produktes aus der Anlage. In den entsprechenden Bereichen müssen daher Zündquellen hinreichend sicher vermieden werden. Pyrophor reagierende Stäube dürfen nicht in Kontakt mit Luft kommen, wenn sie vorher nicht mindestens teilweise passiviert wurden.

Das aufgefangene Material, welches in Behältern dann in Pulverform vorliegt, ist gemäß den Erläuterungen in Kapitel 4.3 nach kurzer Zeit agglomeriert.

Großtechnisch für höhere Produktionsmengen werden vor allem Flammreaktoren insbesondere zur Herstellung von Carbon Black (Ruß) oder Titandioxid eingesetzt. Diese Verfahren bestehen bereits Jahrzehnte. Die Herstellung von Industrieruß erfolgt beispielsweise unterstöchiometrisch. Der verringerte Sauerstoffgehalt ist für eine unvollständige Verbrennung zur Bildung der Ruße zwingend erforderlich. Brand- und Explosionsereignisse bei diesen Herstellungsverfahren konnten im Rahmen der Studien nicht in Erfahrung gebracht werden.

8.1.3. Weiterverarbeitung von nanoskalig hergestellten Materialien

Beim Weiterverarbeiten von nanoskaligen Materialien können explosionsfähige Staub/Luft-Gemische nicht ausgeschlossen werden. Dies gilt auch für in flüssiger Phase generierte Produkte. Entsprechende Produkte werden in der Regel getrocknet. Dies erfolgt durch Sprühprozesse wie die Sprühtrocknung oder durch Filtration und anschließendes thermisches Trocknen.

Eine einheitliche Einschätzung aller Prozesse ist aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Verfahren vorab nicht möglich. Dazu wären anlagenspezifische Gefährdungsbeurteilungen unter Berücksichtigung der sicherheitstechnischen Kenngrößen der Stäube erforderlich. Hierbei dürfte es von Bedeutung sein, ob die Partikel in dem Prozessschritt noch nanoskalig vorliegen oder ob es sich verfahrensbedingt oder durch Agglomeration um mikroskalige Partikel handelt.

8.1.4. Zusammenfassung der Beurteilung

Zusammenfassend lassen sich zur Beurteilung der Explosionsgefahren folgende Aussagen festhalten:

- Anlagen zur Herstellung von brennbaren Nanostäuben werden in vielen Fällen inertisiert
- Während der Herstellung von Nanopartikeln sind die Partikelkonzentrationen in der Regel sehr gering und weit unterhalb der unteren Explosionsgrenze
- Bei einigen Prozessschritten (insbesondere beim Auffangen der hergestellten Nanopartikel) können explosionsfähige Gemische auftreten
- In den meisten Anlagen für brennbare Nanostäube werden lediglich Stäube im Grammbereich pro Stunde hergestellt
- Nur wenige brennbare Nanostäube werden derzeit in größeren Mengen produziert
- Die Erhöhung der Produktionsmenge erfolgt in der Regel nicht durch Vergrößerung von Anlagen, sondern durch Erhöhung der Anlagenanzahl
- Explosionsfähige Staub/Luft-Gemische entstehen meist, wenn der Staub bereits als Schüttgut vorgelegen hat
- Wenn Nanomaterialien als Schüttgut vorliegen, entstehen augenblicklich durch Aneinanderhaften einer Vielzahl von Primärpartikeln deutlich größere Agglomerate

9. Auflistung eigener Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes

Dissertationsschrift

Krietsch, A. (Januar 2015, eingereicht). Untersuchung der Brand- und Explosionsgefahren von Nanostäuben. Eingereicht an der Fakultät für Verfahrenstechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

Zeitschriftenartikel

Krietsch, A. and M. Scheid (2011). Brand- und Explosionsschutz bei nanoskaligen Stäuben. Technische Sicherheit (09/2011). Springer-VDI-Verlag Düsseldorf. ISSN 2191-0073

Krietsch, A., M. Scheid, M. Schmidt and U. Krause (2014 eingereicht). Explosion Behaviour of Metallic Nano Powders. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. Butterworth Guildford, Surrey.

Krietsch, A., M. Schmidt and U. Krause (2014a). Brand- und Explosionseigenschaften von nanoskalig hergestellten Stäuben. Technische Sicherheit (09/2014). Springer-VDI-Verlag Düsseldorf. ISSN 2191-0073

Beiträge zu einem Tagungsband

Krietsch, A., C. Gothe, M. Scheid and U. Krause (2013a). Determination of explosion behaviour of nano powders with modified 20-L-sphere test. ISFEH7 - 7th International seminar on fire & explosion hazards (Proceedings), Providence, RI, USA, Research publishing.

Krietsch, A., T.-M. Romahn, M. Scheid and U. Krause (2013b). Modified setup of 20-L-sphere for the determination of safety characteristics of nano powders. Proceedings of the 14th EFCE symposium on loss prevention and safety promotion in the process industries, Florence, Italy, AIDIC, Associazione Italiana di Ingegneria Chimica.

Krietsch, A., M. Scheid and M. Schmidt (2014b). Burning and explosion properties of metallic nano powders. Hazards 24 Symposium (Proceedings), Edinburgh, UK, Institution of Chemical Engineers (IChemE), UK.

Krietsch, A., M. Scheid, M. Schmidt and U. Krause (2013c). Untersuchung des Explosionsverhaltens von Nano-Stäuben. 3. Magdeburger Brand- und Explosionsschutztag / vfdb-Workshop, Magdeburg, Germany, Hochschule Magdeburg-Stendal.

Krietsch, A., M. Scheid, M. Schmidt and U. Krause (2013d). Wie brand- und explosionsgefährlich sind Nanostäube? 11. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, Köthen, Germany, VDI Hallescher Bezirksverein / Hochschule Anhalt.

Krietsch, A., M. Scheid, M. Schmidt and U. Krause (2014c). Explosion behaviour of metallic nano powders. 10th International symposium on hazards, prevention, and mitigation of industrial explosions - X ISHPMIE (Proceedings), Bergen, Norway.

Krietsch, A. and M. Schmidt (2014). Brand- und Explosionsgefahren von Nanomaterialien. VDI-Fachtagung - Sichere Handhabung brennbarer Stäube / 2014, Nürnberg, Germany, VDI-Verlag.

Krietsch, A., M. Schmidt, O. Holzschuh and T. Papirer (2014d). Ignition and Explosion Properties of Different Types of Nano Materials. International Conference on Safe production and use of nanomaterials, Nanosafe 2014. November 18-20, 2014 – Grenoble, France

Vorträge

Krietsch, A. and M. Scheid (2011). Brand- und Explosionsgefahren beim Umgang mit Nanostäuben und ultrafeinen Partikeln. 58. Sitzung des Arbeitskreises "Brennbare Stäube". Berlin, Germany.

Krietsch, A., M. Scheid, U. Krause and C. Gothe (2013a). Determination of Explosion Behavior of Nano Powders with Modified 20-L-Sphere Test. 7th International Symposium on Fire and Explosion Hazards. Providence, RI, USA.

Krietsch, A., M. Scheid, U. Krause and T.-M. Romahn (2013b). Modified Setup of 20-L-Sphere for the Determination of Safety Characteristics of Nano Powders. 14th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. Florence, Italy.

Krietsch, A., M. Scheid and M. Schmidt (2013c). Brand- und Explosionsgefahren bei der Handhabung von Nanostäuben. 60. Sitzung des Arbeitskreises "Brennbare Stäube". Heidelberg, Germany.

Krietsch, A., M. Scheid, M. Schmidt and U. Krause (2013d). Untersuchung des Explosionsverhaltens von Nano-Stäuben. 3. Magdeburger Brand- und Explosionsschutztag; 2. vfdB-Workshop Brandschutzforschung. Magdeburg, Germany.

Krietsch, A., M. Schmidt, O. Holzschuh and T. Papirer (2014d). Ignition and Explosion Properties of Different Types of Nano Materials. International Conference on Safe production and use of nanomaterials, Nanosafe 2014. November 18-20, 2014 – Grenoble, France

Krietsch, A. and M. Schmidt (2014). Brand- und Explosionsgefahren bei der Handhabung von Nanostäuben. 61. Sitzung des Industriearbeiterkreises "Brennbare Stäube". Ludwigshafen am Rhein, Germany.

- Krietsch, A., M. Schmidt and M. Scheid (2014e). Brand- und Explosionsgefahren von Nanomaterialien. VDI-Fachtagung - Sichere Handhabung brennbarer Stäube / 2014, Nürnberg, Germany, VDI-Verlag.
- Krietsch, A., M. Schmidt, M. Scheid and U. Krause (2013e). Wie brand- und explosionsgefährlich sind Nanostäube? 11. Fachtagung "Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit". Köthen, Germany.
- Krietsch, A., M. Schmidt, M. Scheid and U. Krause (2014a). Brand- und Explosionsgefahren von nanoskaligen Metallstäuben. Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe "Agglomerations- und Schüttguttechnik" mit Beteiligung der Fachgemeinschaft "Anlagen- und Prozesssicherheit". Magdeburg, Germany.
- Krietsch, A., M. Schmidt, M. Scheid and U. Krause (2014b). Burning and Explosion Properties of Metallic Nano Powders. Hazards 24. Edinburgh, Scotland.
- Krietsch, A., M. Schmidt, M. Scheid and U. Krause (2014c). Explosion Behaviour of Metallic Nano Powders. Tenth International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions (X ISHPMIE). Bergen, Norway.
- Scheid, M. and A. Krietsch (2010a). Brand- und Explosionsgefahren bei der Handhabung von Nanostäuben oder ultrafeinen Partikeln mit Korngrößen < 1 µm. Jahrestreffen des Fachausschusses "Chemie", Arbeitskreis "Explosionsschutz". Heidelberg, Germany.
- Scheid, M. and A. Krietsch (2011a). Brand- und Explosionsgefahren bei der Handhabung nanokaliger Stäube. Vortrag beim Treffen des Arbeitskreises "Erfahrungsaustausch Ex-Schutz-Dokument" des Fachausschusses Metall und Oberflächenbehandlung der DGUV/BG Holz und Metall. Alfeld, Germany.
- Scheid, M. and A. Krietsch (2011b). Nanomaterials - Explosion Prevention and Protection. XIX World Congress on Safety and Health at Work - issa-training-course nanotechnology. Istanbul, Turkey.

Poster

- Krietsch, Arne; M. Schmidt, M. Scheid, U. Krause (2013). Wie brand- und explosionsgefährlich sind Nanostäube? 11. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit (07.-08.11.2013 Köthen, Deutschland).

10. Auflistung relevanter Veröffentlichungen Dritter (Literaturverzeichnis)

- ASTM E1226 - 10 (2010). Standard Test Method for Explosibility of Dust Clouds. ASTM International.
- BGI/GUV-I 5149 (2010). Nanomaterialien am Arbeitsplatz. Arbeitskreis "Nanotechnologie" der Präventionsleiter-Konferenz. Berlin, Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV).
- Bingyou, J., et al. (2011). "Explosive characteristics of nanometer and micrometer aluminum-powder." Mining Science and Technology (China).
- Boilard, P.S., Amyotte P.R., Khan, F.I., Dastidar, A.G. and Eckhoff, R.K. (2013). Explosibility of micron and nano-size titanium powders. Journal of Loss Prevention in the Process Industries.
- Bouillard, J. (2008). How to estimate nanoaerosol explosion risk? Nanosafe - Safe production and use of nanomaterials.
- Bouillard, J., et al. (2008). What about explosivity and flammability of nanopowders? Nanosafe - Safe production and use of nanomaterials.
- Bouillard, J., et al. (2010). "Ignition and explosion risks of nanopowders." Journal of Hazardous Materials 181 (2010): 873 - 880.
- CEN ISO/TS 27687 (2008). Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
- Dobashi, R. (2008). Risk of dust explosions of combustible nanomaterials. Nanosafe 2008: International Conference on Safe production and use of nanomaterials, Journal of Physics: Conference Series 170 (2009).
- Dyrba, B. (2009). "Nanopartikel - Sind Explosionsschutzmaßnahmen beim Umgang mit Nanopartikeln erforderlich?" Technische Überwachung Band 50 (2009) Nr. 11/12 Nov.-Dez.
- Dyrba, B. (2011). "Nanomaterialien und Explosionsschutz." sicher ist sicher – Arbeitsschutz aktuell 04/2011.
- Eckhoff, R. K. (2012). Does the dust explosion risk increase when moving from μm -particle powders to powders of nm-particles? Journal of Loss Prevention in the Process Industries 25 (2012): 448-459.
- EN 13821:2002 (2003). Explosionsfähige Atmosphären – Explosionsschutz - Bestimmung der Mindestzündenergie von Staub/Luft-Gemischen – Deutsche Fassung, DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

- EN 14034-1 (2004), Determination of explosion characteristics of dust clouds - Part 1: Determination of the maximum explosion pressure p_{max} of dust clouds, European Committee for Standardisation (CEN), Editor 2004+A1:2011.
- EN 14034-2 (2006), Determination of explosion characteristics of dust clouds - Part 2: Determination of the maximum rate of explosion pressure rise $(dp/dt)_{max}$ of dust clouds, European Committee for Standardisation (CEN), Editor 2006+A1:2011.
- EN 14034-3 (2006), Determination of explosion characteristics of dust clouds - Part 3: Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds, European Committee for Standardisation (CEN), Editor 2006+A1:2011.
- EN 14034-4 (2004), Determination of explosion characteristics of dust clouds - Part 4: Determination of the limiting oxygen concentration LOC of dust clouds, European Committee for Standardisation (CEN), Editor 2004+A1:2011.
- Green, H. L. und W. R. Lane (1964). Particulate Clouds: Dusts, Smokes and Mists. London, E. & F.N. SPON LTD.
- Haas, K.-H., et al. (2007). Nanoproduktion - Innovationspotenziale für hessische Unternehmen durch Nanotechnologien in Produktionsprozessen. Band 6 der Schriftenreihe der Aktionsliste Hessen-nanotech des Hessischen Ministeriums für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung. Wiesbaden, HA Hessen Agentur GmbH.
- Holbrow, P., et al. (2010). Fire and explosion properties of nanopowders, prepared by the Health and Safety Laboratory for the Health and Safety Executive (HSE) 2010.
- Huang, Y., et al. (2007). "Combustion of bimodal nano/micron-sized aluminum particle dust in air." Proceedings of the Combustion Institute 31 (2007): 2001-2009.
- Huang, Y., et al. (2009). "Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air." Combustion and Flame 156 (2009): 5-13.
- International Organization for Standardization (ISO), ISO 9277:2010, in Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method 2010, ISO: Switzerland.
- Kwok, Q. S. M., et al. (2002). "Characterization of Aluminum Nanopowder Compositions." Propellants, Explosives, Pyrotechnics 27 (2002): 229-240.
- Lerena, P. and G. Suter (2008). How to perform safely explosivity, combustibility and thermal stability tests of nanoparticles and highly active substances. 3rd International Conference on Safety & Environment in Process Industry. Rome.
- Mende, S. (2004). Mechanische Erzeugung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmöhlen. Dissertation, Technische Universität Braunschweig.
- Mittal, M., (2013). Explosion characteristics of micron and nano-size magnesium powders. Journal of Loss Prevention in the Process Industries (2013), doi:10.1016/j.jlp.2013.11.001.

- Pritchard, D. K. (2004). Literature review – explosion hazards associated with nanopowders, Health and Safety Laboratory. HSL/2004/12.
- Schaefer, R., et al. (2007). Handling and Safety of Nano Aluminum. 2007 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium. Miami, Florida.
- Schubert, H. (1979). Grundlagen des Agglomerierens, Verlag Chemie GmbH, 1979.
- Simkó, M., et al. (2008). Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien. nanotrust dossiers Nr. 006 November 2008.
- Stahlmecke, B., et al. (2009). "Investigation of airborne nanopowder agglomerate stability in an orifice under various differential pressure conditions." Journal of Nanoparticle Research 11.
- Stieß, M. (2009), Mechanische Verfahrenstechnik-Partikeltechnologie 1; 3. Auflage, Berlin: Springer Verlag, 2009.
- Steinkrauss, M., et al. (2010). Brand- und Explosionseigenschaften synthetischer Nanomaterialien, Bundesamt für Umwelt (BAFU) Schweiz.
- VDI 2263-1, Dust Fires and Dust Explosions; Hazards - Assessment - Protective Measures; test methods for the Determination of the Safety Characteristics of Dusts, VDI - Verein Deutscher Ingenieure, Editor 1990.
- VDI 3490-12, Messen von Gasen - Prüfgase - Herstellung von Prüfgasen durch manometrische Methode 1988, Beuth-Verlag: Berlin.
- Vignes, A. (2008). Evaluation of ignition and explosion risks of nanopowders: a great way to manage industrial safety risks. Ph.D thesis.
- Vignes, A., et al. (2009). "Thermal ignition and self-heating of carbon nanotubes: From thermokinetic study to process safety." Chemical Engineering Science 64 (2009): 4210-4221.
- Vignes, A., et al. (2010). Risk assessment of the ignitability and explosivity of aluminum nanopowders. 13th International Symposium on Loss Prevention 2010. Bruges.
- Wu, H. C., et al. (2009). "Research of minimum ignition energy for nano Titanium powder and nano Iron powder." Journal of Loss Prevention in the Process Industries 22(1): 21-24.
- Wu, H.-C., et al. (2010). "Dust Explosion Characteristics of Agglomerated 35 nm and 100 nm Aluminum Particles." International Journal of Chemical Engineering (Volume 2010, Article ID 941349, 6 pages).
- Wu, H.-C., et al. (2010a). "Study on safe air transporting velocity of nanograde aluminum, iron and titanium." Journal of Loss Prevention in the Process Industries 23 (2010): 308-311.
- Wu, H.-C., et al. (2010b). "Explosion Characteristics of Aluminum Nanopowders." Aerosol and Air Quality Research 10: 38-42.

Yamamoto, H. und A. Sugauma (1984). "Dispersion of Airborne Aggregated Dust by an Orifice." *International Chemical Engineering* 24: 338-345.

11. Bewertung der Ergebnisse

Ziel des Projektes war die Überprüfung, ob in Anlagen und Bereichen, in denen nanoskalige Stäube hergestellt, gehandhabt oder weiterverarbeitet werden, erhöhte Brand- und Explosionsgefahren zu erwarten sind. Zu diesem Zweck wurden einerseits potentiell gefährdete Bereiche untersucht und bewertet. Wesentlicher Fokus der Arbeiten im Projektzeitraum lag darüber hinaus bei der Untersuchung der Brand- und Explosionsgefahren möglichst kritisch einzustufender nanoskalig hergestellter Stäube. Dazu wurden im Vorfeld Voruntersuchungen hinsichtlich des Gesundheitsschutzes, der Eignung der Prüfapparaturen usw. durchgeführt. Dank der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein Glovebox-System konzipiert, mit dessen Hilfe nanoskalige Stäube untersucht werden können. Für die Brand- und Explosionsuntersuchungen wurden verschiedene nanoskalig hergestellte Metallstäube (Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink, Titan), Carbon Nanotubes und ein Zellulosestaub (Mikropartikel mit Anteilen von nanoskaligen Partikeln) ausgewählt. Bei den Untersuchungen sollte das kritischste Brand- und Explosionsverhalten der Nanostäube erfasst werden. Das bedeutet, dass alle Maßnahmen ergriffen worden, um den Kontakt der Proben mit Sauerstoff vor dem Versuchsbeginn möglichst zu vermeiden. Die Testergebnisse haben gezeigt, dass sich selbst nahezu unpassivierte Nanostäube dennoch nicht grundsätzlich kritischer verhalten (maximaler Explosionsdruck, maximaler zeitlicher Druckanstieg), als es bislang von sehr feinen Stäuben im Mikrometerbereich bekannt ist. Dennoch ist beispielsweise das untersuchte Nanokupfer brennbar und gemäß Definition explosionsfähig.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Passivierung auf das Brand- und Explosionsverhalten von metallischen Nanostäuben untersucht. Die Ergebnisse der Versuche verdeutlichen, dass der Kontakt mit dem Luftsauerstoff über einen kurzen Zeitraum (mehrere Minuten) zu keiner signifikanten Änderung der Kenngrößen führt. Dies bedeutet, dass das Standardprüfverfahren zur Bestimmung der Brand- und Explosionskenngrößen auch für die untersuchten Nanostäube konservative Ergebnisse liefert – zumindest bis zu den untersuchten Partikelgrößen.

Eine wesentlich längere Lagerung des Nanostaubes an der Umgebungsluft kann dennoch in Abhängigkeit des zu untersuchenden Materials die Reaktivität der Probe insbesondere für noch kleinere Partikelgrößen negativ beeinflussen. Deshalb ist es dringend zu empfehlen, die Proben bei Entnahme aus dem gefährdeten Bereich unter Schutzgas (z.B. Argon) oder zumindest unter Sauerstoffabschluss zu lagern und erst kurz vor Versuchsdurchführung zu entnehmen. Für die praktische Durchführung der Kenngrößenbestimmung im Labor sind mehrere kleine Probenmengen deshalb besser geeignet, als ein großes Probengefäß. Auf

diese Weise werden auch bei höherem Versuchsaufwand über eine längere Zeit frische, unpassivierte Proben gewährleistet.

Mit abnehmender Primärpartikelgröße können je nach Staubart insbesondere unpassivierte Nanostäube sehr zündempfindlich reagieren. Für wesentlich kleinere Primärpartikelgrößen als die in dieser Studie untersuchten (unter 50 nm) ist damit zu rechnen, dass weitere Materialien pyrophor reagieren könnten.

Die Bestimmung der Explosionskenngrößen von pyrophoren Stäuben ist bislang jedoch nicht in Übereinstimmung mit den Standardprüfverfahren möglich. Die derzeit genutzten modifizierten Verfahren ermöglichen lediglich eine ungefähre Abschätzung des Explosionsverhaltens.

Zukünftig sollten weitere Partikelgrößen unterhalb von 50 nm und mehreren hundert Nanometern untersucht werden. Zwar haben die bisherigen Untersuchungen gezeigt, dass Stäube nur aufgrund der Primärpartikelgrößen im Nanometerbereich nicht automatisch gefährlicher einzuschätzen sind, als die kritischsten Mikrostäube. Um die noch vorhandenen Wissenslücken zu schließen, ist jedoch weiterer Forschungsaufwand notwendig.

12. Umsetzungs- und Verwertungsplan

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die für brennbare Mikrostäube etablierten Prüfverfahren prinzipiell ebenfalls für Nanostäube geeignet sind, sofern die bereits genannten Maßnahmen (Gesundheitsschutz, Vermeidung der Passivierung der Proben, Trocknung vor Versuchsdurchführung etc.) eingehalten werden.

Mit Zunahme der spezifischen Oberfläche ist mit erhöhter Zündempfindlichkeit der Proben zu rechnen. Deshalb könnten Stäube mit sehr kleinen Primärpartikeln (unterhalb von 50 nm) vermehrt pyrophor reagieren. Solche Stäube können bislang noch nicht mit den Prüfverfahren untersucht werden.

Die in dem Projekt gewonnenen Erkenntnisse wurden einerseits auf nationalen und internationalen Konferenzen, Arbeitskreisen und Sitzungen betroffener Kreise vorgestellt. Desweiteren sollen die Ergebnisse in die zukünftige Normungsarbeit auf nationaler und internationaler Ebene einfließen. International wird derzeit beispielsweise im Rahmen des Normungsprojektes CEN/TC 352/WG 3/PG 3 "Explosivity and flammability of nano-powders" an einem Normenentwurf zum Brand und Explosionsverhalten von Stäuben mit nanoskalig hergestellten Objekten gearbeitet. National wird dieser Ausschuss im Gremium NA 062-08-17-03 UA „Gesundheits- und Umweltaspekte“ gespiegelt, welches dem Ausschuss NA 062-08-17 AA „Nanotechnologien“ untergeordnet ist. Auf diese Weise können die Erkenntnisse des Projektes bestmöglich verwertet werden.

