

Untersuchung der Brand- und Explosionsgefahren von Nanostäuben

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von Arne Krietsch M. Sc.

geb. am 26. März 1982 in Magdeburg

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. Evangelos Tsotsas (Vorsitz)
Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Krause (Gutachter)
Prof. Dr.-Ing. Uli Barth (Gutachter)
Dr.-Ing. Martin Schmidt (Gutachter)

eingereicht am: 08. Januar 2015

Promotionskolloquium am: 11. Mai 2015

Kurzfassung

Die Nanotechnologie gilt als eine der Wachstumsbranchen 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. Die Explosionseigenschaften brennbarer Stäube werden durch sogenannte sicherheitstechnische Kenngrößen (STK) 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. Die Erfahrungen bei Stäuben mit Partikeldurchmessern im Mikrometerbereich zeigen, dass Stoffe mit abnehmendem Partikeldurchmesser kritischer einzustufen sind. Ursache dafür sind einerseits ein höherer maximaler Explosionsdruck sowie maximaler zeitlicher Druckanstieg und darüber hinaus eine höhere Zündempfindlichkeit mit zunehmender reaktiver Oberfläche des Staubes. Die wenigen Untersuchungen wurden bislang zudem in Analogie zu den genormten Verfahren für Mikrostäube durchgeführt. Es wurde dabei jedoch nicht überprüft, ob die für Mikrostäube etablierten Prüfverfahren für eine konservative Bewertung des Brand- und Explosionsverhaltens überhaupt geeignet sind.

Ziel dieser Arbeit war es daher, einerseits die Standardversuchsmethoden hinsichtlich ihrer Eignung für Nanostäube zu überprüfen und weiter zu entwickeln. Im Anschluss daran wurden darüber hinaus sicherheitstechnische Kenngrößen von nanoskalig hergestellten Materialien unter für Staubexplosionen idealen Bedingungen (z.B. ideale Staubkonzentration, nahezu unpassivierte Stäube etc.) ermittelt. Auf diese Weise konnte das kritischste Verhalten solcher Stäube in der Praxis bestimmt und weitere wichtige neue Erkenntnisse gewonnen werden. Die Erfahrungen der Untersuchungen wurden abschließend auf die Praxis angewandt und eine Abschätzung der Anlagensicherheit vorgenommen. Die Ergebnisse werden im Detail in dieser Arbeit vorgestellt.

Abstract

Nanotechnology is one of the fastest growing industries at present and probably will be in the coming decades. This development particularly results from the modified properties of materials within the nanometer range. The different types of behaviour of such substances and the lack of knowledge about their interaction with the environment require intensive investigation for risk assessment. Explosion properties of combustible dusts are described with safety characteristics. Experimental data about determination of safety characteristics of nanometer powders – which are the basis for risk assessment and design of prevention and protection measures – are still limited. Based on experience of dusts with particle sizes in the micrometer range it is well known that dusts are classified more critically with decreasing particle size, as their explosion severity (maximum explosion overpressure and pressure rise) and ignition sensitivity increase. Furthermore existing studies were carried out in accordance to international standards for the determination of safety characteristics of combustible dusts within the micrometer range. However it was not verified whether or not these standardised test methods are also suitable for a reliable evaluation of the most critical combustion and explosion behaviour of nano powders.

Aim of this work was therefore to check whether or not the standard test methods are applicable for the use of nano materials but also to develop and validate improved methods. Subsequently safety characteristics of nanoscale materials were determined under for dust explosions most critical conditions (ideal dust concentration, sample almost unpassivated etc.). In this way not only the possibly most violent behaviour of such materials in practice was determined but furthermore other important insights are gained. Finally the findings of the investigations were applied to practice in order to allow an assessment of the risks and plant safety. Detailed results are presented in this work.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	IV
Inhaltsverzeichnis.....	V
Symbolverzeichnis.....	VIII
Sonstige Abkürzungen	X
1 Einleitung.....	1
1.1 Fragestellung	2
1.2 Untersuchungsstrategie.....	3
2 Grundlagen der Staubexplosionen	4
2.1 Staub im Sinne des Explosionsschutzes	4
2.2 Entstehung und Ablauf von Staubexplosionen	6
3 Sicherheitstechnische Kenngrößen.....	9
3.1 Verwendung und Bedeutung von STK	9
3.2 Staubexplosionsfähigkeit	12
3.3 Maximaler Explosionsdruck	13
3.4 Maximaler zeitlicher Druckanstieg – K_{St} -Wert.....	15
3.5 Explosionsgrenzen	16
3.6 Sauerstoffgrenzkonzentration	17
3.7 Mindestzündenergie.....	18
3.8 Zündtemperatur einer Staubwolke.....	18
3.9 Einflussfaktoren sicherheitstechnischer Kenngrößen	19
3.9.1 Medianwert	19
3.9.2 Vordruck	21
3.9.3 Temperatur	22
3.9.4 Wassergehalt	22
3.9.5 Turbulenz.....	23
4 Analyse: Nanotechnologie und Explosionsschutz.....	24
4.1 Agglomeration und Aggregation	25
4.2 Brand- und Explosionsschutz und Nanomaterialien.....	25
5 Untersuchung der Partikeleigenschaften von Nanostäuben	29
5.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche.....	29
5.2 Bestimmung des mittleren Agglomeratdurchmessers	30

5.3	Mikroskop-Aufnahmen	31
6	Überprüfung der Testverfahren auf Eignung für Nanostäube	33
6.1	Untersuchungen zur Partikelfreisetzung - Gesundheitsschutz	34
6.2	Agglomerationsverhalten von nanoskaligen Stäuben.....	39
6.3	Einfluss der Passivierung.....	50
7	Optimierung und Modifizierung der Prüfverfahren.....	52
7.1	20 L-Kugel - Standardprüfverfahren.....	53
7.2	Prinzipieller Aufbau des Glovebox-Systems.....	54
7.3	System zur Inertisierung der Gloveboxen	57
7.4	Weiterentwicklung der Prüfverfahren zur Untersuchung von Stäuben.....	58
7.4.1	Versorgung der Prüfapparatur mit Prüfgas	62
7.4.2	Beschreibung der weiter entwickelten Versuchsabläufe	64
7.5	Validierungsuntersuchungen.....	70
7.6	Erste Versuche zum Explosionsverhalten von Nanostäuben.....	73
7.7	Erkenntnisse der Weiterentwicklung und Validierung	76
8	Brand- und Explosionsverhalten von Nanostäuben.....	77
8.1	Untersuchte Stäube	77
8.1.1	Aluminium (50 nm-70 nm).....	78
8.1.2	Aluminium (90 nm-110 nm).....	79
8.1.3	Eisen (50 nm-70 nm)	79
8.1.4	Eisen (90 nm-110 nm)	80
8.1.5	Zink (90 nm-150 nm).....	81
8.1.6	Kupfer (50 nm-70 nm).....	81
8.1.7	Titan (60 nm-80 nm).....	82
8.1.8	Multi Walled Carbon Nanotubes (ø 50 nm)	82
8.1.9	Ultrafeine Zellulose (9 µm).....	83
8.2	Versuche zum Brandverhalten.....	84
8.3	Versuche zum Explosionsverhalten	88
8.4	Einfluss der Passivierung.....	91
8.5	Untersuchung des Reaktionsverhaltens mittels STA	96
8.6	Schlussfolgerungen der experimentellen Untersuchungen	98
9	Explosionsgefährdungen durch Nanostäube in Anlagen.....	105
9.1	Beurteilung der Explosionsgefährdungen.....	106
9.1.1	Top-Down	106
9.1.2	Bottom-Up.....	107

9.1.3	Weiterverarbeitung von nanoskalig hergestellten Materialien	109
9.2	Schlussfolgerungen der Beurteilung.....	109
10	Zusammenfassung und Ausblick.....	110
	Abbildungsverzeichnis.....	113
	Tabellenverzeichnis	116
	Literaturverzeichnis	118
	Danksagung	124
	Lebenslauf.....	125

Symbolverzeichnis

a	nm	kleinster Abstand zwischen zwei Kugeln
C	F	Gesamtkapazität des Entladekreises
C_c	-	Cunningham-Korrektur-Faktor
$c_{O_2,max}$	Vol.-%	maximal zulässiger Sauerstoffanteil (bei 293 K)
$c_{O_2,t}$	Vol.-%	tatsächlich zulässiger Sauerstoffanteil
c_P	Partikel · m ⁻³	Partikelkonzentration
$c_{P,0}$	Partikel · m ⁻³	Primärpartikelkonzentration
$c_P(t)$	Partikel · m ⁻³	Partikelkonzentration zum Zeitpunkt t
$d(t)$	nm	Partikeldurchmesser zum Zeitpunkt t
d_0	nm	Primärpartikeldurchmesser
d_F	nm	Durchmesser der Faser
d_P	nm	Durchmesser des Partikels
dp/dt	bar · s ⁻¹	zeitlicher Druckanstieg
$(dp/dt)_{max}$	bar · s ⁻¹	maximaler zeitlicher Druckanstieg
E	J	gespeicherte Energie
F_G	N	Gewichtskraft
F_H	N	Haftkraft
F_{H,VdW°	N	Van-der-Waals-Haftkraft zwischen zwei Partikeln
g	m · s ⁻²	Erdbeschleunigung
H	Gew.-%	Wassergehalt
k	J · K	Boltzmann-Konstante (1,380 648 813 · 10 ⁻²³ J · K)
K	m ³ · s ⁻¹	korrigierter Agglomerationskoeffizient
K_0	m ³ · s ⁻¹	Agglomerationskoeffizient
K_{St}	m · bar · s ⁻¹	Staubexplosionskonstante
l_F	µm	Länge der Faser
m	g	Masse
m_P	g	Masse des Partikels
MZE	mJ	Mindestzündenergie
n_E	mol	Stoffmenge der Ausgangsstoffe
n_P	mol	Stoffmenge der Verbrennungsprodukte

OEG	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	obere Explosionsgrenze
p_0	bar	Ausgangsdruck
p_{Ex}	bar	Explosionsdruck
p_m	bar	korrigierter Explosionsdruck
p_{max}	bar	maximaler Explosionsdruck
p_{O_2}	bar	Sauerstoffpartialdruck
p_V	bar	Vordruck
Q_V	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	molare Verbrennungswärme je mol Sauerstoff
S	m^2	Partikeloberfläche
S_m	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	spezifische Oberfläche (massebezogen)
SGK	Vol.-%	Sauerstoffgrenzkonzentration
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
T_0	K	Ausgangstemperatur
T_{Ex}	K	Explosionstemperatur
T_B	K	Betriebstemperatur
t_v	ms	Zündverzögerungszeit
U	V	Kondensatorspannung
UEG	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	untere Explosionsgrenze
V	l	Volumen
V_P	cm^3	Volumen des Partikels

Griechische Symbole

β	-	Korrekturfaktor (dimensionslos)
η	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	dynamische Viskosität
λ	nm	mittlere freie Weglänge
π	-	Kreiszahl Pi (dimensionslos)
ρ	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Dichte
ρ_P	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Dichte des Partikels
$\hbar\omega$	eV	Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie

Sonstige Abkürzungen

allg.	allgemein
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BET	Verfahren zur Bestimmung von Oberflächen mittels Gasadsorption (nach Brunauer, Emmett und Teller)
BGIA	Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz (jetzt IFA – Institut für Arbeitsschutz)
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CNT	Carbon Nanotubes (Kohlenstoff Nanoröhren)
CSB	U. S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board
DGUV	Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung
etc.	et cetera
ggf.	gegebenenfalls
GSBL	Gemeinsamer Stoffdatenpool Bund / Länder
IUTA	Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)
k. A.	keine Angabe(n)
konst.	konstant
NFPA	National Fire Protection Association (USA)
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health (Arbeitsschutzzinstitut der USA)
Nr.	Nummer
REM	Rasterelektronenmikroskop
sog.	sogenannte
STA	simultane thermische Analyse
STK	sicherheitstechnische Kenngrößen
u. a.	unter anderem
usw.	und so weiter
v. a.	vor allem
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

1 Einleitung

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 nanoskaligen brennbaren Materialien bzw. von Stoffen mit Partikeldurchmessern kleiner als 1 μm liegen hingegen bisher kaum vor. Die Erfahrungen bei Stäuben mit Partikeldurchmessern im Mikrometerbereich zeigen jedoch, dass Stoffe mit abnehmendem Durchmesser der Partikel kritischer einzustufen sind. Ursache dafür sind ein höherer maximaler Explosionsdruck sowie maximaler zeitlicher Druckanstieg und eine höhere Zündempfindlichkeit mit zunehmender reaktiver Oberfläche des Staubes.

Wie gefährlich brennbare Stäube im Mikrometerbereich sein können, wird beispielhaft durch Abbildung 1-1 verdeutlicht. Auf den Bildern sind die verheerenden Auswirkungen einer Staubexplosion (unter anderem mit 14 Toten) in einer Zuckerfabrik in den USA dargestellt. Allein in den Vereinigten Staaten wurden durch 50 größere Staubexplosionen im Zeitraum von Juli 2008 bis Dezember 2012 insgesamt 29 Menschen getötet und 161 verletzt (CSB 2014).



Abbildung 1-1: Folgen einer Zuckerstaubexplosion im Jahr 2008 (CSB 2013)

1.1 Fragestellung

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 Mikrostaube durchgeführt. Es wurde dabei jedoch nicht überprüft, ob die für Mikrostaube etablierten Prüfverfahren für eine sichere Bewertung des Brand- und Explosionsverhaltens geeignet sind. Die Kernfragen aktueller und vergangener Studien ergeben sich aus den folgenden spezifischen Eigenschaften von Nanostäuben. Diese könnten entweder Explosionen von Nanostäuben begünstigen oder behindern:

- Die erhöhte spezifische Oberfläche könnte bei nanoskalig hergestellten Stäuben zu einem Anstieg der Zündempfindlichkeit und der Auswirkungen einer Explosion führen.
- Einige Nanostäube könnten pyrophor reagieren, wenn deren Primärpartikel im Nanometerbereich bzw. ausreichend fein vorliegen.
- Sauerstoffadsorption an der reaktiven Oberfläche der einzelnen Partikel führt möglicherweise zu einer Passivierung der Stäube.
- Die Stäube neigen vermutlich dazu, Agglomerate im Mikrometerbereich zu bilden.

Beispielsweise führt die Passivierung eventuell zu einer Abnahme der Zündempfindlichkeit und Reaktivität, bevor die Proben im Labor untersucht werden können. Solche Prozesse sind bereits insbesondere für metallische Stäube im Mikrometerbereich bekannt. Deshalb ist ein Ziel der Arbeit die Überprüfung der derzeitigen Standardprüfverfahren von Mikrostaube auf Eignung für Nanostäube. Dabei sind folgende Fragen von besonderem Interesse:

- 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 derzeit sogar unterschätzt?
- Welchen Einfluss üben dabei Agglomeration und Passivierung der Primärpartikel auf sicherheitstechnische Kenngrößen aus?

Für die mögliche Optimierung der Prüfverfahren und eine darauffolgende Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen von Nanostäuben sind außerdem weitere Fragen zu klären:

- Welche Maßnahmen müssen umgesetzt werden, um das Gefahrenpotential von Nanostäuben praxisorientiert und konservativ einschätzen zu können?
- Welches Explosionsverhalten ist unter für Staubexplosionen optimalen Bedingungen mit Nanostäuben zu erwarten?
- Sind maximaler Explosionsdruck, maximaler zeitlicher Druckanstieg und Zündempfindlichkeit von Nanostäuben höher als die von Mikrostäuben?

Nur durch die Beseitigung der Wissensdefizite im Rahmen der vorliegenden Arbeit kann eine konservative Beurteilung von Explosionsgefährdungen durch nanoskalig hergestellte Materialien in entsprechenden Anlagen erfolgen.

1.2 Untersuchungsstrategie

Zur Klärung der offenen Fragen und des derzeitigen wissenschaftlichen Defizits hinsichtlich des Brand- und Explosionsverhaltens von nanoskalig hergestellten Materialien wurde die Arbeit in verschiedene Untersuchungsschritte unterteilt. Die einzelnen Untersuchungsschritte sind anhand von Abbildung 1-2 inhaltlich wie folgt gegliedert:

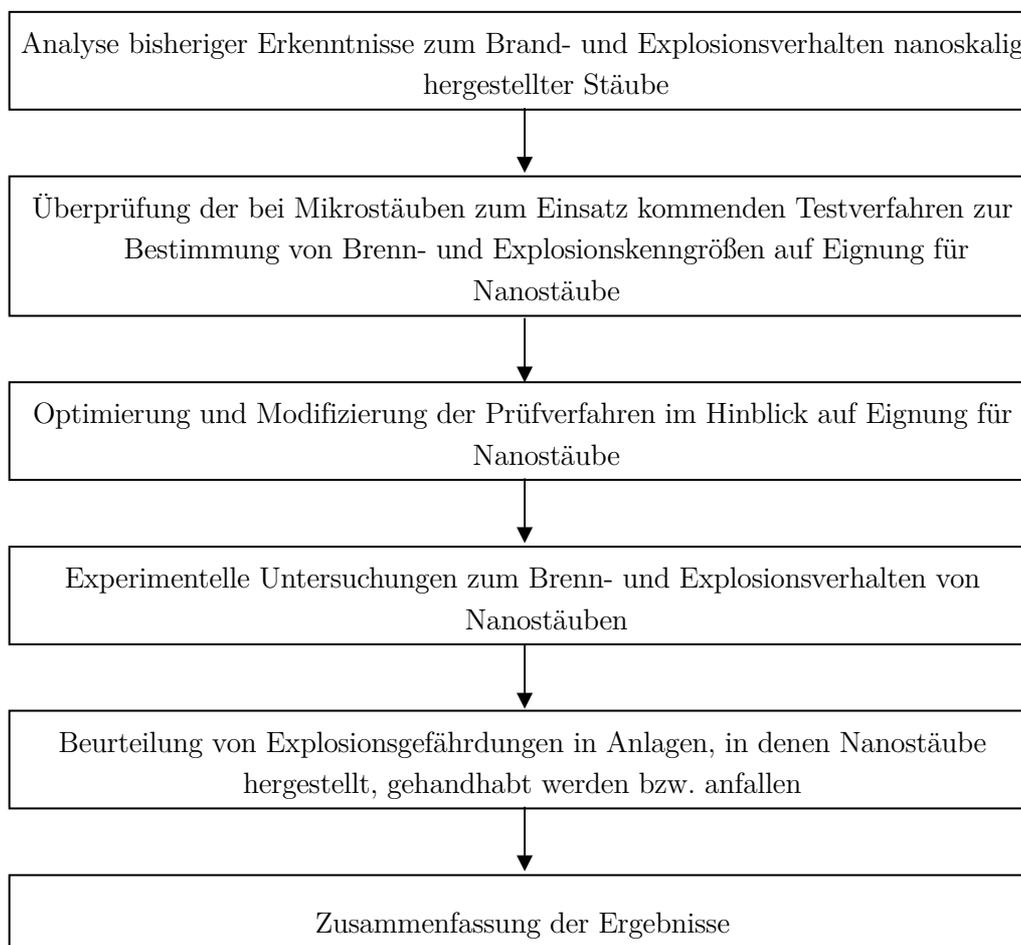


Abbildung 1-2: Darstellung der einzelnen Untersuchungsschritte

2 Grundlagen der Staubexplosionen

Das Gefahrenpotential, welches von Staubexplosionen ausgeht, ist erheblich. Neben Temperaturen von teilweise weit über 1000 °C, kann der Druck infolge von Staubexplosionen bei organischen und metallischen Stäuben im Bereich von 10 bar und darüber hinaus ansteigen (bei atmosphärischen Bedingungen). Erkenntnisse über die Eigenschaften der verwendeten Stäube helfen, Gefahren zu reduzieren und Bedingungen festzulegen, unter denen ein sicherer Betrieb gefährdeter Anlagen möglich ist. Weiterhin werden anhand der experimentellen Ermittlung von sicherheitstechnischen Kenngrößen (STK) Maßnahmen bestimmt, welche die Auswirkungen von Staubexplosionen auf ein unbedenkliches Maß reduzieren. Im Folgenden werden daher zunächst die prinzipiellen Grundlagen des Staubexplosionsschutzes und die Notwendigkeit der STK dargestellt. Diese sind zu einem besseren Verständnis der weiteren Zusammenhänge notwendig.

2.1 Staub im Sinne des Explosionsschutzes

In Industrie und Wissenschaft existieren viele Erklärungen und Definitionen zum Staub. Eine einheitliche Definition des Begriffes Staub findet man nicht. Bartknecht (1993) bezieht sich beispielsweise auf die Definition des Fachausschusses zur Reinhaltung der Luft im VDI:

„Als Staub werden feste Körperchen bezeichnet, die infolge ihrer Kleinheit in strömungsfreier Luft nach kurzer Beschleunigungsstrecke eine gleichmäßige Fallgeschwindigkeit annehmen, die etwa 0,03–100 cm/s beträgt, d.h. wesentlich geringer ist, als es den Fallgesetzen entspricht.“

Die DIN 2263–Blatt 1 (1992) liefert eine abweichende Bestimmung des Begriffes Staub, präzisiert jedoch den Aspekt des Partikeldurchmessers:

„Feinzerteilter Feststoff beliebiger Form, Struktur und Dichte unterhalb einer Korngröße von ca. 500 µm.“

Diese Definitionen beinhalten demnach ebenfalls Produkte wie Pulver, Puder, Mehl und andere. Wie unterschiedlich beispielsweise die Form und Länge der Staubmaterialien sein kann, wird in den Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von Abbildung 2-1 und Abbildung 2-2 verdeutlicht. Sie können einerseits körnig, kugelförmig, flach oder faserig in ihrer Form sein. Andere hingegen sind spitz, eckig oder gezackt (Bartknecht 1993).

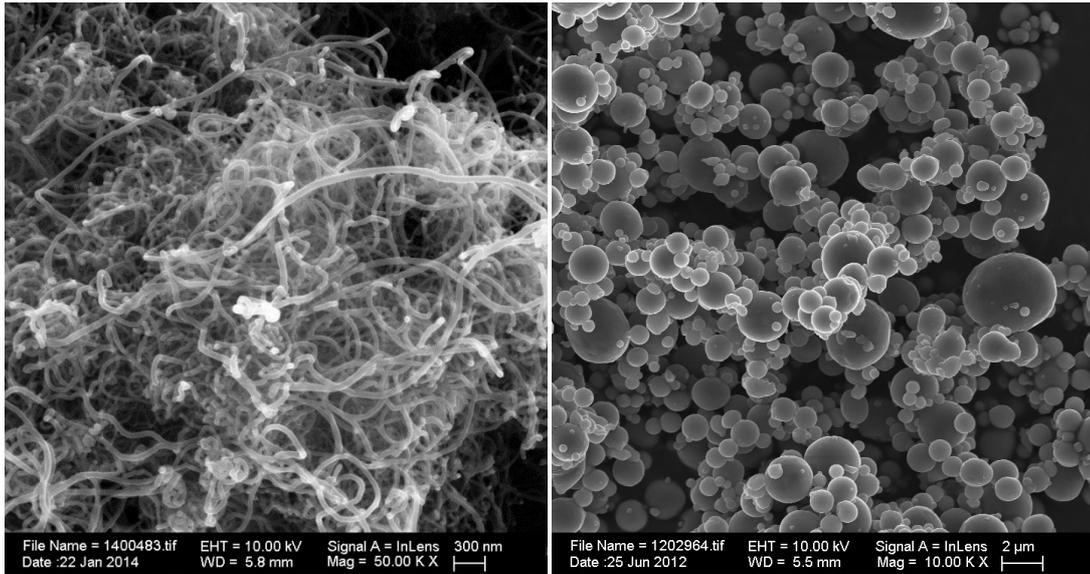


Abbildung 2-1: REM-Aufnahme von
Carbon Nanotubes

Abbildung 2-2: REM-Aufnahme eines
Aluminium Staubes

Damit Staub brennbar ist, muss er prinzipiell mit einem Elektronenakzeptor unter Wärmeabgabe reagieren können. In der Regel ist dies Sauerstoff (Oxidationsmittel). Da auch Reaktionen mit anderen Stoffen wie Chlor, Fluor etc. zu Bränden und Explosionen führen können, ist der Begriff Elektronenakzeptor wissenschaftlich korrekter und die Definition Oxidationsmittel nicht in jedem Fall zutreffend. Da der Begriff im Staubexplosionsschutz für alle Reaktionen brennbarer Stäube gebräuchlich ist, wird in dieser Arbeit der Begriff Oxidationsmittel gleichbedeutend zum Elektronenakzeptor verwendet.

Als brennbar gelten die meisten organischen Stäube (z.B. Mehl, Kohle), sehr viele Metallstäube (Aluminium, Eisen etc.) sowie einige nichtmetallische anorganische Stoffe (z.B. Schwefel, Phosphor). Entscheidend dabei ist, dass deren Partikel fein genug sind und in der richtigen Konzentration vorliegen. Wird abgelagerter brennbarer Staub entzündet, kommt es zu einem Brand. Entzündet man hingegen aufgewirbelten brennbaren Staub, kann dies eine Explosion zur Folge haben.

In der Regel sind Feststoffpartikel größer als 500 μm nicht explosionsfähig. Diese Teilchen können aber an Explosionen teilnehmen, wenn zuvor in einem Staubgemisch feinere Partikeln reagieren. Hierbei ist auch zu berücksichtigen, dass bei der Handhabung größerer Stäube, insbesondere durch Abrieb, häufig kleinere Partikel entstehen können. Weiterhin zeigen viele Explosionsereignisse, dass oftmals eine Wechselwirkung zwischen Brand und Explosion besteht. Als Folge eines Brandes kann es zum Beispiel bei Löscharbeiten durch Aufwirbeln abgelagerten Staubes zu einer Explosion kommen. Umgekehrt führen Explosionen oftmals zu Folgebränden.

2.2 Entstehung und Ablauf von Staubexplosionen

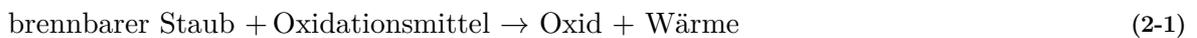
Laut DIN EN 1127-1 (1997) ist die Explosion wie folgt definiert:

„Plötzliche Oxidations- oder Zerfallsreaktion mit Anstieg der Temperatur, des Druckes oder beider gleichzeitig.“

Explosionen gehen folglich immer einher mit einer plötzlichen, heftigen Freisetzung von Energie. Dies äußert sich durch merklichen Druck- und/oder Temperaturanstieg. Akhavan (1998) teilt Explosionen bezogen auf den Ursprung der freigesetzten Energie ein:

- physikalisch (z. B. nach Drucktankversagen)
- chemisch (z. B. bei schneller Verbrennung, Polymerisation)
- nuklear (Fusion oder Spaltung).

Staubexplosionen ereignen sich infolge sehr schneller Verbrennung und werden deshalb den chemischen Explosionen zugeordnet. Wie im vorigen Kapitel angesprochen, können Stäube neben Sauerstoff ebenfalls mit weiteren Stoffen reagieren. Bereits genannt wurden die Beispiele Fluor und Chlor. Metallstäube können beispielsweise jedoch auch mit Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid reagieren. Unter der vereinfachenden Gleichsetzung des Begriffes Oxidationsmittel mit Elektronenakzeptor lässt sich der grundsätzliche Ablauf der Reaktion prinzipiell durch Gleichung 2-1 darstellen.



Für das Auftreten einer Staubexplosion müssen folgende wesentliche Faktoren gleichzeitig zusammentreffen (Abbildung 2-3):

- Aufwirbelung von brennbarem Staub genügender Feinheit
- Staub-Oxidationsmittel-Gemisch innerhalb der Explosionsgrenzen
- wirksame Zündquelle

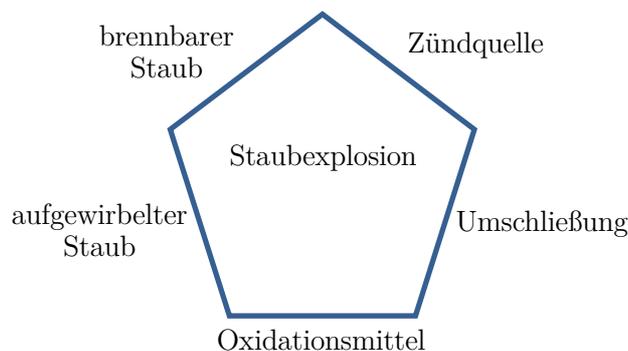


Abbildung 2-3: notwendige Komponenten für die Entstehung einer Staubexplosion

Treffen alle notwendigen Faktoren gleichzeitig zusammen, ereignet sich eine Staubexplosion. Durch den Temperaturanstieg findet eine Volumenausdehnung gasförmiger Bestandteile der unmittelbaren Umgebung statt. Zusätzlich können die bei der Verbrennungsreaktion entstandenen Gase ein größeres Volumen einnehmen als die Ausgangsstoffe. Diese Faktoren führen zu einer Ausbreitung und bei Umschließung zur Druckerhöhung. Der Explosionsdruck nach der Explosion (p_{Ex}) lässt sich folglich gemäß Bussenius (1996) näherungsweise mit Gleichung 2-2 berechnen.

$$p_{Ex} = p_0 \frac{T_{Ex} n_P}{T_0 n_E} \quad (2-2)$$

Neben dem Ausgangsdruck (p_0) ist T_{Ex} als Explosionstemperatur, T_0 als Ausgangstemperatur, n_P als Stoffmenge der Verbrennungsprodukte und n_E als Stoffmenge der Ausgangsstoffe definiert.

Je höher der Temperaturanstieg nach einer Explosion und das Verhältnis der Molzahl der Verbrennungsprodukte zu den Edukten, desto größer ist der Explosionsdruck. Tabelle 2-1 stellt die Verbrennungswärmen (korrekterweise molare Verbrennungswärme je mol Sauerstoff) ausgewählter brennbarer Stäube dar. Demnach sind für Stäube besonders bei Leichtmetallen die höchsten Explosionsdrücke zu erwarten.

Tabelle 2-1: Verbrennungswärme ausgewählter brennbarer Stäube (Eckhoff 2003)

Staubart	Verbrennungswärme Q_V [kJ · mol ⁻¹ O ₂]
Calcium	1270
Magnesium	1240
Aluminium	1100
Silizium	830
Chrom	750
Zink	700
Eisen	530
Kupfer	300
Rohrzucker	470
Stärke	470
Polyethylen	390
Kohle	400
Schwefel	300

Ein zusätzliches Merkmal für Staubexplosionen ist das Auftreten von Primär- und Sekundärexplosionen. Die Druckwelle einer sogenannten Primärexplosion führt häufig zur Aufwirbelung abgelagerter Staubschichten. Hierdurch können explosionsfähige Staub/Luft-Gemische entstehen, die wiederum durch die Primärexplosion entzündet werden können. Man spricht in diesem Fall von einer Sekundärexplosion (Abbasi und Abbasi 2006). Dieser Vorgang kann sich bei Vorhandensein größerer Staubablagerungen wie eine Kettenreaktion beliebig

wiederholen. Somit sind die Auswirkungen von Sekundärexplosionen meist vielfach gravierender als die Primärexplosion. Auf diese Weise wurden in der Vergangenheit viele Anlagen komplett zerstört.

3 Sicherheitstechnische Kenngrößen

Zur sicheren Verwendung brennbarer Stäube müssen deren gefährliche Eigenschaften bekannt sein. Mit Hilfe von sog. sicherheitstechnischen Kenngrößen (STK) wird beurteilt, ob von einem Staub bei dessen Handhabung Brand- und Explosionsgefahren ausgehen können. Sie sind daher Grundlage für das Auslegen von Maßnahmen zur Vermeidung von Explosionen und zur Begrenzung der Auswirkungen. Da ein wesentlicher Teil dieser Arbeit auf der Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen von Nanostäuben beruht, werden die für die Arbeit relevanten im folgenden Kapitel kurz beschrieben. Einer tiefergehenden Betrachtung haben sich unter anderem bereits Bartknecht (1993), Dyrba (2005, 2006), Eckhoff (2003) oder auch Steen (2000) etc. gewidmet.

3.1 Verwendung und Bedeutung von STK

Sicherheitstechnische Kenngrößen sind keine physikalischen Konstanten, sondern hängen stark von einer Vielzahl von Einflussfaktoren ab. Deshalb sind zu deren Bestimmung national und international genormte Prüfverfahren erforderlich. Durch die Nutzung standardisierter Prüfverfahren bleibt die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Prüfergebnisse gewährleistet. Deshalb ist es im Hinblick auf Nanostäube zwingend erforderlich, die genormten Prüfmethoden ebenfalls auf diese Materialien anwenden zu können, da Berechnungsgleichungen zur Auslegung von Schutzmaßnahmen auf diesen Standardtests beruhen. Es dürfen dabei dennoch Gefahren oder Auswirkungen von Explosionen mit nanoskalig hergestellten Stäuben nicht unterschätzt werden. Typischerweise wird im Explosionsschutz zunächst geprüft, ob der verwendete Staub überhaupt brennbar bzw. explosionsfähig ist. Dieser erste Schritt dient als Grundlage für die Beurteilung, ob die Entstehung einer explosionsfähigen Atmosphäre möglich ist. Kann die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre nicht ausgeschlossen werden, so erfolgt in einem zweiten Schritt die Beurteilung möglicher Zündquellen. In einem dritten Schritt erfolgt die Auslegung der notwendigen Schutzmaßnahmen. Die entsprechenden Schritte sind nur möglich, wenn die sicherheitstechnischen Kenngrößen der verwendeten Stoffe bekannt sind. Sie beschreiben das Brand- und Explosionsverhalten von Stoffen und werden in der Regel experimentell ermittelt. Bei der Untersuchung sicherheitstechnischer Kenngrößen wird im Allgemeinen unterschieden zwischen:

- abgelagertem Staub
- aufgewirbelten Staub/Luft-Gemischen
- Schwelgasen

Eine Übersicht sicherheitstechnischer Kenngrößen zum Brand- und Explosionsverhalten ist Tabelle 3-1 zu entnehmen.

Tabelle 3-1: sicherheitstechnische Kenngrößen brennbarer Stäube (VDI 2263-1 1992)

sicherheitstechnische Kenngrößen		
abgelagerter Staub	aufgewirbelter Staub	Schwelgase
Entzündbarkeit	Explosionsfähigkeit	Brennbarkeit
Brennverhalten	maximaler Explosionsdruck	Explosionsfähigkeit
Glimmtemperatur	maximaler zeitlicher Druckanstieg	maximaler Explosionsdruck
Selbstentzündungstemp.	Explosionsgrenzen	maximal zeitlicher Druckanstieg
exotherme Zersetzung	Sauerstoffgrenzkonzentration	Schwelpunkt
spontane Zersetzung	Mindestzündenergie	
Schlagempfindlichkeit	Mindestzündtemperatur	

Einen ersten Überblick über STK gibt u. a. der BIA-Report 12/97 (Beck et al. 1997). Darin sind sicherheitstechnische Kenngrößen von nahezu 4300 Stäuben zusammengefasst. Weitere Informationen zu sicherheitstechnischen Kenngrößen werden z. B. online über Datenbanken wie GESTIS (2014) oder GSBL (2014) bereit gestellt.

Die STK werden erheblich von den Eigenschaften des Staubes wie z. B. Form, Partikeldurchmesser, Feuchtegehalt sowie der Zusammensetzung beeinflusst. Beispielsweise reagieren feinere Stäube in den meisten Fällen heftiger als gröbere und sind zündempfindlicher. Die in Datenbanken enthaltenen Stäube weisen deshalb trotz identischem Stoffnamen häufig große Unterschiede bei den Kenngrößen auf. Aus diesem Grund können Werte aus Datenbanken im Allgemeinen lediglich zur Orientierung dienen. Für die exakte Bestimmung des Gefahrenpotentials eines Stoffes, insbesondere zur Auslegung von Schutzmaßnahmen, sind im Normalfall experimentelle Untersuchungen an einer repräsentativen Probe erforderlich. Die Untersuchung aufgewirbelter, brennbarer Stäube hinsichtlich ihrer Kenngrößen kann gewöhnlich auf zwei Arten durchgeführt werden:

- Untersuchung einer aufbereiteten Probe
- Untersuchung der Probe im Anlieferungszustand

Bei der Untersuchung einer aufbereiteten Probe erfolgt die Prüfung der Substanzen üblicherweise entsprechend VDI 2263-Blatt 1 (1992) mit einer auf eine Restfeuchte von maximal fünf Prozent getrockneten und kleiner 63 µm gesiebten Probe. Bei dieser Methode wird versucht, die Kenngrößen für den kritischsten zu erwartenden Zustand zu ermitteln. Darunter sind im Sinne dieser Arbeit die höchsten Werte zu verstehen, die mit einem Staub für eine Vielzahl von Versuchen über einen weiten Konzentrationsbereich bei vorgegebenen Bedingungen (abhängig von der Praxis) erzielt werden können. Ist nicht mit einer Anreicherung von Feinanteilen zu rechnen, kann die Prüfung im Anlieferungszustand erfolgen.

Zur sicheren Verwendung brennbarer Stäube müssen deren gefährliche Eigenschaften bekannt sein. Sicherheitstechnische Kenngrößen bilden die Grundlage für das Vermeiden von Explosionen und das Auslegen von Schutzmaßnahmen. Tabelle 3-2 gibt eine Übersicht, welche Kenngrößen für bestimmte Schutzmaßnahmen erforderlich sind. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass nicht immer die Ermittlung aller STK notwendig ist. Welche Kenngrößen bestimmt werden müssen, ist vom angestrebten Schutzkonzept abhängig.

Tabelle 3-2: Für die Schutzmaßnahme erforderliche Kenngrößen (IVSS 2002)

Schutzmaßnahme	Kenngröße
Vorbeugender Explosionsschutz	
Ersatz brennbaren Materials	Brennbarkeit, Explosionsfähigkeit
Konzentrationsbegrenzung	Untere Explosionsgrenze
Inertisierung	Sauerstoffgrenzkonzentration
Vermeiden von Zündquellen	Mindestzündtemperatur (abgelagerter, aufgewirbelter Staub) Zersetzungstemperatur Selbstentzündungsverhalten Schwelpunkt Mindestzündenergie Schlagempfindlichkeit Elektrostatisches Verhalten (spezifischer Widerstand)
Konstruktiver Explosionsschutz	
Explosionsfeste Bauweise	Maximaler Explosionsdruck Reduzierter Explosionsdruck
Explosionsdruckentlastung	Maximaler Explosionsdruck Maximaler zeitlicher Druckanstieg K_{St} -Wert
Explosionsunterdrückung	Maximaler Explosionsdruck Maximaler zeitlicher Druckanstieg K_{St} -Wert
Explosionsentkoppelung	Grenzspaltweite Mindestzündtemperatur der Staubwolke Mindestzündenergie

Die Ausführungen belegen, dass Sicherheitstechnische Kenngrößen in Berechnungsgleichungen vorbeugender und konstruktiver Maßnahmen für einen wirksamen Explosionsschutz unerlässlich sind. Aufgrund der Vielzahl an Einflussfaktoren können verlässliche und aussagefähige Kenngrößen nur auf experimentellem Wege gewonnen werden. Zwar gibt es auch Modellansätze und Computer-Programme, in denen versucht wird, Staubexplosionen zu simulieren (z. B. Krause 2002, Skjold et al. 2006 und 2007). Die Realität kann damit jedoch noch nicht detailliert genug wiedergegeben werden. Sind die Kenngrößen gering, könnten Anlagen nicht sicher betrieben werden. Wären die Berechnungen hingegen zu konservativ, wäre in vielen Fällen ein wirtschaftlicher Betrieb von Anlagen nicht möglich. Somit ist man auch in näherer Zukunft auf die experimentelle Bestimmung der Kenngrößen angewiesen. Im Folgenden werden deshalb die für das Verständnis der Arbeit erforderlichen Kenngrößen näher erläutert.

3.2 Staubexplosionsfähigkeit

Ein Staub gilt als staubexplosionsfähig, wenn er nach Aufwirbelung in der Luft und darauffolgender Entzündung mit definierter Energie unter einer selbstablaufenden Ausbreitung der Flammenfront reagiert. In geschlossenen Apparaturen erfolgt ein Druckanstieg (BG Chemie 2000). In der Regel werden die 20 L-Kugel und der 1 m³-Behälter zum Nachweis der Staubexplosionsfähigkeit verwendet. Gemäß VDI 2263-Blatt 1 (1992) wird der Staub als explosionsfähig klassifiziert, wenn ein Druckanstieg von mindestens 0,5 bar in der 20 L-Kugel bzw. 0,3 bar im 1 m³-Behälter erzielt wird. Die Entzündung erfolgt mit pyrotechnischen Zündern. Die Zündenergie beträgt in der 20 L-Kugel 2 kJ, im 1 m³-Behälter 10 kJ. Tritt bei Versuchen über einen großen Konzentrationsbereich keine Entzündung ein (mindestens 30 g · m⁻³ bis 2000 g · m⁻³), ist der untersuchte Staub nicht staubexplosionsfähig. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die Explosionsfähigkeit eines Staubes mithilfe des modifizierten Hartmannrohres (siehe Abbildung 3-1) zu prüfen.

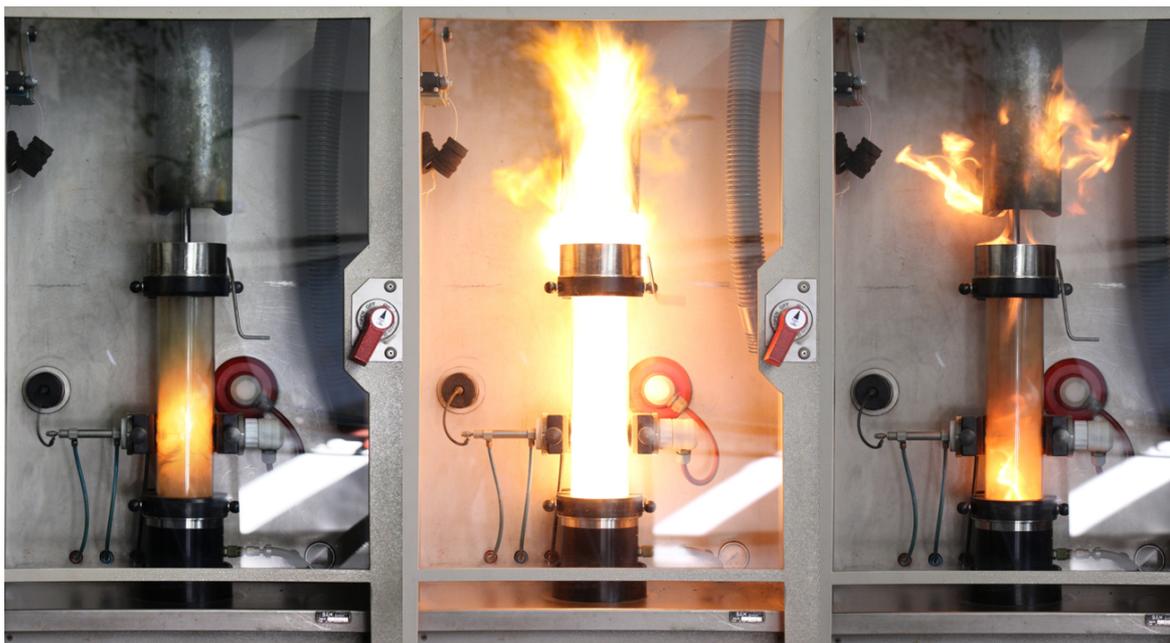


Abbildung 3-1: Explosion von Lycopodium in modifizierter Hartmannapparatur (MIKE 3)

Es besteht im Wesentlichen aus einem Glaszylinder, mit einem Klappdeckel am oberen Ende. Die Entzündung erfolgt durch Hochspannungsfunken oder Glühwendel. Eine mögliche Flammenausbreitung wird visuell festgestellt und somit die Explosionsfähigkeit nachgewiesen. Die Prüfung in der modifizierten Hartmannapparatur führt nicht immer zu einem eindeutigen Ergebnis. Wird der untersuchte Staub in der modifizierten Hartmannapparatur nicht entzündet, muss für eine sichere Aussage die Prüfung in den geschlossenen Apparaturen erfolgen (20 L-Kugel und 1 m³-Behälter).

3.3 Maximaler Explosionsdruck

Der in einer geschlossenen Apparatur nach Standardprüfverfahren (EN 14034-1 2004) für eine Staubprobe höchste ermittelte Druckwert wird als maximaler Explosionsdruck p_{max} [bar] bezeichnet. Er gibt Aufschluss darüber, wie heftig ein bestimmter Staub bei optimalem Mischungsverhältnis mit dem jeweiligen Oxidationsmittel reagieren kann. Abbildung 3-2 verdeutlicht, wie der Explosionsdruck p_{Ex} einer einzelnen Explosion bestimmt wird.

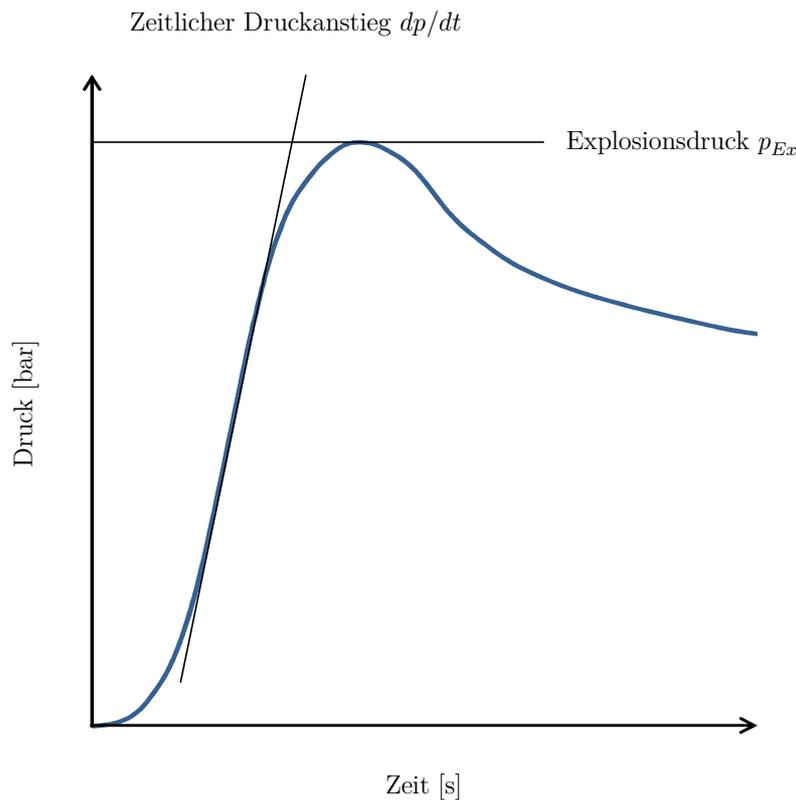


Abbildung 3-2: vereinfacht dargestellter Zeit-Druck-Verlauf einer beliebigen Explosion in geschlossener Apparatur

Es werden mehrere Explosionsversuche über einen weiten Konzentrationsbereich (staubabhängig von unter 100 g · m⁻³ bis weit über 2000 g · m⁻³) durchgeführt, um den Maximalwert des Explosionsdruckes zu ermitteln (Abbildung 3-5).

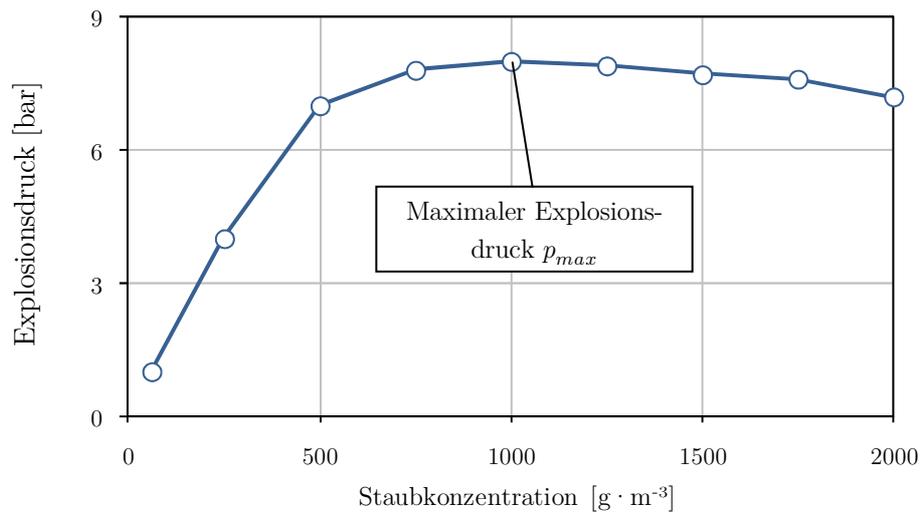


Abbildung 3-3: Definition des maximalen Explosionsdruckes

Sowohl die 20 L-Kugel als auch der 1 m³-Behälter (Abbildung 3-4) sind die zur Bestimmung von p_{max} verwendeten Prüfapparaturen entsprechend DIN EN 14034-1 (2004). Dabei wird der Staub in einen Staubvorratsbehälter gefüllt, anschließend in die Kugel oder den Behälter eingeblasen, aufgewirbelt und von den pyrotechnischen Zündern entzündet. Die Zündenergie beträgt gemäß internationaler Normen 10 kJ.



Abbildung 3-4: 1 m³-Behälter der BAM

3.4 Maximaler zeitlicher Druckanstieg – K_{St} -Wert

Der zeitliche Druckanstieg (dp/dt) beschreibt den höchsten Anstieg des Druckes während eines Explosionsversuches im geschlossenen Behälter über einen definierten Zeitabschnitt (vgl. Abbildung 3-2). Je heftiger ein Staub/Luft-Gemisch reagiert, desto schneller steigt der Druck im Behälter an. Die Ermittlung erfolgt zusammen mit den Untersuchungen zum maximalen Explosionsdruck nach DIN EN 14034-2 (2006) in den identischen Prüfapparaturen. Der maximale zeitliche Druckanstieg wird somit ebenfalls durch Einzelversuche mit Konzentrationen unter $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ bis über $2000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ in Abhängigkeit des zu untersuchenden Staubes bestimmt und kennzeichnet daher ebenfalls den höchsten ermittelten Wert des Druckanstieges bei optimalem Mischungsverhältnis mit einem entsprechenden Oxidationsmittel.

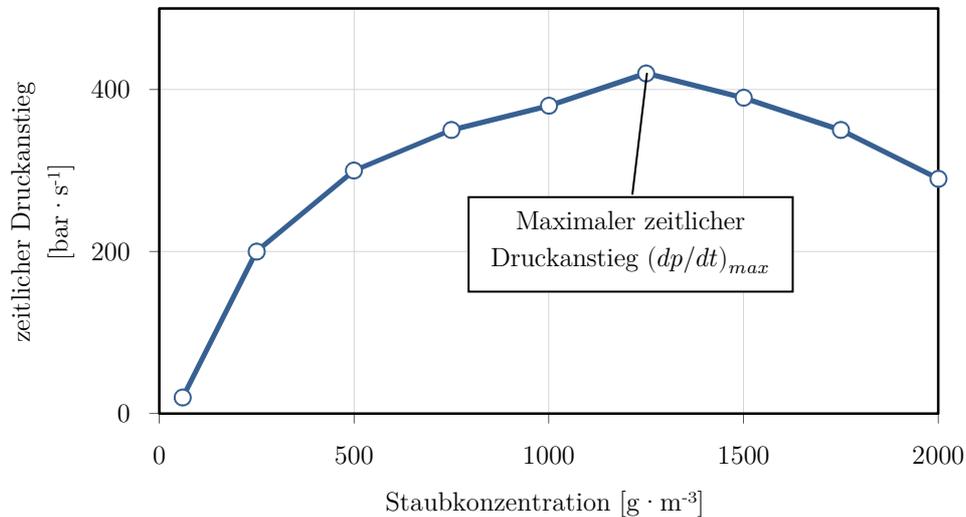


Abbildung 3-5: Definition des maximalen zeitlichen Druckanstieges

Der maximale zeitliche Druckanstieg wird über drei Serien ermittelt (gleiches gilt für den maximalen Explosionsdruck). Die Berechnung erfolgt aus dem Mittelwert der jeweils höchsten Werte jeder Serie gemäß Gleichung 3-1 (adäquat für p_{max}). Der Maximalwert der jeweiligen Serie wird darin mit $(dp/dt)_{m, \text{Serie } n}$ angegeben.

$$(dp/dt)_{max} = [(dp/dt)_{m, \text{Serie } 1} + (dp/dt)_{m, \text{Serie } 2} + (dp/dt)_{m, \text{Serie } 3}]/3 \quad (3-1)$$

Der zeitliche Druckanstieg ist jedoch volumenabhängig. In Apparaturen mit geringerem Volumen werden folglich höhere Werte erzielt. Infolgedessen wird gewöhnlich nicht der maximale zeitliche Druckanstieg, sondern die durch das so genannte kubische Gesetz ermittelte Staubexplosionskonstante (K_{St} -Wert) angegeben.

Das „kubische Gesetz“ (Gleichung 3-2) beschreibt die Abhängigkeit des Druckanstieges vom Volumen (VDI 2263-Blatt 1 1992). Die Prüfapparatur muss über ein Mindestvolumen verfügen, um vergleichbare Resultate zu erzielen. Deshalb gilt das „kubische Gesetz“ im Sinne der VDI 2263-Blatt 1 (1992) erst ab einem Volumen (V) von 20 Litern.

$$(dp/dt)_{max} \cdot V^{\frac{1}{3}} = \text{konst.} = K_{St} \quad (3-2)$$

Der aus dem kubischen Gesetz resultierende K_{St} -Wert entspricht zahlenmäßig dem im 1 m³-Behälter ermittelten Wert für den maximalen zeitlichen Druckanstieg. Er ermöglicht die Einteilung in die entsprechende Staubexplosionsklasse (Tabelle 3-3) unabhängig vom Volumen der Prüfeinrichtung.

Tabelle 3-3: Einteilung von Stäuben nach K_{St} -Werten

Staubexplosionsklasse	K_{St} -Wert [bar · m · s ⁻¹]
St 1	> 0-200
St 2	> 200-300
St 3	> 300

3.5 Explosionsgrenzen

Sie stellen die Grenzen dar, innerhalb derer ein Staub/Luft-Gemisch zur Explosion gebracht werden kann. Die Explosionsgrenzen sind Konzentrationen, bei denen gerade noch keine Explosion erfolgt. Ermittelt wird bei Stäuben üblicherweise lediglich die untere Explosionsgrenze (UEG). Tabelle 3-4 stellt Orientierungswerte dar, bei denen Explosionen nachgewiesen wurden.

Tabelle 3-4: untere Explosionsgrenzen und ihr Verhältnis zur oberen Explosionsgrenze (nach Bussenius 1996)

Stoffname	untere Explosionsgrenze [g · m ⁻³]	obere Explosionsgrenze (im Verhältnis zur UEG)
Staub		
Aluminium	35	172
Magnesium	25	223
Zirkon	45	544
Braunkohle	35	20
Gas		
Wasserstoff	3,33	19
Kohlenmonoxid	91,6	6
Ammoniak	106,4	1,86

Stäube sind im Vergleich zu Gasen folglich über einen weitaus größeren Konzentrationsbereich explosionsfähig. Hinzu kommt, dass bei Konzentrationen über der oberen Explosionsgrenze (*OEG*) nur Teile des vorhandenen Staubes aufgewirbelt werden könnten. Dies würde dazu führen, dass durch Entmischung und Unterschreiten der *OEG* das aufgewirbelte Staub/Luft-Gemisch dennoch innerhalb der Explosionsgrenzen vorliegt. Zudem ist eine Prüfung bei derart hohen Staubkonzentrationen praktisch nicht durchführbar. Aus Sicht des Staubexplosionsschutzes macht in der Praxis daher nur die Ermittlung der unteren Explosionsgrenze Sinn. Der 1 m³-Behälter und die 20 L-Apparatur gelten gemäß DIN EN 14034-3 (2006) auch für die untere Explosionsgrenze als Standard-Prüfapparaturen.

3.6 Sauerstoffgrenzkonzentration

Das Explosionsverhalten von Staub/Luft-Gemischen hängt wesentlich von der Konzentration des Sauerstoffes ab. Die Sauerstoffgrenzkonzentration *SGK* kennzeichnet den Punkt, an dem die Explosion eines Staub/Luft-Gemisches aus Mangel an Sauerstoff gerade noch verhindert wird und stellt den maximal zulässigen Sauerstoffanteil dar. Sie wird experimentell nach DIN EN 14034-4 (2004) sowohl im 1 m³-Behälter, als auch in der 20 L-Kugel ermittelt. Bei höheren Temperaturen ist die Sauerstoffgrenzkonzentration geringer. Sie ist zudem vom gewählten Inertgas abhängig. Tabelle 3-5 stellt die Grenzkonzentrationen einiger Stäube bezogen auf Normaltemperatur und Stickstoff als Inertgas dar.

Tabelle 3-5: Maximal zulässiger Sauerstoffgehalt von Stäuben - Orientierungswerte (Bussenius 1996)

Staubart	Medianwert [µm]	Sauerstoffkonzentration [Vol.-%]
Erbsenmehl	25	15
Fettkohle	17	14
Braunkohle	63	12
Holz	27	10
Polyethylen	26	10
Maisstärke	17	9
Cellulose	22	9
Aluminium	22	5

Bei höheren Temperaturen kann der tatsächlich zulässige Sauerstoffanteil ($c_{O_2,t}$) anhand Gleichung 3-3 (Steinbach 1995) berechnet werden. Der maximal zulässige Sauerstoffanteil bei 293 K wird mit $c_{O_2,max}$ definiert und T_B ist die Betriebstemperatur.

$$c_{O_2,t} = c_{O_2,max} \left[1 - \frac{T_B - 293}{1100} \right] \quad (3-3)$$

3.7 Mindestzündenergie

Gemäß EN 13821 (2002) wird die Mindestzündenergie *MZE* eines Staub/Luft-Gemisches als niedrigste in einem Kondensator gespeicherte elektrische Energie definiert, welche benötigt wird, das zündwilligste Gemisch eines Staubes zu entzünden. Die Mindestzündenergie ist nicht vom Volumen abhängig. Das Mindestvolumen zu Prüfzwecken beträgt jedoch einen Liter. Die modifizierte Hartmann-Apparatur (Abbildung 3-1) ist die gängigste Prüfapparatur zur Ermittlung dieser Kenngröße. Das Staub/Luft-Gemisch wird einem Entladungsfunken ausgesetzt und gezündet, sofern dessen Energie ausreichend hoch ist. Die Versuche werden üblicherweise bei Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur durchgeführt. Die elektrisch gespeicherte Energie (E) der Entladung wird mit Gleichung 3-4 (Steen 2000) berechnet.

$$E = 0,5 \cdot C \cdot U^2 \quad (3-4)$$

Die Gesamtkapazität des Entladekreises ist C und U ist die Kondensatorspannung. Die Entladungsenergie kann 1 mJ, 3 mJ, 10 mJ, 30 mJ, 100 mJ, 300 mJ oder 1 000 mJ betragen.

3.8 Zündtemperatur einer Staubwolke

Die Zündtemperatur einer Staubwolke bezeichnet die niedrigste Temperatur einer inneren heißen Wand eines Ofens, bei der sich das zündwilligste Staub/Luft-Gemisch gerade noch entzündet. Sie beschreibt die Fähigkeit eines aufgewirbelten Staubes, sich an heißen Oberflächen zu entzünden. Untersucht wird die Zündtemperatur einer Staubwolke gemäß DIN 50281-2-1 (1999) im BAM-Ofen (Abbildung 3-6) oder Godbert-Greenwald Ofen.

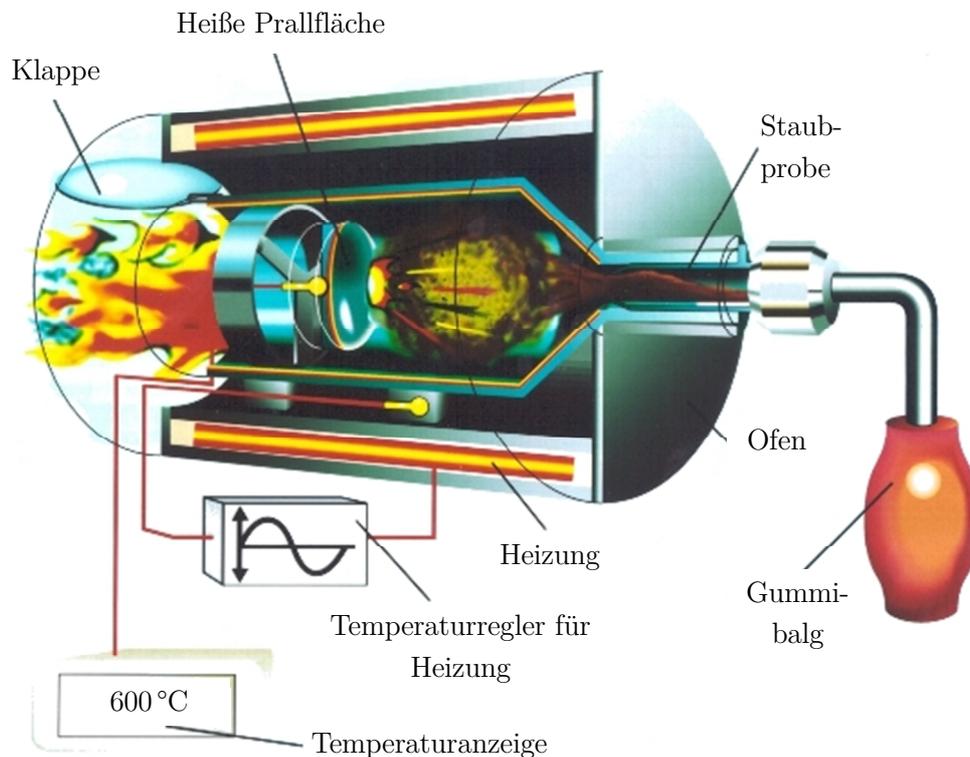


Abbildung 3-6: Aufbau des BAM-Ofens (IVSS 2002)

3.9 Einflussfaktoren sicherheitstechnischer Kenngrößen

Die sicherheitstechnischen Kenngrößen hängen von einer Vielzahl von Faktoren ab. Die für diese Arbeit wichtigsten Einflussgrößen werden nachfolgend erläutert. Diese Parameter sind zum Einen bei der Kenngrößenbestimmung relevant, um v.a. vergleichbare Ergebnisse zu erzielen (z. B. konstanter Vordruck bei allen Versuchen). Darüber hinaus müssen sie beachtet werden, wenn die bei Umgebungsbedingungen bestimmten Kenngrößen auf Anwendungsfälle, wie höhere Temperatur oder höherer Druck übertragen werden.

3.9.1 Medianwert

Der Medianwert kennzeichnet bei Stäuben mit variierenden Partikeldurchmessern den 50 %-Wert der Summenverteilung. Die Partikel eines Staubes sind in der Regel nicht ideal kugelförmig, weshalb diese keinen eindeutigen Durchmesser besitzen. Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit die Begriffe mittlere Partikellänge bzw. mittlerer Partikeldurchmesser verwendet. In der Praxis findet der Begriff Partikelgröße üblicherweise Verwendung.

Die Bestimmung des Medianwertes erfolgt entweder volumen- oder massebezogen (von der Prüfmethode abhängig). In den meisten Fällen gilt, je kleiner der Medianwert eines Staubes, desto kritischer fallen die ermittelten Kenngrößen aus. Dies bedeutet, dass der maximale Explosionsdruck und der zeitliche Druckanstieg zunehmen, während die Mindestzündenergie herabgesetzt wird. Tabelle 3-6 verdeutlicht, dass die mittlere Länge der Staubpartikel einen wesentlichen Einfluss auf das Explosionsverhalten eines Staubes ausübt. In der Tabelle ist dieser Einfluss am Beispiel von Holzstäuben dargestellt. Bei einem Medianwert von 170 μm beträgt die UEG 125 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ und p_{max} 8,2 bar. Mit abnehmender mittlerer Länge der Partikel wird die UEG herabgesetzt und p_{max} nimmt tendenziell zu. Besonders groß ist der Einfluss auf den K_{St} -Wert. Ursächlich für die erhöhte Reaktivität ist die größere Reaktionsoberfläche bei geringerem mittlerem Partikeldurchmesser.

Tabelle 3-6: STK von Holzstäuben in Abhängigkeit des Medianwertes (GESTIS 2014)

Medianwert [μm]	UEG [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	p_{max} [bar]	K_{St} [$\text{bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
31	60	9,8	238
31		10,3	224
61	60	9,7	156
61		9	138
170	125	8,2	48
400		kein Entzünden	

Der Einfluss des Medianwertes auf das Explosionsverhalten verschiedener Aluminiumstäube ist in Abbildung 3-7 dargestellt. Für besonders kleine mittlere Partikeldurchmesser, insbesondere unterhalb von $1\ \mu\text{m}$, sind jedoch keine Daten vorhanden. Es ist trotz der hohen Streuung der Werte prinzipiell erkennbar, dass mit Abnahme des Medianwertes die maximaler Explosionsdruck und maximaler zeitlicher Druckanstieg tendenziell zunehmen. Die Werte der Kenngrößen wurden Beck et al. (1997) entnommen. Dabei sind Werte unterschiedlicher Aluminiumstäube erfasst (u. a. Aluminumpulver, Aluminiumgrieß, Aluminium-Schleifstaub, Aluminium-Polierstaub, Aluminiumstaub von Flammenspritzen etc.), die bei diversen Verfahren und Prozessen anfallen. Aufgrund völlig unterschiedlicher Staubeigenschaften des gleichen Materiales ergeben sich deshalb relativ hohe Abweichungen bei gleichem Medianwert. Dadurch wird auch deutlich, dass für eine vergleichende Untersuchung des Einflusses des Primärpartikeldurchmessers idealerweise nur Stäube mit gleichen Partikeleigenschaften (Partikelform, -dichte, Passivierungsgrad, Herstellungsverfahren etc.) verwendet werden sollten und die Prüfung unter exakt reproduzierbaren Bedingungen ablaufen muss.

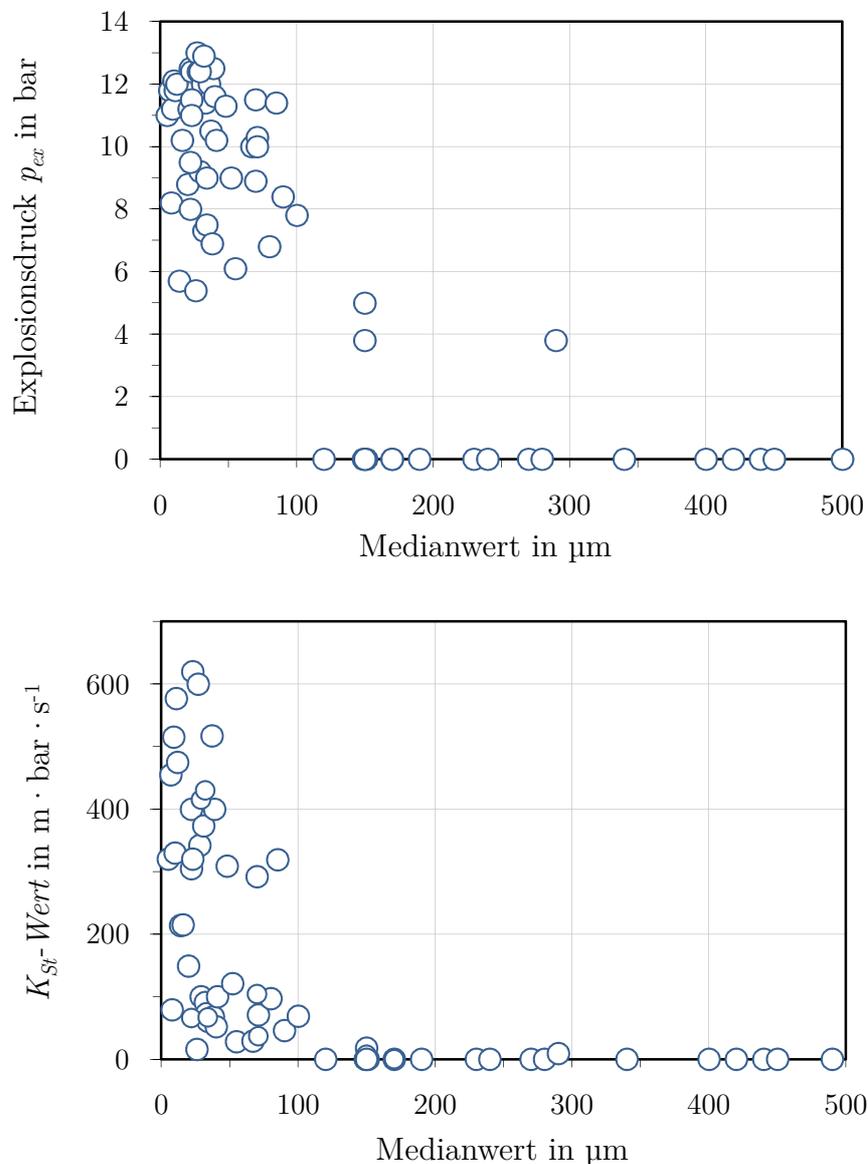


Abbildung 3-7: Einfluss des Medianwertes auf die Explosionsauswirkungen diverser Aluminiumstäube (GESTIS 2014)

3.9.2 Vordruck

Unter dem Vordruck (p_V) ist der Druck zu verstehen, der zu Beginn der Entzündung in der Apparatur herrscht. Die Explosionskenngrößen werden mit Variation des Vordruckes proportional verändert. Diese lineare Abhängigkeit gilt für den Wert des zeitlichen Druckanstieges nur bis ungefähr 3 bar. In Abbildung 3-8 ist die Abhängigkeit genauer dargestellt. Demnach hat die Anhebung des Vordruckes um 1 bar eine Erhöhung des zu erwartenden Explosionsdruckes um etwa 10 bar zur Folge. Bei der Ermittlung der Kenngrößen in den Versuchsapparaturen ist es daher unbedingt erforderlich, den exakt vorgegebenen Vordruck (für Versuche mit Stäuben im Regelfall Atmosphärendruck) einzuhalten. Abweichungen hätten dementsprechend höhere bzw. niedrigere Kenngrößen zur Folge. Besonders niedrigere Kenngrößen könnten für die Praxis gefährlich sein.

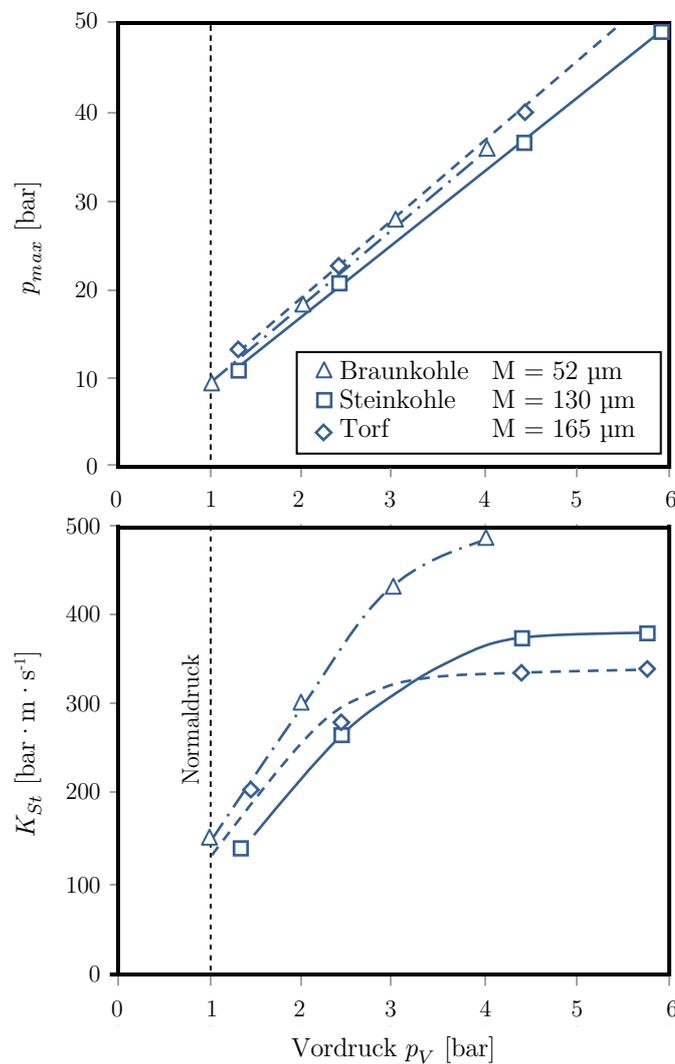


Abbildung 3-8: Einfluss des Vordruckes auf die Explosionskenngrößen (Bartknecht 1993)

3.9.3 Temperatur

Der Einfluss der Temperatur (T) kann je nach Kenngröße erheblich sein. Mit steigender Temperatur verringert sich der Explosionsdruck linear. Dies liegt daran, dass sich die Luft mit steigender Temperatur ausdehnt und dadurch insgesamt der in der Prüfapparatur verfügbare Sauerstoff verringert wird.

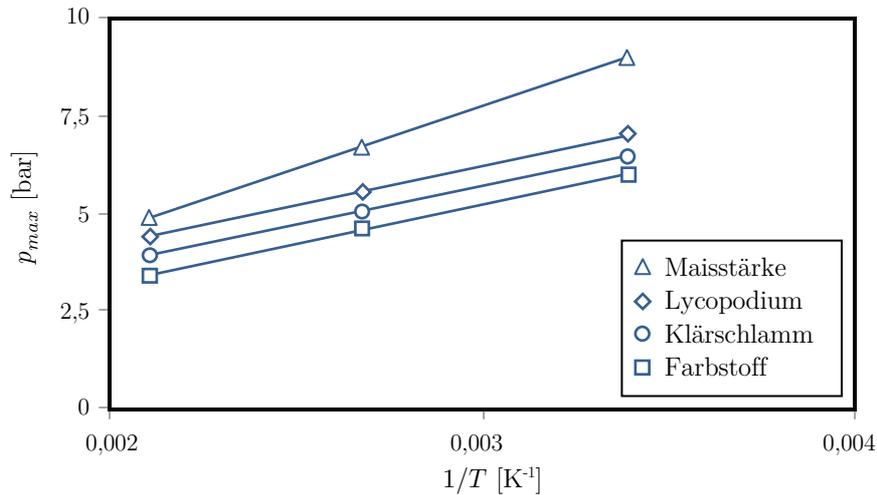


Abbildung 3-9: Temperatureinfluss auf den Explosionsdruck (Cesana und Siwek 2011)

Die Mindestzündenergie wird mit steigender Temperatur herabgesetzt. Bei schwer entzündlichen Stäuben ist der Einfluss größer als bei leicht entzündlichen. Gleichung 3-5 (Cesana und Siwek 2011) ermöglicht eine Abschätzung der Mindestzündenergie für einen Temperaturbereich von 25 °C bis 300 °C, sofern der Referenzwert für 25 °C bekannt ist.

$$MZE(\text{bei } T) = 10^{4,056 + (1,873 - 0,624 \cdot \log T) \cdot (\log MZE(25^\circ\text{C}) + 4,056)} \quad (3-5)$$

Der Einfluss auf den zeitlichen Druckanstieg ist jedoch differenziert zu betrachten. Die Temperaturerhöhung bewirkt bei heftig reagierenden Stäuben in der Regel eine Abnahme. Für schwächer reagierende Stäube ist im Gegensatz eine Zunahme des zeitlichen Druckanstieges die Folge. Generell spielt der Einfluss der Temperatur auf den Druckanstieg eine untergeordnete Rolle. Insgesamt ist es unabdingbar, in den Prüfapparaturen für eine konstante Temperatur zu sorgen. Andernfalls würden die Prüfergebnisse zu stark voneinander abweichen.

3.9.4 Wassergehalt

Der Wassergehalt (auch Produktfeuchte genannt) kennzeichnet den prozentualen Anteil der Masse des Wassers im Verhältnis zur Masse einer trockenen Staubprobe. Abbildung 3-10 beschreibt den Einfluss des Wassergehaltes auf den Explosionsdruck respektive K_{St} -Wert. Es wird ersichtlich, dass der Einfluss bis zu einem Wassergehalt von ca. fünf Prozent sehr gering ist. Mit steigender Produktfeuchte sinken die Werte für die ermittelten Kenngrößen ab. Gründe dafür sind unter anderem, dass mit steigendem Wassergehalt die Fähigkeit zum Aufwirbeln der Stäube herabgesetzt wird und die Partikel zusätzlich agglomerieren.

Weiterhin muss das Wasser erst verdampfen. Bei Wasseranteilen ab ca. 50 % finden demnach keine Explosionen mehr statt. Um den Einfluss des Wassergehaltes auf ermittelte Kenngrößen möglichst gering zu halten, sollte die zu untersuchende Staubprobe einen Wert unterhalb von 10 % aufweisen (Cesana und Siwek 2011).

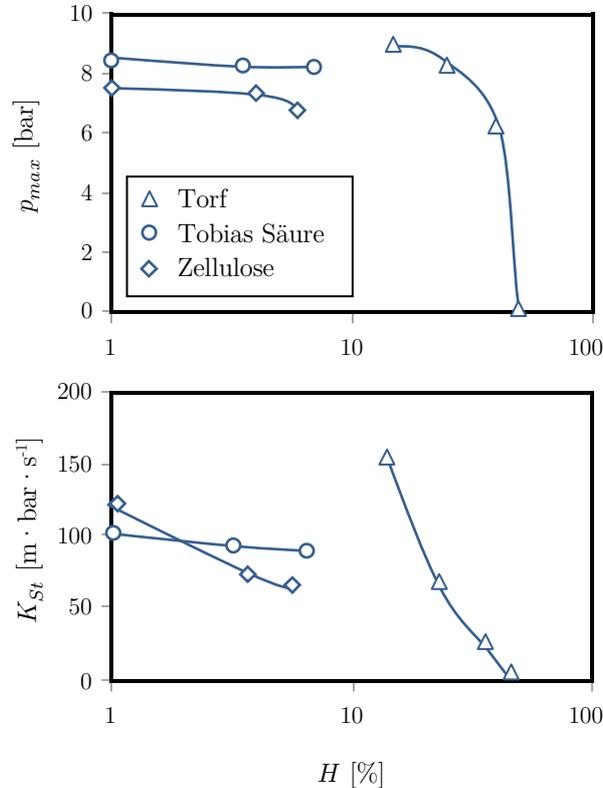


Abbildung 3-10: Einfluss des Wassergehaltes auf Explosionskenngrößen (Cesana und Siwek 2011)

3.9.5 Turbulenz

Die Turbulenz hat maßgeblichen Einfluss auf den Ablauf einer Explosion. Durch das Einblasen des Staub/Luft-Gemisches herrscht unmittelbar danach eine starke Strömung mit vielen Verwirbelungen in den Apparaturen. Die Turbulenzintensität ist zu diesem Zeitpunkt sehr hoch. Mit Nachlassen dieser Strömung nimmt auch die Turbulenzintensität ab. Die Luftströmung bewirkt ebenfalls, dass der Staub aufgewirbelt wird. Mit Abnahme der Turbulenzintensität sedimentiert daher der Staub immer stärker. Die Turbulenz zum Zeitpunkt der Zündung kann durch die Wahl der Zündverzögerungszeit beeinflusst werden. Die Zündverzögerungszeit t_V ist die Zeit zwischen dem Beginn des Staubeinblasens und dem Auslösen des Zündimpulses. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist es daher notwendig, die Zündverzögerungszeit genau zu definieren. Für die Prüfapparaturen wurden daraus resultierend folgende Zündverzögerungszeiten (EN 14034-1 2004) festgelegt:

- 20 L-Apparatur: $t_V = 60$ ms
- 1 m³-Behälter: $t_V = 600$ ms

4 Analyse: Nanotechnologie und Explosionsschutz

Nanotechnologie umfasst die gewollte Herstellung, Handhabung und Nutzung von Materialien und Strukturen im Nanomaßstab. Nanostäube unterscheiden sich somit per Definition von den ultrafeinen Stäuben. Diese liegen zwar im gleichen Dimensionsbereich wie Nanostäube, entstehen jedoch ungewollt z.B. bei Prozessen zur Oberflächenbehandlung. Gemäß CEN ISO/TS 27687 (2008) beinhaltet der 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 4-1 können diese hinsichtlich ihrer Abmessungen weiter untergliedert werden.

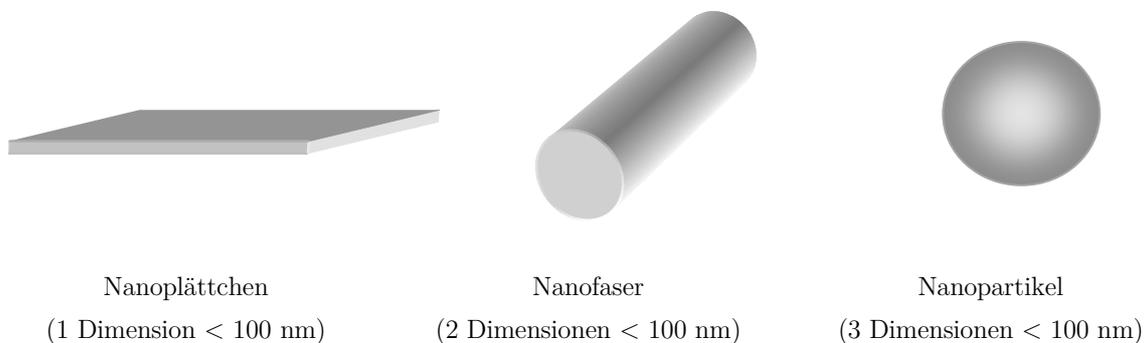


Abbildung 4-1: Gliederung von Nanoobjekten ihren Abmessungen entsprechend

Nanofasern werden wiederum zusätzlich in Nanoröhren (sogenannte Nanotubes), Nanodrähte (elektrisch leitend) oder Nanofasern (nicht elektrisch leitend) unterteilt. Der im Sinne dieser Arbeit verwendete Begriff Nanostäube beinhaltet alle nanoskalig hergestellten Materialien in Pulverform. Entgegen der vorgenannten Definition sollten zusätzlich auch solche Materialien betrachtet werden, deren Abmessungen über 100 nm, jedoch deutlich unterhalb 1 μm liegen. Im Zusammenhang mit der Nanotechnologie werden häufig die Begriffe Agglomeration und Aggregation verwendet. Diese Begriffe werden im Folgenden kurz erläutert, bevor die bisherigen wesentlichen Erkenntnisse zum Brand- und Explosionsverhalten von Nanomaterialien dargestellt werden.

4.1 Agglomeration und Aggregation

Als Agglomeration und Aggregation werden im Kontext dieser Arbeit Prozesse bezeichnet, bei denen das Aneinanderhaften einer Vielzahl kleiner Partikel (auch Plättchen oder Fasern) zur Bildung wesentlich größerer Objekte führt (siehe dazu CEN ISO/TS 27687 2008). Die Ausgangsmaterialien werden deshalb als Primärpartikel und die entstandenen Objekte als Sekundärpartikel bezeichnet. Diese Sekundärpartikel können üblicherweise in Agglomerate oder Aggregate unterschieden werden. 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 fester gebundenen Objekten (z. B. durch Sinterprozesse), deren resultierende Oberfläche wesentlich kleiner als die Summe der Oberfläche der einzelnen Bestandteile sein kann.

4.2 Brand- und Explosionsschutz und Nanomaterialien

Ein erstes Ziel der Arbeiten war es zunächst, Verfahren und Anlagen zu identifizieren, bei denen brennbare nanoskalige Stäube in solchen Konzentrationen auftreten, dass explosionsfähige Staub/Luft-Gemische entstehen können. Desweiteren war es notwendig, einen ersten Überblick über bisher erfolgte Untersuchungen und Erkenntnisse zu erlangen. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine umfassende Analyse 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 veröffentlichten Untersuchungen (z. B. Bingyou et al. 2011, Bouillard 2008 a, Bouillard et al. 2010, Dobashi 2008, Dyrba 2009 und 2011, Schaefer et al. 2007 usw.) wurden bislang eine moderate Anzahl der gängigen brennbaren, nanoskalig hergestellten Stäube untersucht. Dazu zählten diverse Metalle, Carbon Black-Stäube und Carbon Nanotubes.

Exemplarisch sind in Tabelle 4-1 die von Holbrow et al. (2010) ermittelten Kenngrößen nanoskaliger Stäube dargestellt. Die Darstellung von Holbrow ist allein deshalb sehr interessant, weil den Ergebnissen mit nanoskaligen Materialien Werte mit denen von vergleichbaren mikroskaligen Stäuben gegenübergestellt worden. Demnach scheinen die Werte für den maximalen Explosionsdruck und maximalen zeitlichen Druckanstieg (K_{St} -Wert) in der gleichen Größenordnung wie die der Mikrostäube zu liegen, bzw. sogar geringer zu sein.

Tabelle 4-1: Vergleich von Nanostäuben mit mikroskaligen Stäuben (Holbrow et al. 2010)

Nanostäube				Mikrostäube (typischer Bereich der Werte)			
Staubart	Maße	p_{max} [bar]	K_{St} [bar · m · s ⁻¹]	Staubart	Maße	p_{max} [bar]	K_{St} [bar · m · s ⁻¹]
Aluminium	210 nm	12,5	449	Aluminium	< 10 µm-	7-12	300-700
Aluminium	100 nm	11,2	536		100 µm		
Eisen	25 nm	2,9	18	Eisen	12 µm	5,2	50
					32 µm	5,1	41
Zink	130 nm	5,6	101	Zink	160 µm	0,7	2
					10 µm	7,3	176
Kupfer	25 nm	1,2	3	Kupfer	25 µm	kein Entzünden	
Carbon-	d_F : 100 nm-200 nm	5,2	17	Kohlenstoff	<63 µm	8	151
Nanofaser	l_F : 30 µm-100 µm				<63 µm	7,1	43
Carbon-	d_F : 80 nm-200 nm	6,0	30				
Nanofaser	l_F : 0,5 µm-200 µm						
Carbon-	d_F : 70 nm-200 nm	6,9	158				
Nanofaser	l_F : 2 µm-5 µm						
Carbon-	d_F : 70 nm-200 nm	5,6	37				
Nanofaser	l_F : 2 µm-10 µm						
Multi-walled CNT's	d_F : 20 nm-30 nm	6,4	91				
	l_F : 10 µm-30 µm						

d_F : Durchmesser der Faser

l_F : Länge der Faser

Die Erkenntnisse, exemplarisch anhand Tabelle 4-1 gezeigt, bestätigen das bisherige Verständnis der Reaktionsmechanismen von Staubexplosionen. Bei organischen Stäuben geht man davon aus, dass der maximale Explosionsdruck und der maximale zeitliche Druckanstieg im unteren Mikrometerbereich ein Plateau erreichen (Bartknecht 1993, Pritchard 2004 etc.). Der genaue mittlere Teilchendurchmesser bzw. der Bereich sind jeweils stoffabhängig. Nach allgemeinem Verständnis ist die Erreichung eines solchen Plateaus mit den Reaktionsmechanismen der Verbrennung zu erklären. Bei der Explosion organischer Stäube ist für die Verbrennung zunächst immer die Pyrolyse in der homogenen Gasphase notwendig. Nach Mischung in der Gasphase kann dann die Verbrennungsreaktion ablaufen. Von den drei Teilschritten Pyrolyse, Gasphasenmischung und Verbrennung in der Gasphase ist bei immer kleiner werdenden organischen Partikeln die Gasphasenverbrennung der limitierende Prozess. Obwohl die Produktion der Pyrolysegase mit abnehmendem Partikeldurchmesser zunimmt, wird die Verbrennungsreaktion insgesamt nicht beschleunigt (Steinkrauss et al. 2010). Die Erreichung eines solchen Plateaus bzw. der limitierende mittlere Partikeldurchmesser ist jedoch für jeden Stoff unterschiedlich.

Für Metallstaubexplosionen bildet sich das Plateau bei wesentlich kleineren Partikeldurchmessern aus. Sie verlaufen anders als Explosionen organischer Stäube. Pritchard et al. (2004) haben beispielsweise theoretisch Teilchendurchmesser von ungefähr $0,3\ \mu\text{m}$ für die höchsten Werte bei Aluminium bestimmt. Die Werte in Tabelle 4-1 für Aluminium (210 nm) lassen daher die Vermutung zu, dass dieser Wert relativ realistisch erscheint. Dennoch ist aufgrund der gering verfügbaren Datenmenge insgesamt eine allgemein gültige Aussage nicht möglich. 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 Nano-Titan- und Nano-Eisenstäuben mit verschiedenen mittleren Partikeldurchmessern (siehe Tabelle 4-2). Da die Stäube aus Partikeln mit unterschiedlichen mittleren Längen bestehen, werden deren Primärpartikel durch sogenannte Partikelgrößenbereiche angegeben.

Tabelle 4-2: Mindestzündenergien metallischer Nano- und Mikrostäube (Wu et al. 2009)

Nanostäube		Mikrostäube			
Medianwert	Partikelgrößenbereich	<i>MZE</i>	Medianwert	Partikelgrößenbereich	<i>MZE</i>
Titan					
35 nm	25 nm-45 nm	< 1 mJ	$3\ \mu\text{m}$	$2\ \mu\text{m}$ - $4\ \mu\text{m}$	< 1 mJ
75 nm	65 nm-85 nm	< 1 mJ	$8\ \mu\text{m}$	$6\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$	21,91 mJ
100 nm	85 nm-115 nm	< 1 mJ	$20\ \mu\text{m}$	$10\ \mu\text{m}$ - $30\ \mu\text{m}$	18,73 mJ
			$45\ \mu\text{m}$	$20\ \mu\text{m}$ - $70\ \mu\text{m}$	21,91 mJ
Eisen					
15 nm	10 nm-20 nm	< 1 mJ	$150\ \mu\text{m}$	$75\ \mu\text{m}$ - $225\ \mu\text{m}$	-
35 nm	20 nm-50 nm	< 1 mJ			
65 nm	50 nm-75 nm	< 1 mJ			

Während entsprechend dieser Tabelle 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 b). Die unteren Explosionsgrenzen der untersuchten Nanostäube unterschieden sich zudem nicht wesentlich von feinen Mikrostäuben.

Insgesamt hat die Analyse der vorhandenen Daten gezeigt, dass die maximaler Explosionsdruck und maximaler zeitlicher Druckanstieg der bislang untersuchten Stäube nicht grundsätzlich höher ausfallen, als die der kritischsten Mikrostäube. Die Zündempfindlichkeit nimmt jedoch scheinbar mit abnehmendem Partikeldurchmesser weiter zu. Nach den gängigen Prüfverfahren ermittelte Kenngrößen müssen dennoch zunächst meist kritisch betrachtet werden. Einerseits wurden die Standardprüfmethoden nicht dahingehend untersucht, ob sie für eine Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen von Stäuben überhaupt geeignet sind. Zudem sind in den Quellen zu den Daten 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 bei mikroskaligen Metallstäuben bekannt. Der Einfluss vorzeitiger Passivierung könnte sich durch die größere reaktive Oberfläche von Nanostäuben im Vergleich zu Mikrostäuben verstärken. Insgesamt sind darüber hinaus weitere Datensätze für allgemeine Aussagen zum Brand- und Explosionsverhalten von Nanostäuben dringend erforderlich.

5 Untersuchung der Partikeleigenschaften von Nanostäuben

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 charakterisiert werden. Bislang erfolgt die Charakterisierung von Mikrostäuben in der Regel durch die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers (Laserbeugungsanalyse) bzw. der daraus zu erwartenden Oberfläche. Eine Charakterisierung auf Basis der Laserbeugungsanalyse hat den Nachteil, dass sowohl Einzelpartikel, als auch vergleichbar große Agglomerate und Aggregate aus kleineren Primärpartikeln gleich betrachtet werden. Berücksichtigt man nur den Einflussfaktor des Medianwertes anhand der Laserbeugungsanalyse, 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. Durch die lose Ansammlung kleinerer Partikel ist die dem Sauerstoff zugängliche Oberfläche größer. Demzufolge könnte der Stoffumsatz pro Zeit größer sein. Allerdings resultiert die erhöhte spezifische Oberfläche eines Agglomerates im Vergleich zu Primärpartikeln, die der mittleren Agglomeratlänge entsprechen, hauptsächlich aus der wesentlich größeren inneren Oberfläche. Inwieweit die innere Oberfläche die Reaktionsraten beeinflusst, ist bislang 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 mittleren Primärpartikeldurchmesser (Elektronenmikroskop)

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

5.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche kann sowohl volumenbezogen als auch massebezogen bestimmt werden (Stieß 2009). Im Rahmen dieser Forschungen wird jedoch nur die massebezogene spezifische Oberfläche (S_m) behandelt (siehe Gleichung 5-1). Sie ist der Quotient aus der absoluten Oberfläche (S) eines Feststoffes inklusive aller von außen zugänglichen inneren Oberflächen (insbesondere Porenwandflächen) und der Masse (m) der Probe (BGI/GUV-I 5149 2010).

$$S_m = \frac{S}{m} = \frac{\text{Partikeloberfläche}}{\text{Partikelmasse}} \quad (5-1)$$

Die spezifische Oberfläche (massebezogen) wird durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren basierend auf ISO 9277:2010 bestimmt. Das BET-Verfahren ist benannt nach deren Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller. Es 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.

Es gibt zwar bereits erste Untersuchungen beispielsweise von Gerhold und Stahmer 2014 zum Einfluss der spezifischen Oberfläche auf das Explosionsverhalten. Zur Bestimmung der Explosionskenngrößen von Mikrostäuben ist die Charakterisierung anhand der spezifischen Oberfläche bislang nicht gebräuchlich. Die Ermittlung des Medianwertes der Mikrostäube genügt bisher als Maß für die reaktive Oberfläche eines Mikrostaubes. Für nanoskalig hergestellte Stäube reicht diese Charakterisierungsmethode wegen der Agglomeration nicht mehr aus. Denn erste Untersuchungen der spezifischen Oberfläche konnten zeigen, dass die spezifische Oberfläche von nanoskalig hergestellten Stäuben wesentlich geringer ausfällt, als die theoretisch mögliche. 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. Es ist jedoch anzunehmen, dass nur ein Bruchteil dieser Oberfläche einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Würde man andererseits die reaktive Oberfläche anhand des mittleren Agglomeratdurchmessers abschätzen, könnte dies möglicherweise zum Unterschätzen des Reaktionsverhaltens führen. Darüber hinaus lässt die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nanoskalig hergestellter Stäube zusammen mit der Bestimmung des mittleren Agglomeratdurchmessers bei einer ausreichend hohen Anzahl an untersuchten Stäuben nachträglich eine Einschätzung des Einflusses der inneren Oberfläche auf das Explosionsverhalten zu. Deshalb ist es zwingend erforderlich, speziell für nanoskalig hergestellte Stäube bzw. alle agglomerierenden Stäube die spezifische Oberfläche zu bestimmen.

5.2 Bestimmung des mittleren Agglomeratdurchmessers

Zur Charakterisierung einer mikroskaligen Staubprobe wird üblicherweise der Medianwert des Staubes angegeben. Dieser kennzeichnet bei Stäuben mit variierenden mittleren Partikeldurchmessern den 50%-Wert der Summenverteilung. In den meisten Fällen gilt, je kleiner der mittlere Durchmesser eines Partikels und demzufolge der Medianwert eines Staubes, desto kritischer fallen die ermittelten Kenngrößen aus. Die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers in der Gasphase erfolgt mit einem Laserbeugungsspektrometer. Hierbei wird mit einem Lichtbündel der Staublufstrom beleuchtet. Dadurch kann das Streulicht, welches unter einem bestimmten Streuwinkel gegenüber der Einfallrichtung abgelenkt wird, fotometrisch erfasst werden (Stieß 2009). Aufgrund der hohen Konzentrationen agglomerieren Partikel in kürzester Zeit. Oder sie liegen wegen des Probentransportes in geschlossenen Gefäßen bereits agglomeriert vor. Bei der Untersuchung von nanoskalig hergestellten Stäuben werden daher anstatt der Primärpartikel die Agglomerate gemessen. Dadurch wird der Medianwert des mittleren Agglomeratdurchmessers bestimmt. Daraus lassen sich in Kombination mit der spezifischen Oberfläche bei einer großen Anzahl an Daten später

Rückschlüsse ziehen, inwieweit beispielsweise die innere Oberfläche bei Explosionsvorgängen einen Einfluss auf die Kenngrößen hat.

5.3 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 der mittlere Primärpartikeldurchmesser, der mittlere Agglomeratdurchmesser und die Partikelform überprüfen. Auf Abbildung 5-1 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 (mittlerer Primärpartikeldurchmesser laut Hersteller 90 nm-110 nm) in 5 000-facher Vergrößerung abgebildet. Im rechten Teil der Abbildung ist ein Ausschnitt dieses Partikels in einer höheren Vergrößerung (100 000:1) 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.

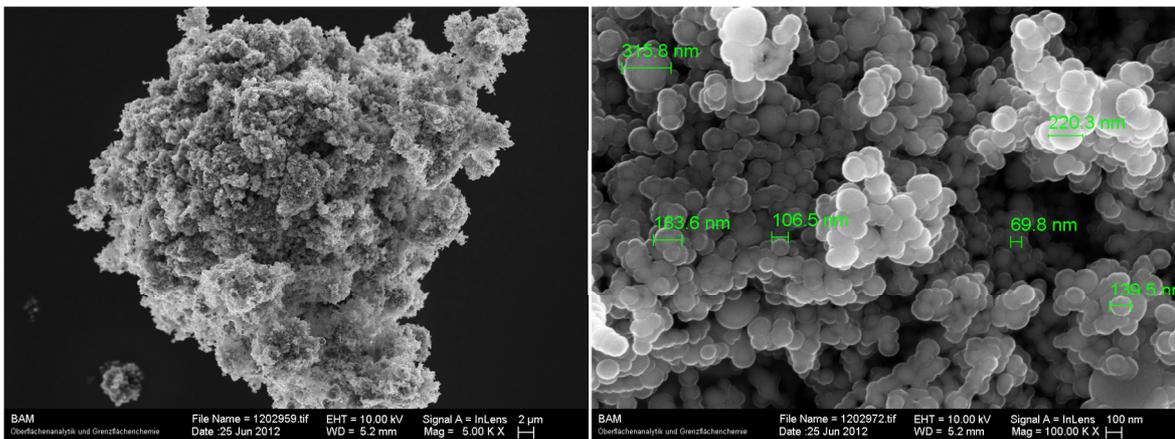


Abbildung 5-1: REM-Aufnahme eines nanoskaligen Eisenstaubes bei 5 000-facher (links) und 100 000-facher (rechts) Vergrößerung

Zur besseren Verdeutlichung dieses Unterschiedes sind in Abbildung 5-2 ein nanoskalig hergestellter Aluminiumstaub mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von ca. 90 nm bis 110 nm (Bilder unten) und ein Aluminiumstaub mit einem Medianwert von ungefähr 2 μm (Bilder oben) dargestellt. Die Vergrößerung der linken Bilder beträgt 5 000:1, die der rechten Bilder 100 000:1. 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. Diese sind teilweise sogar wesentlich größer 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.

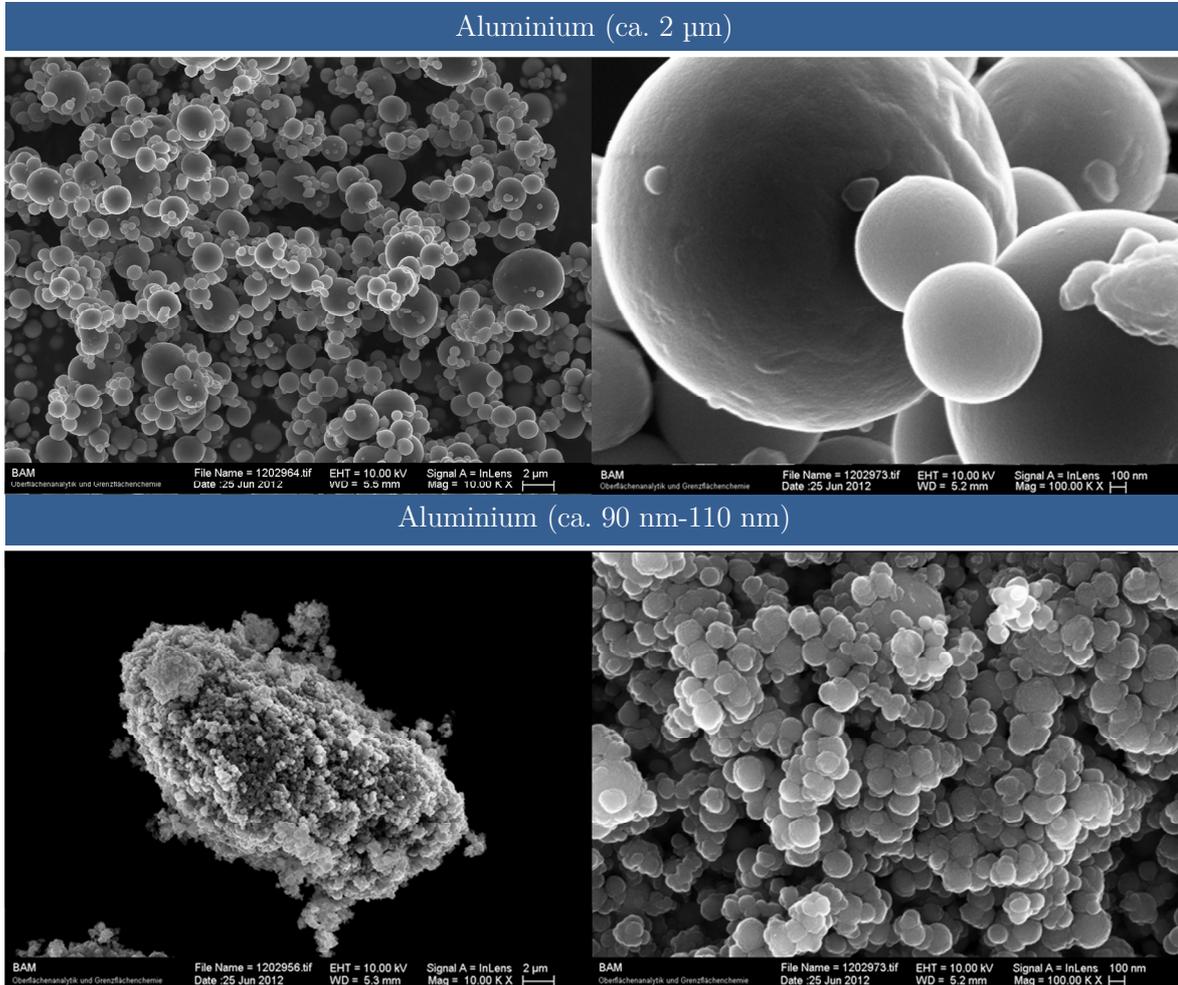


Abbildung 5-2: REM-Aufnahmen von Mikroaluminium und Nano-Aluminium

Anhand der Ergebnisse der REM-Untersuchungen dürfte sich die spezifische Oberfläche des Mikrostaubes nur unwesentlich von der aufgrund des mittleren Partikeldurchmessers theoretisch möglichen Oberfläche unterscheiden. Bei dem Nanostaub wird dagegen die spezifische Oberfläche deutlich abweichen. Dennoch nimmt die spezifische Oberfläche mit abnehmendem mittlerem Primärpartikeldurchmesser bis 100 nm zu. Jedoch ist dies mit der Vergrößerung der inneren Oberfläche begründet. Auch mit weiter abnehmendem Partikeldurchmesser scheint sich dieser Verlauf fortzusetzen. Von Wu et al. (2010 b) wurde beispielsweise für Nano-Aluminium mit einem Primärpartikeldurchmesser von 35 nm eine spezifische Oberfläche (BET) von $52,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt. Es ist davon auszugehen, dass hierbei insbesondere die innere Oberfläche zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche beiträgt. Ob diese auch bei schnellen Verbrennungsvorgängen wie Explosionen zur reaktiven Oberfläche beiträgt, müssen die Explosionsversuche zeigen. Wäre dies nicht der Fall, könnten Nanostäube ein ähnliches Reaktionsverhalten wie Mikrostaube aufweisen.

6 Überprüfung der Testverfahren auf Eignung für Nanostäube

Sicherheitstechnische Kenngrößen (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 untersucht 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?
- Welchen Einfluss üben dabei Agglomeration und Passivierung der Primärpartikel auf sicherheitstechnische Kenngrößen aus?

Zunächst bestanden Bedenken hinsichtlich der Frage nach Gesundheitsgefahren durch Partikelfreisetzung während der Probenvorbereitung und Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen von Nanostäuben. Die Wirkung nanoskalig hergestellter Materialien auf den menschlichen Organismus ist nicht vollständig geklärt. Deshalb musste in einem ersten Schritt geprüft werden, wie hoch die Konzentrationen durch Partikelemissionen bei der Handhabung und Prüfung von Nanostäuben im Labor sein können.

Weiterhin war anfangs nicht bekannt, 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 muss überprüft werden, ob mit den Prüfapparaturen der Zustand in der Praxis wiedergegeben werden kann.

Darüber hinaus unbekannt war der Einfluss vorzeitiger Oxidation auf sicherheitstechnische Kenngrößen von nanoskalig hergestellten Stäuben. Insbesondere metallische Mikrostäube reagieren mit zunehmender Lagerung an Luft weniger heftig bzw. zündempfindlich. Wegen der erhöhten Oberfläche im Vergleich zu Mikrostäuben bestand die Vermutung, der Einfluss einer vorzeitigen Oxidation von Nanostäuben auf sicherheitstechnische Kenngrößen könnte noch größer sein. Im Folgenden wird auf diese Fragestellungen und die Erkenntnisse aus theoretischer und experimenteller Betrachtung näher eingegangen.

6.1 Untersuchungen zur Partikelfreisetzung - Gesundheitsschutz

Aufgrund fehlender Untersuchungen ist bisher nicht bekannt, ob oder inwieweit es bei der Prüfung der STK 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. Deshalb wurden mehrere Staubkonzentrationsmessungen mit Stäuben unterschiedlicher Primärpartikellänge während der Probenvorbereitung und Prüfung mit den unterschiedlichen Apparaturen durchgeführt. Anhand der Messungen sollten Informationen gewonnen werden, welche Partikel-Emissionen im ungünstigsten Fall bei der Probenvorbereitung bzw. Versuchsdurchführung (20 L-Kugel, Mike3 - modifizierte Hartmannapparatur, GG-Ofen, Brennzahlbestimmung) zu erwarten wären. Für die Partikelmessungen wurden drei Stäube mit unterschiedlicher mittlerer Primärpartikellänge ausgewählt. Verwendet wurden Carbon Black, Titandioxid und Siliciumdioxid. 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. Erst während der Untersuchungen wurde jedoch deutlich, dass das verwendete Carbon Black aus wesentlich kleineren Primärpartikeln besteht, die zu größeren Objekten agglomerieren. Durch stufenweise Verringerung des mittleren Primärpartikeldurchmessers sollte 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 Siliciumdioxid zum Einsatz, dessen mittlere Primärpartikellänge nach Herstellerangaben ungefähr 40 nm beträgt.

Die Partikkonzentrationen 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 keine brennbaren Stäube für diese Versuchszwecke erforderlich. Während der Emissionsmessungen wurden die Stäube mit Ausnahme der nicht erfolgten Zündung gemäß der Vorgehensweise der Standardprüfmethoden untersucht. Für die Partikelmessung wurde ein FMPS 3091 der Firma TSI verwendet. Exemplarisch sind die Ergebnisse von jeweils 10 Versuchen mit Titandioxid und Siliciumdioxid in der 20 L-Kugel aufgeführt. Für diese Versuche wurden die Partikkonzentrationen 35 cm mittig vom Abzug entfernt in 165 cm Höhe gemessen (ungefähr Kopfhöhe des Bedienpersonals).

Abbildung 6-1 zeigt die Untersuchungsergebnisse einer Messreihe von 10 Versuchen mit Titandioxid. Oben ist die Gesamtkonzentration im Verlauf der Zeit abgebildet und unten die Konzentration der einzelnen Größenbereiche der Messkanäle. Die Auswertung der Partikelgrößenverteilungen im unteren Bild der Abbildung zeigt, dass die gemessenen Partikel wesentlich kleiner sind als der für das Ausgangsmaterial angegebene mittlere Partikeldurchmesser von 400 nm. Dies ist ein Indiz dafür, dass insbesondere die kleineren

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.

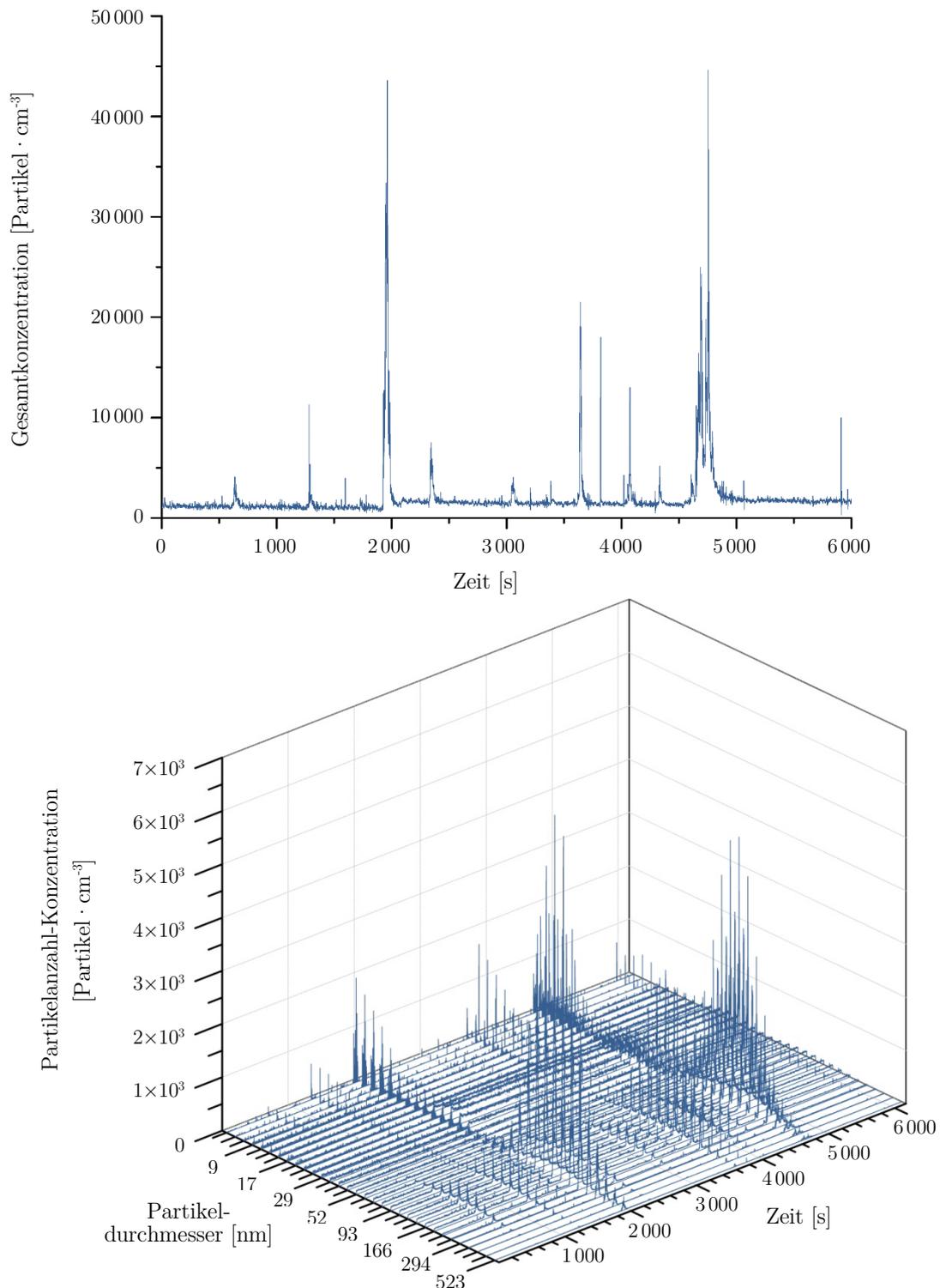


Abbildung 6-1: Partikelfreisetzungsmessungen mit Titandioxid in der 20 L-Kugel

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 Siliciumdioxid bestätigt (Abbildung 6-2). Die Maximalkonzentrationen erhöhten sich jedoch um mehr als das Fünfzehnfache im Vergleich zu den Messungen mit Titandioxid. Einerseits dürften die höheren Konzentrationswerte auf die erhöhte Anzahl an Partikeln bei gleicher Einwaage zurückzuführen sein. Zudem verhalten sich Partikel mit abnehmender Partikellänge näherungsweise wie die in der Luft vorhandenen Moleküle. Das liegt daran, dass die Massenträgheit der Partikel mit kleinerem Partikeldurchmesser abnimmt. Dadurch werden sie besser von Luftströmungen erfasst und transportiert. Die Abbildungen zeigen, dass mit abnehmender mittlerer Primärpartikellänge 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.

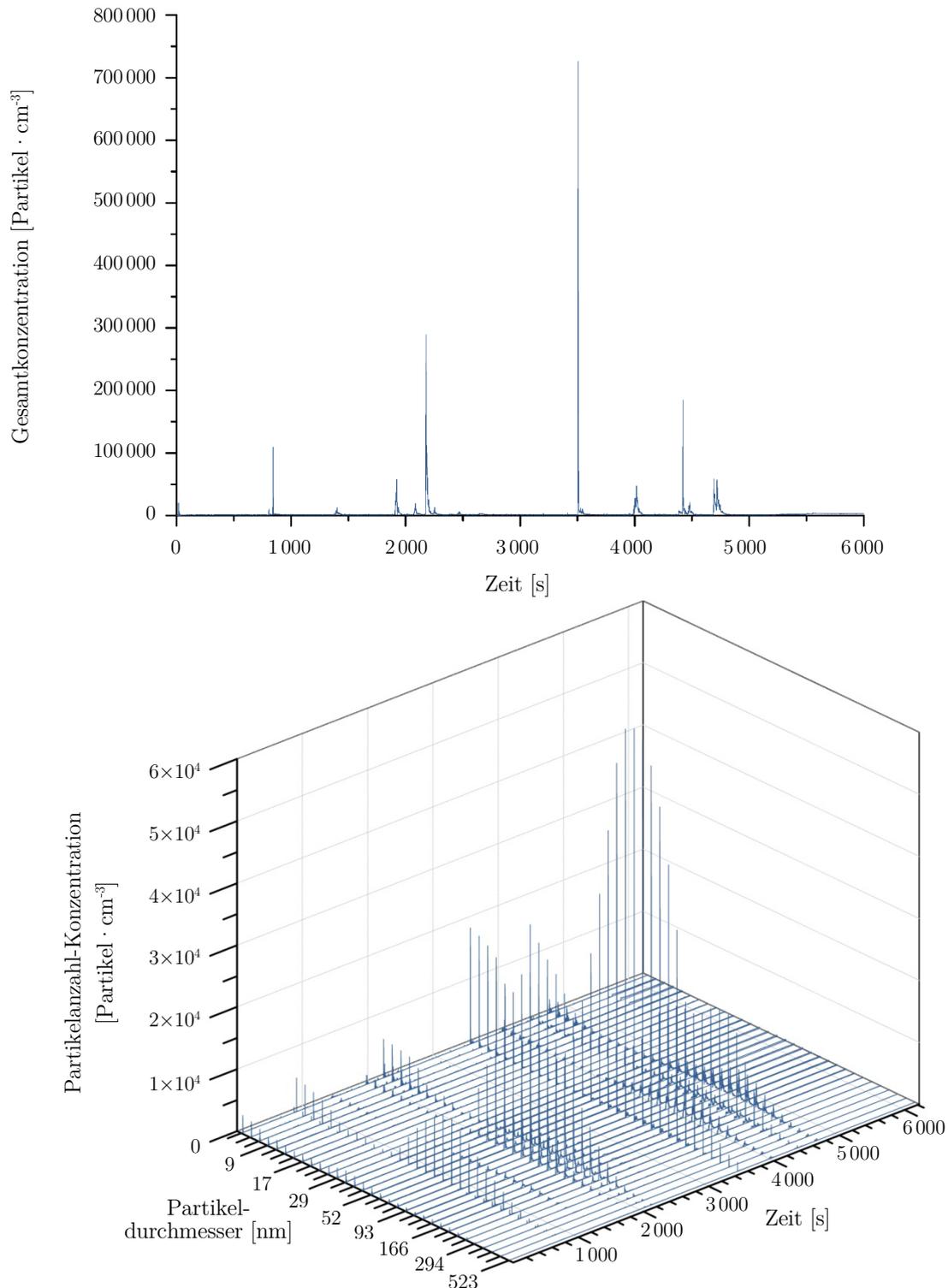


Abbildung 6-2: Partikelfreisetzungsmessungen mit Siliciumdioxid in der 20 L-Kugel

Die Auswertung der gemessenen Spitzenwerte von Abbildung 6-1 und Abbildung 6-2 zeigt, dass hierbei Werte mit $105,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ für Titandioxid und $1140 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ für Siliciumdioxid erreicht werden. Die Konzentrationen sind allerdings nur für einige Sekunden so hoch und sinken sehr schnell auf Normalniveau ab. Um die ermittelten Werte hinsichtlich einer gesundheitlichen Gefährdung einordnen zu können, wären zunächst jedoch Dosisdaten aus Expositionsversuchen mit nanoskaligen Stäuben 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 $3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ festgelegt¹ ($8 \text{ h} \cdot \text{Tag}^{-1}$, $40 \text{ h} \cdot \text{Woche}^{-1}$). 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 $0,3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Sollten sich Grenzwerte dieser Größenordnung auch in Deutschland durchsetzen, könnten (wie für Siliciumdioxid gezeigt) bei Untersuchungen von Stäuben mit Primärpartikeln 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.

Es wurden mehrere Versuchsreihen mit Stäuben unterschiedlicher Primärpartikellänge in den verschiedenen Prüfapparaturen bzw. während der Probenvorbereitung durchgeführt. Es wurde deutlich, dass mit abnehmender Primärpartikellänge die Partikelkonzentrationen zunehmen. Bei Versuchen in der 20 L-Kugel und mit dem feinsten Staub wurden die höchsten Emissionen gemessen. Dies liegt daran, dass für die Versuche in der 20 L-Kugel eine wesentlich höhere Probenmenge benötigt wird, als beispielsweise in der Apparatur zur Bestimmung der Mindestzündenergie. Um die beschriebenen ungewollten Emissionen insbesondere sehr feiner Stäube aus den Prüfapparaturen heraus zu minimieren, 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 aus dem Abzug heraus 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.

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

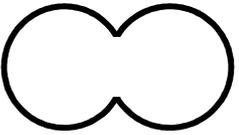
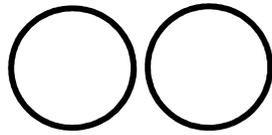
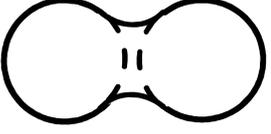
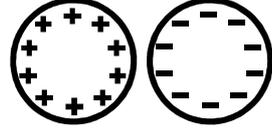
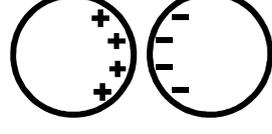
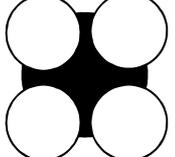
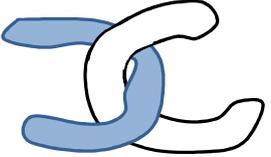
6.2 Agglomerationsverhalten von nanoskaligen Stäuben

Der Prozess von Aerosolpartikeln, die wegen ihrer Relativbewegung miteinander kollidieren und größere Objekte bilden, wird allgemein als Koagulation bezeichnet. Auf diese Weise wird die Partikelkonzentration in einem Aerosol reduziert und gleichzeitig der mittlere Durchmesser der entstehenden Objekte erhöht. Dabei wird zwischen thermischer und kinematischer Koagulation unterschieden. Thermische Koagulation ist auf Brown'sche Bewegung zurückzuführen, während kinematischer Koagulation externe Kräfte (z.B. Gravitation oder aerodynamische Vorgänge) zugrunde liegen (Hinds 1999). In diesem Kapitel wird jedoch nur die thermische Koagulation näher beschrieben. Die kinematische Koagulation kann zunächst vernachlässigt werden, da sie primär für mikroskalige oder größere Partikel entscheidend ist. Die Koagulation von festen Partikeln wird als Agglomeration bezeichnet. Deshalb findet der Begriff Agglomeration in dieser Arbeit bei der Erläuterung der thermischen Koagulation Verwendung.

Die Bildung von Agglomeraten muss im Zusammenhang mit dem Explosionsschutz genauer betrachtet werden. Denn die mittlere Agglomeratlänge in einem Staub/Luft-Gemisch bestehend aus nanoskaligen Primärpartikeln ist entscheidend für die Beurteilung der Brand- und Explosionsgefahren. 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 zunächst auf Basis von Schubert (1979) und Stieß (2009) kurz erläutert.

Der Untersuchung und Beschreibung von Agglomerationsvorgängen liegt die Annahme zugrunde, dass alle Partikel mit beliebigem mittlerem Durchmesser prinzipiell mit kleineren, gleichgroßen oder größeren Partikeln kollidieren und aneinander haften können. Das Aneinanderhaften kleinerer Primärobjekte zu größeren Agglomeraten oder Aggregaten ist auf die Bindungs- bzw. Haftkräfte zwischen den einzelnen Primärobjekten zurückzuführen. Der Prozess des Aneinanderhaftens kann bereits bei wesentlich größeren Objekten als Nanomaterialien einsetzen. Eine umfassende Übersicht der Haftmechanismen von Feststoffpartikeln in gasförmiger Phase wurde von Rumpf (1958) gegeben. Die wichtigsten Haftmechanismen zwischen Feststoff-Objekten in gasförmiger Umgebung sind vereinfacht nach Schubert (1979) und Stieß (2009) in Tabelle 6-1 illustriert. Im Wesentlichen kann zwischen Haftmechanismen ohne stoffliche Verbindung (Anziehungskräfte und Formschluss) und Haftmechanismen mit Materialbrücke (Festkörperbrücken und Flüssigkeitsbrücken) unterschieden werden. Für die Agglomeration von Primärpartikeln unterhalb eines Mikrometers in gasförmiger Phase bei Umgebungsbedingungen sind insbesondere die Haftmechanismen ohne Materialbrücke (wie Van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Kräfte) entscheidend. Zwischen benachbarten Partikeln bzw. wenn diese kollidieren, wirken immer Van-der-Waals-Kräfte. Diese Kräfte besitzen jedoch nur eine geringe Reichweite. Zusätzlich können weitere Kräfte (wie z.B. elektrostatische Kräfte) oder Wechselwirkungen auftreten.

Tabelle 6-1: Haftmechanismen zwischen einzelnen Objekten (nach Schubert 1979 und Stieß 2009)

mit Materialbrücke		ohne Materialbrücke	
Festkörperbrücken		Anziehungskräfte	
	Sinterbrücken, chemische Reaktionen		Van-der-Waals- Kräfte
	erhärtende Bindemittel, Kristallisation gelöster Stoffe		elektrostatische Kräfte (Isolator)
Flüssigkeitsbrücken			elektrostatische Kräfte (Leiter)
	hochviskose Bindemittel	Formschlüssige Bindung	
	bewegliche Flüssigkeitsbrücken (Kapillarität)		

Um den Prozess der Agglomeration besser zu verstehen, ist ein prinzipielles Verständnis der Agglomeratstabilität bzw. des Haftvermögens notwendig. Weniger die Haftkräfte allein bestimmen, ob Partikel aneinander haften. Viel entscheidender ist das Verhältnis von Haftkräften zu Gewichtskräften F_H/F_G (Schubert 1979). Die Gewichtskräfte sphärischer Partikel werden mit Gleichung 6-1 bestimmt. Die Masse des Partikels wird mit m_P definiert, g ist die Fallbeschleunigung und ρ_P die Dichte des Partikels.

$$F_G = m_P g = \rho_P V_P g \tag{6-1}$$

Das Volumen (V_P) kugelförmiger Partikel wird durch Gleichung 6-2 definiert (d_P ist der mittlere Durchmesser des Partikels und π die Kreiszahl).

$$V_P = \frac{\pi}{6} d_P^3 \tag{6-2}$$

Daraus ergibt sich für die Gewichtskräfte (F_G) anhand von Gleichung 6-3 in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers folgende Gleichung.

$$F_G = \frac{\pi}{6} \rho_P g d_P^3 \tag{6-3}$$

Insbesondere für nanoskalige Partikel kann die Annahme getroffen werden, dass deren Oberfläche nahezu ideal glatt ist. Als Haftkraft zwischen zwei nanoskaligen Partikeln wirken somit immer zumindest Van-der-Waals-Kräfte. Die Reichweite ist jedoch äußerst begrenzt. Bereits im Bereich von 500 Å (50 nm) sind die Kräfte kaum noch vorhanden (Schubert 1979). Die Van-der-Waals-Haftkraft zwischen zwei Partikeln ($F_{H,VdW^{\circ\circ}}$) mit glatter Oberfläche bei minimalem Abstand wird nach Stieß (2009) mit Gleichung 6-4 beschrieben.

$$F_{H,VdW^{\circ\circ}} = \frac{\hbar\omega d_P}{32\pi a^2} \quad (6-4)$$

Mit a wird der kleinste Abstand zwischen den beiden Kugeln definiert und $\hbar\omega$ ist die Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie ($\hbar\omega \approx 5 \text{ eV} \approx 8 \cdot 10^{-19} \text{ Nm}$). Bei Partikeln mit unterschiedlichem mittlerem Durchmesser muss für d_P der Mittelwert aller Partikel berechnet werden. Darüber hinaus wäre bei $a = 0$ (kein Abstand) die Haftkraft gleich null. Deshalb wird zur Berechnung ein Mindestabstand von 5 Å empfohlen. Anhand von Gleichung 6-4 wird deutlich, dass auch die Haftkräfte bei konstantem Abstand mit zunehmendem Partikeldurchmesser größer werden. Setzt man die Van-der-Waals-Haftkräfte (zweier Kugeln) und die Gewichtskräfte ins Verhältnis, erhält man aus Gleichung 6-4 und Gleichung 6-3 für das Verhältnis von Van-der-Waals-Haftkräften zur Gewichtskraft folgende Gleichung:

$$\frac{F_{H,VdW^{\circ\circ}}}{F_G} = \frac{3\hbar\omega}{16\pi^2 \rho_P g a^2 d_P^2} \quad (6-5)$$

Obwohl sowohl Gewichtskraft als auch Haftkraft von dem mittleren Partikeldurchmesser beeinflusst werden, verdeutlicht Gleichung 6-5, dass das Haftvermögen bzw. die Agglomeratstabilität mit abnehmendem mittlerem Partikeldurchmesser zunimmt. Ursächlich dafür ist die Zunahme des Partikelgewichtes sphärischer Partikel 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 Van-der-Waals-Haftkräfte spielt eine immer größere Rolle. Wie bereits beschrieben, können darüber hinaus ggf. noch weitere Haftkräfte wirken. Dadurch wird das Haftvermögen bzw. die Stabilität des Agglomerates weiter verstärkt. In Abhängigkeit verschiedener Faktoren wie Form, Oberfläche der Partikel etc. aber insbesondere Dichte der Primärpartikel, führt ab einem bestimmten Durchmesser jede Kollision zweier Partikel dazu, dass die Partikel aneinander haften bleiben. Deshalb sind Agglomerate besonders kleiner Partikel (insbesondere im Nanometerbereich) trotz der z.T. 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 des mittleren Agglomeratdurchmessers ein. Dieser ist dabei u.a. von verschiedenen Faktoren wie z.B. Form, Durchmesser oder Gewicht bzw. Dichte der Primärpartikel abhängig. Diese theoretische Betrachtung erlaubt eine für den Explosionsschutz erste wesentliche Erkenntnis. Sobald kleine Primärpartikel ab einer bestimmten Größe kollidieren, lässt sich der Prozess der Agglomeration nur schwer umkehren oder verhindern. Speziell im Nanometerbereich, aber auch bei Primärpartikeldurchmessern oberhalb von 100 nm bleiben infolge einer Partikel-Partikel-Kollision somit zwangsläufig die Partikel aneinander haften.

Im Interesse des Explosionschutzes ist außerdem entscheidend, wie schnell die Agglomerate entstehen, wie groß diese werden können und wie stabil sie sind. Die folgenden Gleichungen und Aussagen beruhen auf den Arbeiten von Green und Lane (1964) und Hinds (1999).

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 Agglomerationskoeffizient K_0 bezeichnet. Üblicherweise liegt K_0 für Staub/Luft-Gemische zwischen $3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ und $168 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (siehe Tabelle 6-2).

Tabelle 6-2: Agglomerationskoeffizienten bei Normbedingungen (nach Hinds 1999)

Partikeldurchmesser [μm]	Agglomerationskoeffizienten			
	C_c	β	K_0 [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]	K (korrigiert) [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
0,004	56,530	0,037	$168 \cdot 10^{-16}$	$6,2 \cdot 10^{-16}$
0,01	22,976	0,14	$68 \cdot 10^{-16}$	$9,5 \cdot 10^{-16}$
0,02	11,801	0,33	$35,1 \cdot 10^{-16}$	$11,5 \cdot 10^{-16}$
0,04	6,229	0,58	$19 \cdot 10^{-16}$	$10,7 \cdot 10^{-16}$
0,1	2,928	0,82	$8,7 \cdot 10^{-16}$	$7,2 \cdot 10^{-16}$
0,4	1,402	0,95	$4,2 \cdot 10^{-16}$	$4,0 \cdot 10^{-16}$
1,0	1,155	0,97	$3,4 \cdot 10^{-16}$	$3,4 \cdot 10^{-16}$
4	1,039	0,99	$3,1 \cdot 10^{-16}$	$3,1 \cdot 10^{-16}$
10	1,015	0,99	$3,0 \cdot 10^{-16}$	$3,0 \cdot 10^{-16}$

Die Agglomerationsrate, die Rate mit der die Partikelkonzentration (c_P) durch Agglomeration mit der Zeit (t) abnimmt, hängt entscheidend vom Quadrat der momentanen Konzentration an Partikeln (c_P^2) und vom Agglomerationskoeffizienten (K_0) ab (Gleichung 6-6).

$$-\frac{dc_P}{dt} = K_0 c_P^2 \quad (6-6)$$

Je höher die Anzahl an Partikeln pro Luftvolumen, umso höher ist demzufolge die Agglomerationsrate, da die Wahrscheinlichkeit einer Partikel-Partikel-Kollision zunimmt. Für ein explosionsfähiges Staub/Luft-Gemisch sind in der Regel Massekonzentrationen von mehr als $20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ erforderlich. Folglich ist die Partikelkonzentration extrem hoch. Dadurch agglomerieren umso kleinere Objekte (vor allem nanoskalige Primärpartikel) innerhalb kürzester Zeit. Mit abnehmendem mittlerem Durchmesser der Primärpartikel steigt die Partikelkonzentration 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 noch schneller.

Die Berechnung für K_0 erfolgt gemäß Hinds (1999) durch Gleichung 6-7 mit der Boltzmann-Konstante k , der Temperatur T , dem Cunningham-Korrektur-Faktor C_c und der dynamischen Viskosität η .

$$K_0 = \frac{4kTC_c}{3\eta} \quad (6-7)$$

Der Cunningham-Korrektur-Faktor ist für größere Partikel zu vernachlässigen und nimmt mit abnehmendem Partikeldurchmesser (speziell ab 1 μm) immer weiter zu. Der mittlere Partikeldurchmesser geht somit nur indirekt über diesen Faktor in die Berechnung von K_0 ein. Werte für C_c berechnet von Hinds (1999) sind in Tabelle 6-2 angegeben. Der Cunningham-Faktor korrigiert folglich die Ungenauigkeit der Gleichung. Je kleiner Partikel werden, desto eher verhalten sie sich wie ein Gas. Denn sie befinden sich in der gleichen Größenordnung wie die freie mittlere Weglänge λ der Gasmoleküle und sind von dieser abhängig. Die freie mittlere Weglänge ist nach Hinds (1999) die durchschnittliche Weglänge, die ein Teilchen (z. B. Atom, Molekül, Ion oder Elektron) in einem gegebenen Material ohne Wechselwirkung mit anderen Teilchen zurücklegt.

Um die genaue Partikelkonzentration in Abhängigkeit der Zeit und damit den Einfluss der Agglomeration berechnen zu können (Annahme, dass K_0 konstant), muss Gleichung 6-6 umgestellt und integriert werden (Gleichung 6-8).

$$\int_{N_0}^{N(t)} \frac{dc_P}{c_P^2} = \int_0^t -K_0 dt \quad (6-8)$$

Durch Integration und Umstellen erhält man damit anhand der Primärpartikelkonzentration $c_{P,0}$ die Partikelkonzentration $c_P(t)$ in Abhängigkeit der Zeit t (Gleichung 6-9).

$$c_P(t) = \frac{c_{P,0}}{1 + c_{P,0}K_0t} \quad (6-9)$$

Diese Gleichung ist geeignet, die sogenannte monodisperse Agglomeration zu berechnen. Damit ist die Agglomeration mit konstantem Wert für K_0 gemeint. Einfache monodisperse Agglomeration ist jedoch auf Partikel bis 100 nm beschränkt, weil die für Gleichung 6-6 zugrunde liegenden Gleichungen das Konzentrationsgefälle innerhalb der mittleren freien Partikelweglänge nicht korrekt beschreiben. Dieser Einfluss erhöht sich mit abnehmendem mittlerem Partikeldurchmesser immer mehr und wird insbesondere unter 400 nm bei Standardbedingungen bedeutend. Daher wurde von Fuchs (1964) ein Korrekturfaktor β eingeführt (Gleichung 6-10), mit dem der korrigierte Agglomerationskoeffizient K berechnet werden kann.

$$K = K_0\beta \quad (6-10)$$

Werte für K und β sind in Tabelle 6-2 angegeben.

Der mittlere Durchmesser von Agglomeraten erhöht sich bedingt durch die Abnahme der Primärpartikelanzahl in einem konstanten Volumen. Die Gesamtmasse aller Partikel bleibt dennoch über die Zeit hinweg konstant, sofern keine Verluste auftreten. Anhand der Massebilanz ergibt sich für den Startzeitpunkt $t = 0$ und einen beliebigen Zeitpunkt t Gleichung 6-11.

$$m = c_{P,0} \frac{\pi}{6} \rho_P d_0^3 = c_P(t) \frac{\pi}{6} \rho_P (d(t))^3 \quad (6-11)$$

Durch Umstellen erhält man das Verhältnis von $d(t)$ dem mittleren Partikeldurchmesser zum Zeitpunkt t zum mittleren Primärpartikeldurchmesser d_0 (Gleichung 6-12)

$$\frac{d(t)}{d_0} = \left[\frac{c_{P,0}}{c_P(t)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (6-12)$$

Dank des Einsetzens von Gleichung 6-9 in Gleichung 6-12 lässt sich der Partikeldurchmesser $d(t)$ zu einem beliebigen Zeitpunkt gemäß Gleichung 6-13 direkt aus den Ausgangswerten vor Beginn der Agglomeration berechnen. Hierfür wird jedoch monodisperse Agglomeration angenommen.

$$d(t) = d_0 (1 + c_{P,0} K t)^{\frac{1}{3}} \quad (6-13)$$

Gleichungen 6-12 und 6-13 gelten normalerweise für flüssige Partikel, aber sind auch für feste Partikel relativ genau. Die Ungenauigkeit nimmt jedoch mit steigender Porosität zu, wie sie bei den in dieser Arbeit untersuchten Stäuben generell auftritt (siehe z. B. Abbildung 5-1). Dies führt dazu, dass die Agglomerationsvorgänge noch schneller ablaufen und somit unterschätzt werden. Gleiches gilt für die Annahme monodisperser Stäube. Im Regelfall liegen selbst die Primärpartikel in einem weiten Partikelgrößenbereich. Dadurch wird das Agglomerationsverhalten insgesamt unterschätzt. Doch die weiteren Ausführungen zeigen, dass die Agglomeration trotz dieser Einschränkungen bei für den Explosionsschutz üblichen Konzentrationen in sehr kurzer Zeit abläuft. Für eine generelle Aussage hinsichtlich des Staubexplosionsschutzes sind die Gleichungen deshalb geeignet, da sie eine konservative sicherheitstechnische Abschätzung der Agglomerationsrate ermöglichen.

Ein Beispiel für den Verlauf der Partikelkonzentration als Funktion der Zeit ist in Abbildung 6-3 dargestellt. Es wird der Verlauf für Primärpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen verdeutlicht. Die Abnahme der Partikelanzahl ist durch die Bildung von Agglomeraten erklärt, die wiederum als ein Partikel angesehen werden. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die zeitliche Grenze, ab der eine entsprechend hohe Partikelkonzentration infolge der Agglomeration nicht mehr möglich ist.

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 $1000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ mit 20 nm großen Eisenpartikeln zu erzeugen, sind z. B. $3 \cdot 10^{19} \text{ Partikel} \cdot \text{m}^{-3}$ notwendig. Selbst wenn es also gelänge, eine derart hohe Anzahl an Primärpartikeln einzeln aufzuwirbeln, würden diese innerhalb kurzer Zeit agglomerieren.

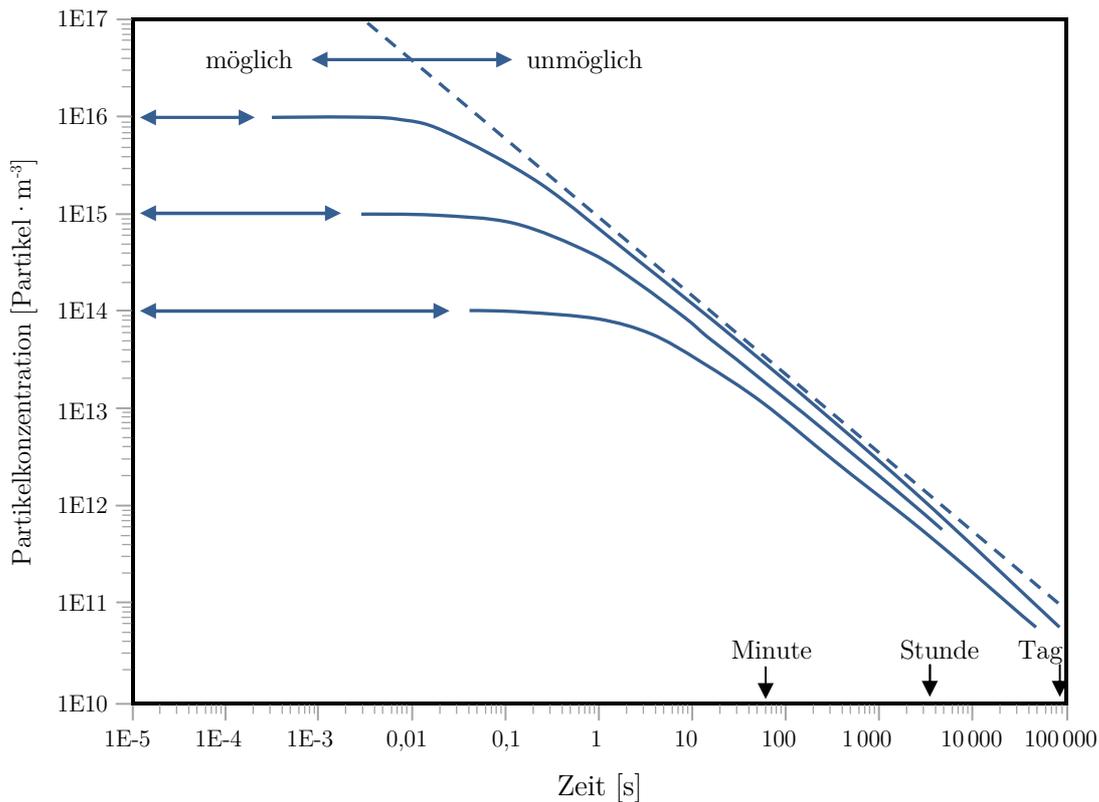


Abbildung 6-3: Partikelkonzentrationen als Funktion der Zeit für verschiedene Anfangskonzentrationen für Partikel mit 20 nm (aus Steinkrauss et. al. 2010)

Um die Zunahme des mittleren Agglomeratdurchmessers im Verlauf der Zeit zu verdeutlichen, sind in Tabelle 6-3 Werte für $d(t)$ und $c_P(t)$ dargestellt. Neben dem zeitabhängigen Partikeldurchmesser ist ebenfalls die Partikelkonzentration zu ausgewählten Zeitpunkten abgebildet. Für die Berechnungen wurde für $d(t)$ Gleichung 6-13 und für $c_P(t)$ Gleichung 6-9 verwendet sowie Standardbedingungen angenommen. Da der Primärpartikeldurchmesser d_0 20 nm beträgt und nur ein vergleichsweise kurzer Zeitraum betrachtet wird, ist für K der aus Tabelle 6-2 entnommene Wert ($11,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) als konstant angenommen worden. Die Primärpartikelkonzentration $c_{P,0}$ zum Zeitpunkt $t=0$ beträgt $3 \cdot 10^{19} \text{ Partikel} \cdot \text{m}^{-3}$.

Selbst wenn es praktisch gelänge, eine derart hohe Anfangskonzentration aus nanoskaligen Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 20 nm zu erzeugen, würden diese bereits nach 10 ms zu ca. 141 nm großen Agglomeraten angewachsen sein. Nach der üblichen Zündverzögerungszeit in der 20 L-Kugel (60 ms) wären die Agglomerate bereits ungefähr 255 nm groß. Die Konzentration der Partikel wäre dadurch auf annähernd $1,45 \cdot 10^{16} \text{ Partikel} \cdot \text{m}^{-3}$ gesunken. Nach weniger als vier Sekunden liegt der mittlere Agglomeratdurchmesser im Mikrometerbereich.

Tabelle 6-3: mittlerer Partikeldurchmesser im Verlauf der Zeit infolge der Agglomeration^a von 20 nm-Partikeln

Zeit [s]	$d(t)$ [μm]	$c_P(t)$ [Partikel \cdot m^{-3}]
0	0,02	$3 \cdot 10^{19}$
0,01	0,14041	$8,670 \cdot 10^{16}$
0,06	0,25493	$1,449 \cdot 10^{16}$
0,1	0,30224	$8,693 \cdot 10^{15}$
0,2	0,38077	$4,347 \cdot 10^{15}$
0,5	0,51678	$1,739 \cdot 10^{15}$
1	0,65109	$8,695 \cdot 10^{14}$
1,5	0,74531	$5,797 \cdot 10^{14}$
2	0,82032	$4,348 \cdot 10^{14}$
2,5	0,88366	$3,478 \cdot 10^{14}$
3	0,93903	$2,899 \cdot 10^{14}$
3,5	0,98854	$2,485 \cdot 10^{14}$
4	1,03353	$2,174 \cdot 10^{14}$

^a atmosphärische Bedingungen, $K = 11,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $c_{P,0} = 3 \cdot 10^{19} \text{ Partikel} \cdot \text{m}^{-3}$

Das Erzeugen eines Staub/Luft-Gemisches aus nanoskaligen Primärpartikeln bei Konzentrationen oberhalb der *UEG* in der Praxis und die Bestimmung der Explosionskenngrößen im Labor sind daher praktisch nicht möglich. Demzufolge kann das Explosionsverhalten und die Zündempfindlichkeit mit der derzeit verwendeten Prüfmethodik hinsichtlich der Agglomeration nicht unterschätzt werden. Selbst wenn es gelänge, solche Konzentrationen mit Primärpartikeln zu erzeugen, würden auch in der Praxis und in möglicherweise gefährdeten Anlagen nanoskalig produzierte Materialien in weniger als einer Sekunde zu größeren Objekten agglomerieren. Wenn die Partikelkonzentrationen verringert werden, um die Agglomerationsgeschwindigkeit zu verringern oder die Agglomeration gar zu vermeiden, liegen jedoch keine explosionsfähigen Gemische mehr vor. Darüber hinaus ist anzumerken, dass die Berechnungen durch getroffene Vereinfachungen das Agglomerationspotential unterschätzen. Es ist daher anzunehmen, dass in der Realität die Agglomeration noch schneller ablaufen wird. Das Entstehen einer explosionsfähigen Atmosphäre aus nanoskalig hergestellten Materialien ist deshalb immer mit der Agglomeration der Primärpartikel verbunden. In der Regel entstehen solche Staub/Luft-Gemische ebenfalls durch Aufwirbeln aus der Schüttung heraus. Die Konzentrationen sind darin so hoch, dass die Partikel in jedem Fall als Agglomerate vorliegen.

Dennoch bestanden nach diesen theoretischen Erkenntnissen Bedenken, ob mit den Prüfapparaturen der kritische Agglomeratdurchmesser zum Zündzeitpunkt erreicht werden kann. Unter kritischem Agglomeratdurchmesser wird der kleinstmögliche mittlere Durchmesser der Agglomerate bei entsprechend hoher Konzentration verstanden. Zu diesem Zweck wurden Versuche mit verschiedenen Stäuben mit Primärpartikeln unterhalb eines Mikrometers in der 20 L-Kugel durchgeführt. Deren Medianwert bzw. der mittlere Agglomeratdurchmesser wurde vor und nach dem Eindüsen in die Explosionskammer mittels Laserbeugungsanalyse untersucht. Der Vergleich der Partikelgrößenanalyse vor und nach dem Eindüsen eines Carbon Black Staubes ist in Abbildung 6-4 dargestellt. Vor dem Eindüsen (blaue Linie) beträgt der Medianwert der Agglomerate $2,3 \mu\text{m}$ und nach dem Eindüsen $1,9 \mu\text{m}$ (rote Linie).

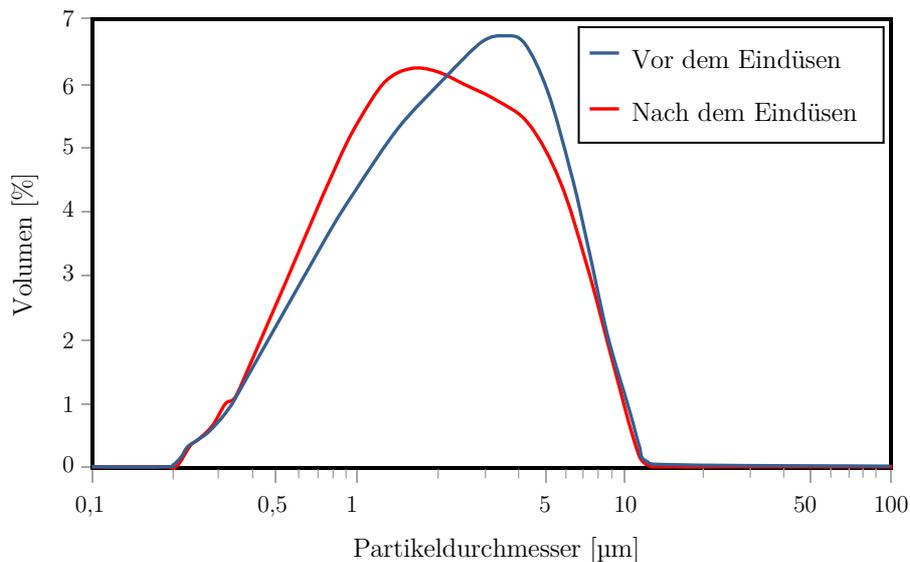


Abbildung 6-4: Partikelgrößenanalysen Carbon Black

Nach dem Eindüsen ist der Medianwert des Staubes demnach geringer. Beim Eindüsen des Staubes in die Explosionskammer wirken hohen Scherkräfte an der Düse. Diese sind groß genug, um auch stärkere Haftkräfte bis hin zu Festkörperbrücken aufzubrechen. Die Kräfte entstehen während des Dispersionsvorganges an der Düse durch den hohen Druckunterschied zwischen Staubvorratsbehälter und Explosionskammer. Die Agglomerate werden daher in wesentlich kleinere Agglomerate vereinzelt. Ähnliche Versuche zur Agglomeratstabilität bei an Düsen wirkenden Scherkräften wurden mit geringeren Druckunterschieden u. a. von Stahlmecke et al. (2009) durchgeführt und vergleichbare Ergebnisse erzielt. Trotzdem agglomerieren die Partikel oder zumindest wesentlich kleinere Agglomerate danach wieder in kürzester Zeit zu größeren Objekten. Die Agglomeration wird durch die hohe Turbulenzintensität in der Explosionskammer zusätzlich begünstigt.

Insgesamt wird der mittlere Agglomeratdurchmesser dennoch geringfügig verkleinert. Das liegt daran, dass teilweise entstandene Festkörperbrückenbindungen wieder aufgespalten werden. Durch wiederholtes, mehrmaliges Eindüsen (vgl. Abbildung 6-5) wird der Medianwert jedoch nicht weiter verringert.

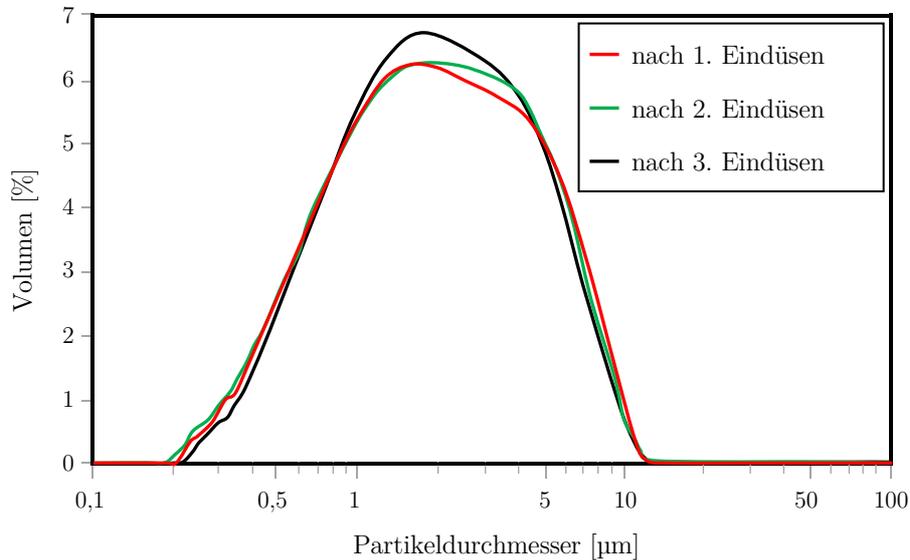


Abbildung 6-5: Partikelgrößenanalysen Carbon Black nach mehrmaligem Eindüsen

Auch Untersuchungen mit Siliciumdioxid (Primärpartikeldurchmesser 40 nm) bestätigen die Ergebnisse mit Carbon Black (siehe Abbildung 6-6). Vor dem Eindüsen beträgt der Medianwert der Agglomerate 13,5 µm und nach dem Eindüsen jeweils ungefähr 9,8 µm. Zwar führt das Eindüsen des Staubes zu einer Reduzierung des Medianwertes. Mehrmaliges Eindüsen hat jedoch ebenfalls keinen Einfluss auf den durchschnittlichen Agglomeratdurchmesser. Weiterhin ist zu beobachten, dass sich scheinbar auch größere Agglomerate oberhalb von 50 µm bilden können.

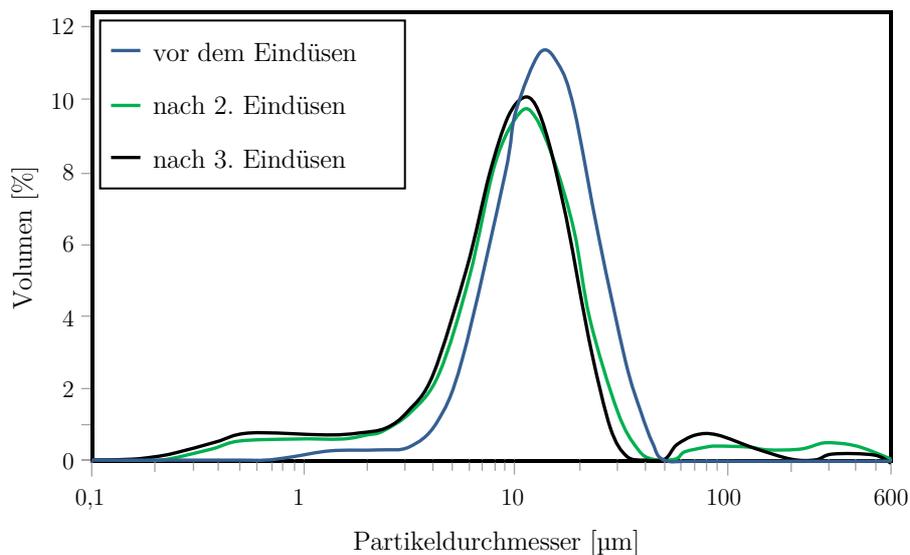


Abbildung 6-6: Partikelgrößenanalysen Siliciumdioxid

Dennoch führte das Eindüsen nicht bei allen untersuchten Stäuben zu einer Verkleinerung des gemessenen Medianwertes. Die Versuche mit Titandioxid lieferten vor und nach dem Eindüsen in die Explosionskammer mit jeweils ca. $0,5 \mu\text{m}$ nahezu identische Werte (Abbildung 6-7). Dies liegt daran, dass die Titandioxidpartikel zu groß sind, um generell bei diesen Konzentrationen zu agglomerieren. Die Messungen lieferten demnach den Medianwert der Primärpartikel. Folgerichtig führte daher das Eindüsen nicht zu einer Verringerung des mittleren Primärpartikeldurchmessers. Weiterhin zeigten die Versuche mit Titandioxid, dass zumindest bis zu einem Primärpartikeldurchmesser bis 500 nm nicht mit einer Agglomeration zu rechnen ist. Der kritische Partikeldurchmesser liegt daher darunter, ist jedoch von vielen Faktoren wie z.B. Dichte, Form, Oberflächenbeschaffenheit etc. des untersuchten Materials abhängig.

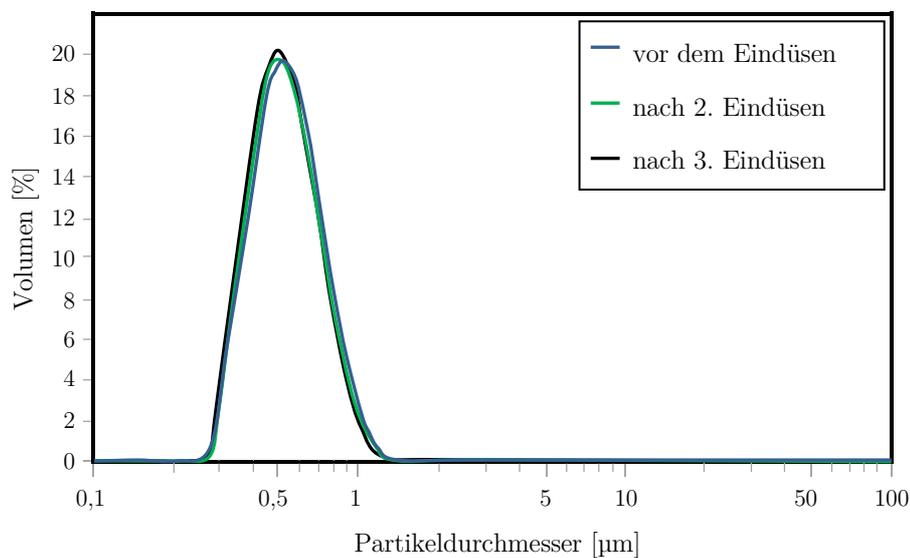


Abbildung 6-7: Partikelgrößenanalysen Titandioxid

In einem Staub/Luft-Gemisch kommt es durch Partikel-Partikel-Kollisionen zu Agglomerationsprozessen. Dafür müssen die Partikel jedoch ausreichend klein sein. Bei Konzentrationen, die für den Staubexplosionsschutz relevant sind, findet die Agglomeration von nanoskalig hergestellten Materialien innerhalb kurzer Zeit statt. Dies ist darin begründet, dass sehr kleine Teilchen aufgrund der Bindungskräfte nach einer Kollision zusammenhaften bleiben. Dieser Prozess ist kontinuierlich und führt mit der Zeit zu einer Zunahme des mittleren Agglomeratdurchmessers. Das bedeutet, dass die Materialien in der Praxis bei Konzentrationen im Bereich der *UEG* oder darüber bereits ebenfalls sehr schnell agglomerieren. Dadurch kann insbesondere in Schüttungen oder bei Staubkonzentrationen oberhalb der unteren Explosionsgrenze die nahezu plötzliche Bildung von Agglomeraten nicht wirksam verhindert werden. Somit wird das Brand- und Explosionsverhalten von nanoskalig hergestellten Materialien hinsichtlich der Agglomeration nicht unterschätzt. Der kritischste zu berücksichtigende Fall² wäre, wenn die Agglomerate beispielsweise durch starke Scherkräfte wieder vereinzelt werden.

² Darunter werden die Bedingungen (Staubkonzentration, Grad der Turbulenz etc.) verstanden, die zu den höchsten Explosionskenngrößen (p_{max} , K_{St} etc.) führen.

Untersuchungen hierzu erfolgten u. a. auch von Stahlmecke et al. (2009) und Yamamoto und Suganuma (1984). Diesem Fall wird bei der Kenngrößenbestimmung von aufgewirbelten Stäuben im Labor Rechnung getragen, wie anhand eigener Untersuchungen gezeigt werden konnte.

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

- Agglomeration nicht vermeidbar, aber Agglomerate besitzen höhere spezifische Oberfläche als mikroskalige Primärpartikel mit vergleichbarem Durchmesser
- Keine Unterschätzung mit derzeitiger Prüfmethode durch sofortige 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 nehmen maximaler Explosionsdruck, maximaler zeitlicher Druckanstieg und Zündempfindlichkeit mit abnehmendem mittlerem Partikeldurchmesser zu. Grund hierfür ist, dass mit abnehmendem Partikeldurchmesser die für die Verbrennungsreaktion zur Verfügung stehende Oberfläche zunimmt. Durch die Agglomeratbildung bei nanoskaligen Stäuben, insbesondere bei den Nanostäuben entsprechend der gängigen Definition, lässt sich dieser Prozess jedoch nicht ohne Weiteres übertragen. Zwar haben Agglomerate von feineren Partikeln eine größere Oberfläche als einzelne Primärpartikel mit vergleichbarem Durchmesser, allerdings ist dies im Wesentlichen der inneren Oberflächen geschuldet. Diese innere Oberfläche wird sicherlich einen Einfluss auf das Zünd- und Brandverhalten haben. Inwieweit diese wegen des wesentlich schnelleren Ablaufes einen Einfluss auf das Explosionsverhalten hat, ist bislang nicht hinreichend geklärt.

6.3 Einfluss der Passivierung

Aus Untersuchungen und der langjährigen Erfahrung beim Umgang mit brennbaren, mikroskaligen Stäuben gilt als allgemein bekannt, dass insbesondere metallische Stäube bei Kontakt mit Luft an den Partikeloberflächen mit Sauerstoff reagieren. Die zumindest partielle Oxidation hat zur Folge, dass sich das Brand- und Explosionsverhalten der Stäube verändert. Sowohl die Auswirkungen der Explosion und die 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. Hinzu kommt,

dass die spezifische Oberfläche eines Staubes mit abnehmendem Primärpartikeldurchmesser 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.

Eigene Untersuchungen und die Literaturrecherche haben gezeigt, dass Agglomerate von nanoskaligen Primärpartikeln im Allgemeinen zwar eine wesentlich größere Oberfläche besitzen, als Stäube aus Einzelpartikeln vergleichbar mit dem Agglomeratdurchmesser. Insgesamt ist die spezifische Oberfläche aber wesentlich geringer, als die theoretisch mögliche Oberfläche (bedingt durch Agglomeration). Diese vergrößerte Oberfläche könnte vermutlich dennoch zu einer wesentlich schnelleren Passivierung führen, als es von Mikrostäuben her bekannt ist. Zumindest hat eine oxidierte Oberfläche bei Stäuben mit größerer Oberfläche zur Folge, dass der Anteil an nicht oxidiertem Material bei gleicher Einwaage geringer ist.

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. 2010 a). Insbesondere metallische Nanostäube könnten somit nach derzeitig genormter Prüfmethodik voraussichtlich nicht, oder nur schwer und bei erhöhtem Verschleiß der Prüfapparaturen untersucht werden.

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 wie aus Sicht des Gesundheitsschutzes ein Glovebox-System notwendig, welches unter Inertbedingungen betrieben werden kann. Deshalb wurde beschlossen, zunächst ein solches Glovebox-System zu entwickeln und aufzubauen. Auf diese Weise können nicht nur sicherheitstechnische Kenngrößen von Stäuben aus Sicht des Gesundheitsschutzes sicher bestimmt, sondern darüber hinaus auch der Einfluss der Passivierung genauer untersucht werden.

7 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 schlussendlich favorisierten Konzeptes ist in Abbildung 7-1 dargestellt. Mit diesem entwickelten System fanden daraufhin umfangreiche Validierungsversuche statt. Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde das Glovebox-System 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) im Bedarfsfall darin betrieben werden können. Im folgenden Kapitel werden der modifizierte Aufbau mit Verwendung der 20 L-Kugel und die veränderten Prüfmethoden erläutert. Darüber hinaus werden die Ergebnisse der Validierung sowie erste Untersuchungsergebnisse mit Nanostäuben vorgestellt.



1 Glovebox Probenvorbereitung

2 Glovebox Versuchsapparatur

Abbildung 7-1: Konzeption des Glovebox-Systems für die Prüfapparaturen

7.1 20 L-Kugel - Standardprüfverfahren

Gemäß der Normenreihe DIN EN 14034 wird die 20 L-Kugel (Abbildung 7-2) 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 Absolutdruck evakuiert werden, damit zum Zündzeitpunkt Umgebungsdruck herrscht. Das Staub/Luft-Gemisch wird 60 ms nach Eindüsen in die Explosionskammer mit zwei chemischen Zündern mit einer Gesamtenergie von 10 kJ entzündet.

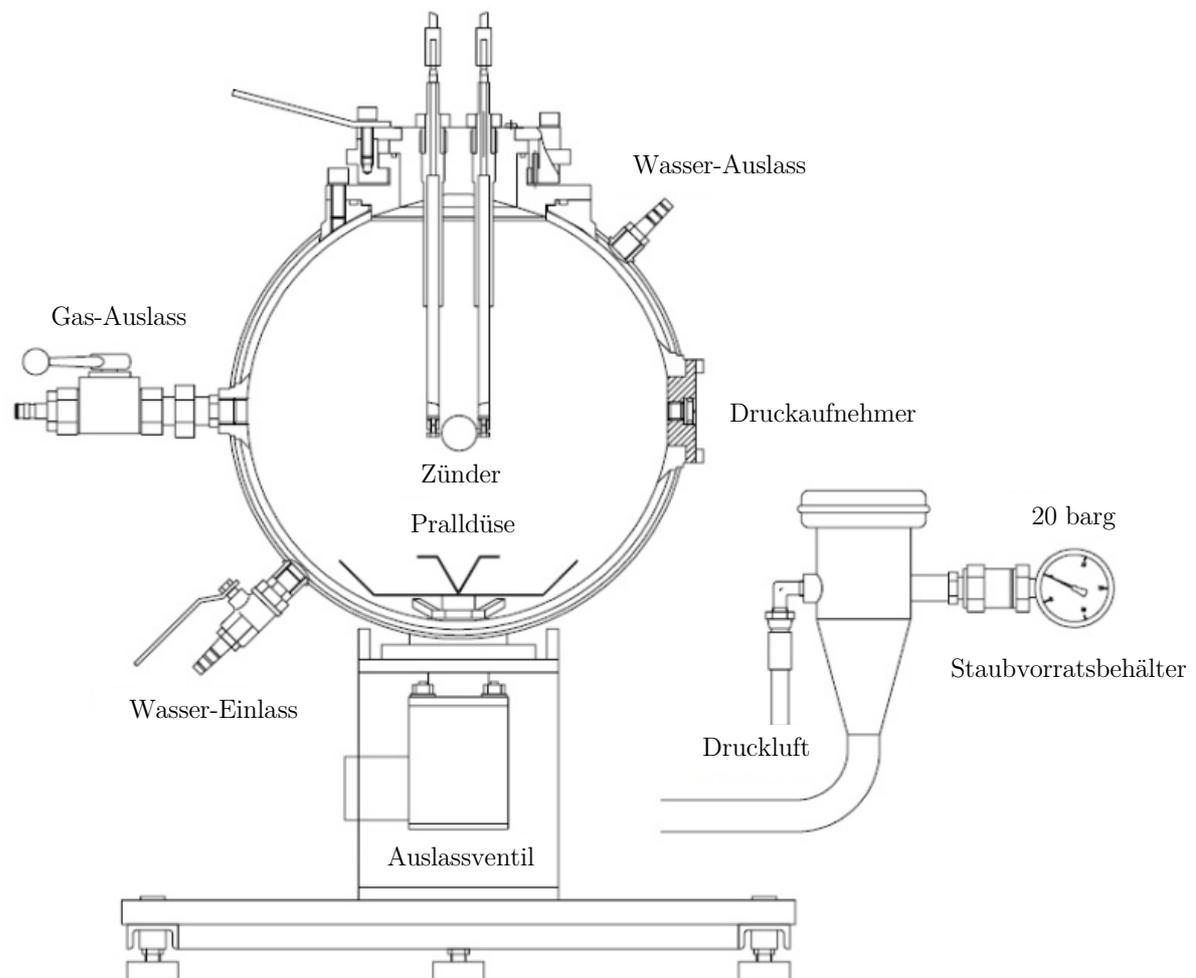


Abbildung 7-2: Schematische Darstellung der 20 L-Kugel (Cesana und Siwek 2011)

7.2 Prinzipieller Aufbau des Glovebox-Systems

Mithilfe der Gloveboxen sollen Gesundheitsgefahren minimiert und der Einfluss der Passivierung mit Luftsauerstoff auf sicherheitstechnische Kenngrößen insbesondere nanoskalig hergestellter Materialien 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. Auf diese Weise kann es nahezu vollständig unter Inertbedingungen betrieben werden. 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 Explosionsauswirkungen metallischer Nanopartikel unterschätzen. Darüber hinaus soll die Einschätzung erfolgen, ob durch Passivierung nach der Probeentnahme aus einem gefährdeten Bereich bis zur Prüfung der Probe im Labor mit der derzeitigen Prüfmethodik das tatsächliche Gefahrenpotential unterschätzt werden könnte.

Es ist möglich, dass sich insbesondere metallische Nanopartikel bei der Bestimmung der Explosionskenngrößen nach dem Normverfahren vorzeitig entzünden. Dies wurde von Wu et al. (2010) 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 zündempfindlicher oder gar pyrophor reagierender Stäube zu verhindern, wurden die Gloveboxen durch zusätzliche Anbauten erweitert. Auf diese Weise wurden verschiedene Methoden entwickelt, derartig zündempfindlich reagierende Stäube zu untersuchen. Auf die angepassten Methoden wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

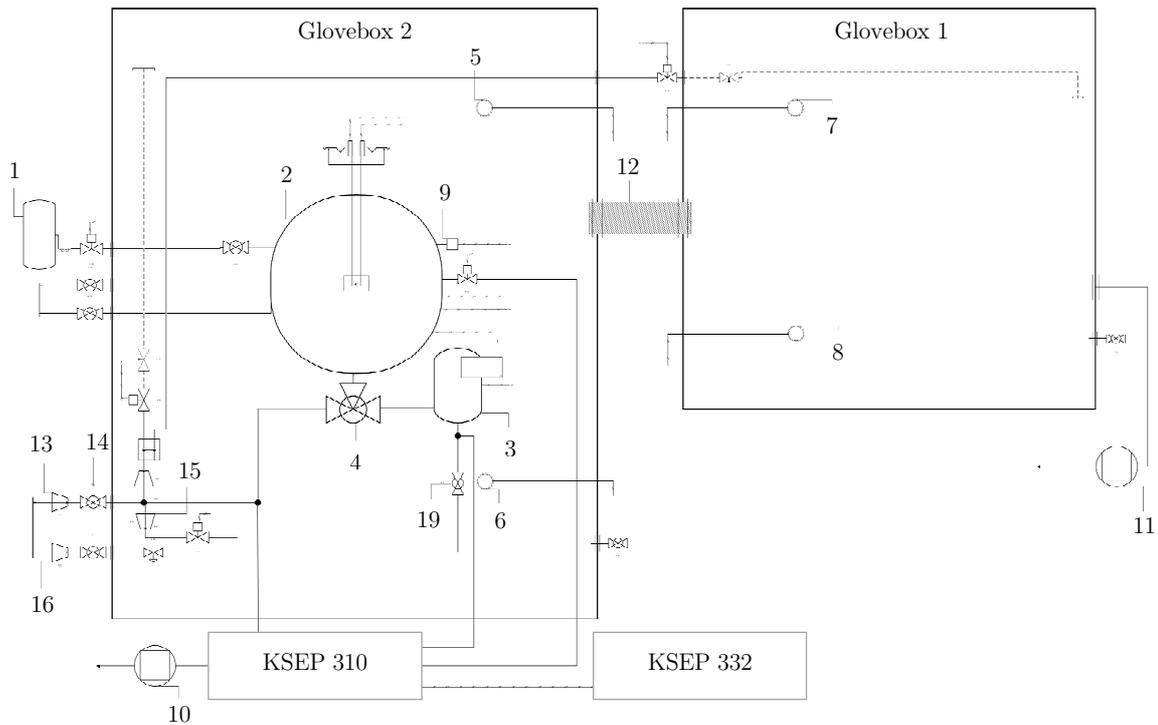
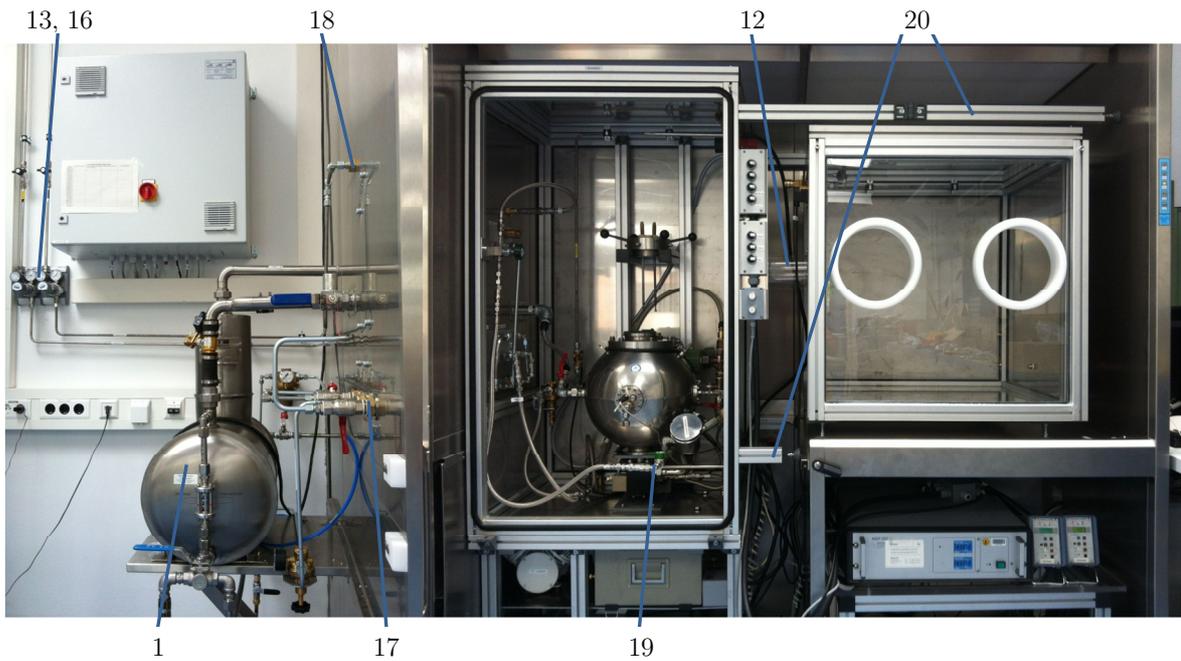
Durch Nutzung des Glovebox-Systems kann der Einfluss der Oxidation während der Probenvorbereitung und vor dem Versuch auf ein Minimum reduziert werden. Dadurch sind theoretisch Untersuchungen von annähernd unpassivierten Nanopartikeln möglich. In jedem Fall wird eine Veränderung der Probeneigenschaften infolge falscher Handhabung im Prüflabor vermieden. Außerdem wird die Gefährdung der Prüfer durch ungewollte Partikelfreisetzung minimiert. Das verwendete Glovebox-System ist zweigeteilt. Einerseits wird dadurch eine räumliche Trennung der chemischen Zünder vom Probenmaterial sichergestellt. Dies ist notwendig, da eine große Anzahl an Zündern für die Versuchsreihen vor Beginn in die Glovebox platziert werden müssen. Ein Öffnen der Gloveboxen nach jedem Versuch wäre wegen des hohen Inertgasverbrauches und Zeitaufwandes nicht zweckmäßig. Des Weiteren kann durch diese Aufteilung die Gefahr einer Exposition des gesamten Probenmaterials gegenüber dem Sauerstoff minimiert werden, sollten während einer Versuchsdurchführung unvorhergesehene Freisetzungen oder Leckagen entstehen. Deshalb wird die abgewogene Prüfprobe erst vor jedem Einzelversuch in die Versuchs-Glovebox überführt. Die Zweiteilung erfordert jedoch ein ständiges Wechseln zwischen den Glovebox-Handschuhen beider Boxen. Der Wechsel zwischen den beiden Handschuhpaaren und die generelle Handhabung aller Gegenstände innerhalb der Gloveboxen mit den Handschuhen erschweren die Versuchsdurchführung grundsätzlich. Zudem erfordert jede Bestimmung der Explosionskenngrößen eines brennbaren Staubes eine präzise Vorbereitung. Insgesamt ist mit

der Prüfung in den Gloveboxen ein hoher zusätzlicher Zeitaufwand verbunden. Die Vor- und Nachteile sind in Tabelle 7-1 aufgelistet.

Tabelle 7-1: Vor- und Nachteile des verwendeten Glovebox- Systems

Vorteile	Nachteile
Handhabung der Proben unter Inertgas annähernd bis zum Zündzeitpunkt	Umständliches Arbeiten durch Verwendung der Handschuhe
Beide Teile des Glovebox- Systems können autark unter Inertgas betrieben werden	Vielzahl komplexer Handgriffe → Es sind idealerweise zwei Personen für die Prüfung erforderlich
Glovebox- System minimiert die Gefährdung durch Partikelfreisetzung	Präzise Vorbereitung notwendig
Räumliche Trennung durch zweigeteilte Apparatur	Hoher Inertgasverbrauch
Untersuchungen annähernd unpassivierter Nanopartikel möglich	Erhöhter Zeitaufwand für Versuche

Um ein prinzipielles Verständnis des grundlegenden Aufbaus zu bekommen, ist das verwendete Glovebox- System in Abbildung 7-3 dargestellt. Auf dem oberen Foto ist der unverschlossene Rohbau zu erkennen. Darunter ist die schematische Darstellung des entwickelten Versuchsaufbaus (Romahn 2012 und Krietsch et al. 2013 a) abgebildet.



- | | |
|-------------------------------------|---|
| 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 Arretieren der Glovebox |

Abbildung 7-3: Glovebox-System (unverschlossen) im Laborabzug und schematische Darstellung des modifizierten Versuchsaufbaus

Die Gloveboxen wurden aus einem flexiblen Profil-System der Firma Minitec gefertigt. Dieses System wurde aufgrund seiner Modularität und Flexibilität ausgewählt. Die Rahmen sind aus Aluminiumprofilen mit dem Abmaßen 45 mm × 45 mm gefertigt. Bodenplatten, Seiten- und Rückwände bestehen aus zwei Millimeter starken Edelstahlplatten. Für die Fronten beider Gloveboxen wurde jeweils eine Acrylglasplatte in den Profilrahmen eingesetzt. Die Abdichtung gegen die Umgebungsatmosphäre ist durch flexible Steck- beziehungsweise Abdeckdichtungsprofile gewährleistet. Weitere notwendige Bohrungen, Spalten und ungewollte Öffnungen sowie alle innenliegenden Dichtungsprofile wurden mit Silikon-Acetat verschlossen. Die Abmessungen der Glovebox zur Durchführung der Versuche betragen 790 mm × 1822 mm × 630 mm (Breite × Höhe × Tiefe). Die Glovebox, in der die Probenvorbereitung und das Wiegen etc. durchgeführt werden, besitzt mit 790 mm × 800 mm × 800 mm (Breite × Höhe × Tiefe) kleinere Abmessungen. Nach dem Aufbau der Boxen inklusive des Rahmens, 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 Teilkapiteln näher erläutert.

7.3 System zur Inertisierung der Gloveboxen

Zur Inertisierung des Glovebox-Systems wurde Stickstoff verwendet. Stickstoff wurde deshalb gewählt, weil die 20 L-Kugel in einer inertisierten Glovebox jeweils 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 Versuchsdurchführung mit einem Druck von $p = 21$ bar den Gloveboxen zuführen, entstünde sehr schnell ein derart großer Überdruck, dass durch ungewollte Druckentlastung Schäden am System nicht auszuschließen wären. Zwar befindet sich an der Seite der Vorbereitungsbox ein Kugelhahn zur Druckentlastung, welcher für die erste Inertisierung der Boxen nach dem Verschließen genutzt wird. Um ungewollte Partikelemissionen und einen zu hohen Stickstoffverbrauch während der Prüfung zu vermeiden, sollte dieser jedoch geschlossen bleiben. Der Eingangsdruck muss daher gemindert werden. Zu diesem Zweck wurde ein Druckminderer 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 (Abbildung 7-11) exakt dosiert werden. Beim Einschalten des Staubsaugers (zur Reinigung der Explosionskammer) wird dieser mit einem speziellen Deckelaufsatz für die 20 L-Kugel betrieben. Dadurch wird während der Reinigung der Explosionskammer kein Stickstoff aus der Glovebox entzogen und der Stickstoffverbrauch möglichst gering gehalten. Um den Sauerstoffgehalt im Glovebox-System zu überwachen und eine nahezu vollständige Inertgasatmosphäre sicherzustellen, werden je Glovebox zwei Sauerstoffsensoren 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. Eine Ansicht des vollständigen Systems mit geschlossenen Boxen im betriebsbereiten Zustand ist in Abbildung 7-4 gegeben.

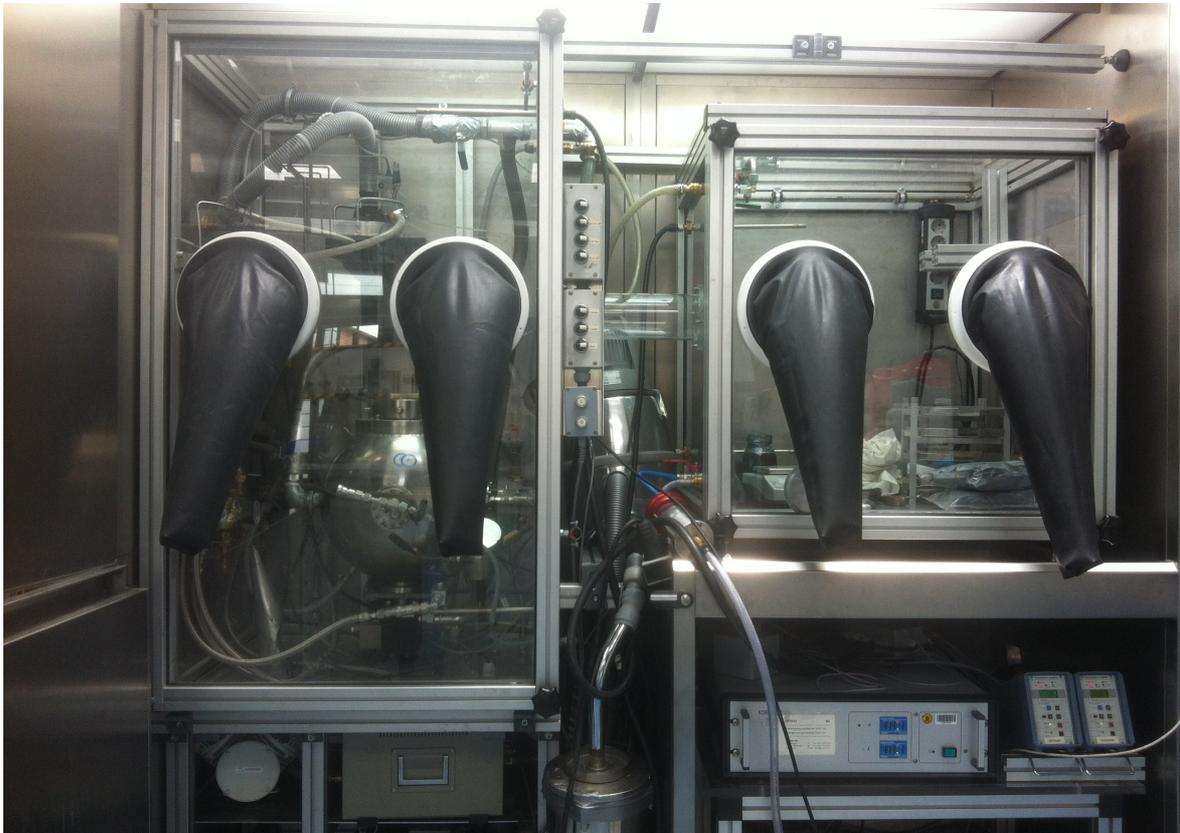


Abbildung 7-4: Geschlossenes Glovebox-System (inertisiert)

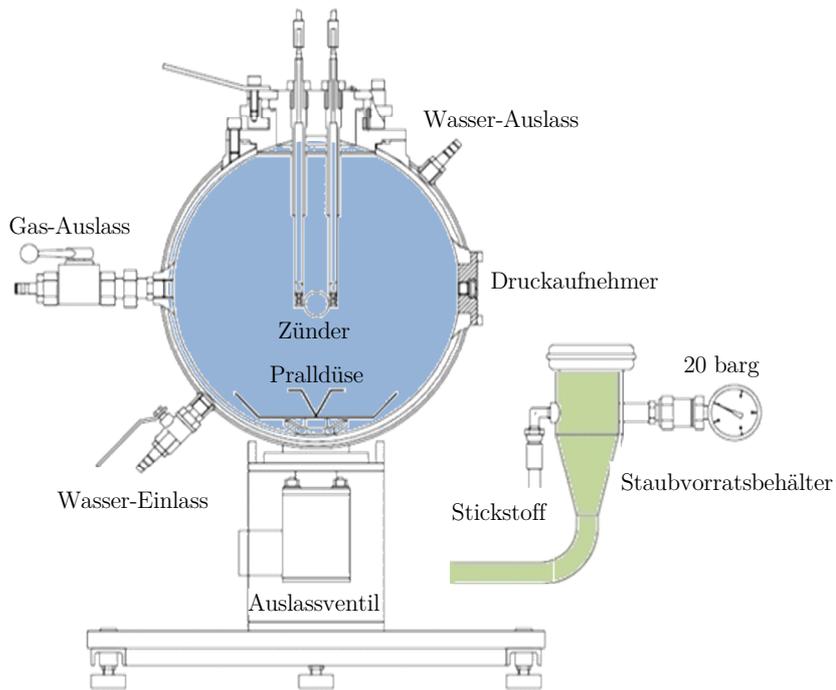
7.4 Weiterentwicklung der Prüfverfahren zur Untersuchung von Stäuben

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. Auf diese Weise ist die Untersuchung nahezu unpassivierter Stäube und des Einflusses kurzzeitiger Oxidation auf das Explosionsverhalten möglich. 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 kann Abbildung 7-5 entnommen werden. Das sogenannte Inertisierungsverfahren (obere Darstellung in Abb. 7-5) 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 zusätzlich angebrachten Anschluss am Frontflansch der Apparatur. Der Frontflansch wird üblicherweise zur Anbringung eines optionalen Sichtfensters genutzt. Zur Versuchsdurchführung wird ein Prüfgas mit einer Stoffzusammensetzung von 53,5 Vol.-% Sauerstoff und 46,5 Vol.-% Stickstoff genutzt. Die erhöhte Sauerstoffkonzentration in der Explosionskammer der 20 L-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 bzw. in der Explosionskammer.

Inertisierungsverfahren



■ erhöhter Anteil Sauerstoff

■ 100% Stickstoff

modifiziertes Verfahren mit Verteilerschale

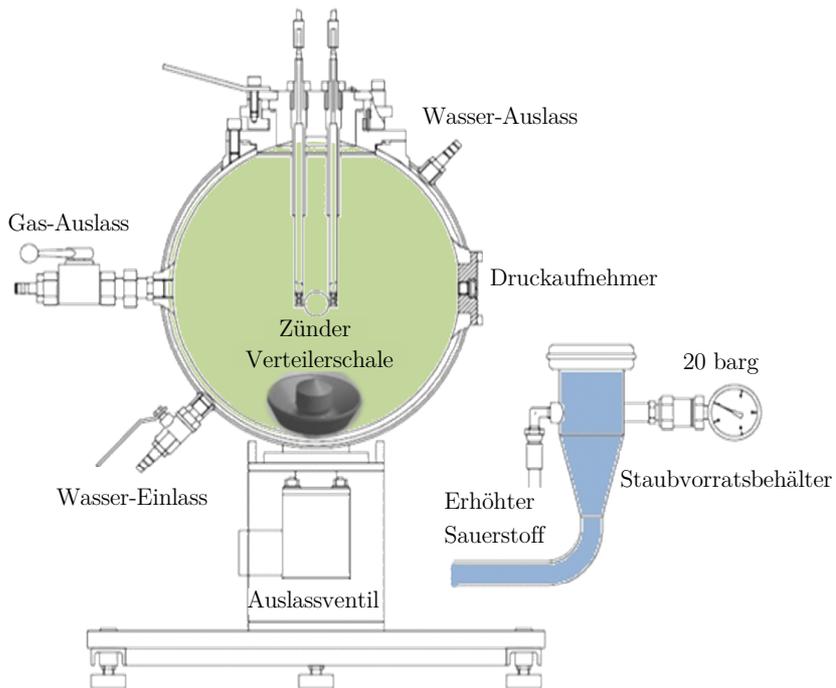


Abbildung 7-5: Vereinfachte Darstellung der entwickelten Prüfverfahren für die 20 L-Kugel

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 7-5) bezeichnet. Sie ist durch folgende Merkmale charakterisiert:

- Verteilerschale (Abbildung 7-6)
- 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 direkt 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. Deshalb wurde die für die Vorlage in die Explosionskammer speziell entwickelte Verteilerschale verwendet.

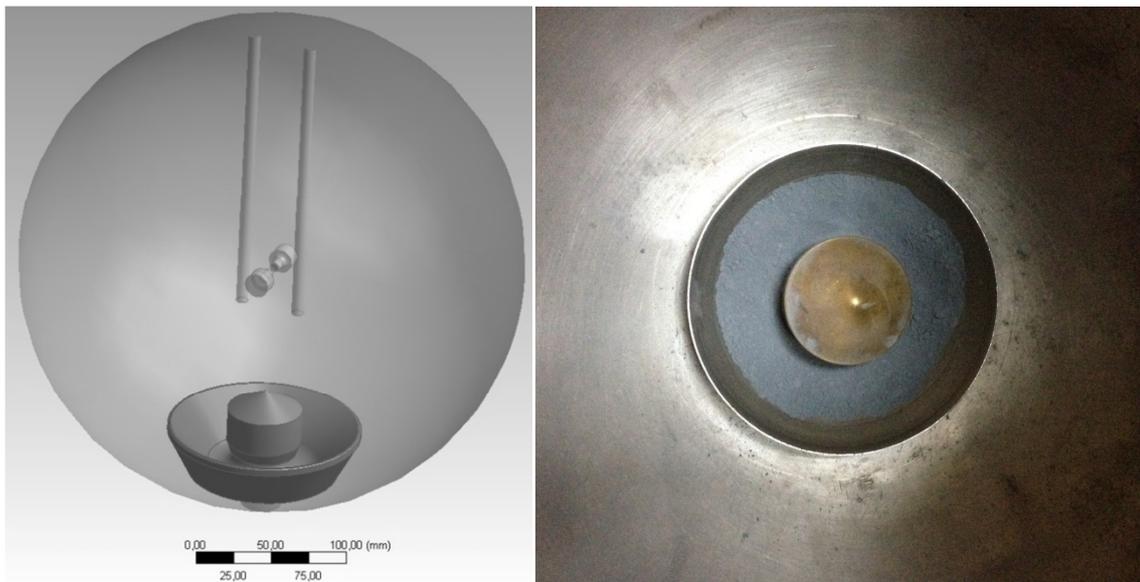


Abbildung 7-6: Sogenannte Verteilerschale innerhalb der Explosionskammer der 20 L-Kugel

Auf diese Weise kann die in die Explosionskammer vorgelegte Staubprobe wesentlich homogener dispergiert werden, als wenn in diesem speziellen Fall die Pralldüse verwendet werden würde. Bei Vorlage der Staubprobe in der Explosionskammer und Verwendung der Pralldüse hat sich gezeigt, dass ein großer Teil der Probe oftmals am Boden der Explosionskammer haften bleibt und nicht dispergiert wird. Darüber hinaus kann die Probe ebenfalls nahezu bis zum Zündzeitpunkt (ungefähr 60 ms) unter Inertbedingungen gehalten werden. Erst nach Öffnen des Auslassventiles kommt die Probe mit dem Prüfgas mit erhöhtem Sauerstoffgehalt aus dem Staubvorratsbehälter in Kontakt.

Da das Probenmaterial bereits in die Explosionskammer vorgelegt wird, können zudem potentielle Rückzündungen in den Vorratsbehälter hinein verhindert werden. Dadurch kann der Materialverschleiß am Auslassventil und im Vorratsbehälter minimiert werden.

Das Verfahren mit der Verteilerschale erfordert jedoch zunächst das Entfernen des Flansches mit Bajonettverschluss. Der Flansch nimmt den Deckel der 20 L-Kugel auf und arretiert ihn. Ohne das Entfernen des Flansches könnte die Verteilerschale nicht aus der Explosionskammer entnommen und gleichmäßig mit der Staubprobe befüllt werden. Danach muss die Verteilerschale mit Staub erneut eingesetzt und der Flansch mit Bajonettverschluss wieder auf der Oberseite der Explosionskammer befestigt werden. Diese notwendigen Arbeitsschritte benötigen zusätzliche Zeit und bedeuten einen erhöhten Arbeitsaufwand für jeden einzelnen Versuch.

Nach dem Verschließen der 20 L-Kugel wird im Staubvorratsbehälter entweder durch entsprechend vorgemischtes Prüfgas oder mithilfe des Partialdruckverfahrens manuell die notwendige Menge Sauerstoff zugeführt (siehe folgendes Kapitel), sodass zum Zündzeitpunkt atmosphärische Bedingungen in der Explosionskammer vorherrschen.

7.4.1 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. Nur auf diese Weise bleiben durch die vorherige Inertisierung mit Stickstoff zum Zündzeitpunkt in der Explosionskammer atmosphärische Bedingungen gewährleistet. Daher war es vor den Validierungsuntersuchungen zunächst notwendig, das jeweils genutzte Gasgemisch korrekt einzustellen. Das Gasgemisch richtet sich nach dem genutzten Verfahren. Vor jeder neuen Versuchsreihe sollte bei manuellem Mischen des Prüf gases im jeweiligen Behälter daher 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 Explosionskammer der 20 L-Kugel vorherrschen (siehe Tabelle 7-2). Eine genaue Messung des Sauerstoffgehaltes bei Untersuchungen brennbarer Stäube ist nur bei dem ersten Versuch zu empfehlen. Alle weiteren Versuche sollten aufgrund von Staubrückständen im Hinblick auf die Verschmutzung des Servomex über die Druckanzeige gesteuert werden. Eine intensive Reinigung nach jedem Versuch wäre mit zu hohem Aufwand verbunden.

Tabelle 7-2: 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

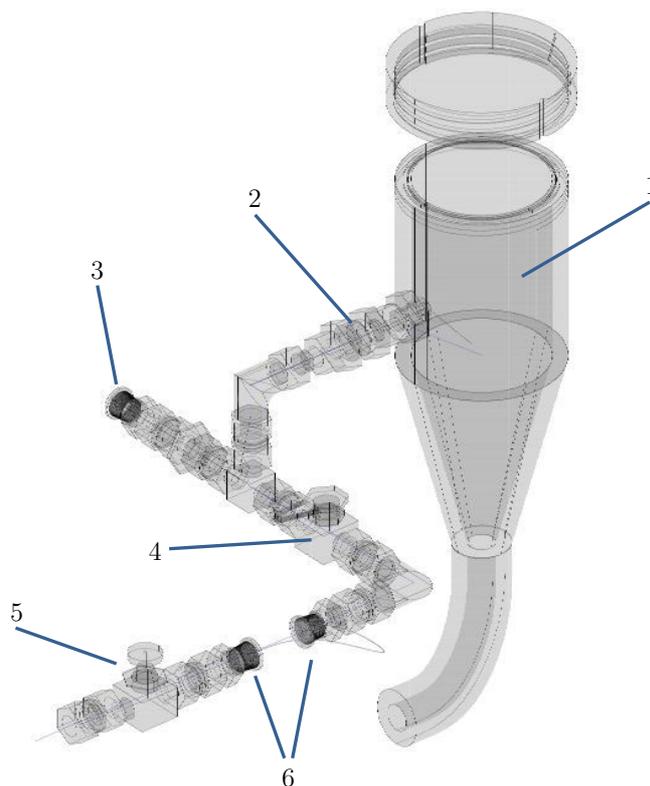
Bei Nutzung des modifizierten Verfahrens mit Verteilerschale muss im Staubvorratsbehälter nach dem Partialdruckverfahren der richtige Sauerstoffgehalt eingestellt werden. Das Messen des Sauerstoffgehaltes im Staubvorratsbehälter nach dem Befüllen mit Sauerstoff ist aufgrund des hohen Druckes nicht möglich. Daher kann erst nach dem Eindüsen des Prüfgasgemisches indirekt über den Sauerstoffgehalt in der Explosionskammer der exakte Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) bestimmt werden. Damit ist derjenige Druck gemeint, bis zu dem der Vorratsbehälter mit Sauerstoff befüllt werden muss, um die benötigte Sauerstoffkonzentration in der Explosionskammer zu erreichen. In Tabelle 7-3 sind die einzustellenden Werte dargestellt.

Tabelle 7-3: 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 Sauerstoffgehaltes nach dem Eindüsen von ca. 0,2 % reproduzierbar. Innerhalb dieser Toleranz ist kein Einfluss auf die ermittelten Kenngrößen zu erkennen. Die versuchsbedingte Streuung der ermittelten Werte ergibt sich vielmehr durch die grundsätzlich unterschiedlichen Turbulenzbedingungen und inhomogenen Staubverteilungen etc. zum jeweiligen Zündzeitpunkt. Die in Tabelle 7-2 und Tabelle 7-3 fett markierten Werte wurden für die Versuche verwendet.

In Abbildung 7-7 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 7-7: Schematische Darstellung des Systems zur Versorgung des Staubvorratsbehälters mit Prüfgas (Romahn 2012)

Der Druck wird über einen fest installierten Leitungsdruckminderer gemindert. Die Zufuhr wird manuell über ein Membranventil reguliert. Der Staubvorratsbehälter hat 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 Mess- und Steuereinheit der 20 L-Kugel (KSEP 332) analog zur Druckluftzufuhr im Normprüfverfahren gesteuert. Die Einheit KSEP 332 misst mit piezoelektrischen Druckaufnehmern den Druckverlauf als Funktion der Zeit, steuert die Ventile und das Zündungssystem der 20 L-Apparatur.

7.4.2 Beschreibung der weiter entwickelten Versuchsabläufe

Neben der Entwicklung, dem Aufbau und der Inbetriebnahme des Glovebox-Systems und seiner einzelnen Komponenten sind für die weiterentwickelten Prüfverfahren zusätzliche Arbeitsschritte und damit verbunden die Weiterentwicklung der Versuchsabläufe notwendig. Im Folgenden werden beide veränderten Prüfabläufe anhand von Abbildung 7-8 kurz dargestellt und im Anschluss daran schrittweise genauer beschrieben.

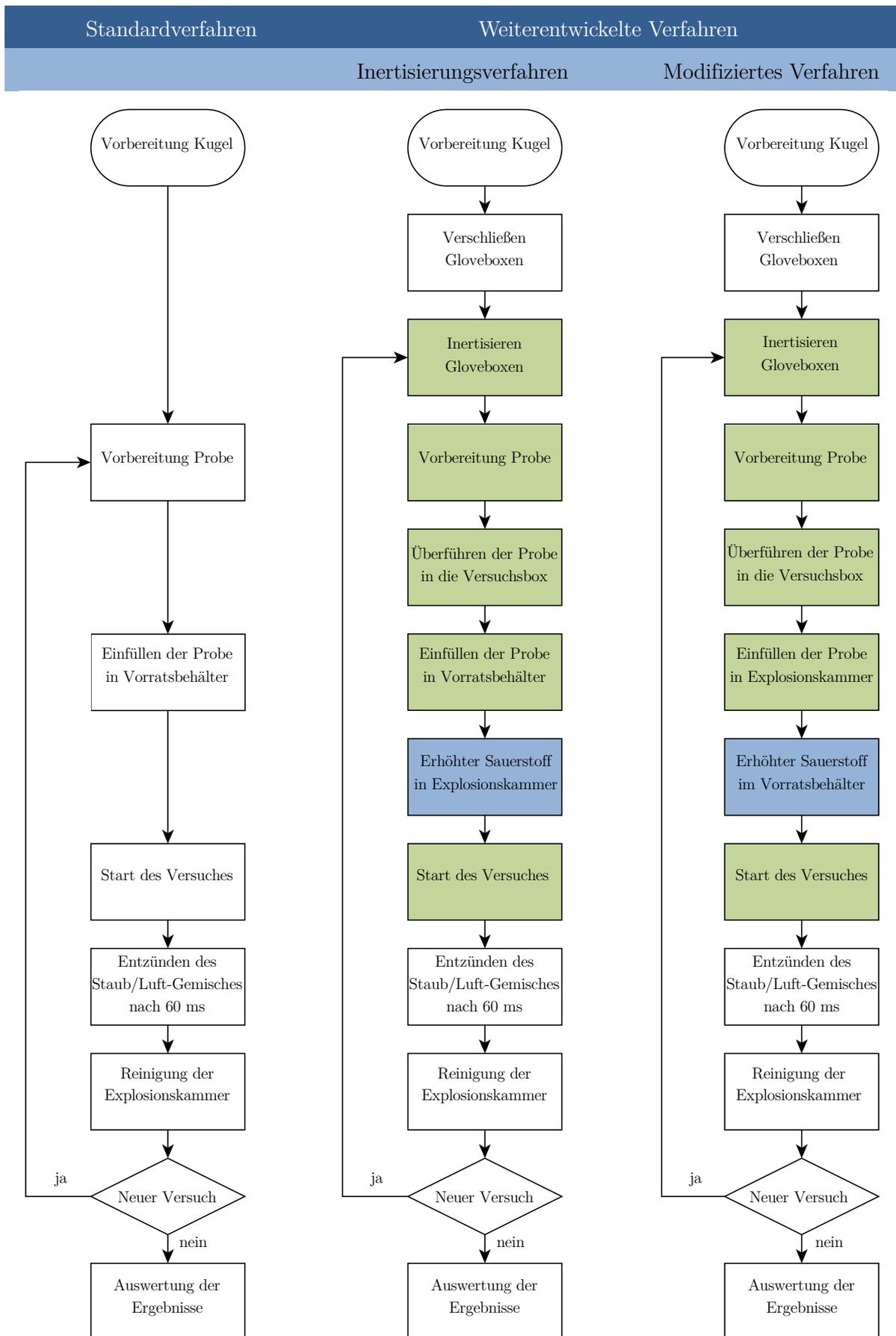


Abbildung 7-8: Vergleich der prinzipiellen Arbeitsschritte in Abhängigkeit des Verfahrens

Abbildung 7-8 verdeutlicht, dass die Stäube mithilfe der weiterentwickelten Verfahren bis zum Start des Versuches unter Inertatmosphäre gehandhabt werden können (Arbeitsschritte unter Inertbedingungen grün dargestellt). Darüber hinaus wird mit diesen Verfahren durch die Verwendung der Gloveboxen ein erhöhter Gesundheitsschutz gewährleistet. Das führt dazu, dass nicht nur während der Durchführung des Versuches infolge der Glovebox-Aufbauten sondern auch bei der Vorbereitung der Prüfapparatur zusätzliche Arbeitsschritte notwendig sind. Diese sind für beide veränderten Verfahren während der Inbetriebnahme zunächst identisch. Zu Beginn muss die ausreichende Versorgung mit den entsprechenden Prüfmedien sichergestellt werden:

Schritt 1: Stickstoffzufuhr gewährleisten

- Ventil des Stickstoff-Flaschenbündels öffnen
- korrekte Einstellung des Druckminderers überprüfen
- Anschließen der Zufuhrleitung innerhalb des Glovebox-Systems
- Absperrarmaturen und Kugelhahn der Stickstoffleitung öffnen (Abbildung 7-9 und Abbildung 7-10)



Abbildung 7-9: Leitungsdruckminderer und Absperrorgane für Stickstoff und Sauerstoff



Abbildung 7-10: Kugelhahn 2

Schritt 2: Sauerstoffzufuhr gewährleisten

- Ventil an der jeweils verwendeten Sauerstoffversorgung öffnen
- Einstellungen am Druckminderer überprüfen
- Anschließen der Zufuhrleitung innerhalb des Glovebox-Systems
- Absperrarmaturen in der Sauerstoffleitung öffnen

Daraufhin wird die korrekte Funktionsweise des Systems in Verbindung mit der Steuersoftware KSEP 7.0 überprüft. Zu diesem Zweck wird ein Testversuch ohne Staub und Zünder sowie die Kontrolle der Absaugung und aller Anschlüsse durchgeführt. Danach erfolgt das Einschalten der Sauerstoffanalysatoren. Da diese eine gewisse Warmlaufphase benötigen, können währenddessen alle benötigten Prüfmaterialien und Hilfsmittel (z. B. benötigtes Werkzeug, Probenschaufeln, Spatellöffel etc.) in den Gloveboxen platziert werden.

Schritt 3: Testversuch ohne Zünder und Staub über Software KSEP 7.0

Schritt 4: Kontrolle der Absaugung und aller Anschlüsse

Schritt 5: Sauerstoffanalysatoren einschalten (betriebsbereit nach ca. 5 min Vorwärmung)

Schritt 6: Evtl. benötigte Materialien in die Vorbereitungsbox stellen

Nachdem die vorbereitenden Maßnahmen abgeschlossen sind, erfolgt die Inertisierung des Glovebox-Systems.

Schritt 7: Gloveboxen verschließen

Schritt 8: Inertgas zuführen

- Einstellung am Druckminderer kontrollieren
- Magnetventile für die Zufuhr an der Steuerleiste einschalten
- Nadelventile zur Dosierung bedienen (Abbildung 7-11)
- Erstmalige Inertisierung durch „Spülen“ des Staubvorratsbehälters beschleunigen



Abbildung 7-11: Ventile für die Inertisierung der Gloveboxen

Die Inertisierung der Gloveboxen erfolgt innerhalb weniger Minuten. Das Einströmen des Inertgases in beide Boxen wird dabei einerseits durch die perforierten Edelstahlrohre sichergestellt. Diese werden jedoch primär dazu verwendet, während der Versuchsdurchführung kontinuierlich Stickstoff nachzuführen. Auf diese Weise wird das System permanent den Anforderungen entsprechend inert gehalten. Darüber hinaus wird zur ersten Inertisierung der geöffnete Staubvorratsbehälter mit Stickstoff „gespült“. Dadurch wird die vollständige Inertisierung des Systems wesentlich schneller erreicht. Um den entstehenden Überdruck zu entlasten, wird ein Kugelhahn geöffnet, welcher sich an der Seite der Vorbereitungsbox befindet. Der Verlauf der Sauerstoffkonzentration und die damit verbundene Zeit bis zur vollständigen Inertisierung beider Gloveboxen ist in Abbildung 7-12 illustriert. Da der Hauptteil des Stickstoffes über den geöffneten Staubvorratsbehälter in das System einströmt, sinkt die Sauerstoffkonzentration in der Versuchs-Glovebox (Sauerstoffsensoren 1 und 2) zunächst etwas schneller.

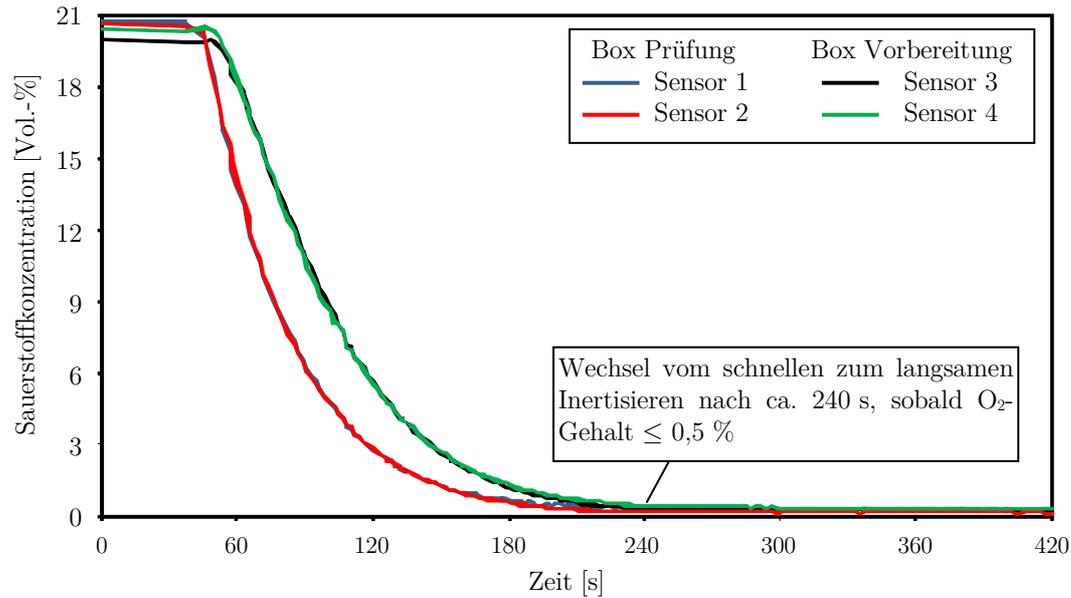


Abbildung 7-12: Konzentrationsverlauf (Sauerstoff) während der Inertisierung

Ab Versuchsbeginn (Schritt 9) muss zwischen dem Inertisierungsverfahren und dem modifizierten Verfahren mit Verteilerschale unterschieden werden.

Weitere Vorgehensweise für Inertisierungsverfahren:

Schritt 9 a: Versuchsbeginn

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

Schritt 10 a: 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

Schritt 11 a: Versuch starten

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

Weitere Vorgehensweise für modifiziertes Verfahren mit Verteilerschale:

Schritt 9 b: Versuchsbeginn und Inertisierung Explosionskammer

- Explosionskammer mit Stickstoff spülen und evakuieren (mehrfacher Gaswechsel)
- Stäube falls notwendig trocknen (Entfernung von Hexan etc.)
- Staubprobe einwiegen
- Stäube über die Schleuse überführen
- Stäube in die Explosionskugel vorlegen
- chemische Zünder anbringen
- Explosionskammer mit Deckel verschließen und auf 0,4 bar evakuieren

Schritt 10 b: Prüfgasherstellung (nur wenn Explosionskammer inertisiert worden ist)

- Auffüllen des Staubvorratsbehälters bis zu einem Druck von 7,85 bar
- 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

Schritt 11 b: Versuch starten

- Start des Versuches am PC

Nach einem erfolgten Versuch muss die Explosionskammer gereinigt werden. Dazu wird die 20 L-Kugel geöffnet und der Staubsauger mittels modifizierten Deckels auf der 20 L-Kugel angebracht. Auf diese Weise können Verbrennungsreste bzw. unverbranntes Material vor dem nächsten Versuch aus der Explosionskammer entfernt werden.

7.5 Validierungsuntersuchungen

Um die korrekte Funktionsweise der weiterentwickelten Apparatur und beider veränderten Verfahren zu überprüfen, wurde zunächst die Validierung mit geeigneten mikroskaligen Prüfstäuben durchgeführt. Die Validierung hatte zum Ziel, vergleichbare Ergebnisse zum Standardverfahren zu bestätigen. In einem nächsten Schritt wurden dann erste Versuche mit nanoskalig hergestelltem Aluminium und Eisen durchgeführt (siehe nächstes Kapitel). Die genutzten Stäube und deren Partikeleigenschaften sind in Tabelle 7-4 dargestellt. Die Partikelgrößenverteilungen und Medianwerte wurden mit einem Laserbeugungsspektrometer und die spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren bestimmt.

Tabelle 7-4: Ergebnisse der Partikeluntersuchungen einiger für die Validierung ausgewählter Stäube

Kenngröße	Braunkohle	Maisstärke	Nano-Aluminium	Nano-Eisen	Carbon Black
Größenverteilung ($d_{0,1}$ - $d_{0,9}$) ^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 [nm] (Herstellerinformation)	-	-	90–110	90–110	ca. 100

^a Laserbeugungsanalyse

^b BET-Verfahren

Das für die Validierungsversuche der modifizierten 20 L-Kugel genutzte Carbon Black besitzt eine spezifische Oberfläche von $148,64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Der mit dem Laserbeugungsspektrometer ermittelte Medianwert beträgt $2,3 \mu\text{m}$. Hierbei handelt es sich jedoch um Agglomerate von wesentlich kleineren Partikeln. Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop bestätigen dies (Abbildung 7-13). Genaue Angaben zum Medianwert der Primärpartikel waren allerdings nicht verfügbar. Das Ausmessen der Partikel anhand der REM-Aufnahmen ergab einen durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 100 nm . Aufgrund der vergleichsweise geringen Anzahl an ausgemessenen Partikeln ist diese Angabe jedoch nicht repräsentativ.

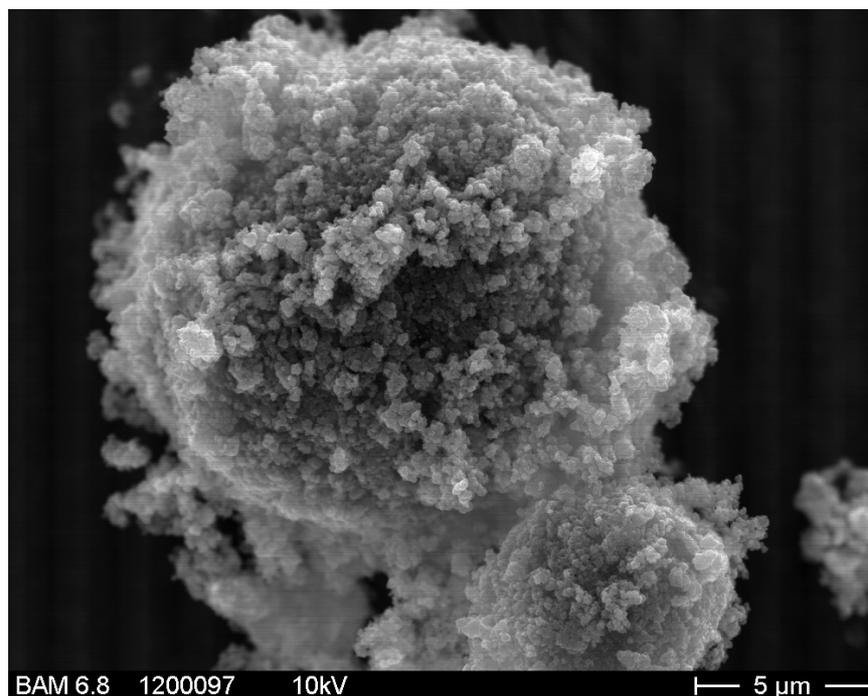


Abbildung 7-13: REM-Aufnahme des untersuchten Carbon Black-Staubes

Im Folgenden werden zunächst die Validierungsergebnisse des Inertisierungsverfahrens und im Anschluss die Validierung des modifizierten Verfahrens mit Verteilerschale vorgestellt. Bei der Entwicklung des Inertisierungsverfahrens erfolgten nur wenige Änderungen und Anpassungen im Vergleich zum Standardverfahren. Deshalb wurde die Validierung dieses Verfahrens mit zwei Stäuben (Braunkohle und Maisstärke) durchgeführt.

Die Ergebnisse der Validierung des Inertisierungsverfahrens mit Braunkohle und Maisstärke sind in Tabelle 7-5 dargestellt. Die Braunkohle hat einen Medianwert von 37,7 μm und eine spezifische Oberfläche von 4,9 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Der Medianwert der untersuchten Maisstärke beträgt 13,5 μm und die spezifische Oberfläche 2,49 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 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 7-5: Validierungsergebnisse des Inertisierungsverfahrens

Kenngröße		Braunkohle		Maisstärke	
		Standard	Inertisierung	Standard	Inertisierung
p_{max}	[bar]	8,7	8,8	8,4	9,0
K_{St}	[bar · m · s ⁻¹]	215	210	167	170
UEG	[g · m ⁻³]	30	30	30	30

Standard = Standardverfahren

Inertisierung = Inertisierungsverfahren

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. Die Validierungsergebnisse des modifizierten Verfahrens mit der Verteilerschale sind in Tabelle 7-6 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die Versuche nach dem Standardverfahren und modifizierten Verfahren mit der Verteilerschale vergleichbare Ergebnisse liefern. Die Abweichungen liegen innerhalb der zulässigen Messunsicherheit (gemäß EN 14034-Serie 10 % für p_{max} und 20 % für den K_{St} -Wert).

Tabelle 7-6: Validierungsergebnisse des modifizierten Verfahrens mit Verteilerschale

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
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

Bei Braunkohle und Carbon Black fällt der mit dem modifizierten Verfahren ermittelte maximale Explosionsdruck etwas niedriger aus (um 0,4 bar bei Braunkohle und 0,3 bar bei Carbon Black). Für die Maisstärke wurde hingegen mit dem modifizierten Verfahren ein höherer Druck erzielt (8,7 bar mit modifiziertem Verfahren und 8,4 bar mit Standardversuch). Die Ergebnisse für den maximalen zeitlichen Druckanstieg bzw. K_{St} -Wert bei Maisstärke und Carbon Black liefern bei beiden Verfahren Werte, die weniger als fünf Prozent vom Ergebnis des Standardverfahrens abweichen. Einzig für Braunkohle liefert das modifizierte Verfahren mit Verteilerschale mit 240 bar · m · s⁻¹ einen Wert für den zeitlichen Druckanstieg, der mehr

als 11 % höher liegt, als der mit dem Standardverfahren ermittelte Wert ($215 \text{ bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). Dennoch ist dieser Wert unterhalb der zulässigen Abweichung von 20 %. Die Ergebnisse für die untere Explosionsgrenze sind bei allen Stäuben im Rahmen der Messunsicherheit 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 der Validierungsversuche liegen innerhalb der Grenzen der üblichen Messunsicherheit. Daher scheinen beide veränderten Verfahren zunächst geeignet, sicherheitstechnische Kenngrößen von nahezu unpassivierten Nanostäuben zu bestimmen.

7.6 Erste Versuche zum Explosionsverhalten von Nanostäuben

Die ersten Validierungsversuche lieferten eine gute Übereinstimmung der drei unterschiedlichen Testverfahren. Deshalb sollte die finale Überprüfung in einem zweiten Schritt mit zwei nanoskalig hergestellten Stäuben erfolgen. Für diese Untersuchungen wurden die in Tabelle 7-4 charakterisierten Nanostäube verwendet. Die Ergebnisse von Versuchen mit Nano-Aluminium und Nano-Eisen bei Verwendung des modifizierten Verfahrens mit Verteilerschale sind in Tabelle 7-7 dargestellt. Darin sind auch die Ergebnisse von Versuchen mit Nano-Aluminium nach dem Standardtestverfahren aufgeführt.

Tabelle 7-7: Erste Versuche 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 $250 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$)
K_{St} [$\text{bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]	490	344	-	143 (nur bis $250 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$)
UEG [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	30	30	-	60

Standard = Standardverfahren

Modifiziert = Modifiziertes Verfahren mit Verteilerschale

Das nanoskalige Eisen reagierte pyrophor. Dadurch entzündete sich der Staub bereits beim Einfüllen in den Vorratsbehälter. Deshalb war es nicht möglich, Explosionskenngrößen derartiger Stäube nach dem Standardverfahren zu bestimmen. Beim modifizierten Verfahren war dies aufgrund der Inertisierung möglich. Allerdings konnte auch mithilfe dieses Verfahrens keine vollständige Kenngrößenbestimmung des Nano-Eisens durchgeführt werden. Ab Konzentrationen oberhalb von $250 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ kam es während des Eindüsens des Prüfgases zu Vorzündungen. Aus diesem Grund konnten lediglich die maximalen Werte für den Explosionsdruck und den zeitlichen Druckanstieg bis zu einer Staubkonzentration von $250 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ bestimmt werden. Die Maximalwerte wurden jeweils bei $250 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ erreicht. Es ist demnach davon auszugehen, dass bei höheren Konzentrationen noch höhere Werte zu erwarten sind. Hinzukommt, dass sich der Staub vor Aktivierung der beiden pyrotechnischen Zünder entzündete. Zu diesem Zeitpunkt ist in der Explosionskammer noch nicht vollständig der Atmosphärendruck erreicht. Darüber hinaus liegen völlig unterschiedliche Turbulenzbeding-

ungen vor. Aus diesem Gründen können die Untersuchungsergebnisse daher nicht mit Untersuchungsergebnissen verglichen werden, bei denen die Zündung bei Umgebungsdruck durch die pyrotechnischen Zünder erfolgte.

Auch die Untersuchungen mit Nano-Aluminium verliefen nach den guten Ergebnissen der Validierung mit Braunkohle, Maisstärke und Carbon Black nicht zufriedenstellend. Zwar wurden mit dem Standardverfahren und dem modifizierten Verfahren mit Verteilerschale Vorzündungen vermieden. Sowohl p_{max} als auch K_{St} -Wert fielen im Vergleich zum Standardverfahren mit dem modifizierten Verfahren geringer aus. Zwar lag der Wert für den maximalen Explosionsdruck noch innerhalb der üblichen Abweichung (zehn Prozent), der maximale zeitliche Druckanstieg lag jedoch deutlich niedriger (mehr als 20 %). Grund für die geringeren Kenngrößen sind unterschiedliche Strömungsbedingungen zum Zeitpunkt des Entzündens des Staubes, die sich durch die unterschiedlichen Geometrien der beiden genutzten Düsen ergeben. Es ist unmöglich, die dynamische Entwicklung des Strömungsfeldes einschließlich der turbulenten Geschwindigkeitsfluktuationen innerhalb der Explosionskammer der 20 L-Kugel zu messen. Deshalb wurden numerische Simulationen mit dem Programmsystem ANSYS CFX unternommen. In Abbildung 7-14 ist ein 2D-Schnitt durch das zum Zündzeitpunkt (nach ca. 60 ms) vorherrschende Geschwindigkeitsfeld in der Explosionskammer mit Verteilerschale (links) und Pralldüse (rechts) dargestellt. Es wird ersichtlich, dass sich zum Zündzeitpunkt (nach circa 60 ms) mit der Verteilerschale lediglich im zentraleren Bereich der Explosionskammer annähernd vergleichbare Turbulenzbedingungen einstellen.

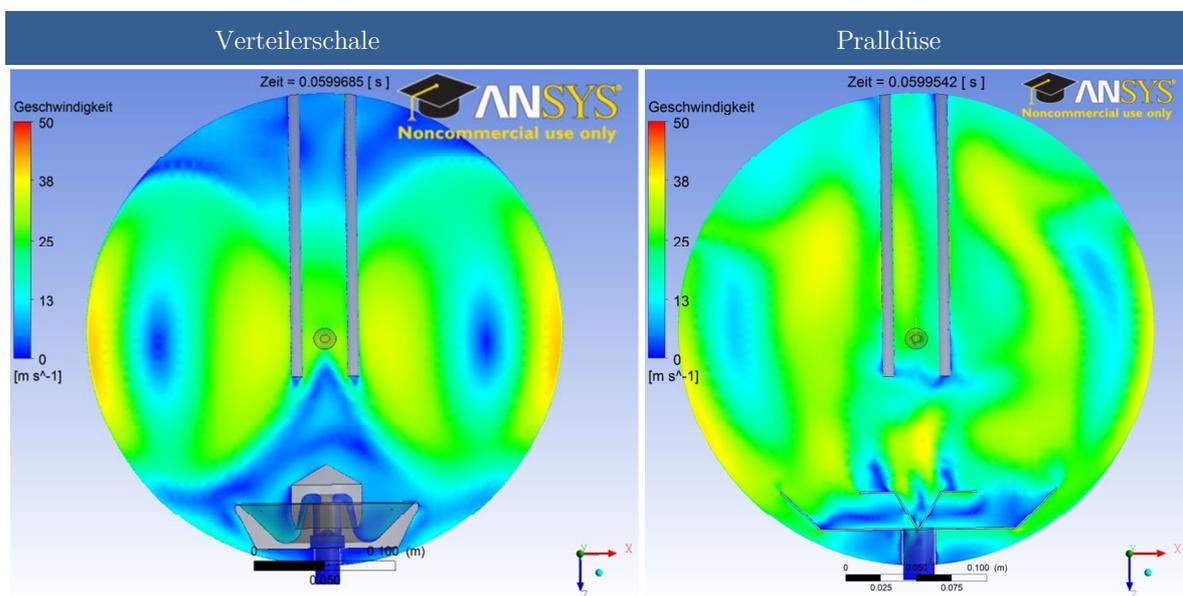


Abbildung 7-14: Vergleich der 2D-Schnitte der Strömungsbedingungen in der Explosionskammer zum Zündzeitpunkt mit Verteilerschale (links) und Pralldüse (rechts)

Im ersten Validierungsschritt wurden mit Braunkohle, Carbon Black und Maisstärke Stäube mit geringer spezifischer Masse der Einzelpartikel verwendet. Für diese Stäube scheinen die Strömungsbedingungen auszureichen, um bei Verwendung der Verteilerschale ein mit dem Standardverfahren vergleichbares, homogenes Staub/Luft-Gemisch zum Zündzeitpunkt zu erzeugen. Der untersuchte Aluminiumstaub besitzt jedoch Einzelpartikel mit höherer

spezifischer Masse. Für Partikel mit solcher oder noch höherer Masse (z. B. Metallstäube) ist dies vermutlich nicht mehr möglich.

Da die Versuche mit dem modifizierten Verfahren einerseits dennoch zu Vorzündungen (bei Nano-Eisen) und darüber hinaus nicht grundsätzlich vergleichbaren Ergebnissen führten (Nano-Aluminium), wurden weitere Versuche mit dem Inertisierungsverfahren durchgeführt. Die Versuche mit Nano-Eisen und dem Inertisierungsverfahren mussten aber nach den ersten Versuchen abgebrochen werden. Selbst bei geringeren Staubkonzentrationen hat sich das Staub/Stickstoff-Gemisch beim Eindüsen in die Explosionskammer sofort selbst entzündet. Ursache für dieses Verhalten war die erhöhte Sauerstoffkonzentration in der Explosionskammer. Um den Staub bis nahezu zum Zündzeitpunkt vor der Reaktion mit Sauerstoff zu schützen, wurde dieser bei der Inertisierungsmethode mit reinem Stickstoff in die Explosionskammer eingedüst. Damit zum Zündzeitpunkt in der Explosionskammer der 20 L-Kugel atmosphärische Bedingungen herrschen, musste der Sauerstoffgehalt in dieser erhöht werden. Die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes führte dazu, dass der Staub beim Eindüsen einem wesentlich höheren Sauerstoffgehalt ausgesetzt war und sich spontan selbst entzündete. Die an der Pralldüse herrschenden Scherkräfte begünstigten das Entzünden noch zusätzlich. Diese zwei Faktoren führten dazu, dass der Staub sogar noch empfindlicher reagierte als mit dem modifizierten Verfahren mit Verteilerschale. Aus diesem Grund konnten auch mit Aluminium Vorzündungen bei Konzentrationen oberhalb von $1000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ nicht wirksam verhindert werden. Die Ergebnisse der Versuche bei einer Konzentration von $1000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (ausgenommen die Werte der *UEG*) sind in Tabelle 7-8 dargestellt.

Tabelle 7-8: Vergleich Standardverfahren und Inertisierungsmethode mit Nano-Aluminium

Kenngröße		Standardverfahren	Inertisierungsmethode
		$1000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$	$1000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$
p_{Ex}	[bar]	8,5	9,1
K_{St}	[bar · m · s ⁻¹]	308	274
<i>UEG</i>	[g · m ⁻³]	30	30

Anhand der Werte ist erkennbar, dass der nach dem Inertisierungsverfahren gemessene Explosionsdruck höher ist (9,1 bar) als der mit dem Standardverfahren erzielte Wert (8,5 bar). Der K_{St} -Wert (274 bar · m · s⁻¹) fällt jedoch etwas geringer aus als der Wert des Standardversuches (308 bar · m · s⁻¹). Dennoch liegen die ermittelten Größen innerhalb des üblichen Toleranzbereiches. Die Bestimmung der unteren Explosionsgrenze lieferte identische Werte. Es ist daher anzunehmen, dass das Inertisierungsverfahren auch bei schwereren Stäuben insgesamt vergleichbare Kenngrößen liefern würde. Dies gilt jedoch nur dann, wenn Vorzündungen die Versuche bei höheren Konzentrationen nicht behindern. Die Erkenntnisse und Schlussfolgerungen der Validierung werden im folgenden Kapitel kurz zusammengefasst.

7.7 Erkenntnisse der Weiterentwicklung und Validierung

Die Validierung der beiden veränderten Verfahren und der Vergleich mit dem Standardverfahren für Mikrostäube 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 mit Bereichen erhöhter Sauerstoffkonzentration spontan entzündeten. Das führt dazu, dass die Ergebnisse nicht unter Standardbedingungen erzielt werden. Da sich Stäube frühzeitig entzünden, ist die Ermittlung sicherheitstechnischer Kenngrößen mithilfe der veränderten Verfahren durch zu hohe Abweichung von den Standardprüfbedingungen demzufolge nicht möglich. Dies wäre allerdings notwendig, um die Kenngrößen zur Auslegung von Schutzmaßnahmen für entsprechende Berechnungsgleichungen verwenden zu können.

Sofern die Nanostäube kein pyrophores Verhalten zeigen, wurde deshalb für die in Kapitel 8 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 Explosionsschutzes notwendig. Für pyrophore Stäube müssen jedoch vornehmlich vorbeugende Schutzmaßnahmen (z. B. Inertisierung) angewendet werden. Deshalb ist der Nutzen von Explosionskenngrößen pyrophorer Stäube ohnehin sehr begrenzt (ausgenommen evtl. für Maßnahmen zur Explosionsunterdrückung oder Flammenausbreitung).

8 Brand- und Explosionsverhalten von Nanostäuben

Nach der Validierung erfolgte die Bestimmung des Brand- und Explosionsverhaltens verschiedener nanoskalig hergestellter Stäube. Dabei sollte eine möglichst große Bandbreite der in der Praxis möglichen Stoffe abgedeckt werden. Neben den Explosionsversuchen in der 20 L-Kugel) wurden Versuche zur Zündempfindlichkeit und die Untersuchung des Brandverhaltens durchgeführt. In den folgenden Kapiteln werden die verwendeten Stäube zunächst beschrieben und die Versuchsergebnisse vorgestellt.

8.1 Untersuchte Stäube

Für die Untersuchungen zum Brand- und Explosionsverhalten wurden verschiedene nanoskalige Materialien unterschiedlicher Stoffklassen gewählt. Wegen des bereits beschriebenen Einflusses der Passivierung auf STK, insbesondere von metallischen Mikrostäuben, wurden jedoch primär nanoskalig hergestellte Metallstäube ausgesucht. 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 Stäube möglichst unter Inertatmosphäre hergestellt, luftdicht verpackt und bis zur Untersuchung unter Sauerstoffabschluss gelagert. Eine Übersicht der verwendeten Stäube und der Partikeleigenschaften wird in Tabelle 8-1 gegeben.

Tabelle 8-1: Partikeleigenschaften der untersuchten Stäube

Staubprobe	Partikeldurchmesser ^a	Durchmesser der Agglomerate ^b	Größenverteilung ^b ($d_{0,1}$ - $d_{0,9}$)	Spezifische Oberfläche (BET)
Aluminium	50 nm–70 nm	4,51 μm	0,7 μm -26,9 μm	15,20 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Aluminium	90 nm–110 nm	4,45 μm	0,7 μm -16,8 μm	12,25 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Zink	90 nm–150 nm	12,68 μm	0,8 μm -146,7 μm	3,20 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Kupfer	50 nm–70 nm	2,94 μm	0,6 μm -95,1 μm	7,11 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Titan	60 nm–80 nm	1,24 μm	0,4 μm -147,3 μm	-
Eisen	50 nm–70 nm	1,27 μm	0,4 μm -167,3 μm	6,11 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Eisen	90 nm–110 nm	1,29 μm	0,4 μm -82 μm	6,42 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
MW CNT	\varnothing 50 nm	23,95 μm	10,7 μm -50,3 μm	189,34 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Ultrafeine Zellulose	8 μm (Länge)	9,43 μm (kein Agglomerat)	2 μm -22 μm	4,83 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

^a REM-Aufnahmen und Herstellerinformation

^b Laserbeugungsanalyse

8.1.2 Aluminium (90 nm-110 nm)

Der zweite Aluminiumstaub besitzt Primärpartikel mit einem Medianwert von 90 nm-110 nm. Mit $4,45 \mu\text{m}$ besitzt diese Fraktion einen etwas kleineren mittleren Agglomeratdurchmesser als der Aluminiumstaub mit kleineren Primärpartikeln. Auch die Größenverteilung ($d_{0,1}$ - $d_{0,9}$) der Agglomerate sowie die spezifische Oberfläche fallen mit $0,7 \mu\text{m}$ - $16,8 \mu\text{m}$ bzw. $12,25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ kleiner aus. Dieser Unterschied ist vermutlich auf die größeren Primärpartikel zurückzuführen. Die REM-Aufnahmen dieser Probe sind in Abbildung 8-2 dargestellt.

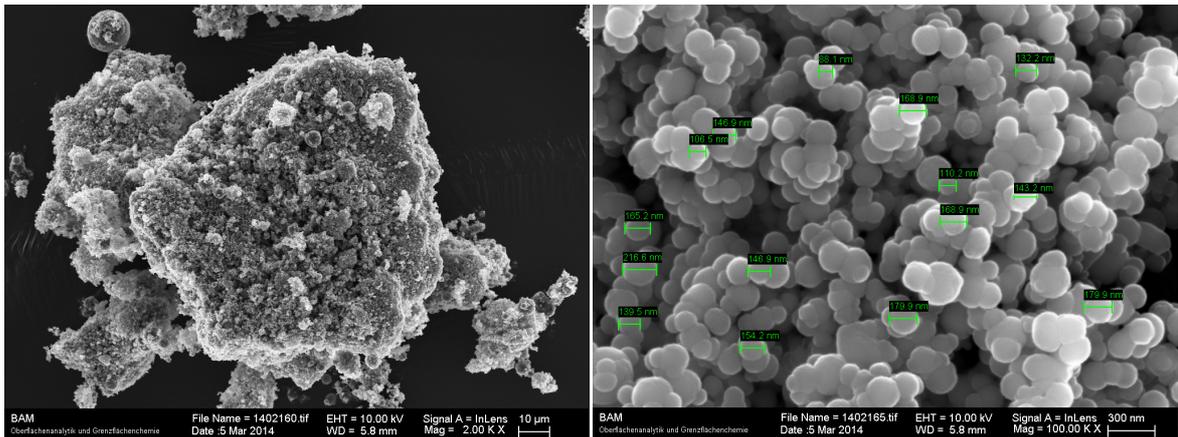


Abbildung 8-2: REM-Aufnahmen des Aluminiums (90 nm-110 nm) bei 2000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts)

Das Ausmessen der Primärpartikel (rechte Seite) lieferte Partikeldurchmesser von 88,1 nm bis 216,6 nm.

8.1.3 Eisen (50 nm-70 nm)

Eisen (Fe) zählt zu den sogenannten Übergangsmetallen und ist üblicherweise metallisch glänzend mit einem gräulichen Farbton. Es hat eine Dichte von $7,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die für die Untersuchungen genutzten Stäube besitzen eine schwarze Färbung. Von Eisen wurden ebenfalls zwei Stäube mit unterschiedlich großen Primärpartikeln untersucht. Die REM-Aufnahmen des Eisens (50 nm-70 nm) sind in Abbildung 8-3 illustriert. Die erste Probe (Medianwert der Primärpartikel 50 nm-70 nm) besitzt einen durchschnittlichen Agglomeratdurchmesser von $1,27 \mu\text{m}$ bei einer spezifischen Oberfläche von $6,11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

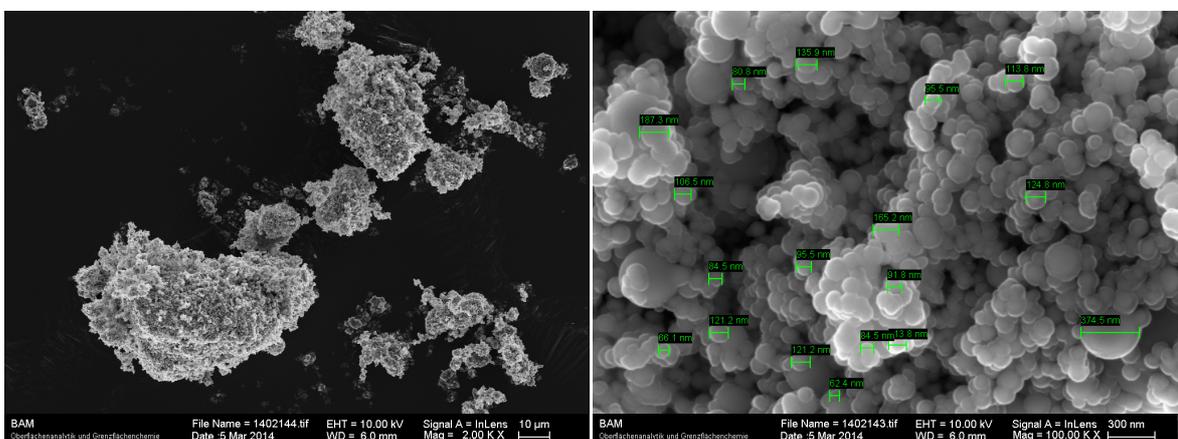


Abbildung 8-3: REM-Aufnahmen des Eisens (50 nm-70 nm) bei 2000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts)

Der mittlere Durchmesser der Agglomerate ($d_{0,1-d_{0,9}}$) variiert von 0,4 μm bis 167,3 μm . Anhand des rechten Bildes von Abbildung 8-3 wird deutlich, dass die Primärpartikel des Eisens ebenfalls nicht monodispers vorliegen. Es konnten Partikeldurchmesser von 62,4 nm bis 374,5 nm gemessen werden.

8.1.4 Eisen (90 nm-110 nm)

Die zweite Eisenprobe (90 nm-110 nm) hat ebenfalls einen geringen Medianwert der Agglomerate (1,29 μm). Dieser fällt jedoch etwas größer aus, als der Wert der kleineren Fraktion. Gleiches gilt mit 6,42 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für die spezifische Oberfläche. Dieser Trend ist etwas unerwartet. Er könnte jedoch mit der weiten Größenverteilung der Primärpartikel zu erklären sein. Insgesamt fallen die spezifische Oberfläche beider Eisenstäube teilweise mehr als die Hälfte und der durchschnittliche Agglomeratdurchmesser sogar mehr als das Dreifache geringer aus, als die der Aluminiumstäube. Das verdeutlicht (sofern die Angaben des Herstellers stimmen), dass die mittlere Länge der Agglomerate von weiteren Partikeleigenschaften als ausschließlich dem mittleren Durchmesser der Primärpartikel abhängt (siehe Ausführungen zur Agglomeration im Kapitel 6.2). Neben der Form und Oberflächenbeschaffenheit, welche für Aluminium und Eisen vergleichbar sind, ist die Dichte zusätzlich entscheidend. Die Größenverteilung der Agglomerate ($d_{0,1-d_{0,9}}$) ist mit 0,4 μm -82 μm dennoch wie bei Aluminium geringer als die der Fraktion mit kleineren Primärpartikeln. Das Vermessen der Primärpartikel (Abbildung 8-4) ergab Partikeldurchmesser von 84,5 nm bis 565,5 nm.

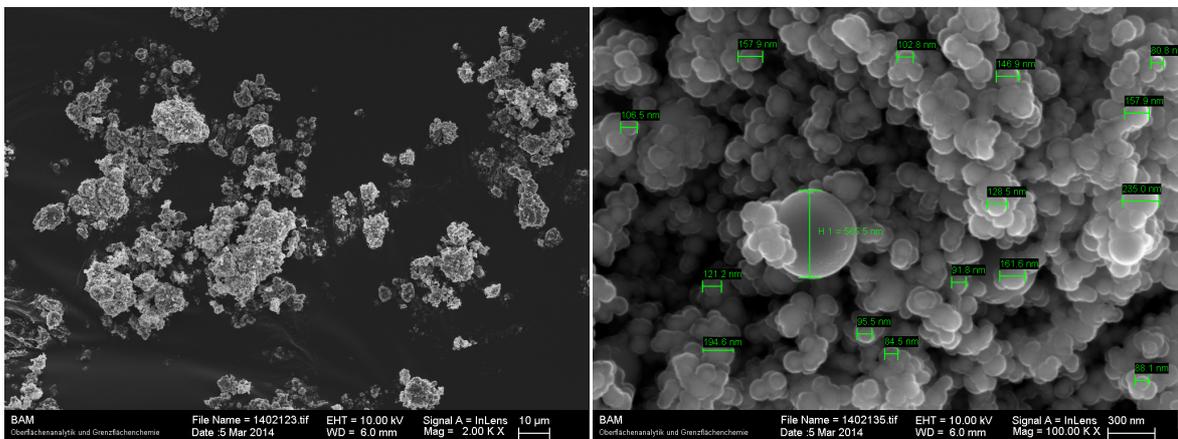


Abbildung 8-4: REM-Aufnahmen des Eisens (90 nm-110 nm) bei 2 000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts)

8.1.5 Zink (90 nm-150 nm)

Zink (Zn) zählt ebenfalls wie Eisen zu den Übergangsmetallen und hat ein bläulich blassgraues Aussehen. Die Dichte von Zink beträgt $7,14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Gemäß Herstellerangaben hat die untersuchte Probe einen mittleren Durchmesser der Primärpartikel zwischen 90 nm-150 nm. Die Bestimmung des mittleren Agglomeratdurchmessers mittels Laserbeugungsspektrometer ergab $12,68 \mu\text{m}$. Die Agglomerate des Zinkstaubes sind somit im Vergleich zu denen aller anderen Metalle am größten. Nur die CNT-Agglomerate sind noch größer. Die spezifische Oberfläche ist mit $3,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ hingegen die kleinste aller untersuchten Stäube. Anhand von Abbildung 8-5 (linke Seite) wird deutlich, dass die Agglomerate sehr unterschiedliche mittlere Längen besitzen ($d_{0,1}$ - $d_{0,9}$ -Verteilung von $0,8 \mu\text{m}$ bis $146,7 \mu\text{m}$).

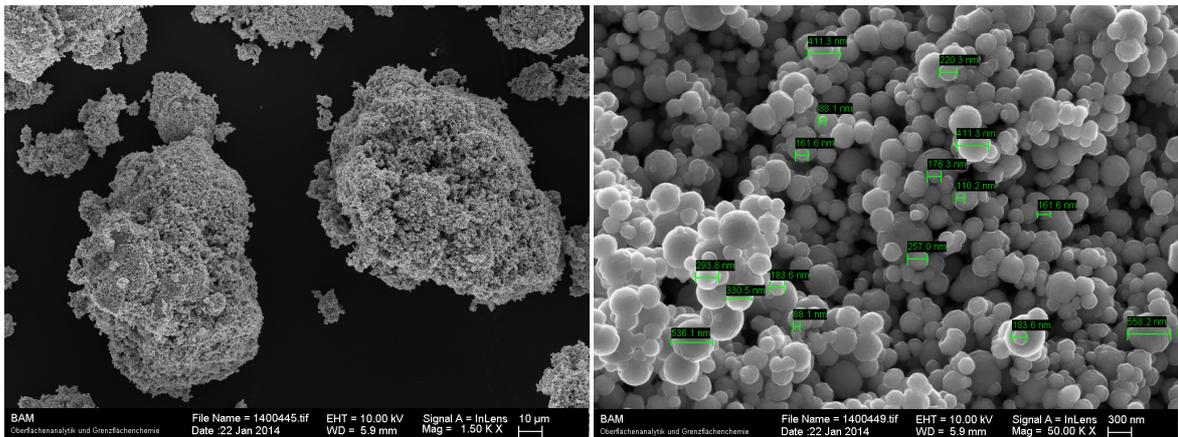


Abbildung 8-5: REM-Aufnahmen des Zinks (90 nm-150 nm) bei 1 500-facher Vergrößerung (links) und 50 000-facher Vergrößerung (rechts)

8.1.6 Kupfer (50 nm-70 nm)

Das Übergangsmetall Kupfer (Cu) besitzt eine lachsrosa, metallische Färbung und die Dichte beträgt $8,92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die untersuchte Probe hat Primärpartikel (Medianwert) von 50 nm-70 nm. Es wurde für die Versuche insbesondere deshalb ausgewählt, da Kupfer im Mikrometerbereich für gewöhnlich als nicht brennbar oder explosionsfähig eingestuft wird. Das Ausmessen einiger Primärpartikel (Abbildung 8-6 rechte Seite) ergab Durchmesser der Primärpartikel zwischen 66 nm und 206 nm.

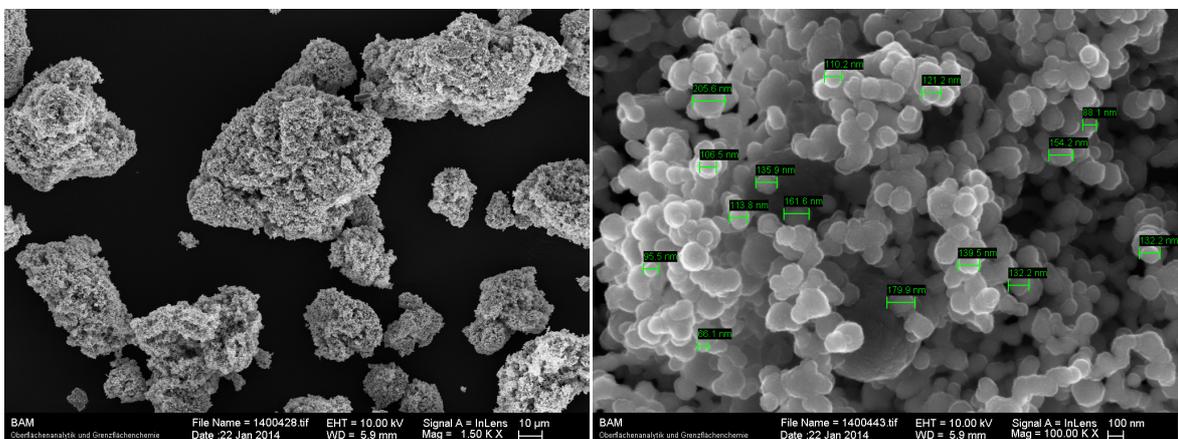


Abbildung 8-6: REM-Aufnahmen des Kupfers (50 nm-70 nm) bei 1 500-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts)

Die mittlere Länge der Agglomerate beträgt $2,94 \mu\text{m}$ und die Verteilung ($d_{0,1}$ - $d_{0,9}$) $0,6 \mu\text{m}$ - $95,1 \mu\text{m}$. Für Kupfer wurde eine spezifische Oberfläche von $7,11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt.

8.1.7 Titan (60 nm-80 nm)

Titan (Ti) ist ein weiß-metallisch glänzendes Übergangsmetall ($\rho = 4,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Die im Labor untersuchte Staubprobe ist schwarz. Der mittlere Durchmesser der Agglomerate beträgt $1,24 \mu\text{m}$ und liegt damit im Größenbereich der beiden Eisenproben. Die Größenverteilung ($d_{0,1}$ - $d_{0,9}$) liegt im Bereich von $0,4 \mu\text{m}$ bis $147,3 \mu\text{m}$. Die spezifische Oberfläche von Titan konnte nicht bestimmt werden, da es sich zu zündempfindlich verhielt und nicht sicher passiviert werden konnte. Zwei Aufnahmen des Titans (Rasterelektronenmikroskop) sind in Abbildung 8-7 illustriert. Auch das Ausmessen einzelner Primärpartikel des Titanstaubes lieferte teilweise wesentlich größere Partikeldurchmesser ($69,8 \text{ nm}$ bis $389,2 \text{ nm}$) als vom Hersteller angegeben.

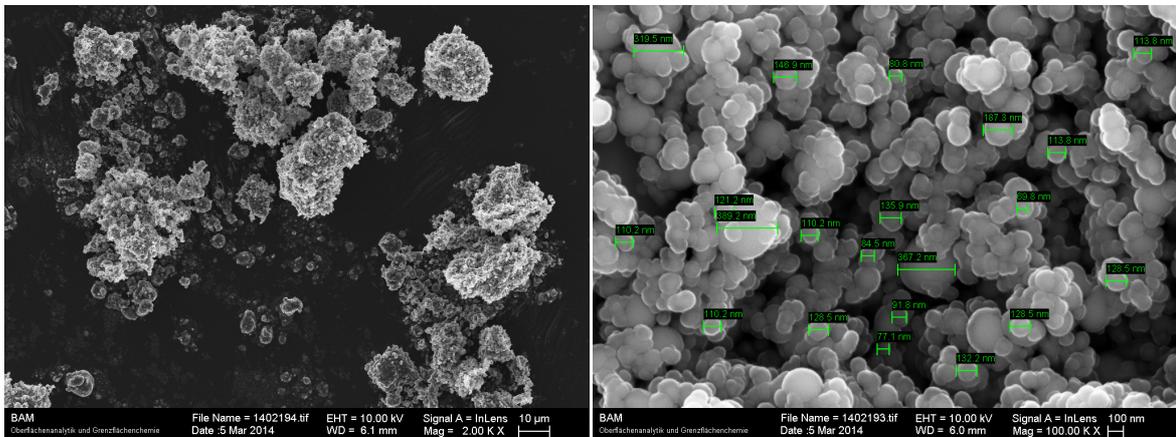


Abbildung 8-7: REM-Aufnahmen des Titans (60 nm-80 nm) bei 2 000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts)

8.1.8 Multi Walled Carbon Nanotubes (ϕ 50 nm)

Multi Walled Carbon Nanotubes (MW-CNT's) sind auf Kohlenstoff basierende mehrwandige Nanoröhren. Die Farbe der untersuchten Staubprobe ist schwarz. Nach Hersteller-Angaben beträgt der Durchmesser der einzelnen Röhren ca. 50 nm. Die durchgeführten Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (siehe Abbildung 8-8 rechte Seite) bestätigen dies.

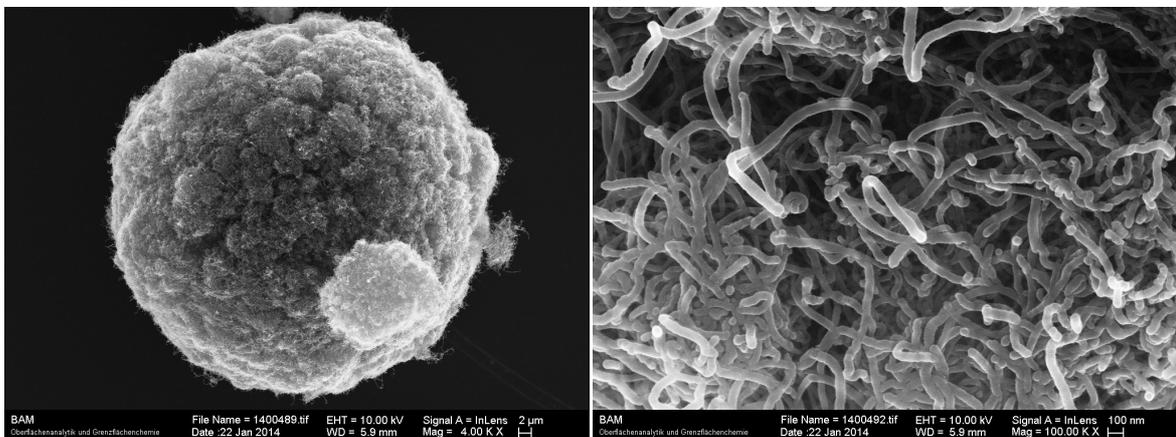


Abbildung 8-8: REM-Aufnahmen der Carbon Nanotubes (ϕ 50 nm) bei 4 000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts)

Die Dichte von MW-CNT's wird von Kim et al. (2009) mit ungefähr $1,74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ angegeben. Anhand von Tabelle 8-1 wird deutlich, dass fast alle untersuchten Stäube Agglomerate im einstelligen Mikrometerbereich bilden. Einzig für Zink ($12,68 \text{ }\mu\text{m}$) und die Carbon Nanotubes ($23,95 \text{ }\mu\text{m}$) wurden bei einer Verteilung ($d_{0,1}$ - $d_{0,9}$) von $10,7 \text{ }\mu\text{m}$ bis $50,3 \text{ }\mu\text{m}$ noch größere Agglomerate gemessen. Die CNT's besitzen auch die größte spezifische Oberfläche aller untersuchten Stäube. Sie beträgt $189,34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Bis auf die beiden Aluminiumstäube – $15,20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für die 50 nm - 70 nm -Fraktion und $12,25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für die 90 nm - 110 nm Fraktion – liegen die spezifischen Oberflächen der übrigen Stäube im einstelligen Bereich.

8.1.9 Ultrafeine Zellulose ($9 \text{ }\mu\text{m}$)

Zellulose (Summenformel: $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$) ist der Hauptbestandteil von Zellwänden und somit die häufigste organische Verbindung. Die Dichte von Zellulose beträgt $1,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Charakterisierung der Zellulose zeigt, dass viele der Fasern im Durchmesser oftmals mikroskalig sind und keine Agglomerate aus kleineren Partikeln entstehen. Der Medianwert der Partikel beträgt $9,43 \text{ }\mu\text{m}$ bei einer Verteilung ($d_{0,1}$ - $d_{0,9}$) von $2 \text{ }\mu\text{m}$ bis $22 \text{ }\mu\text{m}$. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche ergab für die untersuchte Zellulose $4,83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 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 8-9). Wie sich Stäube mit Anteilen nanoskaliger Partikel bei Explosionen verhalten, ist bislang ebenfalls nicht erforscht.

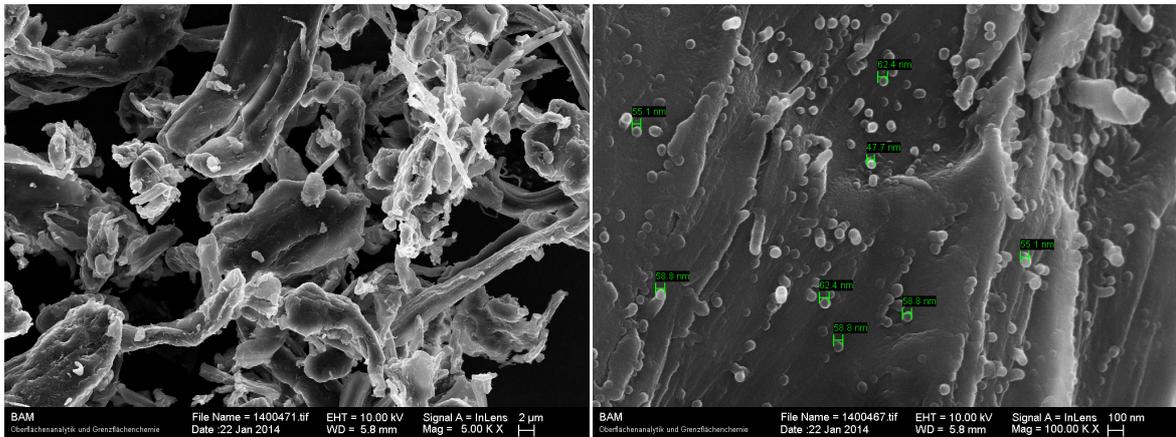


Abbildung 8-9: REM-Aufnahmen der Zellulose ($8 \text{ }\mu\text{m}$) bei 5 000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts)

8.2 Versuche zum Brandverhalten

Ergebnisse der Untersuchungen zum Brandverhalten und zur Pyrophorizität sind in Tabelle 8-2 dargestellt. Bei allen getesteten Stäuben konnte eine Flammenausbreitung beobachtet werden. Selbst das untersuchte Kupfer, welches als Mikrostaub für gewöhnlich nicht brennbar ist, wurde mit Brennzahl 4 klassifiziert. Diese entspricht einem Glimmbrand oder dem langsamen Zersetzen ohne Flamme.

Tabelle 8-2: Brandverhalten und Pyrophorizität der untersuchten Proben

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

Beide Aluminium- und Eisenstäube sowie die Zellulose wurden in Brennzahl 5 klassifiziert. Diese bedeutet ein Verbrennen mit Flammen- oder Funkenbildung. Das schlechteste Brandverhalten wurde für die Carbon Nanotubes beobachtet (Brennzahl 2). Nach kurzem Entzünden erloschen die CNT's sehr rasch. Titan zeigte die höchste Reaktivität (Brennzahl 6) bei einer sehr schnellen Verbrennung mit Flammenausbreitung. Abbildung 8-10 verdeutlicht darüber hinaus, wie zündempfindlich der untersuchte Titanstaub ist und sich ohne Zündquelle während der Vorbereitung entzünden kann.

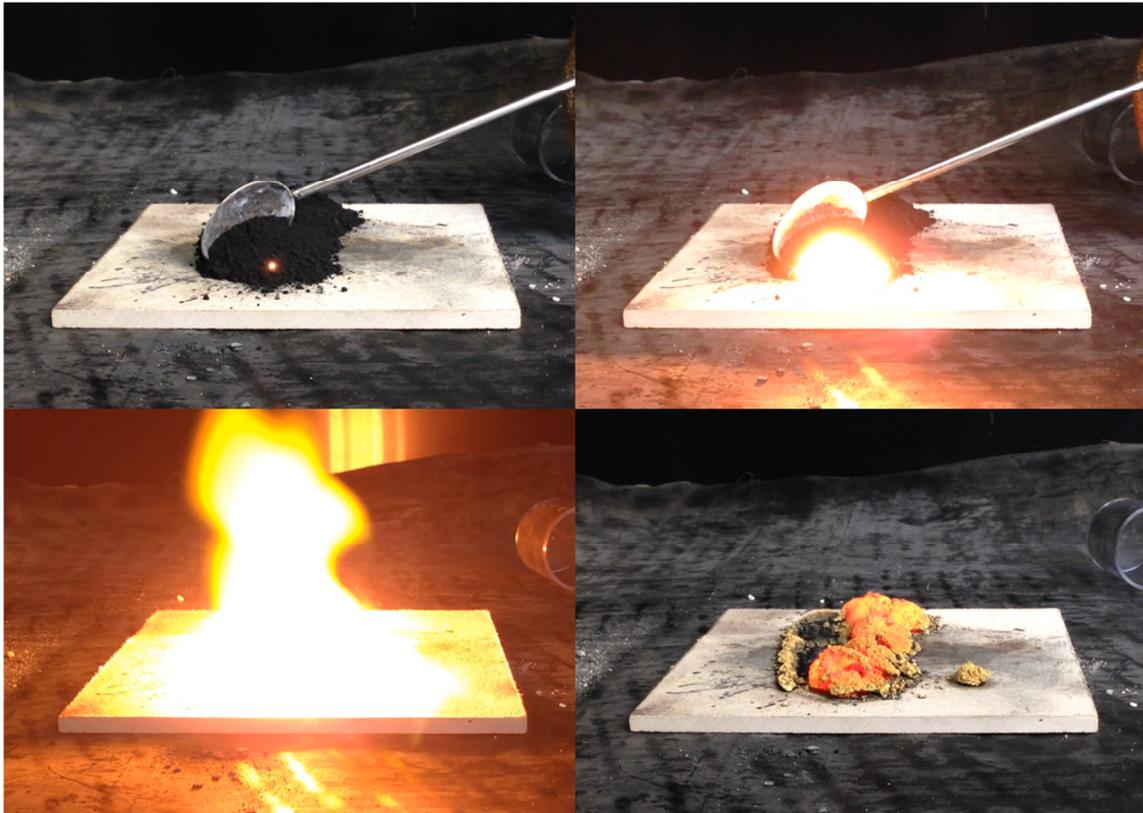


Abbildung 8-10: Brandverhalten des untersuchten Nano-Titans

Zusätzlich zur Bestimmung der Brennzahl wurden in Übereinstimmung mit dem UN Test N.2 (United Nations 2009) Pyrophorizitäts-Untersuchungen durchgeführt. Bei diesen Tests wurde für die beiden Eisenstäube und den Titanstaub pyrophores Verhalten nachgewiesen. Aufnahmen der Versuche mit Eisen (50 nm-70 nm) sind in Abbildung 8-11 dargestellt.

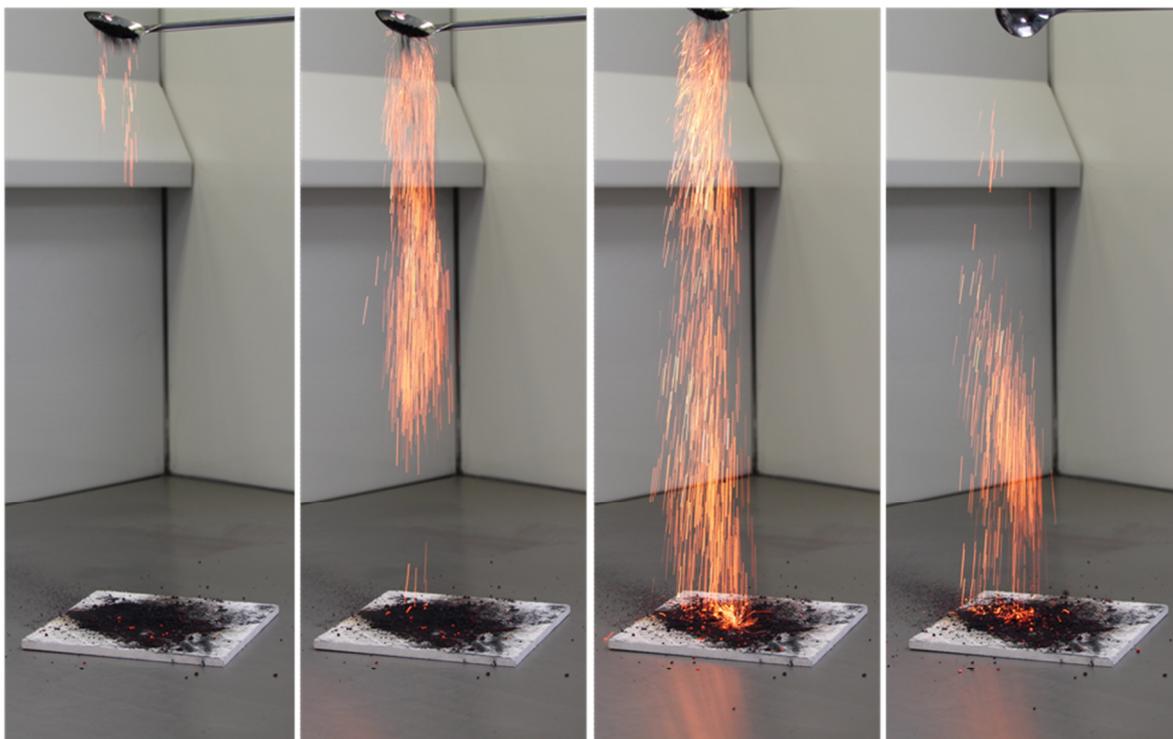


Abbildung 8-11: Pyrophorizitäts-Versuche mit getrocknetem Nano-Eisen (50 nm-70 nm)

Anhand der Abbildung ist erkennbar, dass der schwarze Eisenstaub (50 nm-70 nm) auf dem Spatellöffel zunächst nicht reagiert. Sobald der Staub zu Boden gefallen lassen wird, beginnt dieser bereits nach kurzer Fallstrecke zu glühen. Durch die Beschleunigung der Partikel beim Fallen treffen die Sauerstoffmoleküle mit erhöhter Geschwindigkeit auf die Partikeloberfläche.

Das gleiche Verhalten wurde auch für Titan beobachtet. In Abbildung 8-12 sind Versuche mit einer getrockneten Titanprobe dargestellt. Mit getrockneter Probe ist gemeint, dass der Probe Hexan vollständig entzogen wurde. Um die Eisen- und Titanproben sicher handhaben und transportieren zu können, werden diese vom Hersteller in Glas-Behälter gefüllt und diese mit Hexan aufgefüllt. Das Hexan verhindert das spontane Entzünden der Proben unter atmosphärischen Bedingungen. Zudem ist Hexan leicht flüchtig und lässt sich somit nach dem Öffnen der Probe unter Standardbedingungen leicht entfernen. Anhand der Abbildung ist erkennbar, dass sich Titan ebenfalls pyrophor verhält. Die Erkenntnisse der Tests zum Brandverhalten der abgelagerten Probe wurden demnach durch die Pyrophorizitäts-Untersuchungen bestätigt.

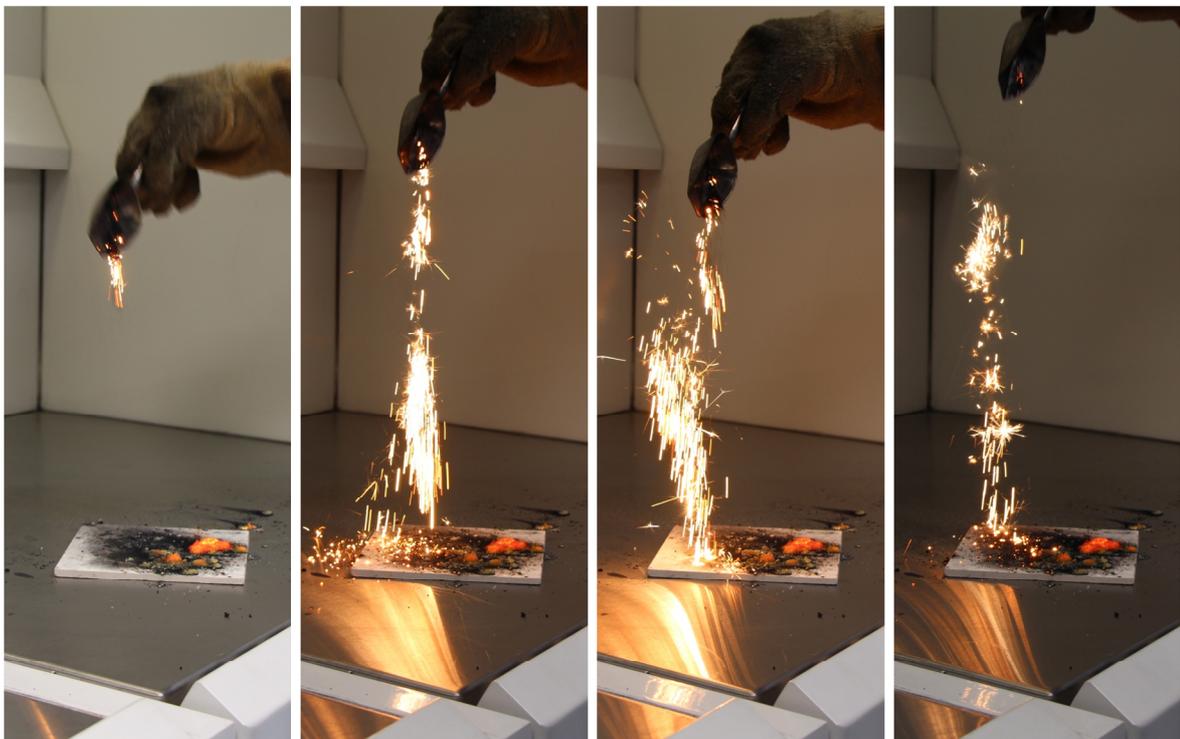


Abbildung 8-12: Pyrophorizitätsversuche mit getrocknetem Titan (60 nm-80 nm)

In Abbildung 8-13 sind zudem Versuche mit feuchtem Titan dargestellt. Anhand der Bilder soll das veränderte Reaktionsverhalten dokumentiert werden, wenn sich dieses hybride Gemisch entzündet. Das Gemisch aus Titanstaub und flüssigem Hexan entzündet sich nicht spontan selbst. Die Entzündung wurde mit einem Cer-Eisen-Funken ausgelöst. Ein Vergleich von Abbildung 8-12 und Abbildung 8-13 zeigt, dass die Reaktion des noch mit Hexan befeuchteten Titans wesentlich heftiger verläuft. Durch das Verbrennen des Hexans mit offener Flamme und die dadurch höheren Temperaturen, wird die Verbrennungsreaktion des Titanstaubes begünstigt. Zwar wird das Entzünden des reinen Titanstaubes zunächst verhindert bzw. erschwert, bei geeigneter Zündquelle ist das Verwenden von brennbaren Flüssigkeiten (zur besseren Handhabung während des Transportes) jedoch nicht optimal.



Abbildung 8-13: Pyrophorizitätsversuche mit feuchtem Titan

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Brennzahl wurde zusätzlich eine Infrarotkamera installiert (in 1 m Höhe, zentriert über der Keramikplatte). Sie sollte einerseits 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 8-14 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 ungefähren Temperaturen über 2000 °C die höchsten Werte.

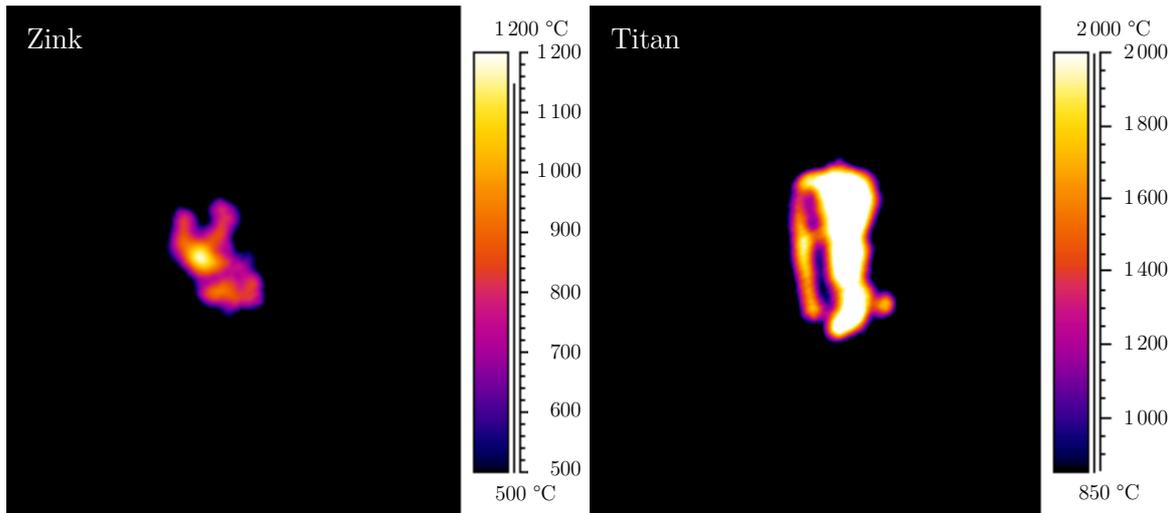


Abbildung 8-14: Infrarotaufnahmen von Zink (links) und Titan (rechts) während der Brennzahlbestimmung

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 gewonnenen Erkenntnisse der Brennzahlbestimmungen bestätigt. In Zweifelsfällen ist die Verwendung einer solchen Infrarotkamera demzufolge hilfreich.

Bei der Untersuchung des Brandverhaltens und der Bestimmung der Brennzahlen konnte teilweise eine hohe Reaktivität und hohe Zündempfindlichkeit (besonders Nano-Titan) bis hin zu pyrophorem Verhalten der Stäube nachgewiesen werden. Dennoch ist dieses Verhalten für brennbare, mikroskalige Stäube ebenfalls bekannt. Hauptsächlich 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 abnehmendem mittlerem Primärpartikeldurchmesser, insbesondere im Bereich unter 30 nm, werden auch weitere Stäube vermutlich noch zündempfindlicher reagieren.

8.3 Versuche zum Explosionsverhalten

Im nächsten Schritt wurden Explosionsversuche mit allen Stäuben durchgeführt. Dazu wurde die 20 L-Kugel in dem beschriebenen Glovebox-System verwendet. Wie bereits erläutert, wurden entgegen der ursprünglichen Planung jedoch nicht die weiterentwickelten Methoden genutzt. Aus den genannten Gründen wurden die metallischen Nanostäube bis kurz vor der Untersuchung in der Vorbereitungsbox gehandhabt. Fünf bis zehn Sekunden vor dem Entzünden wurden sie 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 8-3 aufgelistet. Vor Beginn des dieser Arbeit zugrunde liegenden Projektes war nicht absehbar, in welchem Rahmen Versuche an der BAM durchführbar sind. Deshalb wurde eine Kooperation mit der Swissi Process Safety GmbH in Basel vereinbart. Im Zuge der im Vorfeld getroffenen Vereinbarung wurde für einige Untersuchungen (Zellulose und CNT's) das Labor in Basel genutzt. Die dort ermittelten Ergebnisse sind als solche in der Tabelle gekennzeichnet.

Tabelle 8-3. Sicherheitstechnische Kenngrößen der untersuchten, nanoskalig hergestellten Stäube

Staubprobe	p_{max} [bar]	$(dp/dt)_{max}$ [bar · s ⁻¹]	K_{St} [bar · m · s ⁻¹]	UEG [g · m ⁻³]	MZE [mJ]
Aluminium (50 nm-70 nm)	8,8	1 551	421	30	< 1
Aluminium (90 nm-110 nm)	9,1	1 360	369	30	< 1
Zink (90 nm-150 nm)	4,3	652	177	125	3 < MZE < 10
Kupfer (50 nm-70 nm)	0,3	18	5	500	> 1 000
Titan (60 nm-80 nm)	-	-	-	30	pyrophor
Eisen (50 nm-70 nm)	-	-	-	60	pyrophor
Eisen (90 nm-110 nm)	-	-	-	60	pyrophor
Multi Walled CNT ^a (ø 50 nm)	6,8	250	68	-	> 1 000
Ultrafeine Zellulose ^a (8 µm)	9,1	766	208	60	3 < MZE < 10

^a Untersuchung der Stäube erfolgte in den Laboren der Swissi Process Safety GmbH

Versuche mit den Aluminium Fraktionen lieferten für den maximalen Explosionsdruck 8,8 bar für den 50 nm-70 nm Staub und 9,1 bar für den Staub mit 90 nm-110 nm großen Primärpartikeln. Beim zeitlichen Druckanstieg ist die Tendenz genau gegensätzlich. Mit 1 551 bar · s⁻¹ fiel der Anstieg für die feineren Primärpartikel höher aus, als für die gröbere Fraktion (1 350 bar · s⁻¹). Die Unterschiede der mittleren Länge der Primärpartikel beider Stäube sind relativ gering. Möglicherweise ist der höhere Anstieg bei der kleineren Fraktion deshalb eine Folge der üblichen Streuung der ermittelten Werte. Darüber hinaus haben die REM-Aufnahmen eine hohe Abweichung der Primärpartikel zu den vom Hersteller angegebenen Durchmessern gezeigt (jedoch nicht repräsentativ). Um generelle Rückschlüsse ableiten zu können, sollten zukünftige Arbeiten eine größere Anzahl verschiedener Fraktionen eines Stoffes untersuchen. Zusätzlich wäre eine wesentlich engere Größenverteilung der Primärpartikel wünschenswert. Die UEG und MZE beider Aluminiumstäube waren mit jeweils 30 g · m⁻³ bzw. weniger als 1 mJ identisch.

Das untersuchte Zink (90 nm-150 nm) reagierte weniger heftig als die Aluminiumstäube. Der maximale Explosionsdruck beträgt z.B. 4,3 bar und die Mindestzündenergie liegt zwischen 3 mJ und 10 mJ.

Gemäß dem Standardprüfverfahren wurde auch Kupfer als explosionsfähig eingestuft. Für p_{max} wurden 0,3 bar ermittelt, während der K_{St} -Wert 5 bar · m · s⁻¹ beträgt. Die UEG liegt bei 500 g · m⁻³ und für das Entzünden des Staubes ist eine Mindestzündenergie oberhalb von 1 000 mJ notwendig. Die ermittelten Kennwerte (speziell p_{max} und K_{St} -Wert) sind sehr gering.

Die Versuche mit den CNT's lieferten einen Explosionsdruck von 6,8 bar und einen zeitlichen Druckanstieg von 250 bar · s⁻¹. Die Mindestzündenergie liegt oberhalb von 1 000 mJ und die untere Explosionsgrenze wurde nicht bestimmt. Es wurden jedoch bereits ab einer Staubkonzentration von 60 g · m⁻³ ein Explosionsdruck von über 5 bar gemessen. Demzufolge liegt die UEG der CNT's unterhalb von 60 g · m⁻³.

Versuche mit der Zellulose lieferten für p_{max} 9,1 bar und für den maximalen zeitlichen Druckanstieg $766 \text{ bar} \cdot \text{s}^{-1}$. Die MZE liegt zwischen 3 mJ und 10 mJ und die untere Explosionsgrenze beträgt $60 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Es war 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 7.7 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 Werte für den Explosionsdruck und zeitlichen Druckanstieg einzuschätzen. Das Entzünden der Stäube findet unter völlig veränderten Bedingungen im Vergleich zum Standardverfahren (niedrigerer Ausgangsdruck, lokal stark veränderte Sauerstoffkonzentrationen etc.) statt. Ein Druck/Zeit-Verlauf eines Versuches mit Nano-Eisen (50 nm-70 nm) ist in Abbildung 8-15 dargestellt.

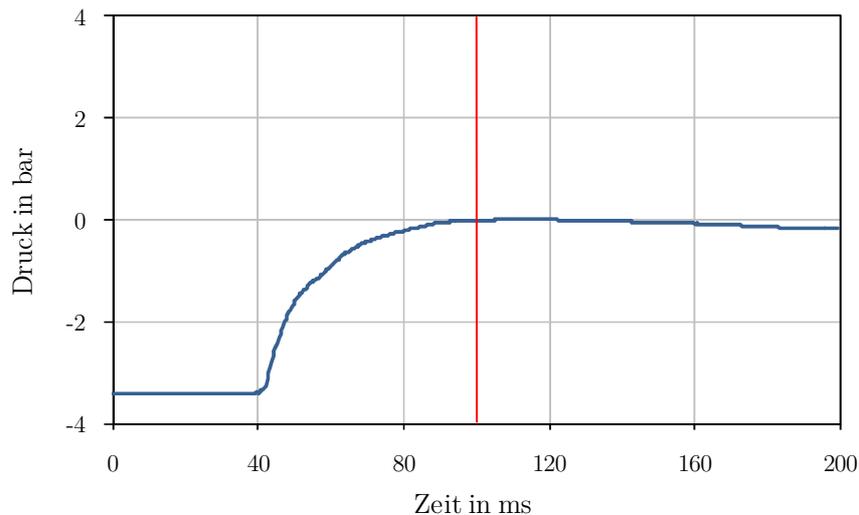


Abbildung 8-15: Druck/Zeit-Verlauf eines Versuches mit Nano-Eisen (50 nm-70 nm)

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 Eindüsen 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 Explosionschutzes 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 – bis auf Kupfer kein erhöhtes bzw. kritischeres Explosionsverhalten. Eine Interpretation und Schlussfolgerungen der gewonnenen Ergebnisse sind erst möglich, wenn der Einfluss der Oxidation von Stäuben auf Sicherheitstechnische Kenngrößen untersucht wurde. Aus diesem Grund werden in den folgenden zwei Kapiteln zuvor die Ergebnisse der Untersuchung zur Passivierung der Proben vorgestellt. Eine abschließende Interpretation erfolgt im Kapitel 8.6.

8.4 Einfluss der Passivierung

Ein weiteres Ziel der Experimente war es, den Einfluss kurzzeitiger Oxidation auf das Explosionsverhalten von Nanostäuben zu untersuchen. Es galt zu bestimmen, 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 Versuche mit Zink für p_{max} und $(dp/dt)_{max}$ sind in Abbildung 8-16 illustriert. Die Ergebnisse einer Standardserie werden durch die weißen Kreise gekennzeichnet. Für diese Versuche wurden die Proben in der mit Stickstoff inertisierten Box vorbereitet, entnommen und direkt untersucht.

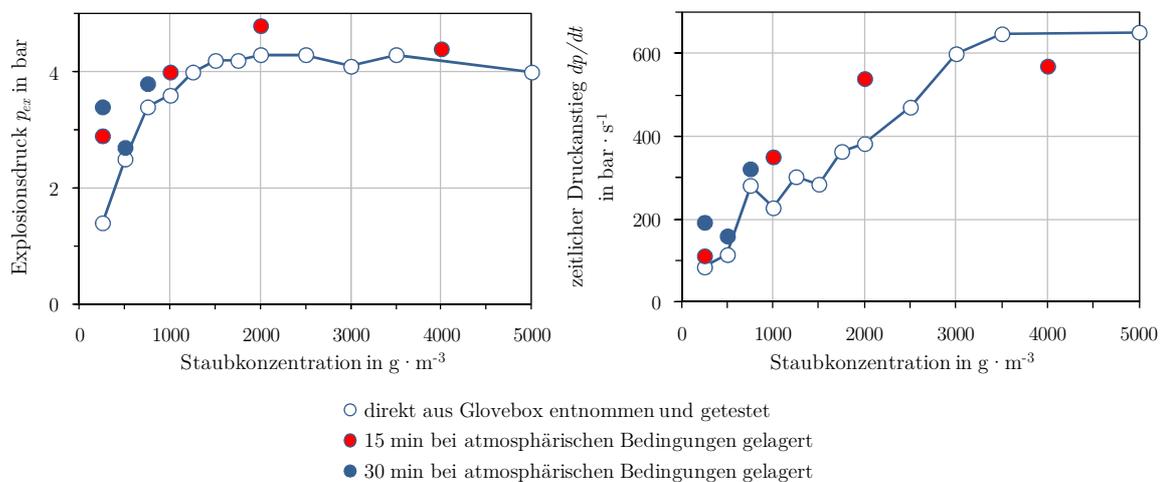


Abbildung 8-16: Explosionskenngrößen in Abhängigkeit zur Exposition an Luft für Zink

Für eine nächste Serie wurde die zu untersuchende Probe jeweils 15 Minuten (rote Kreise) und in einer weiteren Serie jeweils für 30 Minuten unter atmosphärischen Bedingungen (blaue Kreise) nach der Entnahme aus der inertisierten Glovebox gelagert. Nach 15-minütiger 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. Beispielsweise wurde nach 15-minütiger Lagerung an Luft bei einer Staubkonzentration von $2000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ mit 4,8 bar der höchste Explosionsdruck aller Versuche mit Zink gemessen. Die Ergebnisse der Versuche mit 30 min an Luft gelagerten Proben bestätigen diese Tendenz. Wegen der geringen Menge an Messdaten sind die Werte zwar nicht gesichert. Es könnte sich

dabei auch um höhere Werte im Bereich der üblichen Toleranz handeln. Es ist jedoch bemerkenswert, dass keine der teilweise passivierten Proben einen geringeren Wert erzielte als die direkt aus der inertisierten Glovebox entnommenen und getesteten Proben.

Auch für Aluminium (50 nm-70 nm) wurden ähnliche Erkenntnisse gewonnen und die Ergebnisse der Versuche mit Zink bestätigt. Messwerte dieser Versuche sind in Abbildung 8-17 dargestellt. Die Ergebnisse der Standardversuche werden durch die weißen Kreise gekennzeichnet. Für eine nächste Serie wurde die zu untersuchende Probe jeweils 15 Minuten (rote Kreise) und in einer weiteren Serie jeweils für zwei Tage unter atmosphärischen Bedingungen (grüne Kreise) gelagert.

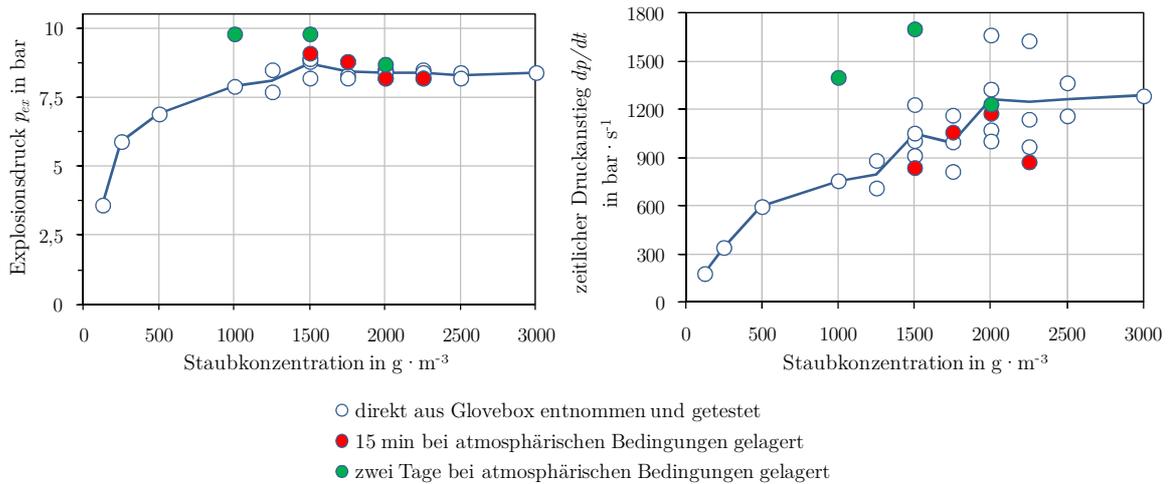


Abbildung 8-17: Explosionskenngrößen in Abhängigkeit zur Exposition an Luft für Aluminium (50 nm-70 nm)

Die Auswertung der Explosionsdrücke verdeutlicht, dass die an Luft gelagerten Proben ebenfalls höhere Explosionsdrücke erzielen, als die direkt getesteten Proben. Der Anstieg der Werte fällt für die 15 min an Luft gelagerten Proben, wenn überhaupt, jedoch relativ gering aus. Speziell die zwei Tage an Luft gelagerten Proben erzielten bei Staubkonzentrationen von $1000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ und $1500 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ höhere Ergebnisse (fast 10 bar) im Vergleich zu den direkt untersuchten Proben (jeweils fast 9 bar). Der zeitliche Druckanstieg unterliegt bei Aluminium 50 nm-70 nm jedoch generell höheren Schwankungen. Einerseits könnte dies auf die Agglomeration zurückzuführen sein. Dagegen spricht jedoch, dass derartig hohe Schwankungen nicht für alle Stäube nachgewiesen wurden. Für die 15 min an Luft gelagerten Proben wurden sogar Werte gemessen, die unterhalb des jeweiligen Durchschnittswertes der direkt getesteten Proben liegen. Für die zwei Tage bei atmosphärischen Bedingungen gelagerten Proben wurden auch für den zeitlichen Druckanstieg teilweise wesentlich höhere Werte gemessen. Bei einer Konzentration von $1500 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ wurde mit $1700 \text{ bar} \cdot \text{s}^{-1}$ sogar der höchste Druckanstieg aller Versuche gemessen. Jedoch sind die höchsten Werte der direkt getesteten Proben nicht viel geringer. Bei $2000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ wurde z. B. ein Druckanstieg von $1662 \text{ bar} \cdot \text{s}^{-1}$ gemessen, während mit der zwei Tage alten Probe nur $1233 \text{ bar} \cdot \text{s}^{-1}$ gemessen wurden.

Insgesamt ist erkennbar, dass die Kenngrößen nach kurzzeitigem Aussetzen an der Umgebungsluft nicht wesentlich verringert werden. Das bedeutet, dass es durch oberflächliche Oxidation der Proben nicht zu einer wesentlichen Unterschätzung der Explosionsauswirkungen von Nanostäuben kommt. Daher können die Standardprüfverfahren zur Bestimmung

sicherheitstechnischer Kenngrößen von Mikrostäuben auch für Nanostäube angewendet werden. Insbesondere die Werte des Explosionsdruckes scheinen nach dem Aussetzen von Stäuben an Luft für wenige Tage etwas höher zu liegen, als nach direkter Entnahme aus der mit Stickstoff inertisierten Glovebox. Eine Erklärung für diese Beobachtung sollen die folgenden Abbildungen geben. Die Erläuterungen basieren auf Aussagen von Nix (2014).

Ein ca. 100 nm großes Primärpartikel unter Stickstoffatmosphäre ist in Abbildung 8-18 (linke Seite) dargestellt. Es entspricht somit den Partikeln bzw. Stäuben, wie sie nach Öffnen und Entnahme aus dem Transportbehälter in der vollständig mit Stickstoff inertisierten Glovebox vorliegen. Typischerweise liegen Partikel mit solch kleinen Durchmessern agglomeriert vor. Zur einfacheren Verdeutlichung wird die Erklärung jedoch nur anhand eines Partikels gegeben. Auf den ersten Blick sieht dieses Partikel völlig frei von kleineren Partikeln oder sonstigen Teilchen aus (linke Seite). Eine Vergrößerung eines Ausschnittes der Oberfläche ist auf der rechten Seite abgebildet.

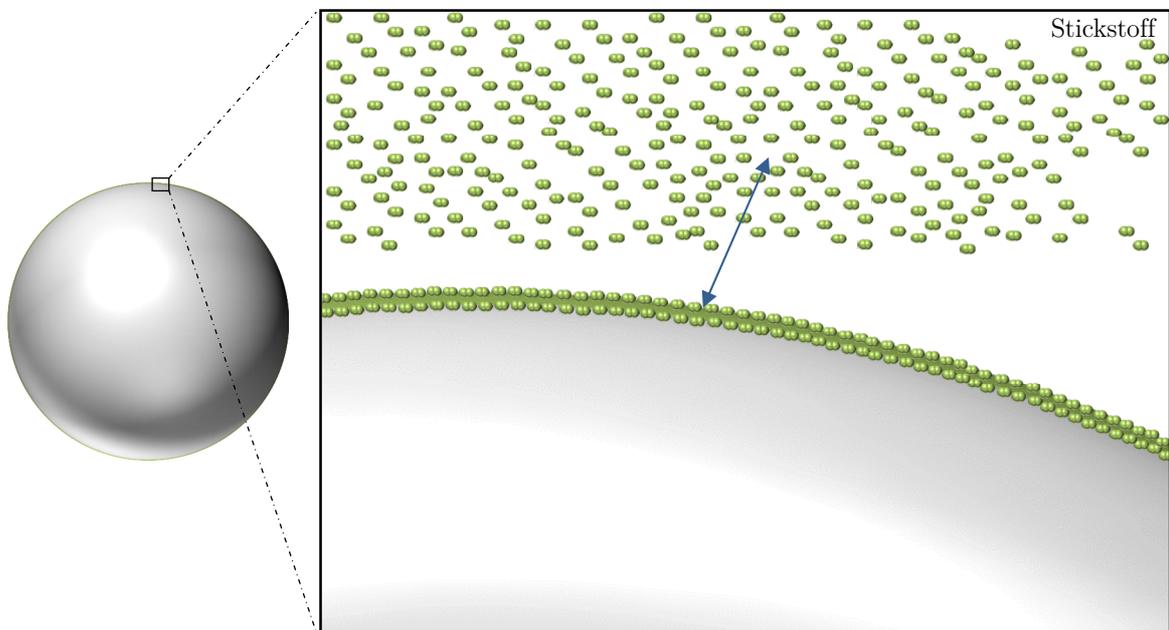


Abbildung 8-18: Nanopartikel (ca 100 nm) unter Stickstoffatmosphäre

Bei der Vergrößerung wird erkennbar, dass sich in der näheren Umgebung des Partikels viele Stickstoffmoleküle (grün dargestellt) befinden. Diese haften sich aufgrund der gegenseitigen Anziehungskräfte ein- bzw. mehrlagig an das Partikel an und bedecken somit dessen Oberfläche. Die Adsorption der Stickstoffmoleküle an der Partikeloberfläche erfolgt insbesondere bei metallischen Partikeln hauptsächlich durch die wirkenden Haftkräfte (Van-der-Waals, elektrostatische Kräfte etc.) und wird deshalb auch Physisorption genannt. Bei Umgebungstemperaturen und -drücken finden kaum chemische Prozesse statt (Chemisorption). Die Physisorption ist reversibel und bei metallischen Partikeln ist die Metall-Stickstoff-Bindung schwächer als die Metall-Sauerstoff-Bindung. Dies ist durch die Dreifachbindung ($N\equiv N$) des Stickstoffes begründet. Deshalb bleibt das Stickstoffmolekül an der Oberfläche erhalten und wird wesentlich schlechter in seine Atome aufgespalten (Nix 2014). Sofern sich das Partikel (oder allgemein der Staub) unter vollständiger Stickstoffatmosphäre befindet, ist es demzufolge vollständig von einer oder mehreren Schichten von Stickstoffmolekülen umgeben.

Wenn das Partikel (analog zur im Labor für die Versuche durchgeführten Prüfmethode) aus der Stickstoffatmosphäre entnommen wird, ist es von Luftatmosphäre umgeben (siehe Abbildung 8-19). Das frisch aus der Stickstoffatmosphäre entnommene Partikel ist jedoch noch von der schützenden Schicht von Stickstoffmolekülen umgeben. Damit ein Sauerstoffmolekül (rot dargestellt) von der Partikeloberfläche adsorbiert werden kann, muss dieses mit einer genügend hohen Energie aufpassen. Diese Energie wird benötigt, um die Stickstoff-Partikel-Bindung aufzuspalten und die Stickstoffmoleküle von der Partikeloberfläche zu lösen. Das bedeutet, ist die Bewegung des Partikel relativ zu den Sauerstoffmolekülen nahezu null, ist die Wahrscheinlichkeit einer Adsorption des Sauerstoffes sehr gering. Wird jedoch z.B. eine Luftströmung erzeugt, die auf die Partikel gerichtet ist, erhöht sich nicht nur die Wahrscheinlichkeit einer Kollision, sondern auch die Geschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle im Verhältnis zu der des Partikels.

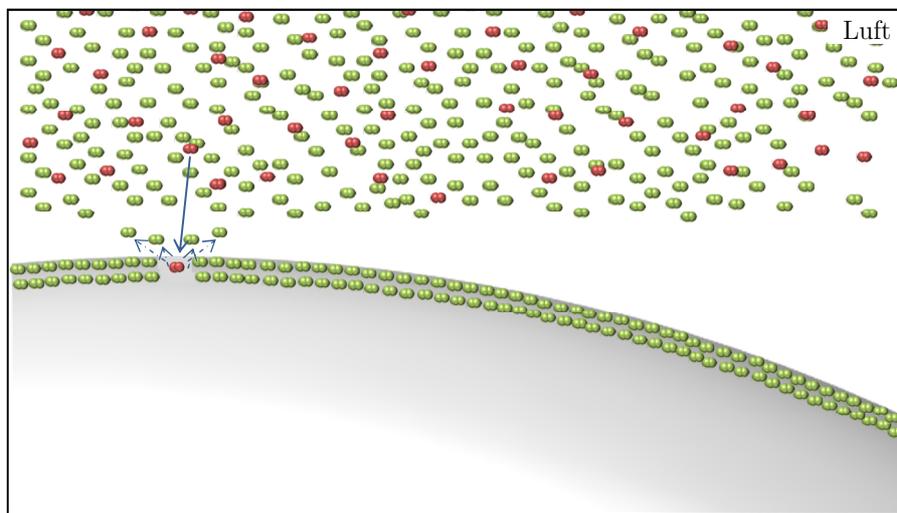


Abbildung 8-19: Nanopartikel (ca. 100 nm) nach kurzer Zeit an Luft

Mit der Zeit können sich demnach immer mehr Sauerstoffmoleküle an der Metalloberfläche anlagern. Die Adsorption von Sauerstoffmolekülen an der Oberfläche von Metallpartikeln erfolgt bei Umgebungsbedingungen durch Physisorption und Chemisorption. Sauerstoff wird gemäß Nix (2014) dabei üblicherweise dissoziativ adsorbiert (Ausnahme ist z.B. Gold). Das bedeutet, die Doppelbindung des Sauerstoffes ($O=O$) wird aufgespalten und es lagern sich die einzelnen Atome an. Die dissoziative Adsorption des Sauerstoffes ist quasi irreversibel.

Bereits bei Umgebungstemperaturen führt daher längeres Aussetzen des Partikels oder generell der Staubprobe an der Luft zur Bildung einer Oxidschicht. Weitere Exposition an Luft bei niedrigen Temperaturen führt entweder zur weiteren Umsetzung des Materials in Oxid oder zur Bildung einer passivierenden Oberfläche (z.B. bei Aluminium). Dies ist in Abbildung 8-20 dargestellt. Im Fall von Aluminium beträgt die Passivierungsschicht nur wenige Nanometer.

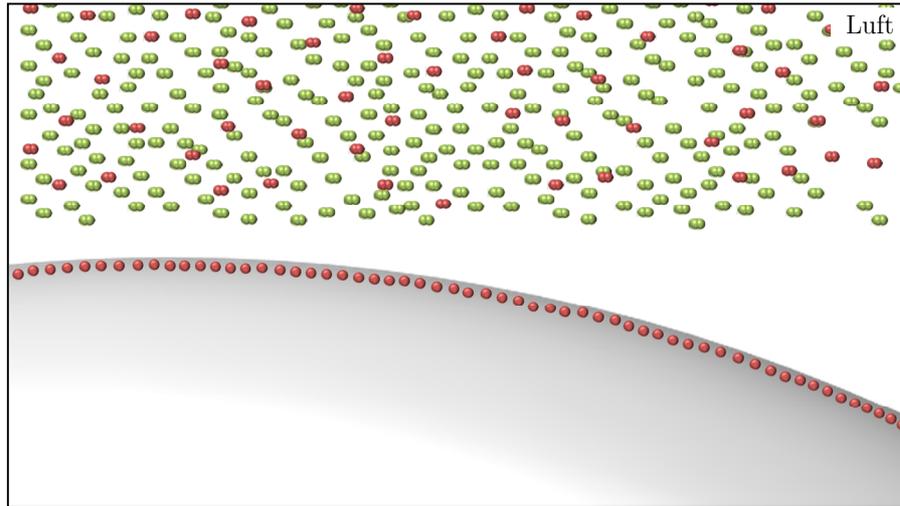


Abbildung 8-20: Aluminium-Nanopartikel (ca. 100 nm) nach längerer Zeit an Luft

Es scheint also anhand der durchgeführten Versuche, dass das Vorhandensein der Schicht aus Stickstoffmolekülen zu einem leicht veränderten Verhalten der Stäube bei einer Explosion führt. Zum besseren Verständnis wurden deshalb die Zeitdifferenzen vom ersten Druckanstieg bis zum Erreichen des Explosionsdruckes des jeweiligen Versuches bestimmt. Die Ergebnisse von Aluminium (50 nm-70 nm) sind in Abbildung 8-21 veranschaulicht.

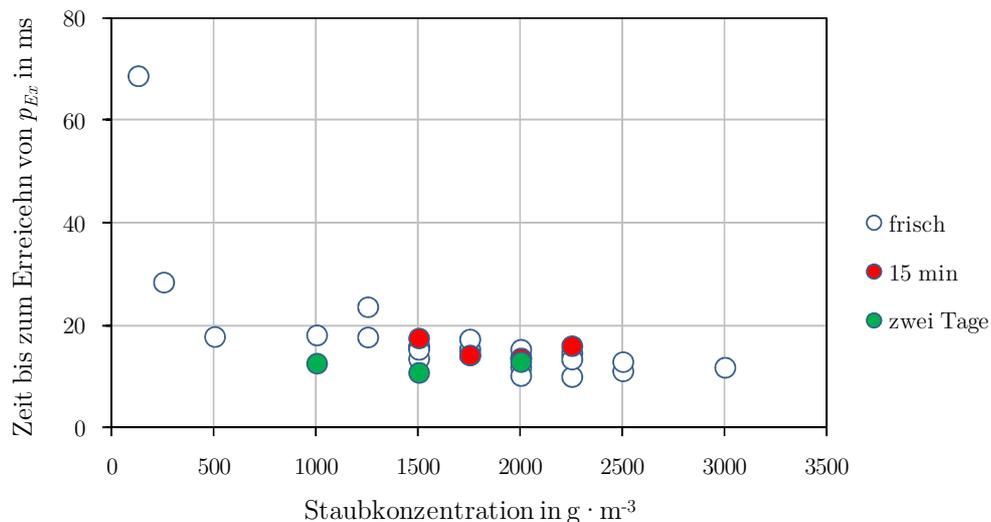


Abbildung 8-21: Vergleich der Zeiten bis zum Erreichen von p_{Ex} für Aluminium (50 nm-70 nm)

Es ist erkennbar, dass die Zeiten bis zum Erreichen des höchsten Druckwertes einer Explosion mit zunehmender Partikelkonzentration insgesamt abnehmen. Durch die höhere Partikeldichte und den geringeren Abstand der Partikel zueinander kann sich die Flammenfront innerhalb der Staubwolke besser fortpflanzen. Dies führt zu einem schnelleren Druckanstieg. Es scheint zudem, dass speziell die zwei Tage an Luft gelagerten Proben (grün markiert) tendenziell etwas geringere Zeiten liefern. Das würde wiederum die leicht erhöhten Kenngrößen erklären, da bei langsamer ablaufenden Reaktionen der Einfluss von Abkühlereffekten an der Apparaturinnenwand größer wird. Aufgrund der geringen Anzahl an Versuchen kann dieser Trend jedoch nur vermutet werden. Hierzu müssten gesonderte Studien durchgeführt werden, um genauere Aussagen treffen zu können.

8.5 Untersuchung des Reaktionsverhaltens mittels STA

Zusätzlich zu den Explosionsversuchen wurden Messungen mit simultaner thermischer Analyse (STA) durchgeführt, einer Kombination aus differential scanning calorimetry (DSC) und Thermogravimetrie (TG). 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 untersucht werden, ob die STA zur besseren Charakterisierung der Staubproben geeignet ist. Zu diesem Zweck wurden offene Tiegel und Luft als Systemgas verwendet.

Abbildung 8-22 veranschaulicht Ergebnisse der STA-Messungen (TG auf der linken und DSC auf der rechten Seite) mit frischen, identischen Proben des Nano-Titans. Es wurde jedoch eine unterschiedliche Einwaage von 13,07 mg (gelb) bis 123,05 mg (schwarz) verwendet, um den Einfluss der Probenmenge zu untersuchen. 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. Um anhand des Massezuwachses der Probe auf den ursprünglichen Grad der Oxidation zu schließen, sollte demzufolge eine höhere Einwaage gewählt werden.

Die Auswertung der DSC-Kurven (rechte Seite von Abbildung 8-22) 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. Je höher die Einwaage gewählt wurde, desto geringer fiel die freigesetzte Wärmemenge pro Masse aus. Dies zeigt sich besonders in dem Temperaturbereich um 400 °C. Die Proben mit ähnlicher Einwaage (Test 2 und Test 3) liefern vergleichbare Messkurven.

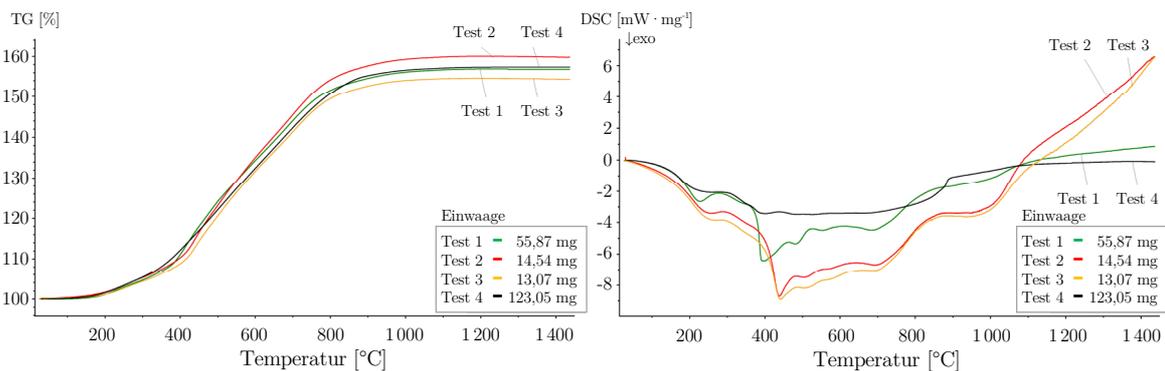


Abbildung 8-22: STA-Untersuchungen mit Nano-Titan unterschiedlicher Einwaage

In Abbildung 8-23 ist der Vergleich einer frischen, unpassivierten Probe (rote Kurve, Test 2) dargestellt und einer Probe, die mehrere Tage der Luft ausgesetzt war (blaue Kurve, Test 5). 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 bereits in Abbildung 8-22 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 8-23) 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.

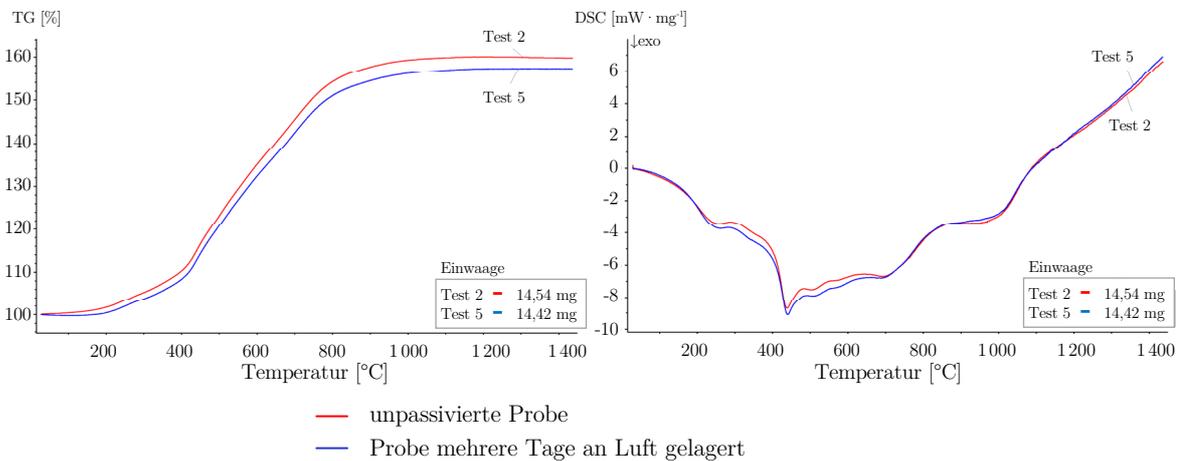


Abbildung 8-23: STA-Messungen verschiedener Titanproben

Die Erkenntnisse der DSC-Messungen mit Titan treffen jedoch nicht auf alle Stäube zu. DSC-Kurven der STA Messungen mit Nano-Eisen (50 nm-70 nm) sind in Abbildung 8-24 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 Abbildung 8-24) deutlich.

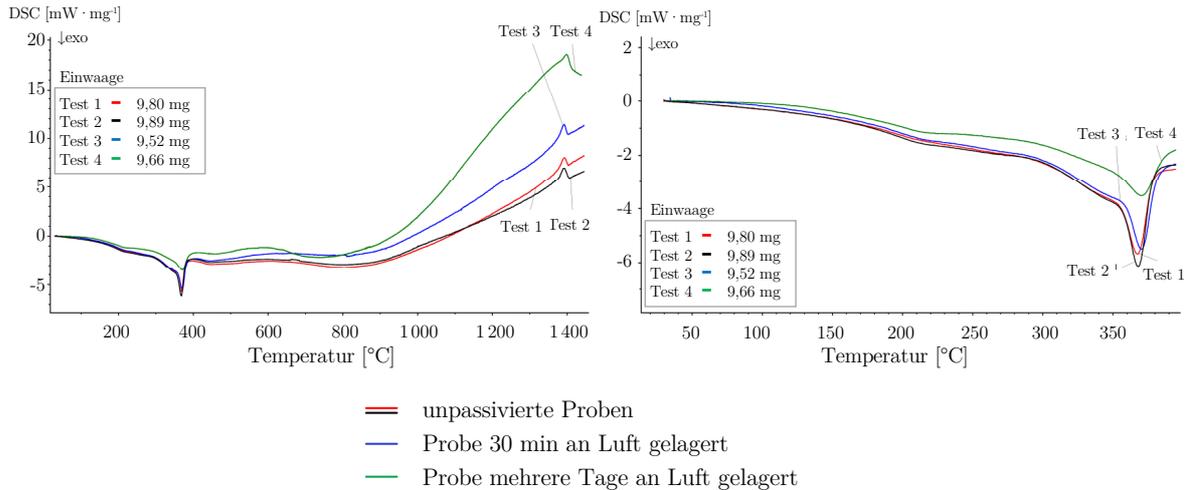


Abbildung 8-24: DSC-Messungen der Versuche mit Nano-Eisen (50 nm-70 nm)

Die Auswertung der STA-Messungen hat die Beobachtungen der Explosionsversuche zur Untersuchung des Einflusses der Passivierung bestätigt. Dennoch wurde ersichtlich, dass allgemeine Aussagen nur schwer möglich sind. Zum einen ist das Reaktionsverhalten von Stoff zu Stoff unterschiedlich. Andererseits sind die Versuchsergebnisse der STA stark von vergleichbaren Bedingungen (gleiche Einwaage, homogene bzw. vergleichbare Probe usw.) abhängig. Speziell die für sonstige Untersuchungen im Explosionsschutz vergleichsweise sehr geringe Probenmenge erschwert die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse inhomogener Proben, wie sie für brennbare Stäube eher typisch sind. Die STA-Untersuchungen können somit nur zusätzlich zu bestehenden Untersuchungen und Charakterisierungsverfahren genutzt werden.

8.6 Schlussfolgerungen der experimentellen Untersuchungen

Die Explosionsuntersuchungen haben gezeigt, dass die Kenngrößen zur Beschreibung des Explosionsverhaltens nanoskalig hergestellter Materialien nicht wesentlich höher ausfallen, als die der kritischsten Mikrostäube. Dabei ist nochmals darauf hinzuweisen, dass die Proben nach der Herstellung und während des Transportes unter Sauerstoffausschluss gehalten wurden. Auch ein kurzzeitiges Aussetzen der Proben an der Umgebungsluft führt nicht zu einer Unterschätzung der Explosionsgefahren, wie die Versuche zum Einfluss der Passivierung zeigen konnten. Um die Ergebnisse der Nanostäube abschließend besser einordnen zu können, sind diese (bis auf Eisen und Titan) Werten von Mikrostäuben gegenüber gestellt (Tabelle 8-4). Für die Mikrostäube wurden Referenzwerte verschiedener Datenbanken zusammen getragen. Die Aluminium Mikrostäube beinhalten Messwerte von Aluminiumpulvern, normalen Aluminiumstäuben (die bei der Be- und Verarbeitung von Aluminium anfallen) und Aluminium-Strahlstäuben. Bei den Mikro-stäuben sind Explosionsdrücke von 3,8 bar bis 13 bar und K_{St} -Werte von $9 \text{ bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ bis $1100 \text{ bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ dokumentiert. Die untere Explosionsgrenze variiert von 15 bis $2000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ und die Mindestzündenergien sind mit unter 1 mJ bis unter 300 mJ angegeben. Ein Vergleich der Referenzwerte von Mikrostäuben mit beiden untersuchten Nano-Aluminiumproben zeigt, dass mit einigen Mikrostäuben wesentlich höhere Werte für den Explosionsdruck und zeitlichen Druckanstieg ermittelt wurden. Es muss jedoch zusätzlich beachtet werden, dass die für alle Mikrostäube bestimmten Kenngrößen

ebenfalls mit dem 1 m³-Behälter ermittelte Werte enthalten. Diese könnten tendenziell etwas höher ausfallen, weil die Wandabkühlereffekte bei größerem Volumen der Prüfapparatur einen geringeren Einfluss ausüben. Das Zündverhalten der Nanostäube (*MZE* und *UEG*) und das Brandverhalten sind jedoch zumindest mit dem der kritischsten Aluminium-Mikrostäube vergleichbar.

Tabelle 8-4: Vergleich der Kenngrößen zwischen Mikro- und Nanostäuben

Staubprobe	p_{max} [bar]	$(dp/dt)_{max}$ [bar · s ⁻¹]	K_{St} [bar · m · s ⁻¹]	<i>UEG</i> [g · m ⁻³]	<i>MZE</i> [mJ]	Brennzahl
Mikro-Aluminium ^a (152 Stäube)	3,8-13	33-4053	9-1100	15-2000	< 1- < 300	1-5
Aluminium (50 nm-70 nm)	8,8	1551	421	30	< 1	5
Aluminium (90 nm-110 nm)	9,1	1360	369	30	< 1	5
Mikro-Zink ^a (27 Stäube)	0,7-7,3	7-650	2-176	30-4000	> 100	1-5
Zink (90 nm-150 nm)	4,3	652	177	125	3 < MZE < 10	4
Mikro-Kupfer ^a (2 Stäube)	Keine Explosion					1
Kupfer (50 nm-70 nm)	0,3	18	5	500	> 1000	4
Kohlestaub ^a (126 Stäube)	0,5-10	3-650	1-176	15-250	> 2- < 300	1-4
Multi Walled CNT (ø 50 nm)	6,8	250	68	-	> 1000	2
Zellulose ^a (12 Stäube)	8-10,2	122-844	33-229	15-125	> 100	2-5
Ultrafeine Zellulose (8 µm)	9,1	766	208	60	3 < MZE < 10	5

^a Werte der Mikrostäube sind GSBL (2014), GESTIS (2014) bzw. direkt Beck et al. (1997) entnommen

Ein Vergleich der Werte für Mikro- und Nano-Zink bestätigt die für Aluminium getroffenen Beobachtungen großteils. Während der maximale Explosionsdruck des Nano-Zinks ebenfalls nicht zu den höchsten Werten zählt, ist für den zeitlichen Druckanstieg ein mit den höchsten Kenngrößen für Mikrostäube (Zink) vergleichbarer Wert ermittelt worden. Dieser ist sogar mit 652 bar · s⁻¹ für den Nanostaub geringfügig höher als der höchste dokumentierte Wert eines Mikrostaubes (650 bar · s⁻¹). Allerdings ist dieser Unterschied aufgrund der üblichen Toleranz nicht signifikant. Weiterhin hervorzuheben sind die Ergebnisse der *MZE*-Bestimmung von Nano-Zink. Die Mindestzündenergie des Nanostaubes liegt zwischen 3 mJ und 10 mJ. Die geringste ermittelte *MZE* aller dokumentierten Werte für Mikro-Zink liegt hingegen über 100 mJ. Für Kupfer konnten im Mikrometerbereich nur zwei eingetragene Werte ermittelt werden (Beck et al. 1997). Beide Stäube waren im Gegensatz zur nanoskaligen Probe nicht brennbar bzw. explosionsfähig.

Die Ergebnisse der Carbon Nanotubes werden 126 Datenbankwerten verschiedener Kohlestäube (Braunkohlen, Steinkohlen etc.) gegenübergestellt. Ruß bzw. Carbon Black ist ebenfalls nanoskalig und daher als Referenz für kohlenstoffbasierende Mikrostäube nicht geeignet. Der Vergleich zeigt, dass die CNT's bei allen Kenngrößen eher im Mittelfeld aller

Referenz-Werte der Mikrostäube liegen. Insbesondere die Mindestzündenergie ist wesentlich höher als die der Referenzwerte für Mikrostäube. Von Ajayan et al. (2002) oder Tseng et al. (2007) wurde jedoch beispielsweise das Entzünden von Carbon Nanotubes bereits mittels eines Fotoblitzes dokumentiert. Es ist daher davon auszugehen, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CNT's trotz der Maßnahmen zur Vermeidung des Kontaktes mit Sauerstoff bereits im Vorfeld zumindest teilweise passiviert waren. Dennoch sind die Kennwerte der Explosionsauswirkungen nicht wesentlich geringer als die von Holbrow et al. (2010) in Tabelle 4-1 für diverse Nanotubes vorgestellten Kenngrößen.

Zum Vergleich der Zellulose-Werte wurden zwölf Datenbankwerte erfasst. Im Hinblick auf die Explosionsauswirkungen liegen die Werte der untersuchten Zellulose mit nanoskaligen Anteilen im oberen Bereich aller Referenzwerte. Die Mindestzündenergie der untersuchten Zellulose (zwischen 3 mJ und 10 mJ) ist jedoch deutlich geringer als die der anderen zwölf Werte aus den Datenbanken (liegen über 100 mJ).

Anhand des Vergleiches wird noch einmal sehr gut verdeutlicht, dass die Auswirkungen einer Explosion mit abnehmendem Primärpartikeldurchmesser nicht immer weiter zunehmen. Im Gegensatz dazu kann die Zündempfindlichkeit jedoch zunehmen. Dies ist aber davon abhängig, wie zündempfindlich die Stäube im Mikrometerbereich bereits sind. Aluminium z. B. weist schon als Mikrostaub Mindestzündenergien unterhalb eines Millijoules auf. Ein weiteres Absinken der Mindestzündenergie mit abnehmendem Primärpartikeldurchmesser wäre minimal und daher nur schwer nachweisbar.

Eine Erklärung der getroffenen Beobachtungen zum maximalen Explosionsdruck und maximalen zeitlichen Druckanstieg der Nanostäube wird mit den folgenden Abbildungen und Erläuterungen gegeben. In Abbildung 8-25 sind im oberen Bereich des Bildes p_{max} und $(dp/dt)_{max}$ in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Staubes dargestellt (nach Bouillard et al. 2010). Es wird verdeutlicht, dass mit Zunahme der spezifischen Oberfläche zunächst die Werte der Kenngrößen steigen. Ab dem Erreichen einer bestimmten Oberfläche nehmen die Kenngrößen jedoch wieder ab. Hierbei ist weniger der genaue Wert der spezifischen Oberfläche entscheidend. Die Einteilung der Bereiche in mikro und nano kann zudem nicht als maßgeblich betrachtet werden. Dennoch wird anhand der roten Kurve der ungefähre Verlauf der Kenngrößen bei Zunahme der spezifischen Oberfläche für Aluminium prinzipiell sehr gut dargestellt.

Aber warum sinken die Werte mit weiter zunehmender spezifischer Oberfläche ab? Aufgrund der geringen Datenmenge konnte bislang nicht ausgeschlossen werden, dass die Abnahme der Kenngrößen unter anderem möglicherweise mit der Passivierung der Nanostäube zu erklären sei. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stäube lieferten trotz aller Maßnahmen zur Vermeidung vorzeitiger Oxidation dennoch keine höheren Kennwerte für nanoskalig hergestellte Stäube. Bis auf die CNT's kann die Passivierung der Proben (in entscheidendem Maße) ohnehin ausgeschlossen werden, da andererseits eine hohe Zündempfindlichkeit der Proben nachgewiesen werden konnte. Die Ursache der Abnahme von Bildes p_{max} und $(dp/dt)_{max}$ kann deshalb mit der Bildung der Agglomerate erklärt werden.

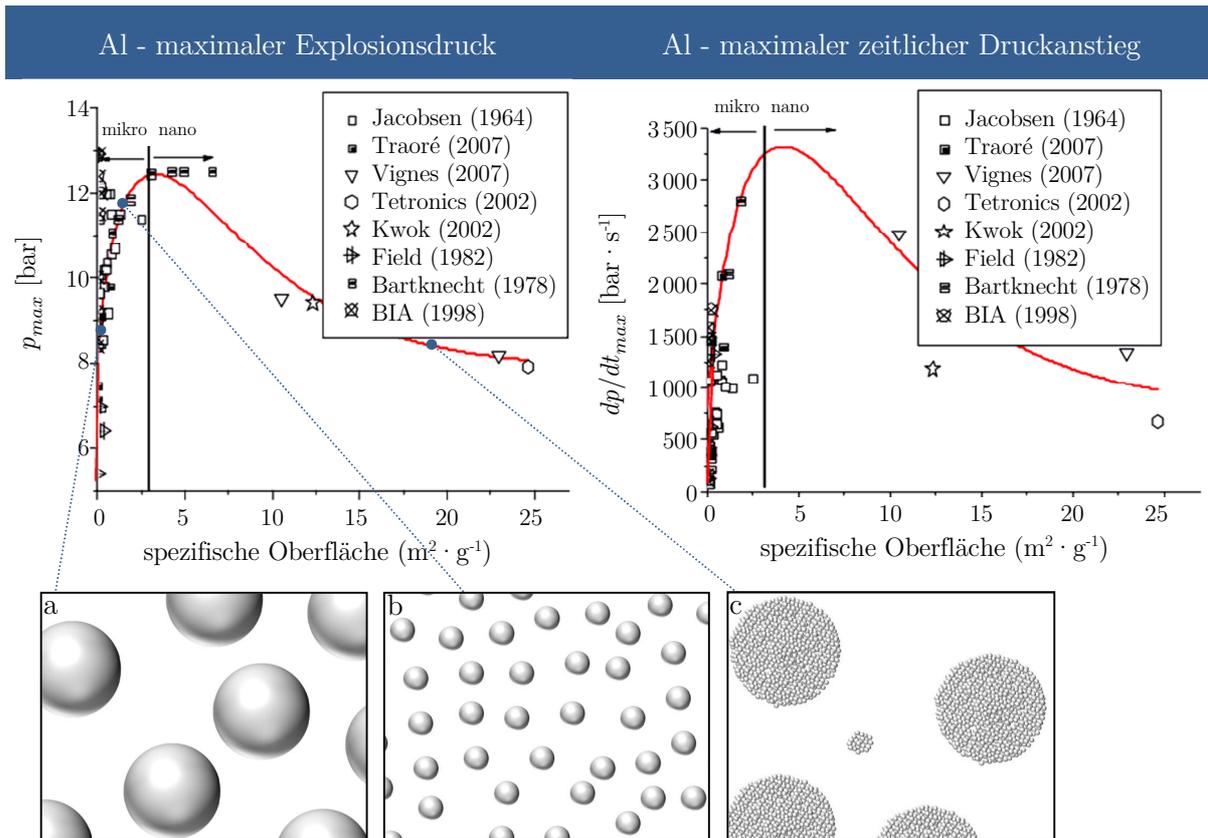


Abbildung 8-25: Explosionsverhalten von Aluminium in Bezug zur spezifischen Oberfläche (Bouillard et al. 2010 editiert)

Stäube mit größeren Partikeln im Mikrometerbereich (Bild a bei Abbildung 8-25) besitzen erfahrungsgemäß eine vergleichsweise geringe spezifische Oberfläche, die wiederum zu moderaten Werten für p_{max} und $(dp/dt)_{max}$ führt. Mit Abnahme des mittleren Primärpartikeldurchmessers im Mikrometerbereich (Bild b) erhöht sich die spezifische Oberfläche des Staubes. Diese Erhöhung erfolgt, weil die Summe der Oberflächen aller kleineren Einzelpartikel höher ist, als die Summe der Oberflächen weniger größerer Partikel. Die Erhöhung der Oberfläche hat solange eine Erhöhung der Kenngrößen zur Folge, bis die Primärpartikel eines Staubes so klein werden, dass diese zu größeren Objekten agglomerieren. Mit weiterer Abnahme des Primärpartikeldurchmessers wird bei für den Explosionsschutz relevanten Staubkonzentrationen die Agglomeration immer mehr begünstigt (Bild c). Die Zunahme der spezifischen Oberfläche erfolgt mit einsetzender Agglomeration jedoch fast ausschließlich über die Erhöhung der inneren Oberfläche. Das würde bedeuten, dass die innere Oberfläche von Stäuben bei schnell ablaufenden Reaktionen wie Explosionen eine untergeordnete Rolle spielt.

Eine mögliche Erklärung dafür wird mit Abbildung 8-26 gegeben. Um zu verstehen, wie die Deposition von Sauerstoffmolekülen bei der inneren Oberfläche von Agglomeraten verläuft, ist auf der linken Seite der Abbildung zunächst ein Agglomerat bestehend aus einer Vielzahl wesentlich kleinerer Primärpartikel dargestellt. Eine vergrößerte Ansicht eines Ausschnittes der Oberfläche des Agglomerates mit oberflächlicher Pore ist auf der rechten Seite abgebildet. Zur vereinfachten Darstellung wurde ein einzelnes Sauerstoffmolekül (rot) dargestellt.

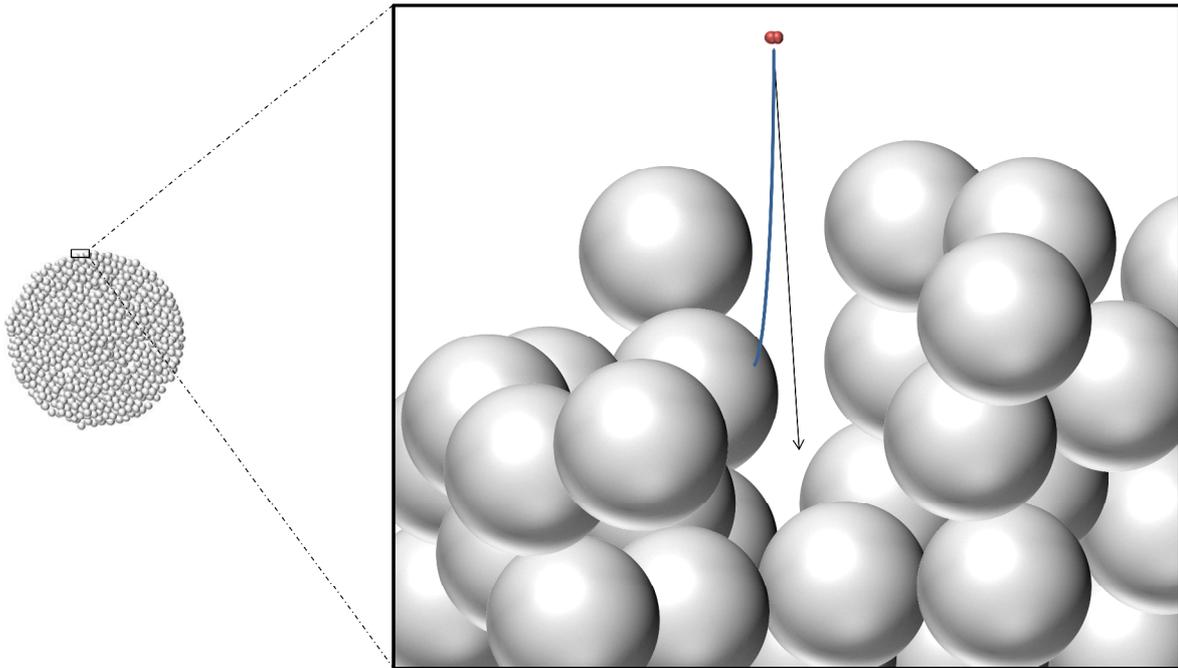


Abbildung 8-26: Moleküldeposition an Agglomeratporen (nicht maßstabsgetreu)

Sauerstoffmoleküle nähern sich äußerst selten genau so, dass sie geradlinig in die Agglomeratpore fliegen würden. Selbst wenn das gelingt und der Auftrittswinkel übereinstimmt (schwarzer Pfeil), wird die Flugbahn des Sauerstoffmoleküls von den Primärpartikeln beeinflusst. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Molekül sich in einem Abstand zur Primärpartikeloberfläche befindet, der kleiner oder gleich dem Partikelradius ist. Wie die REM-Aufnahmen der Stäube gezeigt haben, sind die Poren des Agglomerates mitunter nicht größer, als die Primärpartikel selbst. Das führt zusätzlich dazu, dass die Flugbahn eines Sauerstoffmoleküls noch stärker abgelenkt werden kann und sich das Sauerstoffmolekül an ein Partikel anlagert (blaue Linie). Die Moleküle müssten sich demnach ähnlich wie ein Raumschiff durch die Poren und innere Oberfläche manövrieren, damit die gesamte innere Oberfläche bis in das Zentrum des Agglomerates hinein der Verbrennungsreaktion zur Verfügung steht. Es befinden sich bei Umgebungsbedingungen jedoch sehr viele Sauerstoffmoleküle in der Luft. Deshalb wird bis zu einer gewissen Porentiefe und -breite die innere Oberfläche sicherlich zu berücksichtigen sein. Der Anteil der inneren Oberfläche an der Gesamtoberfläche eines Staubes, die der Explosion zur Verfügung steht, ist jedoch nur gering. Um die Charakterisierung der Proben weiter zu verbessern, wäre deshalb zukünftig ebenfalls die Bestimmung der äußeren Oberfläche hilfreich.

Selbst zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET) muss die Staubprobe unter Vakuum mehrere Stunden getrocknet werden. Auf diese Weise wird die Oberfläche zunächst von Molekülen befreit. Danach wird die Probe mehrfach einem erhöhten Stickstoffdruck ausgesetzt. Auf diese Weise werden die Stickstoffmoleküle sozusagen in die einzelnen Öffnungen hinein gepresst, um die gesamte Oberfläche zu benetzen. Dieser Vorgang dauert bis zu mehrere Stunden. Bei schnell ablaufenden Reaktionen wie Explosionen (wenige Millisekunden) unter atmosphärischen Bedingungen kann daher nur ein geringer Teil der inneren Oberfläche berücksichtigt werden. Dadurch verhalten sich Agglomerate von nanoskaligen Primärpartikeln ähnlich wie Mikropartikel mit vergleichbarem Durchmesser. Die innere Oberfläche hat somit keinen wesentlichen Einfluss auf das Explosionsverhalten. Die

Agglomeration verhindert eine höhere Stoffumsatzrate und wirkt dadurch wie ein natürlicher Schutzmechanismus. Aus diesem Grund sinken maximaler Explosionsdruck und maximaler zeitlicher Druckanstieg (wie in Abbildung 8-25 gezeigt wurde), obwohl sich die spezifische Oberfläche des Staubes mit Abnahme des mittleren Primärpartikeldurchmessers erhöht.

Im Gegensatz zu den Ausführungen zu p_{max} und dp/dt_{max} nimmt die Zündempfindlichkeit mit abnehmendem Partikeldurchmesser weiter zu. Bis auf die untersuchten CNT's besitzen alle Nanostäube geringere oder gleiche Mindestzündenergien wie die Referenz-Mikrostäube. Besonders interessant ist diesbezüglich das Ergebnis der Zellulose. Obwohl diese nur geringfügige Anteile nanoskaliger Partikel besitzt, wurde ähnlich wie bei Nano-Zink eine deutlich geringere Zündenergie festgestellt. Leider wurde bei den Datenbankwerten der Mikrostäube nur selten die Mindestzündenergie bestimmt. Die angegebenen 100 mJ für Mikro-Zink wurden für einen Staub erzielt, dessen Medianwert mit kleiner als 20 μm angegeben ist. Es sind lediglich zwei Mikrostäube mit Medianwerten von 10 μm bzw. darunter aufgeführt. Bei diesen Stäuben ist jedoch keine Mindestzündenergie angegeben. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Mindestzündenergie von Zinkstäuben mit Partikeln im einstelligen Mikrometerbereich unterhalb der 100 mJ liegen könnte.

Die Ursache für die Zunahme der Zündempfindlichkeit ist mit der erhöhten Anzahl an Atomen an der Oberfläche eines Partikels zu erklären. Das Verhältnis von Atomen im Inneren eines Partikels zu denen an der Oberfläche ist für sehr kleine Partikeldurchmesser (ab 30 nm) nach Klabunde et al. (1996) in Abbildung 8-27 verdeutlicht.

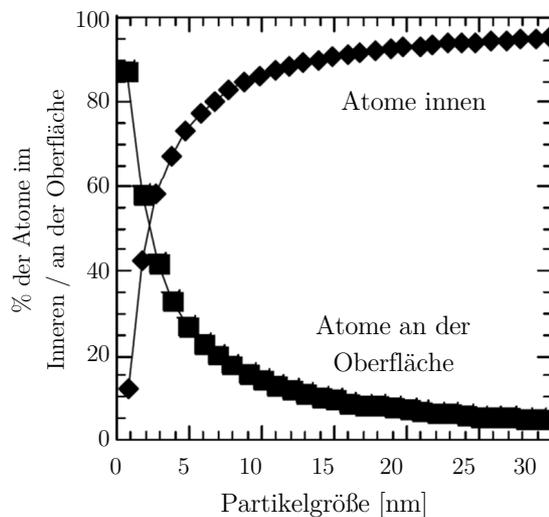


Abbildung 8-27: Verhältnis der Atome an der Oberfläche zu denen im Inneren eines sphärischen Eisenkristalles (Klabunde et al. 1996 editiert)

Es ist erkennbar, dass insbesondere ab einem Partikeldurchmesser unterhalb von 30 nm der Anteil an Atomen an der Partikeloberfläche immer stärker zunimmt. Dadurch können Partikel viel schneller mit dem Sauerstoff der Umgebung reagieren, wodurch in kürzerer Zeit mehr Energie freigesetzt werden kann. Deshalb ist damit zu rechnen, dass Nanostäube mit geringerem mittlerem Partikeldurchmesser als der in dieser Arbeit untersuchten noch zündempfindlicher reagieren. Weitere Nanostäube (insbesondere frische, metallische) könnten daher bei sehr kleinen Partikeldurchmessern (speziell unter 30 nm) auch pyrophor reagieren. Beispielsweise wurde von Dastidar et al. (2013) für Kupfer mit 25 nm großen Primärpartikeln

pyrophores Verhalten beobachtet. Insgesamt liegen für derart kleine Partikelgrößenbereiche bislang jedoch nicht genügend Informationen vor.

9 Explosionsgefährdungen durch Nanostäube in Anlagen

Zu Beginn der Arbeiten 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 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 der Arbeit 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 Entnahme bis zur Untersuchung über mehrere Wochen verweilen und nicht unter Inertgas bzw. Sauerstoffausschluss aufbewahrt werden. Dies ist bei Mikrostäuben durchaus üblich.

Trotz der im Laufe der eigenen Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse trugen die Betriebsbegehungen dazu bei, einen Einblick in die Verhältnisse vor Ort zu erhalten. So wurde es einfacher, prozessabhängig zu ermitteln, bei welchen Prozessschritten explosionsfähige Staub/Luft-Gemische auftreten können oder ob die Oberflächen der Stäube passiviert sein können. Um in die Betriebe zu gelangen, wurden sowohl große Chemiefirmen direkt angefragt und zum anderen über Berufsgenossenschaften versucht, mit projektrelevanten Firmen in Kontakt zu treten. 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 zur Beurteilung der Explosionsgefährdungen beitragen konnten.

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 mit definiertem Durchmesser herzustellen. Dies ist darin begründet, dass der Partikeldurchmesser 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 des gewünschten Durchmessers 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.

9.1 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.

9.1.1 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 verfahrensbedingt normalerweise druckfest auf den maximal zu erwartenden Explosionsdruck ausgelegt. Zur Vermeidung der Produktoxidation werden Anlagen zur Herstellung von metallischen Nanomaterialien darüber hinaus für gewöhnlich inert betrieben. Die Produktionsmengen liegen pro Anlage bei zirka $50 \text{ g} \cdot \text{Stunde}^{-1}$ (Herstellerangaben). Größere Staubmengen werden in der Praxis bisher üblicherweise durch Parallelbetrieb von Anlagen hergestellt.

9.1.2 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. Einige Reaktortypen sind in Abbildung 9-1 illustriert.

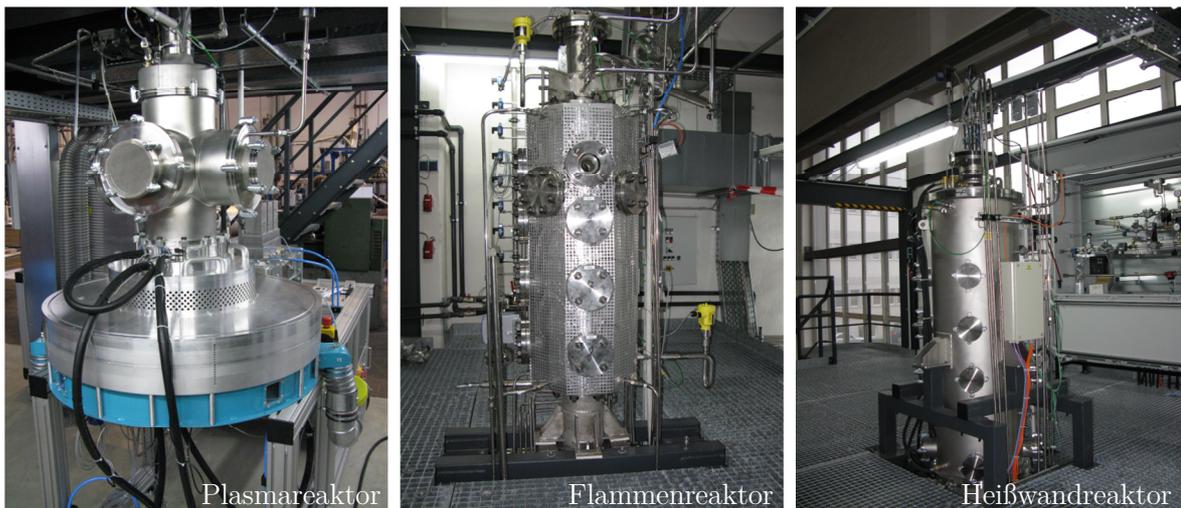


Abbildung 9-1: Verschiedene Reaktortypen der Gasphasensynthese (IUTA 2014)

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 Nanometerbereich hergestellt werden können, muss während des Wachstumsprozesses die Konzentration sehr gering gehalten werden. Andernfalls würde der Partikeldurchmesser 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 (oftmals nur im Grammbereich pro Stunde). Desweiteren werden je nach Anwendungsgebiet und gewünschtem Produkt Inertgase (z.B. Argon) als Trägergas verwendet.



Abbildung 9-2: Anlage zur Synthese hochspezifischer Nanopartikel (IUTA 2014)

Hinsichtlich des Explosionsschutzes kann insgesamt 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 6.2 nach kurzer Zeit agglomeriert.

Großtechnisch für höhere Produktionsmengen werden vor allem Flammenreaktoren 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.

9.1.3 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 ist es von Bedeutung, ob die Partikel in dem Prozessschritt noch nanoskalig vorliegen oder ob es sich verfahrensbedingt oder durch Agglomeration um mikroskalige Partikel handelt.

9.2 Schlussfolgerungen der Beurteilung

Zusammenfassend lassen sich zur Beurteilung der Explosionsgefahren in betroffenen Anlagen 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.
- Sobald Nanomaterialien als Schüttgut vorliegen, sind durch Aneinanderhaften einer Vielzahl von Primärpartikeln deutlich größere Agglomerate entstanden.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Um einen abschließenden Überblick zu geben, werden die wesentlichen Erkenntnisse dieser Arbeit im Folgenden noch einmal kurz zusammengefasst. Zu Beginn der Untersuchungen bestand die Vermutung, dass es durch die derzeit gängigen Standardprüfverfahren zu einer Fehleinschätzung der tatsächlichen Brand- und Explosionsgefahren in betroffenen Anlagen kommen könnte. Es wurde befürchtet, dass durch mögliche Agglomeration der Primärpartikel und Passivierung infolge der höheren Oberfläche derartiger Stäube die Gefahren sogar unterschätzt werden könnten. Zu diesem Zweck wurden in einem ersten Schritt die derzeitigen Prüfverfahren für Mikrostäube auf deren Eignung für Nanostäube (auch hinsichtlich des Gesundheitsschutzes) geprüft. Daraus ließen sich folgende Feststellungen ableiten:

- Mit abnehmendem mittlerem Primärpartikeldurchmesser erhöhen sich ohne zusätzliche Schutzmaßnahmen die Partikelemissionen aus dem Abzug heraus in das Labor. Bei sehr kleinen Primärpartikeln (insbesondere im Nanometerbereich) ist eine erhöhte Gesundheitsgefährdung bei ungewollter Emission nicht auszuschließen.
- Die Agglomeration von nanoskalig hergestellten Partikeln geschieht bei Konzentrationen, die oberhalb der unteren Explosionsgrenze liegen, innerhalb weniger Millisekunden. Somit ist die Bildung eines explosionsfähigen Staub/Luft-Gemisches bestehend aus nanoskalig hergestellten Materialien immer mit der Agglomeration der Primärpartikel verbunden.
- Die derzeit gängigen Prüfverfahren unterschätzen das Brand- und Explosionsverhalten von Nanostäuben infolge von Agglomeration nicht.

Um die gewollten Emissionen von Partikeln zu vermeiden und ein erhöhtes Maß an Sicherheit hinsichtlich des Gesundheitsschutzes zu bieten, mussten die Prüfapparaturen optimiert und weiterentwickelt werden. Darüber hinaus war dies erforderlich, um das Brand- und Explosionsverhalten von möglichst unpassivierten Stäuben und den Einfluss der Passivierung auf die Kenngrößen zu bestimmen. Anhand der in den Voruntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse wurde ein Glovebox-System entwickelt, installiert und validiert, mit dessen Hilfe nanoskalig hergestellte Stäube den Anforderungen entsprechend untersucht werden konnten. Für die Brand- und Explosionsuntersuchungen wurden verschiedene nanoskalig hergestellte Metallstäube (Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink und Titan), Carbon Nanotubes und ein Zellulosestaub (Mikropartikel mit Anteilen von nanoskaligen Partikeln) ausgewählt. Bei den Untersuchungen sollte zunächst das kritischste Brand- und Explosionsverhalten der Nanostäube erfasst werden. Das bedeutet, dass alle Maßnahmen ergriffen wurden, um den Kontakt der Proben mit Sauerstoff vor dem Versuchsbeginn möglichst zu vermeiden.

Folgende weitere Erkenntnisse ließen sich aus diesen Arbeiten gewinnen:

- Die Standardprüfverfahren sind mit den weiterentwickelten Methoden zur Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen von nanoskalig hergestellten Materialien geeignet.
- Die Zunahme von p_{max} und K_{St} mit Abnahme des mittleren Partikeldurchmessers im Mikrometerbereich ist nicht ohne Weiteres auf noch kleinere Partikel zu übertragen. Es stellt sich vermutlich ein Maximum ein, bevor die Primärpartikel klein genug werden, um Agglomerate zu bilden.
- Die innere Oberfläche der Agglomerate spielt bei schnell ablaufenden Reaktionen, wie sie bei Explosionen auftreten, eine untergeordnete Rolle.
- Die Zündempfindlichkeit der Stäube nimmt mit abnehmendem Durchmesser der Primärpartikel immer weiter zu. Insbesondere bei Primärpartikeln im Nanometerbereich können die Stäube sehr zündempfindlich reagieren.
- Ein kurzzeitiges Aussetzen der Probe an Luft führt nicht zu einer wesentlichen Verminderung der Explosionsauswirkungen.

Die Testergebnisse haben gezeigt, dass sich selbst nahezu unpassivierte Nanostäube 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 Nano-Kupfer 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 Partikeldurchmessern.

Eine wesentlich längere Lagerung des Nanostaubes an der Umgebungsluft kann dennoch in Abhängigkeit des zu untersuchenden Materials die Reaktivität der Probe speziell für noch kleinere mittlere Partikeldurchmesser 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 abnehmendem Durchmesser der Primärpartikel können je nach Staubart insbesondere unpassivierte Nanostäube sehr zündempfindlich reagieren. Für wesentlich kleinere Primärpartikeldurchmesser 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 Partikel mit Durchmessern unterhalb von 50 nm und mehreren hundert Nanometern untersucht werden. Zwar haben die bisherigen Untersuchungen gezeigt, dass Stäube nur aufgrund der Primärpartikeldurchmesser im Nanometerbereich nicht automatisch gefährlicher einzuschätzen sind, als die kritischsten Mikrostäube. Um die noch vorhandenen Wissenslücken zu schließen, ist jedoch weiterer Forschungsaufwand notwendig.

Für die Sicherheit von Anlagen, in denen Nanostäube hergestellt oder gehandhabt werden, konnten folgende wesentliche Schlussfolgerungen getroffen werden:

- 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.

Aus Sicht des Explosionsschutzes von Anlagen, in denen nanoskalig hergestellte brennbare Stäube hergestellt werden oder generell anfallen, ist somit nicht mit einer erhöhten Gefährdung infolge der Explosionsauswirkungen zu rechnen. Jedoch ist die erhöhte Zündempfindlichkeit dieser Stäube insbesondere direkt nach der Herstellung zu beachten. Hierfür müssen Maßnahmen ergriffen werden, um das Entzünden von abgelagertem Staub oder explosionsfähiger Staub/Luft-Gemische zu verhindern. Aus diesem Grund werden nanoskalig hergestellte Partikel – sofern möglich – z.B. während oder nach der Herstellung bei niedrigem Sauerstoffgehalt passiviert. Auf diese Weise wird die Zündempfindlichkeit herabgesetzt.

Es ist auch zukünftig mit einem steigenden Bedarf an Nanostäuben zu rechnen. Dies erfordert immer komplexere Anlagen, um den erhöhten Bedarf zu decken. Deshalb sollten aufbauend auf den bisherigen Arbeiten weitere Bemühungen unternommen werden, die noch bestehenden Wissenslücken zu schließen. Ein Ziel sollte es dabei sein, den Verlauf der Explosionskenngrößen in Abhängigkeit des mittleren Primärpartikeldurchmessers noch genauer zu erfassen. Hierzu wäre es wünschenswert, sowohl mehrere Fraktionen im Nanometerbereich (unter 100 nm) als auch unter einem Mikrometer zu untersuchen. Das bessere Verständnis der grundsätzlichen Zusammenhänge des Brand- und Explosionsverhaltens von Nanostäuben und Stäuben unterhalb eines Mikrometers im Detail würde letztlich auch dabei helfen, die Vorgänge bei Mikrostäuben noch detaillierter zu verstehen. Dadurch wäre es vielleicht auch endlich möglich, den Staubexplosionsschutz von der Abhängigkeit genormter Prüfverfahren zumindest teilweise zu befreien.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Folgen einer Zuckerstaubexplosion im Jahr 2008 (CSB 2013).....	1
Abbildung 1-2: Darstellung der einzelnen Untersuchungsschritte	3
Abbildung 2-1: REM-Aufnahme von Carbon Nanotubes	5
Abbildung 2-2: REM-Aufnahme eines Aluminium Staubes.....	5
Abbildung 2-3: notwendige Komponenten für die Entstehung einer Staubexplosion.....	6
Abbildung 3-1: Explosion von Lycopodium in modifizierter Hartmannapparatur (MIKE 3)...	12
Abbildung 3-2: vereinfacht dargestellter Zeit-Druck-Verlauf einer beliebigen Explosion in geschlossener Apparatur	13
Abbildung 3-3: Definition des maximalen Explosionsdruckes.....	14
Abbildung 3-4: 1 m ³ -Behälter der BAM	14
Abbildung 3-5: Definition des maximalen zeitlichen Druckanstieges.....	15
Abbildung 3-6: Aufbau des BAM-Ofens (IVSS 2002).....	18
Abbildung 3-7: Einfluss des Medianwertes auf die Explosionsauswirkungen diverser Aluminiumstäube (GESTIS 2014)	20
Abbildung 3-8: Einfluss des Vordruckes auf die Explosionskenngrößen (Bartknecht 1993)	21
Abbildung 3-9: Temperatureinfluss auf den Explosionsdruck (Cesana und Siwek 2011)	22
Abbildung 3-10: Einfluss des Wassergehalts auf Explosionskenngrößen (Cesana und Siwek 2011)	23
Abbildung 4-1: Gliederung von Nanoobjekten ihren Abmessungen entsprechend	24
Abbildung 5-1: REM-Aufnahme eines nanoskaligen Eisenstaubes bei 5 000-facher (links) und 100 000-facher (rechts) Vergrößerung.....	31
Abbildung 5-2: REM-Aufnahmen von Mikroaluminium und Nano-Aluminium	32
Abbildung 6-1: Partikelfreisetzungsmessungen mit Titandioxid in der 20 L-Kugel	35
Abbildung 6-2: Partikelfreisetzungsmessungen mit Siliciumdioxid in der 20 L-Kugel	37
Abbildung 6-3: Partikelkonzentrationen als Funktion der Zeit für verschiedene Anfangskonzentrationen für Partikel mit 20 nm (Steinkrauss et. al. 2010).....	45
Abbildung 6-4: Partikelgrößenanalysen Carbon Black.....	47
Abbildung 6-5: Partikelgrößenanalysen Carbon Black nach mehrmaligem Eindüsen	48

Abbildung 6-6: Partikelgrößenanalysen Siliciumdioxid	48
Abbildung 6-7: Partikelgrößenanalysen Titandioxid	49
Abbildung 7-1: Konzeption des Glovebox-Systems für die Prüfapparaturen	52
Abbildung 7-2: Schematische Darstellung der 20 L-Kugel (Cesana und Siwek 2011)	53
Abbildung 7-3: Glovebox-System (unverschlossen) im Laborabzug und schematische Darstellung des modifizierten Versuchsaufbaus	56
Abbildung 7-4: Geschlossenes Glovebox-System (inertisiert).....	58
Abbildung 7-5: Vereinfachte Darstellung der entwickelten Prüfverfahren für die 20 L-Kugel ..	60
Abbildung 7-6: Sogenannte Verteilerschale innerhalb der Explosionskammer der 20 L-Kugel .	61
Abbildung 7-7: Schematische Darstellung des Systems zur Versorgung des Staubvorratsbehälters mit Prüfgas (Romahn 2012).....	64
Abbildung 7-8: Vergleich der prinzipiellen Arbeitsschritte in Abhängigkeit des Verfahrens	65
Abbildung 7-9: Leitungsdruckminderer und Absperrorgane für Stickstoff und Sauerstoff.....	66
Abbildung 7-10: Kugelhahn 2.....	66
Abbildung 7-11: Ventile für die Inertisierung der Gloveboxen.....	68
Abbildung 7-12: Konzentrationsverlauf (Sauerstoff) während der Inertisierung	69
Abbildung 7-13: REM-Aufnahme des untersuchten Carbon Black-Staubes.....	71
Abbildung 7-14: Vergleich der 2D-Schnitte der Strömungsbedingungen in der Explosions- kammer zum Zündzeitpunkt mit Verteilerschale(links) und Pralldüse(rechts)	74
Abbildung 8-1: REM-Aufnahmen des Aluminiums (50 nm-70 nm) bei 1 500-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts)	78
Abbildung 8-2: REM-Aufnahmen des Aluminiums (90 nm-110 nm) bei 2 000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts)	79
Abbildung 8-3: REM-Aufnahmen des Eisens (50 nm-70 nm) bei 2 000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts).....	79
Abbildung 8-4: REM-Aufnahmen des Eisens (90 nm-110 nm) bei 2 000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts).....	80
Abbildung 8-5: REM-Aufnahmen des Zinks (90 nm-150 nm) bei 1 500-facher Vergrößerung (links) und 50 000-facher Vergrößerung (rechts).....	81
Abbildung 8-6: REM-Aufnahmen des Kupfers (50 nm-70 nm) bei 1 500-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts).....	81

Abbildung 8-7: REM-Aufnahmen des Titans (60 nm-80 nm) bei 2 000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts).....	82
Abbildung 8-8: REM-Aufnahmen der Carbon Nanotubes (ϕ 50 nm) bei 4 000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts)	82
Abbildung 8-9: REM-Aufnahmen der Zellulose (8 μ m) bei 5 000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts)	83
Abbildung 8-10: Brandverhalten des untersuchten Nano-Titans.....	85
Abbildung 8-11: Pyrophorizitäts-Versuche mit getrocknetem Nano-Eisen (50 nm-70 nm).....	85
Abbildung 8-12: Pyrophorizitätsversuche mit getrocknetem Titan (60 nm-80 nm).....	86
Abbildung 8-13: Pyrophorizitätsversuche mit feuchtem Titan	87
Abbildung 8-14: Infrarotaufnahmen von Zink (links) und Titan (rechts) während der Brennzahlbestimmung	88
Abbildung 8-15: Druck/Zeit-Verlauf eines Versuches mit Nano-Eisen (50 nm-70 nm)	90
Abbildung 8-16: Explosionskenngrößen in Abhängigkeit zur Exposition an Luft für Zink	91
Abbildung 8-17: Explosionskenngrößen in Abhängigkeit zur Exposition an Luft für	92
Abbildung 8-18: Nanopartikel (ca 100 nm) unter Stickstoffatmosphäre	93
Abbildung 8-19: Nanopartikel (ca. 100 nm) nach kurzer Zeit an Luft	94
Abbildung 8-20: Aluminium-Nanopartikel (ca. 100 nm) nach längerer Zeit an Luft	95
Abbildung 8-21: Vergleich der Zeiten bis zum Erreichen von <i>pEx</i> für Aluminium (50 nm- 70 nm).....	95
Abbildung 8-22: STA-Untersuchungen mit Nano-Titan unterschiedlicher Einwaage.....	96
Abbildung 8-23: STA-Messungen verschiedener Titanproben	97
Abbildung 8-24: DSC-Messungen der Versuche mit Nano-Eisen (50 nm-70 nm).....	98
Abbildung 8-25: Explosionsverhalten von Aluminium in Bezug zur spezifischen Oberfläche (Bouillard et al. 2010 editiert).....	101
Abbildung 8-26: Moleküldeposition an Agglomeratporen (nicht maßstabsgetreu).....	102
Abbildung 8-27: Verhältnis der Atome an der Oberfläche zu denen im Inneren eines sphärischen Eisenkristalles (Klabunde et al. 1996 editiert)	103
Abbildung 9-1: Verschiedene Reaktortypen der Gasphasensynthese (IUTA 2014)	107
Abbildung 9-2: Anlage zur Synthese hochspezifischer Nanopartikel (IUTA 2014).....	108

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Verbrennungswärme ausgewählter brennbarer Stäube (Eckhoff 2003)	7
Tabelle 3-1: sicherheitstechnische Kenngrößen brennbarer Stäube (VDI 2263-1 1992).....	10
Tabelle 3-2: Für die Schutzmaßnahme erforderliche Kenngrößen (IVSS 2002)	11
Tabelle 3-3: Einteilung von Stäuben nach <i>KSt</i> -Werten	16
Tabelle 3-4: untere Explosionsgrenzen und ihr Verhältnis zur oberen Explosionsgrenze (nach Bussenius 1996).....	16
Tabelle 3-5: Maximal zulässiger Sauerstoffgehalt von Stäuben - Orientierungswerte (Bussenius 1996)	17
Tabelle 3-6: STK von Holzstäuben in Abhängigkeit des Medianwertes (GESTIS 2014)	19
Tabelle 4-1: Vergleich von Nanostäuben mit mikroskaligen Stäuben (Holbrow et al. 2010).....	26
Tabelle 4-2: Mindestzündenergien metallischer Nano- und Mikrostäube (Wu et al. 2009).....	27
Tabelle 6-1: Haftmechanismen zwischen einzelnen Objekten (nach Schubert 1979 und Stieß 2009).....	40
Tabelle 6-2: Agglomerationskoeffizienten bei Normbedingungen (nach Hinds 1999)	42
Tabelle 6-3: mittlerer Partikeldurchmesser im Verlauf der Zeit infolge der Agglomeration ^a von 20 nm-Partikeln	46
Tabelle 7-1: Vor- und Nachteile des verwendeten Glovebox- Systems	55
Tabelle 7-2: Validierung Gasgemisch für Inertisierungsmethode	63
Tabelle 7-3: Validierung Gasgemisch für Verteilerschale.....	63
Tabelle 7-4: Ergebnisse der Partikeluntersuchungen einiger für die Validierung ausgewählter Stäube	71
Tabelle 7-5: Validierungsergebnisse des Inertisierungsverfahrens.....	72
Tabelle 7-6: Validierungsergebnisse des modifizierten Verfahrens mit Verteilerschale.....	72
Tabelle 7-7: Erste Versuche mit Nano-Aluminium und Nano-Eisen.....	73
Tabelle 7-8: Vergleich Standardverfahren und Inertisierungsmethode mit Nano-Aluminium...	75
Tabelle 8-1: Partikeleigenschaften der untersuchten Stäube	77
Tabelle 8-2: Brandverhalten und Pyrophorizität der untersuchten Proben.....	84
Tabelle 8-3: Sicherheitstechnische Kenngrößen der untersuchten, nanoskalig hergestellten Stäube	89

Tabelle 8-4: Vergleich der Kenngrößen zwischen Mikro- und Nanostäuben99

Literaturverzeichnis

- Abbasi, T. und Abbasi, S.A. (2006). Dust Explosions – Cases, causes, consequences, and control. Center for Pollution Control and Energy Technology, Pondicherry University India
- Abbott, J. A. (1988). Survey of Dust Fires and Explosions in the United Kingdom 1979-1984. British Materials Handling Board. ISBN 0 85624 455 4
- Ajayan, P. M. (2002). Nanotubes in a Flash – Ignition and Reconstruction. Science vol. 296 no. 5568 p. 705 (26.04.2002). DOI: 10.1126/science.296.5568.705
- Akhavan, J. (1998). The Chemistry of Explosives. Royal Society of Chemistry, Cambridge ISBN 0-85404-563-5
- ASTM E1226 - 10 (2010). Standard Test Method for Explosibility of Dust Clouds. ASTM International.
- Bartknecht, W. (1993). Explosionsschutz – Grundlagen und Anwendung, Springer Verlag Berlin, 1993. ISBN 3-540-55464-5
- Beck, H. und Jeske, A (1982, 1987). Dokumentation Staubexplosionen - Analyse und Einzelfalldarstellung. BIA-Report Nr. 4/82 (1982) and Nr 2/87 (1987). Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit, St. Augustin
- Beck, H. und Jeske, A. (1997). BIA - Report 11/97 - Dokumentation Staubexplosion - Analyse und Einzelfalldarstellung. HVBG - Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften. ISBN 3-88383-463-7
- Beck, H. et al (1997). Brenn- und Explosionskenngrößen von Stäuben. BIA-Report 12/97 Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Sankt Augustin 1997. ISBN 3-88383-468-8
- BG Chemie (2000). Sicherheitstechnische Kenngrößen – Ermitteln und Bewerten. Merkblatt R 003 6/2000
- 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. et al. (2013). Explosibility of micron and nano-size titanium powders. Journal of Loss Prevention in the Process Industries.
- Bouillard, J. (2008a). How to estimate nanoaerosol explosion risk? Nanosafe - Safe production and use of nanomaterials.
- Bouillard, J. et al. (2008b). 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.

- Bussenius, S. (1996). Wissenschaftliche Grundlagen des Brand- und Explosionsschutzes Verlag W. Kohlhammer GmbH, 1996. ISBN 3-17-013867-7
- CEN ISO/TS 27687 (2008). Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
- Cesana, Ch. und Siwek, R. (2011). Handbuch 20 L-Apparatur 7.0. Kühner AG, Dinkelbergstrasse 1, CH-4127 Birsfelden, Schweiz
- CSB (2013). <http://www.csb.gov/imperial-sugar-investigative-photos/> (18.12.2013)
- CSB (2014). AL Solutions Metal Dust Explosion and Fire – Final Investigation Report. No. 2011-3-I-WV. Juli 2014.
- Dastidar, A. G. et al. (2013). Explosibility of Nano-Sized Metal Powders. American Institute of Chemical Engineers 2013 Spring Meeting. 9th Global Congress on Process Safety. San Antonio, Texas. 28. April – 01. May 2013.
- DIN 50281-2-1 (1999). Elektrische Betriebsmittel zur Verwendung in Bereichen mit brennbarem Staub. Teil 2-1: Untersuchungsverfahren – Verfahren zur Bestimmung der Mindestzündtemperatur von Staub. Europäisches Komitee für Normung (CEN), Beuth-Verlag, Berlin
- DIN EN 1127-1 (1997). Ausgabe:1997-10 Explosionsfähige Atmosphären - Explosionsschutz - Teil 1: Grundlagen und Methodik; Deutsche Fassung EN 1127-1:1997
- 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. (2005). Kompendium Explosionsschutz – Sammlung der relevanten Vorschriften zum Explosionsschutz mit Fragen und Antworten für die Praxis. Carl Heymanns Verlag KG, Köln, Berlin, München 2005. ISBN 3-452-25836-6
- Dyrba, B. (2006). Lexikon Explosionsschutz. Carl Heymanns Verlag GmbH, Köln, Berlin, München, 2006. ISBN 3-452-26037-2
- 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. (2003). Dust Explosions in the Process Industries. 3. Auflage Butterworth-Heinemann, 2003
- 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.
- Fuchs, N. A. (1964). The Mechanics of Aerosols, Pergamon, Oxford, 1964.
- Gerhold, M. und Stahmer, K.-W. (2014). Brenn- und Explosionskenngrößen von Zuckerstaub. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 74 (2014) Nr. 7/8, S. 279-285.
- GESTIS (2014). GESTIS-STAUB-EX Datenbank. <http://staubex.ifa.dguv.de/> (23.06.2014)
- Green, H. L. und W. R. Lane (1964). Particulate Clouds: Dusts, Smokes and Mists. London, E. & F.N. SPON LTD.
- GSBL (2014). Gemeinsamer Stoffdatenpool Bund/Länder. <http://www.gsbl.de/> (23.06.2014)
- 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.
- Hinds, W. C. (1999). Aerosol Technology - Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles, John Wiley & Sons, New York 1999.
- 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.
- ISO 9277:2010 (2010). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method 2010. International Organization for Standardization (ISO). ISO: Switzerland.
- IUTA (2014). http://www.iuta.de/index.php?article_id=354&clang=0 (22.05.2014)
- IVSS (2002). Schutz vor Explosionen durch brennbare Stäube. Internationale Vereinigung für Soziale Sicherheit (IVSS) Heidelberg. 2. überarbeitete Auflage, 2002. ISBN 92-843-7153-8

- Kim, S. H. et al. (2009). Density measurement of size selected multiwalled carbon Nanotubes by mobility-mass characterization. *Carbon* (Vol. 47). Issue 5. pp 1297-1302. April 2009
- Klabunde, K. J. et al. (1996). Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *J. Phys. Chem.*, 100 (1996), pp. 12142–12153 (1996)
- Krause, U. (2002). Wärme- und Stofftransportvorgänge bei sicherheitstechnischen Untersuchungsverfahren für Staubbrände und Staubexplosionen. Shaker Verlag Aachen, 2002
- Krietsch, A. et al. (2013a). Modified Setup of 20 L-Sphere for the Determination of Safety Characteristics of Nano Powders. *Chemical Engineering Transactions* Vol. 31 (2013). ISBN 978-88-95608
- Kwok, Q. S. M. et al. (2002). Characterization of Aluminum Nanopowder Compositions. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 27 (2002): 229-240.
- Lerena, P. und Suter, G. (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.
- Lunn, G. (1992). Dust explosion prevention and protection Part 1 – Venting. Institution of Chemical Engineers, UK second edition, 1992
- 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.
- Nifuku, M. et al (2000). Recent developments of standardization of testing methods for dust explosion in Japan. National Institute for Resources and Environment, Onogawa (Japan)
- Nix, R. M. (2014). An Introduction to Surface Chemistry. School of Biological & Chemical Sciences. Queen Mary, University of London.
<http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/> (09.07.2014)
- Porter, B. (1989). Industrial Incidents - Paper presented at Dust Explosions: Assessment, Prevention and Protection, 24th November, London.
- Pritchard, D. K. (2004). Literature review – explosion hazards associated with nanopowders, Health and Safety Laboratory. HSL/2004/12.
- Romahn, T.-M. (2012). Inbetriebnahme einer modifizierten 20-L-Kugel zur Untersuchung des Einflusses der Passivierung auf die Explosionskenngrößen nanoskalig hergestellter Metallstäube. Bachelorarbeit. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg und Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM). Juni 2012
- 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. nanotruster dossiers Nr. 006 November 2008.
- Skjold, T. et al (2006). Simulation of dust explosions in complex geometries with experimental input from standardized tests. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 19: 210-217.
- Skjold, T. (2007). Review of the DESC Project. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 20: 291-302.
- Stahlmecke, B. et al. (2009). Investigation of airborne nanopowder agglomerate stability in an orifice under various differential pressure conditions. *Journal of Nanoparticle Research* 11.
- Steen, H. (2000). *Handbook of Explosion – Prevention and Protection*, WILEY-VCH Verlag, 2000 ISBN: 3-527-29848-7
- Steinbach, J. (1995). *Chemische Sicherheitstechnik*. VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1995. ISBN 3-527-28710-8
- 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.
- Tseng, Shih H. et al. (2007). Ignition of carbon nanotubes using a photoflash. *Carbon* 45 (2007) 958-964.
- VDI 2263–Blatt 1 (1992). VDI Richtlinie 2263: Staubbrände und Staubexplosionen – Gefahren - Beurteilung - Schutzmaßnahmen. VDI - Verein Deutscher Ingenieure. Ausgabe Mai 1992
- VDI 3490-12 (1988). *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. Suganuma (1984). Dispersion of Airborne Aggregated Dust by an Orifice. *International Chemical Engineering* 24: 338-345.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt zunächst meinen Gutachtern und Betreuern Professor Dr.-Ing. habil. Ulrich Krause – Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg – und Dr.-Ing. Martin Schmidt – BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin – sowie meinem Betreuer Dr.-Ing. Marc Scheid – BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin – die mir das Anfertigen dieser Arbeit ermöglichten und jederzeit ein offenes Ohr bei Problemen und Rückschlägen jeglicher Art hatten. Die engagierte Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft mit vielseitigen Denkanstößen hat mich enorm bereichert und bei der Erstellung dieser Arbeit maßgeblich unterstützt.

Desweiteren danke ich recht herzlich Professor Dr.-Ing. Uli Barth – Bergische Universität Wuppertal – für die Übernahme des dritten Gutachtens.

Eine solche wissenschaftliche Arbeit ist nie das Werk einzelner Personen, deshalb danke ich ganz besonders all meinen weiteren geschätzten Kollegen, die mich in dieser Zeit begleitet und mit vollem Einsatz in jeder Hinsicht unterstützt haben.

Nicht zuletzt möchte ich meiner gesamten Familie und meinen Freunden danken, die mir durch ihre fortwährende Unterstützung das Schreiben der Arbeit ermöglichten und sie mit Anteilnahme verfolgt haben.

Lebenslauf

Name, Vorname	Krietsch, Arne
Geburtsdatum	26. März 1982
Geburtsort	Magdeburg, Sachsen-Anhalt
Familienstand	ledig, ein Kind
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulischer Werdegang:

1988-1992	Grundschule „Wiener Straße“
1992-2000	Ökumenisches Domgymnasium Magdeburg

Wehrdienst:

2000-2002	Ausbildung zum Reserveoffizier (SAZ2) im 4./PiBtl 801 in Storkow/Mark
-----------	---

Studium:

10/2002	Maschinenbau an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
10/2003	Sicherheit & Gefahrenabwehr an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
05/2005-09/2005	Praktikum im Brandschutz der Volkswagen AG (Werk Wolfsburg)
09/2007	Bachelor of Science
05/2009-02/2010	studentischer Mitarbeiter an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin
02/2010	Master of Science

Beruflicher und wissenschaftlicher Werdegang:

02/2010-08/2010	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin
09/2010-08/2013	Doktorand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin
Seit 09/2013	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin



Arne Krietsch, M. Sc.