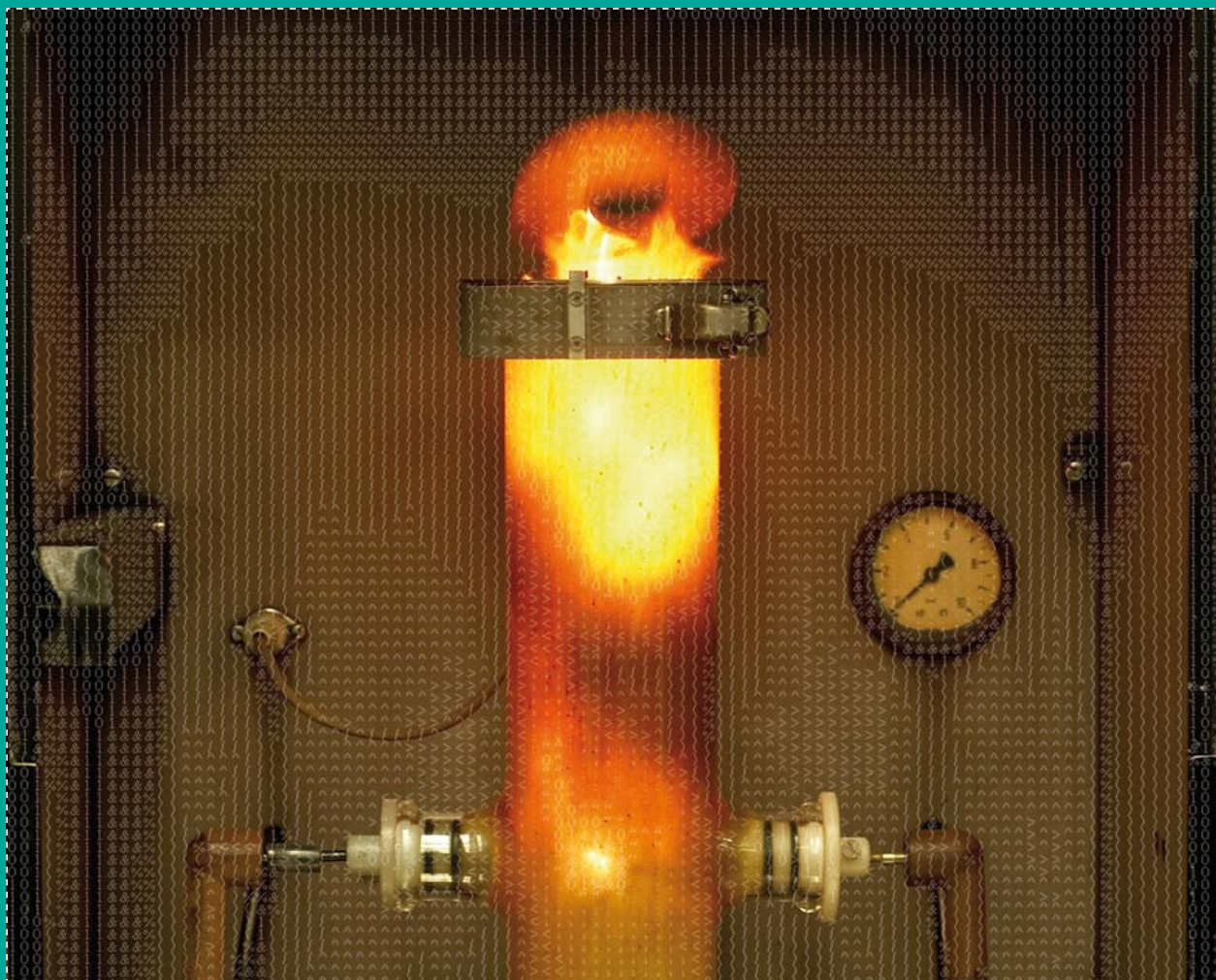


> Brand- und Explosionseigenschaften synthetischer Nanomaterialien

Erste Erkenntnisse für die Störfallvorsorge



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Bundesamt für Umwelt BAFU

> Brand- und Explosionseigenschaften synthetischer Nanomaterialien

Erste Erkenntnisse für die Störfallvorsorge

Avec résumé en français

Impressum

Herausgeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Autoren

Marc Steinkrauss, Dr. Hans Fierz, Dr. Pablo Lerena, Dr. Georg Suter, Sicherheitsinstitut, Basel

Begleitung BAFU

Dr. Martin Merkofer, Abteilung Gefahrenprävention (Projektleitung)

Dr. Richard Bischof, Abteilung Gefahrenprävention

Dr. Christof Studer, Abteilung Stoffe, Boden, Biotechnologie

Review

Dr. Harald Bresch, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

Dr. Anja Hofmann, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

Christoph Bosshard, suva, Luzern

Dr. Hans Bossler, Kontrollstelle für Chemie- und Biosicherheit, Kanton Basel-Stadt

Dr. Marzio Giamboni, Kontrollstelle für Chemie- und Biosicherheit, Kanton Basel-Stadt

Zitierung

Steinkrauss Marc et al. 2010: Brand- und Explosionseigenschaften synthetischer Nanomaterialien. Erste Erkenntnisse für die Störfallvorsorge. Umwelt-Wissen Nr. 1011. Bundesamt für Umwelt, Bern. 39 S.

Gestaltung

Ursula Nöthiger-Koch, 4813 Uerkheim

Titelfoto

Test zur Messung der minimalen Zündenergie.

Foto: Sicherheitsinstitut, Basel

PDF-Download

www.umwelt-schweiz.ch/uw-1011-d

(eine gedruckte Fassung ist nicht erhältlich)

Diese Publikation ist auch in englischer Sprache vorhanden.

© BAFU 2010

> Inhalt

Abstracts	5
Vorwort	7
Zusammenfassung	8
Résumé	10

1	Einleitung	12
1.1	Einführung und Fragestellung	12
1.2	Definitionen	13
1.3	In der Schweiz verwendete Nanomaterialien	14
1.4	Internationale Entwicklungen	15
1.5	Störfälle	15

2	Eigenschaften von Nanopartikeln	16
2.1	Agglomeration und Sedimentation von Nanopartikeln	16
2.2	Oxidationsempfindlichkeit von Nanopartikeln	18
2.2.1	Metallische Nanomaterialien	19
2.2.2	Nichtmetallische Nanomaterialien	19
2.3	Explosionseigenschaften von Nanopartikeln	20
2.3.1	Nichtmetallische Nanomaterialien	20
2.3.2	Metallische Nanomaterialien	21
2.4	Speziell behandelte Nanomaterialien zur Verhinderung der Agglomeration	22

3	Auswirkungen von Explosion und Brand	23
3.1	Explosionsüberdrücke bei Nanopartikeln, Stäuben, Propan und Wasserstoff	23
3.2	Wärmestrahlung bei Aluminiumnanopartikeln, Graphitstaub und Benzin	25

4	Mögliche Störfallszenarien mit Nanomaterialien	27
4.1	Lagerbrand	27
4.2	Verpuffung	28
4.3	Explosion	28
4.4	Vergleich zu bestehenden Szenarien	29

5	Wichtigste Erkenntnisse und Schlussfolgerungen	30
5.1	Wichtigste Erkenntnisse	30
5.2	Schlussfolgerungen der Studie	31

6	Ausblick	32
----------	-----------------	-----------

Anhang	34
Brandsimulation	34

Verzeichnisse	38
Abkürzungen	38
Abbildungen	38
Tabellen	38
Literatur	38

> Abstracts

Nanotechnology is a rapidly growing research and development area with increasing importance for the economy, research and society. The present study addresses the question as to whether new criteria for the determination of the quantity thresholds quoted in the Ordinance on Protection against Major Accidents may result from new knowledge derived from hypothetical accident scenarios that take the fire and explosion properties of synthetic nanomaterials into account. The literature study carried out concludes that at present, insufficient fundamental data are available to draw final conclusions on this question. However, knowledge gained until now does not suggest a need for immediate specific regulations for nanomaterials to be included in the Ordinance on Protection against Major Accidents where their fire and explosion properties are concerned.

Die Nanotechnologie ist ein rasch wachsendes Forschungs- und Entwicklungsgebiet mit zunehmender Bedeutung für Wirtschaft, Forschung und Gesellschaft. Die Studie befasst sich mit der Frage, ob sich aus den Erkenntnissen möglicher Störfallszenarien in Zusammenhang mit den Brand- und Explosionseigenschaften von synthetischen Nanomaterialien neue Kriterien für die Bestimmung der Mengenschwellen in der Störfallverordnung ergeben. Die durchgeführte Literaturstudie zeigt, dass zurzeit zu wenig Grundlagendaten für eine abschliessende Beurteilung dieser Fragestellung vorliegen. Bisherige Erkenntnisse geben aber keinen Anlass, sofort spezifische Regelungen für Nanomaterialien im Bereich der Brand- und Explosionseigenschaften in die Störfallverordnung aufzunehmen.

La nanotechnologie est un domaine de recherche et développement en rapide expansion. Son importance croît pour l'économie, pour la recherche et pour la société. L'étude cherche à déterminer si de nouveaux critères pour l'établissement des seuils quantitatifs de l'ordonnance sur les accidents majeurs peuvent résulter de nouvelles connaissances sur les scénarios possibles d'accidents majeurs liées à l'inflammabilité et à l'explosivité des nanomatériaux synthétiques. La recherche bibliographique réalisée montre que l'on ne dispose pas encore de données suffisantes pour évaluer cette question de manière définitive. Les connaissances actuelles ne fournissent cependant aucun motif d'inclure immédiatement, dans l'ordonnance, des réglementations spécifiques aux nanomatériaux en matière d'inflammabilité et d'explosibilité.

Keywords:

Major accident prevention,
nanotechnology,
synthetic nanomaterials,
fire- und explosion properties

Stichwörter:

Störfallvorsorge,
Nanotechnologie,
synthetische Nanomaterialien,
Brand- und
Explosionseigenschaften

Mots-clés:

prévention des accidents
majeurs,
nanotechnologie,
nanomatériaux synthétiques,
inflammabilité et explosibilité

La nanotecnologia è un ambito della ricerca e dello sviluppo in rapida espansione, che riveste un'importanza sempre maggiore per l'economia, la ricerca e la società. Il presente studio cerca di determinare se, dalle conoscenze attuali relative a possibili scenari di incidenti rilevanti connessi con l'inflammabilità e l'esplosività di nanomateriali sintetici, risultano nuovi criteri per stabilire i quantitativi soglia nell'ordinanza sulla protezione contro gli incidenti rilevanti. Dallo studio della letteratura si evince che, al momento, non si dispone di sufficienti dati di base per valutare in modo definitivo tale questione. Tuttavia, sempre stando alle conoscenze attuali, non sussistono motivi che giustifichino l'inserimento immediato di norme specifiche in materia di inflammabilità e di esplosività dei nanomateriali nella suddetta ordinanza.

Parole chiave:

**prevenzione contro gli incidenti
rilevanti,
nanotecnologia,
nanomateriali sintetici,
inflammabilità ed esplosività**

> Vorwort

Die Störfallverordnung (StFV) bezweckt den Schutz der Bevölkerung und der Umwelt vor schweren Schädigungen durch Störfälle, die beim Betrieb von Anlagen entstehen können. Zu den inhaltlichen Schwerpunkten der Störfallverordnung zählt unter anderem das Erfassen der Risiken für Bevölkerung und Umwelt, die beim Umgang mit Stoffen, mit Zubereitungen oder mit Sonderabfällen möglich sind. Die Oberaufsicht beim Vollzug der Störfallverordnung hat das BAFU. In dieser Funktion beobachtet es die Entwicklungen im Bereich der chemischen Risiken, wirkt auf einen gesamtschweizerisch einheitlichen Vollzug der Störfallverordnung hin und erstellt Richtlinien in Zusammenarbeit mit Vertreterinnen und Vertretern der zuständigen kantonalen Vollzugsbehörden, der Industrie und der Wissenschaft.

Die Nanotechnologie ist ein rasch wachsendes Forschungs- und Entwicklungsgebiet mit zunehmender Bedeutung für Wirtschaft und Gesellschaft. Es ist daher wichtig, neben den Chancen auch mögliche Risiken für Mensch und Umwelt frühzeitig zu erkennen und falls erforderlich entsprechende Schutzmassnahmen zu ergreifen. Am 9. April 2008 hat der Bundesrat den Aktionsplan «Synthetische Nanomaterialien» genehmigt, der zum Ziel hat, die Grundlagen für eine sichere Nanotechnologie zu schaffen.

Im Rahmen des Aktionsplans soll unter anderem untersucht werden, ob Nanomaterialien aufgrund des Gefahrenpotenzials oder möglicher neuartiger Störfallszenarien in der Störfallverordnung spezifischer Regelungen bedürfen. Mit dieser Studie hat das BAFU diese Fragestellung mittels einer Literaturstudie vorerst für den Bereich Brand- und Explosionseigenschaften abgeklärt. Die zum heutigen Zeitpunkt vorliegenden Grundlagendaten sind zwar noch sehr beschränkt, trotzdem konnten erste Erkenntnisse für die Störfallvorsorge gewonnen und ein Ausblick auf wichtige anstehende Fragen gegeben werden. Das BAFU setzt sich dafür ein, dass Letztere von den Forschungsinstitutionen aufgegriffen werden. Die nationalen und internationalen Entwicklungen auf diesem Gebiet werden weiter aufmerksam verfolgt, um die Erkenntnisse fortwährend zu aktualisieren und nötigenfalls Massnahmen einzuleiten.

Einen besonderen Dank möchte das BAFU den Reviewern dieser Studie für die wertvollen Anregungen aussprechen. Diese sind entweder in die Studie eingeflossen oder im Ausblick als offene Fragestellungen aufgeführt.

Andreas Götz
Vizedirektor
Bundesamt für Umwelt (BAFU)

> Zusammenfassung

Die Störfallverordnung (StFV)¹ hat zum Ziel, die Bevölkerung und die Umwelt vor schweren Schädigungen infolge von Störfällen mit chemischen Gefahrenpotenzialen zu schützen. Diese Studie im Rahmen des schweizerischen Aktionsplans «Synthetische Nanomaterialien»² befasst sich mit der Fragestellung, wie Nanomaterialien aufgrund ihrer Brand- und Explosionseigenschaften bei der Störfallvorsorge berücksichtigt werden müssen. Dabei stützt sie sich auf den heutigen Stand der Erkenntnisse.

Um diese Fragestellung zu klären, muss untersucht werden, ob Stoffe in Nanopartikel-form aufgrund ihrer Eigenschaften anders eingestuft werden müssen als die entsprechenden konventionellen Stäube, da der Geltungsbereich der StFV von der Einstufung eines Stoffes und der sich daraus ergebenden Mengenschwelle abhängt. Zur Untersuchung der möglichen Störfallszenarien mit Nanopartikeln sind das Agglomerations- und Sedimentationsverhalten sowie die Brand- und Explosionseigenschaften von Nanopartikeln wichtige Kenngrössen. Mit diesen Angaben können Aussagen und Vergleiche mit Störfallszenarien bei konventionellen Stäuben gemacht werden.

Die Abklärungen im Rahmen der Studie haben gezeigt, dass es zu den Brand- und Explosionseigenschaften von Nanomaterialien zum heutigen Zeitpunkt erst sehr wenige Grundlagendaten gibt. Die Studie konzentriert sich deshalb hauptsächlich auf die relativ gut untersuchten Aluminium- und Kohlenstoffnanopartikel. Sie zeigt auf, dass aufgrund der ersten Erkenntnisse für die Störfallvorsorge im Bereich Brand- und Explosionseigenschaften kein besonderer Handlungsbedarf zu bestehen scheint. Die Grundlagendaten reichen jedoch nicht aus, um in diesem Bereich bereits allgemeine Schlussfolgerungen zu ziehen.

Metallische Nanopartikel können pyrophor sein. Aluminium z. B. zeigt diese Eigenschaft. Aluminiumnanopartikel beginnen bei Luftkontakt sofort zu brennen. Das bedeutet, dass auch kleine Mengen eine mögliche Zündquelle darstellen und einen Brand oder eine Verpuffung/Explosion auslösen können. Deshalb müssen solche synthetischen Nanomaterialien in die Kategorie AF (selbstentzündliche Stoffe) eingeteilt werden und haben somit eine Mengenschwelle von 20 000 kg. Betriebe, die mehr als 20 000 kg dieser Nanomaterialien lagern, fallen in den Geltungsbereich der Störfallverordnung. Die den Autoren bekannten nichtmetallischen synthetischen Nanomaterialien zeigen keine Selbstentzündlichkeit.

Berechnungen zum Agglomerations- und Schwebeverhalten von Nanopartikeln deuten darauf hin, dass die Partikel rasch agglomerieren. Dabei nimmt der mittlere Partikeldurchmesser aber nur sehr langsam zu und dürfte im Nanometer- bis Mikrometerbereich bleiben. Aus diesem Grund ist die Sedimentation vernachlässigbar klein, wo-

¹ Verordnung über den Schutz vor Störfällen, 27. Februar 1991 (Stand am 1. Juli 2008).

² Aktionsplan synthetische Nanomaterialien, Bericht des Bundesrates vom 09. April 2008.

durch die Teilchen lange in der Luft verweilen. Im Falle einer Ausbreitung setzen sie sich nur sehr langsam ab.

Mittels Berechnungen wurde in der vorliegenden Studie untersucht, wie sich die Explosionsüberdrücke und die Wärmestrahlungsdosen von Aluminium- und Kohlenstoffnanopartikeln zu den entsprechenden konventionellen Stäuben sowie zu den Referenzstoffen Propan und Wasserstoff verhalten. Die Explosionsüberdrücke sind für die beiden untersuchten Nanopartikel, die entsprechenden konventionellen Stäube und die Referenzstoffe Propan und Wasserstoff etwa gleich.

Der auf den im Bericht erwähnten Annahmen basierende Vergleich der Wärmestrahlung und der Flammenhöhe hat ergeben, dass sich eine Schüttung von Aluminiumnanopartikeln sehr ähnlich wie ein Benzinlachenbrand verhält. Eine Schüttung von Graphitnanopartikeln dagegen reagiert viel träger.

Zu den Brand- und Explosionseigenschaften liegen zurzeit zu wenige Grundlagendaten vor, um eine generelle abschliessende Beurteilung vornehmen zu können. Die bisherigen Erkenntnisse geben keinen Anlass für spezifische Regelungen für Nanomaterialien im Rahmen der Störfallverordnung.

Schlussfolgerungen der Studie

- > Die minimale Zündenergie von Stoffen im Nanomassstab kann sich von derjenigen der konventionellen Stäube unterscheiden. Zudem können vor allem metallische Nanomaterialien pyrophore Eigenschaften zeigen. Auf dem Sicherheitsdatenblatt sind diese Angaben zu vermerken.
- > Die Auswirkungen betreffend Explosionsüberdruck sind bei den untersuchten Aluminium- und Kohlenstoffnanopartikeln ähnlich wie bei den entsprechenden konventionellen Stäuben oder Stoffen, die aufgrund der Einstufung und Kennzeichnung betreffend Brand- und Explosionseigenschaften dieselbe Mengenschwelle haben.
- > Zum heutigen Zeitpunkt gibt es im Bereich Brand- und Explosionseigenschaften keinen Hinweis, dass sich die Störfallszenarien von denjenigen für Stäube unterscheiden. Deshalb sind die einschlägigen Vorschriften, die für Stäube gelten, auch für Nanomaterialien anzuwenden.
- > Nanomaterialien, welche betreffend Brand- und Explosionseigenschaften zu den gefährlichen Stoffen zu zählen sind, werden heute in der Schweiz nur in kleinen Mengen von einigen Kilos bis maximal 1 Tonne pro Jahr verwendet oder hergestellt.
- > Die Auswirkungen hinsichtlich der toxikologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften synthetischer Nanomaterialien in Bezug auf die Störfallverordnung sind nach Vorliegen der notwendigen Grundlagendaten noch zu klären.

> Résumé

L'ordonnance sur les accidents majeurs (OPAM)¹ a pour but de protéger la population et l'environnement des graves dommages résultant d'accidents majeurs présentant un danger potentiel chimique. Réalisée dans le cadre du Plan d'action «Nanomatériaux synthétiques»² établi par la Suisse, la présente étude cherche à savoir comment les nanomatériaux en raison de leurs propriétés d'inflammabilité et d'explosibilité doivent être pris en compte dans la prévention des accidents majeurs en se basant sur les connaissances actuelles.

Comme le champ d'application de l'OPAM dépend de la classification des substances et des seuils quantitatifs qui en découlent, il convient d'examiner si les substances présentes sous la forme de nanoparticules doivent être évaluées différemment des poussières conventionnelles correspondantes. Au moment d'étudier les scénarios possibles d'accidents majeurs impliquant des nanoparticules, les comportements d'agglomération et de sédimentation de ces particules constituent des indicateurs importants, tout comme leur inflammabilité et leur explosibilité. Ces informations permettent de formuler des conclusions et de faire des comparaisons avec les scénarios d'accidents majeurs impliquant des poussières conventionnelles.

Les travaux ont montré que l'on ne dispose, pour le moment, que de très peu de données fondamentales concernant l'inflammabilité et l'explosibilité des nanomatériaux. L'étude se concentre donc principalement sur les nanoparticules de carbone et d'aluminium, qui ont déjà fait l'objet de recherches plus étendues. Sur la base des premières constatations, il n'est pas nécessaire de prendre des mesures particulières pour la prévention des accidents majeurs dans le domaine des incendies et des explosions. Les données disponibles ne permettent toutefois pas de tirer dès maintenant des conclusions d'ordre général en la matière.

Les nanoparticules métalliques peuvent être pyrophoriques. L'aluminium, par exemple, présente cette propriété: il prend feu dès qu'il entre en contact avec l'air. Cela signifie que même de petites quantités peuvent constituer une source d'inflammation et provoquer un incendie ou une déflagration/explosion. De tels nanomatériaux synthétiques doivent donc être attribués à la catégorie AF (matières auto-inflammables), ce qui veut dire que leur seuil quantitatif est de 20 000 kg. Les entreprises qui stockent plus de 20 000 kg de ces nanomatériaux entrent dans le champ d'application de l'ordonnance. Les nanomatériaux synthétiques non métalliques connus des auteurs ne présentent pas de propriétés auto-inflammables.

Des calculs concernant le comportement d'agglomération et de suspension des nanoparticules laissent supposer que celles-ci s'agglomèrent rapidement. Le diamètre moyen des particules ainsi créées n'augmente toutefois que très progressivement et semble rester dans le domaine du nanomètre ou du micromètre. La sédimentation est

donc négligeable et les particules demeurent longtemps dans l'air. En cas de dissémination, elles ne se déposent que très lentement.

Dans le cadre de la présente étude, des déterminations mathématiques ont permis d'examiner comment se comportent des surpressions causées par explosion ainsi que les doses de rayonnement thermique des nanoparticules d'aluminium et de carbone, par comparaison avec les poussières conventionnelles et les deux substances de référence que sont le propane et l'hydrogène. Les surpressions sont similaires pour les deux nanoparticules étudiées, les poussières conventionnelles correspondantes ainsi que le propane et l'hydrogène.

La comparaison du rayonnement thermique et de la hauteur de flamme, sur la base des hypothèses mentionnées dans le rapport, montre qu'un déversement de nanoparticules d'aluminium adopte un comportement similaire à celui d'un feu de flaque d'essence. En revanche, les nanoparticules de graphite déversées réagissent de manière bien moins dynamique.

Pour l'instant, les données dont on dispose en matière d'inflammabilité et d'explosibilité ne permettent pas de procéder à une évaluation générale définitive. Les connaissances actuelles ne justifient pas que l'on réglemente les nanomatériaux de manière spécifique dans le cadre de l'ordonnance sur les accidents majeurs.

Conclusions de l'étude

- > L'énergie minimale nécessaire pour enflammer des substances à l'échelle nanométrique peut différer de celle mesurée pour les poussières conventionnelles. De plus, les nanomatériaux métalliques, en particulier, peuvent présenter des propriétés pyrophoriques. Ces informations doivent figurer sur la fiche de données de sécurité.
- > En ce qui concerne la surpression causée par explosion, les conséquences – pour les nanoparticules d'aluminium et de carbone – sont similaires à celles constatées pour les poussières ou substances conventionnelles correspondantes, qui sont soumises au même seuil quantitatif, sur la base de leur classification et de leur étiquetage en matière d'inflammabilité et d'explosibilité.
- > Il n'existe pas à l'heure actuelle d'indice laissant supposer que les scénarios d'accidents majeurs des nanomatériaux se distinguent de ceux des poussières conventionnelles en ce qui concerne l'inflammabilité et l'explosibilité. Les prescriptions en vigueur pour les poussières doivent donc aussi être appliquées aux nanomatériaux.
- > Les nanomatériaux que l'on doit compter parmi les substances dangereuses en raison de leur inflammabilité et de leur explosibilité ne sont actuellement produits ou utilisés en Suisse qu'en petites quantités, allant de quelques kilogrammes à une tonne au plus par an.
- > En ce qui concerne les propriétés toxicologiques et écotoxicologiques des nanomatériaux synthétiques en lien avec l'ordonnance sur les accidents majeurs, leurs effets devront encore être évalués lorsque les données nécessaires seront disponibles.

1 > Einleitung

1.1 Einführung und Fragestellung

Die Störfallverordnung (StFV)¹ hat zum Ziel, die Bevölkerung und die Umwelt vor schweren Schädigungen infolge von Störfällen zu schützen. Ein Betrieb unterliegt der StFV, wenn auf dessen Areal Stoffe in Mengen gelagert werden, die die Mengenschwellen für Stoffe, Zubereitungen oder Sonderabfälle nach StFV überschreiten. Die Mengenschwellen für Stoffe und Zubereitungen können mittels der im Anhang 1.1 Ziff. 4 StFV aufgeführten Kriterienliste aufgrund ihrer Eigenschaften oder (für einige Stoffe und Zubereitungen) direkt aus der Ausnahmeliste bestimmt werden. Dabei basiert die Bestimmung der Mengenschwellen auf einem Ansatz, welcher die Substanzeigenschaften eines Stoffes der Masse gegenüberstellt. Betriebe, welche der StFV unterstehen, haben im Rahmen eines Kurzberichtes der Vollzugsbehörde unter anderem eine Einschätzung des Ausmasses möglicher Schädigungen einzureichen. Gemäss Handbuch I zur StFV³ ist die Einschätzung anhand von Störfallszenarien vorzunehmen. Bei deren Auswahl sind die Art des Betriebs, die im Betrieb in den einzelnen Anlagen vorhandenen Gefahrenpotenziale sowie die nach menschlichem Ermessen möglichen Störfallursachen und Ereignisabfolgen zu berücksichtigen. Falls eine schwere Schädigung der Bevölkerung (mehr als 10 Todesopfer ausserhalb des Betriebsareals) oder der Umwelt nicht ausgeschlossen werden kann, wird der Inhaber des Betriebs von den Vollzugsbehörden verpflichtet, eine quantitative Risikoermittlung basierend auf Störfallszenarien zur Beurteilung einzureichen.

Störfallverordnung

Die StFV grenzt sich von den Regelungen zum Arbeitnehmer- und Konsumentenschutz dadurch ab, dass sie die Bevölkerung und Umwelt vor schweren Schädigungen durch ausserordentliche Ereignisse schützt. Dabei werden nur Personen ausserhalb des Betriebsareals berücksichtigt.

Die Nanotechnologie ist ein rasch wachsendes Forschungs- und Entwicklungsgebiet mit zunehmender Bedeutung für Wirtschaft, Forschung und Gesellschaft. Es ist daher wichtig, mögliche Risiken umfassend zu untersuchen und falls nötig Massnahmen zum Schutz von Mensch und Umwelt zu ergreifen. Im Vordergrund der Risikodiskussion stehen die in der Nanotechnologie verwendeten synthetischen Nanomaterialien. Mit dem Aktionsplan «Synthetische Nanomaterialien»² sollen die Grundlagen für eine sichere Nutzung der Nanotechnologie geschaffen werden.

Aktionsplan
synthetische Nanomaterialien

In dieser Arbeit soll mittels einer Literaturstudie und Berechnungen untersucht werden, wie die Brand- und Explosionseigenschaften von synthetischen Nanomaterialien in der Störfallvorsorge berücksichtigt werden müssen und inwiefern sich hieraus für Nanomaterialien neue Störfallszenarien ergeben. Dieselbe Fragestellung für die toxischen und

Fragestellung

³ Gay B. et al. 2008: Handbuch I zur Störfallverordnung.

ökotoxischen Eigenschaften wird zu gegebener Zeit, wenn genügend Grundlagendaten vorhanden sind, in einer nachfolgenden Studie erörtert.

Um diese Fragestellung zu klären, muss untersucht werden, ob Stoffe in Nanopartikel-Form aufgrund ihrer Eigenschaften anders eingestuft werden müssen als die entsprechenden Stoffe in Staub-Form, da die Mengenschwelle und somit der Geltungsbereich der StFV von der Einstufung eines Stoffes abhängt. Zur Untersuchung der möglichen Störfallszenarien mit Nanopartikeln sind das Agglomerations- und Sedimentationsverhalten sowie die Brand- und Explosionseigenschaften von Nanopartikeln wichtige Kenngrößen. Mit diesen Angaben können Aussagen und Vergleiche mit Störfallszenarien bei Stäuben gemacht werden.

1.2

Definitionen

Nanomaterialien

Nanomaterialien bestehen aus sehr kleinen Teilchen, die 1–100 nm (Nanometer) gross sind. Dabei werden insbesondere folgende Typen unterschieden⁴:

- > *Nanopartikel*: Alle drei Dimensionen nanoskalig.
- > *Nanofasern*: Zwei Dimensionen nanoskalig.
Die dritte Dimension ist wesentlich länger.
- > *Nanoplättchen*: Eine Dimension nanoskalig.
Die zwei anderen Dimensionen sind wesentlich länger.

Agglomeration und Aggregation⁴

- > *Agglomeration*: Ansammlung von lose gebundenen Partikeln, bei welchen die durch die Zusammenlagerung resultierende Oberfläche ähnlich gross ist wie die Summe der Oberflächen der einzelnen Partikel. Die Agglomerate werden durch schwache Kräfte, wie z. B. Van der Waals Kräfte, zusammengehalten.
- > *Aggregation*: Ansammlung von Partikeln, bei welchen die durch die Zusammenlagerung resultierende Oberfläche signifikant kleiner ist als die Summe der Oberflächen der einzelnen Partikel. Die Aggregate werden durch starke Kräfte, wie z. B. Kovalenzbindungen oder Kräfte, die durch Sinterprozesse entstehen, zusammengehalten.

Verpuffung, Explosion und Detonation^{5,6}

- > *Verpuffung*: Verbrennung ohne Verdämmung mit beschränkter Auswirkung, Expansionsgeschwindigkeit 0,1–1 m/s, geringer Druckanstieg.

⁴ ISO/TS 27687 2009: (Technical Specification ISO/TS 27687, Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate, corrected version 2009-0201).

⁵ Bartknecht W. 1993: Explosionsschutz, Grundlagen und Anwendungen, Springer-Verlag, S. 52/195/265.

⁶ ATEX-Produkttrichtlinie 94/9/EG (www.druckgeraete-online.de/seiten/frame10.htm).

- > *Explosion*: Rasche Verbrennung, Expansionsgeschwindigkeit unterhalb der Schallgeschwindigkeit, 1–333 m/s (Schallgeschwindigkeit), Spitzenüberdruck bis ca. 10 bar.
- > *Detonation*: Starke Explosion, Expansionsgeschwindigkeit über der Schallgeschwindigkeit, meistens über 1000 m/s Spitzenüberdruck bis ca. 10 bar.

1.3 In der Schweiz verwendete Nanomaterialien

Betreffend die Untersuchung der Brand- und Explosionseigenschaften sind oxidierbare organische und metallische Nanopartikel zu berücksichtigen. Bereits oxidierte anorganische Nanopartikel wie z. B. Al_2O_3 , ZnO oder TiO_2 sind für die vorliegende Studie nicht relevant und werden nicht weiter betrachtet. Von den für die Studie relevanten Nanomaterialien sind Fullerene, Carbon Nanotubes (single und multiwalled), Silber, Eisen, Russ, Polystyrol und Dendrimere (mehrfach verzweigte organische Moleküle) auf dem Markt am meisten verbreitet.

Durch Extrapolation der Resultate der Studien von Schmid et al.^{7,8} über die Verwendung von Nanopartikeln in der Schweiz kann geschlossen werden, dass ungefähr 600 Betriebe mit Nanomaterialien arbeiten. Der Grossteil dieser Betriebe arbeitet mit nicht oxidierbaren Nanomaterialien.

In den folgenden Wirtschaftszweigen werden Nanomaterialien verwendet:

- | | |
|-----------------------------|--|
| > Chemische Industrie | > Kunststoffindustrie |
| > Farben | > Beschichtung und Oberflächenbehandlung |
| > Kosmetik | > Autozulieferer, Reifenindustrie |
| > Uhren/Optik | > Nahrungsmittel und -verpackung |
| > Mikroelektronik, Sensoren | > Metallverarbeitung (Oberflächen) |
| > Handel | > Keramik und Glas |
| > Mühlen | > Papier- Druckindustrie |
| > Textilindustrie | > Pharmazeutische Industrie |
| > Reinigungsmittel | > Andere |

Die Studie von Schmid et al.^{7,8} zeigt auf, dass die meisten Firmen deutlich weniger als 1 Tonne für diese Studie relevante Nanomaterialien lagern, verarbeiten oder produzieren. Einzelne Betriebe, welche mit organischen Pigmenten oder Carbon Black arbeiten haben einen Umschlag von ca. 100 Tonnen pro Jahr.

Da es sich bei der Nanoindustrie um eine Wachstumsbranche handelt, dürften die Mengen tendenziell zunehmen.

⁷ Schmid K., Riediker M. 2008: Use of Nanoparticles in Swiss Industry, Env. Science & Technology, Vol. 42 No. 7.

⁸ Schmid K., Danuser B., Riediker M. 2008: Swiss Nano-Inventory, Final Report.

1.4 Internationale Entwicklungen

Weltweit werden grosse Anstrengungen unternommen, um die Risiken von Nanomaterialien für die Gesundheit und die Umwelt zu quantifizieren. Zudem wird von internationalen Organisationen und nationalen Behörden intensiv an Fragen der Regulierung gearbeitet. Diese Anstrengungen laufen zurzeit vor allem in der Erarbeitung von Grundlagendaten.

1.5 Störfälle

Den Autoren sind weder Freisetzungen grosser Mengen an Nanomaterialien noch Störfälle mit Auswirkungen auf die Bevölkerung oder die Umwelt ausserhalb des Betriebsareals im Sinne von Kapitel 1.1 bekannt. Hingegen sind in der Literatur einige Betriebsunfälle mit Nanomaterialien dokumentiert^{9,10,11}.

⁹ Kemsley J.N. 2008: Chemical & Engineering News. (<http://pubs.acs.org/cen/news/86/i09/8609news3.html>)

¹⁰ Song Y., Li X., Du X. 2009: Eur. Respir. J. 34: 559–567.

¹¹ ISO/TR 12885: 2008 Nanotechnologies – Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies.

2 > Eigenschaften von Nanopartikeln

2.1 Agglomeration und Sedimentation von Nanopartikeln

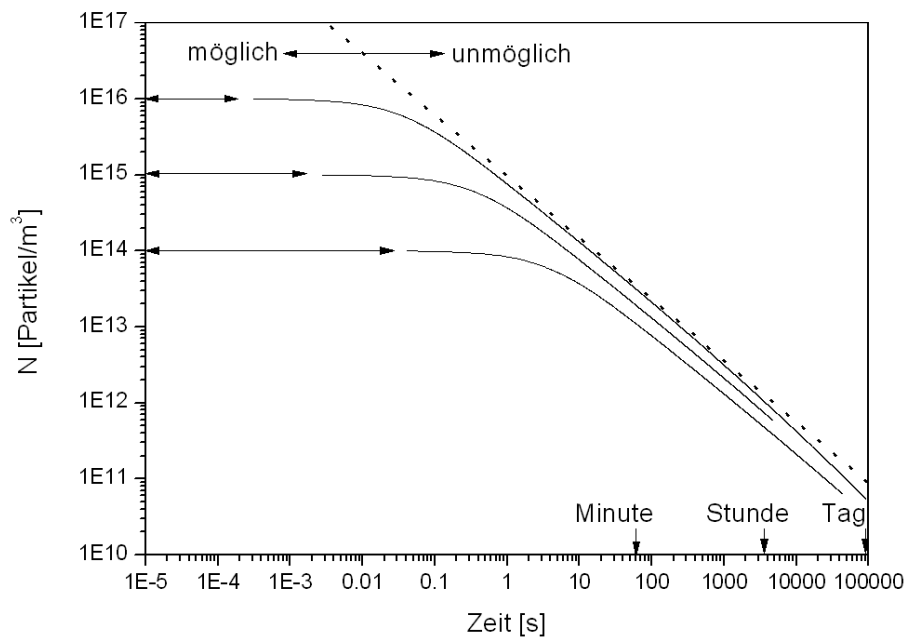
Im Rahmen der Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten von Nanopartikeln hat das Sicherheitsinstitut einen Forschungsauftrag an die Fachhochschule Nordwestschweiz zur Untersuchung des Agglomerations- und Sedimentationsverhaltens von Nanopartikeln gegeben¹². Im Hinblick auf die Gefährdung der Bevölkerung ist die Verweildauer von Nanopartikeln in der Luft von grosser Bedeutung. Im Falle der Brand- und Explosionseigenschaften wird dadurch die Dauer des Bestehens einer explosionsfähigen Atmosphäre bestimmt und im Falle der humantoxischen Eigenschaften die Expositionsdauer der Bevölkerung. Um diese Verweildauer zu ermitteln ist es fundamental, den Zusammenhang zwischen dem Partikeldurchmesser und der Sedimentationsgeschwindigkeit zu kennen. Allgemein gilt, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit mit wachsendem Partikeldurchmesser stark zunimmt. Für Partikeldurchmesser im Nanometerbereich ist die Sedimentationsrate mit einer Geschwindigkeit von etwa $7 \cdot 10^{-8}$ m/s verschwindend klein. Partikel mit einem Durchmesser $\leq 1 \mu\text{m}$ können über Stunden bis hin zu Tagen in der Luft verweilen, wenn sie nur durch die Sedimentation entfernt werden können.

Die Agglomeration von Nanopartikeln ist ein wichtiges, spontanes Phänomen, welches die Reduktion der Partikelzahl in einem gegebenen Volumen (d. h. auch die Partikelkonzentration) zur Folge hat, während die Sedimentationsgeschwindigkeit mit zunehmender Agglomeration zunimmt. Die Agglomerationsrate ist proportional zur Partikelanzahl im Quadrat. Das bedeutet, dass in einem System bei grosser Anzahl von Nanopartikeln im Raum die Agglomeration sehr schnell abläuft, bei niedriger Partikelanzahl dagegen sehr langsam. Bei diesen Betrachtungen wurden andere wichtige Parameter wie die Abhängigkeit vom Material, die Temperatur oder die Feuchte nicht speziell berücksichtigt. In einem monodispersen System, in welchem die Partikel in etwa die gleiche Teilchengrösse haben, ist die Agglomeration langsamer als in einem polydispersen System, in welchem sich noch gröbere Fremdpartikel befinden. Dies erklärt sich dadurch, dass die Agglomeration auch mit den grösseren Fremdpartikeln stattfindet, und da letztere grössere «Zielscheiben» darstellen, ist zudem ein Zusammentreffen der Nanopartikel mit diesen wahrscheinlicher als mit den kleineren Partikeln. Abb. 1 zeigt die Agglomeration von Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 20 nm in Abhängigkeit der Zeit für drei unterschiedliche Anfangskonzentrationen. Dabei handelt es sich um ein bei Startbedingungen monodisperses System, welches aufgrund der unterschiedlichen Agglomerationsrate der Teilchen mit der Zeit polydispers wird.

¹² Die Studie kann beim BAFU bezogen werden.

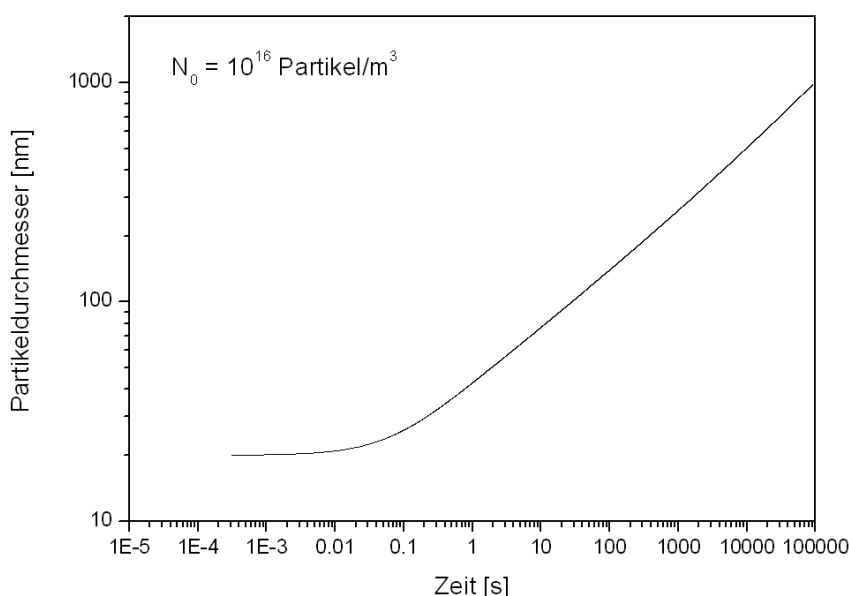
Abb. 1 > Partikelkonzentration als Funktion der Zeit für verschiedene Anfangskonzentrationen in einem anfänglich monodispersen System

Gestrichelte Gerade: Agglomerationslimit.



Die Agglomeration ist bei hohen Anfangskonzentrationen sehr schnell, da die Wahrscheinlichkeit, dass die Teilchen aufeinander treffen relativ gross ist. Nach ca. 10 Sekunden beträgt die Partikelzahl noch ca. 10^{14} Nanopartikel/m³ und nach einer Stunde noch 10^{12} Nanopartikel/m³. Bei tieferen Partikelkonzentrationen spielt die Agglomeration praktisch keine Rolle mehr. Interessant für die Sedimentationsrate ist nun der Vergleich der Agglomeration mit der Zunahme des Partikeldurchmessers. Abb. 2 zeigt auf, dass selbst bei der Freisetzung von sehr grossen Konzentrationen an Nanopartikeln die Agglomeration nur zu einem sehr langsamen Anstieg des mittleren Partikeldurchmessers führt und somit die Sedimentation für die Entfernung der Partikel aus der Luft vernachlässigt werden kann. Somit bleiben Nanopartikel aufgrund ihrer geringen Grösse wesentlich länger in der Gasphase als herkömmliche Stäube.

Abb. 2 > Mittlerer Durchmesser der aggregierten Nanopartikel bei einer Anfangskonzentration von 10^{16} Partikeln/m³



Die rasche Agglomeration von Nanopartikeln in der Anfangsphase wird auch von G. Kasper¹³ aufgezeigt. Dabei führte er folgende Versuchsreihe durch. In einen 2 m³ Behälter, der mit Luft gefüllt war, wurden Nanoteilchen aus Platin (Durchmesser 10 nm) eingeblasen. Anschliessend wurde das Agglomerationsverhalten gemessen. Nach 3 Minuten hat die Teilchenkonzentration bereits stark abgenommen.

Einige Nanomaterialien werden speziell behandelt, um eine Agglomeration zu verhindern (siehe Kapitel 2.4). Wie sich durch diese Behandlung das Brenn- und Explosionsverhalten verändert ist weitgehend unbekannt. Abklärungen hierzu sind notwendig, vor allem, wenn solche Stoffe im Tonnenmassstab hergestellt werden.

2.2 Oxidationsempfindlichkeit von Nanopartikeln

Die Oxidationsempfindlichkeit von Nanopartikeln ist im Hinblick auf Störfälle wichtig, weil diese einen entscheidenden Einfluss auf die Brand- und Explosionseigenschaften der Teilchen hat. Sie hängt nicht nur von der vergrößerten Oberfläche ab, sondern auch davon, ob diese von einer oxidischen Schutzschicht bedeckt ist wie dies z. B. bei Aluminium der Fall ist. Zudem zeigen metallische und nichtmetallische Nanopartikel wie nachfolgend beschrieben unterschiedliche Eigenschaften betreffend Oxidationsempfindlichkeit¹⁴.

¹³ Kasper G. 2008: The life cycle of airborne nanoparticles, KIT Universität Karlsruhe, Vortrag Nanosafe Konferenz Grenoble.

¹⁴ Eisenreich N. 2008: Safety aspects and approaches for fire hazard classification of metal nanopowders, International Annual Conference of ICT: S. 55/1 bis 55/8.

2.2.1 Metallische Nanomaterialien

Metallische Nanopartikel, wie z. B. Aluminium, Magnesium und Titan sind pyrophor, sie entzünden sich spontan bei Luftkontakt. Die Mindestzündenergien für Aluminiumnanopartikel hängen vom Partikeldurchmesser ab. Sie betragen weniger als 1 mJ bei einem Partikeldurchmesser von 100 nm und ca. 7 mJ bei einem Partikeldurchmesser von 200 nm¹⁵. Somit können bei Nanopartikeln auch im Vergleich zu ihren nicht pyrophoren Stäuben kleine Stoffmengen aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit eine mögliche Zündquelle darstellen und einen Brand, eine Verpuffung oder eine Explosion auslösen. Dass metallische Nanopartikel nicht generell pyrophor sind, zeigt sich z. B. an Nanosilber, welches diese Eigenschaft nicht zeigt. Bei weiteren, für die Nanotechnologie bedeutenden Metallen wie Molybdän, Tantal oder Wolfram muss die Pyrophorizität noch experimentell abgeklärt werden^{16,17}.

Mindestzündenergie

Unter Schutzgas frisch hergestellte metallische Nanopartikel zeigen eine deutlich höhere Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff. Dies kann sich z. B. durch folgende Beobachtungen äussern: Selbsterwärmung und Explosion, stark erniedrigte Zündtemperaturen und -energien sowie erhöhte Verbrennungsgeschwindigkeit¹⁴.

Wie die maximalen Explosionsüberdrücke in Tab. 1 zeigen, reagieren Aluminiumnanopartikel eher weniger heftig als ihre entsprechenden Stäube, jedoch etwas heftiger als die nichtmetallischen Kohlenstoffnanopartikel. Mögliche Gründe für das trägere Verhalten der Aluminiumnanopartikel verglichen mit Aluminiumstaub könnten in der Zunahme des Partikeldurchmessers durch die rasche Agglomeration der Nanopartikel, in einer bereits oxidierten und somit inertisierten Oberfläche der Nanopartikel sowie im Reaktionsmechanismus der Verbrennungsreaktion (Kap. 2.3) liegen. Aluminiumnanopartikel sind oft bereits in Gebinden agglomeriert. Zudem können sich beim Abfüllen in die Testapparatur sofort Agglomerate bilden.

Explosionsüberdruck

2.2.2 Nichtmetallische Nanomaterialien

Die den Autoren bekannten nichtmetallischen Nanopartikel zeigen keine pyrophoren Eigenschaften. Vignes et al.¹⁸ konnten in einem Vergleich von Multiwalled Carbon Nanotubes mit Carbon Black Staub zeigen, dass Kohlenstoffnanopartikel nur wenig heftiger reagieren als Kohlenstoffstäube. Die Gründe für das ähnliche Verhalten der Stäube und der Nanopartikel dürften in der raschen Agglomeration der Nanopartikel und dem im Kapitel 2.3 beschriebenen Reaktionsmechanismus liegen.

¹⁵ Bouillard J. 2008: Vortrag Nanosafe Konferenz Grenoble, Afsset Rapport No 2006/006.

¹⁶ Reuse P. 2007: Nanosafe II, Behaviour of nanopowder in the closed Hartmann tube and determination of the MIE, Institut for Safety and Security.

¹⁷ Reuse P. 2007: Nanosafe II, Comparison of the chemical reactivity of aluminium nanopowder Part I and Part II, Institut for Safety and Security.

¹⁸ Vignes A. 2007: Nano vs Micro: Estimation and modelling of the dust explosion sensitivity and severity, IChem Symposium Series No. 153.

2.3 Explosionseigenschaften von Nanopartikeln

2.3.1 Nichtmetallische Nanomaterialien

Arbeiten von Pritchard¹⁹ oder Bartknecht²⁰ zeigen, dass sowohl der maximale Explosionsdruck wie auch die Druckanstiegsgeschwindigkeit bei organischen Partikeln mit sinkendem Teilchendurchmesser zunehmen und bei Teilchendurchmessern von $< 50 \mu\text{m}$ ein Plateau zu erreichen scheinen. Die Erreichung eines Plateaueffekts wird dabei mit dem Reaktionsmechanismus einer Verbrennungsreaktion erklärt. Im Falle einer Staubexplosion mit Kohlenstoffstaub oder anderen organischen Materialien, geht der Verbrennung immer eine Pyrolyse oder Devolatisation in der homogenen Gasphase voraus. Die Begrenzung der Partikelgrösse, unter der die Verbrennungsgeschwindigkeit der Staubwolke sich nicht mehr erhöht, hängt von den drei Reaktionsgeschwindigkeiten der Pyrolyse oder Devolatisation, der Gasphasen-Mischung und der Gasphasenverbrennung ab. Da ab einem genügend kleinen Teilchendurchmesser die Verbrennung in der Gasphase zum die Geschwindigkeit bestimmenden Schritt wird, kann die Verbrennungsreaktion trotz kleinerem Teilchendurchmesser und ansteigender Pyrolysegeschwindigkeit nicht weiter beschleunigt werden.

Der von Pritchard oder Bartknecht beschriebene Plateaueffekt für organische Stäube ab einem Teilchendurchmesser von ca. $50 \mu\text{m}$ wird durch Messungen im BIA-Report²¹ bestätigt. Mit kleiner werdender Partikelgrösse steigt der maximale Explosionsüberdruck bei Methylcellulose, Polyethylen und Mehl bis zu einem Plateau von ca. $50 \mu\text{m}$ an (Abb. 3). Nimmt die Partikelgrösse weiter ab, steigt der maximale Explosionsüberdruck nur noch geringfügig an. Denkevits et al. zeigen den Plateaueffekt ebenfalls für Graphitstaub²².

Der Verlauf des maximalen Explosionsüberdruckes in Abhängigkeit von der Partikelgrösse unterscheidet sich aber beim PVC deutlich von den anderen untersuchten Stoffen (Abb. 3). Bei grossen Partikeln $> 150 \mu\text{m}$ ist kein Explosionsüberdruck feststellbar. Zwischen $150 \mu\text{m}$ und ca. $50 \mu\text{m}$ ist der Anstieg nahezu linear, bleibt aber deutlich unter dem Niveau der anderen drei Stoffe. Nimmt die Partikelgrösse weiter ab, steigt der maximale Explosionsüberdruck aber weiter an. Dieses Verhalten zeigt in Voraussicht auf Aussagen zu Teilchen im Nanometerbereich, dass aus Einzelbeispielen nicht allgemeine Schlussfolgerungen gezogen werden dürfen.

Bei Kohlenstoffnanopartikeln dürfte der Plateaueffekt auch für Teilchengrössen im Nanometerbereich Gültigkeit haben. Angaben des maximalen Explosionsüberdruckes von Kohlenstoffnanopartikeln in¹⁵ mit einem Durchmesser von 3 nm und $7,2 \text{ bar}$ zeigen, dass dieser sogar geringer ist als derjenige von Kohlenstoffstaub mit einem

¹⁹ Pritchard D. K. 2004: Literature review: Explosion hazards associated with nanopowders, HSL.

²⁰ Bartknecht W. 1993: Explosionsschutz, Grundlagen und Anwendungen, Springer-Verlag, S. 266.

²¹ Beck H., Glienke N., Möhlmann C. 1997: BIA-Report, Combustion and explosion characteristics of dusts, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit.

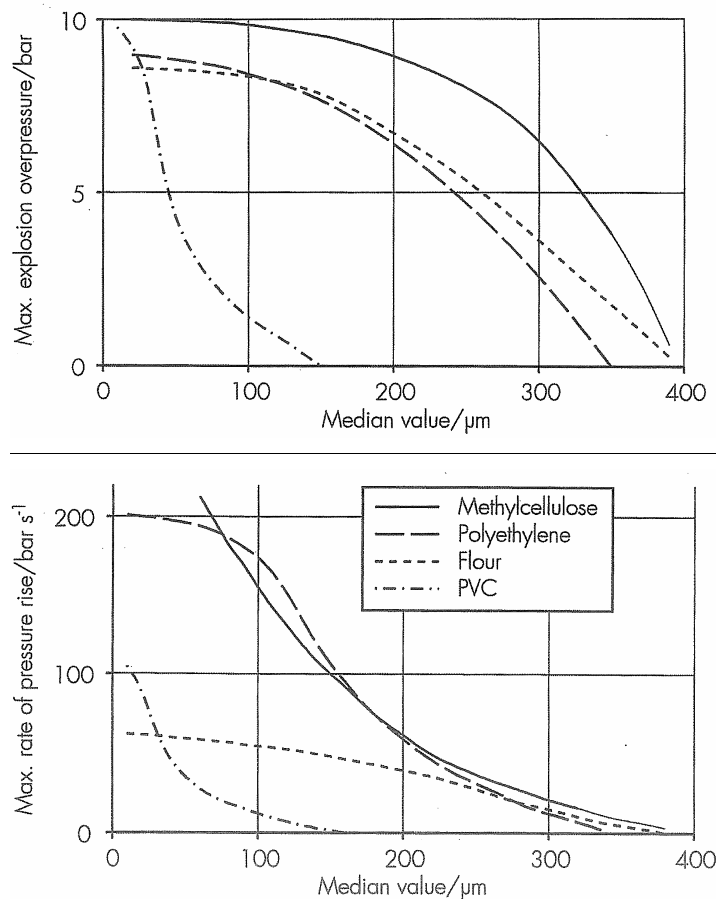
²² Denkevits A., Dorofeev S. 2006: Explosibility of fine graphite and tungsten dusts and their mixtures, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 19, 174–180.

Durchmesser von $<63\ \mu\text{m}$ und einem maximalen Explosionsüberdruck von $8,2\ \text{bar}^5$. Wie bereits das Beispiel von PVC für Teilchengrößen im μm -Bereich zeigt, muss ein möglicher Plateau-effekt auch bei Teilchengrößen im Nanometerbereich für jeden Stoff experimentell überprüft werden.

2.3.2 Metallische Nanomaterialien

Im Fall von Metallstäuben wie Aluminium und Magnesium, ist ein Plateau-effekt gemäss Pritchard et al.¹⁹ bei kleineren Teilchendurchmessern als bei organischen Stäuben zu erwarten. In der Literatur konnten keine experimentellen Werte gefunden werden. Pritchard et al. konnten jedoch mittels Berechnungen zeigen, dass der Plateau-effekt für Aluminium bei einer spezifischen Oberfläche von $6,5\ \text{m}^2/\text{g}$ eintreten sollte. Dies würde einem Teilchendurchmesser von $0,34\ \mu\text{m}$ entsprechen. Da Metallstaubexplosionen mechanistisch anders verlaufen als Staubexplosionen mit organischen Partikeln, ist auch der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt unterschiedlich, weshalb der Teilchendurchmesser für das Eintreten des Plateau-effektes kleiner zu werden scheint.

Bei Aluminiumnanopartikeln dürfte der Plateau-effekt auch für Teilchengrößen im Nanometerbereich Gültigkeit haben. Ein Vergleich experimenteller Werte bestätigt z. B., dass der maximale Explosionsüberdruck von Aluminiumnanopartikeln mit einem Durchmesser von $100\ \text{nm}$ ($8,2\ \text{bar}$) und $200\ \text{nm}$ ($9,5\ \text{bar}$)¹⁵ gegenüber demjenigen von Aluminiumstaub mit einem Durchmesser von $<63\ \mu\text{m}$ ($12,5\ \text{bar}$)⁵ nicht ansteigt. Im Gegenteil, er nimmt sogar noch ab. Auch hier ist experimentell zu prüfen, ob dieses Phänomen für metallische Nanopartikel allgemein Gültigkeit hat.

Abb. 3 > Abhängigkeit des maximalen Explosionsüberdruckes von der Partikelgrösse²¹

2.4 Speziell behandelte Nanomaterialien zur Verhinderung der Agglomeration

Bisher sind die folgenden Methoden zur Verhinderung einer Agglomeratbildung bekannt:

- > *Beschichtung von metallischen Nanopartikeln mit organischen Verbindungen:*
Diese Methode wird nur in Lösungen angewandt. Die hergestellten Mengen sind bis heute sehr klein.
- > *Elektrostatische Aufladung von (metallischen und/oder organischen) Nanopartikeln:*
Eine Aufladung der Nanopartikel kann eine Agglomeration verhindern. In der Praxis wird beim Aufsprühen von Nanomaterial auf eine Oberfläche die Aufladung der Teilchen z. B. durch Elektrospraymethoden erreicht. Dabei werden jeweils nur die Teilchen, die sich direkt im Sprühstrahl befinden, aufgeladen. Eine grössere Menge an aufgeladenem Material, das nicht mehr agglomerieren kann, tritt systembedingt nicht auf.

3 > Auswirkungen von Explosion und Brand

3.1 Explosionsüberdrücke bei Nanopartikeln, Stäuben, Propan und Wasserstoff

Zu den Auswirkungen der unter Kap. 4 beschriebenen Störfallszenarien gehören Überdrücke aufgrund einer Explosion. In diesem Abschnitt soll ein Vergleich der Überdrücke, die durch eine Explosion mit Nanopartikeln, Stäuben, Propan und Wasserstoff entstehen, dargestellt werden. Dazu wurden die Berstdrücke eines geschlossenen Behälters von 20 m³ bei Explosionen von Brennstoff-Luft-Gemischen berechnet und die dabei entstehenden maximalen Überdrücke dargestellt. In Klammern sind die Massen an Brennstoff angegeben, unter der Annahme einer stöchiometrisch ablaufenden Reaktion.

- > Explosion eines stöchiometrischen Gemisches aus Wasserstoff und Luft (0,75 kg H₂).
- > Explosion eines stöchiometrischen Gemisches aus Propan und Luft (1,65 kg C₃H₈).
- > Explosion eines stöchiometrischen Gemisches aus Kohlenstoffnanopartikeln (Printex XE2, 3 nm) und Luft (2,25 kg C).
- > Explosion eines stöchiometrischen Gemisches aus Aluminiumnanopartikeln (100 nm) und Luft (6,75 kg Al).
- > Explosion eines stöchiometrischen Gemisches aus Kohlenstoffstaub (< 63 µm) und Luft (2,25 kg C).
- > Explosion eines stöchiometrischen Gemisches aus Aluminiumstaub (< 63 µm) und Luft (6,75 kg Al)

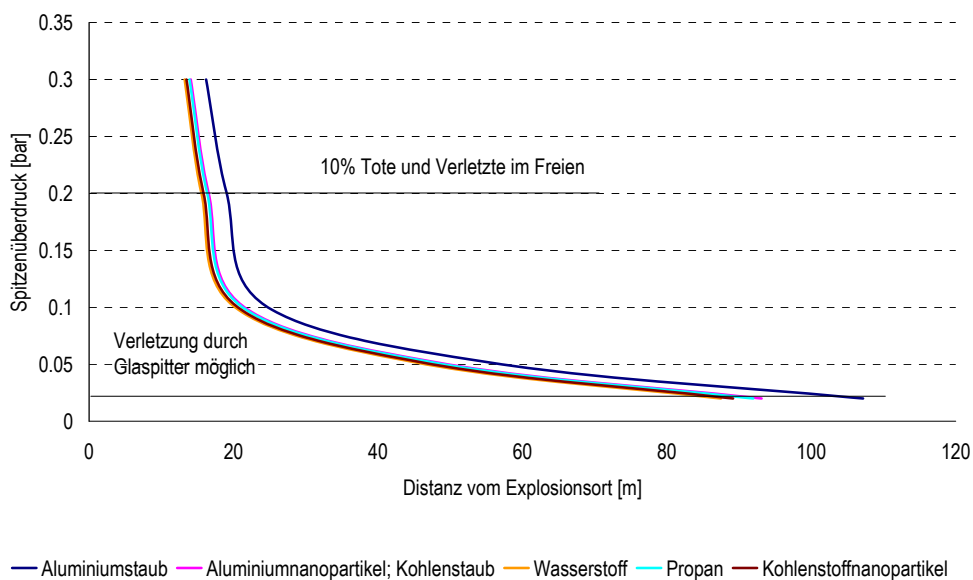
Der maximale Explosionsüberdruck ($p_{\max}$) im Behälter wird sofort nach dem Bersten des Behälters erreicht. Bei der Explosion wird ein kleiner Teil der Energie in Form von Wärmestrahlung freigesetzt. Da eine Explosion sehr rasch abläuft (in Millisekunden), dauert die Wärmestrahlung ebenfalls nur kurze Zeit. Deshalb sind die Auswirkungen durch die Wärmestrahlung verglichen mit den Auswirkungen infolge des Überdrucks vernachlässigbar. Tab. 1 zeigt die $p_{\max}$ -Werte und die entsprechenden TNT-Äquivalente der freigesetzten Energie für die verschiedenen Stoffe.

Mit der Explosionsenergie von TNT basierend auf dem Bezugswert von $4,69 \cdot 10^6$ J/kg wird die äquivalente TNT-Menge bestimmt.

Tab. 1 > Umrechnung der maximalen Explosionsüberdrücke in TNT-Äquivalente der freigesetzten Energie nach dem Bersten eines 20 m³-Behälters

Substanz	Max. Überdruck $p_{\max}$ [bar]	TNT-Äquivalente [kg M_{TNT}]
Aluminiumstaub, Partikelgrösse < 63 μm^5	12,5	13,5
Aluminiumnanopartikel, Partikelgrösse 100nm ¹⁵	8,2	8,9
Kohlenstoffstaub, Partikelgrösse < 63 μm^5	8,2	8,9
Kohlenstoffnanopartikel, Printex XE2, 3nm ¹⁵	7,2	7,8
Wasserstoff ⁵	6,8	7,3
Propan ⁵	7,9	8,5

Basierend auf den maximalen Überdrücken wurden die Überdrücke in Abhängigkeit der Distanz vom Explosionsort mit Hilfe der Abbildung 5.6 des Yellow Books von TNO²³ berechnet. Die Ergebnisse dieser Abschätzung werden in der Abb. 4 dargestellt.

Abb. 4 > Spitzenüberdrücke beim Bersten eines 20 m³-Behälters mit verschiedenen Stoff-Luft-Gemischen

Wie Abb. 4 zeigt, liegen die Kurven von allen verglichenen Stoffen dicht beieinander. Im vorliegenden Fall eines 20 m³-Behälters ist vom Explosionsort bis zu einer Entfernung von ca. 20 m mit Todesopfern zu rechnen, wenn sich Personen innerhalb dieser Distanz aufhalten. Verletzungen durch Glassplitter sind bis zu einer Distanz von ca. 90 m möglich.

²³ TNO, Methods for the calculation of physical effects, CPR14E, 3rd Ed. Revised, 2005.

3.2

Wärmestrahlung bei Aluminiumnanopartikeln, Graphitstaub und Benzin

Für die Berechnung²⁴ der Wärmestrahlung (Brandsimulation) wurde von der Entzündung von 250 kg Benzin, 250 kg Graphitstaub und 250 kg Aluminiumnanopulver ausgegangen. Ein Poolbrand von 250 kg Benzin (Dichte 780 kg/m³) mit einer Höhe von 0,1 m ergibt eine Fläche von 3,2 m². Um vergleichbare Resultate zu erhalten wurde diese Fläche auch für die anderen Stoffe verwendet.

Für Benzin Poolbrände (Flüssigkeitsbrand) sind sehr gut etablierte Kennwerte vorhanden, welche in die Berechnung übernommen wurden. Das Abbrandverhalten von Graphitstaub (Festkörperbrand) und Aluminiumnanopulver unterscheidet sich grundlegend von einem Flüssigkeitsbrand. Da für die Abbrandraten dieser beiden Stoffe keine Literaturwerte gefunden werden konnten, wurden Annahmen basierend auf Expertenschätzungen der Autoren verwendet.

Im Fall von Graphitstaub und Aluminiumnanopulver wurde mit einer geglätteten Äquivalenzoberfläche (in diesem Fall die Bodenfläche von 3,2 m²) gerechnet. Ein Bezug auf die reale Oberfläche wurde nicht gemacht. Die Verwendung von hierzu geeigneten Modellen, die experimentelle Bestimmung der dazu notwendigen Materialkennwerte und die Modellierung der Nanopartikel hätten den Rahmen der Studie gesprengt.

Tab. 2 > Zusammenfassung der Simulationsergebnisse

Produkt	Strahlungsanteil	Abbrandrate [g/m ² ·s]	Heizwert [MJ/kg]	Dichte [kg/m ³]	Wärmestrahlung [MW]	Flammenhöhe [m]	Abstand für Personen- Sicherheit (2,5 kW/m) [m]
Benzin	0,3	55	43,7	780	2,3	5,1	8,2
Graphit-Pulver (< 63 µm)	0,3	10 (Annahme)	32,8	2200	0,3	2,3	2,6
Al-Nanopulver (100 nm)	0,3	80 (Annahme)	31,5	2700	2,4	5,2	8,3

Aufgrund der angenommenen Abbrandgeschwindigkeiten in der Tab. 2 ergibt sich für Aluminiumnanopulver eine vergleichbare Wärmestrahlung wie bei Benzin, ca. 2,3 MW, obwohl der Heizwert von Aluminium um ca. 30 % kleiner ist. Auch die Flammenhöhen von einem Aluminiumnanopulver- und einem Benzinbrand sind daher sehr ähnlich. Im Vergleich dazu reagiert Graphitpulver viel träger. Die angenommene Abbrandrate wurde tiefer angesetzt, wodurch die Wärmestrahlung und die Flammenhöhe ebenfalls kleiner werden.

Folgende Effekte können von der Wärmestrahlung in Abhängigkeit der Expositionsdauer hervorgerufen werden:

²⁴ Modell und Annahmen siehe Anhang

Tab. 3 > Wärmestrahlung und Ihre Effekte²⁵

Wärmestrahlung [kW/m²]	Expositionsdauer [min]	Effekt
2,5	0,5	Schwere Schmerzen auf der Haut (Kriterium für Personensicherheit)
10,0	1,0	Spontane Entzündung von Zeitungspapier
20,0	1,0	Spontane Entzündung von Möbeln

Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass Nanomaterialien in unverdämmter Umgebung im Falle einer Staubaufwirbelung auch als Feuerball abbrennen können.

Tab. 4 > Klassierung und Eigenschaften von Nanomaterialien und Vergleichssubstanzen

	Aluminium-Nanopartikel (100 nm)	Kohlenstoff/Graphitnanopartikel (Printex XE2, 3 nm)	Benzin ²⁶	Propangas	TNT	Wasserstoff ²⁶
Eingesetzte Menge ²⁷	B: 250kg E: 6,75 kg	B: 250kg E: 2,25 kg	B: 250kg E: ---	B: --- E: 1,65 kg	B: --- E: ---	B: --- E: 0,75 kg
Klassierung nach SI	AF	(HF)	F+	F+	E 1	F+
Mengenschwelle StFV (MS)	20 000 kg	20 000 kg	200 000 kg	20 000 kg	2000 kg	5000 kg
Explosionsdruck	8,2 bar	7,2 bar	--	7,9 bar	--	6,8 bar
TNT Äquivalent	8,9 kg	7,8 kg	--	8,5 kg	--	7,3 kg
Wärmestrahlung	2,4 MW	0,3 MW	2,3 MW	--	--	--
Grenze Personen- sicherheit bei Brand	8,3 m	2,6 m	8,2 m	--	--	--
Letalitätsradius 10 % (Explosion)	ca. 20 m	ca. 20 m		ca. 20 m		ca. 20 m

²⁵ SFPE Handbook of fire protection engineering, third edition 2002.

²⁶ Stoffe und Zubereitungen mit festgelegten Mengenschwellen (Ausnahmeliste)

²⁷ Eingesetzte Mengen bei den Berechnungen/Simulationen B = Brand, E = Explosionen (stöchiometrisches Verhältnis zu 20 m³ Luft)

4 > Mögliche Störfallszenarien mit Nanomaterialien

Mit den nachfolgenden Szenarien soll untersucht werden, ob sich Störfallszenarien mit Nanomaterialien grundsätzlich von denjenigen der Stäube unterscheiden. Aufgrund fehlender Grundlagendaten wie z. B. Explosionsgrenzen war eine detaillierte Ausarbeitung, wie sie z. B. in einer Vollzugshilfe verlangt wird, noch nicht möglich.

4.1 Lagerbrand

In einem Lager, in dem 1 Tonne metallisches Nanomaterial (pyrophor) und 1 Tonne nichtmetallisches Nanomaterial gelagert werden, bricht ein Brand aus. Durch die rasche Verbrennung der metallischen Nanomaterialien entsteht ein Grossbrand. Die entstehende Rauchwolke enthält möglicherweise toxische Nanopartikel.

Die bei einem Brand entstehende Rauchwolke kann verbrannte und unverbrannte toxische Nanopartikel enthalten. Allerdings ist damit zu rechnen, dass diese Nanopartikel mit den wesentlich grösseren Rauchpartikeln agglomerieren. Eine Desagglomeration kann danach zum Beispiel nach dem Abregnen in Gewässern zur nochmaligen Freisetzung dieser Nanopartikel führen. Im Rahmen einer Nachfolgestudie zur Beurteilung der Auswirkungen müsste die Human- und Ökotoxizität der oxidierten Nanopartikel berücksichtigt werden, wozu heute die Grundlagen aber noch fehlen.

Lager mit pyrophorem Nanomaterial müssen entsprechend den Lagerrichtlinien mit Brandschutzvorrichtungen ausgerüstet sein. Entsprechend den einschlägigen Vorschriften müssen solche Stoffe in einem separaten Brandabschnitt gelagert werden²⁸.

Der Betrieb muss über einen Einsatzplan für den Brandfall verfügen. Die örtliche Feuerwehr soll über die eingelagerten Mengen, die Art der Chemikalien sowie über die notwendigen Massnahmen zur Bekämpfung der Unfallfolgen informiert werden. Zudem muss sichergestellt werden, dass die Bevölkerung bei einem Störfall Verhaltensanweisungen erhält.

Szenario

**Mögliche Auswirkungen
des Szenarios auf Dritte**

**Massnahmen zur Verhinderung
des Störfalls**

**Massnahmen zur Begrenzung
der Auswirkung bei Eintritt
des Ereignisses**

²⁸ Lagerung von gefährlichen Stoffen, Leitfaden für die Praxis, Umweltfachstellen AG, BL, BS, BE, SO, TG, 2008.

4.2

Verpuffung

Bei der Herstellung von metallischem Nanomaterial entsteht in der Apparatur eine Verpuffung. Dabei gelangt eine grössere Menge an Nanomaterial durch die Sicherheitsentlastungsleitung ins Freie. Die entstehende Wolke aus Nanopartikeln entzündet sich, es erfolgt eine Sekundärexplosion. Dabei entstehen Metalloxide in Form von Nanopartikeln. In Abhängigkeit von der momentanen Wetterlage und der Windgeschwindigkeit können sich diese Metalloxidnanopartikel weiter ausbreiten.

Auch wenn sich die Austrittsöffnung der Entlastungsleitung direkt an der Arealgrenze des betroffenen Betriebes befindet, kann angenommen werden, dass weder Drittpersonen noch Gebäude durch die entstehende Stichflamme stark gefährdet werden. Die bisherigen Normen verbieten eine Druckentlastung in Bereiche, in denen sich Personen oder empfindliche Güter befinden. Nach Vorliegen der notwendigen Grundlagendaten müssen im Rahmen der Untersuchungen zur Human- und Ökotoxizität die Auswirkungen der Ausbreitung der Metalloxidnanopartikel auf Mensch und Umwelt untersucht werden.

Die Produktion solcher Nanomaterialien muss unter inerten Bedingungen erfolgen. Die Inertisierung muss dabei durch technische Massnahmen überwacht werden.

Sofern die Inertisierung nicht mit hoher Zuverlässigkeit sichergestellt ist, soll die Anlage druckfest gebaut werden. Druckentlastungsmassnahmen sind wegen der Freisetzung von möglichen toxischen Nanomaterialien und Reaktionsprodukten zu vermeiden.

Szenario**Mögliche Auswirkungen
des Szenarios auf Dritte****Massnahmen zur Verhinderung
des Störfalls****Massnahmen zur Begrenzung
der Auswirkung bei Eintritt
des Ereignisses**

4.3

Explosion

Bei der Herstellung von metallischen Nanopartikeln (normalerweise unter Inertbedingungen) kommt es zu einem Lufteinbruch in den Produktionsbehälter. Die pyrophoren Partikel entzünden sich spontan und es kommt zu einer Explosion. Der Behälter wird aufgerissen. Es kommt zu einem Trümmerwurf und zur Freisetzung von oxidierten Nanopartikeln.

Die Überdrücke können durch den Vergleich mit dem Resultat der Auswirkungsbeurteilung z. B. für Wasserstoff abgeschätzt werden. Nach Vorliegen der notwendigen Grundlagendaten müssen im Rahmen der Untersuchungen zur Human- und Ökotoxizität die Auswirkungen der Ausbreitung der Metalloxidnanopartikel auf Mensch und Umwelt untersucht werden.

Bei der Herstellung ist die Menge zu begrenzen.

Die Inertisierung muss durch verfügbare technische Massnahmen sichergestellt und überwacht werden.

Szenario**Mögliche Auswirkungen
des Szenarios auf Dritte****Massnahmen zur Herabsetzung
des Gefahrenpotentials
Massnahmen zur Verhinderung
des Störfalls**

Es kommen vor allem bauliche Massnahmen in Betracht, die eine Freisetzung von Nanomaterial bzw. der oxidierten Reaktionsprodukte verhindern sollen:

- > Explosionsschutztechnische Entkoppelung
- > Es müssen erhöhte Sicherheitsabstände zu benachbarten Anlagen und zur Arealgrenze eingehalten werden
- > Druckstossfeste Bauweise
- > Begrenzung der Freisetzung von oxidierten Nanopartikeln

Massnahmen zur Begrenzung
der Auswirkung bei Eintritt
des Ereignisses

4.4 Vergleich zu bestehenden Szenarien

Alle Szenarien unterscheiden sich nur wenig von Szenarien, wie sie in der chemischen Industrie bei der Herstellung/Verarbeitung von entsprechend aktiven Substanzen vorkommen.

5 > Wichtigste Erkenntnisse und Schlussfolgerungen

5.1 Wichtigste Erkenntnisse

Die wichtigsten Erkenntnisse sind:

- > **Mindestzündenergie:** Da die Mindestzündenergie bei metallischen Nanopartikeln bedeutend geringer sein kann als bei den Stäuben, müssen metallische Nanopartikel evtl. anders eingestuft und gekennzeichnet werden. Deshalb muss sichergestellt werden, dass die zur Klassierung der Brand- und Explosionseigenschaften benützten Daten nicht einfach von den Stäuben übernommen werden, sondern separate Tests durchgeführt werden und auf dem Sicherheitsdatenblatt angegeben wird, für welche Partikeldurchmesser die aufgeführte Einstufung und Kennzeichnung gilt.
- > **Explosion:** Kohlenstoff- und Aluminiumnanopartikel verhalten sich in Bezug auf die Explosionseigenschaften nicht wesentlich anders als die entsprechenden Stäube. Mittels experimentellen Untersuchungen ist zu prüfen, ob dies auch für andere Nanomaterialien der Fall ist.
- > **Brandeigenschaften:** Die gestützt auf die im Anhang beschriebenen Annahmen berechnete Wärmestrahlung für Aluminiumnanopartikel kann mit derjenigen eines Poolbrandes von Benzin verglichen werden. Die beim Brand der gleichen Menge Kohlenstoffpulver freigesetzte Wärmestrahlung ist hingegen viel geringer. Hier muss ebenfalls geprüft werden, ob diese Aussage auch für andere Nanomaterialien Gültigkeit hat.
- > **Tests für die Angaben auf dem Sicherheitsdatenblatt (SDB):** Nach dem heutigen Stand des Wissens sind die bestehenden Tests (für Stäube) für Nanomaterialien verwendbar. Geräte und Arbeitsweise müssen jedoch an die Eigenschaften der neuen Materialien angepasst werden.²⁹ Eine Schwierigkeit bei Tests mit Nanomaterialien stellt die rasche Agglomeration der Teilchen und damit die Zunahme des Teilchendurchmessers dar. Dadurch werden oft nicht die wahren Eigenschaften der Nanoteilchen, sondern die der grösseren agglomerierten Teilchen gemessen. Derzeit laufen auf internationaler Ebene im Rahmen der ISO und der OECD Abklärungen, ob die bestehenden Tests zur Bestimmung der physikalisch-chemischen, toxikologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften für Chemikalien verwendet werden können. Um eine Einstufung und Kennzeichnung der Substanz vornehmen zu können, sollten im Bereich der Flammbarkeit und Explosivität folgende Tests durchgeführt werden und deren Resultate in den Sicherheitsdatenblättern Eingang finden:

²⁹ Der Arbeitnehmerschutz muss bei den Tests wegen der allfälligen toxischen Eigenschaften der Nanopartikel beachtet werden.

- Bestimmung der Teilchengrösse und Aussage betreffend Agglomerationsverhalten
- Explosionstest
- Pyrophores Verhalten
- Mindestzündenergie
- Explosionsgrenzen

5.2 Schlussfolgerungen der Studie

Zu den Brand- und Explosionseigenschaften liegen zur Zeit zu wenig Grundlagendaten vor, um eine generelle abschliessende Beurteilung vornehmen zu können. Die bisherigen Erkenntnisse geben keinen Anlass für spezifische Regelungen für Nanomaterialien im Rahmen der Störfallverordnung.

- > Die minimale Zündenergie von Stoffen im Nanomassstab kann sich von derjenigen der konventionellen Stäube unterscheiden. Zudem können vor allem metallische Nanomaterialien pyrophore Eigenschaften zeigen. Auf dem Sicherheitsdatenblatt sind diese Angaben zu vermerken.
- > Die Auswirkungen betreffend Explosionsüberdruck sind bei den untersuchten Aluminium- und Kohlenstoffnanopartikeln ähnlich wie bei den entsprechenden konventionellen Stäuben oder Stoffen, die aufgrund der Einstufung und Kennzeichnung betreffend Brand- und Explosionseigenschaften dieselbe Mengenschwelle haben.
- > Zum heutigen Zeitpunkt gibt es im Bereich Brand- und Explosionseigenschaften keinen Hinweis, dass sich die Störfallszenarien von denjenigen für Stäube unterscheiden. Deshalb sind die einschlägigen Vorschriften, welche für Stäube gelten, auch für Nanomaterialien anzuwenden.
- > Nanomaterialien, die betreffend Brand- und Explosionseigenschaften zu den gefährlichen Stoffen zu zählen sind, werden heute in der Schweiz nur in kleinen Mengen von einigen Kilos bis maximal 1 Tonne pro Jahr verwendet oder hergestellt.
- > Die Auswirkungen hinsichtlich der toxikologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften synthetischer Nanomaterialien in Bezug auf die Störfallverordnung sind bei Vorhandensein der notwendigen Grundlagendaten noch zu klären.

6 > Ausblick

Während der Erarbeitung der Literaturstudie und im Rahmen des Reviews sind weitere interessante Fragen aufgetreten, deren Beantwortung den Rahmen der Studie gesprengt hätte. Sie sollen hier als Ausblick auf weitere mögliche Forschungsarbeiten aufgelistet werden.

- > Im Kapitel 2.1 wurde das Agglomerationsverhalten in Abhängigkeit der Zeit und der Partikelkonzentration für anfänglich monodisperse Nanopartikel untersucht. Nicht berücksichtigt wurden dabei andere relevante Faktoren wie z. B. die Materialabhängigkeit, die Temperaturabhängigkeit oder die Luftfeuchtigkeit. Für genauere Aussagen zum Ausbreitungsverhalten sind diese Faktoren zu bestimmen und zu berücksichtigen.
- > Die Resultate in der Studie für die Aluminium- und Kohlenstoffnanopartikel beziehen sich auf die in der Literatur angegebenen Durchmesser. Inwiefern Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächenbeschichtung die beschriebenen Eigenschaften ändern könnten, wurde in der Literatur nicht gefunden und ist zu untersuchen.
- > Für allgemeingültige Aussagen betreffend eine Extrapolation des Explosionsverhaltens von Stäuben in den Nanometerbereich müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Die Frage, ob es eine Abhängigkeit zwischen der Partikelgrösse und dem maximalen Explosionsdruck gibt lässt sich aufgrund heutiger Forschungsergebnisse nicht abschliessend klären.
- > Das Modell zur Berechnung des Spitzenüberdruckes in Abhängigkeit vom Explosionsort basiert auf dem TNT-Explosionsmodell, welches im Rahmen der Überdruckberechnungen in der Störfallvorsorge etabliert ist. Die druckmechanischen Abläufe einer TNT-Explosion sind jedoch anders als bei einer Staubexplosion. Inwiefern dies einen Einfluss auf die Spitzenüberdrücke in Abhängigkeit der Distanz vom Explosionsort hat, ist nach Vorliegen von differenzierteren Modellen zu prüfen.
- > Das Modell zur Berechnung der Wärmestrahlung in Kapitel 3.2 basiert auf einer geglätteten Äquivalenzoberfläche. Inwiefern eine reale Oberfläche, welche den spezifischen Eigenschaften der Nanopartikel besser Rechnung trägt, die Resultate beeinflussen würde, ist zu prüfen. Dazu sind aufwendigere Modelle erforderlich.
- > Einige Parameter zur Berechnung der Wärmestrahlung basieren auf Expertenschätzungen, da die Grundlagendaten dazu fehlen. Für genauere Aussagen und zur Verifizierung der Resultate ist es notwendig, experimentell bestimmte Werte zu haben.
- > Ob die bisherigen brandschutztechnischen Richtlinien zur Lagerung von entzündlichen Stoffen auch zur Lagerung pyrophorer Nanomaterialien ausreichen, ist zu prüfen.
- > In der Literatur konnten keine Angaben zu Explosionsgrenzwerten von Nanomaterialien gefunden werden. Diese zu kennen wäre aber gerade für die Entwicklung von Störfallszenarien wichtig.
- > Nach der Freisetzung von Nanopartikeln aus einem Behälter verdünnen sich diese mit der Luft. Dadurch nehmen die Konzentration der Nanopartikel, die Agglomera-

tionsrate wie auch die Sedimentationsrate ab. Die Nanopartikel verweilen über längere Zeit in der Luft. Da die Wirkung auf den Menschen von der Expositionszeit und der Toxizität der Nanopartikel abhängt, ist nach Vorliegen von Toxizitätsdaten zu untersuchen, inwiefern und bei welchen Toxizitätsgrenzwerten die längere Verweildauer in der Luft negative Auswirkungen auf den Menschen hat.

> Anhang

Brandsimulation

Software FDS

Das Modell FDS (Fire Dynamics Simulator)^{30,31,32} Version 5.2 (Juli 2008) gehört zur Familie der CFD-Programme (Computation Fluid Dynamics). Es wurde durch das US National Institute of Standard and Technology (NIST) entwickelt und wird fortlaufend weiterentwickelt. Im Gegensatz zu den Zonenmodellen ist ein CFD-Code im Stande die Brandidynamik in kleinen Zellen nach den bestehenden klassischen Navier-Stokes-Gleichungen zu berechnen. Die Gleichungen der Fluid-Dynamik können so genauer als bei Zonenmodellen berechnet werden. FDS löst die Gleichungen der Erhaltung von Masse, Impuls und Energie für ein ideales Gas im Bereich einer niedrigen Mach-Zahl. Turbulenzen werden mit der LES (Large Eddy Simulation) anhand der Smagorinsky-Methode berechnet. Das integrierte Verbrennungsmodell beruht auf der Annahme der sofortigen und temperaturunabhängigen Verbrennungsreaktion bei der berechneten Beimischrate von Brennstoff und Sauerstoff. Wie neueste Vergleiche mit realen Experimenten gezeigt haben, ist für alle entscheidenden Parameter die FDS-Vorhersage mit den Experimenten vergleichbar, die Differenzen liegen im Bereich der mathematischen Unsicherheit³³.

Allgemeines

Das Sicherheitsinstitut hat vom Bundesamt für Umwelt BAFU den Auftrag zur Berechnung (Brandsimulation) der Wärmestrahlung im Falle eines Brandes von 250 kg Benzin, 250 kg Graphit und 250 kg Aluminiumnanopulver erhalten.

Die Berechnung der Wärmestrahlung wurde mit dem Programm FDS (Version 5.2) durchgeführt.

Für Benzin Poolbrände (Flüssigkeitsbrand) sind sehr gute Eingabe-Parameter vorhanden, diese werden in die Simulation übernommen.

> Der Abbrand von Graphit (Festkörperbrand, Annahme Partikelgrösse < 63 µm) unterscheidet sich grundlegend von einem Flüssigkeitsbrand, da das Abbrandverhalten

³⁰ McGrattan K. et al. 2008: Fire Dynamics Simulator (Version 5), Technical Reference Guide, NIST Special Publication 1018-5, NIST, U.S. Department of Commerce, Washington DC (USA).

³¹ McGrattan K. et al. 2008: «Fire Dynamics Simulator (Version 5), User's Guide», NIST Special Publication 1019-5, NIST, U.S. Department of Commerce, Washington, DC (USA).

³² Forney G. 2008: «Smokeview (Version 5), User's Guide», NIST Special Publication 1017-1, NIST, U.S. Department of Commerce, Washington, DC (USA).

³³ NUREG1824 – Verification and Validation of Selected Fire Models for Nuclear Power Plants, U.S. Nuclear Regulatory Commission Office of Nuclear Regulatory, 2007.

wesentlich schwieriger zu bestimmen ist (Pyrolyse) und zusätzlich abhängig ist von Anordnung, Zündort und Zündquelle.

- > Für einen Brand von Aluminiumnanopulver (Annahme Partikelgrösse 100 nm) ist der Ablauf von der chemischen Reaktionskinetik abhängig, aber auch von Anordnung, Zündort und Zündquelle.

Wärmestrahlung

Folgende Effekte können von der Wärmestrahlung hervorgerufen werden (Tab. 5):

Tab. 5 > Wärmestrahlung und ihre Effekte

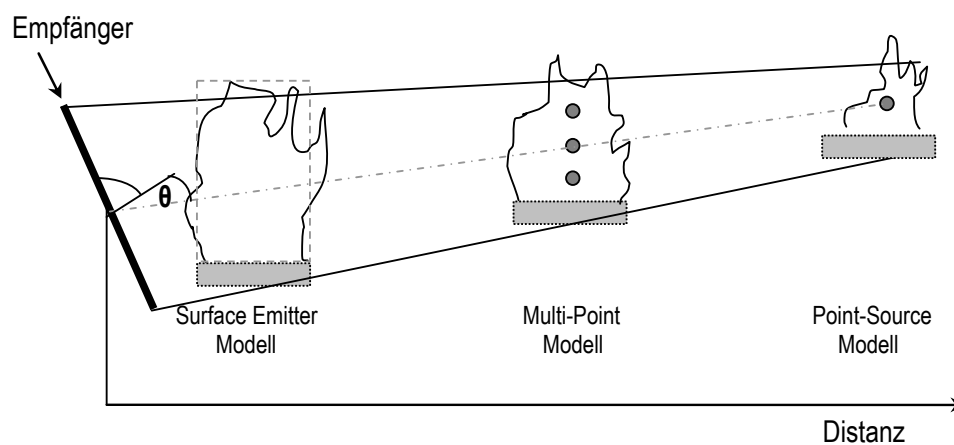
Wärmestrahlung [kW/m ²]	Expositionsdauer [min]	Effekt
2,5	0,5	Schwere Schmerzen auf der Haut (Kriterium für Personensicherheit)
10,0	1,0	Spontane Entzündung von Zeitungspapier
20,0	1,0	Spontane Entzündung von Möbeln

Berechnungsmethode

Für die Berechnung der Wärmestrahlung bei einem Empfänger gibt es 3 Berechnungsmethoden, abhängig von der Distanz zum Empfänger (Abb. 5) und der Komplexität der Fragestellung:

Abb. 5 > Modelle zur Berechnung der Wärmestrahlung auf den Empfänger, abhängig von der Distanz zum Empfänger

Point-Source Modell (Rechts), Multi-Point Modell (Mitte) und Surface-Emitter Modell (Links)



Point Source Modell

Einfachstes Modell

$$\dot{q}'' = \frac{\dot{Q}_r \cos \theta}{4\pi r^2}$$

Multi-Point Modell

Für Distanzen $> 5D$ (D = Branddurchmesser)

Surface Emitter Modell

Der Wärmefluss wird über eine Fläche berechnet und mittels einem 'View'-Faktor auf den Empfänger umgerechnet.

Die Wärmestrahlung Q_r für ein Point-Source Modell (allgemein für Flüssigkeitsbrände angewendet) wird wie folgt berechnet:

$$\dot{Q}_r = \tau X_r \dot{Q} = \tau X_r \dot{m} \Delta H_c A_f$$

Nachfolgende Tabellen geben die vorhandenen Werte und die getroffenen Annahmen an:

> Die **Emissivität** τ wird normalerweise 1,0 gesetzt:

Benzin	1,0
Graphit	1,0
Aluminium	1,0

> Der Faktor X_r ist der **Strahlungsanteil**:

Benzin	0,3–0,6 (0,3)
Graphit	0,3 (0,3)
Aluminium	Annahme 0,3

> Der Faktor $\dot{m}$ gibt die **Abbrandrate** des Stoffes an [Einheit ist g/m²s]:

Benzin	55,0 g/m ² s (Gasoline)
Graphit	Polypropylen 18,0 g/m ² s (Annahme 10,0 g/m ² s)
Aluminium	Annahme 80,0 g/m ² s

> Die Abbrandraten für Feststoffe sind sehr schwierig zu bestimmen (Pyrolyse), zusätzlich sind sie noch abhängig von Anordnung, Zündort und Zündquelle.

> Der **Heizwert** ΔH_c dieser Stoffe ist bekannt:

Benzin	43,7 MJ/kg
Graphit	32,8 MJ/kg
Aluminium	31,5 MJ/kg

> Die Fläche A_f (**Brandfläche**) wird für alle Stoffe gleich gewählt (für Vergleichszwecke), d. h. für Graphit und Aluminium muss ebenfalls angenommen werden, dass sich sofort die gesamte Fläche in Brand befindet.

Benzin	Poolbrand (Dichte 780 kg/m ³) 3,2 m ² Bodenfläche mit einer Höhe von 0,1 m ergibt 250 kg.
Graphit	Geschüttet (Dichte 2200 kg/m ³) 3,2 m ² Bodenfläche ergibt eine Höhe von 0,04 m bei 250 kg. (Achtung: Wird in der Berechnung als kompakter Festkörper angesehen.)
Aluminium	Geschüttet (Dichte 2700 kg/m ³) 3,2 m ² Bodenfläche ergibt eine Höhe von 0,03 m bei 250 kg. (Achtung: Wird in der Berechnung als kompakter Festkörper angesehen.)

> Verzeichnisse

Abkürzungen

$p_{\max}$	Maximaler Explosionsüberdruck in bar
M_{TNT}	Äquivalente Masse TNT in kg
Q_r	Stoffbezogene Wärmestrahlung in MW
τ	Emissivität – Faktor (Normalerweise 1,0)
X_r	Strahlungsanteil (Faktor)
$\dot{m}$	Abbrandrate in g/m ² s
H_c	Heizwert in MJ/kg
A_f	Brandfläche in m ²

Abbildungen

Abb. 1	Partikelkonzentration als Funktion der Zeit für verschiedene Anfangskonzentrationen in einem anfänglich monodispersen System	17
Abb. 2	Mittlerer Durchmesser der aggregierten Nanopartikel bei einer Anfangskonzentration von 10 ¹⁶ Partikeln/m ³	18
Abb. 3	Abhängigkeit des maximalen Explosionsüberdruckes von der Partikelgrösse	22
Abb. 4	Spitzenüberdrücke beim Bersten eines 20 m ³ -Behälters mit verschiedenen Stoff-Luft-Gemischen	24

Abb. 5

Modelle zur Berechnung der Wärmestrahlung auf den Empfänger, abhängig von der Distanz zum Empfänger	35
---	----

Tabellen

Tab. 1

Umrechnung der maximalen Explosionsüberdrücke in TNT-Äquivalente der freigesetzten Energie nach dem Bersten eines 20 m ³ -Behälters	24
--	----

Tab. 2

Zusammenfassung der Simulationsergebnisse	25
---	----

Tab. 3

Wärmestrahlung und Ihre Effekte	26
---------------------------------	----

Tab. 4

Klassierung und Eigenschaften von Nanomaterialien und Vergleichssubstanzen	26
--	----

Tab. 5

Wärmestrahlung und ihre Effekte	35
---------------------------------	----

Literatur

- Aktionsplan synthetische Nanomaterialien, Bericht des Bundesrates vom 09. April 2008.
- ATEX-Produktrichtlinie 94/9/EG (www.druckgeraete-online.de/seiten/frameset10.htm).
- Bartknecht W. 1993: Explosionsschutz, Grundlagen und Anwendungen, Springer-Verlag: S. 52/195/265.
- Bartknecht W. 1993: Explosionsschutz, Grundlagen und Anwendungen, Springer-Verlag: S. 266.
- Beck H., Glienke N., Möhlmann C. 1997: BIA-Report, Combustion and explosion characteristics of dusts, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit.
- Bouillard J. 2008: Vortrag Nanosafe Konferenz Grenoble, Afsset Rapport No 2006/006.

Denkevits A., Dorofeev S. 2006: Explosibility of fine graphite and tungsten dusts and their mixtures, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 19: 174–180.

Eisenreich N. 2008: Safety aspects and approaches for fire hazard classification of metal nanopowders, International Annual Conference of ICT:S. 55/1 bis 55/8.

Forney G. 2008: «Smokeview (Version 5), User's Guide», NIST Special Publication 1017-1, NIST, U.S. Department of Commerce, Washington, DC (USA).

Gay B. et al. 2008: Handbuch I zur Störfallverordnung.

ISO/TR 12885 2008: Nanotechnologies – Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies.

ISO/TS 27687 2009: (Technical Specification ISO/TS 27687, Nanotechnologies -Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate, corrected version 2009-0201).

Kasper G. 2008: The life cycle of airborne nanoparticles, KIT Universität Karlsruhe, Vortrag Nanosafe Konferenz Grenoble.

Kemsley J.N. 2008: Chemical & Engineering News.
(<http://pubs.acs.org/cen/news/86/i09/8609news3.html>)

Leitfaden für die Praxis 2008: Lagerung von gefährlichen Stoffen, Umweltfachstellen AG, BL, BS, BE, SO, TG.

McGrattan K. et al. 2008: «Fire Dynamics Simulator (Version 5), User's Guide», NIST Special Publication 1019-5, NIST, U.S. Department of Commerce, Washington, DC (USA).

McGrattan K. et al. 2008: Fire Dynamics Simulator (Version 5), Technical Reference Guide, NIST Special Publication 1018-5, NIST, U.S. Department of Commerce, Washington DC (USA).

NUREG1824 – Verification and Validation of Selected Fire Models for Nuclear Power Plants, U.S. Nuclear Regulatory Commission Office of Nuclear Regulatory, 2007.

Pritchard D.K. 2004: Literature review: Explosion hazards associated with nanopowders, HSL.

Reuse P. 2007: Nanosafe II, Behaviour of nanopowder in the closed Hartmann tube and determination of the MIE, Institut for Safety and Security.

Reuse P. 2007: Nanosafe II, Comparison of the chemical reactivity of aluminium nanopowder Part I and Part II, Institut for Safety and Security, 2007.

Schmid K., Danuser B., Riediker M. 2008: Swiss Nano-Inventory, Final Report.

Schmid K., Riediker M. 2008: Use of Nanoparticles in Swiss Industry, Env. Science & Technology, Vol. 42 No. 7.

SFPE Handbook of fire protection engineering, third edition 2002.

Song Y., Li X., Du X. 2009: Eur. Respir. J. 34: 559–567.

TNO 2005: Methods for the calculation of physical effects, CPR14E, 3rd Ed. Revised.

Verordnung über den Schutz vor Störfällen, 27. Februar 1991
(Stand am 1. Juli 2008).

Vignes A. 2007: Nano vs Micro: Estimation and modelling of the dust explosion sensitivity and severity, IChem Symposium Series No. 153.