

**Forschungsgesellschaft
für angewandte
Systemsicherheit und
Arbeitsmedizin**



**Einfluss von nanostrukturierten
Hilfsstoff-Additiven auf das Zünd-
und Explosionsverhalten von
Lebensmittelstäuben**

F-05-1402

Projekt F-05-1402

Einfluss von nanostrukturierten Hilfsstoff- Additiven auf das Zünd- und Explosionsverhalten von Lebensmittelstäuben

Dr. Susanne Hacke

Forschungsgesellschaft für angewandte Systemsicherheit und
Arbeitsmedizin e.V.

Mannheim, 17.07.2020

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	2
1.1 Allgemeines	2
1.2 Zielsetzung	2
1.3 Sicherheitstechnische Kenngrößen	2
2 Auswahl der Materialproben und experimentelle Durchführung	4
2.1 Materialproben	4
2.1.1 Entwicklung von Modellmischungen	4
2.2 Experimentelle Durchführung	5
2.2.1 Probenpräparation	5
2.3 Messmethoden	7
2.3.1 Zündverhalten - Mindestzündenergie (MZE)	7
2.3.2 Explosionsverhalten - Explosionsdruck (P_{\max}) und K_{St} -Wert.....	9
3 Ergebnisse und Diskussion	11
3.1 Zündverhalten - Mindestzündenergie (MZE)	11
3.1.1 Effekt von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf Weizenmehl	11
3.1.2 Effekt von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf Maisstärke.....	13
3.2 Explosionsverhalten - Explosionsdruck (P_{\max}) und K_{St}-Wert	13
3.2.1 Effekt von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf Weizenmehl	14
3.2.2 Effekt von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf Maisstärke.....	16
4 Ausblick	17
5 Literaturangaben	18

Zusammenfassung

Das Ziel dieses Projektes ist es, Einflüsse von nanostrukturierten Additiven auf das Zünd- und Explosionsverhalten von brennbaren Lebensmittelstäuben zu erforschen.

Grundlage der Studie ist ein vorangegangenes Projekt der BGN, anhand dessen nachgewiesen werden konnte, dass nanostrukturierte Additive in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden. Anhand von Modelnmischungen mit Pulvern aus Produktrezepturen der Lebensmittelindustrie wurden die sicherheitstechnischen Kenngrößen Mindestzündenergie, maximaler Explosionsdruck und die Explosionsheftigkeit (K_{St} -Wert) ermittelt.

Die experimentellen Untersuchungen zum Zündverhalten der Mischungen von Weizenmehl mit zunehmendem Anteil an Aerosil resultieren in eine starke Abnahme der MZE-Werte hin zu kritischeren Werten. Im Gegensatz dazu zeigen die Mischungen von Weizenmehl B mit Sipernat unerwarteterweise eine starke Zunahme der MZE-Werte hin zu weniger kritischen Werten.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Mischungen von Weizenmehl mit Siliziumdioxid wurden durch die Zugabe von Aerosil bzw. Sipernat zu Maisstärke keine deutlichen Unterschiede beobachtet. Die Zugabe von Aerosil führt zu nahezu keinem Effekt und die Zugabe von Sipernat zeigt quasi keine Unterschiede in der Höhe der MZE-Werte.

An den Resultaten der Untersuchungen zum Explosionsverhalten ist auffällig, dass für Weizenmehl A das Sipernat und für Weizenmehl B das Aerosil einen größeren Einfluss zeigt. Die Gründe dafür sind nicht bekannt. Bezogen auf die Maistärke sind die Einflüsse der beiden nanostrukturierten Siliziumdioxide deutlich zu erkennen und zeigen gegenläufige Effekte.

Die experimentellen Untersuchungen zum Zündverhalten zeigen, dass schon eine geringe Menge an nanostrukturierten Siliziumdioxid, abhängig von der Art des Siliziumdioxids, einen starken Einfluss auf das Zündverhalten brennbarer Stäube haben kann.

Ebenso können bereits geringe Mengen dieser Additive das Explosionsverhalten, bezogen auf den maximalen Explosionsdruck und die Explosionsheftigkeit (K_{St} -Wert), beeinflussen.

Für die Risikobewertung am Arbeitsplatz bedeutet dies, dass bereits geringe Anteile an nanostrukturierten Additiven (bis 2 Gew.-%) das Zünd- und Explosionsverhalten brennbarer Stäube beeinflussen können, wobei die Additive durch Unterschiede im Verhalten gekennzeichnet sind.

Die Potenziale der Nanotechnologie optimal zu nutzen und zugleich den verantwortungsvollen Umgang mit synthetischen Nanomaterialien sicherzustellen, sind Ziele des nationalen Gesamtkonzeptes der „Hightech Strategie 2020“ der Bundesregierung (BMBF, 2016). Erstmals konnte anhand von Voruntersuchungen zu diesem Projekt die Gefährdung durch Staubexplosionen in die Betrachtung potenzieller Gefahren im Umgang mit Nanomaterialien thematisiert und eingebunden werden.

Des Weiteren sind die Ergebnisse der MZE-Bestimmungen von Mischungen der Lebensmittelstäube mit Aerosil unter „Einfluss nanoskaliger Zusatzstoffe in Stäuben“ in die VDI-Richtlinie 2263-1:2019 übernommen worden.

Die Ergebnisse aller MZE-Bestimmungen sind im Rahmen des „13th International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions (ISHPMIE 2020)“ veröffentlicht.

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Die zunehmende Verwendung von nanostrukturierten Additiven in der Lebensmittelindustrie ist in der Literatur durch analytische Untersuchungen hinreichend dokumentiert (Wiezorek 2010 und 2011; Dekkers et al., 2011; Weir et al., 2012 und Behar et al., 2013).

In der Lebensmittelindustrie werden Nano-Zusatzstoffe in Form von Zubereitungs-Hilfsstoffen, wie z.B. Siliziumdioxid eingesetzt, um Produkteigenschaften (z.B. Stabilität oder Rieselfähigkeit) zu verbessern. Im Rahmen eines Forschungsprojekts der BGN konnte nachgewiesen werden, dass auch in den Mitgliedsbetrieben nanostrukturierte Additive als Rieselhilfen und Farbstoffe, wie u.a. Silizium- und Titandioxid verwendet werden (Hacke, 2018).

Zur Verbesserung des Fließverhaltens von Stäuben wurden bei einigen Explosionsversuchen auf dem Versuchsfeld in Kappelrodeck wenige Prozent Aerosil zugesetzt. Dabei zeigte sich eine signifikante Veränderung des Explosionsverhaltens der eingesetzten Stäube. Im Ergebnis erhöhte sich der K_{ST} -Wert (Maß für Explosionsheftigkeit) um ca. 20%.

Diese Beobachtung legt die Schlussfolgerung nahe, dass auch andere sicherheitstechnische Kenngrößen (u.a. maximaler Explosionsdruck) und das Zündverhalten (z.B. Mindestzündenergie) durch nanostrukturierte Additive stark beeinflusst werden. Eine sachgerechte Gefährdungsbeurteilung ohne genauere Kenntnisse zum Verhalten von Pulver-Mischungen mit nanostrukturiertem Zusatz ist kaum möglich.

Forschungsvorhaben der letzten Jahre zum Zünd- und Explosionsverhalten nanoskaliger Stäube haben sich ausschließlich mit der Bestimmung der sicherheitstechnischen Kenngrößen an Reinstoffen und deren Vergleich zu den entsprechenden mikroskaligen Stäuben beschäftigt (Krietsch/Scheid 2011, Eckhoff 2012, Boilard 2013). Gezielte experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von nanostrukturierten Additiven auf Pulver-Mischungen sind bislang nicht bekannt.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieses Projektes ist eine systematische Untersuchung des Einflusses nanostrukturierter Additive auf das Zünd- und Explosionsverhalten von Pulver-Mischungen. Die Forschungsergebnisse sollen eine belastbare Grundlage für die Beurteilung der Zünd- und Explosionsgefährdung in der Lebensmittelindustrie bieten.

1.3 Sicherheitstechnische Kenngrößen

Im Rahmen dieses Projekts wird ausschließlich die Gefährdung durch Staubexplosionen unter atmosphärischen Bedingungen betrachtet, d.h. die chemische Reaktion brennbarer Stäube mit Luft.

Staubexplosionsfähige Gemische sind charakterisiert als eine Wolke von Staubpartikeln suspendiert in der Luft. Die Stäube bestehen aus oxidierbaren Substanzen, wie organische Stoffe oder Metalle, sind in der Regel brennbar und können, fein verteilt in Luft, auch explodieren.

Die Gefährdung wird mit Hilfe von zwei verschiedener Arten sicherheitstechnischer Kenngrößen beschrieben:

1. Durch die Zündempfindlichkeit des Staub-Luft-Gemisches gegenüber einer Zündquelle. Ein Beispiel ist die Mindestzündenergie (MZE), die die elektrische Energie beschreibt, die bei der Entladung gerade noch ausreicht, das zündwilligste Staub-Luft-Gemisch zu zünden.

Es ist insofern auch wichtig, zu wissen, um welche Art von Funken als Zündquelle es sich handelt, da elektrische und elektrostatische Funken als eine häufige Zündquelle für Staubexplosionen identifiziert wird, die an Arbeitsplätzen vorkommt (Janes & Carson, 2013).

2. Durch Kenngrößen, die die Auswirkung der auftretenden Explosion beschreiben, wie maximaler Explosionsdruck (P_{\max}) und Druckanstiegsgeschwindigkeit $(dP/dt)_{\max}$. Letzterer wird üblicherweise nach dem so genannten „kubischen Gesetz“ auf ein Volumen von 1 m^3 normiert angegeben und als K_{St} -Wert bezeichnet.

Die Gefährdung durch eine Staubexplosion wird bestimmt durch chemische und physikalische Eigenschaften des entsprechenden Staubes. Eine zunehmende chemische Reaktivität z.B. führt zur Zunahme aller Explosionskenngrößen, wie niedrige MZE und höhere P_{\max} und K_{St} und folglich zur Zunahme der Gefährdung.

Eine wichtige physikalische Eigenschaft ist die Partikelgröße (und Partikelgrößenverteilung). Im Allgemeinen gilt: je feiner der Staub desto größer ist die Gefährdung. Der Vorgang der Explosion der meisten Stäube wird durch die Diffusion der Reaktanden an der Partikeloberfläche gesteuert (vom Sauerstoff hin und Reaktionsprodukte weg von der Partikeloberfläche).

Die Feuchtigkeit, d.h. der Wassergehalt eines Staubes beeinflusst die Brennbarkeit ebenfalls. So neigen hydrophile Pulver zur Adsorption der Feuchtigkeit aus der Luft in Form einer molekularen Wasserschicht auf der Partikeloberfläche, die im Weiteren zur Bildung von Agglomeraten führen und somit die spezifische Oberfläche reduzieren. Die spezifische Oberfläche beeinflusst die Explosionsgefährdung in starkem Maße. So ist die MZE hydrophiler Pulver durch Trocknung stark verringert. Beispielweise sinkt der MZE-Wert für Weizenmehl (Typ 550) um den Faktor 10 (von 12% auf 3% Feuchte).

Die Prüfung, ob Stäube in der Lage sind, explosionsfähige Gemische zu bilden (Explosionsfähigkeit) erfolgt im offenen als auch im geschlossenen Behälter. Als offenes System dient das modifizierte Hartmann-Rohr zur messtechnischen Bestimmung der MZE. Zur Bestimmung von P_{\max} und K_{St} wird ein geschlossener Behälter verwendet, im Rahmen dieses Projekts die 20 l-Kugel (Schwing, 2008).

Die Ermittlung der sicherheitstechnischen Kenngrößen von Staubproben wird auf Grundlage der Normreihe DIN EN 14034-x sowie der VDI-Richtlinie 2263-01 durchgeführt (siehe Kapitel 2.3 Messmethoden).

2 Auswahl der Materialproben und experimentelle Durchführung

2.1 Materialproben

Als Grundlage für die repräsentative Auswahl von organischen Rohstoffpulvern und nanostrukturierten, anorganischen Additiven dienten die Ergebnisse eines Forschungsprojekts der BGN („Inhalative Exposition von Nanomaterialien in der Lebensmittelbranche“). Im Rahmen dessen konnte nachgewiesen werden, dass auch in den Mitgliedsbetrieben nanostrukturierte Additive als Rieselhilfen und Farbstoffe, wie Silizium- und Titandioxid verwendet werden (Hacke, 2018).

Des Weiteren erfolgte die Auswahl anhand von Literatur- und Internetrecherchen. Weiterhin wurden Anfragen bei Mitgliedsbetrieben zu den Rezepturen von Lebensmittelprodukten sowie bei Herstellern der Additive durchgeführt.

2.1.1 Entwicklung von Modellmischungen

Auswahl der brennbaren, organischen Rohstoffstäube

Tabelle 1: Auswahl von häufig verwendeten organischen Rohstoffen anhand von Produktrezepturen

Stoffbezeichnung	Beispiele von Produkten
modifizierte Maisstärke	Pudding, Soßen, Salatdressing
Maltodextrin	Pudding, Soßen, Bouillon, Salatdressing
Milchpulver	Suppen, Soßen, Salatdressings, Pudding
Weizenmehl	Suppen, Soßen
Reismehl	glutenfreie Nahrungsmittel
Carboxymethylcellulose	Grießbrei, Milchtrunk
gehärtetes Pflanzenfett	Kuchen, Gebäck, Soßen
Kakaopulver	Instantdrinks

Anhand von Literatur- und Internetrecherchen zu sicherheitstechnischen Kenngrößen der in Tabelle 1 aufgeführten Rohstoffpulver wurde die Anzahl der für dieses Projekt in Frage kommenden Rohstoffe eingegrenzt. Die Auswahl der brennbaren Stäube konzentrierte sich auf die Mindestzündenergie. Der Staub des häufig in der Lebensmittelindustrie verwendeten Weizenmehls (Type 550) ist charakterisiert durch eine eher hohe Mindestzündenergie, wohingegen Maisstärke als leicht entzündlicher Materialstaub mit niedriger MZE (<10mJ) klassifiziert ist.

Auswahl der inerten, anorganischen Nano-Additive

Anhand der Ergebnisse der Literaturstudie von RIKILT und JRC (2014), die eine Bestandsaufnahme nanotechnologischer Anwendungen in den Bereichen Landwirtschaft und Lebens- und Futtermittelindustrie durchgeführt haben sowie den Ergebnissen des o.g. BGN-Forschungsprojektes wurde das häufig verwendete Additiv Siliziumdioxid ausgewählt. Der Gewichtsanteil der nanostrukturierten Additive in den Mischungen mit Weizenmehl und Maisstärke orientierte sich wiederum an den Angaben in den Rezepturen der Lebensmittelprodukte.

Um den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen Siliziumdioxid und den verschiedenen brennbaren Stäuben auf das Zünd- und Explosionsverhalten besser zu verstehen, wurden

zwei unterschiedliche Siliziumdioxid-Additive (Aerosil®200 and Sipernat®22S, Evonik Industries AG) ausgewählt, die sich in Partikelgrößenverteilung und Morphologie unterscheiden (Tab. 2).

Tabelle 2: Eigenschaften der verwendeten nanostrukturierten Additive (Evonik Industries AG, 2015)

	pyrogen	gefällt
verwendetes Siliziumdioxid	Aerosil®200	Sipernat®22S
mittlere Primärpartikelgröße	5-50 nm	5-100 nm
Größe der Aggregate/ Agglomerate	Abhängig von den Dispersionsbedingungen	1-40 µm
Struktur der Aggregate/ Agglomerate	überwiegend kettenförmig	strukturiert aggregiert (schwammartig)

2.2 Experimentelle Durchführung

2.2.1 Probenpräparation

Vorbehandlung

Als sogenanntes „Urmuster“ (unbehandelter Rohstoff) hat das Weizenmehl (A) einen Feuchtegehalt von weniger als 12 Gewichts-%, die Maisstärke hingegen weniger als 3 Gewichts-%. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit der Maisstärke zu erzielen, wird ein Teil des Weizenmehls (B) getrocknet (in Anlehnung an VDI 2263-1 (2019)).

Tabelle 3: Ausgewählte brennbare Rohstoffstäube

Rohstoffpulver	Vorbehandlung	Partikelgröße (Siebung)	Feuchtegehalt [Gewichts-%]
Weizenmehl A	Urmuster	91% < 125 µm	< 12%
Weizenmehl B	getrocknet	50% < 63 µm	< 3%
Maisstärke	Urmuster	99% < 32 µm	< 3%

Anpassung der Probenpräparation

Zur Herstellung von Mischreihen mit steigendem Anteil an nanostrukturierten Additiven wurde eine geeignete Probenpräparation entwickelt.

Mit der Zielsetzung, die Agglomeratbildung der Additive im Rohstoffpulver zu vermeiden und somit die Homogenität der Mischungen sicher zu stellen, wurde im ersten Schritt der Rhönradmischer RRM Mini II (J. Engelsmann AG) verwendet (Abb. 1).



Abbildung 1: Für die Mischvorgänge verwendeten Rhönradmischer.

Die Experimente zur Mischbarkeit der Additive mit Maisstärke und Weizenmehl unter Verwendung der Technik des Vormischens (x% Aerosil[®]200 + 100 g Rohstoffpulver) konnten nicht zufrieden stellend abgeschlossen werden, da die Agglomeratbildung von Aerosil in geringem Maße noch vorhanden war. Die Höhe der Dispersionsenergie, die notwendig ist, die Agglomerate auf zu brechen, ist mit dem Rhönradmischer nachweislich nicht zu erreichen.

Im zweiten Schritt wurden erneut die Vormischungen verwendet, der Mischvorgang hingegen mittels einer Küchenmaschine (MUM 6612/03, 600 W, 3 Schaltstufen/Arbeitsgeschwindigkeiten; Robert Bosch Hausgeräte GmbH, Abb. 2) mit hoher Dispersionsenergie durchgeführt. Im Ergebnis konnten homogene Mischungen ohne Agglomerat-/Aggregatbildung der Additive hergestellt werden.



Abbildung 2: Für die Mischvorgänge verwendete Küchenmaschine.

Verwendete Probenpräparation

Hergestellt wurden Mischungen mit einem geringen Anteil an Siliziumdioxid (0,25; 0,5; 1,0; 1,5 und 2,0 Gewichts-%) unter Verwendung der Küchenmaschine auf Stufe/Arbeitsgeschwindigkeit 1.

Dazu wurde eine fest vorgelegte Menge an Weizenmehl bzw. Maisstärke (600 g) zur Vormischung bestehend aus Weizenmehl bzw. Maisstärke (100 g) und dem entsprechenden Anteil an inertem Siliziumdioxid (2,5 bis 20 g) in den Mischbehälter gegeben. Nach einer Mischdauer von 10 Minuten wurden weitere 300 g des Weizenmehls bzw. der Maisstärke der Mischung beigefügt und die gesamte Probe erneut 10 Minuten gemischt.

Tabelle 4: Eigenschaften der Mischungen von brennbaren mit inertem Staub

Probe + Additiv	Feuchtegehalt [Gewichts-%]	
	Rohstoff	Mischung
Weizenmehl A + Aerosil oder Sipernat	< 12	< 12
Weizenmehl B + Aerosil oder Sipernat	0,6	0,1
Maisstärke + Aerosil or Sipernat	0,2	0,1

2.3 Messmethoden

2.3.1 Zündverhalten - Mindestzündenergie (MZE)

Sie „beschreibt den niedrigsten Wert der in einem Kondensator gespeicherten elektrischen Energie, die bei der Entladung gerade ausreicht, das zündwilligste Gemisch aus Staub und Luft bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur zu entzünden“ (VDI 2263-1, 2019).

Zur experimentellen Bestimmung von Zünd- und Explosionsfähigkeit der Staub-Luft-Gemische im offenen System wird das modifizierte Hartmann-Rohr verwendet. Die Verbrennungskammer ist ein senkrecht stehendes, nach oben offene Rohr mit einem Volumen von 1,2 l. Im unteren Bereich wird die Staubprobe mit Hilfe des pilzförmigen Staub-Dispersionssystems per Druckluftstoß mit 7 bar aufgewirbelt (Bildung einer Staubwolke) und durch einen Funken zwischen zwei Elektroden entzündet. Die Probe gilt als explosionsfähig, wenn visuell eine Flammenablösung von der Zündquelle beobachtet werden kann.

Die MZE wurde nach DIN EN ISO/IEC 80079-20-2 mit einer elektrischen Zündvorrichtung (Mike 3 Apparatur, TÜV Süd Schweiz AG, Switzerland, Abb. 3) ermittelt. Sie beschreibt die Zündempfindlichkeit von Stäuben in erster Linie gegenüber elektrischen Funken (mit Induktivität) und elektrostatischen Entladungen (ohne Induktivität). Zur Verfügung stehen im Kondensator gespeicherte Energiemengen von 1, 3, 10, 30, 100, 300 und 1000 mJ. Während des Prüfvorgangs wurden Staubkonzentrationen im Bereich von 600 bis 2400 mg untersucht und die Zündverzögerungszeit zwischen 90, 120 und 150 ms variiert. Alle Messungen wurden mit einer Induktivität von 1 mH im Entladekreis durchgeführt.

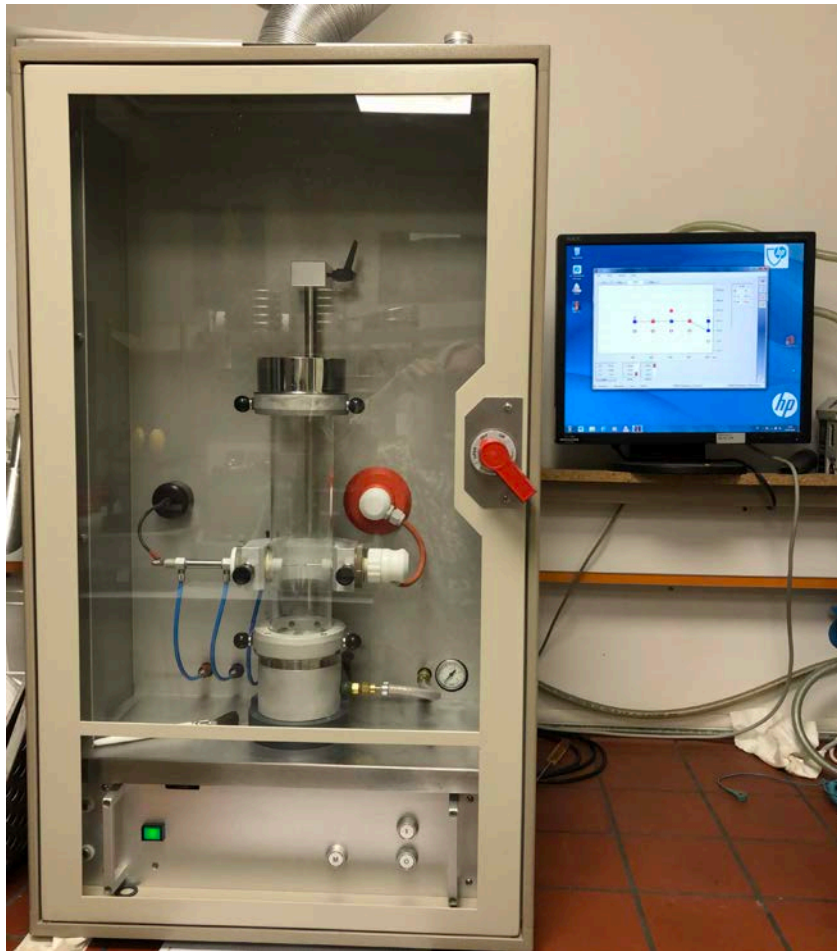


Abbildung 3: Mike 3 Apparatur zur Bestimmung der Mindestzündenergie.

Die Mindestzündenergie (MZE) liegt zwischen der niedrigsten Energie (E_2), bei der eine Entzündung auftrat und der Energie (E_1), bei der in mindestens 10 aufeinanderfolgenden Versuchen keine Entzündung beobachtet wurde (Jaeger & Siwek, 1999):

$$E_1 < MZE < E_2.$$

An Stelle des ungenauen Energiebereichs (E_1 , E_2), kann mit Hilfe der Zündwahrscheinlichkeit ein statistischer Wert der MZE (E_s) abgeschätzt werden (Formel 1):

$$E_s = 10^{\frac{\log E_2 - I[E_2](\log E_2 - \log E_1)}{(NI+1)[E_2] + 1}} \quad (1).$$

Wobei gilt: $I[E_2]$ stellt die Anzahl der Versuche mit Zündung bei der Energie E_2 dar und $(NI+1)[E_2]$ die Gesamtanzahl der Versuche bei der Energie E_2 (Cesana et al., 2010).

Als ein Beispiel sind in Abbildung 4 Versuchsergebnisse der MZE-Messungen mit den Grenzen E_1 und E_2 sowie dem berechneten statistischen Wert E_s dargestellt.

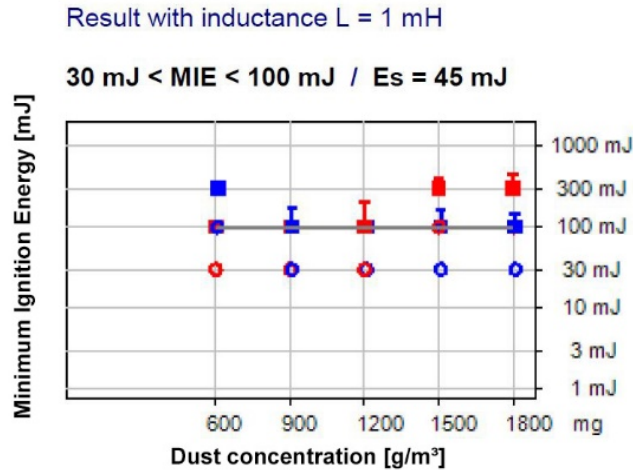


Abbildung 4: MZE einer Mischung aus Weizenmehl B und Aerosil (0,25 Gewichts-%) bestimmt mit zwei unterschiedlichen Zündverzögerungszeiten (90 and 120 ms). Die MZE ist dargestellt als Funktion der Staubkonzentration. Die Vierecke kennzeichnen eine Zündung und die Kreise keine Zündung.

Die Messergebnisse der Kenngröße MZE der brennbaren Stäube und den Mischungen mit inertem nanostrukturiertem Siliziumdioxid sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

2.3.2 Explosionsverhalten - Explosionsdruck (P_{max}) und K_{St} -Wert

Das Explosionsverhalten brennbarer Stäube im geschlossenen System wird mit Hilfe des maximalen Explosionsdrucks (P_{max}) und der Druckanstiegsgeschwindigkeit $(dp/dt)_{max}$ bzw. dem K_{St} -Wert beschrieben.

Der maximale Explosionsdruck ist definiert als „maximaler Überdruck, der in einem geschlossenen Behälter bei der Explosion einer explosionsfähigen Atmosphäre unter festgelegten Prüfbedingungen und bei Normatmosphäre auftritt (Höchstwert des Explosionsdruckes p_{ex} , der sich bei den gesamten explosionsfähigen Konzentrationsbereich des Staubes abdeckenden Prüfungen ergibt)“. Der maximaler zeitlicher Druckanstieg $(dp/dt)_{max}$ hingegen beschreibt den „Höchstwert des zeitlichen Druckanstiegs, der in einem geschlossenen Behälter bei der Explosion einer explosionsfähigen Atmosphäre unter festgelegten Prüfbedingungen und bei Normatmosphäre auftritt“ (DIN EN 14034-1:2011, DIN EN 14034-2: 2011).

Anhand des kubischen Gesetzes kann die staubspezifische, volumenabhängige Kenngröße K_{St} berechnet werden (Formel 2):

$$K_{St} = \left(\frac{dp}{dt} \right)_{max} * V^{\frac{1}{3}} \quad (2).$$

Zur experimentellen Bestimmung der Explosionsfähigkeit von Staub-Luft-Gemischen im geschlossenen System wurde nach DIN EN ISO/IEC 80079-20-2 (2016) die 20 l-Kugel (Kühner AG) mit der Steuereinheit KSEP 310 verwendet (Abb. 5). Zusätzlich wird mit Hilfe der Mess- und Steuereinheit KSEP 332 der Druckverlauf als Funktion der Zeit mit zwei piezoelektrischen Druckaufnehmern verstärkt und digitalisiert sowie die Ventile und das Zündsystem gesteuert.

Die hohlwandige Edelstahlkugel wird mit Wasser auf eine Betriebstemperatur von 20°C thermostatisiert. Vor Versuchsbeginn wird die Kugel auf einen Unterdruck von -0,4 bar absolut evakuiert, um zum Zeitpunkt der Zündung atmosphärische Bedingungen zu erzeugen.

Die Probe wird aus dem Vorratsbehälter mit einem Volumen von 0,6 l mit Druckluft (20 bar) über eine Pralldüse in die Kugel dispergiert. Die Zündung erfolgt nach einer Zündverzögerungszeit von 60 ms mit zwei pyrotechnischen Zündern mit einer Zündenergie von jeweils 5 kJ im Zentrum der Staubwolke.

Der Explosionsverlauf wird mit den Druckaufnehmern erfasst. Steigt der Explosionsdruck um mehr als 0,3 bar über den verfahrensbedingten Druckaufbau (Zünder) an, so gilt der Stoff als explosionsfähig (VDI 2263-1, 2019; Cesana & Siwek, 2001).

Während des Prüfvorgangs wurden die Staubkonzentrationen über einen Bereich von 60 bis 1500 g/m³ variiert. Als Ergebnis von drei Messserien werden die Mittelwerte von P_{\max} und $(dp/dt)_{\max}$ angegeben.

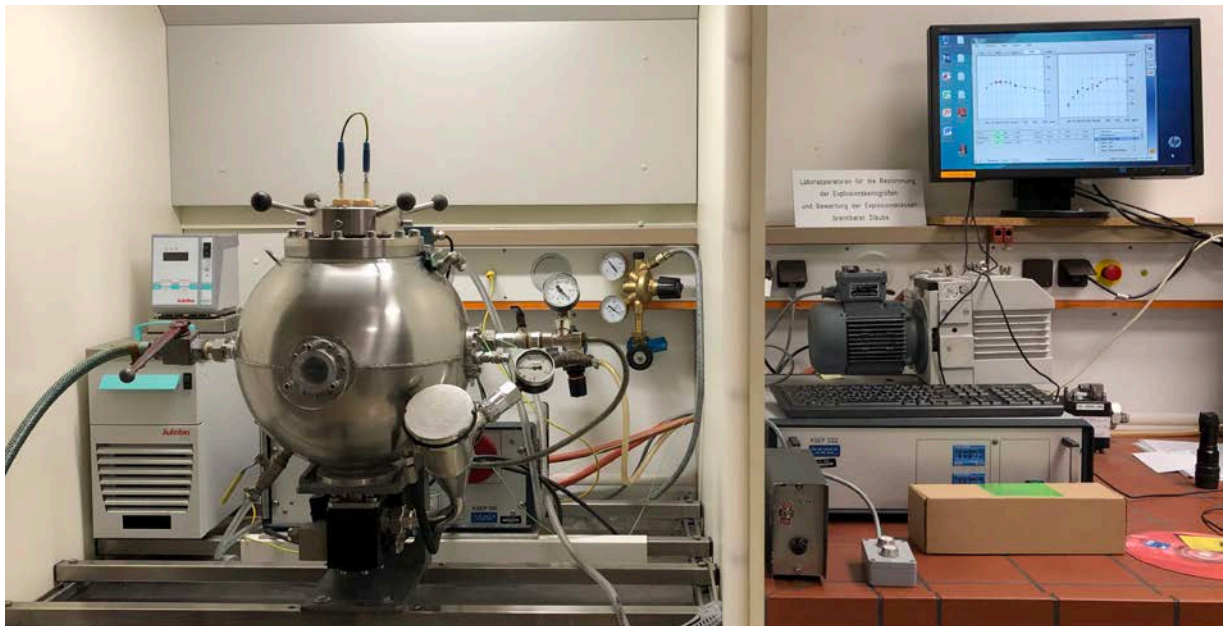


Abbildung 5: 20 l-Kugel zur Bestimmung des maximalen Explosionsdrucks und des K_{St} -Wertes.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Bestimmung des Zünd- und Explosionsverhaltens wurden mit folgenden Mischreihen durchgeführt:

Weizenmehl A (Urmuster) und Weizenmehl B (getrocknet) sowie Maisstärke (Urmuster) jeweils mit dem Zusatz von 1. Aerosil und 2. Sipernat mit zunehmender Konzentration an Additiv (Tab. 5).

3.1 Zündverhalten - Mindestzündenergie (MZE)

Die Messergebnisse der Kenngröße MZE der brennbaren Stäube und den Mischungen mit inertem nanostrukturiertem Siliziumdioxid (SiO_2) sind in Tabelle 5 zusammengefasst:

Tabelle 5: Ergebnisse der MZE-Bestimmungen

Probe	Additiv	MZE-Werte [mJ] (*nicht bestimmt)					
		Anteil SiO_2 [Gewichts-%]	0	0,25	0,5	1,0	1,5
Weizenmehl A	Aerosil	810	780**	540	440	*	190
Weizenmehl A	Sipernat	810	660	440	540	440	360
Weizenmehl B	Aerosil	82	45	37	14	25	21
Weizenmehl B	Sipernat	82	62	60	82	140	170
Maisstärke	Aerosil	7	*	12	12	8	12
Maisstärke	Sipernat	7	8	8	8	7	8

** MZE-Wert für 0,1 Gewichts-%

Im Allgemeinen führt die Zunahme der Konzentration an inertem Material in einer Mischung mit leicht entzündlichen Stäuben zu einer Zunahme der MZE bis zu einem Schwellenwert, an dem keine Zündung mehr beobachtet wird. Experimentelle Untersuchungen von Addai et al. (2016) haben gezeigt, dass ein inerte Materialanteil von 60 bis 80% notwendig ist, um die Zündung des Gemisches zu vermeiden. Im Zusammenhang mit den Expositionsermittlungen von nanostrukturierten Materialien an Arbeitsplätzen der Lebens- und Futtermittelindustrie wurden jedoch nur wenige Prozent Siliziumdioxid als Additiv verarbeitet (Hacke, 2018).

3.1.1 Effekt von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf Weizenmehl

Diagramm 1 stellt den Einfluss von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf das Weizenmehl A (unbehandeltes Rohmaterial) dar. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Addai et al. (2016) zeigt schon ein geringer Anteil an Aerosil einen starken Einfluss auf die MZE des Pulvergemisches. Dieser ist nicht verursacht durch den Effekt der Inertisierung, sondern vielmehr durch die Wechselwirkungen zwischen dem brennbaren Staub und den beiden Additiven, die sich in Partikelgrößenverteilung und Morphologie unterscheiden.

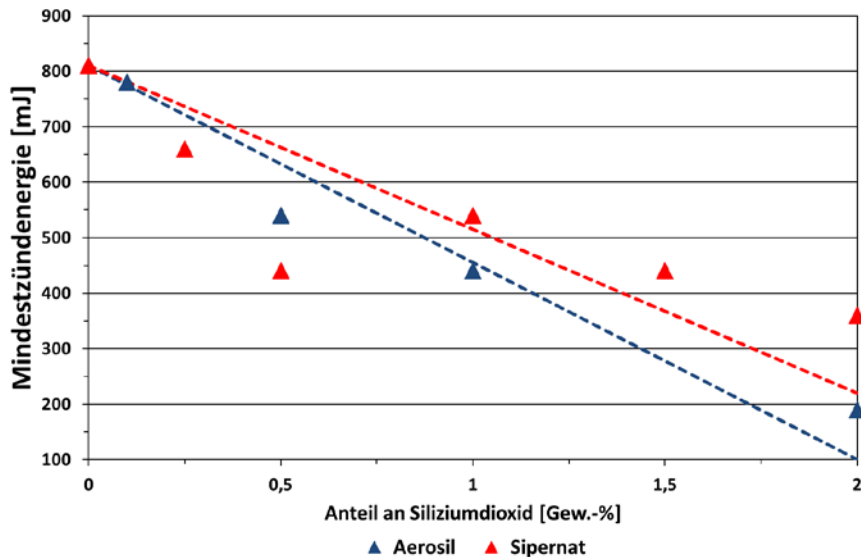


Diagramm 1: MZE von Weizenmehl A als Funktion der Konzentration von Siliziumdioxid (Gew. %).

Unerwarteterweise wurde für die Mischung von Weizenmehl A mit Aerosil eine starke Abnahme der MZE-Werte von 77% (von 810 auf 190 mJ) beobachtet. Wie die Mischung mit Aerosil zeigt auch die Mischung mit Sipernat diesen Effekt, jedoch mit einer weniger starken Abnahme der MZE-Werte von 56% (von 810 auf 360 mJ). Auffällig im Verlauf der Kurve für die Mischung von Weizenmehl A mit Sipernat ist ein im Vergleich zum Trend deutlich geringerer MZE-Wert von 440 mJ für eine Sipernat-Konzentration von 0,5 Gew.-%. Diese Auffälligkeit bestätigt sich auch bei mehrfacher Wiederholung der MZE-Bestimmung. Eine Erklärung für dieses Phänomen kann diese Messmethode nicht ermöglichen. Deshalb wird diese Fragestellung ein Bestandteil der Untersuchungen des Folgeprojektes sein.

Diagramm 2 zeigt den Einfluss von Siliziumdioxid auf das Weizenmehl B (getrocknet).

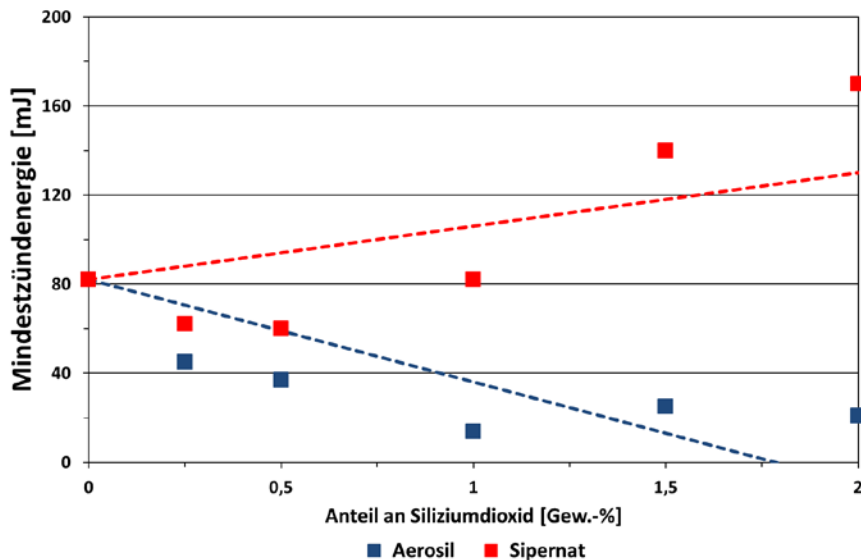


Diagramm 2: MZE von Weizenmehl B als Funktion der Konzentration von Siliziumdioxid (Gew. %).

Wie bereits in Diagramm 1 dargestellt, zeigt auch die Mischung von Weizenmehl B mit Aerosil den gleichen Effekt einer starken Abnahme der MZE-Werte von in diesem Fall 74% (von 82 auf 21 mJ). Die MZE-Werte der Mischungen von Weizenmehl A sind gegenüber denen der Mischungen von Weizenmehl B erwartungsgemäß um den Faktor zehn erhöht.

Der Trend der Mischungen von Weizenmehl A und B mit Aerosil ebenso wie die Mischungen von Weizenmehl A mit Sipernat weisen eine Abwärtsbewegung hinzu kritischeren MZE-Werten auf. Im Gegensatz dazu stellen die Mischungen von Weizenmehl B mit Sipernat im Vergleich zu den oben erwähnten Mischungen einen gegenläufigen Trend dar. Die MZE-Werte nehmen geringfügig um den Faktor zwei zu (von 82 auf 170 mJ). Diese Mischung zeigt einen Trend in Richtung weniger kritische Werte.

3.1.2 Effekt von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf Maisstärke

Diagramm 3 stellt den Einfluss von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf die Maisstärke (unbehandeltes Rohmaterial) dar.

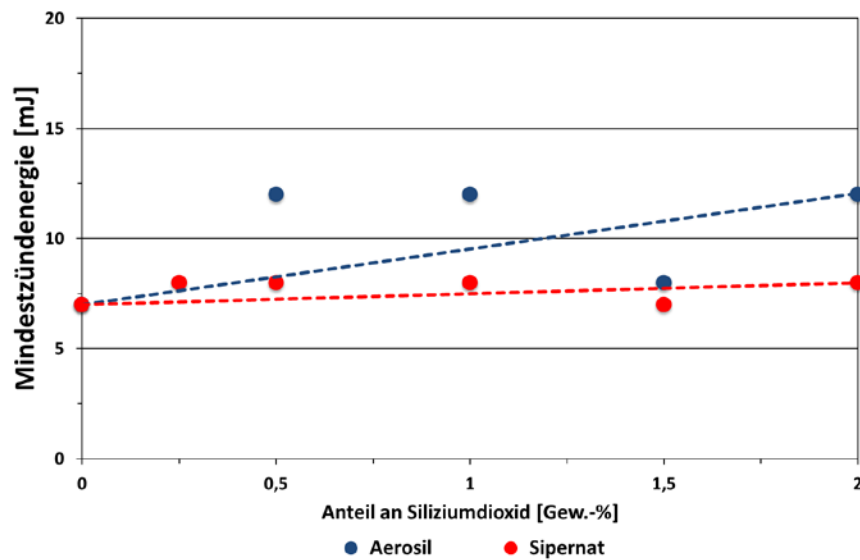


Diagramm 3: MZE von Maisstärke als Funktion der Konzentration von Siliziumdioxid (Gew. %).

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Mischungen mit Weizenmehl (Diagr. 1 und 2) wurden keine deutlichen Unterschiede der MZE-Werten durch die Zugabe von Aerosil oder Sipernat beobachtet. Im Falle der Mischung von Maisstärke mit Sipernat gibt es quasi keinen Unterschied in den MZE-Werten (von 7 auf 8 mJ). Die Mischung von Maisstärke mit Aerosil zeigt lediglich eine geringe Tendenz der Zunahme der MZE-Werte (von 7 auf 12 mJ).

3.2 Explosionsverhalten - Explosionsdruck (P_{max}) und K_{St} -Wert

Die Messergebnisse von Kenngrößen P_{max} und K_{St} der brennbaren Stäube und den Mischungen mit inertem nanostrukturiertem Siliziumdioxid (SiO_2) sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefasst:

Tabelle 6: Ergebnisse der P_{max} -Bestimmungen

Probe	Additiv	P_{max} -Werte [bar] (*nicht bestimmt)					
Anteil SiO_2 [Gewichts-%]		0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
Weizenmehl A	Aerosil	7,4	*	7,8	7,8	*	7,2
Weizenmehl A	Sipernat	7,4	7,5	7,3	7,5	7,3	6,5
Weizenmehl B	Aerosil	8,2	7,7	8,0	7,8	7,9	8,0
Weizenmehl B	Sipernat	8,2	8,1	8,0	8,0	7,5	7,5
Maisstärke	Aerosil	8,7	*	8,6	8,4	*	8,2
Maisstärke	Sipernat	8,7	8,8	8,7	9,1	9,5	9,4

Tabelle 7: Ergebnisse der K_{St} -Bestimmungen

Probe	Additiv	K_{St} -Werte [bar*m/s] (*nicht bestimmt)					
		0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
Anteil SiO₂ [Gewichts-%]		0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
Weizenmehl A	Aerosil	91	*	86	109	*	83
Weizenmehl A	Sipernat	91	66	80	76	74	77
Weizenmehl B	Aerosil	117	73	90	88	84	92
Weizenmehl B	Sipernat	117	102	108	114	147	111
Maisstärke	Aerosil	160	*	162	155	*	149
Maisstärke	Sipernat	160	149	176	162	198	167

3.2.1 Effekt von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf Weizenmehl

Diagramm 4 stellt den Einfluss von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf das Weizenmehl A dar.

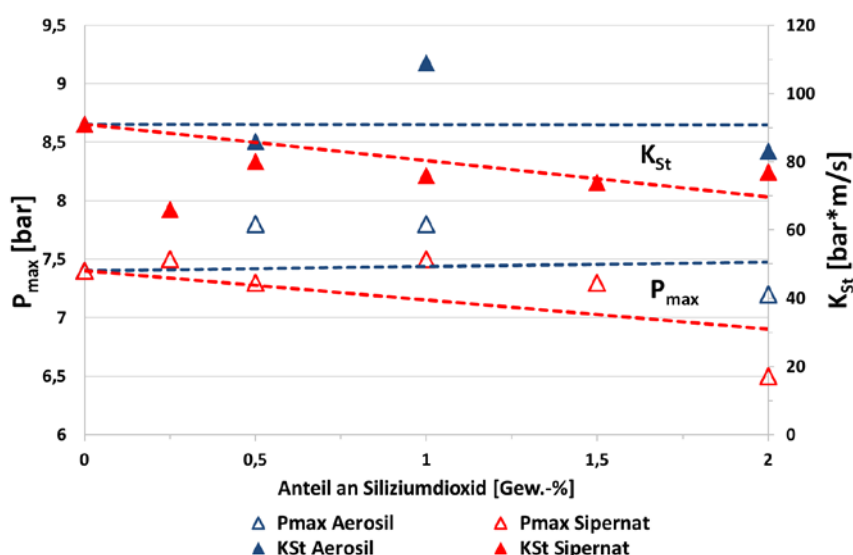


Diagramm 4: P_{max} und K_{St} von Weizenmehl A als Funktion der Konzentration von Siliziumdioxid (Gew.-%).

Die Mischungen von Weizenmehl A mit zunehmendem Anteil an Aerosil mit im Mittel 7,6 bar zeigen keinen eindeutigen Trend bezüglich der P_{max} -Werte (Diagr. 4). Der Wert steigt von reinem Weizenmehl mit 7,4 bar hin zu einer Aerosil-Konzentration von 0,5 Gew.-% auf 7,8 bar an und verringert sich hin zu 2 Gew.-% auf 7,2 bar. Der P_{max} -Wert sinkt über den gesamten Kurvenverlauf um 3% ab (von 7,4 auf 7,2 bar).

Ebenso ist in Bezug auf die K_{St} -Werte keinen eindeutigen Trend erkennbar. Der Wert sinkt von reinem Weizenmehl mit 91 bar*m/s hin zu 0,5 Gew.-% Aerosil auf 86 bar*m/s, steigt hin zu 1 Gew.-% auf 109 bar*m/s an und verringert sich hin zu 2 Gew.-% auf 83 bar*m/s erneut. Im Gesamtverlauf der Kurve sinkt der K_{St} -Werte um 9% ab (von 91 auf 83 bar*m/s).

Einen anderen Kurvenverlauf zeigt die Mischungen von Weizenmehl A mit zunehmendem Anteil an Sipernat. Mit im Mittel 7,3 bar schwankt der P_{max} -Werte zwischen reinem Weizenmehl und einer Sipernat-Konzentration von 1,5 Gew.-% um maximal 0,2 bar und sinkt bei einer

Konzentration von 2 Gew.-% auf einen Wert von 6,5 bar ab. Im Verlauf der Kurve sinkt der P_{\max} -Wert nur geringfügig um 2% ab (von 8,2 auf 8,0 bar).

Gleiches gilt für den Trend der K_{St} -Werte. Von reinem Weizenmehl mit einem K_{St} -Wert von 91 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$ sinkt der Wert bei einer Sipernat-Konzentration von 0,25 Gew.-% deutlich auf einen Wert von 66 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$ ab und steigt bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% auf 80 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$ an. Die weiteren Konzentrationen hin zu 2 Gew.-% zeigen mit im Mittel 76 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$ keine größeren Schwankungen. Der Kurvenverlauf zeigt lediglich eine Abnahme der K_{St} -Werte um 15% (von 91 auf 77 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$). Auffällig im Verlauf der Kurve ist ein im Vergleich zum Trend deutlich geringerer K_{St} -Wert von 77 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$ für die Konzentration von 0,25 Gew.-%. Wie bereits in der Beschreibung des Diagramms 1 erläutert, wird diese Fragestellung ein Bestandteil der Untersuchungen des Folgeprojektes sein.

Diagramm 5 zeigt den Einfluss von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf das Weizenmehl B.

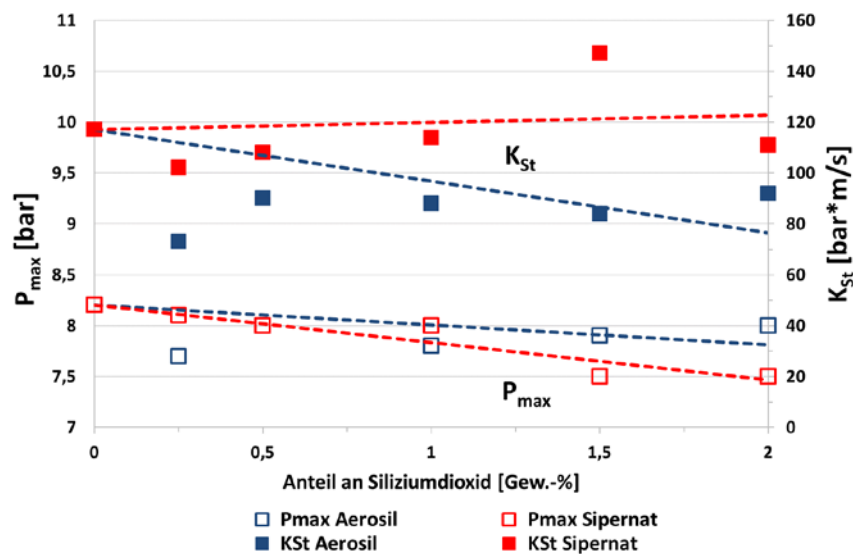


Diagramm 5: P_{\max} und K_{St} von Weizenmehl B als Funktion der Konzentration von Siliziumdioxid (Gew. %).

Diagramm 5 zeigt bezogen auf die Mischungen von Weizenmehl B mit zunehmenden Anteil an Aerosil eine geringe Abnahme des P_{\max} um 2% (von 8,2 auf 8 bar), wobei die P_{\max} -Werte um den Mittelwert von 7,9 bar schwanken.

Der Kurvenverlauf der K_{St} -Werte zeigt eine Abnahme von 21% (von 117 auf 92 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$). Auffällig ist auch hier der niedrige K_{St} -Wert von 73 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$ für die Konzentration von 0,25 Gew.-%. Auch in diesem Fall wird eine Erklärung dieses Phänomens ein Bestandteil der Untersuchungen des Folgeprojektes sein.

Ähnlich den Mischungen von Weizenmehl B mit Aerosil, nehmen auch die P_{\max} -Werte mit zunehmendem Anteil an Sipernat ab. So sinkt der P_{\max} -Wert signifikant um 8,5% ab (von 8,2 auf 7,5 bar).

Im Gegensatz zu den Mischungen mit Aerosil verringert sich der K_{St} -Wert nur geringfügig (von 117 auf 111 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$). Auffällig im Kurvenverlauf ist ein im Vergleich zum Trend deutlich höherer K_{St} -Wert von 147 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$ für die Konzentration von 1,5 Gew.-%. Auch hierbei wird im Rahmen einer Erklärung dieses Phänomens auf das Folgeprojekt verwiesen.

3.2.2 Effekt von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf Maisstärke

Diagramm 6 stellt den Einfluss von nanostrukturiertem Siliziumdioxid auf die Maisstärke dar.

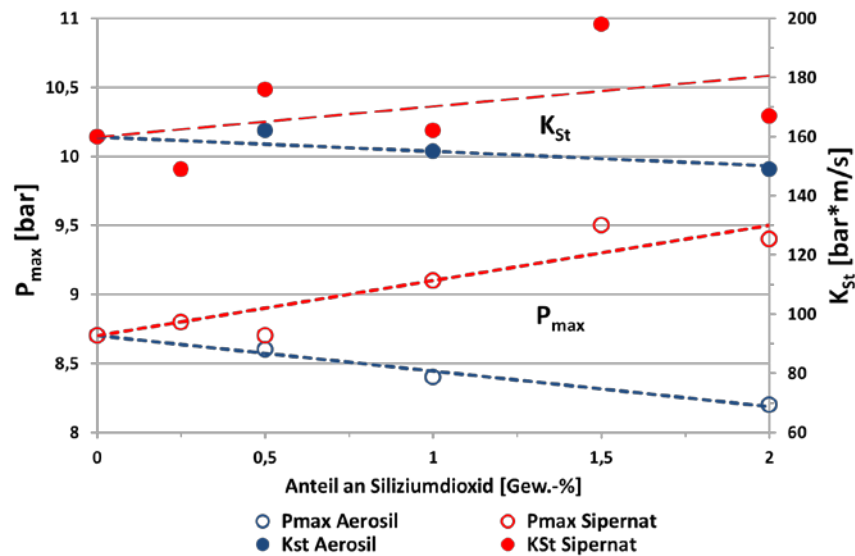


Diagramm 6: P_{\max} und K_{St} von Maisstärke als Funktion der Konzentration von Siliziumdioxid (Gew. %).

Die Mischungen von Maisstärke mit zunehmendem Anteil an Aerosil zeigen eine Abnahme der P_{\max} -Werte um 6% (von 8,7 auf 8,2 bar) ebenso wie die entsprechenden K_{St} -Werte um 7% (von 160 auf 149 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$).

Im Gegensatz dazu steigt bezogen auf die Mischungen von Maisstärke mit zunehmendem Anteil an Sipernat der P_{\max} -Werte um 8% an (von 8,7 auf 9,4 bar).

Die K_{St} -Werte zeigen eine Zunahme um 4% (von 160 auf 167 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$). Auffällig im Kurvenverlauf ist ein im Vergleich zum Trend deutlich erhöhte K_{St} -Wert von 198 $\text{bar}\cdot\text{m/s}$ für die Konzentration von 1,5 Gew.-%. Wie bereits erwähnt, wird für die Erklärung dieses Phänomens auf das Folgeprojekt verwiesen.

4 Ausblick

Verschiedene Wechselwirkungen zwischen den Partikeln der dispersen Pulvermischungen könnten ursächlich für die Unterschiede im Zünd- und Explosionsverhalten der Stäube sein. So zeigen z.B. beide Additiv-Weizenmehl-Mischungen augenscheinlich ein völlig unterschiedliches Staubungsverhalten. Die Zugabe von Aerosil im Vergleich zu Sipernat führt zu einer erheblichen Zunahme der Staubungsneigung der Pulvermischungen.

Warum einige MZE- sowie K_{St} -Werte deutlich oberhalb bzw. unterhalb der entsprechenden Trendlinien liegen, ist eine weitere Fragestellung, die im Folgeprojekt bearbeitet werden soll.

Zum besseren Verständnis der Einflüsse auf die sicherheitstechnischen Kenngrößen sollen deshalb die Pulvermischungen mit den Messmethoden der Granulometrie charakterisiert werden, z.B. mittels Rasterelektronenmikroskopie und Laserbeugung.

5 Literaturangaben

- Addai E.K., Gabel D. & Krause U.: Experimental investigations of the minimum ignition energy and the minimum ignition temperature of inert and combustible dust cloud mixtures; *Journal of Hazardous Materials*, 307 (2016), 302-311.
- Behar A., Fugere D. & Passoff M.: Slipping Through the Cracks: An Issue Brief on Nanomaterials in Food; www.asyousow.org/health_safety/nanoissuebrief.shtml; ©2013 As You Sow.
- BMBF: Aktionsplan Nanotechnologie 2020 - Eine ressortübergreifende Strategie der Bundesregierung; Hrsg.: Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Referat Neue Materialien und Werkstoffe, KIT, HZG, September 2016.
- Boilard S.P., Amyotte P.R., Khan F.I., Dastidar A.G. & Eckhoff R.K.: Explosibility of micron- and nano-size titanium powders; *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 26 (2013) 6, 1646-1654.
- Cesana C. & Siwek R. (2001): Operating Manual 20-I-Apparatur 6.0; Kühner AG: CH-4127 Birsfelden, Switzerland.
- Cesana C., Kühner A. & Siwek R. (2010): Operating Manual MIKE 3.4; Kühner AG: CH-4127 Birsfelden, Switzerland.
- Dekkers S., Krystek P., Peters R.J.B., Lankveld D.P.K., Bokkers B.G.H., Van Hoeven-Arentzen P.H., Bouwmeester H. & Oomen A.G.: Presence and Risks of Nanosilica in Food Products; *Nanotoxicology* 5 (2011) 3, 393-405.
- DIN EN 14034-1: Bestimmung der Explosionskenngrößen von Staub/Luft-Gemischen - Teil 1: Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes p_{max} von Staub/Luft-Gemischen; Deutsche Fassung EN 14034-1:2004+A1:2011.
- DIN EN 14034-2: Bestimmung der Explosionskenngrößen von Staub/Luft-Gemischen - Teil 2: Bestimmung des maximalen zeitlichen Druckanstiegs $(dp/dt)_{max}$ von Staub/Luft-Gemischen; Deutsche Fassung EN 14034-2:2006+A1:2011.
- DIN EN ISO/IEC 80079-20-2: Explosionsfähige Atmosphären - Teil 20-2: Werkstoffeigenschaften - Prüfverfahren für brennbare Stäube (ISO/IEC 80079-20-2:2016); Deutsche Fassung EN ISO/IEC 80079-20-2:2016.
- Eckhoff R.K.: 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) 3, 448-459.
- Evonik Industries AG: Aerosil® - Fumed Silica; Technical Overview 12-2015.
- Hacke S.: Messtechnische Bestimmung von Nanopartikel-Expositionen an Arbeitsplätzen der Lebens- und Futtermittelindustrie. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 78 (2018) 7/8, 279-286.
- Jaeger N. & Siwek R.: Prevent Explosions of Combustible Dusts; *Chemical Engineering Progress*, 95 (1999) 6, 25-37.
- Janes A. & Carson D.: Effects of interts on ignition sensitivity of dust; *Chemical Engineering Transactions* 31 (2013), 829-834.
- Krietsch A. & Scheid M.: Brand- und Explosionsgefahren bei nanoskaligen Stäuben; *Technische Sicherheit* Bd. 1 (2011) 9, 10-14.
- Lemkowitz S.M. & Pasman H.J.: A Review of the Fire and Explosion Hazards of Particulates; *KONA Powder and Particle Journal* 31 (2014), 53-81.
- RIKILT and JRC: Inventory of Nanotechnology applications in the agricultural, feed and food sector; EFSA supporting publication 2014: EN-621, 125 pp.

- Schwing S.: Sicherheitstechnische Kennzahlen für den Explosionsschutz – Ermittlung, Bewertung, Anwendung; *Technische Überwachung* 49 (2008) 1/2, 21-25.
- VDI 2263 Blatt 1:2019-07 - Entwurf: Staubbrände und Staubexplosionen - Sicherheitstechnische Kenngrößen von Schüttgütern.
- Weir A., Westerhoff P., Fabricius L., Hristovski K. & von Goetz N.: Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products; *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 4, 2242–2250.
- Wiezorek C.: Analytik von Nanopartikeln – Eine neue Herausforderung für die Lebensmittelanalytik; *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 106 (2010) 6, 298-303.
- Wiezorek C.: Fraktionierung von Nanopartikeln aus Lebensmitteln und Kosmetika mittels „Nanosiebung“ und deren weiterführende chemische Analyse; *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 107 (2011) 1, 21-24.