

Risikoanalyse bei der Synthese nanoskalierter Partikel mittels Ultraschallsprühpyrolyse

S. Stopic, A. Schwinger, J. Bogovic, M. Spinnräger & B. Friedrich

RWTH Aachen, IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, Aachen, Deutschland

KURZFASSUNG: Nanoskalierte Partikel werden am IME, RWTH Aachen, im täglichen Versuchsbetrieb mittels Ultraschallsprühpyrolyse hergestellt. Bei der Ultraschallsprühpyrolyse handelt es sich um einen einstufigen Prozess, bei dem ein wasserlösliches Salz mittels Anregung durch Ultraschall in ein Aerosol überführt wird. Die entstandenen Tropfen wurden durch einen Reaktor weiter transportiert. Nach der Verdampfung der flüchtigen Komponenten in einer Schutzgas- oder Reaktionsgasatmosphäre werden die Partikel durch Pyrolyse thermo-chemisch gespalten, ggf. reduziert, und zu einem festen Partikel versintert. In einem elektrostatischen Feld werden abschließend die gewonnenen Pulver-Partikel abgeschieden. Die "Failure Modes and Effect Analysis (FMEA)" ist eine formalisierte, analytische Methode aus dem Qualitätsmanagement, die sich mit der Erkennung, Entdeckung und Vermeidung von Fehlern in einem Prozess beschäftigt. Im vorliegenden Vortrag wird diese Methode anhand des Beispiels der Silbersynthese exemplarisch durchgeführt und gezeigt, wie durch geeignete Maßnahmen das Auftreten von Fehlern bei der Ultraschallsprühpyrolyse minimiert werden kann. Dazu werden potenzielle Fehler klassifiziert, untersucht und bewertet. Es wird gezeigt, dass im Versuchsbetrieb noch erhebliche Verbesserungspotentiale bestehen, die im laufenden Scale-up Prozess Einzug finden.

1 EINLEITUNG

Die Nanotechnologie wird zu den Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts gezählt. Sie umfasst Erkenntnisse über neue Funktionalitäten und Eigenschaften von Materialien und Werkstoffen. Die mechanischen, optischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften dieser kleinsten Strukturen hängen nicht allein von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ab, sondern auch von Größe und Gestalt der Oberfläche. Ähnlich wie in der Informationstechnik gehen die Erforschung der physikalischen Grundlagen und die Entwicklung und Markteinführung erster Produkte Hand in Hand. Nanoskalierte Strukturierung von Elektroden und Katalysatoren zur Generierung großer Oberflächen zeigen, dass die Nanotechnik für die Produktfertigung in Schlüsselindustrien eine Voraussetzung für die Wettbewerbsfähigkeit ist. Die künftigen Fortschritte der Nanotechnologie sind entscheidend für die weitere Entwicklung der Industrie-sektoren Elektrotechnik, Chemie, Automobilbau und Informationstechnik. Am IME, RWTH Aachen, liegen die Arbeitsschwerpunkte im Bereich der Synthese von neuen Materialien mittels Ultraschallsprühpyrolyse.

Die FMEA beschäftigt sich mit der Ultraschallsprühpyrolyse USP-Synthese von nanoskalierten Silberpartikeln aufgrund der Sicherheit und gesundheitsrelevanter Aspekte. Mit einer vorhandenen USP-Anlage wurden Untersuchungen unter verschiedenen Randbedingungen durchgeführt. Die hergestellten Nanopulver wurden mithilfe einer DTA, TGA, SEM und SMPS analysiert. Insbesondere die unterschiedlichen Partikelgrößen der Nanopartikel in Bezug auf die Konzentration standen im Fokus dieser Arbeit.

Bei der Ultraschallsprühpyrolyse handelt es sich um einen einstufigen Prozess, bei dem eine wässrige Lösung mittels Anregung durch Ultraschall in ein Aerosol überführt wird und die Tropfen durch einen Ofen transportiert werden. Nach der Verdampfung der flüchtigen Komponenten können die entstandenen Partikel im Reaktor trocknen. Anschließend werden die Nano-

partikel durch Pyrolyse thermo-chemisch gespalten und zu einem festen Partikel zusammen gesintert und gesammelt. Konzeptionell ist der USP-Prozess so ausgelegt, dass aus einem Tropfen ein Partikel gewonnen wird. Anhand der durchgeführten Versuche sollte das Gefährdungspotenzial der hergestellten Nanopulver aus der vorhandenen USP-Anlage analysiert werden. Nach der Synthese des Nanopulvers wurde mit Hilfe einer DTA-TGA die Aktivität des Nanopulvers analysiert und morphologisch mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dabei wurde in der DTA-TG das Oxidationsverhalten, wie auch das Sinterverhalten untersucht, um Rückschlüsse daraus zu ziehen, ob nanoskalige Partikel mit einer größeren spezifischen Oberfläche besonders schnell mit ihrer Umgebung reagieren und somit möglicherweise zu gesundheits- und sicherheitsrelevanten Risiken führen. Ebenfalls wurde untersucht, welches Gesundheitsrisiko vom Aerosol ausgeht, falls ein Aerosolaustritt aus der Anlage geschehen würde. Diese Analyse geschah mit Hilfe einer SMPS+C, um die Partikelgrößen und Partikelverteilung zu bestimmen.

2. VERSUCHDURCHFÜHRUNG

Die Synthese von Nanosilber aus dem Silbernitrat unterschiedlicher Konzentrationen zwischen 0.0125 und 0.05 M wurde in der USP-Anlage (Abb. 1) zwischen 300 °C und 450 °C mit einer Frequenz von 2.5 MHz durchgeführt.

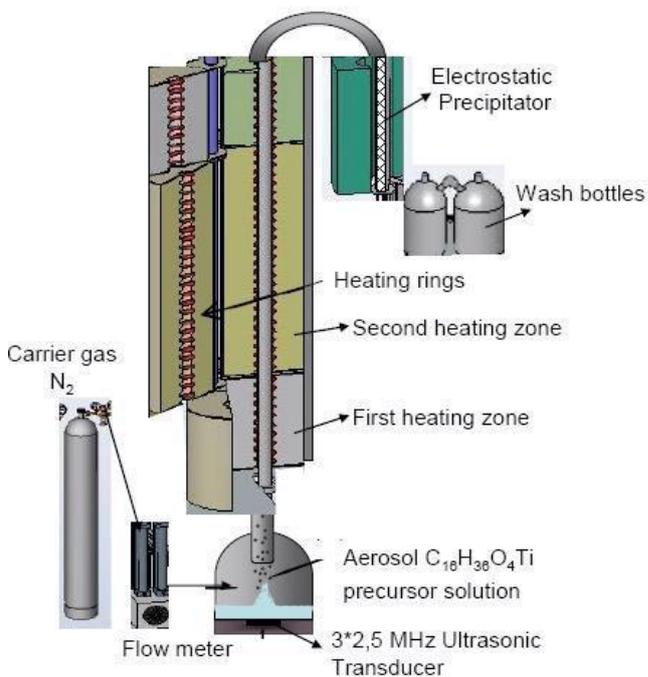


Abb. 1: Aufbau der USP-Anlage

Die Charakterisierung wurde anhand SEM/EDS-, DTA-, TGA-, SMPS-Analyse durchgeführt. Zur kontinuierlichen Erfassung der Größenverteilung der Nanopartikel im Reaktor wird der „Differential Mobility Analyser“ (Hersteller: Firma Grimm, Ainring, Deutschland) genutzt. Es handelt sich dabei um ein Messsystem zur Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung im Bereich zwischen 10 und 1000 nm. Das Grundsystem SMPS ist ein Scanning Mobility Particle Sizer. Dieses setzt sich aus einem elektrostatischen Klassierer und einem Kondensationspartikelzähler zusammen. Die messbare Gesamtpartikelkonzentration des SMPS-Systems liegt im Bereich zwischen $2 - 10^8$ Partikel/cm³. Die Scandauer des Systems liegt im Bereich zwischen 50 und 90 Sekunden. Die Reaktionsparameter (Temperatur, Konzentration) können während der Synthese geändert werden, um deren Einfluss zu verifizieren. Die Partikelgröße von Silber liegt im Bereich von 90 bis 400 nm.

Insgesamt zeigten die Versuche, dass bei der Synthese von nanoskaliertem Silber eine Temperatur von 450 °C für die thermische Zersetzung von Silbernitrat notwendig ist. Die Un-

terschiede zwischen durchschnittlichen Partikelgrößen der 0,0125 molaren und der 0,05 molaren Lösung sind nicht signifikant und die Eigenschaften werden sich daher wahrscheinlich im Wesentlichen nicht ändern. Dies könnte ebenfalls der Grund sein, warum sich in den DTA-TG Kurven mit O₂ als Atmosphäre keine wesentlichen Unterschiede zeigen. Angesichts des Oxidationsverhaltens beider Kurven ist nicht davon auszugehen, dass bei nanoskaligem Silber mit einer oxidativen Selbstentzündung zu rechnen ist. Die Messungen der Partikelgrößen mit der SMPS+C sind hingegen kritisch zu betrachten. So liegen die gemessenen Partikelgrößen doch im Bereich der Atemschutzfilter, wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird, und können beim Kontakt mit dem Menschen zu gesundheitlichen Schäden führen. Daher ist das Austreten des Aerosols aus der Anlage unbedingt zu vermeiden.

3. DISKUSSION DER RISIKOANALYSE

Zur Erkennung von möglichen Fehlerquellen und für eine Risikoabschätzung von sicherheitsrelevanten Aspekten bei der Synthese von Nanopartikeln mittels Ultraschallsprühpyrolyse wurde anhand eines Formblattes eine FMEA durchgeführt. Für die Durchführung der FMEA wurde ein Team aus Ingenieuren und Technikern vom IME, RWTH, gebildet. Die FMEA wurde anhand der Prozesskette der USP aufgebaut und hinsichtlich sicherheitsrelevanter Aspekte mit ganzzahligen Werten bewertet. Dabei wurde einerseits die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Fehlers (A) und die Entdeckungswahrscheinlichkeit (E) analysiert, andererseits die sicherheitsrelevante Bedeutung (B), wobei grundsätzlich gesundheitliche Schäden höher als Anlagenschäden bewertet wurden. Die Risikoprioritätszahl RPZ setzt sich nach der Bewertung durch die Multiplikation der einzelnen Parameter zusammen. Ist die Risikoprioritätszahl < 125 müssen keine Verbesserungen angestrebt werden. In Bezug auf die Fehlerstellen wurden die nächsten zehn Fehler aus dem USP-System in Betracht gezogen: 1. Gaszufuhr von Wasserstoff, 2. Gaszufuhr von Stickstoff, 3. Überhitzen von dem Ultraschallgenerator, 4. Falscher Füllstand von dem Ultraschallgenerator, 5. Flansche im Ofen, 6. Quarzrohr im Ofen, 7. Elektrostatischer Filter, 8. Vakuumpumpe, 9. Sammeln des Pulvers, 10. Partikelverlust nach dem Reaktorraum.

Anhand des Formblattes erkennt man, dass die Fehler 1 – 5 und 7 jeweils Risikoprioritätszahlen $RPZ < 125$ haben. Die Fehler 1 und 2 betreffen die Gaszufuhr der USP-Anlage. Aufgrund von Materialfehlern oder falscher Handlungsweise des Anlagenbetreibers an den Gasflaschen könnte durch undichte Stellen Trägergas ausströmen. Bei der Nutzung von Wasserstoff könnte dieses Ausströmen von Gas in einer Explosion enden, daher wurde die Bedeutung des Fehlers mit 10 bewertet. Die niedrige Risikoprioritätszahl von 60 kommt jedoch dadurch zustande, dass einerseits ein Auftreten als unwahrscheinlich gilt und andererseits die Entdeckungswahrscheinlichkeit hoch ist. Die Bewertung eines ausströmenden Stickstoffes unterscheidet sich hinsichtlich der Fehlerbedeutung eines ausströmenden Wasserstoffs, da eine Explosion hier nicht stattfindet. Auftretens- und Entdeckungswahrscheinlichkeit sind jedoch gleichermaßen bewertet. Die RPZ und das daraus resultierende Sicherheitsrisiko sind aufgrund der Bewertung von (A) und (E), bei der Regulierung der Gaszufuhr gering. Deshalb sind hier keine Verbesserungsmaßnahmen nötig. Die Fehler 6, 8, 9 und 10 weisen hingegen erhöhte Risikoprioritätszahlen auf, wobei die RPZ bei 6, 8, 9 als besorgniserregend zu betrachten sind, da diese einen Wert > 250 haben.

Fehler 6 betrifft die innere Korrosion des Reaktorrohres und weist eine RPZ von 560 auf. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens (A) wurde mit 7 bewertet. Diese steigt in diesem Fall mit dem Anlagenalter bzw. dem Alter des Ofenrohres. Zu Beginn der Inbetriebnahme der Anlage ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens ausgeschlossen. Ohne technische Kontrolle wäre denkbar, dass diese im Laufe der Jahre auch höher wäre, deswegen ist das Team letztendlich zum Entschluss gekommen, diese (A) mit 7 zu bewerten. Die Bedeutung (B) des Fehlers wurde hingegen unter Sicherheit und gesundheitlichen Aspekten mit dem höchsten Wert 10 bewertet. Mit dem Austreten von Aerosol durch korrosiven Lochfraß ist die Gesundheit und Sicherheit höchst gefährdet, wie in dieser Arbeit gezeigt wird. Die Entdeckungswahrscheinlichkeit (E) wurde mit 10 angesetzt, da ein Lochfraß im Inneren des Reaktorrohres kaum zu erkennen ist. Darüber hinaus kann aufgrund der Diffusionsgeschwindigkeit eine Entdeckung ohne geeignete technische Hilfsmittel im schwerwiegenden Fall solange dauern, bis eine Exposition und Explosion nicht mehr zu verhindern wäre.

Fehler 8 weist auf die Gefahr eines Ausfalls der Vakuumpumpe hin. Die RPZ liegt in diesem Fall bei 320. Die hohe Bewertung kommt insbesondere durch eine hohe Bewertung der Entdeckungswahrscheinlichkeit (E) zustande, die mit 10 bewertet wurde. Denn ein Ausfall der Pumpe, während des Betriebes der Anlage, ist schlecht voraussehbar. Die Bedeutung (B) hat einen Wert 6 und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens (A) ist mit 2 eher gering bewertet.

Fehler 9 wurde mit einer RPZ von 462 bewertet und befasst sich mit dem Sammeln von Nanopulver am Prozessende der Synthese (in einem elektrostatischen Feld und in einer wässrigen Lösung). Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens (A), sowie die Bedeutung (B) wurden mit 9 bewertet. Aufgrund der großen Oberfläche im Verhältnis zum Volumen und der erhöhten Reaktivität sind die Gefahren der Verflüchtigung des gesammelten Pulvers als hoch einzuschätzen. Der Abschlussbericht des Nanosafe-Projektes der EU weist insbesondere auf die Gefahren bei der Sammlung von Pulver hin. Bei der Entdeckungswahrscheinlichkeit (E) wurde ein Wert von 6 angesetzt. Grundsätzlich ist die Entdeckung zwar als hoch einzuschätzen, da die Gefahr allgemein bekannt ist, jedoch ist aufgrund fehlender wissenschaftlicher Studien der genaue Zusammenhang noch unklar. Das Risiko hängt von mehreren Faktoren ab.

Fehler 10 betrifft ebenfalls das Sammeln des Pulvers. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens (A) wurde in diesem Fall mit 6 bewertet, die Bedeutung dieses Fehlers mit 9, da die Sicherheit und Gesundheit im höchsten Maße gefährdet ist. Die Entdeckungswahrscheinlichkeit (E) wurde mit 3 bewertet und somit ergibt sich eine Risikoprioritätszahl von 162.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Das Verhalten nanoskalierter metallischer Partikel hinsichtlich Explosionsfähigkeit und Pyrophorizität wird allgemein als erhöht angesehen. Die Untersuchungen haben in Bezug auf das Oxidationsverhalten des hergestellten Nanosilbers keine Gefahren aufgrund von Pyrophorizität oder Spontanentzündung durch Oxidation ergeben. In der Literatur sind pyrophore und explosionsfähige Nanopartikel bekannt (z.B. Aluminiumnanopulver). Für die Zündung von Staubwolken aus Aluminiumnanopartikeln wird weniger Energie benötigt, als bei Staubwolken durch mikroskalierte Partikel. Außerdem ist die Volatilität der Nanopartikel deutlich erhöht. Dies hat einerseits zur Folge, dass die Gefahr von entstehenden Stäuben aus Nanopartikeln bei der Sammlung des Produktes nach der Synthese hinsichtlich Explosionsgefahr deutlich erhöht ist und andererseits, dass die Nanopartikel deutlich länger in der Atmosphäre verbleiben können und die Gefahrendauer über mehrere Tage bestehen kann.

Nanopartikel führen zu anderen Entzündungen als makroskalige Partikel und verteilen sich anders im Körper. Besonders die Lunge ist einer erhöhten Gefahr durch eine Desposition von Nanopartikeln ausgesetzt, deshalb sollte eine Inhalation von Nanopartikeln vermieden werden. Bei dem Sammeln des Pulvers sollte unbedingt unter dem Abzug gearbeitet werden, da während der Synthese von Nanopulvern mit einer USP-Anlage Partikeldurchmesser im Bereich der MPPS hergestellt werden, die durch Atemschutzfilter der Klasse FFP3 nicht ausreichend gefiltert werden können. In der durchgeführten FMEA wurde ersichtlich, dass die Gefahr einer undichten Stelle der Anlage durch Lochfraß des Reaktorrohres oder eines Ausfalls der Vakuumpumpe durch Verschleiß deutlich erhöht ist. Ebenfalls zeigte die FMEA, dass beim Sammeln des Pulvers die größten Gefahren entstehen können. Insgesamt gesehen erkennt man, dass eine erhöhte Sicherheits- und Gesundheitsgefahr dann besteht, wenn die Nanopartikel sich ungehindert in der Luft verteilen können. Deshalb sollte dies unbedingt vermieden werden.

5. LITERATUR

- Oberdörster, G., Oberdörster, E. & Oberdörster, J. (2005) Nanotoxicology: An Emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, *Environon Health Perspect* 113 (7), 823-39.
- Stopic, S., Friedrich, B., Volkov, T., & Raic, K. (2010) Mechanism and kinetics of nanosilver formation by ultrasonic spray pyrolysis- Progress report after a successful up-scaling, *Metall 10*, First part, 419-426.
- Stopic, S., Friedrich, B. & Dvorak, P. (2006) Synthesis of nanosized spherical silver powder by ultrasonic spray pyrolysis, *Metall* 60, 6, 377-382.