

**Schlussbericht**  
**Kalibrier-Ringversuch**  
**CaRo96**

**Adolf Kühner AG**  
**Dinkelbergstr. 1**  
**CH-4127 Birsfelden**  
**Schweiz**

**Tel. +41 (0)61 319 93 93**

**Fax. +41 (0)61 319 93 94**

Der Inhalt dieses Berichtes darf nur in vollständiger Form  
veröffentlicht oder weitergegeben werden

## Zusammenfassung

---

Gemäss internationalen Normen (z.B. ISO-9000, GLP) müssen Prüfmittel periodisch durch Vergleich mit einem Normal oder einem Eich-Prüfmittel kalibriert werden. Diese Kalibrierung gilt sinngemäss auch z.B. für die 20-l-Apparatur bzw. den 1m<sup>3</sup>-Behälter für die Bestimmung von P<sub>max</sub> und K<sub>max</sub> und die Apparatur für die Bestimmung der Mindestzündenergie. Auch das Prüfverfahren ist ein wichtiger Bestandteil dieser Kalibrierung. Eine alleinige Überprüfung auf Komponentenebene ist unvollständig und somit nicht empfehlenswert.

Leider gibt es weltweit weder Normstäube noch geeichte Apparaturen für die Bestimmung dieser sicherheitstechnischen Kenngrössen. Deshalb wurde die folgende Kalibriermethode (Calibration-Round-Robin 1996 = **CaRo96**) erfolgreich durchgeführt:

Eine ausgewählte Staubprobe wurde vorbereitet und von **42** Prüfstellen untersucht. Die Mittelwerte aus den Prüfergebnissen der teilnehmenden Labors wurden als Referenzwerte mit den dazugehörigen Streubereichen berechnet. Die Prüfstellen wurden mittels Zertifikat über die Auswertung informiert.

### CaRo96 - Referenzwerte für die Explosionskenngrössen P<sub>max</sub> und K<sub>max</sub>

<b>P<sub>max</sub></b> (bar)	<b>8.3 ± 10%</b> (7.5 ... 9.1)
<b>K<sub>max</sub></b> (bar·m/s)	<b>199 ± 12%</b> (175 ... 223)

### CaRo96 - Referenzwerte für die Mindestzündenergie MZE

$$13 \text{ mJ} < \text{MZE} < 40 \text{ mJ}$$

Birsfelden, den 27. Feb. 97

Adolf Kühner AG  
Christoph Cesana

## Teilnehmer

---

Da auf Wunsch von wenigen Labors die Anonymität gewährleistet sein soll, sind die Teilnehmer nach ihrer Nationalität und Art der Apparaturen aufgelistet.

Land	20-l Apparatur	1 m <sup>3</sup> Behälter	2.4 m <sup>3</sup> Behälter	Mindest- zündenergi e
Australien	1	-	-	1
Belgien	1	-	-	-
China	1	-	-	-
Deutschland	13	3	-	8
England	3	-	-	1
Finnland	1	-	-	-
Holland	2	1	-	1
Italien	2	-	-	-
Kanada	2	-	-	1
Norwegen	1	-	-	1
Österreich	1	-	-	1
Polen	1	-	-	-
Schweiz	5	1	1	3
Spanien	1	-	-	-
Südafrika	1	-	-	-
Taiwan	1	-	-	1
Ungarn	-	-	-	1
U.S.A.	3	1	-	2
	<b>40</b>	<b>6</b>	<b>1</b>	<b>21</b>

Durch die weltweite Beteiligung und die grosse Anzahl der Prüfapparaturen hat der Kalibrier-Ringversuch CaRo96 eine internationale Anerkennung gefunden.

## Prüfstaub

---

Um eine korrekte Kalibrierung zu gewährleisten, wurde der CaRo96-Prüfstaub gemahlen, homogenisiert und dicht verpackt. Das Produkt musste somit im „Anlieferungszustand“ untersucht werden.

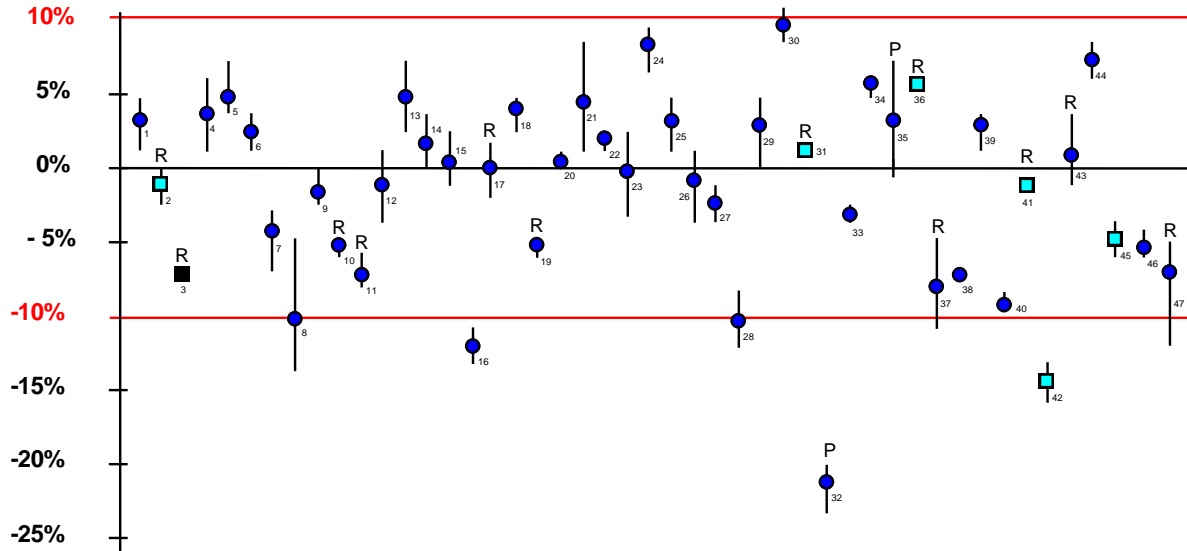
**CaRo96 = Irganox 1222** (Antioxidant)

(Phosphonic acid, 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-benzyl-, diethylester)

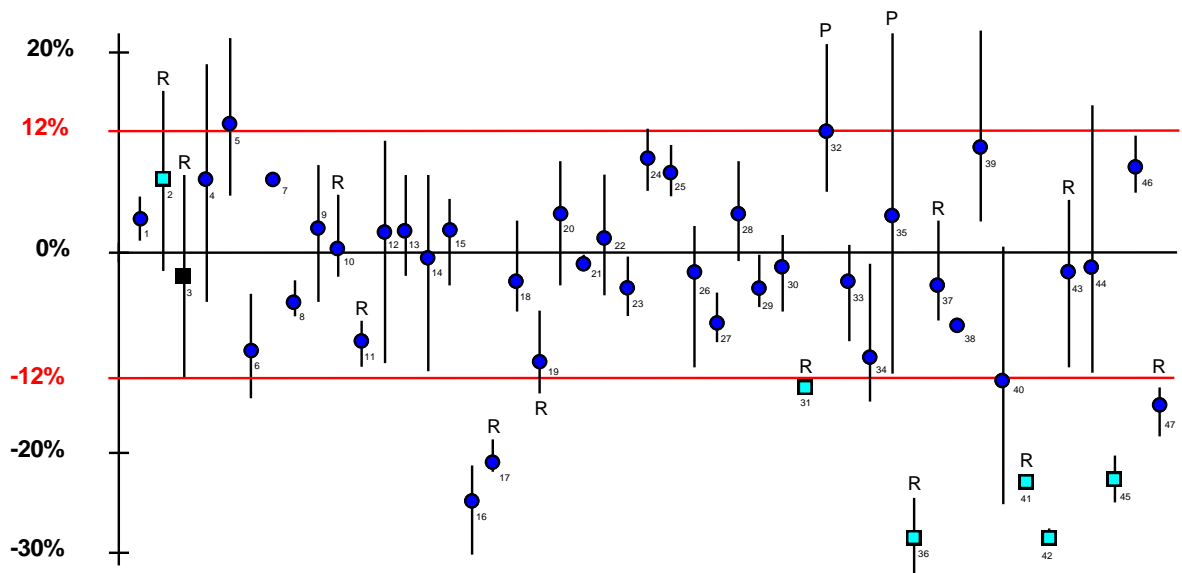
Der Medianwert wurde mit der „SYMPATEC“ - Methode bestimmt: **M (D<sub>50</sub>) = 32µm**

## Explosionskenngrossen Pmax, Kmax

**Pmax = 8.3 bar ± 10% (7.5 ... 9.1)**



**Kmax = 199 bar·m/s ± 12% (175 ... 223)**



● 20-l

■ 1m<sup>3</sup>

■ 2.4m<sup>3</sup>

R Ringdüse

P Pilzdüse

leer: Pralldüse

Streuung → ●<sub>46</sub> Zertifikat Nr.

**Prüfverfahren:**

Die Bestimmungsmethoden für die entsprechenden Untersuchungen sind in den „Anweisungen CaRo96“ definiert.

**Auswertung:**

Als Kenngrösse für den maximalen Explosionsdruck  $P_{max}$  und den maximalen zeitlichen Druckanstieg  $(dP/dt)_{max}$  wird der Mittelwert aus den Maximalwerten einer jeden Serie angegeben, kurz Mittel aus Maxima genannt.

Mit Hilfe des kubischen Gesetzes wird dann  $(dP/dt)_{max}$  in  $K_{max}$  umgerechnet.

**Streuung von  $P_{max}$ :**

Jedes der Maxima darf nicht mehr als **10%** von  $P_{max}$  abweichen.

Andernfalls musste diese Serie wiederholt werden !

**Streuung von  $(dP/dt)_{max}$ :**

Jedes der Maxima darf nicht mehr, als wie in der folgenden Tabelle angegeben, abweichen. Andernfalls musste diese Serie wiederholt werden !

$(dP/dt)_{max}$	$K_{max}$	Abweichung (%)
371 - 740	101 - 200	+/- <b>12</b>
> 740	> 200	+/- <b>10</b>

**Berechnung der Referenzwerte:**

Zuerst wurde der Mittelwert aus allen Prüfergebnissen (47) gebildet. In einem 2. Schritt wurden alle Resultate, die ausserhalb des vorgegebenen Toleranzbandes lagen für die erneute Mittelwertbildung ausgeschlossen.

Dieses Iterationsverfahren wurde solange weitergeführt, bis sich keine Änderungen des Mittelwertes ergaben:

Referenzwert für	aus 37 von 47 Apparaturen	aus allen 47 Apparaturen
<b><math>P_{max}</math></b> (bar)	<b>8.3</b> ± 10% (7.5 ... 9.1)	8.2 ± 10% (7.4 ... 9.0)
<b><math>K_{max}</math></b> (bar·m/s)	<b>199</b> ± 12% (175 ... 223)	192 ± 12% (169 ... 215)

Durch die grosse Anzahl der Teilnehmer sind die Unterschiede bei den Mittelwerten gering.

**Fehlerquellen:**

Eine nicht geringe Anzahl von Labors haben auf Empfehlung die Versuche wiederholt.  
Die Gründe dafür waren:

- a) Die Streuung der einzelnen Serien war grösser, als im Prüfverfahren vorgeschrieben.
- b) Defekte Manometer (Vakuum, Vorkammerdruck)
- c) Zu alte, harte oder sogar fehlende Silicon-Schutzschicht an den Drucksensoren.
- d) Nicht Berücksichtigung der Eigenverzögerung der Zündpille für den chemischen Zünder.

**Staubverteilung in der 20-l-Apparatur:**

Die vorliegenden Resultate zeigen einmal mehr, dass die Pralldüse (rebound nozzle) und die ältere Ringdüse das gleiche Resultat ergeben. Da jedoch der Reinigungsaufwand bei der Pralldüse deutlich geringer ist, empfehlen wir in Zukunft nur noch die **Pralldüse** zu verwenden.

Die Pilzdüse hat sich als weniger geeignet erwiesen und sollte ebenfalls durch die Pralldüse ersetzt werden.

**Grossbehälter:**

Die Differenz in den Kmax-Werten unter den Grossbehältern ist mit bis zu 40% deutlich zu gross. Der CaRo96-Staub wurde von einigen Labors zu tief eingestuft. Die Ursache dafür ist eine zu niedrige Turbulenz, verursacht durch nicht optimierte Ventile der Staubeinblasung.

## Mindestzündenergie MZE

### Prüfverfahren:

Die Bestimmungsmethoden für die entsprechenden Untersuchungen sind in den „Anweisungen CaRo96“ definiert.

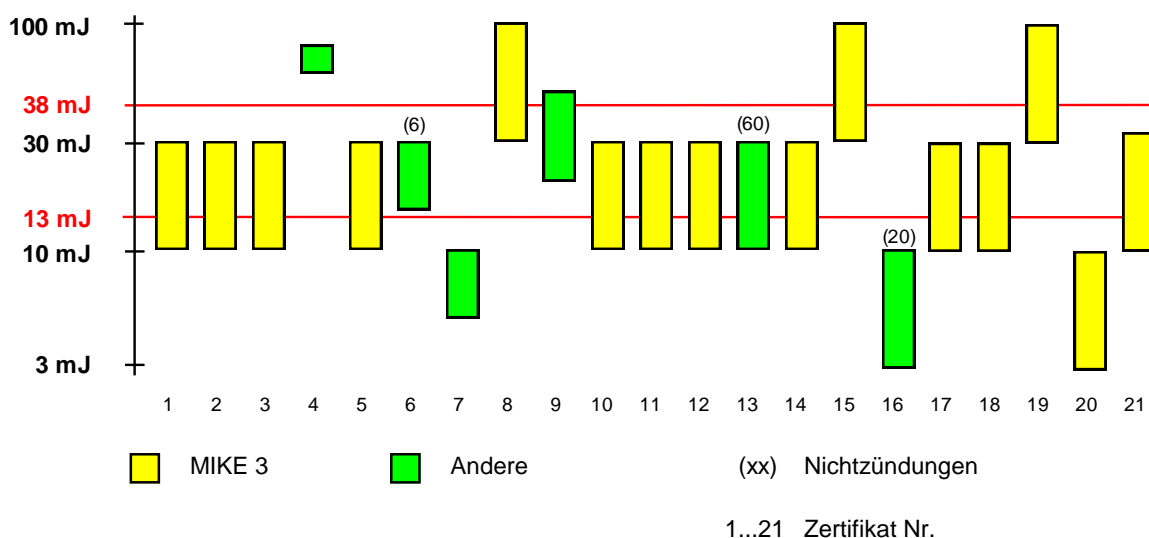
### MZE - Berechnung der Referenzwerte, Methode 1:

Die Mindestzündenergie wird gemäss Definition durch zwei Energiewerte angegeben:

$$E1 < MZE < E2$$

Getrennt für die Energiewerte E1 bzw. E2 wurde das folgende Verfahren angewendet: Zuerst wurde der Mittelwert aus allen Prüfergebnissen (21) gebildet. In einem 2. Schritt wurden alle Resultate, die mit beiden Werten (E1, E2) ausserhalb des berechneten Bandes lagen für die erneuten Mittelwertbildungen ausgeschlossen.

Dieses Iterationsverfahren wurde solange weitergeführt, bis sich keine Änderungen der Mittelwerte ergaben:



Referenzwerte  
E1, E2

aus 17 von 21 Apparaturen  
**13 mJ < MZE < 38 mJ**

aus allen 21 Apparaturen  
**12 mJ < MZE < 33 mJ**

Durch die grosse Anzahl der Teilnehmer sind die Unterschiede bei den Mittelwerten sehr gering.

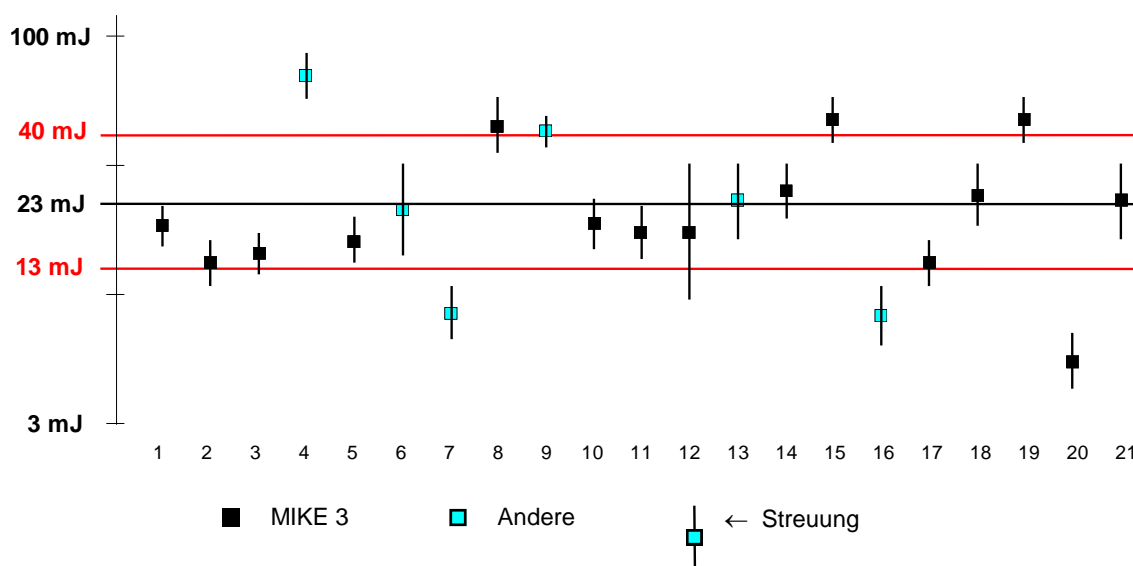
**MZE - Berechnung der Referenzwerte, Methode 2:**

Die Mindestzündenergie wird gemäss Definition durch zwei Energiewerte angegeben:

$$E1 < MZE < E2$$

Zusätzlich zu E1 und E2 wurde bei der 2. Methode die Zündwahrscheinlichkeit berücksichtigt. Durch die Anzahl der Konzentrationsstufen mit Zündung des Staubes, im Verhältnis zu der gesamten Anzahl von geprüften Konzentrationsstufen (bei konstanter Zündenergie) wurde die Zündwahrscheinlichkeit und damit die Lage der MZE im Band E1-E2 ermittelt.

Dieser „statistische“ Energiewert „Es“ ist nur für den einfachen Vergleich von Prüfergebnissen gedacht und hat für die Sicherheitsbeurteilung keine Bedeutung.



Referenzwerte	aus 17 von 21 Apparaturen	aus allen 21 Apparaturen
<b>E1, Es, E2</b>	<b>13 mJ &lt; 23 mJ &lt; 40 mJ</b>	<b>11 mJ &lt; 20 mJ &lt; 36 mJ</b>

Die Anzahl der zu prüfenden Konzentrationsstufen war beim CaRo96 nicht vorgeschrieben und war somit stark unterschiedlich. Dies wurde durch die Angabe einer Streuung berücksichtigt. Apparaturen, die mit ihrem Streubereich das E1-E2 Band treffen wurden für die Mittelwertbildung verwendet.

Ein Beispiel:

	ZE/mg	300	600	900	1200	1500		ZW
E2 =	30mJ	(10)	7	1	2	(10)	→	<b>3 aus 5</b>
E1 =	10mJ		(10)	(10)	(10)			

$$Es = 10^{(\log E2 - 3 \cdot (\log E2 - \log E1) / (5 + 1))} = 17mJ$$

Beide Methoden führten zu einem vergleichbaren Ergebnis.