

**Schlussbericht**  
**Kalibrier-Ringversuch**  
**CaRo98**

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

**Tel. +41 (0)61 319 93 93**  
**Fax. +41 (0)61 319 93 94**  
**E-mail office @ kuhner.com**  
**Internet www.kuhner.com**

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. Das Prüfverfahren ist ein wichtiger Bestandteil von dieser Kalibrierung. Eine alleinige Überprüfung auf Komponentenebene ist unvollständig und somit unzulässig.

Leider gibt es weltweit weder Normstäube noch geeichte Apparaturen für die Bestimmung dieser Kenngrössen. Deshalb wird alle zwei Jahre ein Kalibrier-Ringversuch (Calibration-Round-Robin = CaRo) durchgeführt:

Eine ausgewählte Staubprobe wurde vorbereitet und von **38** 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.

### CaRo98 - 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>236 ± 10%</b> (212 ... 260)

### CaRo98 - Referenzwerte für die Mindestzündenergie MZE

<b>Es / 3</b>	<b>Es</b>	<b>Es • 3</b>
<b>0.6 mJ</b>	<b>1.7 mJ</b>	<b>5.1 mJ</b>



Birsfelden, December 98

Adolf Kühner AG  
Christoph Cesana

## Teilnehmer

---

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

Land	20-l Apparatur	1 m3 Behälter	2.4 m3 Behälter	Mindest- zündenergie
Australien	1	1		1
Belgien				1
Deutschland	9	1		7
England	3			3
Finnland	1			
Frankreich	4			2
Holland	1			
Indien	1			
Italien				1
Japan	1			2
Norwegen	1			1
Schweiz	4	1	1	2
Spanien	1			1
Südafrika	1			
Taiwan	1			1
Ungarn				1
U.S.A.	4	1		2
insgesamt:	<b>33</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>25</b>

Durch die weltweite Beteiligung und die grosse Anzahl der Prüfapparaturen hat der Kalibrier-Ringversuch CaRo98 eine internationale Anerkennung gefunden.

## Prüfstaub

---

Um eine korrekte Kalibrierung zu gewährleisten, wurde der CaRo98-Prüfstaub gemahlen, homogenisiert und dicht verpackt. Das Produkt musste somit im „Anlieferungszustand“ untersucht werden.

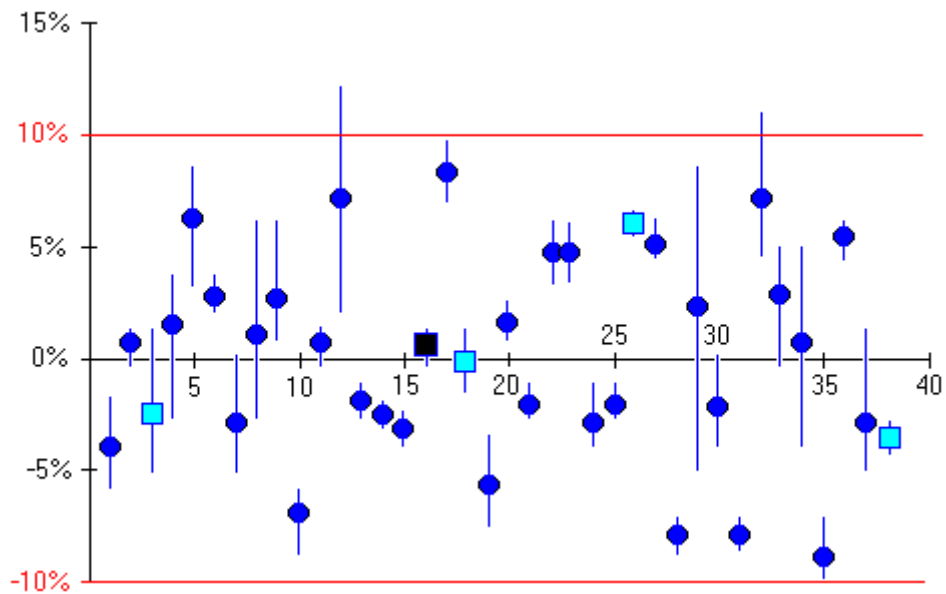
**CaRo98 = Niacin USP (Pyridin-3-carbonsäure)**

## Partikelgrösse

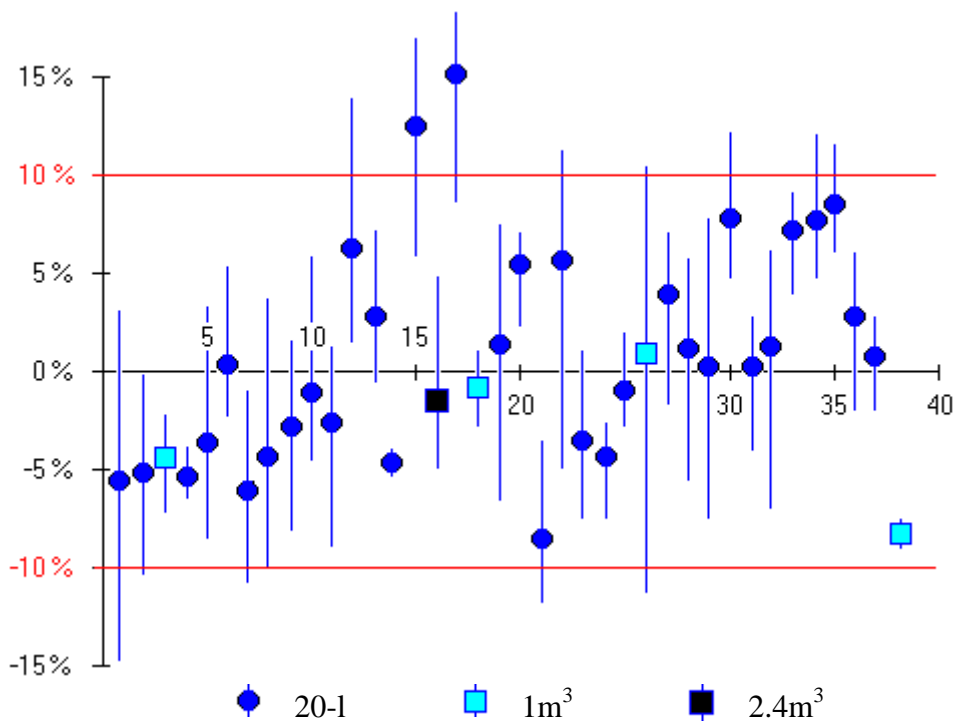
d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
10% der Partikel	50% der Partikel	90% der Partikel
<b>&lt; 9 µm</b>	<b>&lt; 25 µm</b>	<b>&lt; 65 µm</b>

## Explosionskenngrossen Pmax, Kmax

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



**Kmax = 236 bar·m/s ± 10% (212 ... 260)**



Die Einzelwerte sind relativ zum arithmetischen Mittel aus allen Resultaten und in chronologischer Reihenfolge (Zertifikat-Nummer) aufgetragen.

**Prüfverfahren:**

Die Bestimmungsmethoden für die entsprechenden Untersuchungen sind in den „Anweisungen CaRo98“ 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.  $(dP/dt)_{max}$  wird dann in  $K_{max}$  umgerechnet.

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

Jedes der Maxima darf nicht mehr als **10%** von  $P_{max}$  bzw.  $K_{max}$  abweichen. Andernfalls musste diese Serie wiederholt werden !

**Berechnung der Referenzwerte:**

Zuerst wurde der Mittelwert aus allen Prüfergebnissen (38) gebildet. In einem 2. Schritt wurden alle Resultate, die ausserhalb des 10%-Toleranzbandes lagen (2) für die erneute Mittelwertbildung ausgeschlossen.

Referenzwert für	aus 36 von 38 Apparaturen	aus allen 38 Apparaturen
<b><math>P_{max}</math></b> (bar)	<b>8.3</b> ± 10% (7.5 ... 9.1)	8.3 ± 10% (7.5 ... 9.1)
<b><math>K_{max}</math></b> (bar·m/s)	<b>236</b> ± 10% (212 ... 260)	238 ± 10% (214 ... 262)

**Fehlerquellen:**

Einige Prüfstellen mussten die Versuche wiederholen. Die Gründe dafür waren:

- Defekte Manometer (Vakuum, Vorkammerdruck)
- Undichtigkeit der Apparatur (O-Ring, Kugelhahn)
- Zu alte und zu harte Silicon-Schutzschicht an den Drucksensoren.
- Fehlende Kühlung bei der 20-l-Apparatur

**Staubverteilung:**

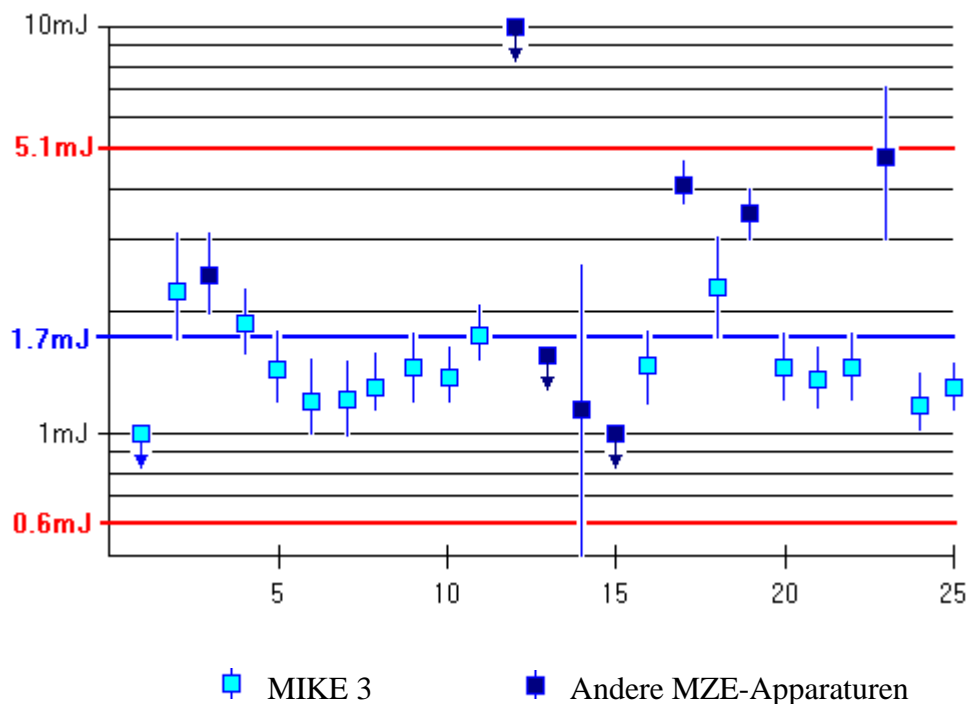
20-l-Apparaturen mit Pralldüse: 29  
 20-l-Apparaturen mit Ringdüse: 4  
 Grossapparaturen mit Ringdüse: 5

**Grossbehälter:**

Auch bei den Grossbehältern wurde eine gute Übereinstimmung der Resultate erreicht. Bemerkenswert sind die, je nach Ventil, unterschiedlichen Zündverzögerungszeiten ( $t_v$ ):

Ventil mit pyrotechnischer Betätigung:  $t_v = 600\text{ms}$  (2 Apparaturen)  
 Ventil mit elektro-pneumatischer Betätigung:  $t_v = 550\text{ms}$  (3 Apparaturen)

## Mindestzündenergie MZE



Die Einzelwerte sind in chronologischer Reihenfolge (Zertifikat-Nummer) aufgetragen.

### Prüfverfahren:

Die Bestimmungsmethoden für die entsprechenden Untersuchungen sind in den „Anweisungen CaRo98“ definiert.

### Abschätzung der statistischen Energie (Es):

Die Mindestzündenergie MZE liegt, gemäss Definition, zwischen zwei Energiewerten:  
 $E1 < MZE < E2$

Für den Vergleich der Resultate von verschiedenen Apparaturen und deren Kalibrierung ist die alleinige Angabe des Energiebereiches (E1, E2) zu wenig genau.

Deshalb muss für die Kalibrierung mit Hilfe der Zündwahrscheinlichkeit ein einzelner statistischer Energiewert (Es) an Stelle des Energiebereiches (E1, E2) wie folgt abgeschätzt werden:

$$Es = 10^{(\log E2 - I[E2] \cdot (\log E2 - \log E1) / ((NI+I)[E2] + 1))}$$

wobei gilt:  $I[E2]$  = Anzahl der Versuche mit Zündung bei der Energie E2  
 $(NI+I)[E2]$  = gesamte Anzahl der Versuche bei der Energie E2

Abhängig von den eingesandten Prüfergebnissen wurde (Es) wie folgt ermittelt:

Anzahl	Angaben	Methode der Es-Abschätzung:
17	E1, E2, I, NI	$Es = 10^{(\log E2 - I[E2] \cdot (\log E2 - \log E1) / ((NI+I)[E2]+1))}$
4	E1, E2	$Es = 10^{((\log E2 + \log E1) / 2)}$
4	E2	keine Abschätzung möglich

### Kriterium für die Konformität:

Konformität zwischen zwei Apparaturen (a, b) ist gegeben, wenn deren statistische Energiewerte (Es) sich um weniger als den Faktor 3 unterscheiden (CEN 305 WG 1, MZE-Entwurf).

$$1/3 < Es(a) / Es(b) < 3$$

Dem entsprechend gilt:

Konformität im CaRo98 ist gegeben, wenn der statistische Energiewert der einzelnen Apparatur sich um weniger als den Faktor 3 vom Mittelwert (Es) aus allen Apparaturen unterscheidet:

<b>Es / 3</b>	<b>Es</b>	<b>Es • 3</b>
<b>0.6 mJ</b>	<b>1.7 mJ</b>	<b>5.1 mJ</b>

Bei den Prüfergebnissen mit nur einem Energiewert (z.B. MZE < 10mJ) ist die Abschätzung von (Es) unmöglich, die sicherheitstechnischen Klassifizierungen des Prüfstaubes waren jedoch korrekt. Das Kriterium der Konformität wurde von allen teilnehmenden Laboratorien erfüllt.