

Schlussbericht
Kalibrier-Ringversuch
CaRo 00/01

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 1m³-Behälter für die Bestimmung von P_{max} und K_{max} 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 **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.

CaRo 00/01 - Referenzwerte für die Explosionskenngrössen P_{max} und K_{max}

P_{max} (bar)	8.4 ± 10% (7.5 ... 9.2)
K_{max} (bar·m/s)	220 ± 10% (198 ... 242)

CaRo 00/01 - Referenzwerte für die Mindestzündenergie MZE

Es / 3	Es	Es • 3
4 mJ	12 mJ	36 mJ



Birsfelden, November 2001

Adolf Kühner AG
Christoph Cesana

Teilnehmer

Weitere Angaben über die Teilnehmer sind im letzten Abschnitt aufgelistet.

	Pmax, Kmax (42)					MZE (27)	
	8.4-1	20-1	1 m ³	1.2 m ³	2.4 m ³	MIKE	Andere
Australien	1						
Belgien		2				1	
Deutschland		9	2	1		6	2
England		3					1
Finnland		1					
Frankreich		5				3	
Holland		1					
Italien						1	
Japan						1	
Kanada		1				1	
Norwegen		3					1
Österreich		1				1	
Schweiz		5	1		1	6	
Spanien		1					
Südafrika		1					
Ungarn							1
U.S.A.		2	1			2	
insgesamt:	1	35	4	1	1	22	5

Durch die weltweite Beteiligung und die grosse Anzahl der Prüfapparaturen hat der Kalibrier-Ringversuch CaRo 00/01 eine internationale Anerkennung gefunden.

Prüfstaub

Um eine korrekte Kalibrierung zu gewährleisten, wurde der CaRo 00/01-Prüfstaub gemahlen, homogenisiert und dicht verpackt. Das Produkt musste somit im „Anlieferungszustand“ untersucht werden.

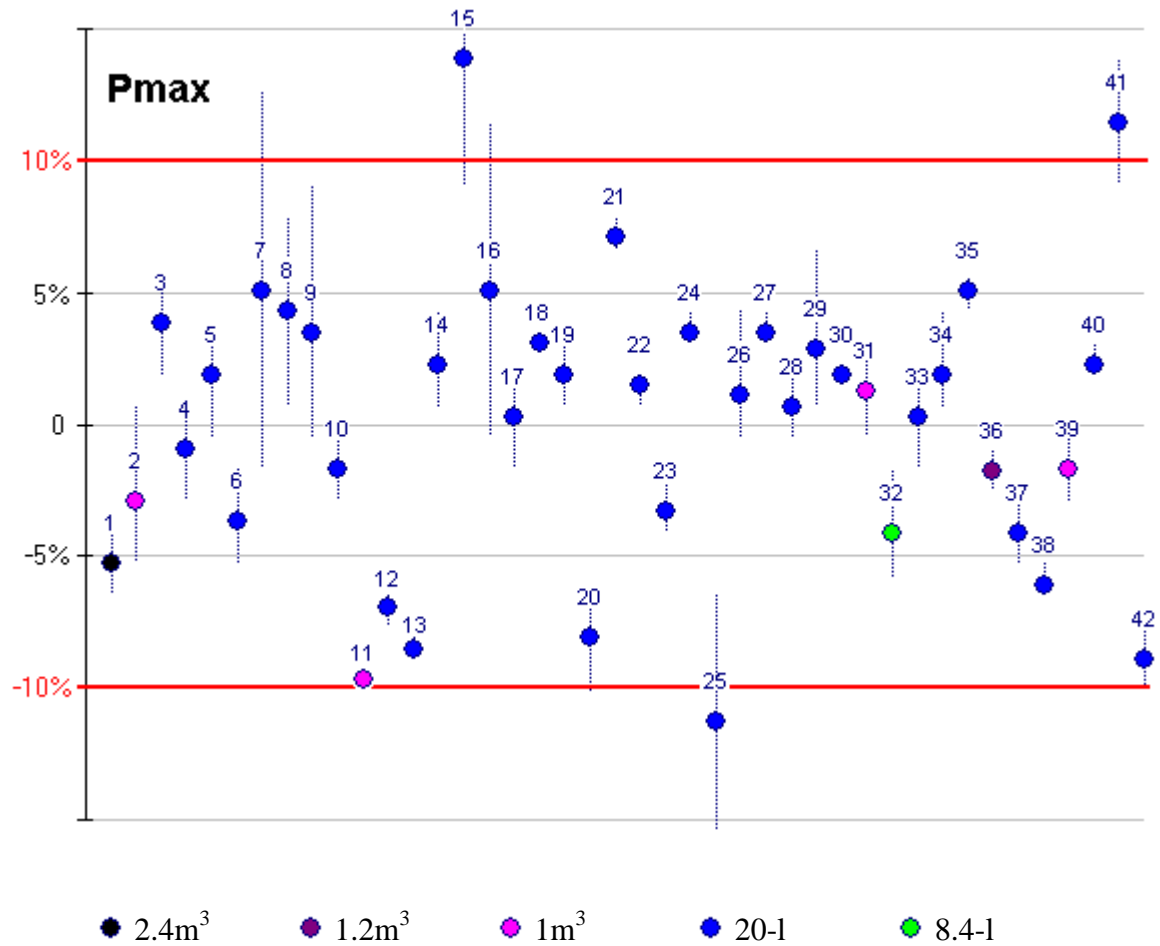
CaRo 00/01 = Niacinamid USP DC (Pyridin-3-carboxamid)

Partikelgrösse

d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
10% der Partikel	50% der Partikel	90% der Partikel
< 14 µm	< 40 µm	< 90 µm

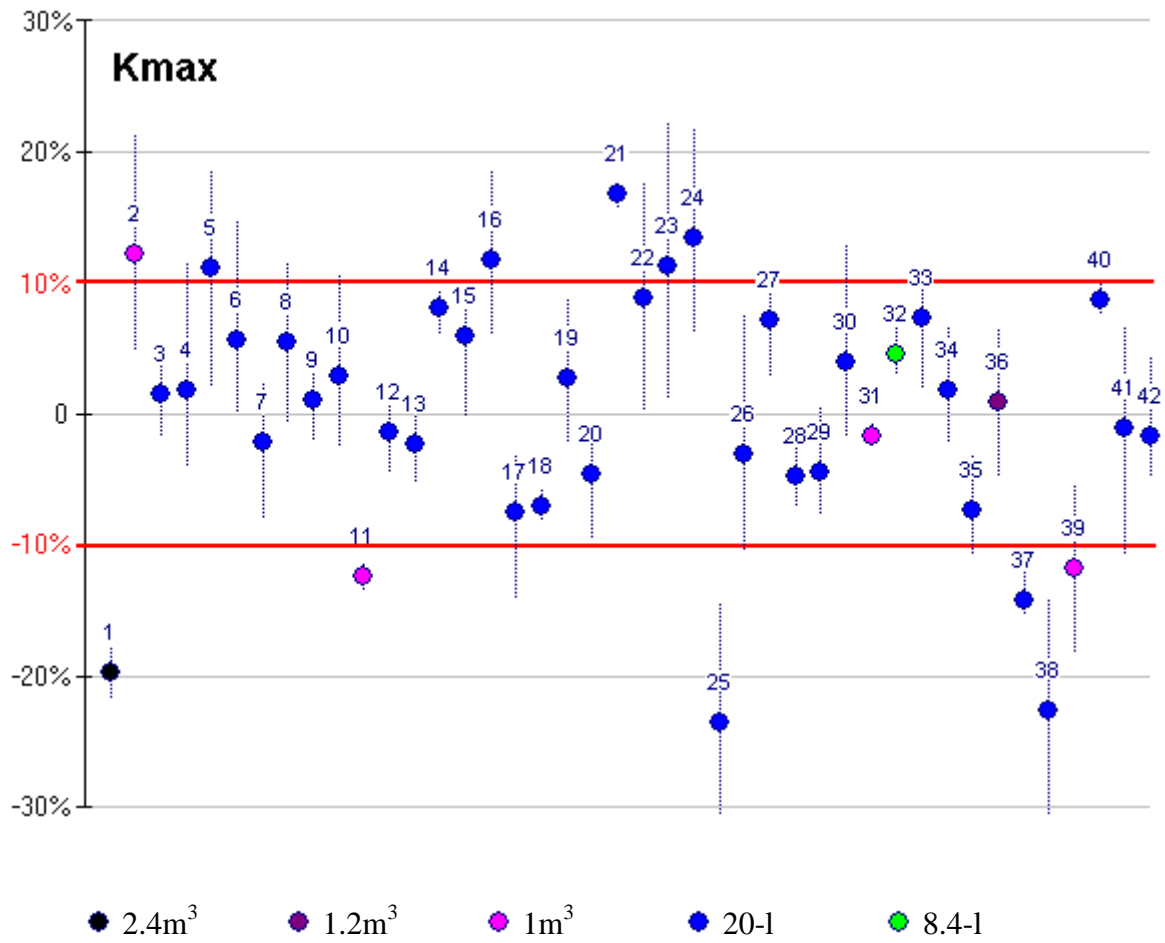
Explosionskenngrossen Pmax, Kmax

Pmax = 8.4 bar ± 10% (7.5 ... 9.2)



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

Kmax = 220 bar·m/s ± 10% (198 ... 242)



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 CaRo 00/01“ 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 (41) gebildet. In einem 2. Schritt wurden alle Resultate, die ausserhalb des 10%-Toleranzbandes lagen für die erneute Mittelwertbildung ausgeschlossen. Auf Grund der grossen Anzahl der Teilnehmer haben sich dabei die Mittelwerte nicht verändert.

Fehlerquellen:

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

- Defekte Manometer (Vakuum, Vorkammerdruck)
- Undichtigkeit der Apparatur (O-Ring, Kugelhahn)
- Zündverzögerungszeit (Grossbehälter)

Staubverteilung:

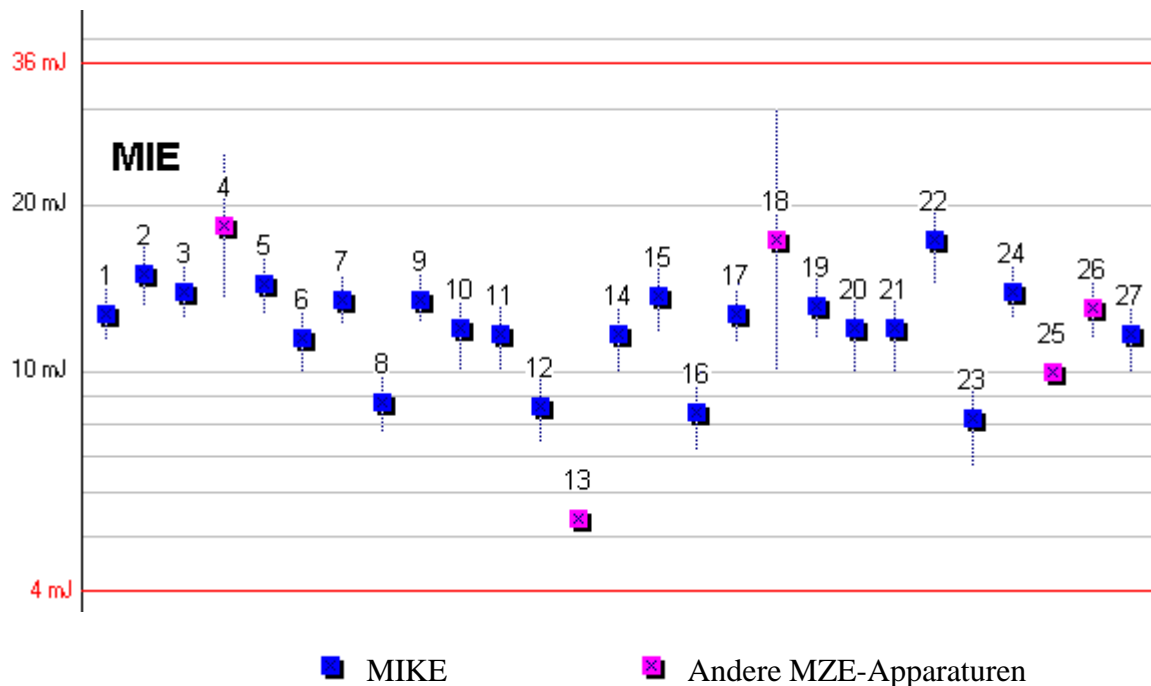
20-l-Apparaturen mit Pralldüse: 33
 20-l-Apparaturen mit Ringdüse: 2
 Grossapparaturen mit Ringdüse: 6 (Alle)

Grossbehälter:

Bemerkenswert sind die, je nach Ventil und Volumen, unterschiedlichen Zündverzögerungszeiten (t_v):

	t_v (ms)	Volumen	Apparaturen
Ventil mit pyrotechnischer Betätigung:	600	1m ³	2
Ventil mit elektro-pneumatischer Betätigung:	550	1m ³	2
Ventil mit elektro-pneumatischer Betätigung:	700	1.2m ³	1

Mindestzündenergie MZE



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

Prüfverfahren:

Die Bestimmungsmethoden für die entsprechenden Untersuchungen sind in den „Anweisungen CaRo 00/01“ 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 (prEN 13821):

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

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 (E_s) wie folgt ermittelt:

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

Kriterium für die Konformität:

Konformität zwischen zwei Apparaturen (a, b) ist gegeben, wenn deren statistische Energiewerte (E_s) sich um weniger als den Faktor 3 unterscheiden (prEN 13821).

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

Dem entsprechend gilt:

Konformität im CaRo 00/01 ist gegeben, wenn der statistische Energiewert der einzelnen Apparatur sich um weniger als den Faktor 3 vom Mittelwert (E_s) aus allen Apparaturen unterscheidet:

$E_s / 3$	E_s	$E_s \cdot 3$
4 mJ	12 mJ	36 mJ

Das Kriterium der Konformität wurde von allen teilnehmenden Laboratorien erfüllt.

Teilnehmerverzeichnis

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Australien	WorkCover NSW TestSafe Australia	david.pearson@workcover.nsw.gov.au	✓	
Belgien	D.D. Engineering	ddeng@online.be	✓	
Belgien	Katholieke Universiteit Leuven	jan.berghmans@mech.kuleuven.ac.be	✓	✓
Deutschland	BASF Aktiengesellschaft	markus.goedde@basf-ag.de	✓	✓
Deutschland	BGN Zentrallabor	m.rosler.bgn.versuchsanlage@t-online.de	✓	✓
Deutschland	B I A Staubexplosionslabor	h.beck@hvbv.de	✓	✓
Deutschland	Boehringer Ingelheim Pharma KG AVE-Sicherheits- und Materialprüf- stelle	thomas.habermann@ing.boehringer- ingelheim.com	✓	✓
Deutschland	FH Merseburg / Uni Halle SiTech	frank.ramhold@cui.fh-merseburg.de	✓	
Deutschland	Henkel KGaA VTA-Sicherheitstechnik	michael.schrieber@denotes.henkel.de	✓	✓
Deutschland	IBExU GmbH Staublabor	post@ibexu.de	✓	✓
Deutschland	Schering AG Chem. Sicherheitsprüfungen	fernando.lopezholguin@schering.de	✓	
Deutschland	Wacker Chemie GmbH Stabex, Zentrale Analytik	markus.haider@wacker.com		✓
Deutschland	Wilhelm-Jost-Institut e.V. Explo- sions- und Brandschutz	wji@wji.de	✓	✓
England	Anonym		✓	
England	Building Research Establishment	manchesters@bre.co.uk	✓	✓
England	GlaxoSmithKline Hazard Determination Laboratory	michael.i.gilmore@gsk.com	✓	
Finland	VTT Building and Transport, Fire Technology	johan.mangs@vtt.fi	✓	
Frankreich	Aventis Pharma Département Sécurité des Procédés	andre.guilland@aventis.com	✓	✓
Frankreich	Anonym		✓	
Frankreich	ENSIC, LSGC	perrin@ensic.inpl-nancy.fr	✓	
Frankreich	INERIS	mohamed.boudalaa@ineris.fr	✓	
Frankreich	Rhoditech Process Safety Laboratory	joseph-marc.francois@eu.rhodia.com	✓	✓
Frankreich	SNPE, DFP/TCFC	i.laine@SNPE.com		✓
Holland	DSM, DSM Research	eddy.oost-van-t@dsm-group.com	✓	
Italien	Stazione sperimentale Combustibili Sicurezza	mazzei@ssc.it		✓
Japan	TIIS, The Technology Institution of Industrial Safety Asaka Safety Test Laboratory	kasuya@ankyo.or.jp		✓

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Kanada	Dalhousie University Department of Chemical Engineering	paul.amyotte@dal.ca	✓	✓
Norwegen	GexCon AS	oysteinl@gexcon.com	✓	
Norwegen	University of Bergen, Dust Laboratory	trygve.skjold@fi.uib.no	✓	
Österreich	AUVA Allg. Unfallversicherungsanstalt	klaus.kopia@auva.sozvers.at	✓	✓
Schweiz	CIMO SA Laboratoire de sécurité	serge.pythoud@cimo-sa.ch	✓	✓
Schweiz	Firmenich SA Safety Laboratory - DCDC	franco.ferregutti@firmenich.com	✓	
Schweiz	Lonza AG Sicherheitslabor	eberhard.irl@lonzagroup.com	✓	
Schweiz	Sicherheitsinstitut, Basel Prüflabor	abisel@swissi.ch	✓	✓
Spanien	Laboratorio Oficial J.M. Madariaga (LOM)	jgtorrent@qyc.upm.es	✓	
Südafrika	CSIR South Africa Explosion Laboratory	ikessler@csir.co.za	✓	
Ungarn	Gedeon Richter Ltd Safety Laboratory	gy.negyesi@richter.hu		✓
U.S.A.	Eli Lilly & Co Chemical Hazards Laboratory	creeden_daniel_j@lilly.com	✓	✓
U.S.A.	Fike Corporation	sjohnson@fike.com	✓	
U.S.A.	Merck & Co., Inc. Process Safety Lab.	michael_toth@merck.com	✓	✓