

Schlussbericht
Kalibrier-Ringversuch
CaRo 03

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 **53** 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 03 - Referenzwerte für die Explosionskenngrössen P_{max} und K_{max}

P_{max} (bar)	8.1 ± 10% (7.3 ... 8.9)
K_{max} (bar·m/s)	232 ± 10% (209 ... 256)

CaRo 03 - Referenzwerte für die Mindestzündenergie MZE

Es / 3	Es	Es • 3
0.6 mJ	1.7 mJ	5.1 mJ



Birsfelden, Januar 2004

Adolf Kühner AG
Christoph Cesana

Teilnehmer

Weitere Angaben über die Teilnehmer sind im letzten Abschnitt aufgelistet.

	Pmax, Kmax (49)		MZE (44)	
	20-l	1 m ³	MIKE	Andere
Australien	1		1	
Belgien	3		2	
Deutschland	12	3	11	2
England	5		2	2
Finnland	1			
Frankreich	6		4	1
Holland	2		1	
Indien			1	
Italien			1	
Japan			1	
Kanada	1		1	
Norwegen	1			1
Österreich	1		1	
Polen	1			
Schweiz	6		5	
Spanien	1		1	
Ungarn				1
U.S.A.	5		5	
insgesamt:	46	3	37	7

Durch die weltweite Beteiligung und die grosse Anzahl der Prüfapparaturen hat der Kalibrier-Ringversuch CaRo 03 eine internationale Anerkennung gefunden.

Prüfstaub

Um eine korrekte Kalibrierung zu gewährleisten, wurde der CaRo 03-Prüfstaub gemahlen, homogenisiert und dicht verpackt. Das Produkt musste somit im „Anlieferungszustand“ untersucht werden.

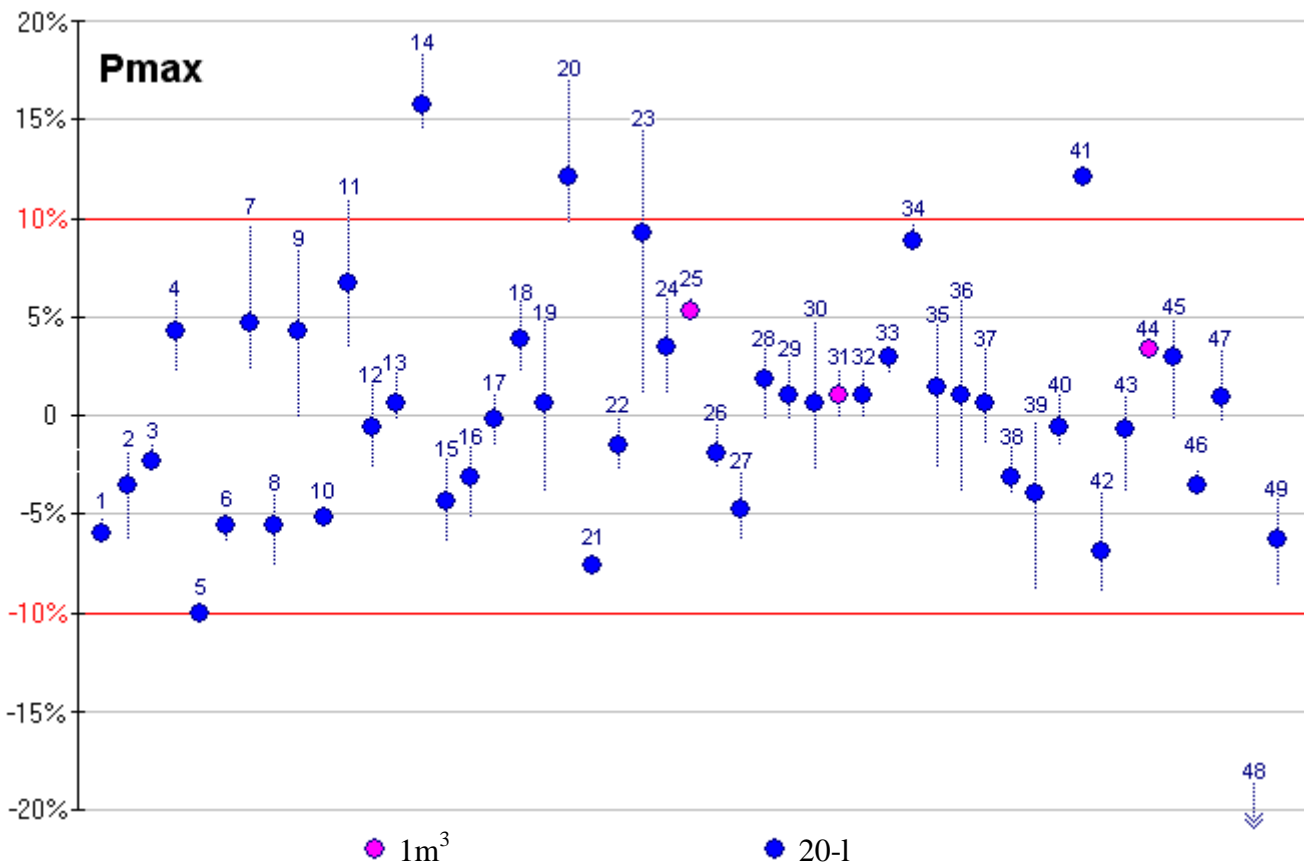
CaRo 03 = Niacin USP (Nikotinsäure)

Partikelgrösse

	d 10	d 50 = Median	d 90
Probe 1	5.6 µm	21.0 µm	62.5 µm
Probe 2	5.8 µm	21.2 µm	66.5 µm
Probe 3	6.4 µm	21.8 µm	62.5 µm
Probe 4	5.9 µm	22.0 µm	67.0 µm

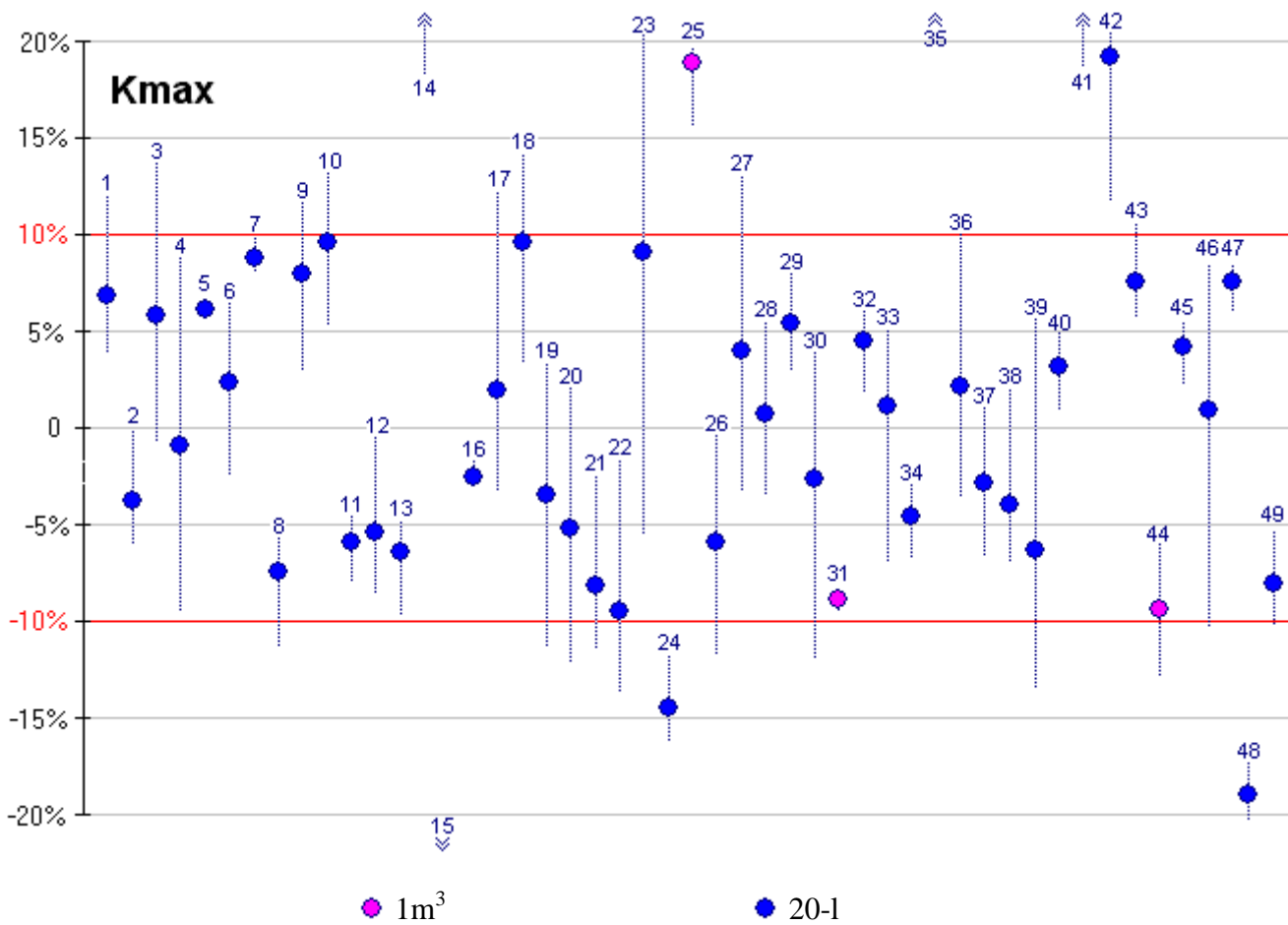
Explosionskenngrossen Pmax, Kmax

Pmax = 8.1 bar ± 10% (7.3 ... 8.9) bei 680 g/m³



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

K_{max} = 232 bar·m/s ± 10% (209 ... 256) bei 880 g/m³



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 03“ 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 (49) 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:

- Fehlerhafte chemische Zünder (Sobbe - weiss)
- Defekte Manometer (Vakuum, Vorkammerdruck)
- Undichtigkeit der Apparatur (O-Ring, Kugelhahn)

Staubverteilung:

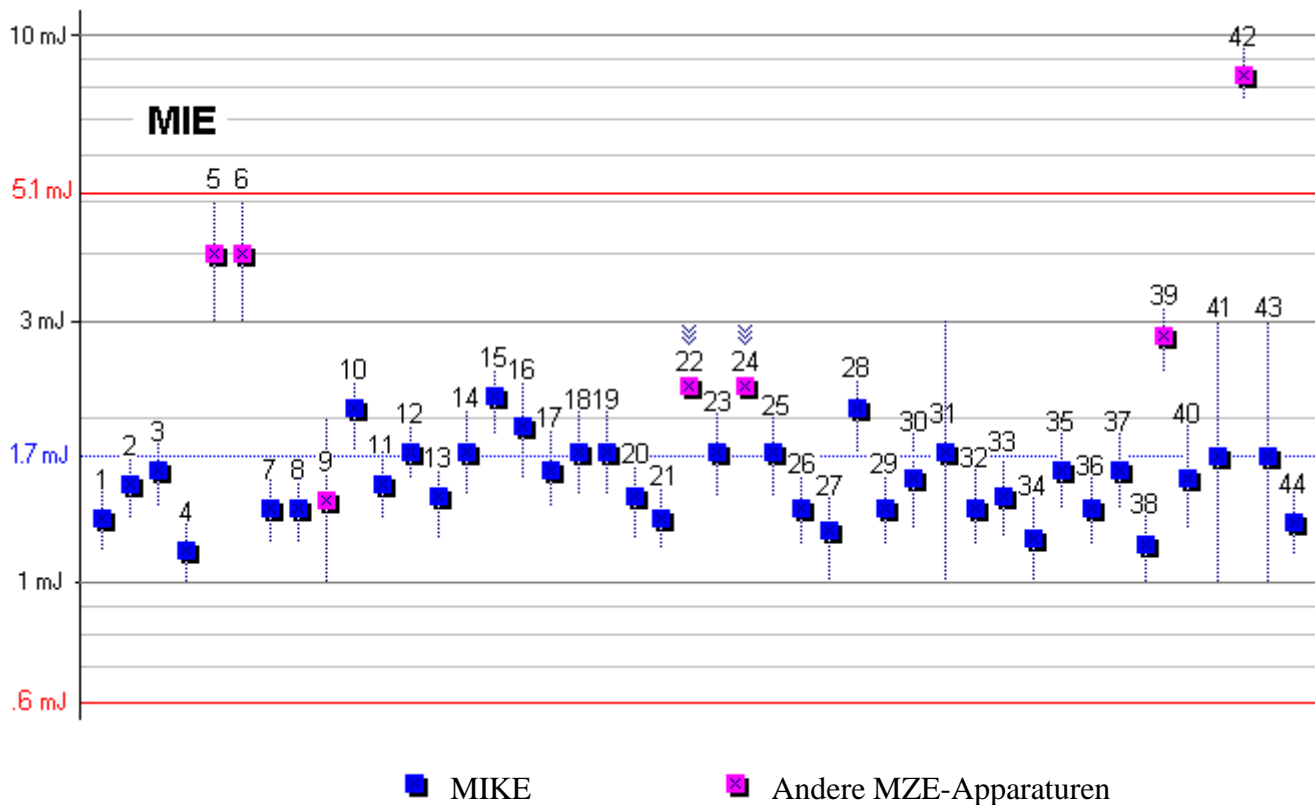
20-l-Apparaturen mit Pralldüse: 45
 20-l-Apparaturen mit Ringdüse: 1
 Grossapparaturen mit Ringdüse: 3 (Alle)

Grossbehälter:

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

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

Mindestzündenergie MZE



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

Prüfverfahren:

Die Bestimmungsmethoden für die entsprechenden Untersuchungen sind in den „Anweisungen CaRo 03“ 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

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 03 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	$E_s \cdot 3$
0.6 mJ	1.7 mJ	5.1 mJ

Das Kriterium der Konformität wurde von allen teilnehmenden Laboratorien, mit einer Ausnahme, erfüllt.

Teilnehmerverzeichnis

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Australien	Simtars Mining Research Center	ray.davis@nrm.qld.gov.au	✓	✓
Belgien	D.D. Engineering	magda.lebleu@ddeng.be	✓	
Belgien	Janssen Pharmaceutica NV	cfannes@janbe.jnj.com	✓	✓
Belgien	Katholieke Universiteit Leuven	filip.verplaetsen@mech.kuleuven.ac.be	✓	✓
Deutschland	BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung	fachgruppe-II.2@bam.de	✓	✓
Deutschland	BASF Aktiengesellschaft	sabine.schenk@basf-ag.de	✓	✓
Deutschland	Bayer Cropscience Physikalische Analytik G813	paul.bittner@bayercropscience.com	✓	✓
Deutschland	Bayer AG Bayer Industry Services BIS-SUA Verfahrens- und Anlagensicherheit	uwe.heinz.uh@bayerindustry.de claus- dieter.walther.cw@bayerindustry.de	✓	✓
Deutschland	B I A Staubexplosionslabor	h.beck@hvbv.de	✓	✓
Deutschland	Boehringer Ingelheim Pharma KG AVE-Sicherheits- und Materialprüf- stelle	noack@ing.boehringer-ingelheim.com	✓	✓
Deutschland	EXAM BBG Prüf- +Zertifizier GmbH	woersdoerfer@bg-exam.de	✓	✓
Deutschland	Forschungszentrum Karlsruhe GmbH	andrey.denkevits@iket.fzk.de	✓	
Deutschland	Henkel KGaA VTA-Sicherheitstechnik	michael.schrieber@henkel.com	✓	✓
Deutschland	IBExU GmbH Staublabor	post@ibexu.de	✓	✓
Deutschland	Anonym		✓	✓
Deutschland	Wacker Chemie GmbH Stabex, Zentrale Analytik	jean-michel.dien@wacker.com michael.stepp@wacker.com		✓
Deutschland	Wilhelm-Jost-Institut e.V. Explo- sions- und Brandschutz	birnbacher@wji.de	✓	✓
England	Building Research Establishment	manchesters@bre.co.uk	✓	✓
England	Chilworth Technology Limited	mmerrit@chilworth.co.uk	✓	✓
England	Ciba Specialty Chemicals Safety Testing Laboratory	greg.rogers@cibasc.com	✓	✓
England	GlaxoSmithKline Hazard Determination Laboratory	michael.i.gilmore@gsk.com	✓	
Finland	VTT Building and Transport, Fire Technology	johan.mangs@vtt.fi	✓	
Frankreich	ATOFINA Centre de Recherche Rhône-Alpes	damien.drutel@atofina.com huguette.lagarigue@atofina.com	✓	✓
Frankreich	Aventis Pharma Département Sécurité des Procédés	andre.guilland@aventis.com	✓	✓
Frankreich	Anonym		✓	

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Frankreich	ENSIC CNRS, LSGC	perrin@ensic.inpl-nancy.fr	✓	
Frankreich	INERIS	mohamed.boudalaa@ineris.fr	✓	✓
Frankreich	Rhoditech Process Safety Laboratory	herve.vaudrey@eu.rhodia.com	✓	✓
Frankreich	SNPE, DFP/TCFC	f.tissandier@snpe.com		✓
Holland	DSM, DSM Research	eddy.oost-van-t@dsm.com	✓	
Holland	TNO Prins Maurits Laboratory Explosion Prevention & Protection	bruijn@pml.tno.nl	✓	✓
Indien	CIBA India Private Limited Research & Technology	vijay.bhujle@cibasc.com		✓
Italien	Stazione sperimentale Combustibili Sicurezza	mazzei@ssc.it		✓
Japan	TIIS, The Technology Institution of Industrial Safety Asaka Safety Test Laboratory	matsuda@ankyoo.or.jp		✓
Kanada	Dalhousie University Department of Chemical Engineering	paul.amyotte@dal.ca	✓	✓
Norwegen	GexCon AS	cta@gexcon.com	✓	✓
Österreich	AUVA Allg. Unfallversicherungsanstalt	karin.schmidt@auva.sozvers.at	✓	✓
Polen	Central Mining Institute Experimental Mine "Barbara"	z.dyduch@gig.katowice.pl	✓	
Schweiz	CIMO SA Laboratoire de sécurité	patrice.sciboz@cimo-sa.ch	✓	✓
Schweiz	Firmenich SA Safety Laboratory - DCDC	franco.ferregutti@firmenich.com	✓	
Schweiz	Lonza AG Sicherheitslabor	eberhard.irle@lonza.com	✓	
Schweiz	F. Hoffmann-La Roche AG PSSU-SL	thomas.glarner@roche.ch		✓
Schweiz	Sicherheitsinstitut, Basel Prüflabor	abisel@swissi.ch	✓	✓
Spanien	Laboratorio Oficial J.M. Madariaga (LOM)	jgtorrent@qyc.upm.es	✓	✓
Ungarn	Gedeon Richter Ltd Safety Laboratory	gy.negyesei@richter.hu		✓
U.S.A.	Abott Laboratories Process Safety Lab D-R45R, R-8	zhenglong.xiao@abbott.com	✓	✓
U.S.A.	BASF Corporation	boicoug@basf-corp.com		✓
U.S.A.	CIBA CSTL	larry.floyd@cibasc.com	✓	✓
U.S.A.	Kidde-Fenwal inc. Combustion Research Center	joseph.senecal@kidde-fenwal.com	✓	
U.S.A.	Dupont Explosion Hazards Lab	robert.gravell@usa.dupont.com		✓
U.S.A.	Merck & Co., Inc. Process Safety Lab.	michael_toth@merck.com	✓	✓
U.S.A.	Anonym		✓	