

**Schlussbericht**  
**Kalibrier-Ringversuch**  
**CaRo 05**

**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 **55** 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 05 - Referenzwerte für die Explosionskenngrössen P<sub>max</sub> und K<sub>max</sub>

<b>P<sub>max</sub></b> (bar)	<b>8.4 ± 10%</b> (7.6 ... 9.3)
<b>K<sub>max</sub></b> (bar·m/s)	<b>250 ± 10%</b> (225 ... 275)

### CaRo 05 - Referenzwerte für die Mindestzündenergie MZE

<b>Es / 3</b>	<b>Es</b>	<b>Es • 3</b>
<b>0.8 mJ</b>	<b>2.5 mJ</b>	<b>7.5 mJ</b>



Birsfelden, Januar 2006

Adolf Kühner AG  
Christoph Cesana

## Teilnehmer

---

Weitere Angaben über die Teilnehmer sind im letzten Abschnitt aufgelistet.

	Pmax, Kmax (53)		MZE (45)	
	20-l	1 m <sup>3</sup>	MIKE	Andere
Australien	2	1	1	
Belgien	3		2	
Deutschland	10	3	9	3
England	5		2	2
Finnland	1			
Frankreich	6		7	
Holland	3		2	
Indien			1	
Italien	1		1	
Japan	1		2	
Kanada	1		1	
Norwegen	1			1
Österreich	1		1	
Schweiz	6		4	
Spanien	1		1	
Südafrika	1			
Ungarn				1
U.S.A.	6		4	
<b>insgesamt:</b>	<b>49</b>	<b>4</b>	<b>38</b>	<b>7</b>

Durch die weltweite Beteiligung und die grosse Anzahl der Prüfapparaturen hat der Kalibrier-Ringversuch CaRo 05 eine internationale Anerkennung gefunden.

## Prüfstaub

Um eine korrekte Kalibrierung zu gewährleisten, wurde der CaRo 05-Prüfstaub gemahlen, homogenisiert und dicht verpackt. Das Produkt musste somit im „Anlieferungszustand“ untersucht werden.

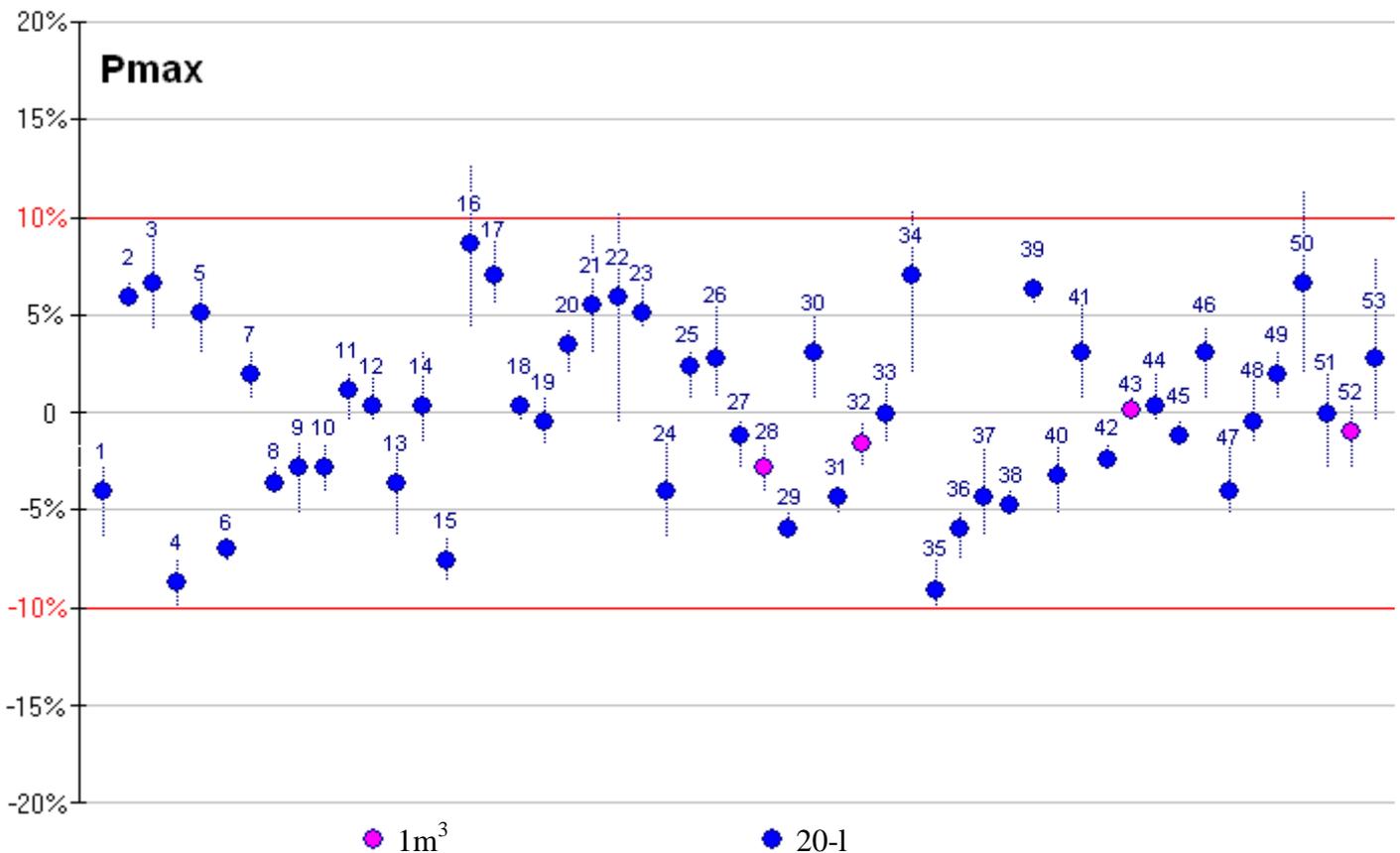
**CaRo 05 = Niacinamid USP DC (Pyridin-3-carboxamid)**

### Partikelgrösse

	d 10	d 50 = Median	d 90
Probe 1	12 µm	27 µm	124 µm
Probe 2	12 µm	26 µm	104 µm
Probe 3	12 µm	27 µm	120 µm
Probe 4	11 µm	25 µm	72 µm

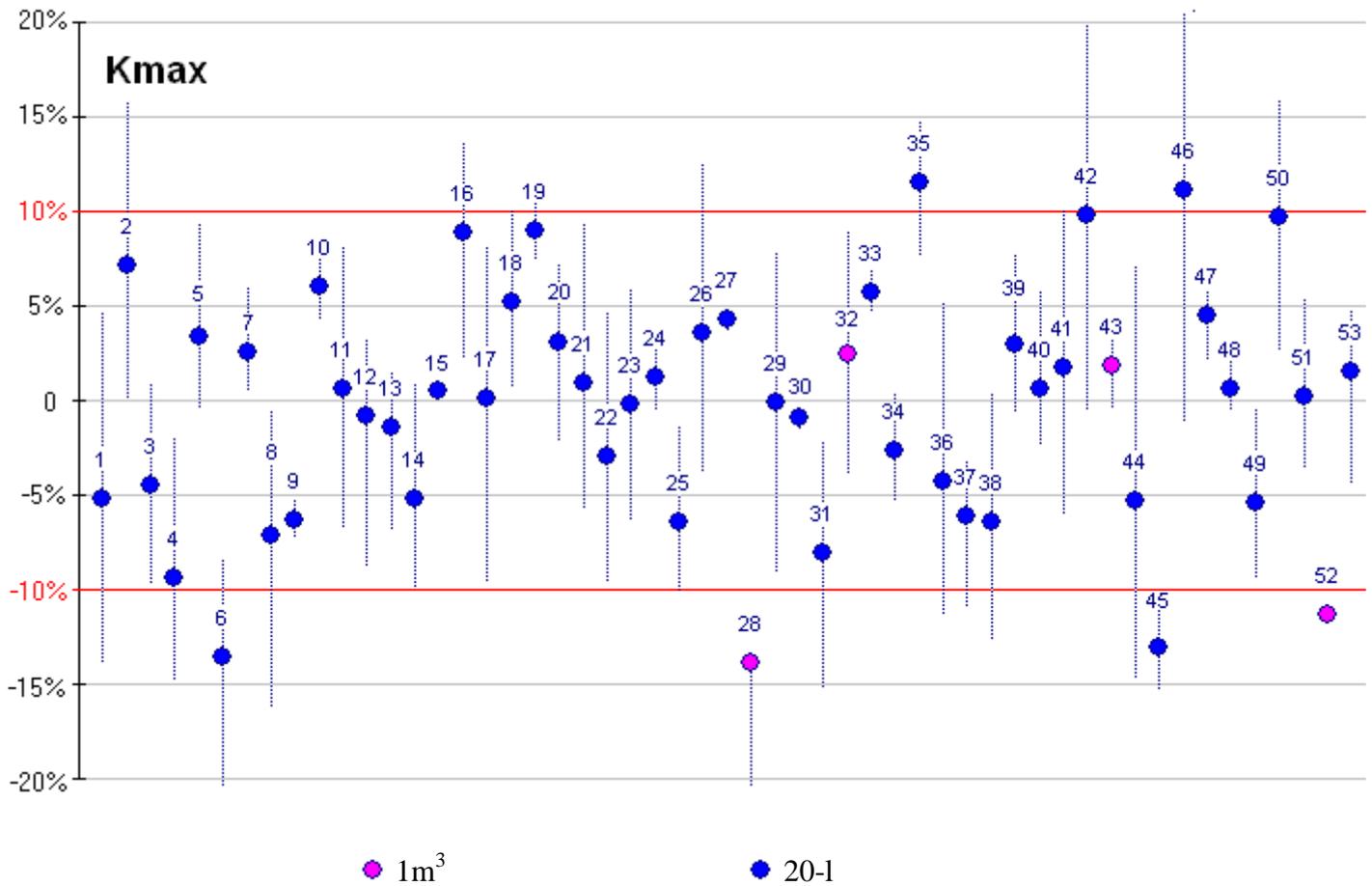
### Explosionskenngrossen Pmax, Kmax

**Pmax = 8.4 bar ± 10%** (7.6 ... 9.3) bei 530 g/m<sup>3</sup>



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

**K<sub>max</sub> = 250 bar·m/s ± 10% (225 ... 275) bei 590 g/m<sup>3</sup>**



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 05“ 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 (53) 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:**

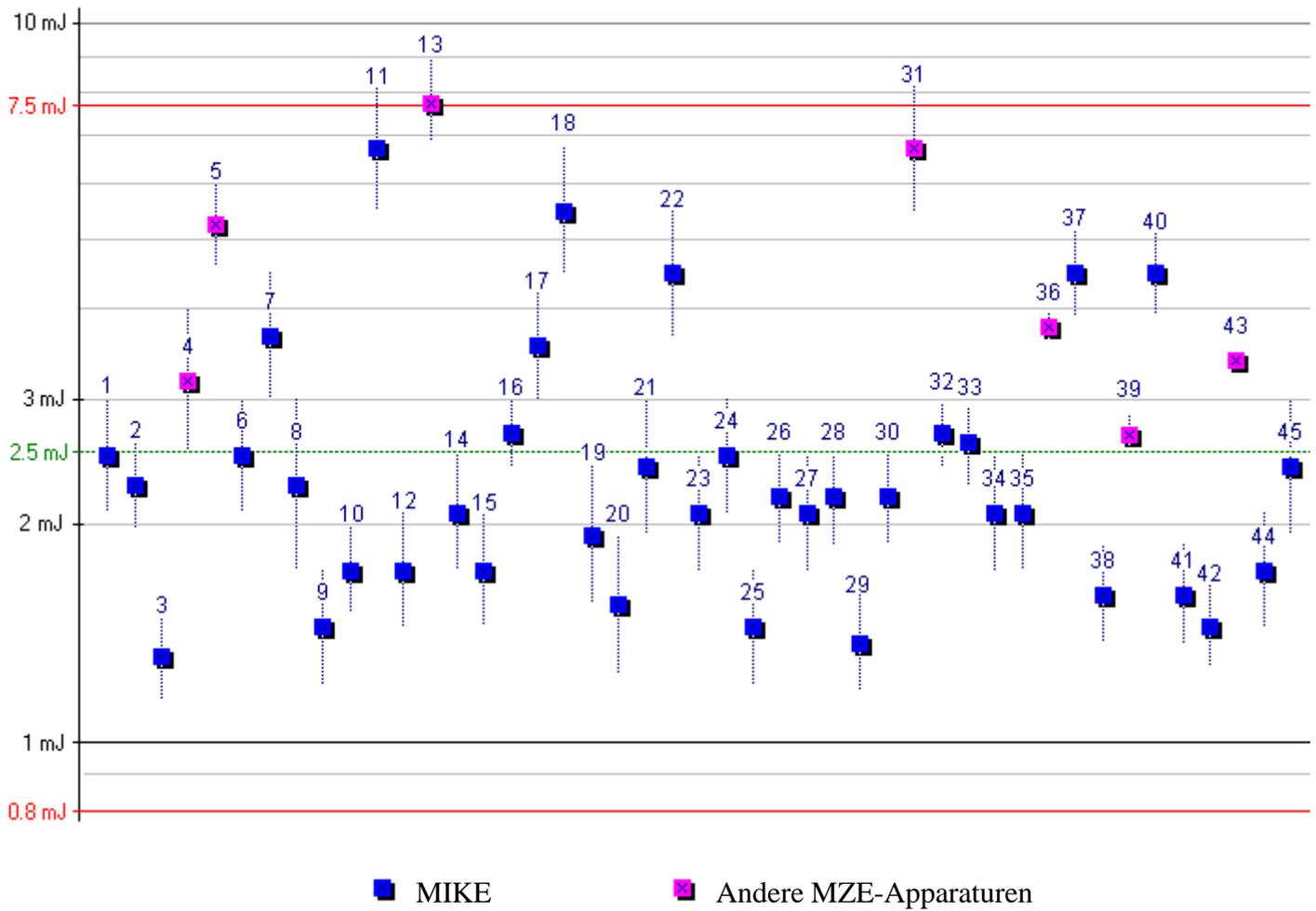
Einige Prüfstellen mussten die Versuche wiederholen. Die Gründe dafür waren:

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

**Staubverteilung:**

20-l-Apparaturen mit Pralldüse: 49 (Alle)  
Grossapparaturen mit Ringdüse: 4 (Alle)

### Mindestzündenergie MZE



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

**Prüfverfahren:**

Die Bestimmungsmethoden für die entsprechenden Untersuchungen sind in den „Anweisungen CaRo 05“ 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 (Es) sich um weniger als den Faktor 3 unterscheiden (prEN 13821).

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

Dem entsprechend gilt:

Konformität im CaRo 05 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>0.8 mJ</b>	<b>2.5 mJ</b>	<b>7.5 mJ</b>

Das Kriterium der Konformität wurde von allen teilnehmenden Laboratorien erfüllt.

## Teilnehmerverzeichnis

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Australien	SIMTARS Dept. of Natural Resources&Mines	ray.davis@nrm.qld.gov.au	✓	✓
Australien	TestSafe Fire & Explosions Australia	david.pearson@workcover.nsw.gov.au	✓	
Belgien	D.D. ENGINEERING BVBA	magda.lebleu@ddeng.be	✓	
Belgien	Janssen Pharmaceutica NV	cfannes@prdbe.jnj.com	✓	✓
Belgien	K.U. LEUVEN Dept. Werktuigkunde, Afdeling TME	filip.verplaetsen@mech.kuleuven.be	✓	✓
Deutschland	BASF Aktiengesellschaft GCT/S Sicherheitstechnik	stefan.bitterlich@basf-ag.de	✓	✓
Deutschland	Bayer Industry Services GmbH & Co. OHG Sicherheitstechnisches Laboratorium	Uwe.Heinz.UH@Bayerindustry.de / Claus-Dieter.Walther.CW@Bayerindustry.de	✓	✓
Deutschland	BG Nahrungsmittel & Gaststätten Versuchsanlage Kappelrodeck	h.wolf.bgn@t-online.de / Norbert.Schreiner@BGN.de	✓	✓
Deutschland	BGIA Berufsgenossenschaftl. Institut für Arbeitssicherheit	hartmut.beck@hvbgo.de	✓	✓
Deutschland	Boehringer Ingelheim Pharma GmbH S&M Prüfstelle	juergen.leininger@ing.boehringer-ingelheim.com	✓	✓
Deutschland	Exam BBG Prüf- +Zertifizier GmbH Fachstelle für Explosionsschutz	woersdoerfer@bg-exam.de / simanski@bg-exam.de	✓	✓
Deutschland	Henkel KGaA	Harald.Liebs@henkel.com	✓	✓
Deutschland	IBExU Institut für Sicherheitstechnik GmbH	j.lucas@ibexu.de	✓	✓
Deutschland	Schering AG ADP - CST	kai.lovis@schering.de	✓	✓
Deutschland	Wacker-Chemie GmbH	Alfred.Augsberger@wacker.com		✓
Deutschland	Wilhelm-Jost-Institut e.V.		✓	✓
England	BRE Building Research Laboratory Dust Testing	amendtl@bre.co.uk	✓	✓
England	Chilworth Technology Limited	mmerritt@chilworth.co.uk	✓	✓
England	Ciba Specialty Chemicals PLC Safety & Materials Testing Lab	greg.rogers@cibasc.com	✓	✓
England	SmithKline Beecham Hazard Determination Lab	Michael.I.Gilmore@gsk.com	✓	

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Finland	VTT Technical Research Centre of Finland	johan.mangs@vtt.fi	✓	
Frankreich	ARKEMA, C.R.R.A Laboratory Process and Product Safety	laurence.cabanne@arkemagroup.com	✓	✓
Frankreich	INERIS	Pierre-Alexandre.LE-LORE@ineris.fr	✓	✓
Frankreich	L'ORÉAL Direction Générale Techn. Qualité Int. Matières Premières	simbert@dgt.loreal.com		✓
Frankreich	LSGC-CNRS-ENSIC	Laurent.Perrin@ensic.inpl-nancy.fr	✓	✓
Frankreich	RHODIA RECHERCHE Technologies de Lyon (CRTL)	Marielle.CERUTTI@EU.RHODIA.COM	✓	✓
Frankreich	Sanofi-Aventis Laboratoire Sécurité des Procédés	anne-catherine.hoppe@sanofi- aventis.com / andre.rovetta@sanofi- aventis.com	✓	✓
Frankreich	SNPE Centre de Recherches du Bouchet	f.tissandier@snpe.com		✓
Holland	AKZO NOBEL SAFETY SERVICES	Ramon.vanBiljouw@akzonobel.com	✓	✓
Holland	Anonym		✓	✓
Holland	DSM RESOLVE TAdPS	eddy.oost-van-t@dsm.com	✓	
Indien	CIBA India Private Limited Research & Technology	vijay.bhujle@cibasc.com		✓
Italien	Stazione Sperimentale Combustibili	mazzei@ssc.it	✓	✓
Japan	Sumitomo Chemical Co., LTD Techn.Inst.Ind.Safety	tanakan@sc.sumitomo-chem.co.jp	✓	
Japan	TIIS - Technology Institution	matsuda@anky.or.jp		✓
Kanada	Dalhousie University, Laboratory Chemical eng.	paul.amyotte@dal.ca	✓	✓
Norwegen	GexCon AS Dust Explosion Test Laboratory	cta@gexcon.com	✓	✓
Österreich	AUVA STP	karin.schmidt@auva.at	✓	✓
Schweiz	F. Hoffmann-La Roche AG Basel, Sicherheitslabor, Abt. PSSU-SL	thomas.glarner@roche.com		✓
Schweiz	FIRMENICH S.A.	franco.ferregutti@firmenich.com	✓	
Schweiz	Lonza SA Visp Sicherheitslabor (WUSRL)	eberhard.irle@lonza.com	✓	
Schweiz	Schweiz. Institut zur Förderung der Sicherheit	abisel@swissi.ch	✓	✓

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Spanien	Anonym		✓	✓
Südafrika	CSIR Fire Engineering Sciences	KvDyk@csir.co.za	✓	
Ungarn	Gedeon Richter Ltd. Process Safety Lab Chemical Works	gy.negyesei@richter.hu		✓
U.S.A.	ABBOTT Laboratory Process Safety Lab	kurt.pearl@abbott.com	✓	✓
U.S.A.	Chilworth Technology, Inc.	safety@chilworth.com	✓	
U.S.A.	Ciba Specialty Chemicals Laboratory CSTL	larry.floyd@cibasc.com	✓	✓
U.S.A.	FM GLOBAL Technologies LLC	richard.jambor@fmglobal.com	✓	
U.S.A.	International Specialty Products Process Technology Operations	jforman@ispcorp.com		✓
U.S.A.	Merck & Co., Inc.	michael_toth@merck.com	✓	✓