

Schlussbericht
Kalibrier-Ringversuch
CaRo 07

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 **45** 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 07 – Referenzwerte für die Explosionskenngrössen P_{max} und K_{max}

P_{max} (bar)	8.0 ± 10% (7.2 ... 8.8)
K_{max} (bar·m/s)	241 ± 10% (217 ... 265)

CaRo 07 – Referenzwerte für die Mindestzündenergie MZE

Es / 3	Es	Es • 3
0.6 mJ	1.8 mJ	5.4 mJ



Birsfelden, Februar 2008

Adolf Kühner AG
Christoph Cesana

Teilnehmer

Weitere Angaben über die Teilnehmer sind im letzten Abschnitt aufgelistet.

	Pmax, Kmax (44)		MZE (39)	
	20-l	1 m ³	MIKE	Andere
Australien	2		1	
Belgien	3		2	
Deutschland	7		9	1
England	5		2	2
Finnland	1			
Frankreich	4		3	
Holland	1		1	
Indien			1	
Italien	2		1	
Japan			2	
Kanada	1		1	
Norwegen	1			1
Österreich	1		1	
Rumänien	1			
Schweiz	4		3	
Spanien	1		1	
Tschechoslowakei	1			
Ungarn				1
U.S.A.	9		6	
insgesamt:	44	0	34	5

Durch die weltweite Beteiligung und die grosse Anzahl der Prüfapparaturen hat der Kalibrier-Ringversuch CaRo 07 eine internationale Anerkennung gefunden.

Prüfstaub

Um eine korrekte Kalibrierung zu gewährleisten, wurde der CaRo 07-Prüfstaub gemahlen, homogenisiert und dicht verpackt. Das Produkt musste somit im „Anlieferungszustand“ untersucht werden.

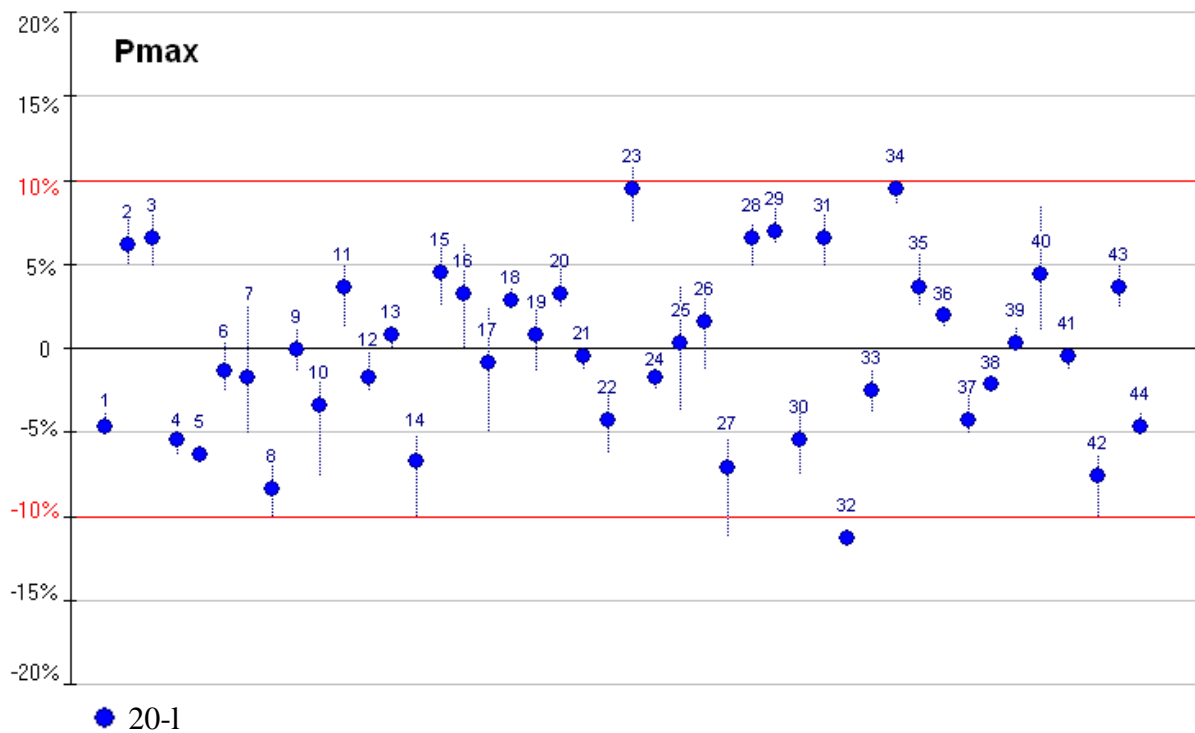
CaRo 07 = Niacin USP spezial (Nicotinsäure)

Partikelgrösse

	d 10	d 50 = Median	d 90
Probe 1	7 µm	28 µm	74 µm
Probe 2	7 µm	27 µm	77 µm
Probe 3	7 µm	27 µm	75 µm
Probe 4	7 µm	26 µm	69 µm

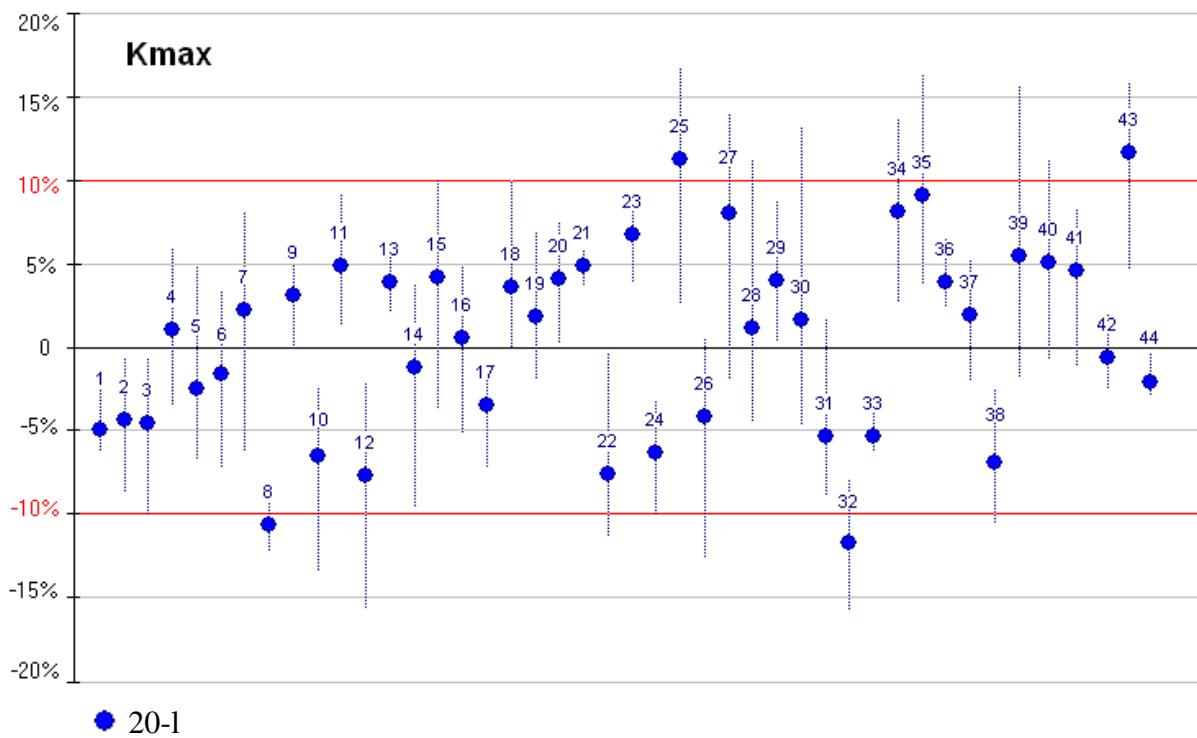
Explosionskenngrößen Pmax, Kmax

Pmax = 8.0 bar ± 10% (7.2 ... 8.8) bei 520 g/m³



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

K_{max} = 241 bar·m/s ± 10% (217 ... 265) bei 690 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 07“ 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.

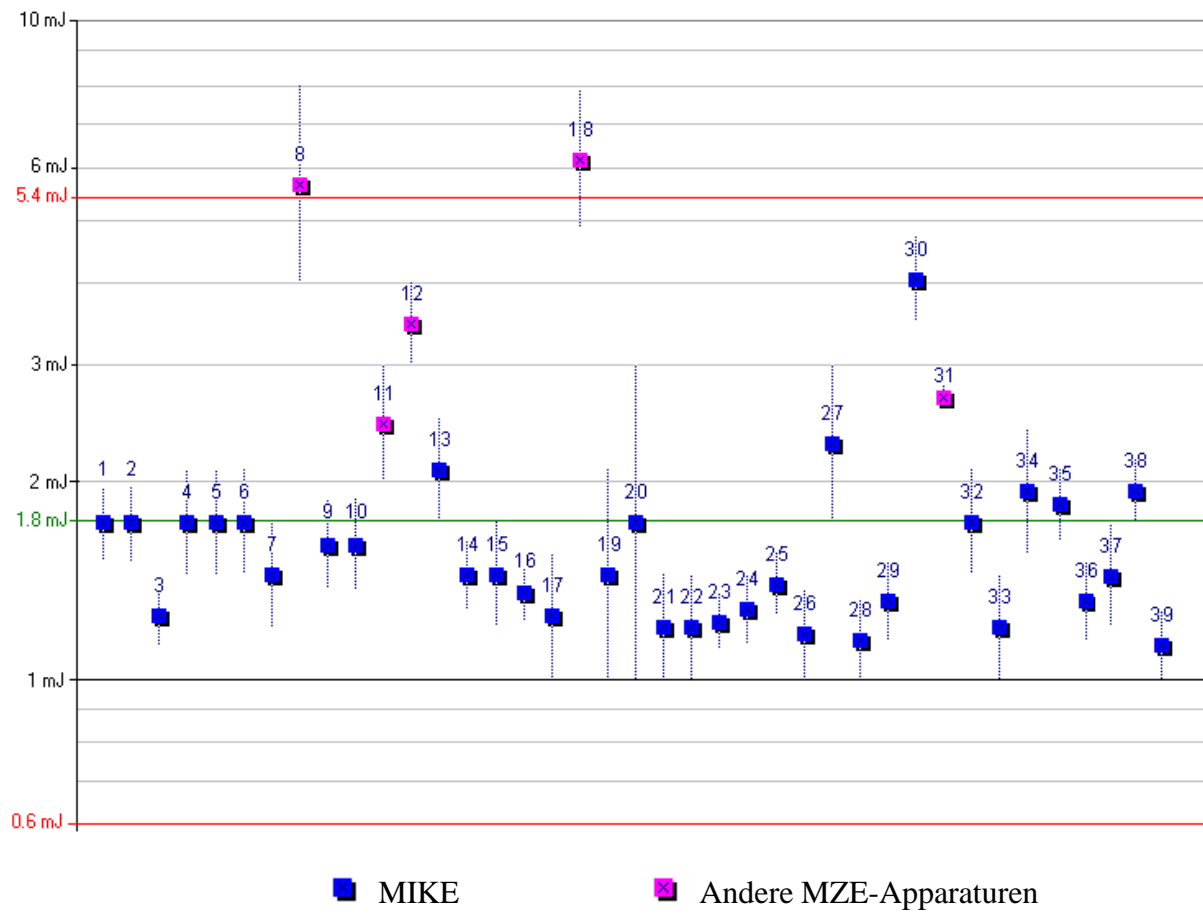
Streuung von P_{max} und K_{max} :

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 (45) 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.

Mindestzündenergie MZE



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

Prüfverfahren:

Die Bestimmungsmethoden für die entsprechenden Untersuchungen sind in den „Anweisungen CaRo 07“ definiert.

Abschätzung der statistischen Energie (Es):

Die Mindestzündenergie MZE liegt, gemäss Definition, zwischen zwei Energiewerten:

$$E_1 < MZE < E_2$$

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 (EN 13821):

$$E_S = 10^{\log E_2 - \frac{I[E_2] \cdot (\log E_2 - \log E_1)}{(NI + I) \cdot [E_2] + 1}}$$

wobei gilt: $I[E_2]$ = Anzahl der Versuche mit Zündung bei der Energie E2
 $(NI+I)[E_2]$ = 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 (EN 13821).

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

Dem entsprechend gilt:

Konformität im CaRo 07 ist gegeben, wenn der statistische Energiewert der einzelnen Apparatur sich um weniger als den Faktor 3 vom Mittelwert (Es) aus allen Apparaturen unterscheidet:

Es / 3	Es	Es • 3
0.6 mJ	1.8 mJ	5.4 mJ

Teilnehmerverzeichnis

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Australien	SIMTARS, Dept. Of Natural Resources & Mines	ray.davis@nrm.gld.gov.au	✓	✓
Australien	TestSafe Fire & Explosion, Australia	david.pearson@workover.nsw.gov.au	✓	
Belgien	ADINEX N.V.	filip.verplaetsen@mech.kuleuven.be	✓	✓
Belgien	Anonym		✓	✓
Belgien	D.D.ENGINEERING BVBA, Laboratory	magda.lebleu@ddeng.be	✓	
Deutschland	BASF Aktiengesellschaft GCT/S Sicherheitstechnik	stefan.bitterlich@basf-ag.de	✓	✓
Deutschland	Bayer Crop Science AG, Formulation Technologie	Juergen.Zindell@bayercropscience.com	✓	✓
Deutschland	Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG AVE/Sicherheits- und Materialprüfstelle	Beate.Podlech@boehringer- ingelheim.com	✓	✓
Deutschland	Currenta GmbH & Co. OHG, Sicherheitstechnisches Laboratorium	michael.schriewer@currenta.de	✓	✓
Deutschland	Henkel KgaA VTA-Sicherheitstechnik	harald.liebs@t-online.de	✓	✓
Deutschland	IBE-xU Institut für Sicherheitstechnik GmbH Staublabor	j.lucas@ibexu.de	✓	✓
Deutschland	Inburex Consulting GmbH	Martin-Gosewinkel@inburex.com	✓	✓
Deutschland	Nycomed GmbH, Sicherheitslabor	ralf.weingart@nycomed.com		✓
Deutschland	Wacker-Chemie GmbH Chemical Services/Chemical Safety	alfred.augsberger@wacker.com		✓
England	BRE - Global Laboratory, Dust Test	amendt@bre.co.uk	✓	✓

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
England	Chilworth Technology Ltd. Laboratory I.E.H.	pbremble@chilworth.co.uk	✓	✓
England	Ciba Speciality Chemicals Laboratory CSTL	philip.robinson@ciba.com	✓	✓
England	Glaxo Smith Kline, Laboratory Fire & Explosion	Miahael.I.Gilmore@gsk.com	✓	
Finland	VTT Technical Research Centre of Finland	johan.mangs@vtt.fi	✓	
Frankreich	INERIS Laboratory DRA/PROC	Pierre-Alexandre.LE-LORE@ineris.fr	✓	✓
Frankreich	LSGC-CNRS-ENSIC	Laurent.Perrin@ensic.impl-nancy.fr	✓	✓
Frankreich	Sanofi – Chimie, Laboratoire Sécurité des Procédès	marc.huser@sanofi-aventis.com	✓	✓
Holland	DSM Laboratory Resolve	rene.hoekstra@dsm.com	✓	✓
Italien	Stazione Sperimentale Combustibili Laboratory Infiammabilità	mazzei@ssc.it	✓	✓
Indien	Ciba Research Pvt Ltd.	vijay.bhujle@ciba.com		✓
Japan	Sumitomo Chemical Co., LTD Safety Engineering Laboratory	takeuchif@sc.sumitomo-chem.co.jp		✓
Japan	TIIS-Technology Institution of Industrial safety	nishimura@ankyoo.or.jp		✓
Kanada	Dalhousie University,Laboratory Chemical eng.	paul.amyotte@dal.ca	✓	✓
Norwegen	GexCon AS Dust Explosion Test Laboratory	cta@gexcon.com	✓	✓
Österreich	AUVA Sicherheitstechnische Prüfstelle der allgemeinen Unfallversicherungsanstalt	renate.waglechner@auva.at	✓	✓
Rumänien	SC D&D SAFE SRL Company	d&dSAFE@comtrust.ro	✓	

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Schweiz	Firmenich SA - Prozess Safety Laboratory	franco.ferregutti@wanadoo.fr	✓	
Schweiz	Hoffmann-La Roche AG, Basel Sicherheitslabor, Abt. PSUS-L	thomas.glarner@roche.com		✓
Schweiz	Lonza AG Sicherheitslabor, Visp	ivo.doenni@lonza.com	✓	
Schweiz	Schweiz. Institut zur Förderung der Sicherheit	abisel@swissi.ch	✓	✓
Spanien	Anonym		✓	✓
Tschechoslowakei	VVUU, a.s. vedouci scoliciho centra Ostrava Czech Rep.	mokosl@vvuu.cz	✓	
Ungarn	Chemical Works of Gedeon Richter Lt. Laboratory Safety of Chemical	gy.negyesei@richter.hu		✓
U.S.A	BASF Corporation Laboratory Experimental Safety	chunyang.wie@basf.com	✓	✓
U.S.A	Chilworth Technology INC.	ssmith@chilworth.com	✓	
U.S.A	Ciba Speciality Chemicals Laboratory CSTL	larry.floyd@cibasc.com	✓	✓
U.S.A	Fauske & Associates, LLC	kfauske@fauske.com	✓	✓
U.S.A	FM Global Technologies LLC	richard.jambor@fmapprovals.com	✓	
U.S.A	International Speciality Products, Process Safety	jforman@ispxorm.com	✓	✓
U.S.A	KIDDE-FENWAL Combustion Research Center	kemi.sorinmade@kidd-fenwal.com	✓	
U.S.A	Merck & Co. Inc., Prozess Safety Laboratory	michael_toth@merck.com	✓	✓