

Schlussbericht

Kalibrier-Ringversuch

CaRo 09

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 **50** 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 09 – Referenzwerte für die Explosionskenngrössen P_{max} und K_{max}

P_{max} (bar)	8.2 ± 10% (7.4 ... 9.0)
K_{max} (bar·m/s)	244 ± 10% (220 ... 269)

CaRo 09 – Referenzwerte für die Mindestzündenergie MZE

Es / 3	Es	Es · 3
0.6 mJ	1.7 mJ	5.0 mJ



Birsfelden, Januar 2010

Adolf Kühner AG
Christoph Cesana

Teilnehmer

Weitere Angaben über die Teilnehmer sind im letzten Abschnitt aufgelistet.

	Pmax, Kmax (49)		MZE (41)	
	20-l	1 m ³	MIKE	Andere
Belgien	3		2	
Bosnien & Herzegowina	1			
Deutschland	9	3	8	2
England	3		2	2
Frankreich	4		4	
Italien	1		1	
Japan			2	
Kanada	1		1	
Niederlande	1			
Norwegen	1			1
Oesterreich	2		1	
Polen	1		1	1
Rumänien	1			
Schweiz	4		4	
Spanien	2			
Tschechoslowakei	1			
Ungarn				1
U.S.A	11		8	
insgesamt:	46	3	34	7

Durch die weltweite Beteiligung und die grosse Anzahl der Prüfapparaturen hat der Kalibrier-Ringversuch CaRo 09 eine internationale Anerkennung gefunden.

Prüfstaub

Um eine korrekte Kalibrierung zu gewährleisten, wurde der CaRo 09-Prüfstaub gemahlen, homogenisiert und dicht verpackt. Das Produkt musste somit im „Anlieferungszustand“ untersucht werden.

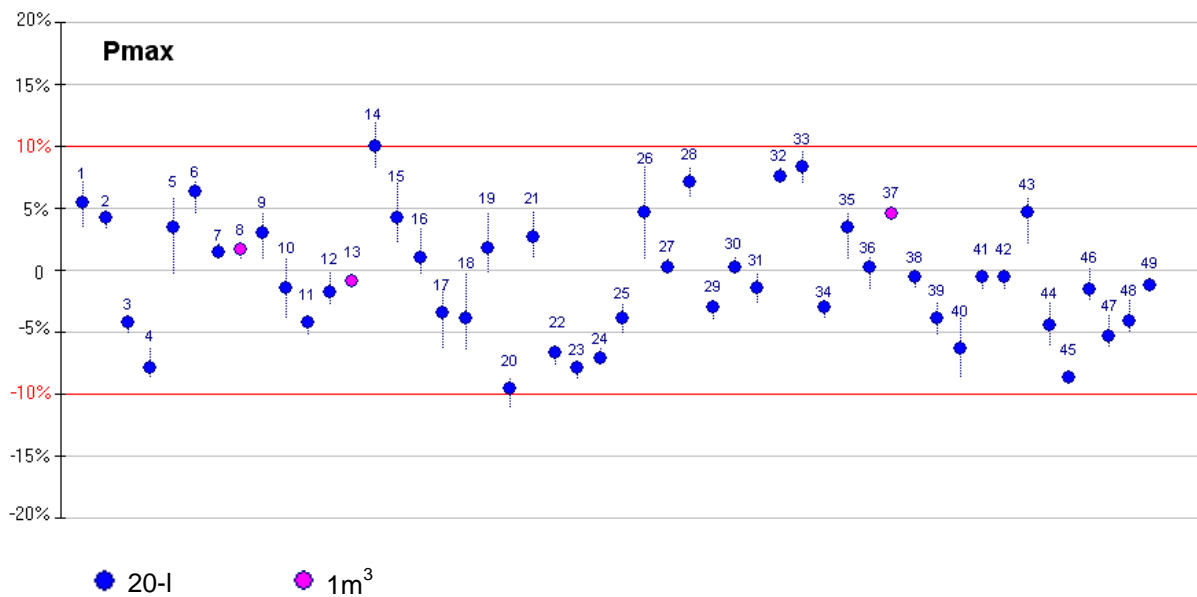
CaRo 09 = Niacin USP spezial (Nicotinsäure)

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

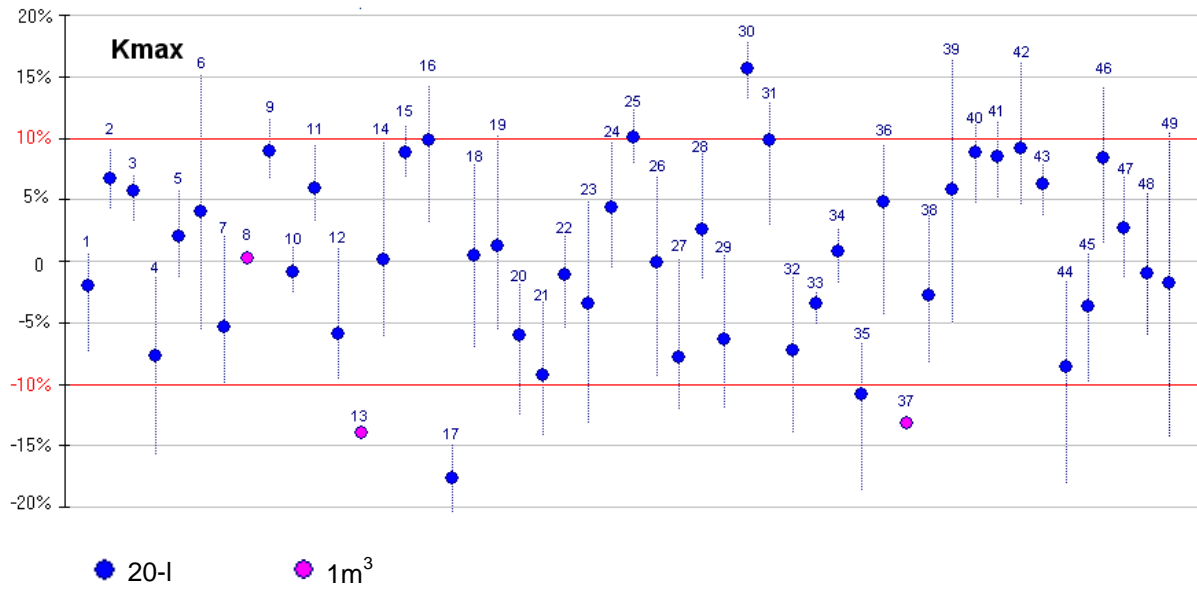
Explosionskenngrossen Pmax, Kmax

Pmax = 8.2bar ± 10% (7.4 ... 9.0) bei 536 g/m³



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

Kmax = 244 bar·m/s ± 10% (220 ... 269) bei 691 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 09“ 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.

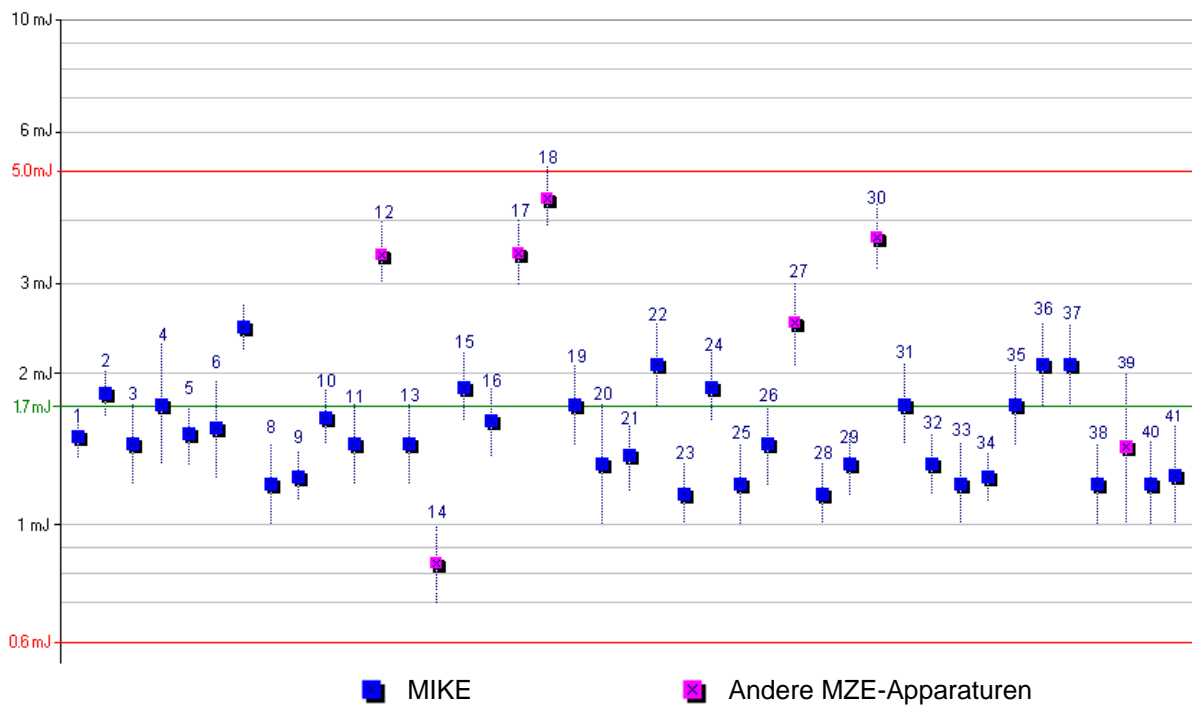
Streuung von P_{max} und K_{max} :

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 (50) 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 09“ 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 09 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	1.7 mJ	5.0 mJ

Teilnehmerverzeichnis

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Belgien	D.D. Engineering	magda.lebleu@ddeng.be	✓	
Belgien	ADINEX N.V.	filip.verplaetsen@adinex.be	✓	✓
Belgien	Janssen Pharmaceutica NV	cfannes@its.jnj.com	✓	✓
Bosnien & Herzegowina	UNIVERSITY OF TUZLA RGGF	rggf.lab@untz.ba	✓	
Deutschland	Wacker-Chemie GmbH	Alfred.Augsberger@wacker.com		✓
Deutschland	Boehringer Ingelheim Pharma	juergen.leininger@ing.boehringer- ingelheim.com	✓	✓
Deutschland	DEKRA EXAM GmbH	matthias.reinecke@dekra.com	✓	✓
Deutschland	Henkel KGaA	Harald.Liebs@henkel.com	✓	✓
Deutschland	Hochschule Mannheim	w.schmitt@hs-mannheim.de	✓	✓
Deutschland	IBExU Institut für Sicherheitstechnik GmbH	f.flemming@ibexu.de	✓	✓
Deutschland	INBUREX Consulting GmbH	Martin.Gosewinkel@inburex.com	✓	✓
Deutschland	Basf Aktiengesellschaft	norbert.mayer@basf.com	✓	✓
Deutschland	BGIA -Institut für Arbeitsschutz	Hans-Joerg.Teske@dguv.de	✓	✓
Deutschland	BGN, Geschäftsbereich Prävention / Zentrallabor (ZL)	Norbert.Schreiner@BGN.de	✓	✓
England	Health & Safety Laboratory Stores	paul.holbrow@hsl.gov.uk		✓
England	Chilworth Technology Limited	pbremble@chilworth.co.uk	✓	✓
England	BRE Building Research	amendtl@bre.co.uk	✓	✓
Frankreich	ENSIC-CNRS Laboratoire Réaction et Génie des Procédés	dufaud@ensic.inpl-nancy.fr	✓	✓
Frankreich	RHODIA Centre de Recherche et de Technologies de Lyon (CRTL)	Martine.VIBERT@EU.RHODIA.COM	✓	✓
Frankreich	Sanofi-Aventis Site de Neuville Lab. de Sécurité des Procédés	Severine.Grangier@sanofi- aventis.com	✓	✓
Frankreich	INERIS	Agnes.JANES@ineris.fr	✓	✓
Italien	Stazione sperimentale per	mascioli@ssc.it	✓	✓

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Japan	Sumitomo Chemical Co., Ltd.	moris4@sc.sumitomo-chem.co.jp		✓
Japan	TIIS - Technology Institution of Industrial Safety	matsuda@anky.or.jp		✓
Kanada	Dalhousie University, Dept. Of Process Eng. & Applied Science	paul.amyotte@dal.ca	✓	✓
Niederlande	DSM RESOLVE	Eddy.Oost-van-t@dsm.com	✓	
Norwegen	GexCon AS Dust Explosion Test Laboratory	cta@gexcon.com	✓	✓
Oesterreich	Allg. Unfallversicherungsanstalt	klaus.kopia@auva.at	✓	✓
Oesterreich	SynEX GmbH	Dietmar.Gresslehner@FIREX.at	✓	
Polen	Instytut Przemyslu Organicznego Zaklad Bezpieczenstwa	fraczak@ipo.waw.pl		✓
Polen	Central Mining Institute Experimental Mine "Barbara"	zdydych@gig.katowice.pl	✓	✓
Rumänien	INCD INSEMEX Petrosani	insemex@insemex.ro	✓	
Schweiz	F. Hoffmann-La Roche AG	klaus.schwenzfeuer@Roche.COM		✓
Schweiz	DSM Nutritional Products Ltd.	mischa.schwanager@dsm.com		✓
Schweiz	FIRMENICH SA	federico.de.mestral@firmenich.com	✓	
Schweiz	Lonza SA Visp	yvo.doenni@lonza.com	✓	
Schweiz	Schweiz. Institut zur Förderung der Sicherheit	Adrien.Bisel@swissi.ch	✓	✓
Tschechoslowakei	V V U U, a.s Akreditovana laborator vybusnosti	mokosl@vvuu.cz	✓	
Ungarn	Gedeon Richter Ltd.	gy.negyesei@richter.hu		✓
U.S.A	BASF CORPORATION EXPERIMENTAL SAFETY	chunyang.wei@basf.com	✓	
U.S.A	ABBOTT LABORATORIES GPRD, Dept. R45R, R8-3	Jeffrey.Breting@abbott.com	✓	✓
U.S.A	Bristol-Myers Squibb Company Chemical hazards evaluation lab.	alan.fritz@bms.com		✓
U.S.A	Chilworth Technology Inc.	CDinh@chilworth.com	✓	

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
U.S.A	Ciba Specialty Chemicals Additives Division	Larry.floyd@cibasc.com	✓	✓
U.S.A	CYTEC Industries Inc.	Mark.Ryan@cytec.com	✓	✓
U.S.A	Firmenich Inc.	Peter.DE.REGE@firmenich.com	✓	✓
U.S.A	FM GLOBAL Technologies LLC	richard.jambor@fmaprovals.com	✓	
U.S.A	International Specialty Products	JForman@ispcorp.com	✓	✓
U.S.A	FAUSKE & ASSOCIATES, LLC	Dastidar@Fauske.com	✓	✓