

# Schlussbericht

## Kalibrier-Ringversuch

### CaRo 13

#### **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](mailto:office@kuhner.com)  
Internet [www.kuhner.com](http://www.kuhner.com)

Der Inhalt dieses Berichtes darf nur in vollständiger Form  
veröffentlicht oder weitergegeben werden

CaRo 13 .....	1
1. Zusammenfassung.....	2
2. Explosionskenngrößen Pmax, Kmax.....	5
3. Mindestzündenergie MZE .....	7
4. Probleme mit chemischen Zündern .....	9
5. Teilnehmerverzeichnis .....	11

## 1. 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 **59** 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 13 – Referenzwerte für die Explosionskenngrössen P<sub>max</sub> und K<sub>max</sub>

<b>P<sub>max</sub></b> (bar)	<b>8.2 ± 10%</b> (7.4 ... 9.0)
<b>K<sub>max</sub></b> (bar·m/s)	<b>253 ± 10%</b> (228 ... 278)

### CaRo 13 – Referenzwerte für die Mindestzündenergie MZE

<b>Es / 3</b>	<b>Es</b>	<b>Es · 3</b>
<b>0.5 mJ</b>	<b>1.5 mJ</b>	<b>4.5 mJ</b>



Birsfelden, Februar 2014

Adolf Kühner AG  
Christoph Cesana

## 1.1 Teilnehmer

Weitere Angaben über die Teilnehmer sind im letzten Abschnitt aufgelistet.

	Pmax, Kmax (55)		MZE (57)	
	20-l	1 m <sup>3</sup>	MIKE	Andere
Australien	2		1	
Belgien	2		2	
Deutschland	13	3	18	1
England	3		1	2
Frankreich	3		2	
Indien			1	
Italien	3		2	
Japan	1		4	
Kanada	1		1	
Niederlande	1		1	
Norwegen	1		1	
Österreich	3		2	
Polen	2	1		2
Schweiz	3		5	
Slowenien	1			
Südafrika	1			
Tschechien	1		1	
U.S.A	11		9	1
Ungarn				1
<b>insgesamt:</b>	<b>52</b>	<b>4</b>	<b>51</b>	<b>7</b>

Durch die weltweite Beteiligung und die grosse Anzahl der Prüfapparaturen hat der Kalibrier-Ringversuch CaRo 13 eine internationale Anerkennung gefunden.

## 1.2 Prüfstaub

Um eine korrekte Kalibrierung zu gewährleisten, wurde der CaRo 13-Prüfstaub gemahlen, homogenisiert und dicht verpackt. Das Produkt musste somit im „Anlieferungszustand“ untersucht werden.

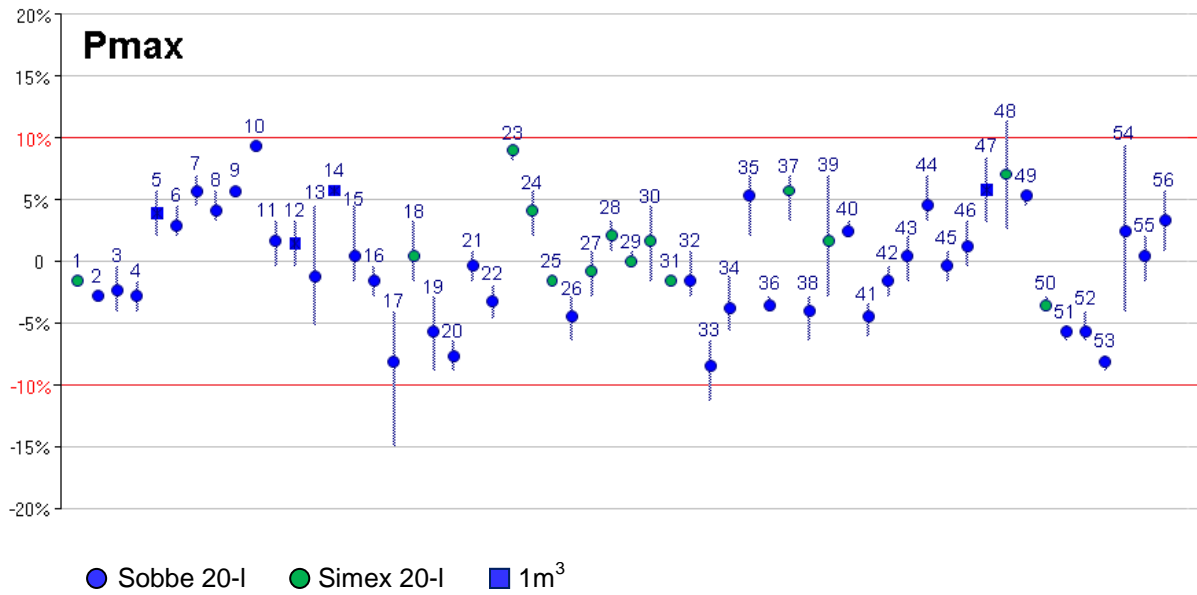
**CaRo 13 = Niacin USP spezial (Nicotinsäure)**

### Partikelgrösse

	d 10	d 50 = Median	d 90
Probe 1	4 µm	<b>18 µm</b>	66 µm
Probe 2	5 µm	<b>19 µm</b>	70 µm
Probe 3	4 µm	<b>19 µm</b>	68 µm
Probe 4	4 µm	<b>18 µm</b>	66 µm
Probe 5	5 µm	<b>18 µm</b>	69 µm
Probe 6	4 µm	<b>18 µm</b>	67 µm
Probe 7	4 µm	<b>18 µm</b>	64 µm
Probe 8	5 µm	<b>18 µm</b>	67 µm
Probe 9	5 µm	<b>19 µm</b>	74 µm
Probe 10	4 µm	<b>18 µm</b>	65 µm
Probe 11	4 µm	<b>18 µm</b>	70 µm
Probe 12	4 µm	<b>19 µm</b>	65 µm

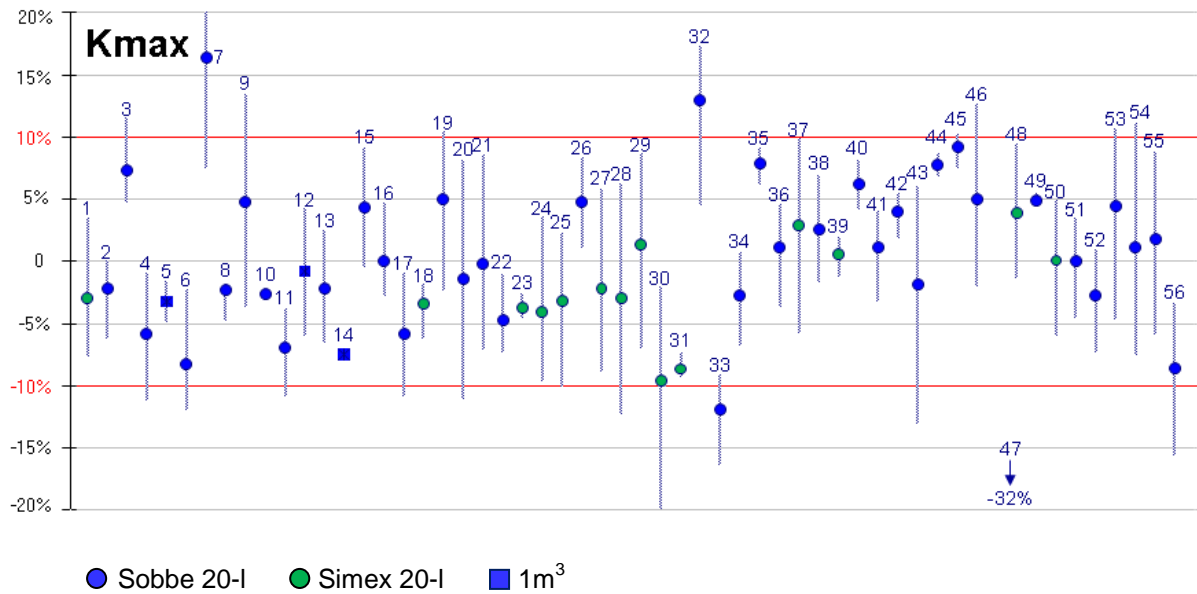
## 2. Explosionskenngrößen Pmax, Kmax

**Pmax = 8.2 bar ± 10%** (7.4 ... 9.0) bei 502 g/m3



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

**Kmax = 253 bar·m/s ± 10%** (228 ... 278) bei 622 g/m3



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

### **2.1 Prüfverfahren:**

Die Bestimmungsmethoden für die entsprechenden Untersuchungen sind in den „Anweisungen CaRo 13“ definiert.

### **2.2 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.

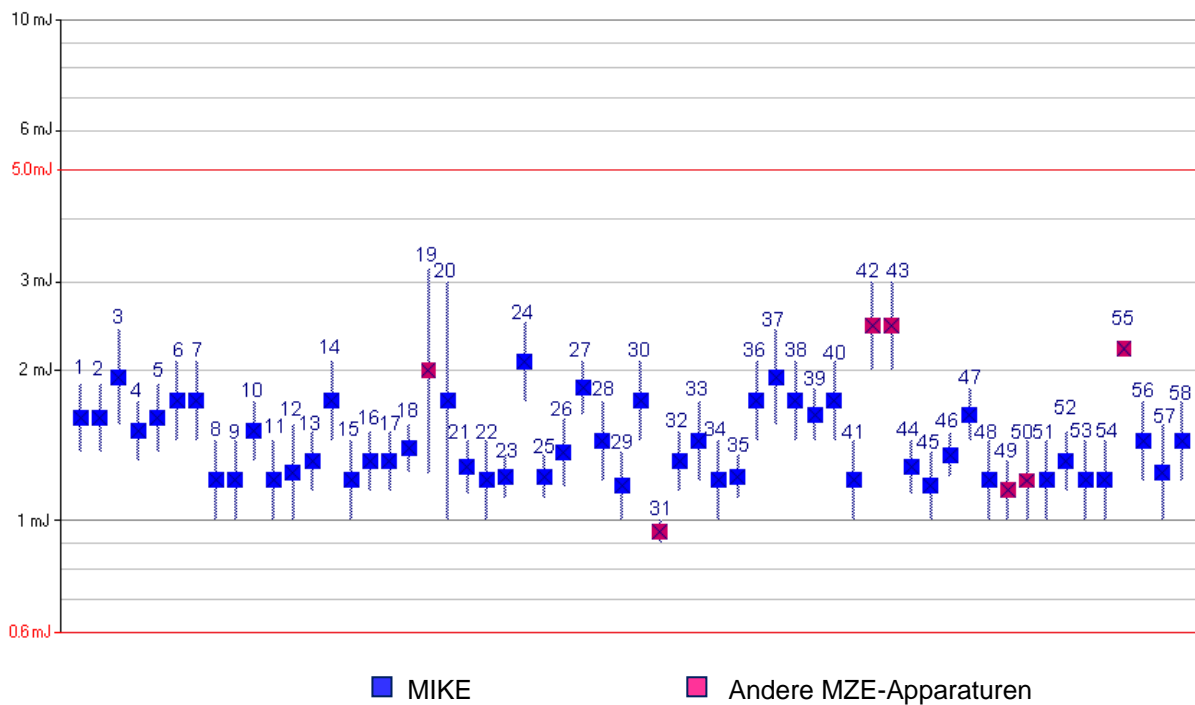
### **2.3 Streuung von $P_{max}$ und $K_{max}$ :**

Jedes der Maxima darf nicht mehr als **10%** von  $P_{max}$  bzw.  $K_{max}$  abweichen.  
Andernfalls musste diese Serie wiederholt werden !

### **2.4 Berechnung der Referenzwerte:**

Zuerst wurde der Mittelwert aus allen Prüfergebnissen (54) 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.

### 3. Mindestzündenergie MZE



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

#### 3.1 Prüfverfahren:

Die Bestimmungsmethoden für die entsprechenden Untersuchungen sind in den „Anweisungen CaRo 13“ definiert.

### 3.2 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

### 3.3 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 13 ist gegeben, wenn der statistische Energiewert der einzelnen Apparatur sich um weniger als den Faktor 3 vom Mittelwert (Es) aus allen Apparaturen unterscheidet:

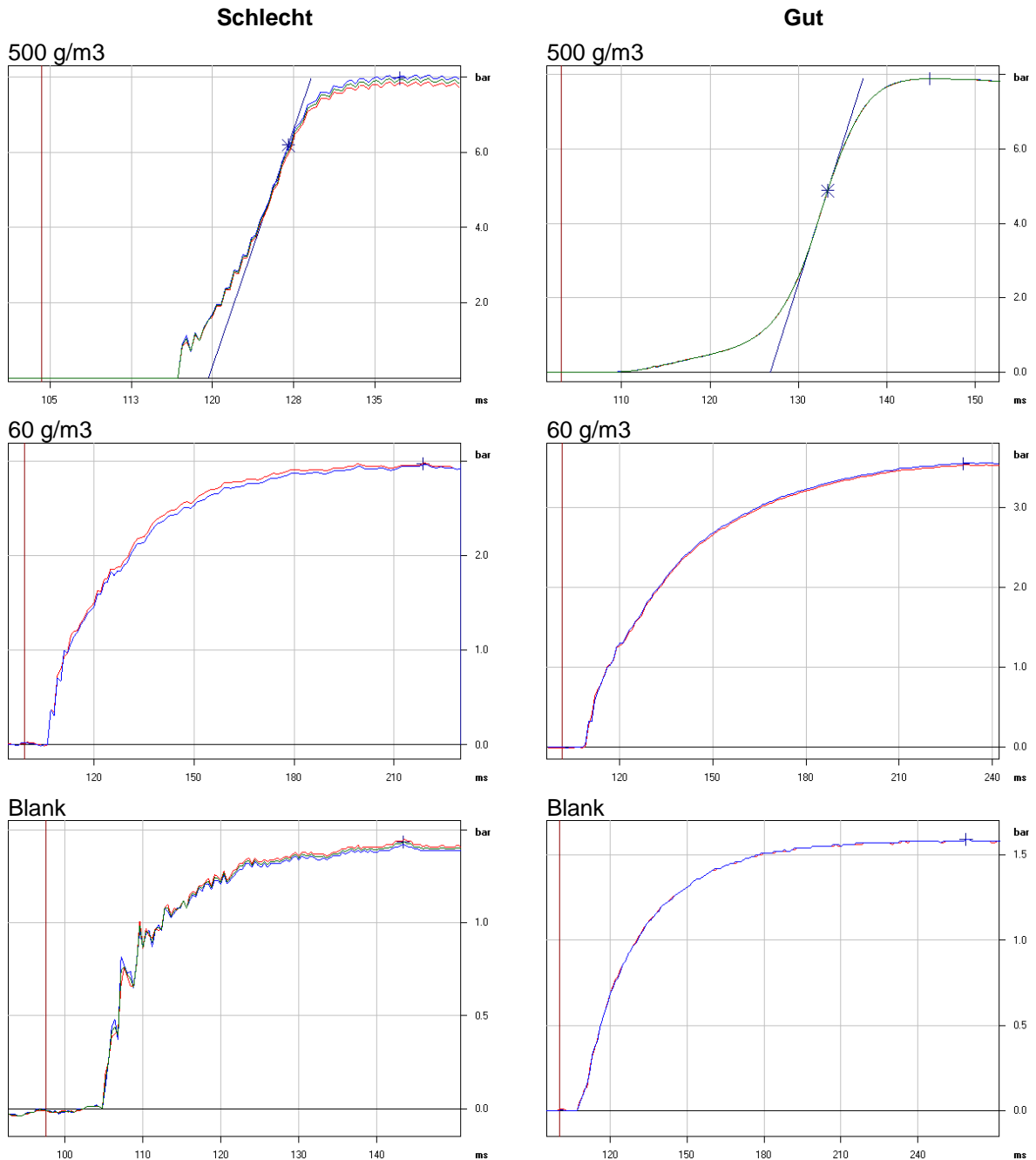
Es / 3	Es	Es • 3
0.5 mJ	1.5 mJ	4.5 mJ



## 4. Probleme mit chemischen Zündern

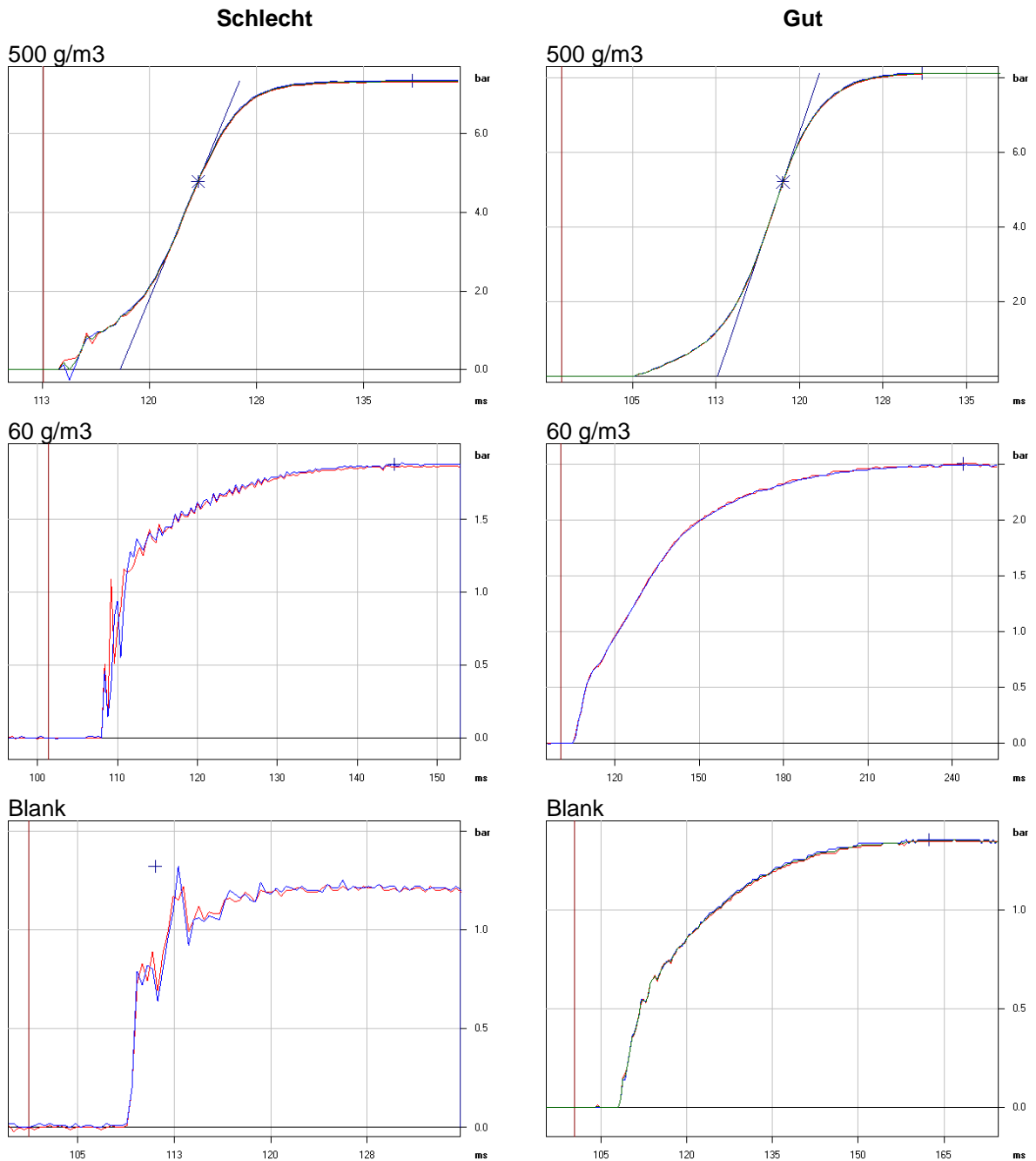
### 4.1 Simex-Zünder

Von Simex wurden fehlerhafte Zünder mit Druckschwingungen ausgeliefert. Diese erhöhen die Turbulenz und somit den Kmax-Wert. Die automatische Auswertung wird durch die überlagerte Schwingung erschwert oder gar verunmöglicht und die Tangente muss manuell angelegt werden. Das Verhalten der Zünder variiert je nach Produktionslos stark. Zünder die Schwingungen zeigen führen zu falschen Ergebnissen. Kontaktieren Sie in diesem Fall den Hersteller der Zünder.



### 4.2 Sobbe-Zünder

Von Sobbe wurden fehlerhafte Zünder mit Druckschwingungen ausgeliefert. Diese erhöhen die Turbulenz und somit den Kmax-Wert. Die automatische Auswertung wird durch die überlagerte Schwingung erschwert oder gar verunmöglicht und die Tangente muss manuell angelegt werden. Das Verhalten der Zünder variiert je nach Produktionslos stark. Zünder die Schwingungen zeigen und/oder deren Gehäuse nach dem Versuch zerbrochen ist, führen zu falschen Ergebnissen. Kontaktieren Sie in diesem Fall den Hersteller der Zünder.



## 5. Teilnehmerverzeichnis

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Australien	SIMTARS	fiona.clarkson@simtars.com.au	✓	✓
Australien	Workcover Londonderry Occ. Safety	david.pearson@workcover.nsw.gov.au	✓	
Belgien	ADINEX N.V.	frederik.norman@adinex.be	✓	✓
Deutschland	AQura GmbH	klaus.budde@aqura.de		✓
Deutschland	BAM	mike.wappler@bam.de	✓	✓
Deutschland	BASF SE	johannes.a.fischer@basf.com	✓	✓
Deutschland	Bayer Technology	heinz-peter.keldenich@bayer.com	✓	✓
Deutschland	BGN	h.wolf.bgn@t-online.de	✓	✓
Deutschland	Boehringer Ingelheim Pharma	juergen.leininger@ing.boehringer- ingelheim.com	✓	✓
Deutschland	consilab	stephan.dreisch@consilab.de	✓	✓
Deutschland	DEKRA EXAM GmbH	matthias-reinecke@dekra.com	✓	✓
Deutschland	DGUV - IFA St. Augustin	sascha.hohmann@dguv.de	✓	
Deutschland	Henkel AG & Co.KG&A	michaela.berchter@henkel.com	✓	✓
Deutschland	Hochschule Mannheim	w.schmitt@hs-mannheim.de	✓	✓
Deutschland	IBExU GmbH	f.flemming@ibexu.de	✓	✓
Deutschland	INBUREX Consulting GmbH	martin.gosewinkel@inburex.com		✓
Deutschland	Sanofi-Aventis Deutschland GmbH	oe-labconsumables@sanofi-aventis.com		✓
Deutschland	Siemens AG	michael.nau@siemens.com	✓	✓
Deutschland	Wacker Chemie AG	alfred.augsberger@wacker.com	✓	✓
England	BRE Global	amendtl@bre.co.uk	✓	✓
England	Chilworth Technology Ltd	pbremble@chilworth.co.uk	✓	✓
Frankreich	INERIS	agnes.janes@ineris.fr	✓	✓
Frankreich	Rhodia Recherches & Technologies	noel.michel@solvay.com	✓	✓
Indien	Intertek India Private Ltd.	ganeshkumar.janardhan@intertek.com		✓

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Italien	INNOVHUB Divisione Stazione	mazzei@ssc.it	✓	✓
Italien	REDOX snc	info@labredox.com	✓	✓
Japan	Sumitomo Chemical Co., LTD	nishimarui@sc.sumitomo-chem.co.jp	✓	✓
Japan	TIIS - Technology Institution	matsuda@anky.or.jp		✓
Kanada	DalTech, Dalhouse University	paul.amyotte@dal.ca	✓	✓
Niederlande	Akzo Nobel	albert.colomer@akzonobel.com	✓	✓
Norwegen	GexCon AS	jth@gexcon.com	✓	✓
Österreich	AUVA Abt. Unfallverhütung	nagy@auva.at	✓	✓
Österreich	FireX Greßlehner GmbH	dietmar.gresslehner@firex.at	✓	
Österreich	Montanuniversität Leoben	thomas.ehgartner@unileoben.ac.at	✓	✓
Polen	Central Mining Institute	zdydych@gig.katowice.pl	✓	✓
Polen	CNBOP-PIB	mgrabarczyk@cnbop.pl	✓	✓
Schweiz	DSM Nutritional Products AG	romeo.isner@dsm.com		✓
Schweiz	F.HOFFMANN-LA ROCHE AG	klaus.schwenzfeuer@roche.com		✓
Schweiz	Firmenich SA	nicolas.dubois@fimenich.com	✓	
Schweiz	SWISSI Process Safety GmbH	adrien.bisel@swissi.ch	✓	✓
Slowenien	Sanolabor d.d	darko.kogoj@sanolabor.si	✓	
Südafrika	CSIR Kloppersbos	lmthombe@csir.co.za	✓	
Tschechien	V V U U, a.s	mokosl@vuu.cz	✓	✓
U.S.A	Chilworth Technology Inc.	dchurchwell@chilworthglobal.com	✓	
U.S.A	CYTEC Industries Inc.	mark.ryan@cytc.com	✓	✓
U.S.A	EMSL Analytical, Inc.	emirica@emsl.com	✓	✓
U.S.A	Exponent, Inc.	tmyers@exponent.com	✓	

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
U.S.A	FAUSKE & ASSOCIATES, LLC	dastidar@fauske.com	✓	✓
U.S.A	Fike Corporation FPS	sheri.brown@fike.com		✓
U.S.A	Firmenich Inc.	peter.de.rege@firmenich.com	✓	✓
U.S.A	ioMosaic Corporation	gotdon.j.iokinetic@iomosaic.com	✓	✓
U.S.A	Kidde-Fenwal Inc.	kemi.sorinmade@kidde-fenweal.com	✓	
U.S.A	Merck Sharp & Dohme Corp.	michael_toth@merck.com	✓	✓
U.S.A	The Dow Chemical Company	cv mashuga@dow.com		✓
Ungarn	Chemical Works of Gedeon Richter	bodnarr@richter.hu		✓