

Schlussbericht

Kalibrier-Ringversuch

CaRo 11

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

CaRo 11	1
1. Zusammenfassung	2
2. Explosionskenngrössen P_{max} , K_{max}	4
3. Mindestzündenergie MZE	6
4. Vergleich Sobbe- und Simex-Zünder	8
5. Teilnehmerverzeichnis	12

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 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 **57** 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 11 – Referenzwerte für die Explosionskenngrössen P_{max} und K_{max}

P_{max} (bar)	8.1 ± 10% (7.3 ... 9.0)
K_{max} (bar·m/s)	243 ± 10% (219 ... 268)

CaRo 11 – Referenzwerte für die Mindestzündenergie MZE

Es / 3	Es	Es · 3
0.5 mJ	1.5 mJ	4.5 mJ



Birsfelden, Januar 2012

Adolf Kühner AG
Christoph Cesana

1.1 Teilnehmer

Weitere Angaben über die Teilnehmer sind im letzten Abschnitt aufgelistet.

	Pmax, Kmax (69)		MZE (53)	
	20-l	1 m ³	MIKE	Andere
Belgien	2		2	
Deutschland	10	3	15	1
England	5		2	2
Frankreich	5		4	
Indien	1			
Italien	2		2	
Japan	1		2	
Kanada	1		1	
Österreich	4		1	
Polen	2			1
Schweiz	7		3	
Tschechoslowakei	1			
U.S.A	25		16	
Ungarn			1	
insgesamt:	66	3	49	4

Durch die weltweite Beteiligung und die grosse Anzahl der Prüfapparaturen hat der Kalibrier-Ringversuch CaRo 11 eine internationale Anerkennung gefunden.

1.2 Prüfstaub

Um eine korrekte Kalibrierung zu gewährleisten, wurde der CaRo 11-Prüfstaub gemahlen, homogenisiert und dicht verpackt. Das Produkt musste somit im „Anlieferungszustand“ untersucht werden.

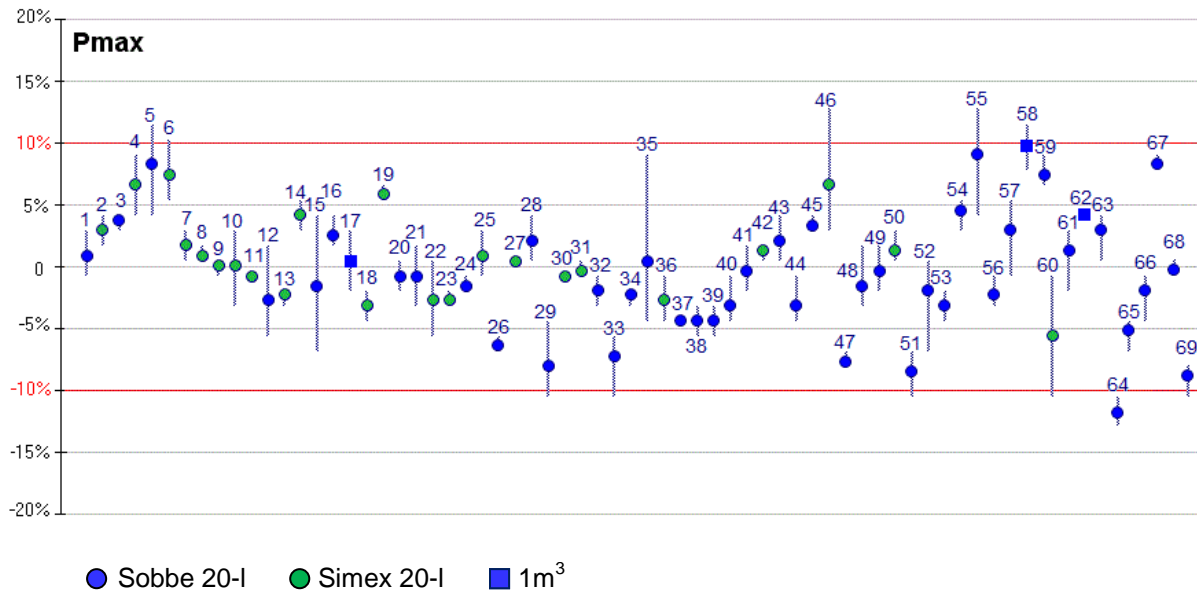
CaRo 11 = Niacin USP spezial (Nicotinsäure)

Partikelgrösse

	d 10	d 50 = Median	d 90
Probe 1	4 µm	19 µm	80 µm
Probe 2	4 µm	19 µm	83 µm
Probe 3	4 µm	19 µm	82 µm
Probe 4	4 µm	19 µm	80 µm

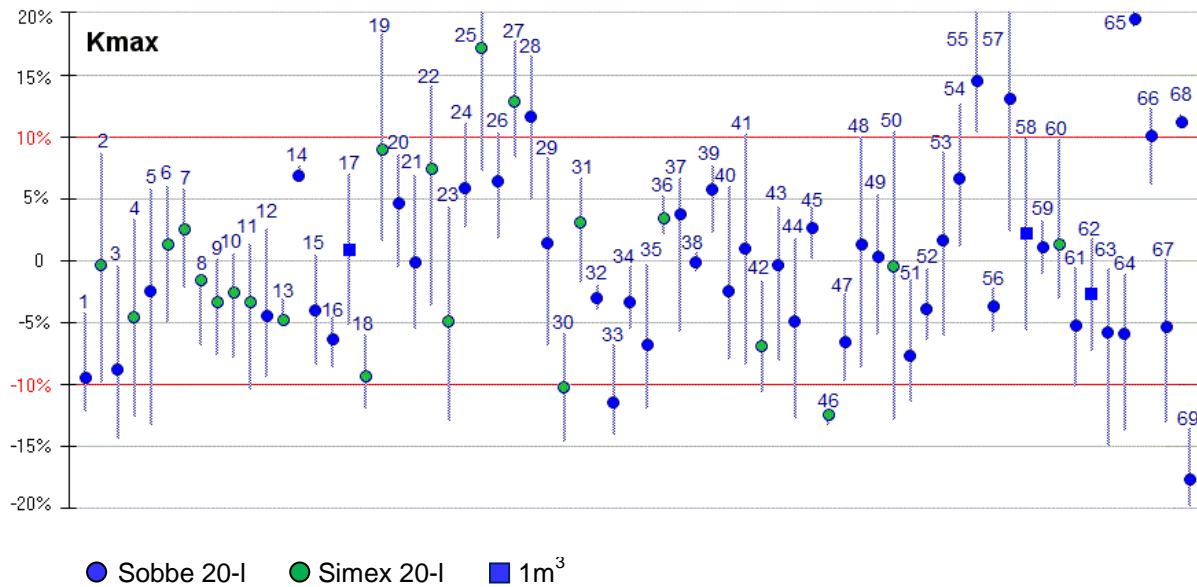
2. Explosionskenngrößen Pmax, Kmax

Pmax = 8.1 bar ± 10% (7.3 ... 9.0) bei 505 g/m3



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

Kmax = 243 bar·m/s ± 10% (219 ... 268) bei 623 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 11“ 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.

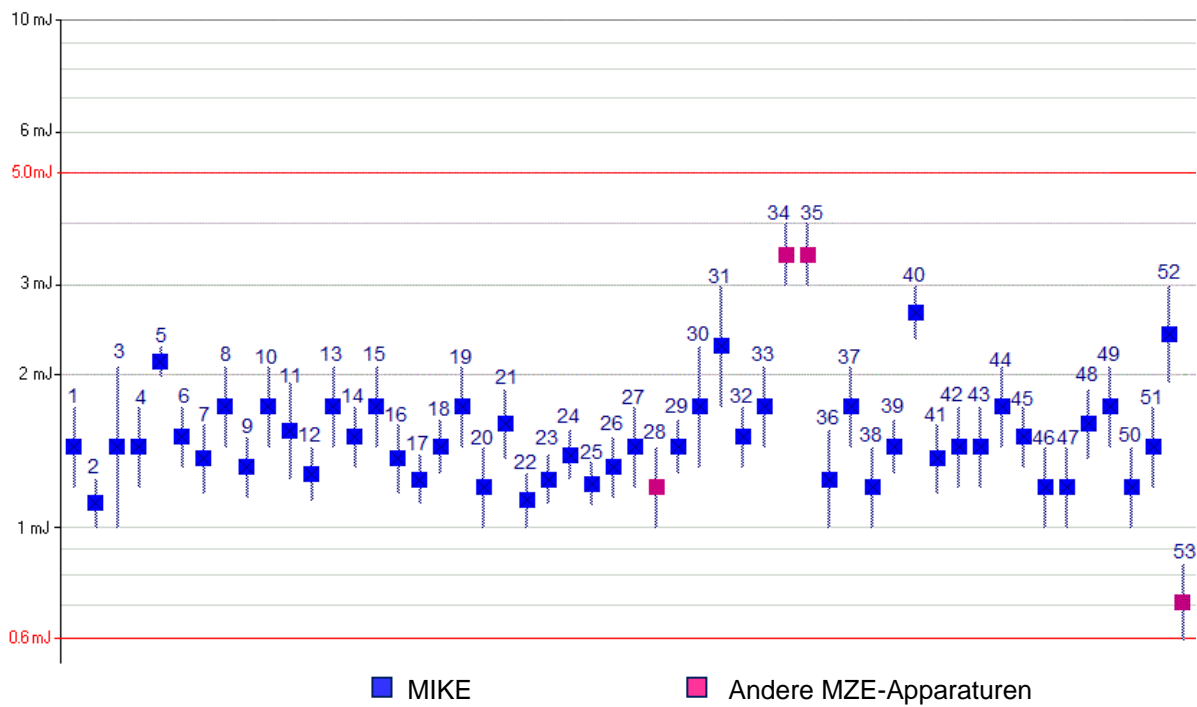
2.3 Streuung von P_{max} und K_{max} :

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 (69) 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 11“ 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:

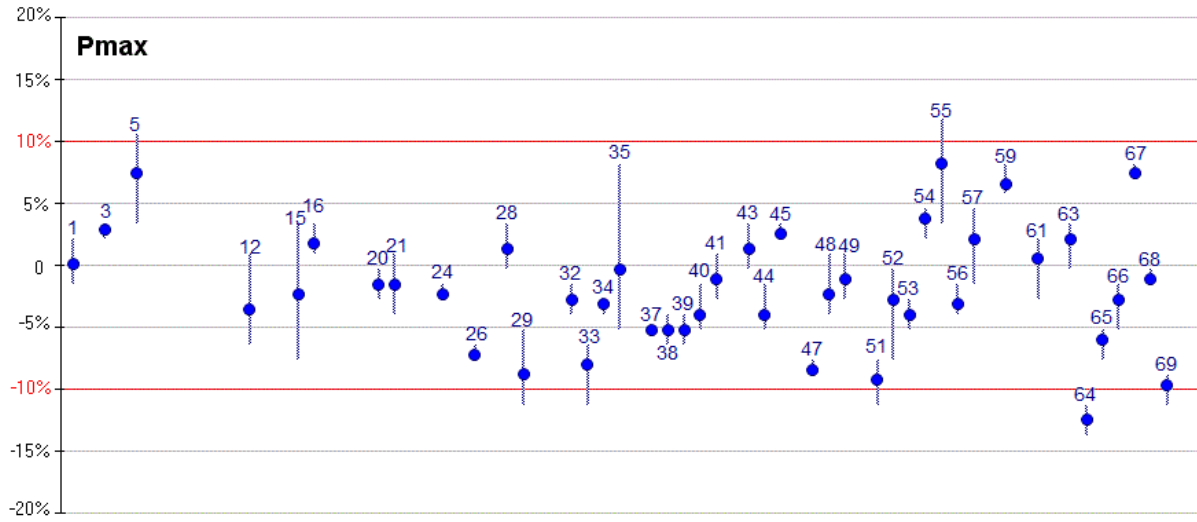
Konformität im CaRo 11 ist gegeben, wenn der statistische Energiewert der einzelnen Apparatur sich um weniger als den Faktor 3 vom Mittelwert (Es) aus allen Apparaturen unterscheidet:

$E_s / 3$	E_s	$E_s \cdot 3$
0.5 mJ	1.5 mJ	4.5 mJ

4. Vergleich Sobbe- und Simex-Zünder

Die Pmax-Werte der beiden Zünderarten stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

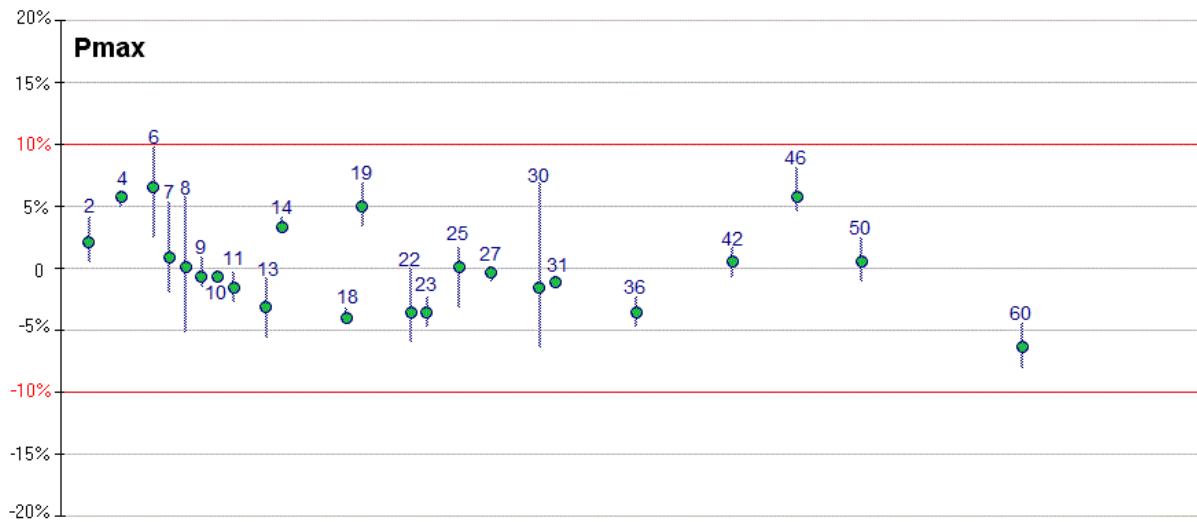
Sobbe - Pmax = 8.2 bar ± 10% (7.4 ... 9.1) bei 449 g/m³



● Sobbe 20-I

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

Simex - Pmax = 8.1 bar ± 10% (7.3 ... 8.9) bei 535 g/m³

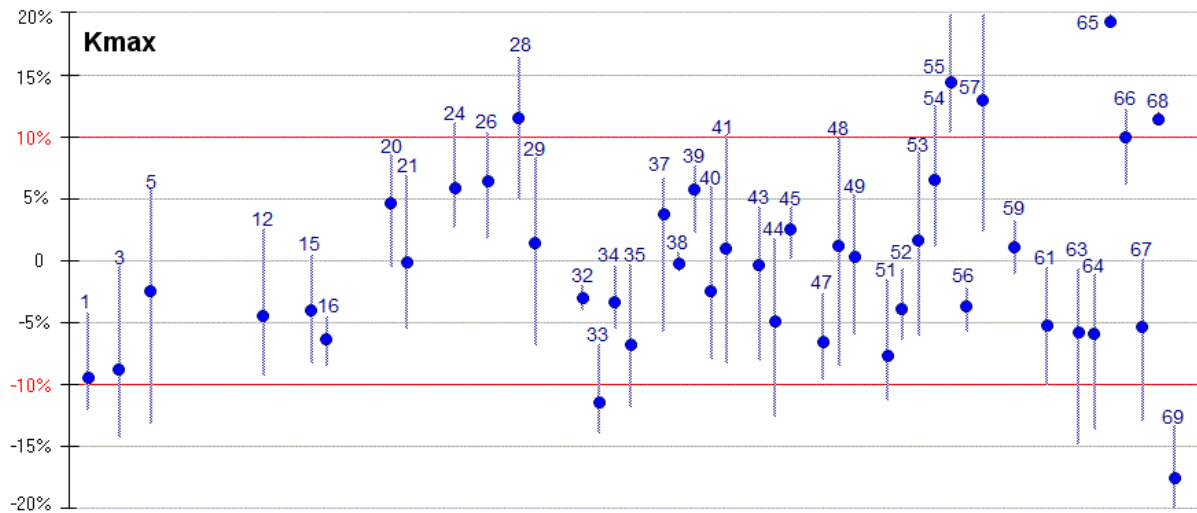


● Simex 20-I

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

Die Kmax-Werte der beiden Zünderarten stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

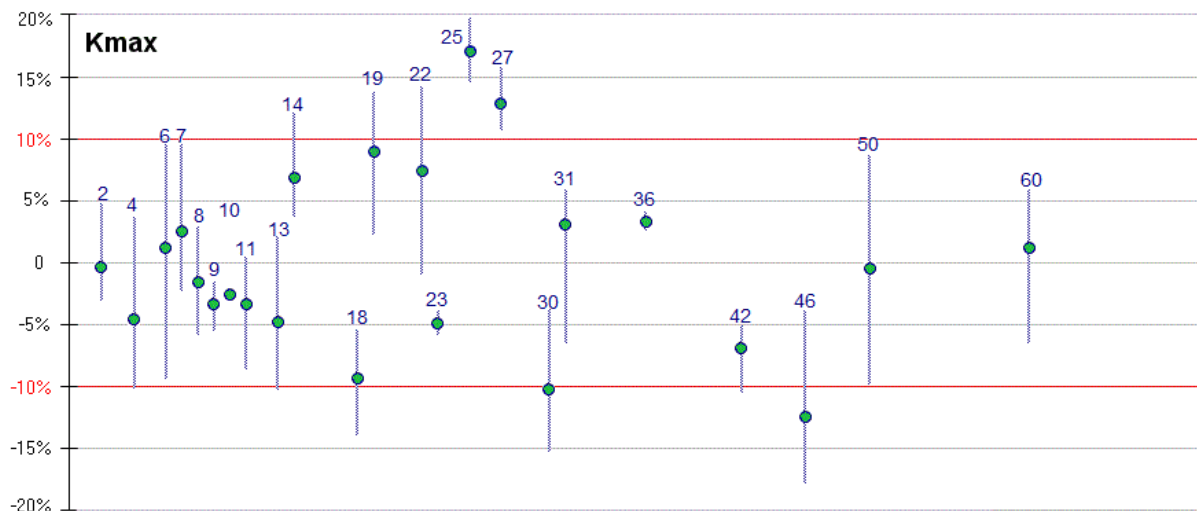
Sobbe - Kmax = 244 bar·m/s ± 10% (219 ... 268) bei 549 g/m3



● Sobbe 20-I

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

Simex - Kmax = 243 bar·m/s ± 10% (219 ... 268) bei 657 g/m3

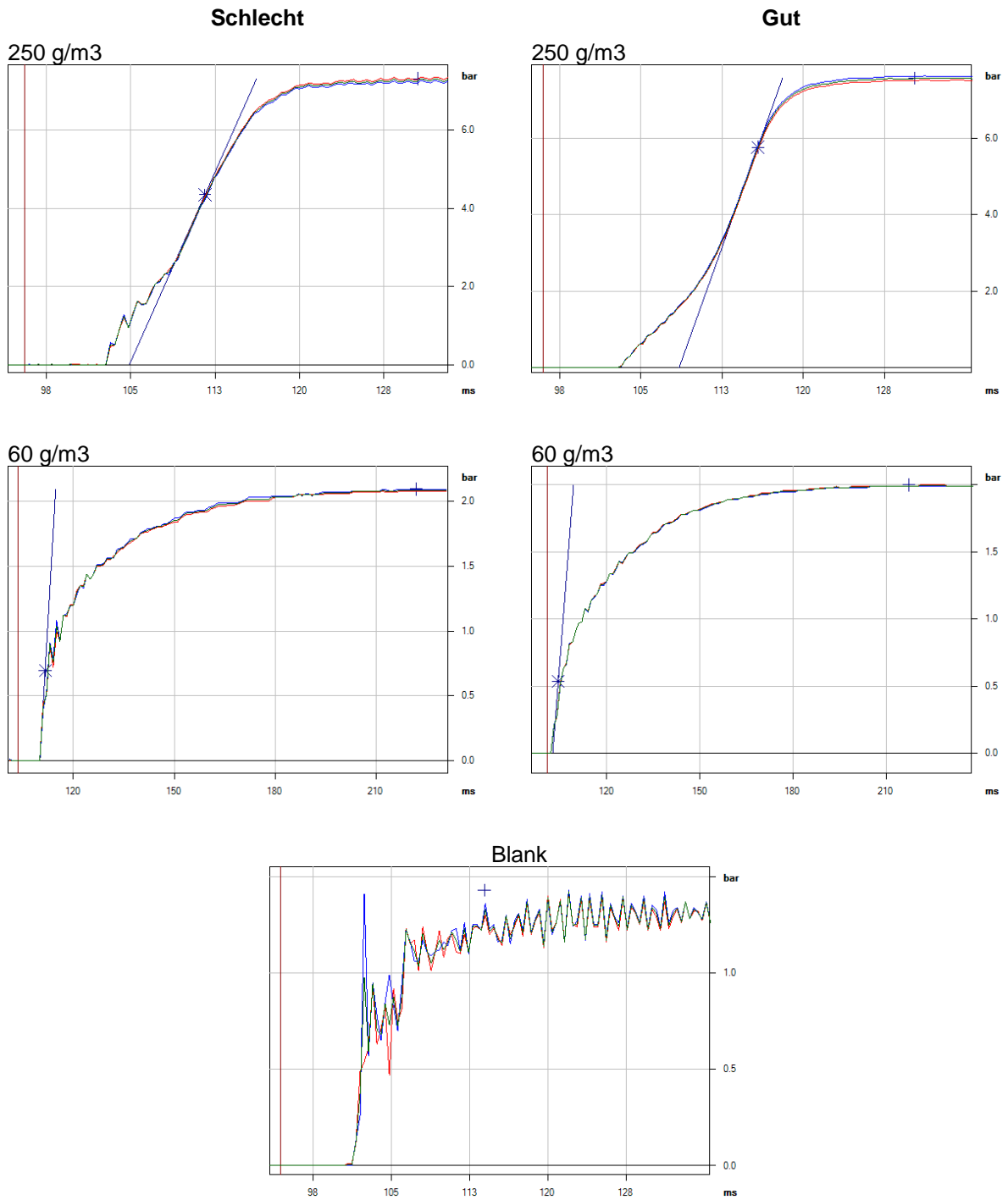


● Simex 20-I

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

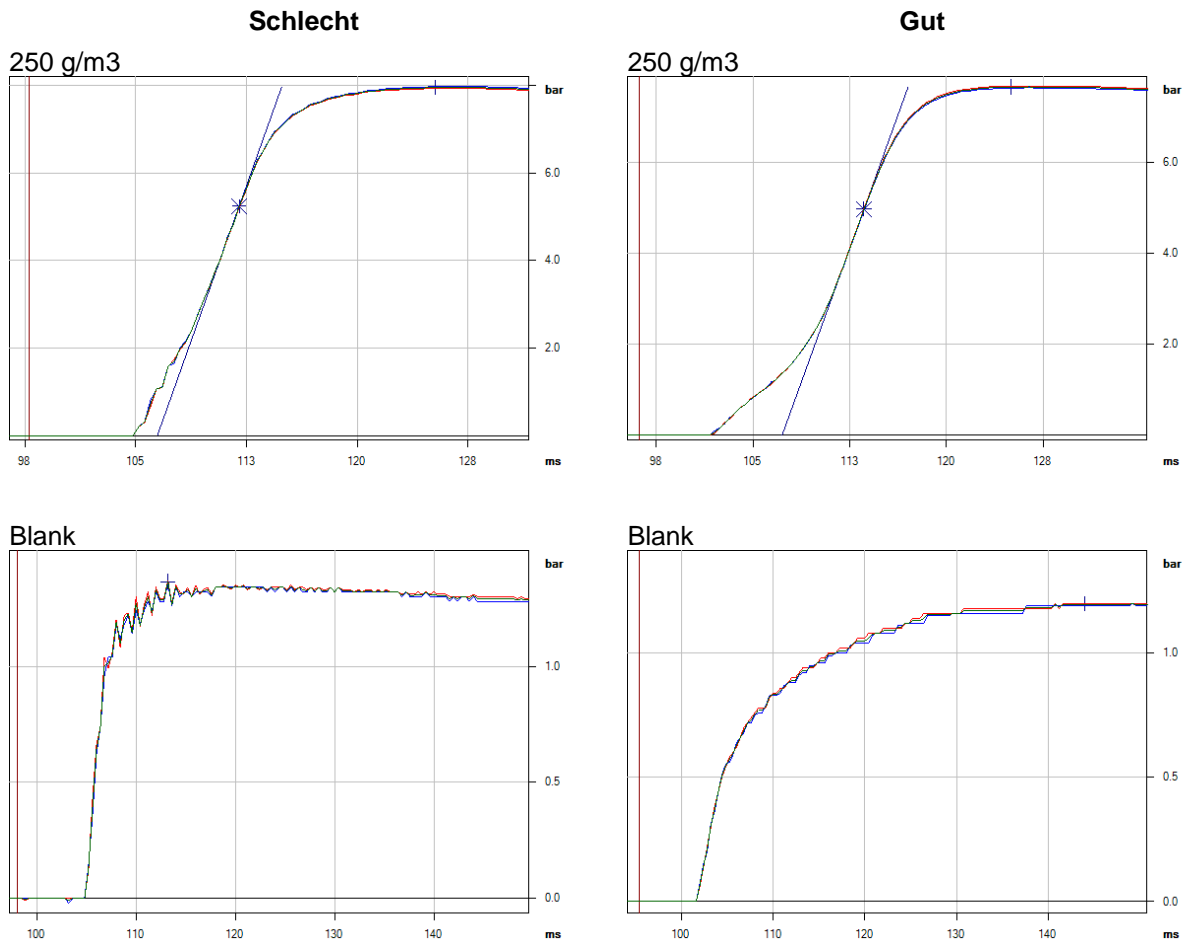
4.2 Probleme bei Simex-Zünder

Abhängig vom Produktionslos der Zünder wurde ein stark unterschiedliches Brennverhalten festgestellt. Druckschwingungen 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.



4.2 Probleme bei Sobbe-Zünder

Wie schon im Jahr 2001 wurden von Sobbe vereinzelt 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.



5. Teilnehmerverzeichnis

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Belgien	ADINEX N.V.	filip.verplaetsen@adinex.be	✓	✓
Belgien	Janssen Pharmaceutica N.V	cfannes@its.jnj.com	✓	✓
Deutschland	AQura GmbH	klaus.budde@aqura.de	✓	✓
Deutschland	BASF SE	johannes.a.fischer@basf.com	✓	✓
Deutschland	Bayer Technology	joerg.laue@bayer.com	✓	✓
Deutschland	BGN	h.wolf.bgn@t-online.de	✓	✓
Deutschland	Boehringer Ingelheim Pharma	juergen.leininger@ing.boehringer- ingelheim.com	✓	✓
Deutschland	Henkel AG & Co.KG&A	michaela.berchter@henkel.com	✓	✓
Deutschland	IBExU GmbH	f.flemming@ibexu.de	✓	✓
Deutschland	IFA Institut für Arbeitsschutz	hans-joerg.taske@dguv.de	✓	✓
Deutschland	INBUREX Consulting GmbH	martin.gosewinkel@inburex.com	✓	✓
Deutschland	MERCK KG&A	thomas.keil@merckgroup.com		✓
Deutschland	NYCOMED GmbH	ralf.weingart@nycomed.com		✓
Deutschland	Sanofi-Aventis Deutschland GmbH	dirk.hoerstermann@sanofi.com		✓
Deutschland	Siemens AG	jelinkova.lucie@siemens.com	✓	✓
Deutschland	Wacker Chemie AG	alfred.augsberger@wacker.com	✓	✓
England	BRE Building Research	amendtl@bre.co.uk	✓	✓
England	Chilworth Technology Ltd	pbremble@chilworthglobal.com	✓	✓
England	Syngenta Ltd.	michael.bailey@syngenta.com	✓	✓
Frankreich	Arkema France	damien.drutel@arkemagroup.com	✓	✓
Frankreich	LRGP-CNRS-ENSIC	laurent.perrin@ensic.inpl-nancy.fr	✓	✓
Frankreich	INERIS	agnes.janes@ineris.fr	✓	✓
Frankreich	Rhodia Recherches & Technologies	sebastien.righini@eu.rhodia.com	✓	✓
Indien	Biogentek BG (I) Pvt. Ltd.	meenakshi@biogentek.com	✓	

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Italien	REDOX snc	nebu.mari@yahoo.it	✓	✓
Italien	Stazione Sperimentale	mazzei@ssc.it	✓	✓
Japan	Sumitomo Chemical Co., LTD	tanakan@sc.sumitomo-chem.co.jp	✓	✓
Japan	TIIS - Technology Institution	matsuda@ankyoo.or.jp		✓
Kanada	DalTech, Dalhouse University	paul.amyotte@dal.ca	✓	✓
Österreich	AUVA Abt. Unfallverhütung	silvia.springer@auva.at	✓	✓
Österreich	FireX Greßlehner GmbH	dietmar.gresslehner@firex.at	✓	
Österreich	Montanuniversität Leoben	harald.raupenstrauch@unileoben.ac.at	✓	
Polen	Central Mining Institute	zdydych@gig.katowice.pl	✓	✓
Polen	DANLAB Danuta Katrynska	kkatrynski@danlab.pl	✓	
Schweiz	DSM Nutritional Products AG	romeo.isner@dsm.com		✓
Schweiz	Firmenich SA	federico.de.mestral@firmenich.com	✓	
Schweiz	Lonza SA Visp	yvo.doenni@lonza.com	✓	
Schweiz	SWISSI Process Safety GmbH	adrien.bisel@swissi.ch	✓	✓
Tschechoslowakei	V V U U, a.s	mokosl@vvuu.cz	✓	
U.S.A	Ashland Inc.	jforman@ashland.com	✓	✓
U.S.A	BASF Corporation	chunyang.wei@basf.com	✓	✓
U.S.A	Cedar Mountain Supply	sheri@cedarmountainssupply.com	✓	
U.S.A	Chilworth Technology Inc.	kgeorges@chilworthglobal.com	✓	
U.S.A	CYTEC Industries Inc.	mark.ryan@cytc.com	✓	✓
U.S.A	Dupont Chambers Works Site	jesse.s.jones@usa.dupont.com		✓
U.S.A	EMSL Analytical, Inc.	akaminski@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	Firmenich Inc.	peter.de.rege@firmenich.com	✓	✓
U.S.A	FM Approvals LLC	richard.jambor@fmapprovals.com	✓	
U.S.A	International Specialty Products	tolechnowicz@ispcorp.com	✓	
U.S.A	Intertek	philip.robinson@intertek.com		✓
U.S.A	ioMosaic U.S.A	murphy.m.nh@iomosaic.com	✓	✓
U.S.A	Kidde-Fenwal Inc.	kemi.sorinmade@kidd-fenweal.com	✓	
U.S.A	Merck & Co. Inc.	michael_toth@merck.com	✓	✓
U.S.A	The Dow Chemical Company	cv mashuga@dow.com		✓
Ungarn	Chemical Works of Gedeon Richter	bodnarr@richter.hu		✓