

Schlussbericht

Kalibrier-Ringversuch

CaRo 15

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 15	1
1. Zusammenfassung.....	2
2. Explosionskenngrößen Pmax, Kmax.....	5
3. Mindestzündenergie MZE	7
4. Probleme mit chemischen Zündern	9
5. Teilnehmerverzeichnis	10

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 **62** 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 15 – Referenzwerte für die Explosionskenngrössen P_{max} und K_{max}

P_{max} (bar)	8.2 ± 10% (7.3 ... 9.0)
K_{max} (bar·m/s)	245 ± 10% (220 ... 269)

CaRo 15 – Referenzwerte für die Mindestzündenergie MZE

Es / 3	Es	Es · 3
0.6 mJ	1.7 mJ	5.1 mJ



Birsfelden, Januar 2016

Adolf Kühner AG
Christoph Cesana

1.1 Teilnehmer

Weitere Angaben über die Teilnehmer sind im letzten Abschnitt aufgelistet.

	Pmax, Kmax (75)		MZE (56)	
	20-l	1 m ³	MIKE	Andere
Australien	1		1	
Belgien	4		2	
Bosnien und Herzegowina	1			
Brasilien	1			
China	1		1	
Deutschland	18	3	14	
England	3		3	
Frankreich	5		3	
Indien			2	
Italien	2		2	
Japan	1		3	
Norwegen	1		1	
Österreich	3		2	
Polen	1			
Schweiz	4		5	
Spanien	2		1	
Südafrika	1			
Taiwan	1		1	
Tschechien	1		1	
U.S.A	20		12	2
Ungarn	1			
Total:	72	3	54	2

Durch die weltweite Beteiligung und die grosse Anzahl der Prüfapparaturen hat der Kalibrier-Ringversuch CaRo 15 eine internationale Anerkennung gefunden.

1.2 Prüfstaub

Um eine korrekte Kalibrierung zu gewährleisten, wurde der CaRo 15-Prüfstaub gemahlen, homogenisiert und dicht verpackt. Das Produkt musste somit im „Anlieferungszustand“ untersucht werden.

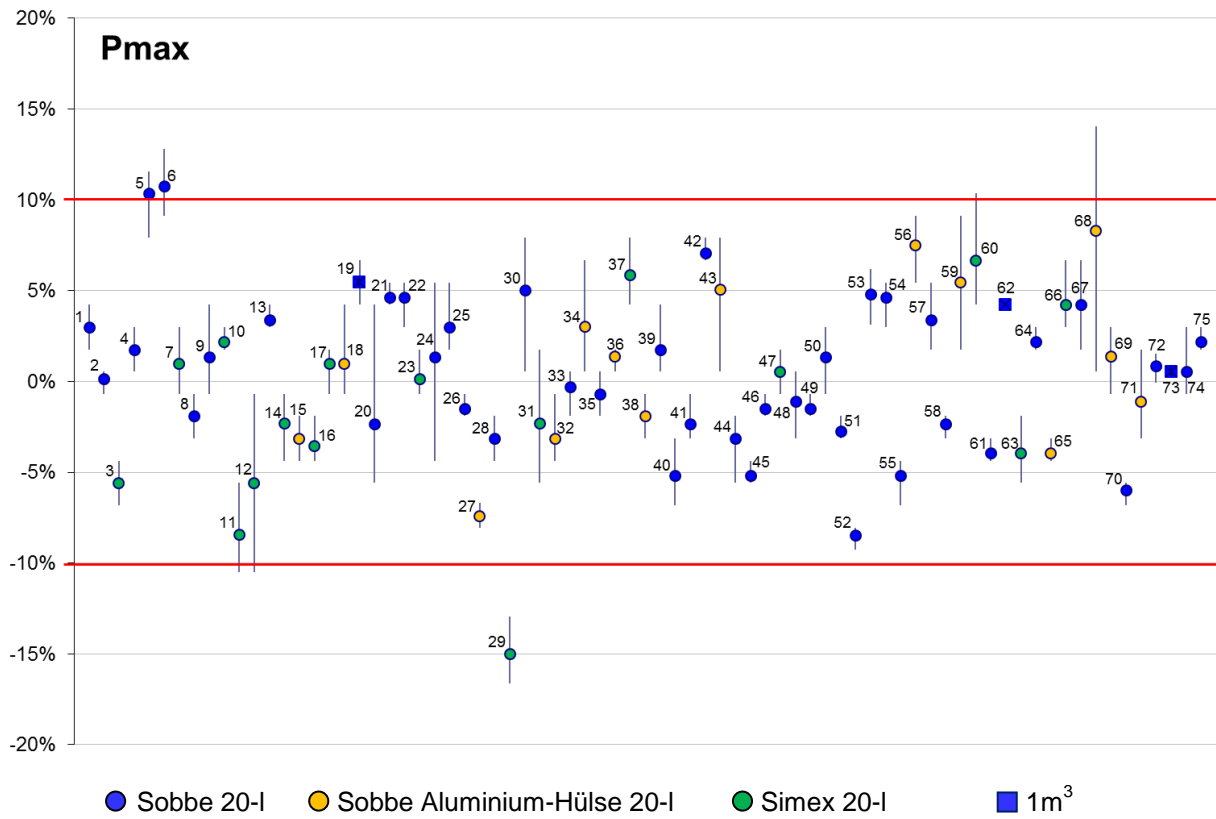
CaRo 15 = Niacin USP spezial (Nicotinsäure)

Partikelgrösse

	d 10 [μm]	d 50 = median [μm]	d 90 [μm]
Probe 1	4.3	18.7	52.1
Probe 2	4.5	19.2	52.4
Probe 3	4.5	19.0	51.7
Probe 4	4.9	20.6	62.4

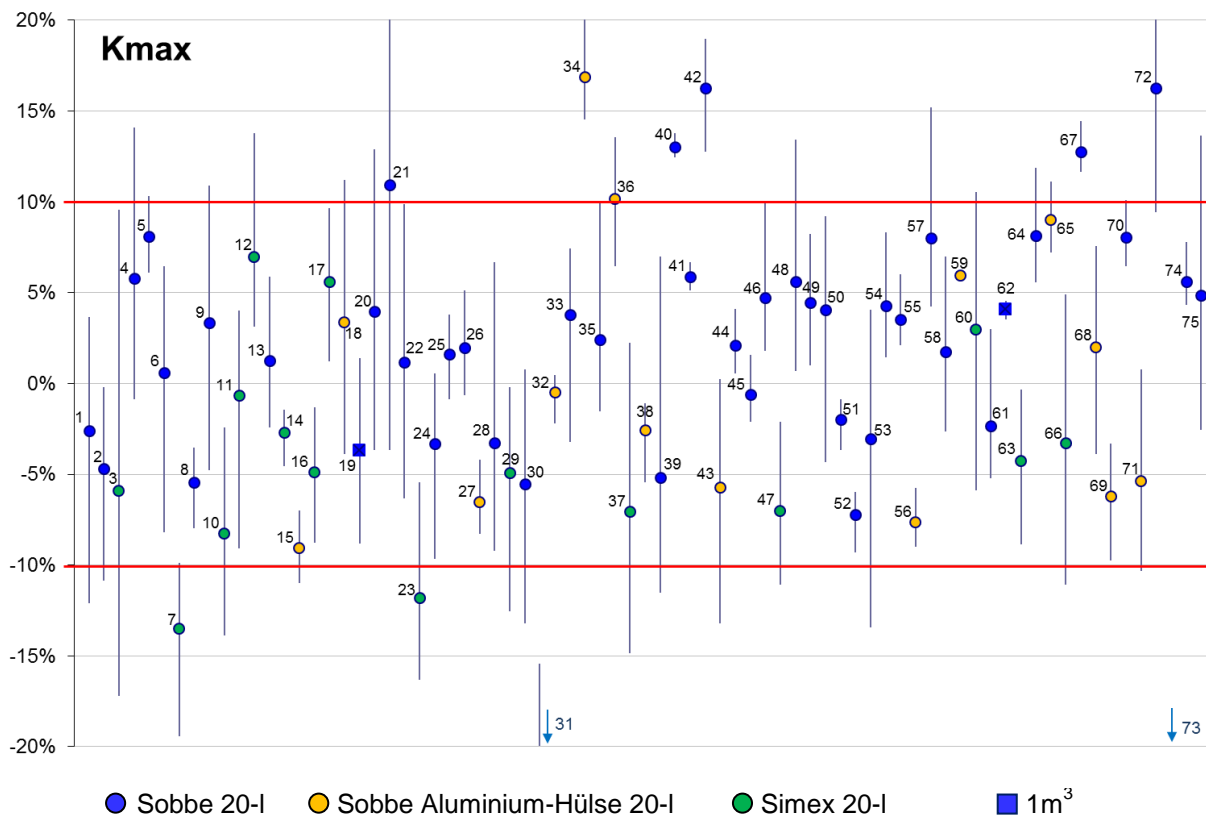
2. Explosionskenngrößen Pmax, Kmax

Pmax = 8.2 bar ± 10% (7.3 ... 9.0) bei 636 g/m3



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

Kmax = 245 bar·m/s ± 10% (220 ... 269) bei 839 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 15“ 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.

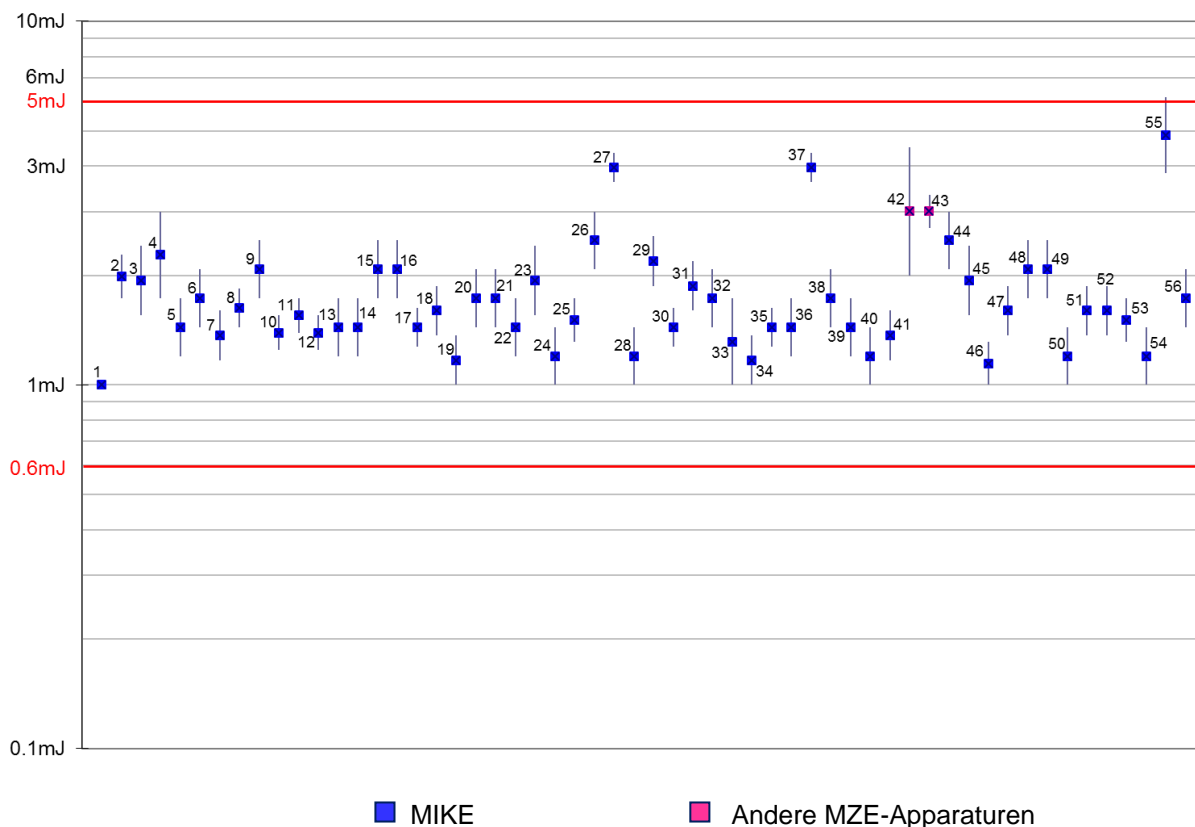
2.3 Streuung von P_{max} und K_{max}:

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 (75) 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 15“ 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):

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

wobei gilt: $I[E_2]$ = Anzahl der Versuche mit Zündung bei der Energie E2

$(NI+1)[E_2]$ = 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:

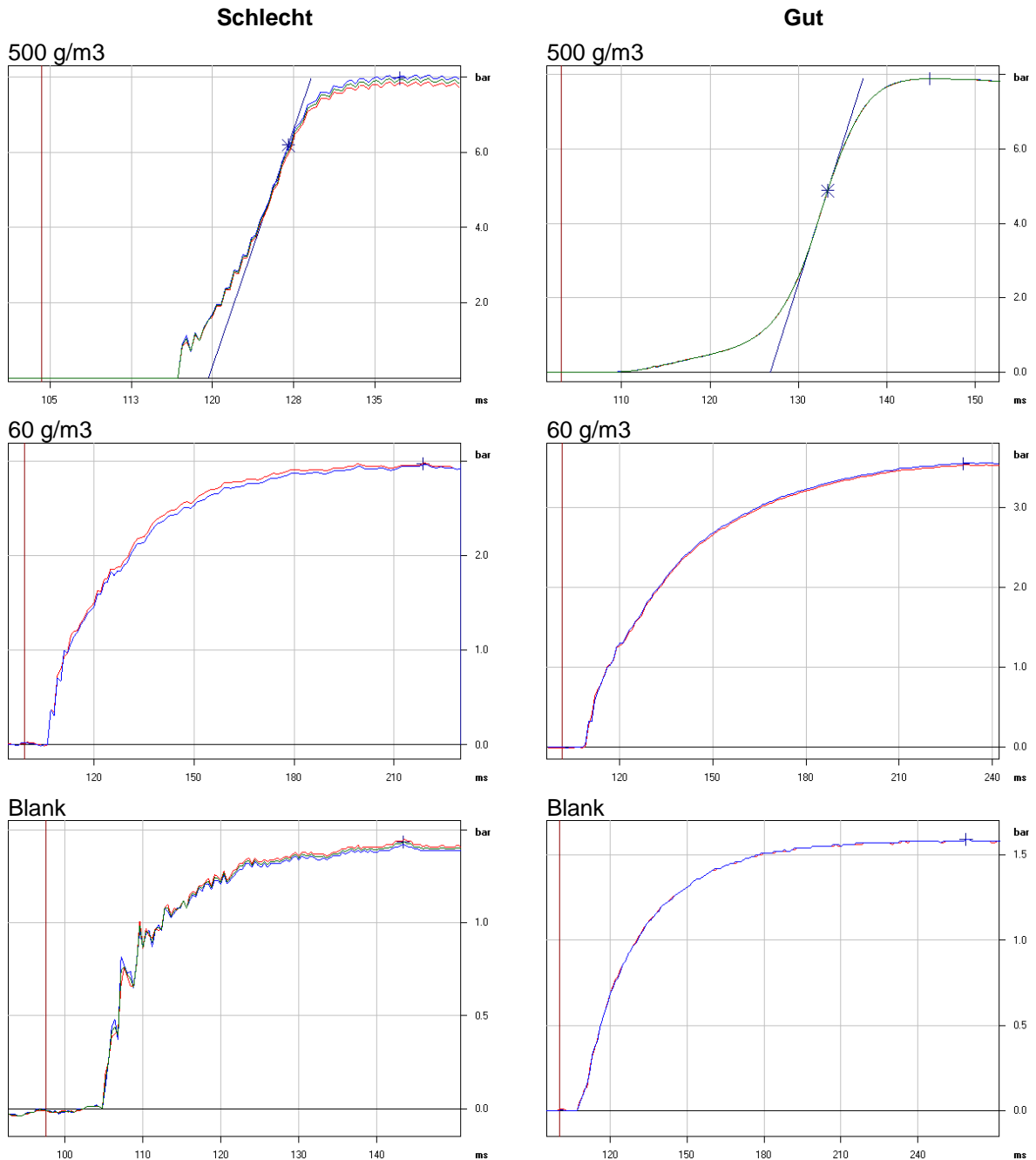
Konformität im CaRo 15 ist gegeben, wenn der statistische Energiewert der einzelnen Apparatur sich um weniger als den Faktor 3 vom Mittelwert (Es) aus allen Apparaturen unterscheidet:

Es / 3	Es	Es • 3
0.6 mJ	1.7 mJ	5.1 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.



5. Teilnehmerverzeichnis

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Australien	SIMTARS	fiona.clarkson@simtars.com.au	✓	✓
Belgien	ADINEX N.V	frederik.norman@adinex.be	✓	✓
Bosnien und Herzegowina	UNIVERSITY OF TUZLA	zvjezdan.karadzin@untz.ba	✓	
Brasilien	IPT-Instituto de Pesquisas	ricalca@ipt.br	✓	
China	Shanghai Research Institute of Chemical Industry	xiao_srict@163.com	✓	✓
Deutschland	AQura GmbH	matthias.vorwinkel@aqura.de	✓	✓
Deutschland	BASF SE	Johannes.a.Fischer@basf.com	✓	✓
Deutschland	BAYER TECHNOLOGY SERVICES	heinz-peter.keldenich@bayer.com	✓	✓
Deutschland	BGN	madlen.schoenherr@bgn.de	✓	✓
Deutschland	BI Pharma, Boehringer Ingelheim	juergen.leininger@boehringer- ingelheim.com	✓	✓
Deutschland	Consilab	simon.seitz@consilab.de	✓	✓
Deutschland	DEKRA EXAM GmbH	matthias.reinecke@dekra.com	✓	
Deutschland	DGUV - IFA St. Augustin	sascha.hohmann@dguv.de	✓	✓
Deutschland	Henkel AG & Co. KGaA	michaela.berchter@henkel.com	✓	✓
Deutschland	IBExU Institut für Sicherheitstechnik GmbH	f.flemming@ibexu.de	✓	✓
Deutschland	Inburex Consulting GmbH	martin.gosewinkel@inburex.com	✓	✓
Deutschland	Merck KGaA	thomas.keil@merckgroup.com		✓
Deutschland	Siemens AG	michael.nau@siemens.com	✓	✓
Deutschland	Wacker Chemie AG	alfred.augsberger@wacker.com	✓	✓
England	BRE Building Research Establishment Ltd	amendtl@bre.co.uk	✓	✓
England	Chilworth Technology Limited	dcowhig@chilworthglobal.com	✓	✓
England	Kindlow Safety Services	james.coady@kindlow.co.uk	✓	✓
England	Sigma-HSE (UK) Ltd	grogers@sigma-hse.com		✓
Frankreich	INERIS MAGASIN GL	agnes.janes@ineris.fr	✓	✓

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
Frankreich	Rhodia Operations	noel.michel@solvay.com	✓	✓
Frankreich	Sanofi Chimie	cecile.masson-rojas@sanofi.com	✓	✓
Indien	GVS Cibatech Private limited	ganesh.kumar@cibatech.com		✓
Italien	Redox SNC	info@labredox.com	✓	✓
Italien	Stazione Sperimentale	nicola.mazzei@mi.camcom.it	✓	✓
Japan	Toho KK	h.watanabe@j-toho-kk.co.jp	✓	✓
Niederlande	AKZO NOBEL Functional Chemicals B.V	albert.colomer@akzonobel.com	✓	✓
Norwegen	GexCon AS	jth@gexcon.com	✓	✓
Österreich	AUVA	silvia.springer@auva.at	✓	✓
Österreich	FireX Gresslehner	dietmar.gresslehner@firex.at	✓	✓
Österreich	Montanuniversität Leoben	thomas.ehgartner@unileoben.ac.at	✓	✓
Polen	Central Mining Institute	zdydych@gig.katowice.pl	✓	
Schweiz	DSM Nutritional Products AG	romeo.isner@dsm.com		✓
Schweiz	F.Hoffmann-La Roche AG	klaus.schwenzfeuer@roche.com		✓
Schweiz	Firmenich S.A.	nicolas.dubois@firmenich.com	✓	
Schweiz	Givaudan International SA	vania.glaus@givaudan.com		✓
Schweiz	Lonza	damian.venetz.vda@lonza.com	✓	
Schweiz	SWISSI Process Safety GmbH	christina.mendelin@tuev-sued.ch	✓	✓
Spanien	Laboratorio Oficial J.M. Madariaga	javier.garcia@upm.es	✓	✓
Südafrika	CSIR Kloppersbos	imthombe@csir.co.za	✓	
Tschechien	V V U U, a.s	mokosl@vuuu.cz	✓	✓
U.S.A	Ashland Inc.	jforman@ashland.com	✓	✓
U.S.A	BASF Corporation	szu-ying.huang@basf.com	✓	✓
U.S.A	Chilworth Technology in Princeton NJ	victoria.goncalves@dekra.com	✓	
U.S.A	CYTEC Industries Inc.	mark.ryan@cytec.com	✓	✓
U.S.A	The Dow Chemical Company	rjbellair@dow.com	✓	✓

Land	Firma Prüflabor	E-Mail	Pmax Kmax	MZE
U.S.A	Exponent Inc.	tmyers@exponent.com	✓	
U.S.A	Fauske & Associates, LLC	kfauske@fauske.com	✓	✓
U.S.A	Fike Corperation FPS	adam.morrison@fike.com	✓	✓
U.S.A	Firmenich, Inc.	peter.de.rege@firmenich.com	✓	✓
U.S.A	FM Approvals LLC	john.travers@fmapprovals.com	✓	
U.S.A	IEP Technologies, LLC	ginger.beaupre@ieptechnologies.com	✓	
U.S.A	ioKinetic	rynkar@iokinetic.com	✓	✓
U.S.A	Merck Sharp & Dohme Corp.	michael_toth@merck.com	✓	✓
U.S.A	Texas A&M University	mashuga@tamu.edu		✓
Ungarn	University of Miskolc	simenfalvi@uni-miskolc.hu	✓	