
HF LEKKAGE 31-07-17

SHELL RAFFINADERIJ PERNIS

ONDERZOEKSRAPPORT

Revisie: Final

Datum: 11-10-2017

Wij merken op dat dit document vertrouwelijke bedrijfsgegevens bevat. Wij wijzen er nadrukkelijk op dat u ingevolge artikel 6 lid 3 Wet openbaarheid van bestuur ("Wob") gehouden bent om - indien u besluit om een eventueel verzoek ingevolge artikel 3 Wob dat betrekking heeft op dit document te honoreren - feitelijke verstrekking van dit document twee weken aan te houden, aangezien wij daartegen bezwaar hebben. Wij verzoeken u dan ook om SNR zo spoedig mogelijk te informeren indien een dergelijk verzoek u bereikt. SNR benadrukt dat dit rapport slechts bedoeld is voor intern gebruik. SNR wil leren van incidenten. Met dit interne onderzoek kijkt SNR daarom verder dan haar eigen verantwoordelijkheid en/of schuld. Dit rapport is niet bedoeld om (rechts)personen als verantwoordelijken of schuldigen aan te wijzen, noch om eventuele aansprakelijkheden aan te duiden. Het rapport mag ook niet voor deze laatstgenoemde doeleinden gebruikt worden.

Onderzoeksrapport HF Alky Lekkage	Datum: 10-10-17	Pagina 1 van 17
-----------------------------------	-----------------	-----------------

INDEX

INDEX.....	2
SCOPE ONDERZOEK.....	3
BESCHRIJVING INCIDENT	3
PROCES OMSCHRIJVING	3
OORZAAK LEKKAGE.....	4
DIRECT GENOMEN MAATREGELEN EN/OF ACTIES NA HET INCIDENT	6
METHODEN VAN ONDERZOEK	7
RESULTATEN.....	8
AANBEVELINGEN	15
LEREN VAN INCIDENTEN	15
SMART ACTIES	16
BIJLAGEN	17
1) RAPPORTAGE “ONDERZOEK NAAR DE AARD EN OORZAAK VAN EEN LEK IN BYPASS LEIDINGDEEL LF943 VAN SOUR FLARE SYSTEM HFALK NO. 11” DOOR ELEMENT MATERIALS TECHNOLOGY ROTTERDAM B.V.....	17
2) PRODUCTEIGENSCHAPPEN ISOBUTAAN	17
3) PRODUCTEIGENSCHAPPEN FLUORWATERSTOF	17
4) PRODUCTEIGENSCHAPPEN PROPaan	17
5) PRODUCTEIGENSCHAPPEN BUTAAN	17

SCOPE ONDERZOEK

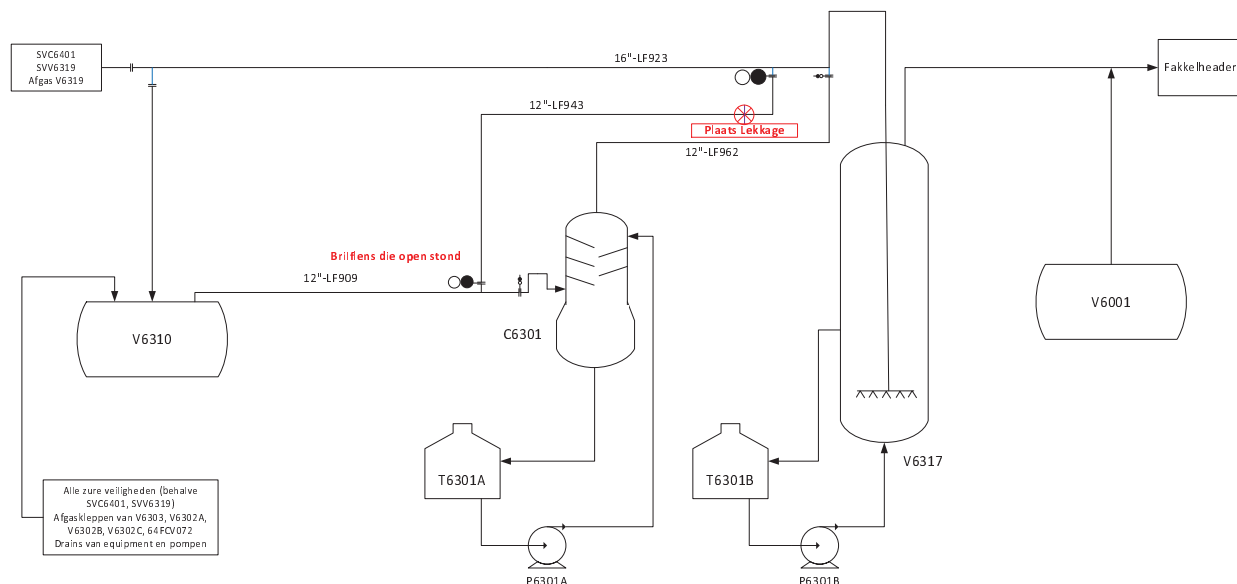
Dit rapport beschrijft de resultaten van het onderzoek naar wat de causale oorzaak is van de lekkage aan een leiding in de HF Alkylatie fabriek op Shell Pernis. De emergency response en de verspreiding van de lekkage vallen niet binnen het onderzoek

BESCHRIJVING INCIDENT

In de avond van 31-7-2017 heeft om 21.52 uur een lekkage plaatsgevonden op leiding 12"-LF943 in de HF Alkylatie fabriek van RTA. Deze leiding is de bypass leiding van de kolom C6301. Deze lekkage heeft plaatsgevonden doordat een gat is ontstaan in het horizontale gedeelte aan de onderzijde van de leiding, in de nabijheid van de bocht richting de leiding LF923, inlaat leiding van vat V6317. De lekkage was om 0:15 verholpen door het plaatsen van een klemband. In totaal is 90 kg waterstoffluoride (HF) en 350 kg butanen (C4) vrijgekomen. Informatie t.a.v. producteigenschappen van deze vier stoffen is te vinden in de bijlage. Ten tijde van het voorval stond de HF Alkylatie fabriek niet in bedrijf. Het was bewolkt weer; de temperatuur was ca 19 °C, de windrichting was variabel en de windsnelheid was 3 m/sec.

PROCES OMSCHRIJVING

Het zure fakkelsysteem van de HF Alkylatie unit is verbonden met de westzijde van het ABC-fakkelsysteem van locatie Pernis. Deze aansluiting wordt gebruikt voor het van druk laten van HF Alkylatie apparatuur. Omdat het af te fakkelen gas in deze unit HF (= Fluor Waterstof) bevat, wordt het gas eerst geneutraliseerd door het in contact te brengen met 50 g/l KOH-oplossing in loogwasser C6301 en 200 g/l KOH-oplossing in borrelvat V6317. Voordat fakkelgas wordt toegevoerd aan deze neutralisatievaten, wordt vloeistof verwijderd in scheider V6310.



Afbeelding 1: Overzicht zuurfakkel systeem HF Alkylatie (vereenvoudigd)

OORZAAK LEKKAGE

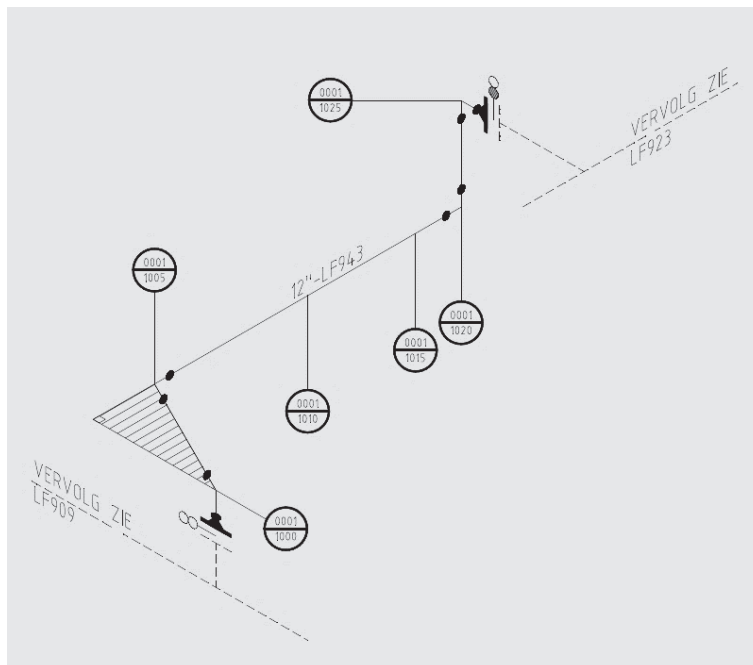
De lekkage in leiding LF943 is ontstaan door interne corrosie veroorzaakt door HF en water. Leiding LF943 is in 1982 geïnstalleerd. En er is geen historie van lekkage. Normaliter is deze leiding door middel van gesloten brilflenzen gescheiden van het proces (de leiding is dus normaliter niet in gebruik). De leiding LF943 is tijdens de TA 2014 gereinigd met water en geïnspecteerd. Er is toen geen wanddikte afname gevonden. De interne corrosie moet daarom tussen begin 2015 en de datum van het incident hebben plaatsgevonden.

Meetdata en meet locaties LF943

De leiding LF943 is aangelegd in 1971 en vervangen in 1982. Volgens de Equipment Record Card is het bouwjaar van de vernieuwde LF943: 1982. In de tabel op bladzijde 5 staan de meetdata weergegeven van de wanddiktemetingen.

In het verleden zijn de Corrosie Monitoring Locaties (=CML's) 1 t/m 6 genummerd. In het heden zijn de CML's herbenoemd en hebben een gewijzigde notatie. Er wordt gebruik gemaakt van een 1000-notatie en de CML's lopen met het getal 5 op. In de tabel op bladzijde 5 zijn de corresponderende CML's weergegeven. De CML's worden volgens een opgegeven configuratie gemeten door een extern bedrijf gespecialiseerd in niet-destructief onderzoek.

Op basis van de inspectieresultaten kan worden geconcludeerd dat er geen significante corrosie heeft plaatsgevonden aan de LF943 voor 2015.



Afbeelding 2: Corrosie Monitoring Locaties op de LF943

Op de leiding LF943 zijn diverse UT (Ultrasonic Test) metingen uitgevoerd volgens meetprocedure. In RTD rapport 2014 is terug te vinden dat ter plaatse van rechte deel =CML1010 en CML1015 en de bocht =CML1020, meerdere UT metingen zijn uitgevoerd.

De meetconfiguratie CML1020 voor bocht LF943 is als volgt:

- Rechte leiding deel voor de las naar de bocht is UT gemeten (=nabij locatie met lek)
- Bocht wordt op meerdere locaties UT gemeten
- Het rechte leidingdeel na de las na de bocht wordt UT gemeten.

Tabel 1: Inspectie data van de LF943, voor de meet locaties zie afbeelding 2.

Oude CML notatie	Nieuwe CML notatie	Meet-configuratie	Nom	1986	1988	1990	1993	1994	1997	2002	2011	2014
1	1000	05A2	10,3	10,0	10,8	9,4-9,8						9,6
	1000	05AB										9,3
2	1005	05B1	10,3		10,0	9,8-10,0				10,4	9,5	9,5
	1005	05B2								11	8,9	9,2
	1005	05BB			10,0	9,8			9,8	9,7	8,7	8,8
3	1010	03AB	10,3	10,2	10,4	9,6-9,8	9,2		10,1	10,3		9,4
4	1015	03AB	10,3		10,2	10,2-10,4	9,4	9,4	10,5	10,4		9,4
5	1020	05B1	10,3		9,6	9,6-9,8	8,6	9,6		10,7		9,6
	1020	05B2								11,0		9,7
	1020	05BB				9,6	8,6	9,6	10,0	10,3		9,1
6	1025	05B1	10,3							10,5		9,8
	1025	05BB			10,4	9,2-9,8	9,2	9,4	10,1	10,0		9,0

Toelichting termijnen tussen de verschillende inspectiedata in bovenstaande tabel:

- De leiding is zorgplichtig. Dus er zijn geen wettelijke intervallen voor inspecties*
- De Corrosie Monitoring Locatie (=CML) dichtheid is 100% (ieder component wordt in de tijd onderzocht). Dit is hoger dan de Pressure Equipment Directive (PED) voorschrijft.*
- De leiding LF943 staat met brilfenzen normaal in gesloten positie. De leiding is daardoor volledig afgestoken van het proces. Onder deze condities is er geen degradatiemechanisme dat aan de binnenzijde van de LF943 kan plaatsvinden.*
- De actuele stand van zaken is dat de inspectie-intervallen met RBI worden bepaald (ook de zorgplichtige leidingen). Dit zijn per definitie geen vaste intervallen. Immers, op basis van de historische meetresultaten is geen significante wanddikteafname waargenomen. Er is een groot aantal metingen uitgevoerd, dus de betrouwbaarheid van de meetresultaten is hoog.*

De leiding is normaliter niet blootgesteld aan HF-atmosfeer, omdat deze volgens Process Engineering Flow Scheme (PEFS) aan 2 zijden is afgeblind (= gesepareerd van het proces d.m.v. gesloten brilfenzen).

Doordat de brilflens tussen de leiding LF909 (= in bedrijf HF houdend proces) en de leiding LF943 zich echter in open positie bevond, is de leiding LF943 een dood eind in het zure fakkelsysteem geworden. Deze bril moet zich in open stand hebben bevonden na afloop van de laatste HF Alky stop, omdat deze brilfenzen in normaal bedrijf niet zomaar gedraaid kan worden, omdat men dan de unit uit bedrijf dient te nemen. Het onderzoeksteam heeft geen aanwijzingen gevonden dat de brilflens tussen de TA 2014 en het tijdstip van het incident in open stand is gezet.

Tevens is er geconstateerd dat de leiding onder negatief afschot ligt richting de plek van de lekkage. Hierdoor is het mogelijk dat water hier is blijven staan. Het onderzoeksteam is van mening dat het water in de leiding LF943 is achtergebleven na de TA 2014. Verdere toelichting op de oorzaken van de lekkage is te lezen in de paragraaf "Resultaten" van dit onderzoeksrapport.

DIRECT GENOMEN MAATREGELEN EN/OF ACTIES NA HET INCIDENT

Direct na het ontdekken van de lekkage is er een melding gemaakt naar de meldkamer, waarna de brandweer ter plaatse is gekomen. De brandweer heeft, in aanvulling op de permanent geïnstalleerde en automatisch gestarte waterschermen, extra waterschermen gebruikt om de verspreiding van HF te beperken.

De brandweer heeft vervolgens als tijdelijke maatregel een brandweerklem om de leiding aangebracht, zie onderstaande foto.



Afbeelding 3: aangebrachte brandweerklem

Daarna was het zaak om de leiding LF943 positief te isoleren, door het draaien van de openstaande brilflens. Gelet op de situatie op dat moment, is een plan opgesteld om het draaien van de brilflens voor te bereiden, door V6310 leeg te pompen en het zure fakkelleidingwerk met stikstof te spoelen, waarna de bril volgens een zogeheten fakkelleiding B-procedure zonder vrijkomen van HF gedraaid kon worden.

Om wanddiktemetingen en benadering veilig te kunnen doen, is op 1-8-2017 door steigerbouw een fakkelleiding met 2 gekeurde vluchtrappen gebouwd.

De ingaande bril van leiding LF943 is op woensdagochtend 2-8-2017 in gesloten stand gebracht. Er is conform plan geen HF vrijgekomen. De lekkage was hiermee positief geïsoleerd van het proces. In een later stadium is de leiding LF943 (d.m.v. een goedgekeurde verandering) geheel verwijderd en zijn de stompen op leiding LF909 en LF923 afgeblind met blindflenzen.

Voor de start up van de fabriek op 22-08-17, zijn in overleg met DMCR de volgende acties genomen:

- Er is een volledige proces PEFS-check van de HF Alkylatie fabriek uitgevoerd.
- De zuurfakkelsystemen van de HF Alkylatie fabriek zijn geïnspecteerd op dead ends en low points. Uit deze metingen is vastgesteld dat er geen significante wanddikte afnames zijn geconstateerd (zie onderstaande tabel).

NDO resultaten additionele scope low points zure fakkelsysteem

Lokatie	nominaal in mm	gemeten in mm	CA in mm	Line size in.	Opmerkingen
1	10.31	10.20	3.00	12" sch40	Negatieve slope deel van LF953 UT afschuif tussen 4-7 uurs positie onder aflopen veiligheden over 9 meter lengte t.h.v. aflopen Veiligheden SVA 6301 1 + 2 + S naar LF953. + 20 cm upstream en downstream deel LF953
2	9.30	9.20	3.00	10" sch40	Negatieve slope in delen van de LF968: UT afschuif tussen 4-7 uurs positie onder aflopen veiligheden over 9 meter lengte t.h.v.: 1. aflopen aflopen LF908, LF907, LF916 (0.75" ex P6302 2. LF906 + deel downstream afloop LF966 in LF968 3. aflopen LF966, LF967, LF968
3	8.40	6.20	3.00	12" sch30	Negatieve slope downstream deel onder aansluiting 2" naar de neut-put u LF909. over 9 meter lengte UT afschuiven tussen 4-7 uurs positie
4	5.54	5 (runpipe) 4.6 (Bocht onderzijde)	3.00	2" sch XS	Negatieve slope naar afsluiter spectacle blind. UT afschuif tussen 4-7 uurs positie vanaf afsluiter spectacle blinds + deel bocht; 2" leiding vanaf LF909 naar neut put
5A	10.97	9.20	3.00	6" sch80	Negatieve slope 6" LF908 naar V6302B. UT afschuif tussen 4-7 uurs positie 1" bocht vanaf LF968 naar 2" bocht in LF909
5 B	9.30	8.40	3.00	10" sch40	Afloop LF908 naar 10" LF953 UT afschuif tussen 4-7 uurs positie onder afloop
6	8.40	7.40	3.00	12" sch30	Negatieve slope deel leiding 12" LF909. Leiding gaat hier van hoog en duikt dan 80 cm naar beneden. UT afschuif tussen 4-7 uurs positie 1" bocht recht stuk naar 2" bocht
7	10.97	Wordt nog extra gemeten	3.00	6" sch80	Negatieve slope 6" LF963 eerste 2.45" bochten vanaf 6" afsluiter. UT afschuif tussen 4-7 uurs positie van 2x 45" bocht + rechte leiding deel er tussen
8	15.90	13.50	3.00	20" sch40	Afloop LF963 à 20" LF953. Ultrafermeting tussen 4-7 uurs positie onder afloop
9	5.6 6.4	5.2 6.1	3.00	0.75" sch160 1" sch160	Leiding 1" gaat over in 0.75" ex P6302 à LF909. RT aangegeven lokaties
10	8.18	9.70	3.00	8" sch40	Afloop Sample connectie aansluiting 63SC101 op LF991. UT afschuif tussen 4-7 uurs onder afloop + 80 cm downstream van deze afloop
11	10.31	flare fouling geen afname	3.00	12" sch40	RT afschuif tussen 4-7 uurs onder afloop
12	10.31	8.40	3.00	12" sch40	Negatieve slope deel Y-broekstuk 12" LF991 + 12" LF913 vervolg in 12" LF991. UT afschuif tussen 4-7 uurs positie vanaf 1" 45" bocht rechte deel tot 2" 45" bocht
13	6.35	4.9 - 6	3.00	1" sch160	Koolstofstalen deel ex-E6301A/B. RT lage deel + opgaande deel
14	9.7 / 11.9	8.40	3.00	12" / 16"	Tee + cap richting LF943 + deel Bocht. UT afschuiven tussen 4-7 uurs positie. Met viltstift staat de lokatie gemarkeerd.

- In verband met de mogelijkheid dat water vanuit het proces is gekomen zijn de volgende acties uitgevoerd:
 - De reboiler E-6404A is aan stoomzijde herbeproeft om lekdichtheid te garanderen. Er is geen lekkage geconstateerd.
 - Er zijn twee mogelijk doorlatende uitlaatafsluiters van de B en D-alu torens vervangen.

Zie ook de acties 1 t/m 4 aan het einde van dit rapport.

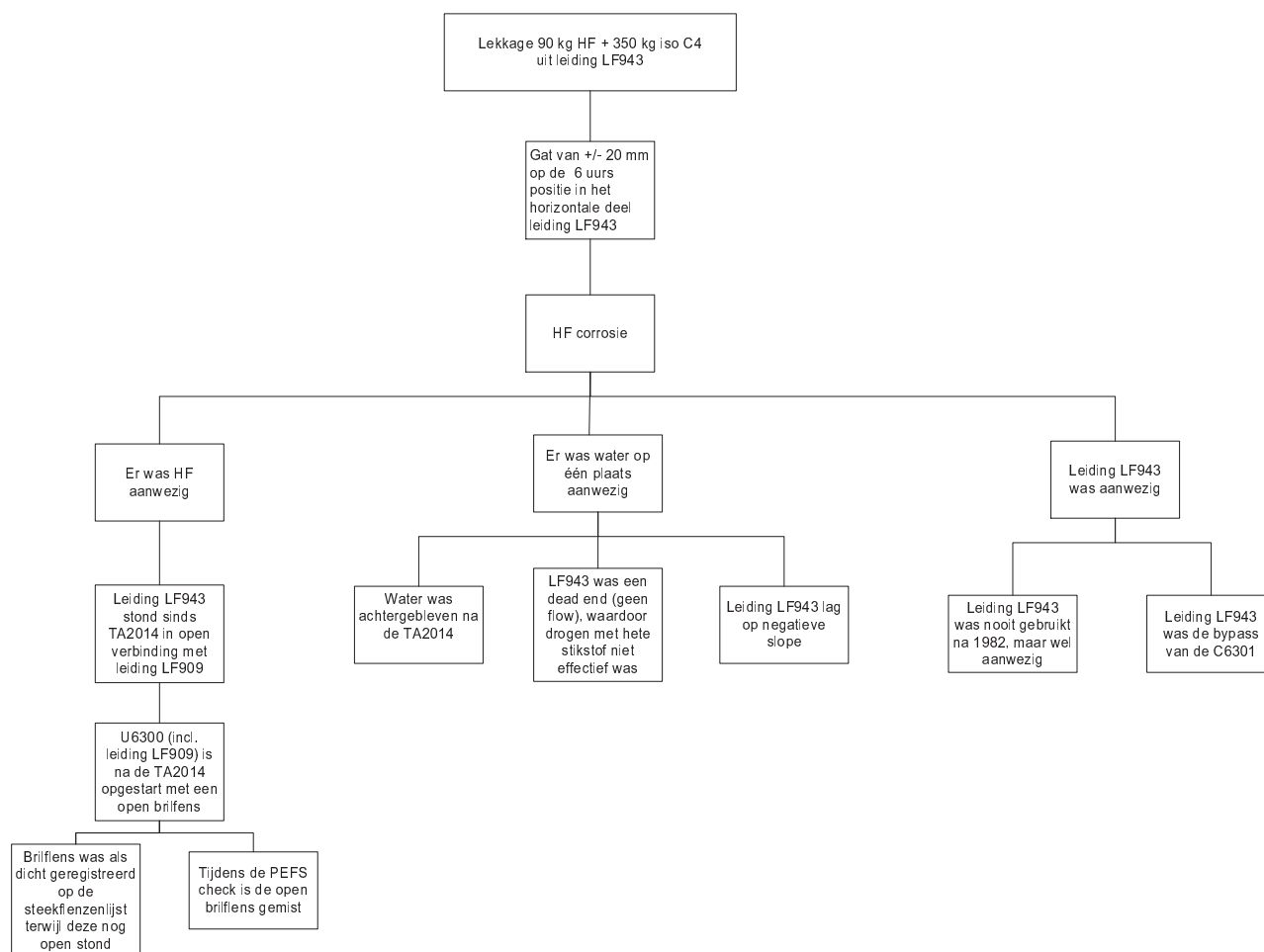
METHODEN VAN ONDERZOEK

In de eerste fase van het onderzoek heeft het onderzoeksteam data verzameld door middel van:

- Interviews met medewerkers die betrokken waren bij de TA 2014;
- Proces data, om te achterhalen of het water mogelijk uit het proces kwam;
- Het doornemen van werkmappen/aftekenlijsten/PEFS/formulieren van de TA 2014;
- Het doornemen van wachtverslagen;
- Het met een waterpas controleren van fakkelleidingen in het zure deel van de HF Alkylatie fabriek op slope;
- Het vaststellen van het corrosiemechanisme door een onafhankelijke instelling, onder waarneming door het Openbaar Ministerie. De resultaten hiervan zijn te vinden in bijlage 1).

RESULTATEN

In onderstaand vereenvoudigd oorzaak- en gevolgdigram zijn de basisoorzaken van de lekkage weergegeven.



In deze paragraaf wordt vervolgens per oorzaak nadere uitleg gegeven.

Gat in de leiding LF943:

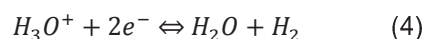
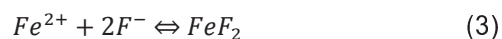
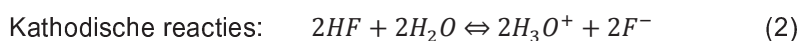
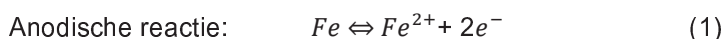
De lekkage de aan leiding LF943 is ontstaan door een HF-corrosie van koolstofstaal tussen Januari 2015 (= na TA 2014) en Juli 2017 (= tijdstip lekkage).

De leiding N011-HFALK-LF943 is onder operationele condities in contact geweest met een HF houdende processtroom onder omgevingstemperatuur condities. Er is een overdruk van 0,8 barg.

Koolstofstaal in contact met een waterig HF houdend milieu zal gaan corroderen. Corrosie is een elektrochemisch proces waarbij elektronen uit een anodische reacties (=oplosreacties) vrijkomen via metallische geleiding door het metaal en worden geconsumeerd door kathodische reacties (=vormingsreacties). Aan het oppervlak is een elektrolyt aanwezig waarin ionen van en naar het metaaloppervlak bewegen die gevormd worden door de anodische of kathodische reacties.

Zonder water kan er onder omgevingstemperatuur condities geen elektrochemisch proces plaatsvinden en zal er ook geen corrosie optreden.

De volgende reacties treden op tijdens HF-corrosie aan een koolstofstalen oppervlak:



De reactiesnelheden van de reacties (1) tot en met (4) zijn bepalend voor de uiteindelijk hoeveelheid koolstofstaal die corrodeert.

Tijdens HF-corrosie aan koolstofstaal in aanwezigheid van weinig water vormt zich een scale van FeF_2 en het tetrahydraat $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Beide ijzerfluoride scale zijn slecht oplosbaar en vormen een uitstekende barrière laag.

Er moet dus meer water aanwezig zijn geweest in de leiding LF943. Onder deze condities bouwt zich geen beschermende laag op er vormt zich een scale van octahydraat $\text{FeF}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Het octahydraat $\text{FeF}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ is oplosbaar en niet beschermend. Koolstofstaal zal dus blijven corroderen omdat het octahydraat $\text{FeF}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ geen barrièrewerking heeft.

Alternatieve faalmechanismen

Er is door het onderzoeksteam ook gekeken naar andere faalmechanismen. Deze zijn echter niet waarschijnlijk gezien het schadebeeld. Het uiteindelijke faalmechanisme is bepaald door Element Materials Technology Rotterdam. Zie hiervoor het rapport in Bijlage 1.

Atmosferische corrosie

Het is onwaarschijnlijk dat atmosferische corrosie (= corrosie van buitenaf) heeft geleid tot het falen van de LF943 omdat de leiding was voorzien van een coating, die nog intact was.

MIC

Tijdens reinigen wordt brakwater gebruikt. Hierin zijn micro-organismen aanwezig die Microbieel Geïnduceerde Corrosie (=MIC) kunnen veroorzaken aan koolstofstaal. Maximale aantastingsnelheden van 0,8 mm/jaar zijn mogelijk. MIC is uitgesloten vanwege de corrosiesnelheid en het feit dat microben niet bestand zijn tegen langdurige blootstelling aan een HF houdend milieu.

Caustic Corrosion

LF943 staat in verbinding met leidingen die naar de loogwasser C6301 staan opgelijnd. Indien, hoe onwaarschijnlijk dit ook is, de C6301 overloopt zou er KOH in dit leiding deel komen. LF943 is blootgesteld aan ambiënt temperatuur condities. Mechanismen zoals caustic cracking en caustic corrosion van koolstofstaal treden onder deze condities niet op.

Liquid Metal Embrittlement (=LME)

Koolstofstaal is onder de operationele condities niet gevoelig voor LME.

Erosie (corrosie)

De LF943 is een Normally No Flow leiding. Alleen tijdens reinigen zijn er kortstondig hogere vloeistofsnelheden in de leiding aanwezig geweest om eventueel aanwezige fakkels vervuiling te verwijderen. De wanddikte afname rondom het gat in LF-943 vertoont ook geen erosie slijtage patronen. Erosie (corrosie) heeft niet geleid tot falen van de LF943.

Galvanische corrosie

Indien er een ongelijke materiaalcombinatie aanwezig is, kan er galvanische corrosie optreden. Op de locatie van het gat was geen las aanwezig. Ook is er geen object gevonden in de leiding dat galvanische corrosie zou hebben kunnen veroorzaken. Galvanische corrosie heeft niet geleid tot falen van de LF943.

Mechanische schade/mechanische vermoeidheid

De leidingen in het fakkelsysteem zijn na de TA2014 binnen druk, temperatuur ontwerp geopereerd. Daarnaast is er geen bron van trillingen zoals pompen aanwezig nabij de LF943. Het falen van de LF943 kan door Mechanische schade/ mechanische vermoeidheid niet worden verklaard.

Fabricage defect

Een defect zoals een slinkholte of een scheur die is ontstaan tijdens het fabricageproces van de leiding is uitgesloten. Het schadebeeld van de LF943, uniforme afname over de gehele lengte op de 4 – 7 uren positie is hiermee niet te verklaren. Een manufacturing defect zou hebben geleid tot een ander faalgedrag en andere morfologie van de schade.

Oppervlakte bewerkingen

Externe mechanische handelingen aan het oppervlak van de LF943 zoals slijpen, boren etc. hebben niet geleid tot het falen van de leiding. Omdat er geen mechanische handelingen hebben plaatsgevonden aan het oppervlak van de LF943 op de locatie waar het lek is opgetreden.

Aanwezigheid van water in de leiding LF943

Zoals eerder beschreven dient er voor een HF-corrosie met koolstofstaal ook water aanwezig te zijn. Gedurende het onderzoek is het onderzoeksteam tot de conclusie gekomen dat het water in de leiding LF943 is achtergebleven na de turnaround van 2014. Gedurende de turnaround zijn de volgende werkzaamheden aan/nabij de leiding LF943 uitgevoerd:

- De leiding LF943 is gereinigd met water, in de lijn met het opgestelde reinigingsplan.
- De leiding LF909 (aansluitend aan de LF943) is gedeeltelijk vervangen en geperst met water.

Water achtergebleven na reinigen van de LF943

De leiding is gereinigd m.b.v. een zogenaamde kruipslang. Hierbij wordt met hoge druk de leiding met water gereinigd. Aan één zijde van de leiding wordt de slang ingevoerd door de slang door de leiding te bewegen wordt de leiding gereinigd. Na het reinigen wordt de leiding geïnspecteerd op reinheid en achtergebleven water. Gedurende de turnaround 2014 bleek bij inspectie na de eerste reiniging water te zijn achtergebleven in de leiding LF943 (zie onderstaande foto).



Afbeelding 4: water in leiding LF943

Hierop is de leiding leeggezogen met een vacuümslang en daarna droog verklaard. Mogelijk is er toch nog water achtergebleven in de leiding na reinigen, omdat:

- De leiding zeer moeilijk volledig droog is te krijgen met een vacuümslang.
- De leiding op een negatieve slope ligt, dus het water zich helemaal aan het eind van de leiding verzamelt
- De leiding LF943 niet goed kan worden droog geblazen met stikstof (voor opstart van de fabriek), omdat in de leiding LF943 geen flow kan ontstaan omdat de leiding een dead end is, omdat de leiding aan één zijde is gesepareerd van het proces d.m.v. een dichte brilflens.

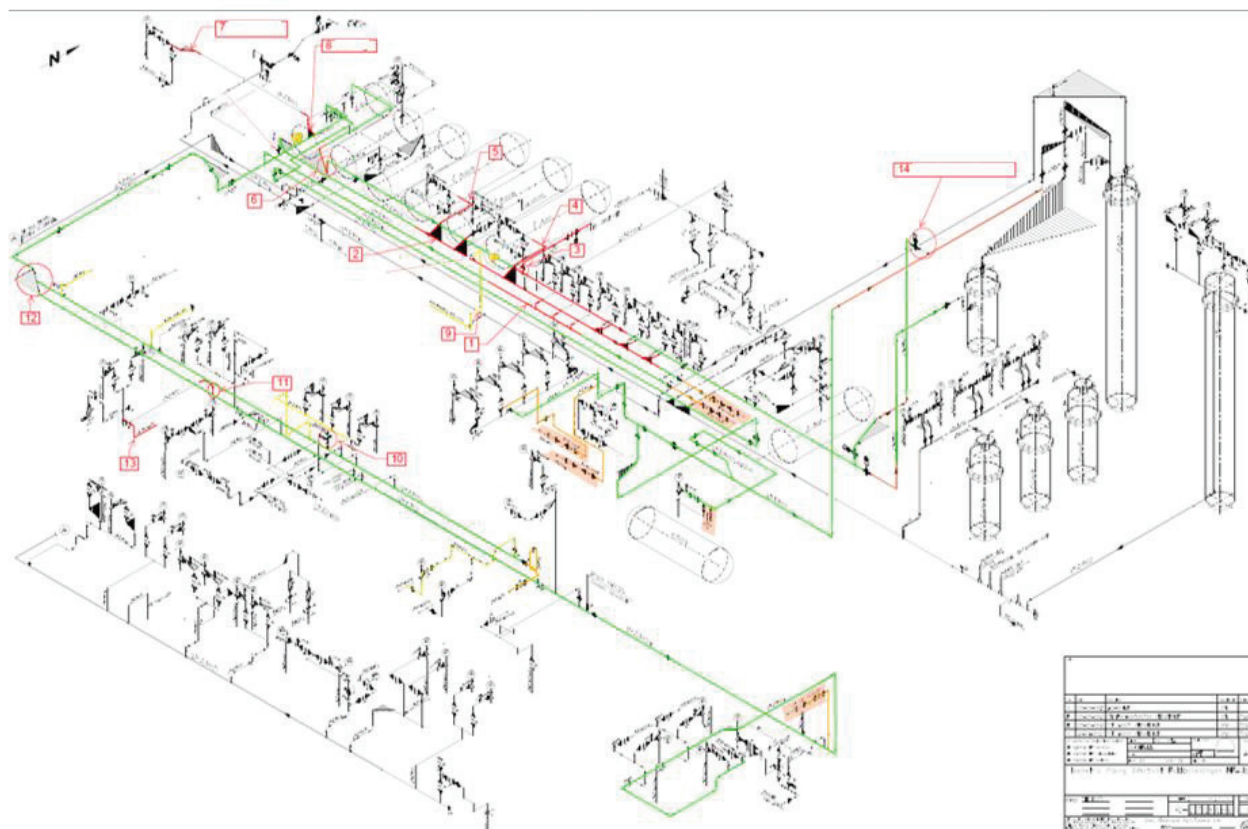
Water achtergebleven na persen van de LF909

Ook is het echter mogelijk dat bij de persing met water van de leiding LF909 de brilflens naar LF943 in open stand heeft gestaan. Hierbij zou er dan water van de leiding LF909 in de leiding LF943 gekomen kunnen zijn.

Water vanuit het proces

Het onderzoeksteam heeft ook onderzocht of het water mogelijk vanuit het proces is gekomen gedurende het opereren van de unit.

Het onderzoeksteam heeft na het incident het fakkelsysteem op verschillende plaatsen US (= Ultrasonie) laten meten, er is met name gemeten op zogenaamde low points (= lage punten). Uit deze metingen zijn geen significante wanddikte afnames geconstateerd (zie tabel op blz. 15). Op basis van deze meetgegevens acht het onderzoeksteam het als zeer onwaarschijnlijk dat het water tijdens de procesvoering in deze leiding is gekomen. Het is dus het meest aannemelijk dat het water afkomstig is geweest uit de turnaround 2014.



NDO resultaten additionele scope low points zure fakkels systeem

Lokatie	nominaal in mm	gemeten in mm	CA in mm	Line size in.	Opmerkingen
1	10.31	10.20	3.00	12" sch40	Negatieve slope deel van LF953 UT afschuif tussen 4-7 uurs positie onder aflopen veiligheden over 9 meter lengte t.h.v. aflopen Veiligheden SVA 6301 1 + 2 + S naar LF953. + 20 cm upstream en downstream deel LF953
2	9.30	9.20	3.00	10" sch40	Negatieve slope in delen van de LF968: UT afschuif tussen 4-7 uurs positie onder aflopen veiligheden over 9 meter lengte t.h.v.: 1. aflopen aflopen LF908, LF907, LF916 (0.75" ex P6302 2. LF906 + deel downstream afloop LF966 in LF968 3. aflopen LF966, LF967, LF968
3	8.40	6.20	3.00	12" sch30	Negatieve slope downstream deel onder aansluiting 2" naar de neut-put u LF909. over 9 meter lengte UT afschuiven tussen 4-7 uurs positie
4	5.54	5 (rurpipe) 4.6 (Bocht onderzijde)	3.00	2" sch XS	Negatieve slope naar afsluiter spectacle blind. UT afschuif tussen 4-7 uurs positie vanaf afsluiter spectacle blinds + deel bocht; 2" leiding vanaf LF909 naar neut put
5A	10.97	9.20	3.00	6" sch80	Negatieve slope 6" LF908 naar V6302B. UT afschuif tussen 4-7 uurs positie 1" bocht vanaf LF968 naar 2" bocht in LF909
5 B	9.30	8.40	3.00	10" sch40	Afloop LF908 naar 10" LF953 UT afschuif tussen 4-7 uurs positie onder afloop
6	8.40	7.40	3.00	12" sch30	Negatieve slope deel leiding 12" LF909. Leiding gaat hier van hoog en duikt dan 80 cm naar beneden. UT afschuif tussen 4-7 uurs positie 1" bocht recht stuk naar 2" bocht
7	10.97	Wordt nog extra gemeten	3.00	6" sch80	Negatieve slope 6" LF963 eerste 2.45" bochten vanaf 6" afsluiter. UT afschuif tussen 4-7 uurs positie van 2x 45" bocht + rechte leiding deel ertussen
8	15.90	13.50	3.00	20" sch40	Afloop LF963 à 20" LF953. Ultrastemming tussen 4-7 uurs positie onder afloop
9	5.6 6.4	5.2 6.1	3.00	0.75" sch160 1" sch160	Leiding 1" gaat over in 0.75" ex P6302 à LF909. RT aangegeven lokaties
10	8.18	9.70	3.00	8" sch40	Afloop Sample connectie aansluiting 63SC101 op LF991. UT afschuif tussen 4-7 uurs onder afloop + 80 cm downstream van deze afloop
11	10.31	flare fouling geen afname	3.00	12" sch40	RT afschuif tussen 4-7 uurs onder afloop
12	10.31	8.40	3.00	12" sch40	Negatieve slope deel Y-bruikstuk 12" LF991 + 12" LF913 vervolg in 12" LF991. UT afschuif tussen 4-7 uurs positie vanaf 1" 45" bocht rechte deel tot 2" 45" bocht
13	6.35	4.9 - 6	3.00	1" sch160	Koolstofstalen deel ex-E6301A/B. RT lage deel + opgaande deel
14	9.7 / 11.9	8.40	3.00	12"/ 16"	Tee + cap richting LF943 + deel Bocht. UT afschuiven tussen 4-7 uurs positie. Met vilstift staat de lokatie gemarkeerd.
Bovenstaande waarden zijn de gemeten waarden inclusief coating					

Negatieve slope leiding LF943

Doordat de leiding op een negatieve slope lag heeft het water zich op één plaats in de leiding kunnen verzamelen. De lekkage heeft plaats gevonden op de plek waar het water zich heeft verzameld. Uit het onderzoek is niet duidelijk geworden waarom de leiding op een negatieve slope lag. Het onderzoeksteam ziet twee mogelijkheden:

- Bij het inbouwen van het nieuwe leidingstuk LF 909 is de leiding LF943 omhoog gedrukt waardoor de leiding op negatieve slope is komen te liggen
- De leiding heeft altijd op negatieve slope gelegen.

Op onderstaande foto is het verloop van leiding LF943 (= onderste leiding op de foto) te zien.

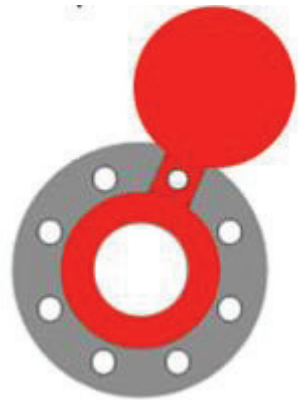


Afbeelding 5: Negatieve slope leiding LF943

Open brilflens tussen leiding LF909 en LF943 bij opstart van de HF-unit na TA2014

Uit onderzoek is gebleken dat de unit na de turnaround 2014 is opgestart met een open brilflens tussen de leiding LF909 en de LF 943.

Op basis van foto's heeft het onderzoeksteam kunnen vaststellen dat de brilflens tussen de leiding LF909 en de LF 943 vóór de turnaround 2014 in dichte stand stond.



Afbeelding 6: Brilflens in dichte stand (foto) en brilflens in open stand (schematische weergave)

Uit onderzoek is gebleken dat er geen werkzaamheden aan de brilflens zijn verricht tussen de turnaround 2014 en het tijdstip van het incident.

Op basis van het bovenstaande constateert het onderzoeksteam dat de brilflens tijdens de turnaround 2014 in open stand is gezet en dat vervolgens de fabriek is gestart met een open brilflens.

Waarom is de brilflens tijdens de turnaround 2014 in open stand gezet?

- De leiding LF943 is tijdens de turnaround 2014 gereinigd hiervoor is de brilflens opengezet/verwijderd.
- De leiding onder de LF943 (= de LF909) is tijdens de turnaround 2014 gedeeltelijk vervangen. Aangezien er laswerkzaamheden aan de leiding waren uitgevoerd diende de leiding LF909 geperst te worden met water. Bij aanvang van de perswerkzaamheden is dan hoogstwaarschijnlijk de brilflens door de persploeg in dichte stand gezet, na de perswerkzaamheden is de brilflens in open stand gezet. Medewerkers van een persploeg zijn gewend om de situatie na een persing op te leveren in de staat zoals ze deze hebben aangetroffen. Ook is het mogelijk dat de persing van LF909 met open brilflens naar LF943 is uitgevoerd en het perssysteem is ontluicht door oplossen van de bouten van de brilflens naar LF923. Dan is het water op deze manier in het systeem terecht gekomen.

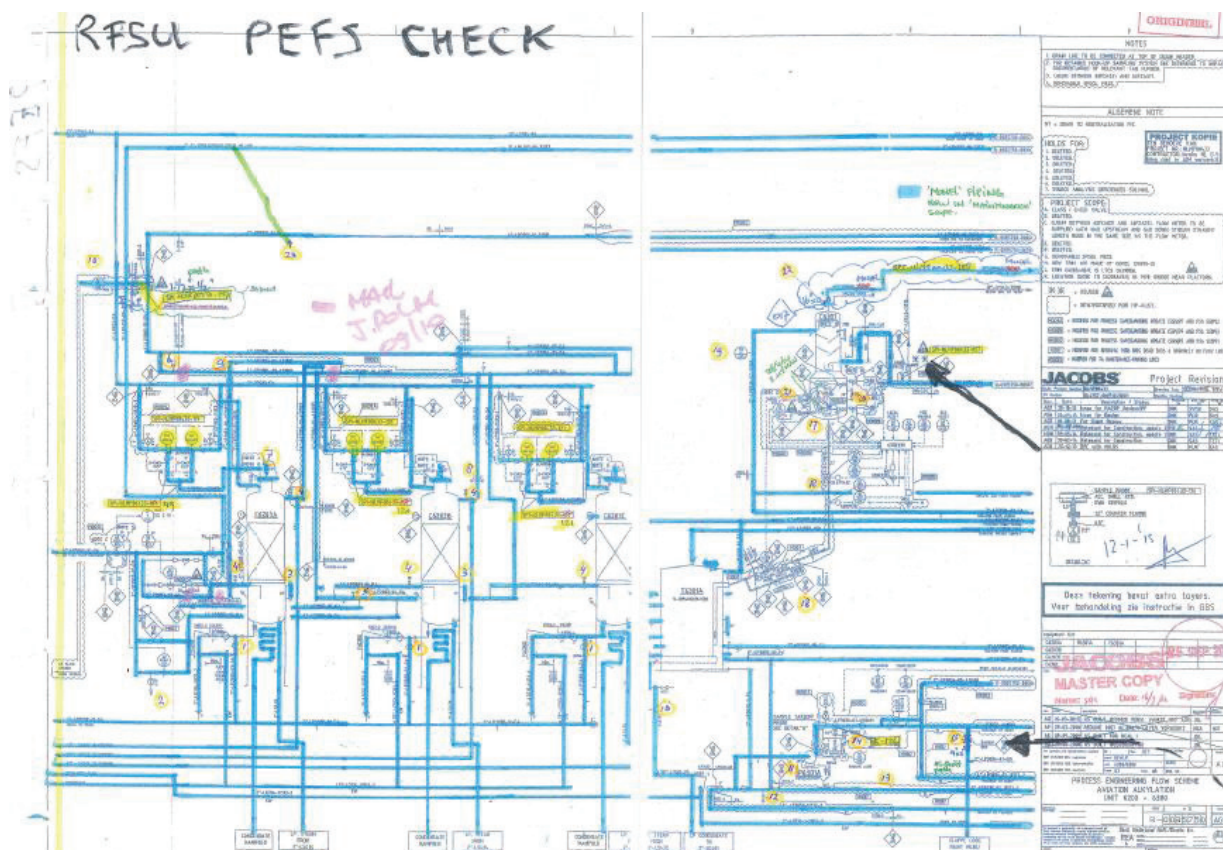
Waarom is de fabriek gestart met een open brilflens?

Bij de RFSU van de unit ging men ervan uit dat de unit in gereedheid stond om te starten, dit werd gedaan op basis van compleetheit van:

- De steekflenzenlijsten, op de steekflenzenlijst waar de brilflens tussen de leiding LF909 en LF943 op was vermeld, was er door de operationeel stop coördinator (=OSC) afgetekend dat de brilflens in dichte stand stond. Uit een interview met de OSC bleek dat de OSC de brilflens als dicht op de lijst had afgetekend op basis van informatie die hij van de buiten operators had ontvangen. Dit was de werkwijze zoals deze werd toegepast tijdens de HF Alky turnaround 2014. De OSC kon zich niet meer herinneren van welke buiten operator hij de informatie had ontvangen van deze specifieke brilflens.
- PEFS-checks. Voor een fabriek wordt gestart, worden aan de hand van PEFS de fabriek gecontroleerd. Uit onderzoek is gebleken dat de bewuste brilflens tussen de leiding LF909 en LF943 bij de controle is gemist in open stand. Het onderzoeksteam ziet als mogelijke verklaring voor het missen van de bewuste brilflens de moeilijk waarneembare locatie van de brilflens (8mtr hoogte, achter een T-bint), zie ook afbeelding 7.



Afbeelding 7: Brilflens moeilijk te zien



Open brilflens tussen leiding LF909 en LF943 sinds de HF Alky turnaround 2014

Naast het feit dat de unit is opgestart met een open brilflens, heeft de brilflens vervolgens ook tot het optreden van het voorval in open stand gestaan. De open stand kwam niet overeen met de gewenste dichte stand zoals deze is vermeld op de PEFS.

De procedure tijdens de HF Alky turnaround 2014 is dat de stand van brilflenzen etc. via een zogenaamde PEFS-checks gecontroleerd worden als deel van het RFSU-proces na de turnaround activiteit.

Aanwezigheid leiding LF943

De leiding LF943 is aanwezig als bypassleiding van de C6301. Deze bypass is in 1971 aangelegd met het idee de fabriek te kunnen blijven opereren met alleen V6317 in bedrijf als wassing van het zure gas. De bypassleiding was in 1971 aangelegd, omdat de C6301 in het verleden was uitgevoerd in koolstofstaal en deze eind zeventiger jaren regelmatig lek was. De C6301 is in 1976 echter in Monel uitgevoerd, sindsdien is de C6301 niet meer lek geweest. De bypass leiding is in 1982 vervangen en is hoogstwaarschijnlijk nooit gebruikt.

Het onderzoeksteam heeft niet kunnen achterhalen waarom de bypass leiding LF943 is blijven bestaan.

Nr.	Afwijking	Gefaalde Barrière	Werkgebied of Werkproces
1	Brilflens tussen leiding LF943 en LF909 staat in open stand bij opstart unit na TA 2014. Dit terwijl deze volgens de PEFS in dichte stand hoort te staan.	11 Operator plant round up	ESP
2	Brilflens tussen leiding LF943 en LF909 langere tijd in open stand gestaan. Dit terwijl deze volgens de PEFS in dichte stand hoort te staan.	11 Operator plant round up	ESP
3	Na de TA 2014 is er water achtergebleven in de leiding LF 943	7 Procedures operating	ESP

AANBEVELINGEN

Het onderzoeksteam heeft de volgende aanbevelingen:

- Implementeer binnen de HF Alkylatie fabriek een wederkerende controle op de stand van veiligheids kritische brilflenzen.
- Verwijder de bypass leiding van de kolom C6301 permanent m.b.v. MOC.
- Review de droogprocedure van de fakkelleidingen en procesleidingen in zuursysteem tijdens en ná de turnaround, met name betreffende dead-ends. Aanbevelingen uit de review dienen in de procedures/werkinstructies van HF Alkylatie TA in 2019 toegepast te worden. Volgende vragen moeten beantwoord worden: 1. Wordt alle leidingwerk en equipment meegenomen in de droogprocedure, 2. Welke checks worden uitgevoerd om zeker te stellen dat de equipment/leiding droog is, 3. Zijn die huidige checks voldoende om corrosie tijdens bedrijf te voorkomen?
- Voer persingen met water in het zure gedeelte van de HF Alkylatie fabriek uit conform een nog vast te stellen procedure, om zeker te stellen dat er geen water achter blijft na de persingen.
- Verbeter de werkwijze en documentatie van de steek- brilflenzen in turnarounds op Shell Pernis waarbij zeker gesteld wordt dat de persoon die de controle in het veld uitvoert degene is die deze controle documenteert op de steekflenzenlijst
- Verbeter de werkwijze en documentatie van de PEFS-checks na turnarounds op Shell Pernis waarbij een consistente werkwijze wordt geïmplementeerd
- Controleer niet op gewenst afschot liggende leidingen in het zuurfakkelsysteem van de HF Alkylatie fabriek. Initieer waar nodig CAIR's (aanpassingsvoorstellen) ter implementatie in de Turnarounds van 2019 en 2023.

LEREN VAN INCIDENTEN

- Door middel van het houden van leer sessies met verschillende betrokken partijen binnen Shell Pernis zal het incident onder de aandacht worden gebracht, waarbij de kracht moet zitten in het feit dat mensen zelf ontdekken welke barrières hebben gefaald.
- Er zal er een LFI (= Learning from incidents) document worden opgesteld om te delen met de site en het Global Shell Downstream LFI-team.
- De leerpunten zullen gedeeld worden met VNPI en VNCL.

SMART ACTIES

Specifiek, Meetbaar, Acceptabel, Realistisch en Tijdgebonden. *Elk incident genereert een aantal acties en/of aanbevelingen, zowel op grond van de directe als van de achterliggende oorzaken. Het doen van aanbevelingen aan instanties buiten de eigen afdeling dient ook als actie te worden behandeld. Alle acties worden met risico, actiepartij en targetdatum vastgelegd in FIM conform de procedure bevindingen en actiebeheer 00.05.1005.*

Nr	Actie	Risico H-M-L	Actiepartij functie	Target Datum
1.	Voer een volledige proces PEFS-check van de HF Alkylatie fabriek uit voor opstart van de fabriek na het incident.	M	Production Unit Manager, HF fabriek	Gereed
2.	Inspecteer de fakkelsystemen van de HF Alkylatie fabriek op dead ends en low points en stel vast dat hier geen risico is op HF en water corrosie	M	Materials & Corrosion Engineer	Gereed
3.	Beproof de reboiler E-6404A aan middendruk-stoomzijde om lektheid te garanderen. Dit wil zeggen: testen op dichtheid water → proces	M	Production Unit Manager, HF fabriek	Gereed
4.	Vervang twee mogelijk doorlatende uitlaatafsluiters van de B en D-alu torens	M	Production Unit Manager, HF fabriek	Gereed
5.	Verwijder de bypass leiding van de kolom C6301 permanent m.b.v. management of change. (MOC)	M	Production Unit Manager, HF fabriek	Gereed
6.	Implementeer binnen de HF Alkylatie fabriek een wederkerende controle op de stand van veiligheids kritische brillen.	M	Production Unit Manager, HF fabriek	31-03-2018
7.	Review de droogprocedure van de fakkelleidingen en procesleidingen in zuursysteem tijdens en ná de turnaround, met name betreffende dead-ends. Aanbevelingen uit de review dienen in de procedures/werkinstructies van de HF Alkylatie TA/2019 toegepast te worden. Volgende vragen moeten beantwoord worden: 1. Wordt alle leidingwerk en equipment meegenomen in de droogprocedure, 2. Welke checks worden uitgevoerd om zeker te stellen dat de equipment/leiding droog is, 3. Zijn die huidige checks voldoende om corrosie tijdens bedrijf te voorkomen?	M	Production Unit Manager, HF fabriek	31-06-2018
8.	Stel een procedure op voor persingen met water in het zure gedeelte van de HF Alkylatie fabriek. Stel zeker dat er geen water achter blijft na de persingen.	M	Production Unit Manager, HF fabriek	31-06-2018
9.	Verbeter de werkwijze en documentatie van de steek- brillen in turnarounds op Shell Pernis waarbij zeker gesteld wordt dat de persoon die de controle in het veld uitvoert degene is die deze controle documenteert op de steekbrillenlijst.	M	Productionmanager Shell Pernis	31-12-2017
10.	Verbeter de werkwijze en documentatie van de PEFS-checks na turnarounds op Shell Pernis waarbij een consistente werkwijze wordt geïmplementeerd	M	Productionmanager Shell Pernis	31-12-2017
11.	Controleer niet op gewenst afschot liggende leidingen in het zuurfakkelsysteem van de HF Alkylatie fabriek. Initieer waar nodig CAIR's (aanpassings voorstellen) ter implementatie in de Turnarounds van 2019 en 2023.	M	Manager Mechanical, MCE & Inspection	31-06-2018
12.	Stel een Learning from incidents op, om deze vervolgens te delen met de site, het Global Shell Downstream LFI-team. Deel de learnings tevens met de VNPI en de VNCI.	M	Production Unit Manager, HF fabriek	31-12-2017

BIJLAGEN

- 1) **RAPPORTAGE “ONDERZOEK NAAR DE AARD EN OORZAAK VAN EEN LEK IN BYPASS LEIDINGDEEL LF943 VAN SOUR FLARE SYSTEM HFALK NO. 11” DOOR ELEMENT MATERIALS TECHNOLOGY ROTTERDAM B.V.**
- 2) **PRODUCTEIGENSCHAPPEN ISOBUTAAN**
- 3) **PRODUCTEIGENSCHAPPEN FLUORWATERSTOF**
- 4) **PRODUCTEIGENSCHAPPEN PROPaan**
- 5) **PRODUCTEIGENSCHAPPEN BUTAAN**

RAPPORT

ONDERZOEK NAAR DE AARD EN OORZAAK VAN EEN LEK IN BYPASS LEIDINGDEEL LF943 VAN SOUR FLARE SYSTEM HFALK NO. 11

© Copyright :
Element Materials Technology Rotterdam b.v.

All rights reserved. Nothing of this publication may be multiplied, stored in an automatic databank, or made public in any form or in any way, either electronically, mechanically, by photocopy, recordings, or any other way without preceding written permission of Element Materials Technology.

Opdrachtgever : Shell Nederland Raffinaderij B.V.

Ref. opdrachtgever : PO 4523172850

Element Project : ERO024153P

Rapportnummer : ERO024153 Rev.0

Onderzoeksperiode : 25 augustus - 20 september 2017

Datum rapport : 11 oktober 2017

Datum revisie : ---

Onderzoekers : ir. B. Hazenberg en dr.ir. J.P. van Houten

Auteur : dr.ir. J.P. van Houten

Classificatie : ---

Verdeling : Shell Nederland Raffinaderij B.V.
t.a.v. Dhr. R. Gouwen (pdf)
Element, archief (1x)

1 Introductie en achtergrondinformatie

In bypass leiding deel LF943 is een lekkage opgetreden. Leiding deel LF943 maakt deel uit van de HF-Alkylatiefabriek. Deze fabriek is gecontroleerd uit bedrijf genomen vanwege gebrek aan voeding als gevolg van een stroomstoring. Leiding LF943 wordt gebruikt als de scrubber bypassed moet worden.

De volgende informatie is door Shell Nederland Raffinaderij B.V. aangeleverd middels het informatiepakket "HFALK SOUR Flare system No11 HFALK-LF943, Pernis, 24-8-2017, dat in het bijzijn van alle partijen door Shell mondeling is toegelicht:

Het betreft een bypass leidingdeel uit een zuur gas fakkelsysteem (sour flare system HFALK no. 11) van een alkyleringsfabriek uit 1957. De bypass betreft vermoedelijk een nieuwer deel, de leeftijd is niet gemeld. De ERC (equipment registration card) meldt 1982, maar de bypass leiding is vermoedelijk al in 1977, bij een modificatie van het systeem (uitbreiding met monel scrubbers), aangelegd. Door het sour flare systeem wordt een mengsel van overwegend i-C4 (iso-butaan), met enig n-C4 (butaan), C3 (propan) en HF, ofwel gasvormige koolwaterstoffen met HF komende van verschillende producthoudende vaten, afgevoerd. HF kan oplossen in water en vormt daarmee een zure oplossing die onder specifieke condities tot corrosie van metalen kan leiden. De aanwezigheid van water (als vloeistof) in het leidingsysteem moet dus vermeden worden. De gasstroom met HF wordt met ruime overmaat stikstof (N_2) gespoeld. De gassen met een lage concentratie aan HF gaan via sourflare header leidingen richting de scrubbers (gevuld met KOH kaliumhydroxide oplossing) voor neutralisatie. Na neutralisatie gaan de geneutraliseerde gassen naar de flare.

De resulterende gasstroom bestaat uit gasvormige koolwaterstoffen met N_2 , met sporen van HF en waterdamp. Het gas heeft een overdruk van 0,8 barg (design van de fakkelleidingen is 3,5 barg) en omgevingstemperatuur (de leiding is niet geïsoleerd). De dampspanning van het water in het gas wordt verwacht dermate laag te zijn dat er geen condensatie van water in de leiding kan optreden (gebruikstemperaturen boven het dauwpunt).

Door de LF943 staat geen flow.

Op 31 juli 2017 (2 jaar en 7 maanden na de TA 2014) is lekkage opgetreden in leidingdeel LF943. Het betreft een 12" Sched. 40 koolstofstalen leidingdeel, materiaal ASTM A106 grade B (naadloze pijp). De materiaalnorm ASTM A106 (huidige: 2015) meldt sinds versie 2004 additionele eisen aan de residuele elementen in het leidingmateriaal onder HF alkylatie service, dit geldt echter niet voor HF trace service zoals hier het geval is.

De leidingsectie heeft een nominale buitendiameter van 323.8 mm en een nominale wanddikte van 10,3 mm. De sectie betreft een bypass leiding voor scrubber C6301, en is aan twee zijden voorzien van een brilflens (spectacle flange, een type afsluiter). Tijdens normaal bedrijf zouden beide brilflenzen volgens het PEFS (process equipment flow schedule) gesloten moeten zijn. Na het incident is geconstateerd dat de bovenste brilflens dicht stond (in de normaal gesloten positie) en de onderste brilflens open stond terwijl ook deze in de normaal gesloten positie had moeten staan.

Het lek betrof een gat in een horizontaal leidingdeel van de LF943. Het leidingdeel lag onder licht afschot (negatieve slope) aan een stijgende bocht. In de tekeningen is geen afschot gespecificeerd. Het lek bevond zich op de laagste positie van de leiding, juist voor de bocht, op de 6 uur positie (onderzijde).

Het leidingdeel is tijdens het incident uitwendig in contact geweest met brak water (een aangelegd waterscherm om zeker te stellen dat er geen verspreiding van product plaats kon vinden buiten de plant, "bereddering"), en na het incident uitgenomen. Een sectie met het gat is door Shell uitgenomen en geneutraliseerd in een bad met natriumbicarbonaat ($NaHCO_3$). Het inwendige van de sectie toonde significante hoeveelheden aan producten, vermoedelijk betrof het corrosieproducten. Het gat is door de werkzaamheden (bereddering, sectie uitname en neutralisatie) mogelijk wat groter geworden.

Sinds 1980 zijn wanddiktemetingen van dit leidingdeel bekend. Het toegepaste regime van wanddiktemetingen is afhankelijk van ter plaatse verwacht corrosiemechanisme en eerdere metingen en waarnemingen. Daar het een afgesloten (niet gebruikt) leidingdeel betrof (bypass) zonder eerdere significante wanddikteafname, waren de twee laatste intervallen tot aan de TA van 2014 relatief lang, namelijk 5 jaar en 12 jaar (zie bijlage A).

Het verloop tijdens de TA2014 (turn around, start oktober 2014, in bedrijf januari 2015):

Voorafgaande aan de TA (gebruikelijk) zijn wanddiktemetingen uitgevoerd aan het betreffende leidingdeel en de omliggende leidingdelen. Hierbij zijn geen indicaties van significante wanddikte afname aangetroffen in vergelijking tot de eerdere metingen. De brilflenzen zouden tijdens de TA2014 voor werkzaamheden open zijn gezet (in februari 2014, voor de TA, stond deze nog dicht (volgens Shell is hier een foto van aanwezig). Het wordt vermoed dat de onderste brilflens vervolgens bij het in bedrijf gaan (januari 2015) niet meer in de normaal gesloten positie zou zijn gedraaid. Tijdens TA2014 zijn de volgende werkzaamheden aan het sour flare systeem verricht:

Een leidingdeel (LF909) aangrenzend aan de onderste brilflens van de bypass leiding (LF943) is vervangen (in het kader van "dead leg" verwijderprogramma, bedoeld om corrosiegevoelige doodlopende leidingaftakkingen te verwijderen), en het flare systeem te reinigen in verband met opgetreden afzettingen (fouling). Bij het uit bedrijf gaan (normale shut down) voor de TA is gespoeld met stikstof. Vervolgens is gestart met het schoonspoelen van de betreffende leidingdelen en de bypass leiding met brak havenwater onder hoge druk. Hiervoor is de onderste brilflens geopend. Na spoelen werd de bypass leiding (afschot) geleegd. Na een check met een videocamera bleek echter nog water aanwezig te zijn op het diepste punt. De bypass leiding is vervolgens droog gezogen met een vacuümslang. Vervolgens is opnieuw met een videocamera gecontroleerd (hiervan zijn geen beelden) en is de leiding droog gemeld, waarna het onderliggende leidingdeel (met de dead legs) is vervangen.

In december 2014 is vervolgens nog een perstest uitgevoerd op het onderliggende leidingdeel, vermoedelijk met brak water. De stand van de blindflenzen, en hoe daarna gedroogd is, is niet gemeld. In januari is de installatie in bedrijf gegaan, vermoedelijk met een nog openstaande onderste brilflens. Hierdoor is in de bypass onbedoeld een dead leg situatie gecreëerd. Tijdens de TA2014 zijn US (ultrasoon) wanddiktemetingen van de bypass leiding LF-943 uitgevoerd, en ook na het incident (3 augustus 2017). De metingen uit TA2014 aan LF-943 (4 klokposities, laagste waarden) toonden een wanddikte van 8.8 mm tot 9.8 mm (zie blz 6 en 7 Shell informatiepakket, bijlage A). Ter plaatse van het huidige lek (positie 1015 in de isometrics, zie bijlagen A en B) was de wanddikte destijds minimaal 9.4 mm. De klaarblijkelijke spreiding/nauwkeurigheid in de meetresultaten ligt in de orde van meerdere tienden van een millimeter, hetgeen echter in het niet valt bij de mate van de opgetreden aantasting.

Bij de metingen voorafgaande aan de uitname van het lekke leidingdeel (blz 8 Shell informatiepakket, zie bijlage B) zijn op 18 posities US wanddiktemetingen uitgevoerd. Op iedere positie werden op acht klokposities (1..8) wanddiktemetingen uitgevoerd (pos 1=12 uur=boven, pos 5=6 uur=onder), met de klokposities gezien in de stromingsrichting vanaf de horizontale leiding naar de bocht (zie blz 6 Shell informatiepakket). De leiding aan de voet van de bocht, juist naast de over het lek geplaatste klem, toonde geen aantasting. Vanaf de klem (meetpositie 3) tot en met meetpositie 12 toonde de leiding wanddikteafname, preferent op de 6 uur positie, geleidelijk afnemend tot op 4,5 m vanaf de klem in het horizontale deel. De resultaten van de wanddiktemetingen geven aan dat de wanddikteafname op de 6 uur positie ter plaatse van het lek 9.4 mm in 2,58 jaar zou zijn geweest, dus gemiddeld 3,6 mm/jaar. De bocht en de delen verder verwijderd van het lek, inclusief voor corrosie gevoelige dead end posities in het verdere systeem, toonden geen wanddikteafname. Tijdens tussentijdse metingen (2014 - 2017) van de mate van fouling in het omliggende leidingstelsel is geen toename van fouling geconstateerd. Fouling is een indicator van corrosie (een bron van vloeibaar water) in het systeem. De bypass (die immers afgesloten zou zijn) is hierbij niet onderzocht.

Het incident:

Vanwege een gebrek aan voeding als gevolg van een stroomstoring is de HF-alkylatiefabriek (HFALK) gecontroleerd uit bedrijf genomen. De shut down van de HFALK kon echter wel op normale manier worden uitgevoerd: bij het uit bedrijf gaan blijft de stikstof flow aanwezig. Tijdens het spoelen met N₂ is de lekkage in de bypass leiding gemeld. Er zijn geen bijzonderheden gemeld waaruit de aanleiding van de op getreden lekkage kan worden afgeleid. Er zijn volgens Shell afdeling Technologie/OPS geen temperatuur en druk trends/excursies opgetreden. Hiervan is geen data beschikbaar gesteld. Na melding van de lekkage is de omgeving beschermd ("bereddering") middels waterschermen (brak water). Volgens een eerste visuele waarneming was het lek initieel ca. 1,5 cm groot. Binnen enkele uren daarna is de klem geplaatst. De grootte van het initiële lek is mogelijk toegenomen door een combinatie van ter plaatse minimale resterende wanddikte, contact met het water (zuurvorming) en mechanische beschadiging (waterstraal, plaatsen klem).

Na het incident is de gefaalde leidingsectie door Shell uitgenomen. Hierbij is geconstateerd dat er in het sterk aangetaste leidingdeel een grote hoeveelheid deels losliggende volumineuze vaste producten (vermoedelijk corrosieproducten) aanwezig waren. Hiervan zijn door Shell monsters genomen. De leidingsectie is vervolgens enkele dagen door Shell in een zogenaamde neutput, een neutralisatiebad van brak water met natriumbicarbonaat, geneutraliseerd. Een groot deel van de aanwezige vaste producten is door de neutralisatiebehandeling verloren gegaan.

Door Justitie is op 2 augustus 2017 strafrechtelijk beslag op de leiding gelegd. De gefaalde leidingsectie is in overleg met de Zeehavenpolitie door Shell voor onderzoek aangeboden aan Element Materials Technology Rotterdam b.v. ("Element", locatie Breda).

Element is gevraagd om de aard en oorzaak van het falen van de leidingsectie te bepalen. Tevens zullen, voor zover mogelijk op basis van het schadeonderzoek en literatuuronderzoek, de volgende vragen beantwoord worden:

- waren de gebruikte materialen geschikt voor de betreffende toepassing en de stoffen waarmee deze in aanraking is geweest en voor hoe lang?
- schatting van de corrosiesnelheid van het leidingmateriaal in contact met het medium (of de media) in de leiding, en de condities van de leiding, gedurende de periode van 48 uren voor het incident tot aan het incident.

2 Uitgevoerd onderzoek

De leidingsectie is visueel onderzocht. In overleg met de betrokken partijen zijn de te onderzoeken secties gemarkeerd en uitgenomen middels droog slijpen. Het resterende product uit de leiding is veilig gesteld en representatieve monsters zijn genomen. De uitgenomen secties zijn nader visueel en stereomicroscopisch onderzocht. Het binnenoppervlak van de leiding aan de rand van een representatief lek is onderzocht met behulp van een raster elektronenmicroscop (REM). De chemische samenstelling van de producten op die positie en het product dat voorafgaande aan het slijpen is bemonsterd uit de leiding is geanalyseerd met een energie dispersieve röntgenmicro-analyse (EDX) probe van een REM. Een macrodoorsnede over de rondlas tussen pijp en bocht is geprepareerd voor stereomicroscopisch onderzoek. Vickers HV10 hardheidsmetingen zijn uitgevoerd op de geprepareerde doorsnede op de positie van de las, warmte beïnvloede zone en het basismateriaal aan het binnenoppervlak en buitenoppervlak. Doorsneden in omtreksrichting over een lek zijn geprepareerd voor microscopisch onderzoek. Literatuuronderzoek is uitgevoerd naar de achtergronden van de aantasting en de condities die tot het ontstaan van het lek hebben geleid.

3 Resultaten en discussie

3.1 Visueel en stereomicroscopisch onderzoek

De voor onderzoek aangeboden leidingsectie is geleverd inclusief de gedemonteerde klem die over het lek was geplaatst. Deze klem met rubberen inlegmat is niet verder onderzocht. De leidingsectie had afmetingen ~ Ø 326 x 900 mm. De sectie bestond uit een bochtdeel met een lengte van ~180 mm en een pijpdeel van ~ 700 mm lengte, onderling verbonden middels een rondlas. Bocht en pijp waren naadloos.

In overleg met Shell, Zeehavenpolitie en het NFI is de oorspronkelijke onderzijde van de sectie als 6 uur positie gemarkeerd, van waaruit alle gerapporteerde klokposities zijn afgeleid (kijkende in de richting van pijp naar bocht). Tevens zijn in overleg de voor verder onderzoek middels droog slijpen uit te nemen secties gemarkeerd. Deze secties zijn door Element opeenvolgend genummerd 1 t/m 3:

- Sectie 1 betrof een sectie over de rondlas op de 6 uur positie.
- Sectie 2 betrof een sectie op de positie van de lekken.
- Sectie 3 betrof een sectie op de 6 uur positie aan de buitenrand van het pijpdeel van de leidingsectie.

De posities van de uit te nemen secties zijn in figuur 1 aangegeven met de witte kaders.

Het buitenoppervlak van de leiding was voorzien van een gele coating. De coating had een dikte van ca. 1 mm (gemeten aan een loszittend stukje coating op de 6 uur positie van de pijp) en toonde lokaal enkele mechanische beschadigingen, meest waarschijnlijk van na uitnemen van de leidingsectie. Het pijpdeel toonde twee lekken relatief dicht bij elkaar rond de 6 uur positie (figuur 1).

De lekken waren onregelmatig gevormd en betroffen een groter lek op de 5 uur positie met afmetingen ~ 106 x 80 mm en een kleiner lek op de 6½ uur positie met afmetingen ~ 60 x 15 mm. De coating was rondom de lekken aangetast en had deels losgelaten van het pijpmateriaal. De afdruk van de rubber mat van de klem toonde dat deze aan de zijde van de bocht relatief dicht bij de rand van het grotere lek was geplaatst (figuur 2). De resterende wanddikte aan de randen van het grotere lek was zeer gering. De pijpwand krulde aan de randen deels iets naar buiten. Aan het buitenoppervlak was geen significante wanddikteafname als gevolg van corrosie zichtbaar (figuur 3). Het kleinere lek toonde eveneens iets naar buiten krullende dunne randen. De coating bedekte nog een deel van het lek (figuur 4).

De binnenzijde van de leidingsectie toonde op de 1 uur positie¹ een restant van het door Shell gerapporteerde volumineuze product. De “koek” van bruin product had een poreus karakter en afmetingen van ~ 330 x 200 x 70 mm. De eerste dagen na aflevering van de leidingsectie had het product een bijtende irriterende geur, die later niet meer duidelijk waarneembaar was (figuur 5). Van het hart van de koek is product (Element: product A) bemonsterd voor EDX-analyse. De binnenzijde van de leiding toonde een lokaal onregelmatig oppervlak met productafzettingen van verschillende dikte en een vlekkerige bruine kleur. De oorspronkelijke onderste helft van de leiding toonde meer en dikkere productafzettingen dan de bovenste helft. Ter plaatse van de lekken was geen sterk afwijkende aantasting zichtbaar. Op de positie van de rondlas was aan de oorspronkelijke onderste helft van de leiding (rondom de 6 uur positie) een wanddikteverschil zichtbaar tussen het dikkere bochtdeel en het pijpdeel. De bovenste helft van de leiding toonde geen duidelijke overgang (figuur 6).

Met behulp van een wanddiktemeter is de resterende wanddikte (inclusief coating) aan beide einden van de leidingsectie gemeten op acht gelijkmatig over de omtrek van de leiding verdeelde posities. Een overzicht van de leidingsectie met klokposities is gegeven in figuur 1. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Resultaten van de wanddiktemetingen in mm (inclusief coating).

positie	1	2	3	4	5	6	7	8
klokpositie (uur)	12	1½	3	4½	6	7½	9	10½
pijpzijde	9,6	9,0	9,3	7,2	5,4	8,9	10,1	9,7
bochtzijde	11,4	10,1	9,3	9,4	9,7	9,4	10,6	10,3

Uit de tabel volgt dat er een significante afname in wanddikte aan het pijpeinde is opgetreden, preferent aan de onderzijde (ca. tussen 4 en 8 uur, dus tot een hoogte van ~ Ø/4=82 mm). Vanaf de positie van maximale aantasting aan de onderzijde (6 uur) naar boven nam de afname in wanddikte geleidelijk af.

Aan de bochtzijde leek er beduidend minder verlies aan wanddikte te zijn opgetreden. De aangetroffen (kleine) verschillen in wanddikte kunnen deels verband houden met het maken van de bocht uit pijp, waarbij de wanddikte aan de binnenomtrek (hier 12 uur positie) normaliter groter is dan aan de buitenomtrek (hier 6 uur positie).

De drie afgetekende secties (zie figuur 1) zijn vervolgens middels droog slijpen uitgenomen:

Het binnenoppervlak van sectie 1 toonde een iets uitstekende doorlassing met aan de pijpzijde een duidelijk dieper terugliggend oppervlak. Wanddiktemetingen inclusief coating gaven aan de bochtzijde een wanddikte van ~ 9,0 mm en aan de pijpzijde een wanddikte van ~ 7,1 mm (figuur 7). Aan de bochtzijde toonde het binnenoppervlak een iets golvend karakter met ondiepe en deels met product gevulde corrosieputten. De doorlassing stak ~ 2,6 mm uit ten opzichte van het oppervlak van de bocht en toonde een soortgelijke aantasting. Over het geheel van de sectie was de aantasting relatief gelijkmatig (figuur 8). Aan de pijpzijde

¹ Tijdens het uithijzen en zagen van de LF943 door Shell is het leidingdeel gedraaid. Er is toen waargenomen dat er volumineuze producten los kwamen van de wand. Hierna is de leiding in de neutput gegaan. Dat er product op de 1 uur positie aanwezig is, is te verklaren door handeling van het schadestuk.

was het binnenoppervlak iets gelijkmatiger aangetast. Het pijppoppervlak was relatief vlak en grotendeels bedekt met deels aan de randen loszittend bruin product (figuur 9).

Sectie 2 liep grofweg van de 4 uur tot 8 uur positie en toonde een relatief gelijkmatig binnenoppervlak. Het binnenoppervlak was vrijwel geheel bedekt met een relatief dikke laag deels lichtbruin en deels donkerbruin product. Dit product toonde plaatselijk veegpatronen, meest waarschijnlijk gerelateerd aan reinigen van de leidingsectie na uitnemen. Wanddiktemetingen inclusief coating zijn uitgevoerd verspreid over de hele sectie. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven op het foto-overzicht. Uit de metingen bleek dat de wanddikte relatief gelijkmatig afneemt richting de lekken rond de 6 uur positie en weer oploopt verder van de 6 uur positie af (figuur 10). Duidelijk is dat, vergeleken met de wanddikte aan het pijpeinde, de aantasting ter plaatse van de lekken hier zelfs tot boven de 4 resp. 8 uur positie is opgetreden².

Het kleinere lek van sectie 2 had een zeer grillige vorm met op verschillende posities scheurvormige uitlopers tot een lengte van 28 mm. Deze uitlopers waren aan het buitenoppervlak bedekt door de nog intacte coating (figuur 11). Aan de randen van het lek was de wanddikte zeer gering. De lekranden bogen over het algemeen naar buiten en ter plaatse van de scheurvormige uitlopers iets naar binnen (figuur 12). Het binnenoppervlak van sectie twee inclusief de lekranden had een (per zone) zeer gelijkmatige dikte zonder significante corrosieputten. Langs de lekranden waren veel kleine scheurtjes zichtbaar (figuur 13). Het binnenoppervlak rond het grotere lek had een soortgelijk karakter als dat bij het kleinere lek. Op de 6 uur positie was nog een secundair lek zichtbaar van ~ 11 x 10 mm (zie figuur 14, witte pijl), dat aan de buitenzijde vrijwel niet zichtbaar was vanwege de nog grotendeels intacte coating op die positie. Vanuit de hoek van het grotere lek liep een scheurvormige uitloper met een lengte van ~ 11 mm richting het secundaire lek (figuur 14).

Het binnenoppervlak van sectie 3 toonde onregelmatige productafzettingen met wisselende dikte tot enkele millimeters en een kleur variërend van lichtbruin tot donkerrood. Het product had deels een poreus karakter. Op de niet door product bedekte posities was het pijppoppervlak iets golvend, maar meest relatief vlak en gelijkmatig aangetast. De wanddikte over de sectie varieerde van ~ 4,9 mm aan de ene zijde tot ~ 7,1 mm aan de andere zijde (figuur 15).

Het bemonsterde product A had een licht bruine kleur en toonde een duidelijke lagenstructuur. De lagen waren deels iets los van elkaar en het product toonde onregelmatige porositeit. Aan het buitenoppervlak toonden de productlagen deels een donkere meer vaste kern (figuur 16).

3.2 Chemische analyse (OES)

De chemische samenstelling van het materiaal van de bocht, de rondlas en de rechte pijp is bepaald met behulp van optische emissie spectrometrie (OES). De resultaten van de analyse zijn weergegeven in tabel 2.

² De positie met de lekken (zie figuur 10) is aangetast tot boven de 4 resp. 8 uur positie, terwijl het sectie-einde op 700 mm afstand van de rondlas (zie tabel 1) slechts tot 4 en 8 uur was aangetast. Het hieraan gerelateerde verschil in hoogte van de aantasting over de sectielengte duidt erop dat de aantasting is opgetreden onder een vloeistofspiegel. De verdeling van de aantasting komt kwalitatief overeen met het door Shell vermelde negatieve afschot en de aanwezigheid van een agressieve vloeistof.

Tabel 2. Resultaten van de chemische analyse (OES) in massa%.

item no.	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr	% Ni	% Mo	% Al
bocht	0,13	0,16	0,93	0,023	0,018	0,01	0,05	< 0,01	0,03
rondlas	0,06	0,28	1,24	0,017	0,021	0,03	0,02	< 0,01	< 0,01
pijp	0,13	0,18	0,83	0,020	0,019	0,02	0,04	< 0,01	0,02
eisen A106 gr. B*	≤ 0,30	≥ 0,10	0,29-1,06	≤ 0,035	≤ 0,035	≤ 0,40	≤ 0,40	≤ 0,15	--
eisen A106 S9**	≥ 0,18	--	--	--	--	--	--	--	--
item no.	% Cu	% Nb	% Ti	% V	Cr + Cu + Ni + Mo + V	V + Nb	Ni + Cu	CE***	
bocht	0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,11	< 0,01	0,10	0,30	
rondlas	0,07	< 0,01	0,02	0,01	0,13	0,01	0,09	0,29	
pijp	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,07	< 0,01	0,05	0,28	
eisen A106 gr. B*	≤ 0,40	--	--	≤ 0,08	≤ 1,00	--	--	--	
eisen A106 S9**	--	≤ 0,02	--	≤ 0,02	--	≤ 0,03	≤ 0,15	≤ 0,43	

*) Eisen voor ASTM A106 grade B staal

**) Aanvullende eisen voor koolstof stalen pijp onder HF alkylatie service volgens ASTM A106 sectie S9

***) $CE = C + Mn/6 + (Cr+Mo+V)/5 + (Ni+Cu)/15$

De chemische samenstelling van het leidingmateriaal van de bocht en de pijp voldoet aan de gestelde eisen voor ASTM A106 grade B staal. De verschillen in samenstelling tussen bocht en pijp zijn nauwelijks significant. De chemische samenstelling van het leidingmateriaal van de bocht en de pijp voldoen niet aan de gestelde aanvullende eisen zoals vermeld onder S9 van ASTM A106: het koolstofgehalte is lager dan de minimum gestelde waarde (dikgedrukt in de tabel). Het gehalte aan residuele elementen voldoet wel. De achtergrond van deze aanvullende eisen is echter onduidelijk. Bovendien was er in de bypass geen sprake van HF alkylatie service, waardoor deze eisen in principe niet van toepassing zijn. Het toegepaste lasmetaal was bijpassend (met een wat lager %C en hoger %Mn) en betrof een niet gelegeerd laag koolstof houdend staal.

3.3 SEM-onderzoek en EDX-analyse

Een subsectie op de positie van het kleinere lek van sectie 2 is droog uitgenomen en onderzocht met behulp van een raster elektronen microscoop (REM) bij vergrotingen tot 3000x. Het gehele binnenoppervlak inclusief de lekranden was bedekt met onregelmatig product dat oplaadde onder de elektronenbundel. Dit betekent dat het product niet elektrisch geleidend was (figuur 17). Als gevolg van het product kon de morfologie pijppoppervlak niet bepaald worden.

De chemische samenstelling van de producten op het binnenoppervlak van sectie 2 aan de rand van het lek en het in een mortier fijngemalen product van monster A is bepaald middels een energie dispersieve röntgenmicro-analyse (EDX) probe van een rasterelektronenmicroscoop (REM) bij een versnelspanning van 15 kV. De resultaten van representatieve analyses zijn weergegeven in tabel 3 en figuur 18.

Tabel 3. Resultaten van EDX-analyses^{*)} van de aangetroffen producten (massa%, atoomverhoudingen tussen haakjes bij O, F en Fe).

Element	2 rand lek positie 1 (1000x)	2 rand lek positie 2 (300x)	A product positie 1 (150x)	A product positie 2 (200x)	A product positie 3 (200x)
C	weinig	weinig	weinig	weinig	weinig
O	15 (27)	17 (30)	13 (27)	14 (27)	16 (30)
F	27 (42)	26 (39)	20 (34)	22 (37)	25 (39)
Na	1,3	1,2	--	--	--
Mg	--	0,1	--	--	--
Al	0,2	0,2	--	--	--
Si	0,3	0,2	--	--	--
S	0,1	--	--	--	--
Cl	0,6	0,6	--	--	--
Ca	0,1	0,3	--	--	--
Mn	0,4	0,2	0,4	0,5	0,3
Fe	54 (28)	55 (28)	67 (39)	63 (36)	59 (31)

^{*)} Opmerking:

EDX (EDS, energiedispersieve röntgenmicroanalyse) is een semikwantitatieve analysemethode. De detectielimiet hangt af van het te meten element, de samenstelling van de omringende matrix en de gebruikte versnelspanning. In het algemeen kan worden gesteld dat de detectielimiet 0,1 tot 0,5 massa% bedraagt. De nauwkeurigheid van de resultaten hangt eveneens af van element en matrix, en bedraagt enkele tienden van een procent tot enkele procenten. EDX-analyse wordt uitgevoerd op een relatief klein oppervlak. Dit houdt in dat lokale verschillen in chemische samenstelling relatief grote invloed kunnen hebben op het analyseresultaat. Middels EDX kan het koolstofgehalte niet bij benadering met enigszins redelijke nauwkeurigheid worden bepaald. Koolstofgehalten worden daarom afgeschat op basis van ervaring, gebaseerd op de relatieve grootte van de koolstofpiek in het EDX spectrum, of aangeduid in termen van bijvoorbeeld "veel" of "weinig". Bij de berekening van de andere percentages (waarbij het totaal als 100% wordt genomen) is het aandeel van koolstof hierdoor niet inbegrepen. Bij grote hoeveelheden koolstof kan dit significante invloed hebben op de berekende percentages van de andere elementen.

Uit de analyseresultaten wordt het volgende afgeleid:

De geanalyseerde producten hadden allen een soortgelijke chemische samenstelling. Het product bestond meest waarschijnlijk hoofdzakelijk uit gehydrateerde ijzerfluor verbindingen en gezien de atoomverhoudingen deels uit de oxiden en hydroxiden (roest) van de samenstellende elementen van het pijpmateriaal (ijzer en mangaan). Daarnaast zijn op het pijppoppervlak aan de rand van het lek elementen uit de vloeistof waarmee het inwendige van de pijp ter plaatse mee in contact is geweest aangetroffen zoals natrium (Na), magnesium (Mg), aluminium (Al), silicium (Si), zwavel (S), chloor (Cl) en calcium (Ca), meest waarschijnlijk gebonden als zouten. Met name het gehalte aan natrium en chloor (NaCl) was licht verhoogd. De samenstelling van de corrosieproducten duidt er op dat de corrosieproducten zijn gevormd door aantasting van de leiding in contact met HF houdend water, dat mogelijk brak is geweest. Het is echter niet uit te sluiten dat het aangetroffen NaCl in de producten geïntroduceerd is door de bereddering en/of het verblijf in de neutput.

Drie monsters van product zijn echter door Shell bemonsterd voorafgaande aan de neutralisatie in een natriumbicarbonaat oplossing. De analyseresultaten aan deze monsters staan beschreven in een Shell rapport van 26 augustus 2017, projectnummer 41376. Uit de analyseresultaten is door Shell afgeleid dat de drie monsters ijzerfluor verbindingen, al dan niet gehydrateerd, betroffen. Ook hier is het element chloor aangetroffen. De spreiding in de resultaten van de drie monsters was echter groot, hetgeen verband kan houden met de wijze (positie) van monsternamen en een effect van de bereddering. De concentraties van de andere door Element gemeten elementen zijn bij deze metingen niet bepaald.

3.4 Macroscopisch onderzoek

Een macro doorsnede over de las van sectie 1 is geprepareerd voor stereomicroscopisch onderzoek. Na etsen met 10% Nital toonde de macro een uit drie rupsen opgebouwde las. De doorlassing stak ~ 2,3 mm uit ten opzichte van het binnenoppervlak aan de bochtzijde. De resterende wanddikte aan de pijpzijde was ~ 6,3 - 6,5 mm en daarmee duidelijk kleiner dan de resterende wanddikte aan de bochtzijde van ~ 8,0 - 8,9 mm. Over het algemeen was het binnenoppervlak iets golvend maar relatief gelijkmatig aangetast. De coatingdikte

was afhankelijk van de positie en de gradatie waarin de coatinglagen onderling losgelaten hadden ~ 0,9 - 1,6 mm (figuur 19).

Uit deze doorsnede blijkt duidelijk dat het lasmetaal minder gevoelig is geweest voor corrosie dan het pijpmateriaal en het bochtmateriaal. Tevens lijkt de bocht minder aangetast te zijn dan de pijp, de oorspronkelijke wanddikte van de bocht ter plaatse van de extrados (buitenomtrek) is echter niet bekend.

3.5 Vickers hardheidsmetingen

Vickers hardheidsmetingen met een belasting van 98,1 N [HV10] zijn uitgevoerd op de geprepareerde macro doorsnede van sectie 1. De hardheden zijn bepaald op het basismateriaal (bm) en de warmte beïnvloede zone (wbz) aan zowel de bochtzijde als de pijpzijde en het lasmetaal, ter plaatse van het buitenoppervlak (cap) en het binnenoppervlak (doorlassing). De resultaten zijn weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. Hardheidsmetingen met Vickers methode [HV10].

Positie	cap zijde [HV10]	gemiddeld [HV10]	root (doorlassing) zijde [HV10]	gemiddeld [HV10]
bm bocht	130 - 138 - 143	137	132 - 130 - 129	130
wbz bocht	143 - 147 - 153 - 150 - 157	150	146 - 152 - 148 - 152 - 143	148
las	160 - 167 - 160 - 167 - 156	162	148 - 148 - 147 - 149 - 150	148
wbz pijp	152 - 154 - 159 - 151 - 144	152	150 - 148 - 151 - 142 - 137	146
bm pijp	133 - 137 - 135	135	134 - 136 - 134	135

De gemiddelde hardheidswaarden van de verschillende zones langs het binnen- en buitenoppervlak waren nagenoeg gelijk. Het lasmetaal en de wbz aan de capzijde toonden zoals gebruikelijk (iets) hogere hardheidswaarden. ASTM A106 specificeert voor grade B staal een minimale treksterkte van 415 MPa. Indicatieve conversie van de treksterkte eis naar hardheid met behulp van tabel A.1 van ISO 18265 leidt tot een geschatte minimaal vereiste hardheid van ca. 130 HV10. De gemiddelde hardheden van de bocht en de rechte pijp zijn relatief laag, maar de materialen lijken juist aan de gestelde sterkte eis te voldoen. De geringe toename van de hardheid in de warmte beïnvloede zones en de relatief lage hardheid van het lasmetaal duiden erop dat na het lassen een warmtebehandeling (post weld heat treatment, PWHT) is uitgevoerd, waarmee het niveau van de hardheid en de residuele spanningen is verlaagd.

De hardheden van de lassen en warmtebeïnvloede zones (WBZ) zijn bovendien ruim beneden de maximaal toegestane waarden zoals voorgeschreven in ISO 15614-1 (gelast zonder warmtebehandeling max. 380 HV en met warmtebehandeling max. 320 HV).

3.6 Microscopisch onderzoek

De volgende doorsneden ten behoeve van microscopisch onderzoek zijn (buiten het door droog slijpen warmtebeïnvloede gebied) geprepareerd:

- sectie 2 in omtreksrichting over de rand van het kleinere lek
- sectie 2 in omtreksrichting over een scheurvormige uitloper aan de rand van het kleinere lek
- sectie 3 in langsrichting op de 6 uur positie

In de ongeëtste gepolijste conditie toonde de matrix van het pijpmateriaal mangaansulfide stringers in langsrichting. Na etsen met 3% Nital toonde het pijpmateriaal een licht georiënteerde genormaliseerde structuur van ferriet en perliet. Het perliet had een deels lamellair en deels meer geglobulariseerd karakter (figuur 20). Het binnenoppervlak van de pijp had een onregelmatig licht golvend karakter. De wanddikte nam richting de randen van het lek geleidelijk af. Aan de randen van het lek was de wanddikte over een grotere lengte in het bereik van ~ 15 - 50 µm (figuur 21). De randen van het lek waren afgerond en toonden geen significante deformatie. De opgetreden corrosie had een niet preferent karakter, dat wil zeggen dat de

verschillende fasen, korrels en korrelgrenzen gelijkmatig aangetast waren. Aan het binnenoppervlak was geen zichtbare oxidelaag aanwezig (figuur 22).

Op de positie van de scheurvormige uitloper aan de rand van het lek was de wanddikte nog iets groter dan direct bij de lekrand. Aan het buitenoppervlak was een kleine taaie lip zichtbaar als gevolg van lokale overbelasting van de resterende pijpwand (figuur 23). In geen van de onderzochte doorsneden zijn aanwijzingen gevonden voor inwendige blaasvorming of scheurvorming als gevolg van waterstof gerelateerde schademechanismen.

4 Literatuuronderzoek

Het medium dat door de LF909 (zie bijlagen figuren 1 en 2) stroomt (en bij openstaande onderste brilflens ook stationair in LF943 aanwezig is) betreft een gasstroom bestaande uit overwegend i-C4 met N₂, lage concentraties van HF en sporen van waterdamp bij een absolute druk van 1,8 bar (0,8 barg). N₂ (stikstof) is een inert gas. Iso-butaan (C₄H₁₀) is een vertakte koolwaterstof met een kookpunt van -11,7 °C bij 1 bar [1]. Bij 25°C is de dampdruk 3,5 bar. Onder de gegeven condities blijft de i-C4, ook bij normale schommelingen in temperatuur en druk, dus gasvormig. Condensatie van de fracties aan n-butaan en propaan is onder de gegeven condities niet mogelijk³. HF (watervrij) is een vloeistof met een kookpunt van 19,5 °C bij 1 bar. De dampspanning van HF bij 25 °C is 1,028 bar, de dampspanning van water bij 25 °C is 0,032 bar [2,3]. Bij 25 °C en een druk van 1,8 bar kan HF (net zoals water), vloeibaar aanwezig zijn, indien de partiële druk van de component (vol%*druk) hoger is dan de dampspanning van de component bij 25 °C. Het dauwpunt van een component is de temperatuur waarbij de dampdruk van de vloeibare component gelijk is aan de partiële druk van de component in het gasmengsel.

Onder aanname van relatief lage concentraties HF (gasstroom met overwegend i-C4 en N₂), en nog lagere gehalten aan water (zoals gemeld door Shell), zullen zowel HF als water een dermate lage partiële druk in de isobutaan hebben, dat deze componenten gasvormig blijven (temperatuur boven het dauwpunt). Pas bij significante verlaging van de temperatuur, en/of verhoging van de druk, en/of verhoging van de fracties HF resp. water in de gasstroom, zou condensatie van deze componenten kunnen optreden, waarna een 2-fasen systeem van gas met vocht aanwezig zou zijn. Dit vocht zou dan sterk geconcentreerd zijn aan HF. HF is hygroscopisch en bevindt zich preferent in de waterfase. Volgens Shell mag ter plaatse van de LF943 geen condensatie verwacht worden.

Het wordt in de literatuur beschreven dat het HF dat gebruikt wordt in HF alkylatie units slechts 1% tot 3% water bevat, equivalent aan een concentratie van 77% tot 99% HF in water, en dat de temperaturen normaliter onder de 66 °C zijn [4]. In de chemie van oplossingen wordt met percentage gebruikelijk het massa% bedoeld, in het volgende afgekort tot m%.

Corrosie door waterige HF oplossingen kan optreden in de vorm van lokale aantasting of een gelijkmatige wanddikteafname. Corrosie kan worden voorkomen door het gehalte aan water, zuurstof en zwavel (en andere contaminanten) minimaal te houden. Corrosie kan leiden tot vervuiling en afzettingen (fouling) in het leidingwerk door de vorming van volumineuze corrosieproducten. De corrosieproducten betreffen FeF₂.4H₂O en FeF₂.8H₂O [5]. FeF₂, en ijzer-fluor verbindingen in het algemeen, zijn slechts in lichte mate oplosbaar in water [3]. Ultrasoon testen en radiografisch testen worden gebruikt om in bedrijf wanddikte (of verschillen daarin) te meten.

Geconcentreerde HF oplossingen wordt gebruikt voor het alkyleren van petroleum producten [6]. Watervrije HF en geconcentreerde waterige HF oplossingen betreffen een kleurloze vloeistof, rokend, giftig, en sterk corrosief voor metalen. Ongelegeerd koolstofstaal is echter bestand tegen watervrij HF tot een temperatuur van 65 °C. In geval van geconcentreerde (64 m% tot 100 m%) waterige tot droge HF oplossingen is koolstofstaal corrosiebestendig tot een temperatuur van eveneens 65 °C. Bij lagere concentraties (verdunde oplossingen van HF in water) treedt al bij kamertemperatuur sterke corrosie op. De in de literatuur vermelde corrosiesnelheden verschillen enigszins tussen de verschillende bronnen. De algemene trend is echter

³ Butaan (kookpunt ~0°C en propaan (kookpunt ~ -42°C) zijn slechts als sporen aanwezig, en hebben daarmee een zeer lage partiële druk, waardoor condensatie onder de genoemde bedrijfscondities niet kan optreden.

duidelijk en soortgelijk. Gemeld worden de volgende corrosiesnelheden (CR) van ongelegeerd staal bij kamertemperatuur [6]:

droge HF vloeistof: CR = 0,16 mm/jaar

1,7 N HF oplossing (~3 m% HF): CR = 26 mm/jaar

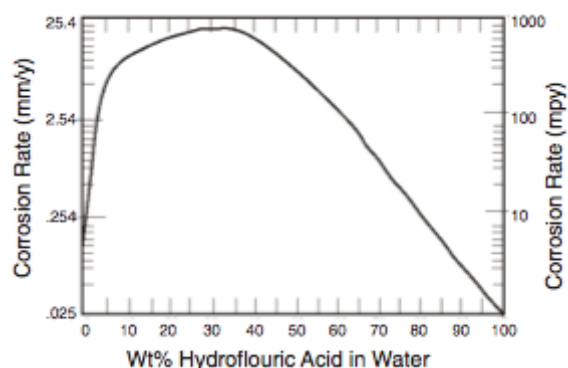
Duidelijk is dus dat verdunde oplossingen van HF zeer corrosief zijn, en sterk geconcentreerde oplossingen (≥ 64 m% HF) tot passief gedrag (niet of nauwelijks aantasting) leiden. Dat is in de volgende figuur [7] duidelijk zichtbaar:

De hoogste corrosiesnelheid (3 - 25 mm/jaar) treedt op bij oplossingen tussen de 5 en 50 m% HF.

HF betreft een “niet oxiderend” zuur, indien de condities dusdanig zijn dat er corrosie optreedt dan wordt daarbij metaal opgelost en atomair waterstof gevormd. Het waterstof kan in het materiaal of aan het oppervlak recombineren. Corrosie van ongelegeerd staal in contact met waterige HF oplossingen kan daarom tevens aanleiding geven tot waterstofverbrossing (bij hardheden hoger dan 22 HRC (250 HV10), hydrogen blistering (interne blaasvorming) en stepwise cracking (SOHIC, stress oriented hydrogen induced cracking, scheurvorming). De lage corrosiesnelheid van koolstofstaal in contact met bij hoog geconcentreerde HF oplossingen of droog HF wordt verklaard met het feit dat er op koolstofstaal in contact met droog HF (onder de 297 °C) een passieve film op het staal wordt gevormd. Deze film bestaat uit FeF_2 en FeF_3 , is compact en vrij van poriën, en remt verdere corrosie [8].

Ongelegeerd staal is bruikbaar voor productie en processing van HF oplossingen tussen 65 % en 100 %, bij temperaturen tussen 17 °C en 37 °C. Deze bron [8] meldt de volgende corrosiesnelheden bij 25°C (bepaald middels polarisatietesten):

100% HF (watervrij):	~ 0,1 mm/jaar
1% aq. HF:	1,46 mm/jaar
2% aq. HF:	1,61 mm/jaar
5% aq. HF:	2,35 mm/jaar



Residuele elementen in koolstofstaal (Ni, Cu, Cr, V, Nb) zouden van invloed kunnen zijn op de corrosiesnelheid van staal [4,9]. Door de API 573 worden Ni, Cr en Cu gelimiteerd [4]. In de materiaalnorm (ASTM) worden V, Nb, Ni en Cu gelimiteerd [10]. Het is echter nog niet duidelijk wat de rationale achter deze beperkingen is, d.w.z. of en zo ja op welke wijze deze elementen het corrosiegedrag van staal beïnvloeden. Mogelijk betreft het enkel een invloed in contact met sterk geconcentreerde HF oplossingen. Het lijkt minder aannemelijk dat deze elementen het corrosiemechanisme bij verdunde (waterrijke) HF oplossingen sterk zouden beïnvloeden [9].

Bronnen:

1. Thermophysical properties of isobutane from 114 to 700 K at pressures to 70 MPa, National Bureau of Standards, Technical Note 1051, 1982
2. Chemiekaarten, 30^{ste} ed., 2015
3. Handbook of Chemistry and Physics, 67^{ste} ed., 1987, blz. B-94 en E-21
4. Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry, API 573, 1^{ste} ed., 2003, sectie “HF acid corrosion”, blz. 5.15 ev.
5. Integrity management in HF alkylation, Helle et. al., corrosioncontrol.nu, 2014.
6. ASM Handbook of corrosion data, 2^{de} ed., 1995, sectie “Hydrofluoric acid and hydrogen fluoride”, blz. 437-457
7. The effect of operating conditions on corrosion in HF alkylation Units, Dobis et al., Inspectioneering Journal, mei/juni 2004
8. Dechema Corrosion Handbook Vol. 5, 1992, sectie “Fluorine, Hydrogen Fluoride, Hydrofluoric acid”, blz. 104 ev.

9. A proposed mechanism for corrosion of C-steel in trace HF-acid and the effect of residual elements, H.P.E. Helle, NACE paper 5560, 2015
10. ASTM A106, Standard specification for seamless carbon steel pipe for high temperature service, ASTM Int., 2015

5 Concluderende discussie

Het pijpmateriaal toonde een gebruikelijke microstructuur en hardheid voor ASTM A106 grade B staal in de genormaliseerde conditie. De las en het materiaal van de bocht toonden een overeenkomende ("matching") chemische samenstelling. Het pijp- en het bochtmateriaal voldoen aan de gestelde eisen voor grade B staal volgens ASTM 106 en tonen vrijwel dezelfde samenstelling. De ASTM A106 kent echter (vanaf 2004) ook aanvullende eisen voor chemische samenstelling van leidingmateriaal onder HF alkylatie service (ASTM A106 sectie S9). Het pijp en bochtmateriaal voldoen hier overwegend aan, enkel het koolstofgehalte is in beide gevallen lager dan de gestelde minimum waarde. De achtergrond van deze aanvullende eis wat betreft het minimum koolstofgehalte is echter onduidelijk. Bovendien is er in het HFALK Sour flare systeem, inclusief bypass LF943, geen sprake van HF alkylatie service condities (het betreft hier een sterk met N₂ verdunde droge gasstroom met slechts weinig HF), waardoor deze additionele eisen in principe ook niet van toepassing lijken te zijn.

Het materiaal van de pijp toonde een voor A106 grade B gebruikelijke microstructuur zonder bijzonderheden die verband zouden kunnen houden met de opgetreden aantasting. De hardheidsverschillen in de laszone waren minimaal, hetgeen suggereert dat mogelijk na lassen een warmtebehandeling (PWHT) heeft plaatsgevonden om de hardheid en het niveau van restspanningen te beperken. Een lage hardheid (en lage restspanningen) zijn gunstig wat betreft de weerstand tegen corrosie.

Het binnenoppervlak van de leiding toonde een relatief gelijkmatige aantasting met de grootste wanddikteafname op de 6 uur positie van de leiding. De lekkage is opgetreden net voor de bocht op het laagste punt van de op licht negatief afschot staande leiding.

Aan het pipeinde van de sectie was aantasting opgetreden tot ca. de 4 resp. 8 uur positie (~82 mm hoogte), waarbij de aantasting aan de onderzijde het grootst was en geleidelijk afnam naar boven. Ter plaatse van het lek was een soortgelijke aantasting duidelijk tot hogere posities dan 4 resp. 8 uur opgetreden. Dit duidt erop dat de positie met de lekken en de naastgelegen bocht lager hebben gelegen dan de leiding op ~700 mm afstand van de las. Dit komt overeen met het door Shell vermelde negatieve afschot. Dit zou dan tevens betekenen dat de bocht deels met vloeistof gevuld moet zijn geweest.

De wanddikte op de 6 uur positie nam vanaf het pipeinde tot het lek geleidelijk af. Op de positie van het lek waren twee grotere gaten en een kleiner gat aanwezig in een zone met een in het algemeen zeer geringe resterende wanddikte van meest enkele tienden millimeters of minder. De opgetreden corrosie had een niet preferent karakter (alle fasen werden gelijkmatig aangetast). Er zijn geen aanwijzingen gevonden voor waterstof gerelateerde schademechanismen.

Bovenstaande beeld duidt op aantasting onder een spiegel van agressieve vloeistof. Het verklaart echter nog niet waarom de bocht (vrijwel dezelfde samenstelling als de pijp) beduidend minder aantasting dan de pijp toonde, het pijpzijdig einde van deze sectie minder is aangetast dan het laagste deel van de pijp naast de bocht, en de onderzijde (6 uur) geleidelijk meer is aangetast dan juist onder de vloeistofspiegel (4 uur).

De producten op het binnenoppervlak van de pijp en het los bemonsterde product (lagenvormende opbouw) hadden een soortgelijk poreus karakter en chemische samenstelling. De aard van de opgetreden aantasting, lagenvormende opbouw van de corrosieproducten en de samenstelling van de corrosieproducten duiden erop dat de corrosieproducten zijn gevormd door aantasting van de leiding in contact met HF houdend water. Het water in de leiding is mogelijk brak geweest, maar dit is niet meer met zekerheid uit de resultaten af te leiden. De aanwezigheid van grote volumes ijzerfluor verbindingen, het homogene niet preferente karakter van de aantasting en de zeer snelle wanddikteafname (9,4 mm wanddikteafname in 2,58 jaar) duiden erop dat het lek is ontstaan als gevolg van corrosie in contact met een waterig H houdend milieu. De eventuele (het kan latere)contaminatie betreffen) aanwezigheid van geringe hoeveelheden chloor en andere elektrolyten uit het (brak)water heeft mogelijk voor een kleine bijdrage in de corrosiesnelheid gezorgd. Op zichzelf (zonder HF) zou contact van staal met brakwater echter hooguit tot een corrosiesnelheid van een tiende of enkele tienden millimeters per jaar leiden, dus in het geheel een zeer geringe bijdrage aan de totale opgetreden

corrosie. Afhankelijk van de concentratie van HF in het water kan de corrosiesnelheid in het meest ongunstige geval tot ca. 25 mm per jaar bedragen. Uiteraard is de optredende corrosiesnelheid afhankelijk van de (sterk veranderlijke) condities zoals HF concentratie, schaalvorming van ijzerfluor lagen en neerslag van corrosieproducten, zodat de corrosiesnelheid in de loop van de tijd variabel zal zijn geweest. In dit geval was de gemiddelde corrosiesnelheid ter plaatse van het lek, sinds januari 2015, ~ 3,6 mm per jaar. Een dergelijke gemiddelde corrosiesnelheid is zeer wel mogelijk bij oplossingen rond de ca. 5 massa% HF. Uitgaande van de gemiddelde corrosiesnelheid van 3,6 mm per jaar bedroeg de afname in wanddikte ca. 0,02 mm in 48 uur. Uitgaande van de maximale corrosiesnelheid (25 mm/jaar) zou de afname in wanddikte in 48 uur ca. 0,14 mm zijn geweest. Gezien de mate van verdwenen materiaal (opgetreden na het ontstaan van het eerste lek) lijkt de uiteindelijke corrosiesnelheid eerder in de orde van 25 mm/jaar te zijn geweest.

Op het moment van de shut down was lokaal op de 6 uur positie in ieder geval nauwelijks meer sprake van enige wanddikte, waardoor onder de heersende condities een lek kon ontstaan. Op basis van de ketelformule voor materiaalspanningen in een pijp, en een geschatte rekgrens voor het pijpmateriaal van 240 MPa, zou bij een overdruk van 0,8 barg een wanddikte van 0,05 mm of lager al tot spanningen boven de rekgrens leiden (in omtreksrichting) en daarmee tot (in langsrichting georiënteerde) scheuren aanleiding geven. Op grond van bovenstaande, onder aanname van een momentane corrosiesnelheid van ca. 25 mm/jaar, wordt geschat dat de wanddikte ter plaatse van het lek, 48 uur voorafgaande aan het incident, ca. 0,2 mm is geweest.

De oorzaak van de blootstelling van het pijpmateriaal aan een waterige HF oplossing is het onbedoeld open laten staan van de brilflens aan één zijde van de bypass, waardoor effectief een dead leg is gecreëerd, en de aanwezigheid van water (zonder water zou geen significante corrosie zijn opgetreden).

Daarbij zijn twee scenario's denkbaar:

- in de bypass LF943 is water (vermoedelijk brak havenwater) achtergebleven na de werkzaamheden aan het leidingsysteem in 2014. Dit water is tijdens bedrijf verrijkt aan HF uit de productstroom als gevolg van het onbedoeld open laten staan van de onderste brilflens naar LF909. Het water is hierdoor meest waarschijnlijk in de loop van de tijd steeds geconcentreerder aan HF geworden als gevolg van een geleidelijke toevoer van HF uit LF909 via de openstaande onderzijde van de bypass. Hierdoor is de corrosiviteit van het water in de bypass geleidelijk toegenomen. Het volume van het water is in de tijd afgenomen door de vorming van waterhoudende corrosieproducten en verdampen van water. Dit laatste proces zal gezien de druk, temperatuur en stationaire condities zeer langzaam zijn gegaan. De vloeistofspiegel heeft zich langzaam in de loop van de tijd teruggetrokken tot het diepste punt in de leiding (negatief afschot), daar waar het lek is opgetreden. Dit zou de opgetreden corrosie en de verdeling over de klokposities aan het pipeinde van de onderzochte sectie verklaren, en tevens verklaren waarom de mate van corrosie aan het pipeinde en in de bocht beduidend minder is dan ter plaatse van het lek.
- HF houdend vocht is in de dead leg gecondenseerd uit de productstroom, waardoor de vloeistofspiegel in de loop van de tijd vanaf het diepste punt is uitgegroeid. Dit zou betekenen dat corrosie is gestart ter plaatse van het diepste punt van de bypass (negatief afschot), daar waar uiteindelijk het latere lek is gevormd. Als gevolg van de uitbreidende waterspiegel in de loop van de tijd kon vervolgens ook corrosie op verdere afstand optreden. Ook dit scenario zou de opgetreden corrosie en de verdeling over de klokposities aan het pipeinde van de onderzochte sectie kunnen verklaren, en tevens verklaren waarom de mate van corrosie aan het pipeinde en in de bocht beduidend minder is dan ter plaatse van het lek.

Beide scenario's kunnen de plaatselijke verschillen in opgetreden aantasting (over klokposities en sectielengte) verklaren uit een veranderende vloeistofspiegel. Voor beide scenario's geldt dat de HF concentratie van het vocht, en daarmee de corrosiesnelheid, vermoedelijk niet constant is geweest gedurende de afgelopen 2,6 jaar. Voor het tweede scenario zijn uit het onderzoek en de aangeleverde informatie echter geen verdere aanwijzingen gevonden: uit de wanddiktemetingen en door Shell aangeleverde informatie (zie inleiding) volgt dat er geen corrosie is opgetreden op andere leidingposities met overeenkomstige dead end situaties in het betreffende HFALK sour flare systeem. Verder zou het met N₂ verdunde HF houdende gas op basis van de aangeleverde informatie en literatuur onder de gegeven condities ook niet condenserend kunnen zijn. Het tweede scenario is zodoende bij gebrek aan aanwijzingen en bewijs onwaarschijnlijk. Het eerst genoemde scenario verklaart de opgetreden corrosieschade en wordt, uit de combinatie van onderzoeksresultaten en verstrekte informatie, gezien als het meest waarschijnlijke scenario.

Het pijpmateriaal voldoet aan de gestelde eisen voor ASTM A106 grade B staal. In contact met relatief schoon water is de corrosiesnelheid in de leiding in de orde grootte van 0,1 mm per jaar. Ook onder de gemelde normale gebruikscondities (geen dead leg situatie), dat wil zeggen in contact met het HF houdend droge gas, ligt de mate van aantasting in de orde van ~0,1 mm/jaar. Dit wordt bevestigd door de resultaten van de wanddiktemetingen uit de jaren '80 tot 2014. Bij een gebruikelijk inspectieregime en een wanddikte van 10 mm levert dit een zeer voorspelbaar gedrag op en kan de leiding gedurende tientallen jaren gebruikt worden.

In contact met HF houdend water veranderen de corrosiecondities echter sterk en is het huidige pijpmateriaal niet meer geschikt. Om deze reden is bij de bedrijfsvoering sprake van constant spoelen van de leiding met een ruime overmaat stikstof (N₂), om condensatie van HF houdend water te vermijden.

6 Conclusies

De lekkage in bypass leidingdeel LF943 is meest waarschijnlijk opgetreden als gevolg van corrosie door blootstelling aan HF houdend water.

De in de bypass opgetreden corrosie is opgetreden na TA2014, gedurende een periode van 2,6 jaar.

De meest waarschijnlijke oorzaak van de blootstelling van het pijpmateriaal aan een waterige HF oplossing is een combinatie van

- het onbedoeld open laten staan van de brilflens aan onderzijde van de bypass (vanaf januari 2015, na afloop van de TA 2014), waardoor effectief een dead leg is gecreëerd, en
- het achterblijven van water in de bypass na de TA 2014.

De combinatie van beide heeft geleid tot de aanwezigheid in de bypass van een voor het leidingmateriaal corrosieve oplossing.

De HF concentratie van het vocht, en daarmee de corrosiesnelheid, is vermoedelijk niet constant geweest gedurende de afgelopen 2,6 jaar.

Het leidingmateriaal is geschikt voor de (bedoelde) toepassing. Onder de gemelde normale gebruikscondities (geen dead leg situatie, geen water) ligt de mate van aantasting in de orde van ~0,1 mm/jaar. Met een gebruikelijk inspectieregime en een wanddikte van 10 mm levert dit een zeer voorspelbaar gedrag op en kan de leiding gedurende tientallen jaren bedreven worden.

De laatste 48 uur voorafgaande aan de lekkage bedroeg de corrosiesnelheid naar schatting ca. 25 mm/jaar. De wanddikte ter plaatse van het lek bedroeg 48 uur voorafgaande aan de lekkage naar schatting ca. 0,2 mm.

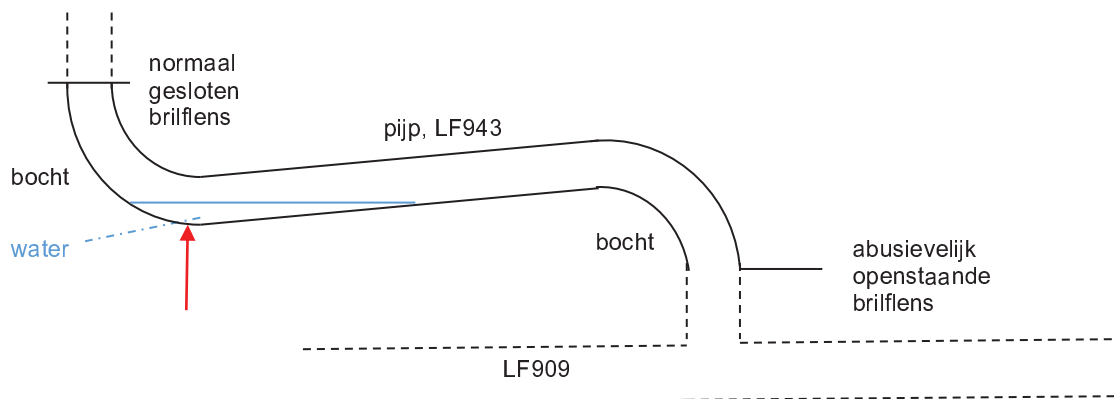
7 Samenvatting

Droog isobutaan, stikstof en HF (fluorwaterstof) houdend gas in een chemische fabriek wordt door een leidingsysteem (HFALK sour flare systeem no. 11) getransporteerd en na neutralisatie van het HF verbrand. In de droge conditie is het gas niet bijzonder corrosief, het leidingwerk kan en is dan ook uit ongelegeerd staal uitgevoerd. Bekend is dat HF in contact met water echter wel tot significante corrosie van staal kan leiden. Tijdens de turn around werkzaamheden in 2014/2015 (TA2014) zijn werkzaamheden verricht aan het leidingsysteem, waarbij ook de bypass betrokken is geweest.

De bypass betrof een ca. 7 meter lang overwegend horizontaal leidingdeel met een bochtdeel naar boven en aan het andere einde een bocht naar beneden. Deze bypass leiding staat tijdens normaal bedrijf niet in contact met het gas, de bypass is middels twee brilflenzen (één na de bocht naar boven en één na de bocht naar beneden) afgesloten van het verdere leidingsysteem (en daarmee van het getransporteerde HF houdende gas). In de afgesloten conditie (geen contact met HF) treedt er, bij gebrek aan corrosief medium, in de bypass geen corrosie op. Wanddiktemetingen uitgevoerd in het verleden bevestigen dat. Tijdens de TA2014 zijn de brilflenzen van de bypass leiding open geweest en is met water gereinigd.

Na afloop van de TA 2014 is echter onbedoeld de onderste brilflens (een soort afsluiter) van de bypass open blijven staan, waardoor de bypass in contact was, zij het als "dead end" (geen doorstroming), met het HF

houdende gas. Ook dit enkele feit zou nog niet tot corrosie in de bypass kunnen hebben geleid, het droge HF houdende gas leidt immers in contact met staal niet tot overmatige corrosie (getuige de wanddiktehistorie in het omliggende en verdere HFALK leidingsysteem). Meest waarschijnlijk is tijdens de TA2014 echter ook (brak)water in de bypass achter gebleven. Dit water is op het laagste punt van de leiding, bij de bocht naar boven, blijven staan als gevolg van het negatieve afschot. De situatie van de bypass na de TA2014 is in de volgende schets weergegeven:



Vanuit LF909 kon het droge gas nu in de bypass komen waarin water stond, en is HF uit het gas langzaam door het water opgenomen. Dit heeft geleid tot de vorming van een waterige oplossing van HF (bekend corrosief), waardoor het koolstofstaal dat hiermee in contact is gekomen door corrosie is aangetast. De HF oplossing is in de loop van de tijd steeds geconcentreerder in HF geworden, waardoor waarschijnlijk ook de corrosiesnelheden zijn toegenomen. Als gevolg van de vorming van volumineuze waterhoudende corrosieproducten en verdamping van water is de waterspiegel langzaam gedaald. Dit betekent dat het onderste punt van de leiding tot aan het moment van lekkage in contact heeft gestaan met de (in de tijd steeds meer) agressieve vloeistof. Dit komt overeen met de waargenomen verdeling van de aantasting (in klokposities en lengte van de bypass), en verklaart ook de positie van de opgetreden lekkage (zie rode pijl in bovenstaande schets).

Alle specifieke kenmerken van het (de) bovengenoemde object(en) zijn, voor zover toegankelijk en relevant, geverifieerd door Element Materials Technology Rotterdam b.v. (Element). Overige informatie is aangeleverd door de opdrachtgever. Deze informatie is voor zover mogelijk geverifieerd en verder ongewijzigd in dit rapport overgenomen. Element draagt geen verantwoordelijkheid voor de correctheid van deze aangeboden informatie. Iedere vorm van "witnessing" en conclusies door derden wordt niet door de RVA accreditatie L063 gedekt en is geen onderdeel van de Element rapportage. Wij verklaren dat de onderzoeksresultaten correct zijn weergegeven en dat het (de) bovengenoemd(e) onderzoeksobject(en) is (zijn) onderzocht conform de eisen van de opdrachtgever en/of de bovengenoemde procedure(s) en/of code(s)/specificatie(s). In voorkomende gevallen wordt door Element onderzoek uitbesteed, onder vermelding van het accreditatienummer van de uitvoerende partij. Interpretaties, meningen, conclusies en adviezen zijn deels gebaseerd op de onderzoeksresultaten en deels op de door de opdrachtgever aangeboden informatie. Rechtsgeldigheid hebben slechts de rapporten die voorzien zijn van een geautoriseerde ondertekening. Als, bij reproductie, slechts delen van dit rapport worden gekopieerd, draagt Element geen enkele verantwoording voor inhoud, strekking en conclusies in dat kopie.

De onderzoeksobjecten zullen 2 maanden bewaard blijven, ingaande op de rapportdatum zoals vermeld op het titelblad. Indien wij voor het verstrijken van deze periode van de opdrachtgever geen andersluidende instructies hebben ontvangen, nemen wij aan dat opdrachtgever er geen bezwaar tegen heeft dat de betreffende objecten daarna op een door Element te bepalen moment zullen worden vernietigd.

Breda, 11 oktober 2017,

Auteur:

dr.ir. J.P. van Houten
Groepsleider Schadeonderzoek

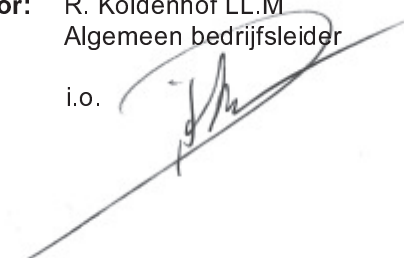


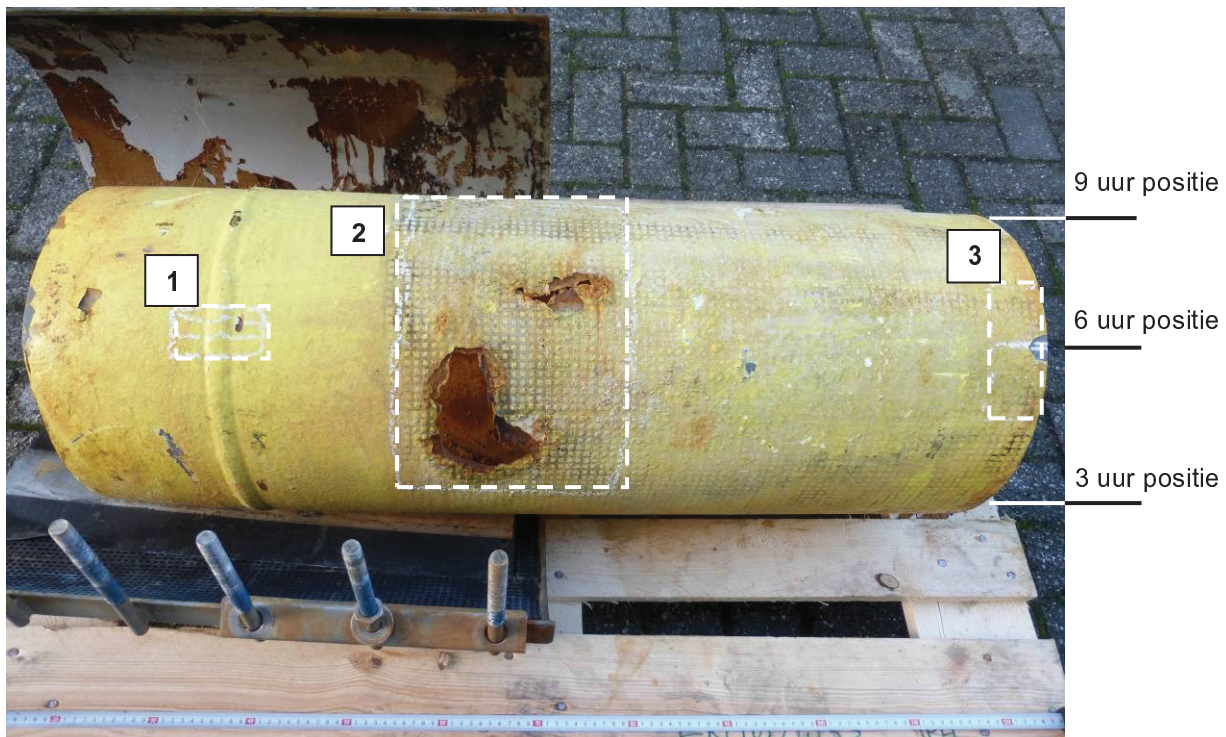
dr.ir. J.P. van Houten

Geautoriseerd door:

R. Koldenhof LL.M.
Algemeen bedrijfsleider

i.o.

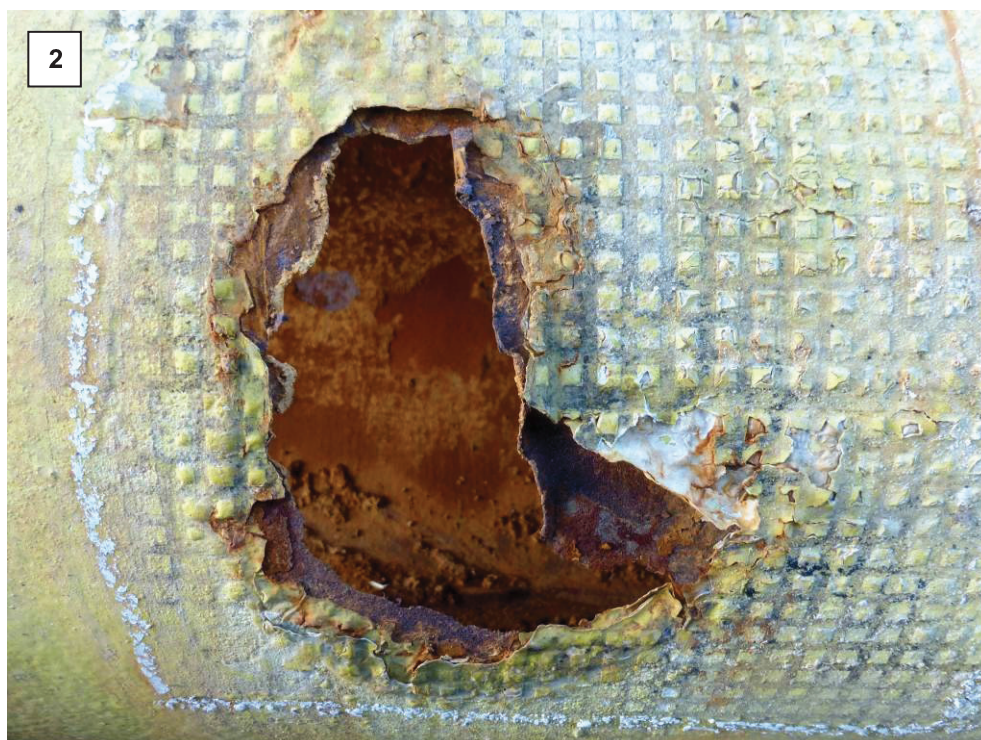




Figuur 1. De leidingsectie had afmetingen $\sim \varnothing 326 \times 900$ mm. De sectie bestond uit een bochtdeel met een lengte van ~ 180 mm en een pijpdeel van ~ 700 mm lengte onderling verbonden middels een rondlas. In overleg met Shell, Zeehavenpolitie en het NFI is de oorspronkelijke onderzijde van de sectie als 6 uur positie gemarkeerd, van waaruit alle gerapporteerde klokposities zijn afgeleid (gezien van pijp naar bocht). Het buitenoppervlak van de leiding was voorzien van een gele coating met een dikte van ca. 1 mm. Het pijpdeel toonde twee lekken relatief dicht bij elkaar rond de 6 uur positie.



Figuur 2. De lekken waren onregelmatig gevormd en betroffen een groter lek op de 5 uur positie met afmetingen $\sim 106 \times 80$ mm en een kleiner lek op de 6.5 uur positie met afmetingen $\sim 60 \times 15$ mm. De coating was rondom de lekken aangetast en had deels losgelaten van het pijpmateriaal. De afdruk van de rubber mat van de klem toonde dat deze aan de zijde van de bocht relatief dicht bij de rand van het grotere lek was geplaatst.



Figuur 3. De resterende wanddikte aan de randen van het grotere lek was zeer gering. De pijpwand krulde aan de randen deels iets naar buiten. Aan het buitenoppervlak was geen significante wanddikteafname als gevolg van corrosie zichtbaar.



Figuur 4. Het kleinere lek toonde eveneens iets naar buiten krullende dunne randen. De coating bedekte nog een deel van het lek.



Figuur 5. De binnenzijde van de leidingsectie toonde op de 1 uur positie een restant van het door Shell gerapporteerde volumineuze product. De “koek” van bruin product had een poreus karakter en afmetingen van ~ 330 x 200 x 70 mm. De eerste dagen na aflevering van de leidingsectie had het product een bijtende irriterende geur, die later niet meer duidelijk waarneembaar was.



Figuur 6. De binnenzijde van de leiding toonde een lokaal onregelmatig oppervlak met productafzettingen van verschillende dikte en een vlekkerige bruine kleur. De oorspronkelijke onderste helft van de leiding toonde meer en dikkere productafzettingen dan de bovenste helft. Ter plaatse van de lekken was geen sterk afwijkende aantasting zichtbaar. Op de positie van de rondlas was aan de oorspronkelijke onderste helft van de leiding (rondom de 6 uur positie) een wanddikteverschil zichtbaar tussen het dikkere bochtdeel en het pijpdeel. De bovenste helft van de leiding toonde geen duidelijke overgang.



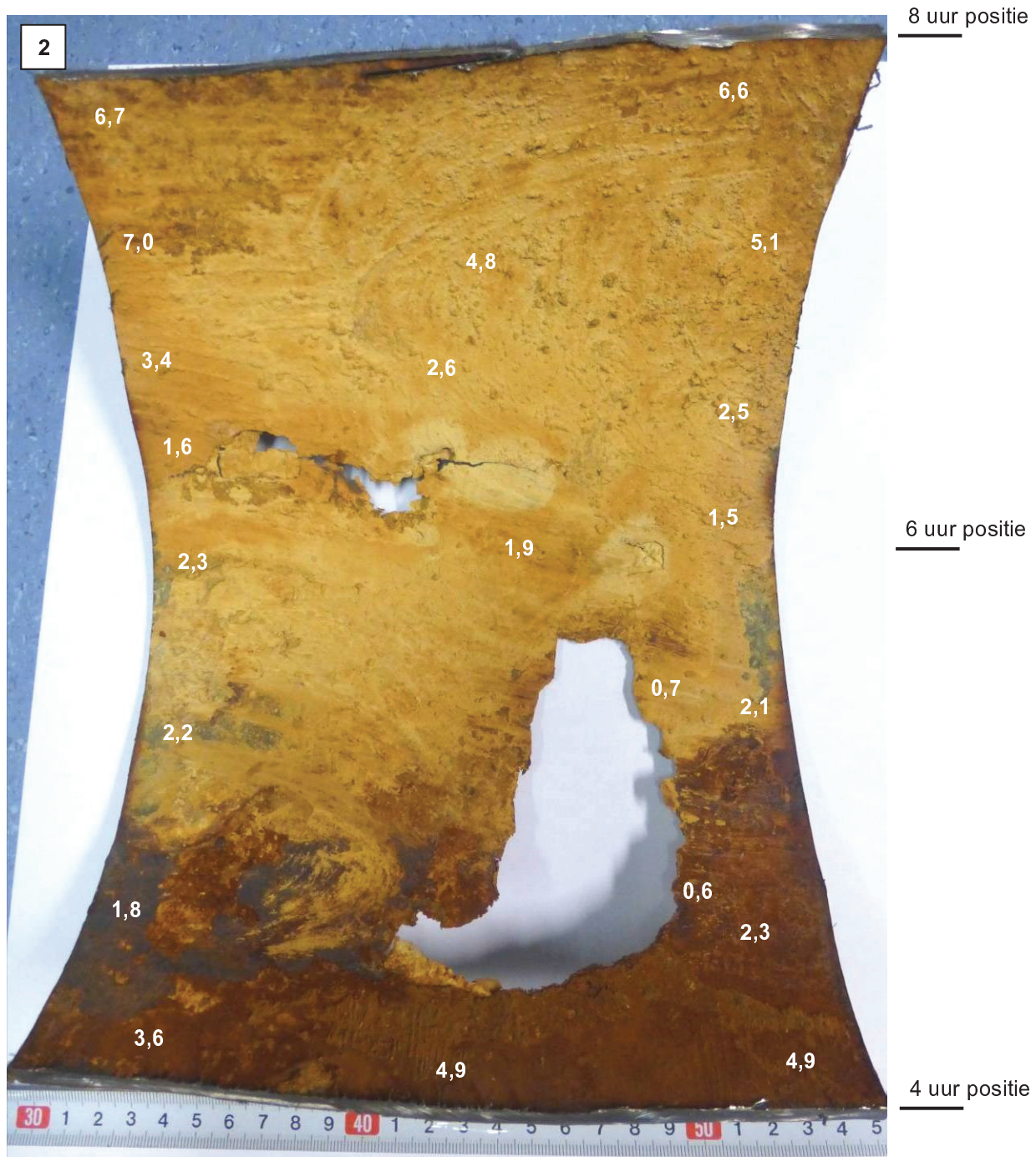
Figuur 7. Het binnenoppervlak van sectie 1 toonde een iets uitstekende doorlassing met aan de pijpzijde een duidelijk dieper terugliggend oppervlak. Wanddiktemetingen inclusief coating gaven aan de bochtzijde een wanddikte van ~ 9,0 mm en aan de pijpzijde een wanddikte van ~ 7,1 mm.



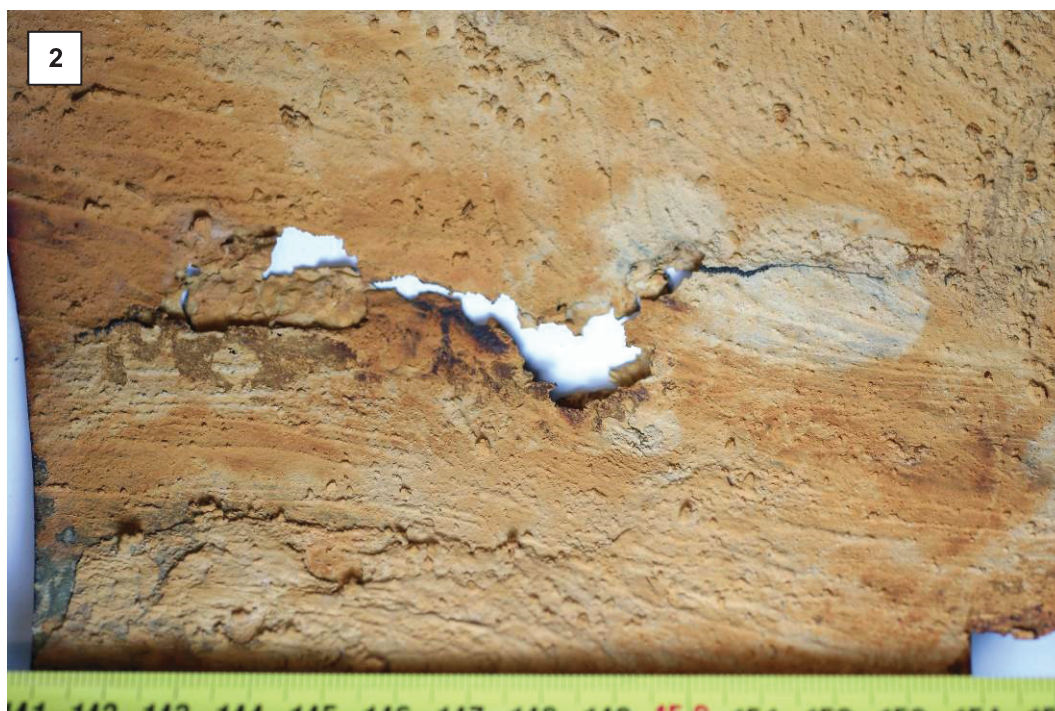
Figuur 8. Aan de bochtzijde toonde het binnenoppervlak een iets golvend karakter met ondiepe en deels met product gevulde corrosieputten. De doorlassing stak ~ 2,3 mm uit ten opzichte van het oppervlak van de bocht en toonde een soortgelijke aantasting. Over het geheel van de sectie was de aantasting relatief gelijkmatig.



Figuur 9. Aan de pijpzijde was het binnenoppervlak iets gelijkmatiger aangetast. Het pijppoppervlak was relatief vlak en grotendeels bedekt met deels aan de randen loszittend bruin product.



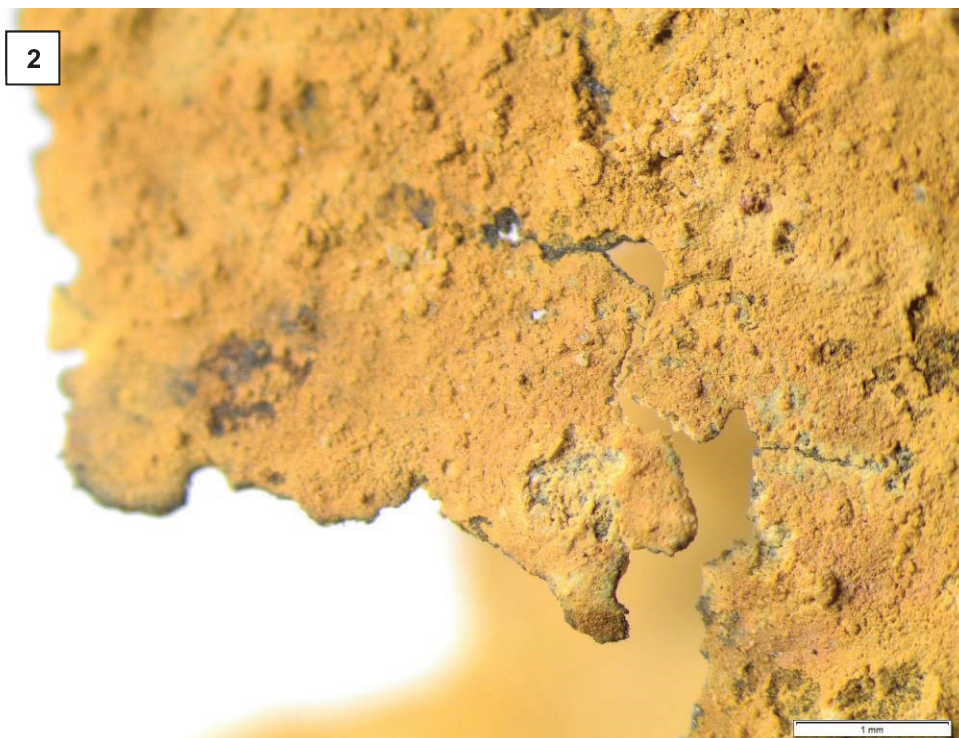
Figuur 10. Sectie 2 liep grofweg van de 4 uur tot 8 uur positie en toonde een relatief gelijkmatig binnenoppervlak. Het binnenoppervlak was vrijwel geheel bedekt met een relatief dikke laag deels lichtbruin en deels donkerbruin product. Dit product toonde plaatselijk veegpatronen, meest waarschijnlijk gerelateerd aan reinigen van de leidingsectie na uitnemen. Wanddiktemetingen inclusief coating zijn uitgevoerd verspreid over de hele sectie. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven op het foto-overzicht. Uit de metingen bleek dat de wanddikte relatief gelijkmatig afneemt richting de lekken rond de 6 uur positie en weer oploopt verder van de 6 uur positie af.



Figuur 11. Het kleinere lek van sectie 2 had een zeer grillige vorm met op verschillende posities scheurvormige uitlopers tot een lengte van 28 mm. Deze uitlopers waren aan het buitenoppervlak bedekt door de nog intacte coating.



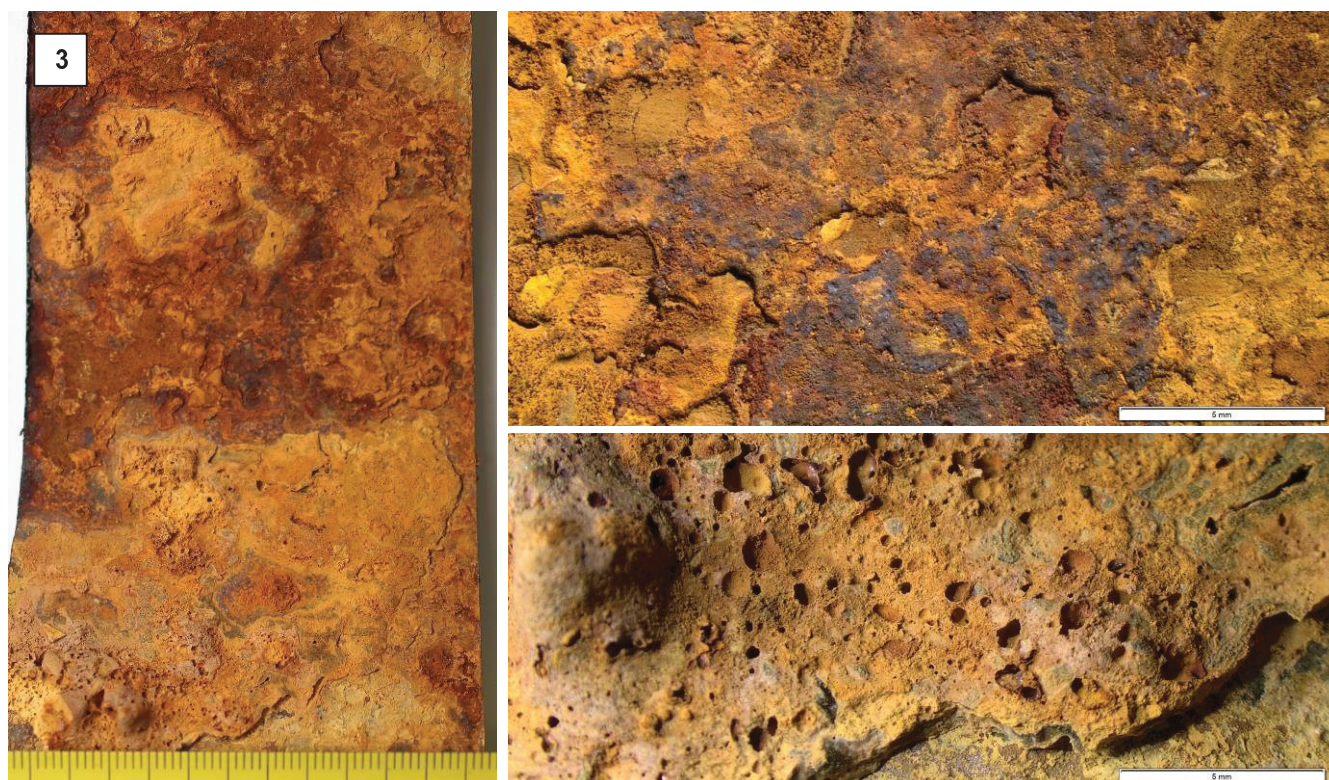
Figuur 12. Aan de randen van het lek was de wanddikte zeer gering. De lekranden bogen over het algemeen naar buiten en ter plaatse van de scheurvormige uitlopers iets naar binnen.



Figuur 13. Het binnenoppervlak van sectie twee inclusief de lekranden had een (per zone) zeer gelijkmatige dikte zonder significante corrosieputten. Langs de lekranden waren veel kleine scheurtjes zichtbaar.



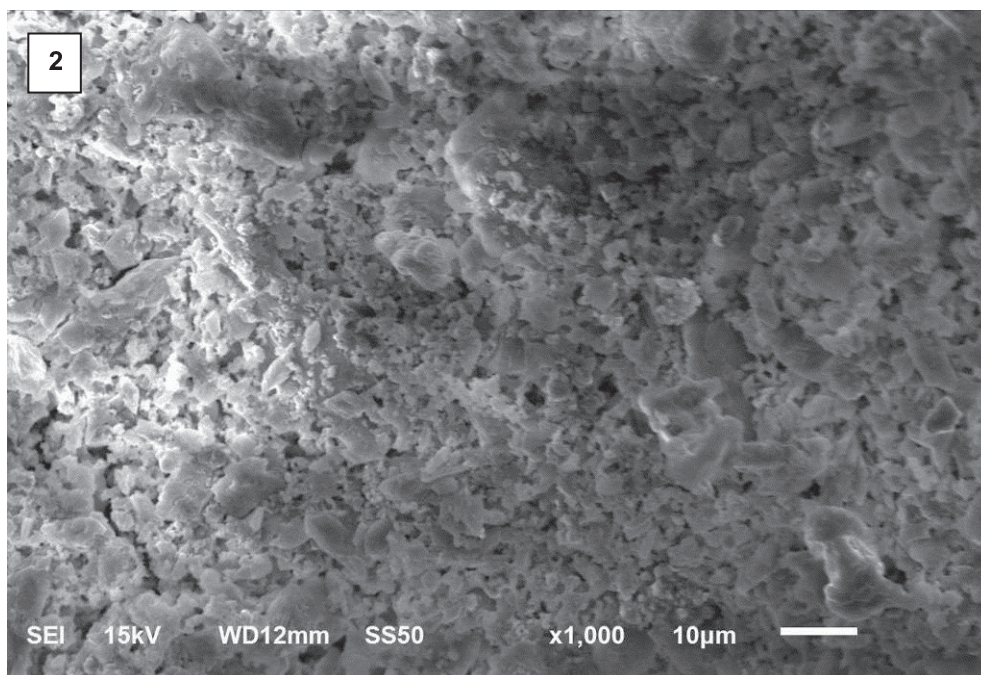
Figuur 14. Het binnenoppervlak rond het grotere lek had een soortgelijk karakter als dat bij het kleinere lek. Op de 6 uur positie was nog een secundair lek zichtbaar (zie witte pijl) van ~ 11 x 10 mm, dat aan de buitenzijde vrijwel niet zichtbaar was vanwege de nog grotendeels intacte coating op die positie. Vanuit de hoek van het grotere lek liep een scheurvormige uitloper met een lengte van ~ 11 mm richting het secundaire lek.



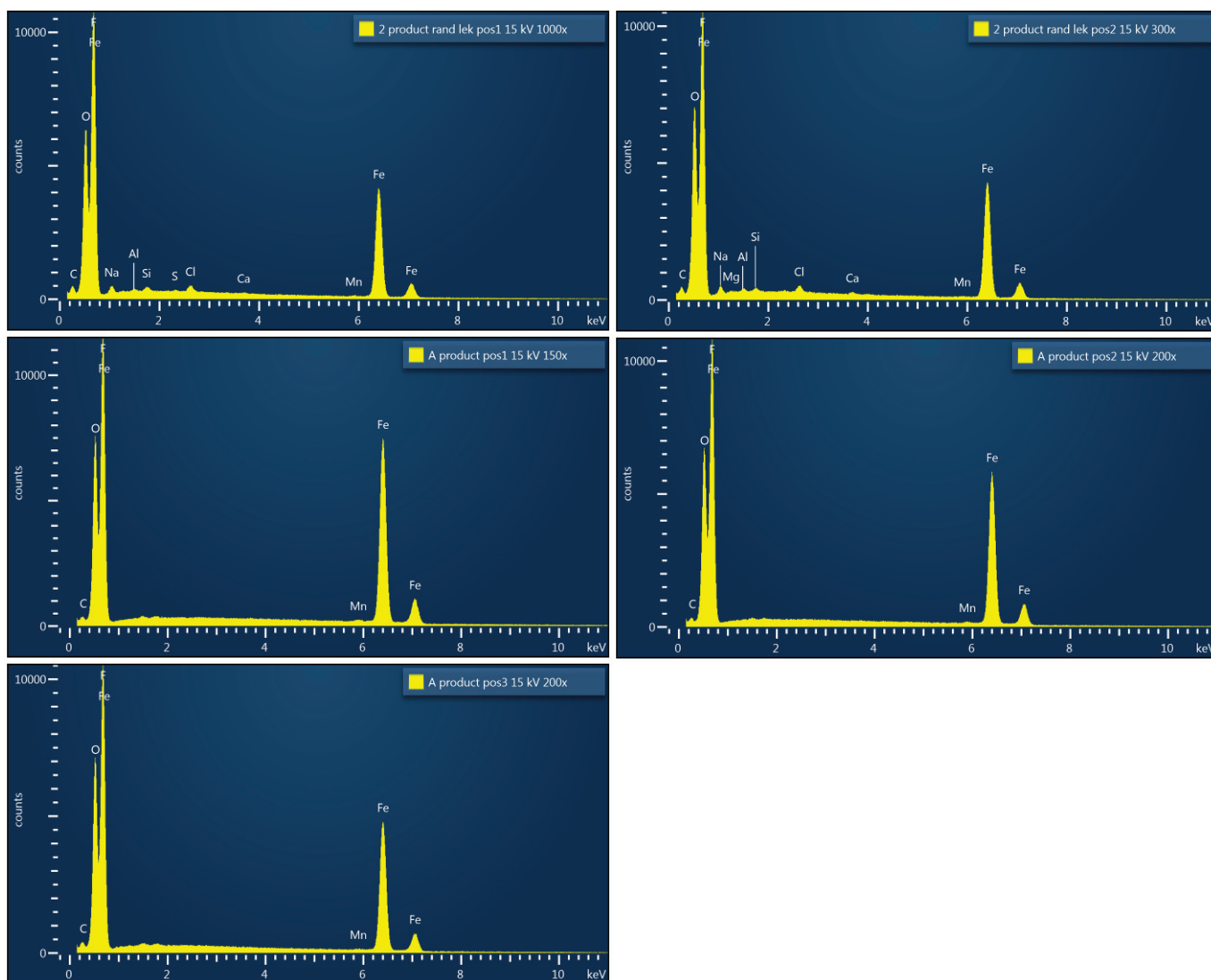
Figuur 15. Het binnenoppervlak van sectie 3 toonde onregelmatige productafzettingen met wisselende dikte tot enkele millimeters en een kleur variërend van lichtbruin tot donkerrood. Het product had deels een poreus karakter. Op de niet door product bedekte posities was het pijppoppervlak iets golvend, maar meest relatief vlak en gelijkmatig aangetast. De wanddikte over de sectie varieerde van ~ 4,9 mm aan de ene zijde tot ~ 7,1 mm aan de andere zijde.



Figuur 16. Het bemonsterde product A had een licht bruine kleur en toonde een duidelijke lagenstructuur. De lagen waren deels iets los van elkaar en het product toonde onregelmatige porositeit. Aan het buitenoppervlak toonden de productlagen deels een donkere meer vaste kern.



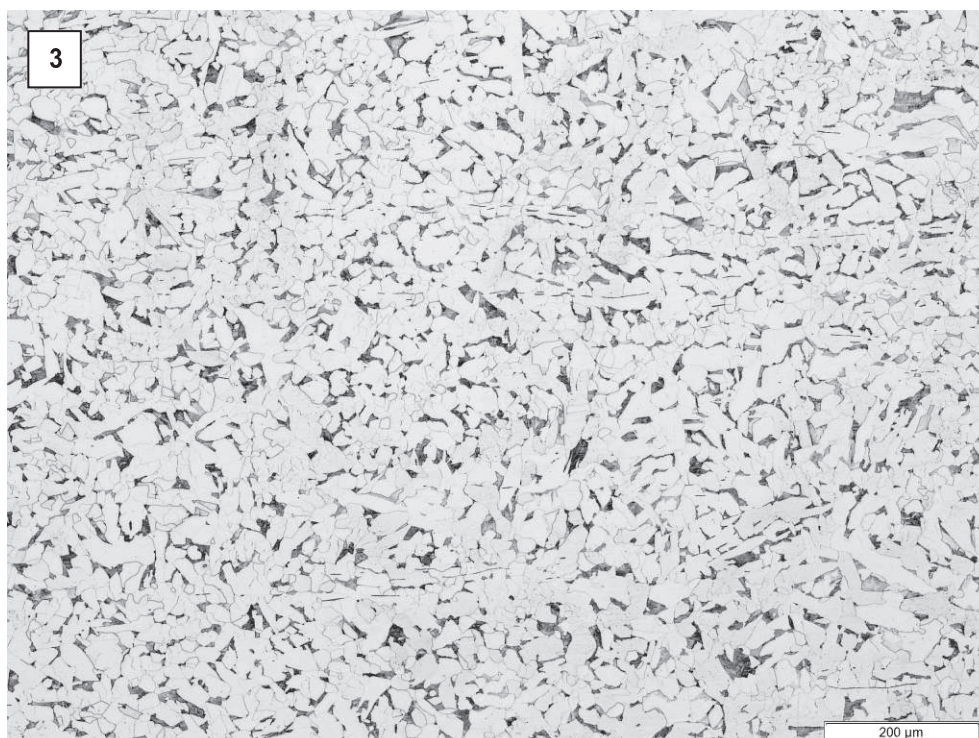
Figuur 17. Het gehele binnenoppervlak inclusief de lekranden was bedekt met onregelmatig product dat oplaadde onder de elektronenbundel. Dit betekent dat het product niet elektrisch geleidend was.



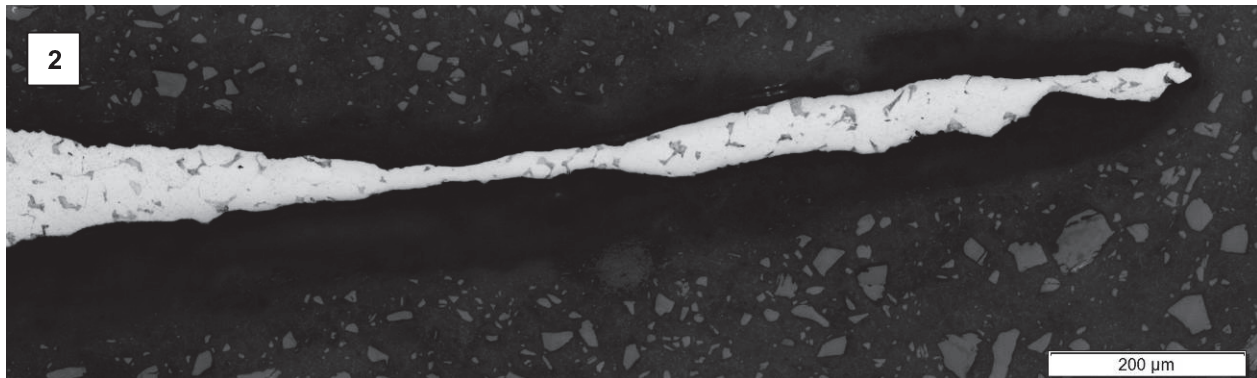
Figuur 18. EDX-spectra van de samenstellende elementen van de geanalyseerde producten.



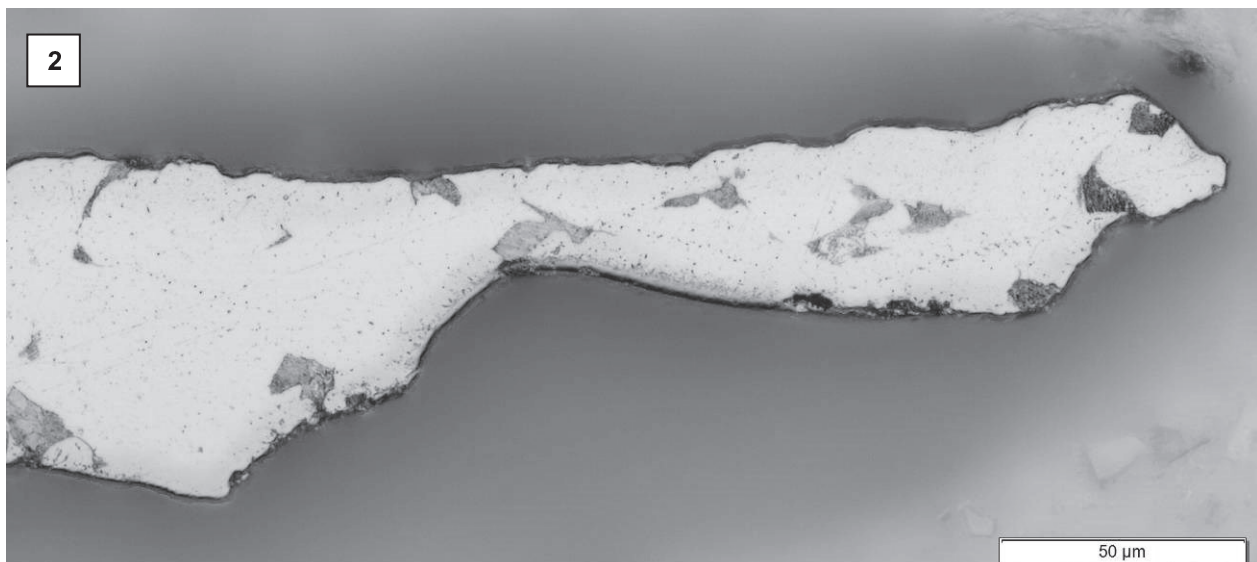
Figuur 19. Na etsen met 10% Nital toonde de macro een uit drie lagen opgebouwde las. De doorlassing stak ~ 2,3 mm uit ten opzichte van het binnenoppervlak aan de bochtzijde. De resterende wanddikte aan de pijpzijde was ~ 6,3 - 6,5 mm en daarmee duidelijk kleiner dan de resterende wanddikte aan de bochtzijde van ~ 8,0 - 8,9 mm. Over het algemeen was het binnenoppervlak iets golvend maar relatief gelijkmatig aangetast. De coatingdikte was afhankelijk van de positie en de gradatie waarin de coatinglagen onderling losgelaten hadden ~ 0,9 - 1,6 mm.
Etsmiddel: 10% Nital



Figuur 20. In de ongeëtsde gepolijste conditie toonde de matrix mangaansulfide stringers in langsrichting. Na etsen met 3% Nital toonde het pijpmateriaal een licht georiënteerde genormaliseerde structuur van ferriet en perliet. Het perliet had een deels lamellair en deels meer geglobulariseerd karakter.
Etsmiddel: 3% Nital



Figuur 21. Het binnenoppervlak van de pijp had een onregelmatig licht golvend karakter. De wanddikte nam richting de randen van het lek geleidelijk af. Aan de randen van het lek was de wanddikte over een grotere lengte in het bereik van ~ 15 - 50 µm.
Etsmiddel: 3% Nital

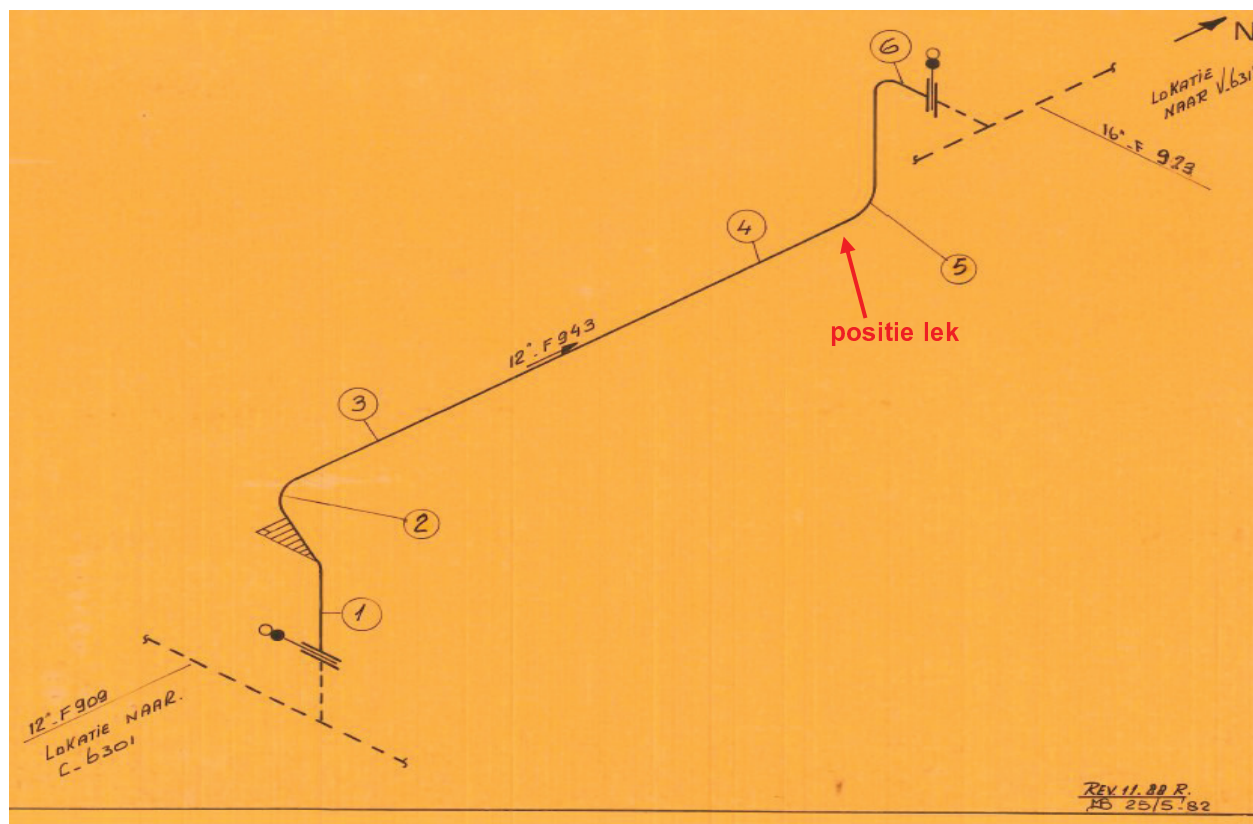


Figuur 22. De randen van het lek waren afgerond en toonden geen significante deformatie. De opgetreden corrosie had een niet preferent karakter, dat wil zeggen dat de verschillende fasen, korrels en korrelgrenzen gelijkmatig aangetast waren. Aan het binnenoppervlak was geen zichtbare oxidelaag aanwezig.
Etsmiddel: 3% Nital



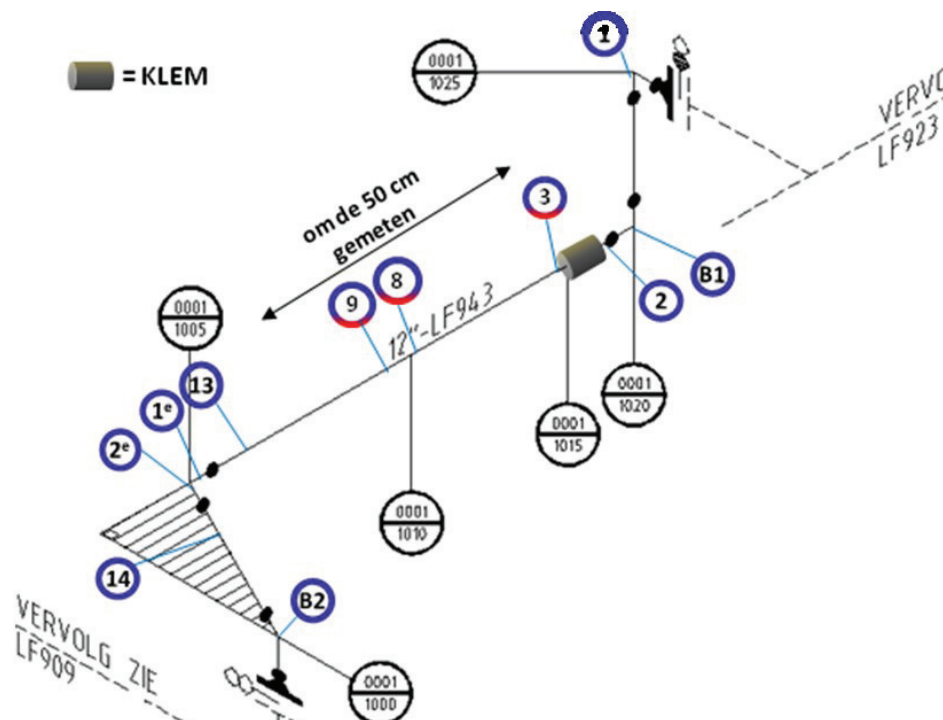
Figuur 23. Op de positie van de scheurvormige uitloper aan de rand van het lek was de wanddikte nog iets groter dan direct bij de lekrand. Aan het buitenoppervlak was een kleine taaie lip zichtbaar als gevolg van lokale overbelasting van de resterende pijpwand.
Etsmiddel: 3% Nital

Bijlage A: Isometrie van leiding LF943 uit 1982 met resultaten van wanddiktemetingen sinds 1986 (ex. Shell informatiepakket blz. 6, 7)



Oude CML notatie	Nieuwe CML notatie	Meet-configuratie	Nom	1986	1988	1990	1993	1994	1997	2002	2011	2014
1	1000	05A2	10.3	10.0	10.8	9.4-9.8						9.6
	1000	05AB										9.3
2	1005	05B1	10.3		10.0	9.8-10.0				10.4	9.5	9.5
	1005	05B2								11.0	8.9	9.2
	1005	05BB			10.0	9.8			9.8	9.7	8.7	8.8
3	1010	03AB	10.3	10.2	10.4	9.6-9.8	9.2		10.1	10.3		9.4
4	1015	03AB	10.3		10.2	10.2-10.4	9.4	9.4	10.5	10.4		9.4
5	1020	05B1	10.3		9.6	9.6-9.8	8.6	9.6		10.7		9.6
	1020	05B2								11.0		9.7
	1020	05BB				9.6	8.6	9.6	10.0	10.3		9.1
6	1025	05B1	10.3							10.5		9.8
	1025	05BB			10.4	9.2-9.8	9.2	9.4	10.1	10.0		9.0

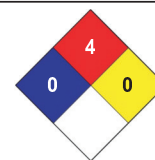
Bijlage B: Posities en resultaten van wanddiktemetingen
na optreden van de lekkage (ex. Shell informatiepakket bladzijde 8)



		Wanddikte in mm							
	LF943	1	2	3	4	5	6	7	8
1	Meetbaan bocht	11.0	11.4	11.1	10.6	10.6	11.2	10.5	11.4
B1	Bocht min Bocht max	9.0 12.2							
2		7.7	8.1	10.4	10.1	10.3	10.1	9.5	8.8
3	1° ring na klem	10.2	10.1	10.0	8.1	5.7	8.1	10.4	9.6
4		10.9	9.9	10.0	9.3	5.4	7.0	10.9	9.8
5		9.9	9.9	10.0	8.3	6.6	7.3	10.5	9.9
6		10.1	9.4	10.4	7.4	5.4	6.0	9.5	10.0
7		10.1	10.1	10.3	8.2	5.4	7.9	9.6	10.0
8		10.5	9.8	9.8	5.1	4.4	9.8	10.8	10.2
9		9.8	10.0	10.1	6.4	6.5	6.5	9.6	10.0
10		10.0	10.1	9.7	7.4	7.7	6.8	9.6	10.1
11		10.9	10.2	10.0	8.2	9.5	8.3	10.6	9.9
12		10.2	10.4	10.5	8.6	8.2	9.2	9.7	10.5
13		10.7	10.8	10.7	9.5	10.4	9.5	10.2	10.0
45°	1° 45° bocht	9.9	10.2	10.5	8.9	11.1	11.1	11.4	9.7
45°	2° 45° bocht	10.8	10.7	10.4	10.1	10.9	10.7	11.0	11.2
14		10.2	11.2	10.9	11.0	11.1	11.0	10.9	11.0
B2	Bocht min Bocht max	10.5 11.8							

Synoniemen : isobutaan, vloeibaar, onder druk
 Leverancier :
 Gebruik : Oplosmiddel
 : Brandstof
 : Chemische grondstof

Fysische toestand : Vloeibaar gemaakt gas (Organisch)
 Geur : Zuiver product is reukloos
 : Commercieel/onzuiver product:
 : Prikkelende/stekende geur
 Kleur : Kleurloos

**Gevarenaanduidingen:**

H220 - H280

Voorzorgsmaatregelen:

P210 - P381 - P377 - P403 - P410 + P403

Signaalwoord:

GEVAAR

Gezondheidsrisico en symptomen	Beschermende maatregelen	PBM	Eerste hulp
Na inademing Bij groot lek of in gesloten ruimte: kans op zuurstoftekort. BIJ BLOOTSTELLING AAN HOGE CONCENTRATIES: Hoofdpijn. Misselijkheid. Stoornis centraal zenuwstelsel. Duizeligheid. Bedwelming. Coördinatiestoornissen. Gestoord reactievermogen. Bewustzijnsstoornissen. Ademhalingsmoeilijkheden.	Bij hoge damp-/gasconcentratie: ademluchttoestel.		Frisse lucht, rust en direct spoedeisende hulp door gekwalificeerd persoon inzetten. Bij ademhalingsproblemen: arts raadplegen.
Na contact met de huid Vrieswonden.	Isolerende handschoenen. (Geschikte materialen : neopreen.) Beschermkleding.	 	Bij vrieswonden: Onmiddellijk 20 min. met veel water spoelen of douchen. Indien kleding vastzit aan de huid: niet verwijderen. Wonden steriel afdekken. Slachtoffer naar arts/medische dienst brengen als irritatie aanhoudt.
Na contact met de ogen Vrieswonden.	Ruimzichtbril.		Onmiddellijk 20 minuten met veel water spoelen. Arts/medische dienst raadplegen.
Na opname door de mond Niet van toepassing.			.

CHRONISCHE EFFECTEN

NA LANGDURIGE/HERHAALDE BLOOTSTELLING/CONTACT: Hartritmestoornissen. Droge keel/keelpijn. Maag-/darmklachten.

Brand- en explosiegevaar	Beschermende maatregelen		Blusmiddelen
Brandgevaar Zeer licht ontvlambaar gas. Kan elektrostatisch opladen met kans op ontsteking. Kan ontsteken door vonken. Verspreiden van gas/damp langs de grond: ontstekingskans. Explosiegevaar Bevat gas onder druk; kan ontploffen bij verwarming. Kan ontsteken door vonken.	Vonkvrije, explosie veilige apparatuur/verlichting gebruiken. Maatregelen treffen tegen elektrostatische opladingen.		Geschikt Koolzuur. Verneveld water. Polyvalent schuim. Bij voorkeur: BC-poeder. Te mijden GEEN volle straal water gebruiken.

GEVAARLIJKE ONTBINDINGSPRODUCTEN / CHEMISCHE REACTIES

Bij verhitting: vorming van schadelijke/irriterende gassen/dampen. Bij verbranding: vorming van CO en CO2. Reageert met (sterke) oxidantia: (verhoogde) kans op brand/explosie.

OPSLAG

Op een koele plaats bewaren. Beschermen tegen directe zonnestralen. Ventilatie over de vloer. Brandveilige ruimte. Lekbak voorzien. Reservoir van aarding voorzien. PRODUCT VERWIJDERD HOUDEN VAN: brandbare stoffen, oxidatiemiddelen. (sterke) zuren. (sterke) basen, licht ontvlambaar materiaal, peroxiden, halogenen.

LEKKAGES & OPRUIMING GEMORSTE SUBSTANTIE & MILIEUASPECTEN

Lekkages

Boven de wind blijven. Gevarenzone afbakenen. Evacuatie overwegen. Geen open vuur en vonken. Vonkvrije/explosieveilige apparatuur/verlichting gebruiken. Geen water in tanks of vaten laten dringen. Verontreinigde kleding reinigen. Niet in riool laten lopen.

Opruiming gemorste substantie

Vrijkomend product in geschikte vaten opvangen/overpompen. Lek dichten, toevoer afsluiten. Morsvloeistof indammen. Morsstof afdekken met schuim. Uitstroming tegengaan door kantelen van het reservoir. Niet met perslucht overpompen. Tanks na beschadiging/afkoeling leegmaken. Niet met perslucht overpompen. Na werkzaamheden kleding en materiaal reinigen.

Milieuaspecten

Niet ingedeeld als milieugevaarlijk volgens de criteria van Verordening (EG) nr. 1272/2008. Niet waterverontreinigend (Oppervlaktewater). Gemakkelijk biologisch afbreekbaar in water. Niet in het riool of het milieu lozen.

GRENSWAARDEN VOOR BLOOTSTELLING

Component	Aandeel	EINECS	CAS	Grenswaarde			Grenswaarde TGG-15min			C / H
				Type	ppm	mg/m ³	Type	ppm	mg/m ³	
isobutaan	C>99 %	200-857-2	75-28-5	TLV - AV	1000					

CIJFERGEGEVENS

Fysische toestand	: Vloeibaar gemaakt gas (Organisch)	Vlampunt	: -87 °C
Moleculaire massa	: 58.12 g/mol	Zelfontbrandingstemperatuur	: 460 °C
Deeltjesgrootte	:	Explosiegrenzen	: 1.8 - 8.4 vol %
Relatieve dichtheid (Water=1)	: (25 °C) 0.59	Reukgrens	: 5000 ppm
Kookpunt	: (1013 hPa) -11.73 °C	LD50 oraal rat	:
Smeltpunt	: -159.4 °C	LD50 dermaal rat	:
Vloeipunt	:	LD50 dermaal konijn	:
Ontledingstemperatuur	:	LC50 inhalatie rat	: 1443 mg/l
Relatieve dampdichtheid (Lucht=1)	: 2.1	CLP carc cat	:
Dampdruk	: (20 °C) 3000 hPa	CLP muta cat	:
	: (50 °C) 6900 hPa	CLP repr cat	:
Oplosbaarheid in water	: (20 °C) 0.005 g/100 ml	Log Kow	: 2.8
	: (25 °C) 0.006 g/100 ml	Waterbezwaarlijkheid (Nederland)	: 7
pH	: (0.005 %) 7		
Dynamische viscositeit	: (27 °C) 0.0076 mPa.s		
Kinematische viscositeit	:		
Soortelijke geleiding	: < 10000 pS/m		

LC50 vissen

Organisme	Waarde	Duur
Pimephales promelas	9.89 mg/l	96 u
Pisces	27.98 mg/l	96 u

EC50 ongewervelden

Organisme	Waarde	Duur

LC50 andere waterorganismen

organisme	waarde	duur

EC50 andere waterorganismen

Organisme	Waarde	Duur

TRANSPORT INFORMATIE

23 1969	Vervoer	: Onderworpen			
	Proper shipping name	: isobutaan			
	Tech./chem. benaming	:			
	UN-nummer	: 1969	Verpakkingsgroep	:	Tunnelbeperkingscode : (B/D)
	Etiketten	: 2.1	Classificatiecode	: 2F	Marine pollutant : -
	Merkteken milieugevaarlijke stof	:	Klasse	: 2	EmS-code : F-D, S-U
	Vervoerscategorie	: 2	LQ-waarde	: 0	

OPMERKINGEN / OVERIGE INFORMATIE

--

Synoniemen : fluorwaterstof, watervrij | hydrogeenfluoride

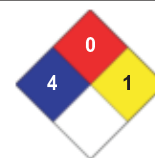
Leverancier :

Gebruik : Chemische stof voor laboratoria
: Oppervlaktebehandeling van metaal
: Chemische grondstof
: Chemisch tussenproduct
: Katalysator

Fysische toestand : Vloeistof (Anorganisch)

Geur : Prikkelende/stekende geur

Kleur : Kleurloos



Gevarenaanduidingen:

H330 - H310 - H300 - H314

Voorzorgsmaatregelen:

P280 - P310 - P304 + P340 - P303 + P361 + P353 - P305+P351+P338 - P301+P330+P331

Signaalwoord:

GEVAAR

Gezondheidsrisico en symptomen	Beschermende maatregelen	PBM	Eerste hulp
Na inademing Zeer giftig bij inademen. Sterk bijtend voor de ademhaling. Droge keel/keelpijn. Hoesten. Corrosie bovenste luchtwegen. VOLGENDE SYMPTOMEN KUNNEN VERTRAAGD OPTREDEN: Ademhalingsmoeilijkheden. Kans op longoedeem. Hartritmestoornissen. Lichaamstemperatuurstijging. Beven. Blauwgrijze huidskleur. Kans op oedeem van de bovenste luchtwegen. Kans op ontsteking van de luchtwegen. Kans op spasme/oedeem van het strottenhoofd. Kans op longontsteking.	Volgelaatsmasker met filtertype ABEKHg/P3.		Frisse lucht, rust en direct spoedeisende hulp door gekwalificeerd persoon inzetten. Onmiddellijk arts raadplegen. Zie ook 'OPMERKINGEN/OVERIGE INFORMATIE.
Na contact met de huid Zeer giftig bij opname door de huid. Sterk bijtend voor de huid. Kan bevriezing veroorzaken. Opgepast! Wordt opgenomen door de huid. Etswonden/corrosie van de huid. Weefselvernietiging. Slechtgenezende wonden.	Isolerende handschoenen. (Geschikte materialen : .) Chemicaliënbestendige kleding.	 	Onmiddellijk 20 min. met veel water spoelen of douchen. Indien kleding vastzit aan de huid: niet verwijderen. Wonden steriel afdekken. Arts/medische dienst raadplegen. Zie ook 'OPMERKINGEN/OVERIGE INFORMATIE.
Na contact met de ogen Sterk bijtend voor de ogen. Corrosie van het oogweefsel. Blijvend oogletsel.	Ruimzichtbril.		Onmiddellijk 20 minuten met veel water spoelen. Slachtoffer naar oogarts brengen. Zie ook 'OPMERKINGEN/OVERIGE INFORMATIE.
Na opname door de mond Zeer giftig bij opname door de mond. Brandwonden maag-darmslijmvliezen. Perforatie slokdarm mogelijk. Shock.			Mond spoelen met water (uitspugen!). Zo vlug mogelijk na inname: veel water laten drinken. Niet laten braken. Onmiddellijk arts raadplegen en indien mogelijk verpakking en/of etiket en deze kaart tonen. Zie ook 'OPMERKINGEN/OVERIGE INFORMATIE.

CHRONISCHE EFFECTEN

NA LANGDURIGE/HERHAALDE BLOOTSTELLING/CONTACT: Zwaktegevoel. Gewichtsverlies. Veranderingen in bloedbeeld of -samenstelling. Aantasting/degeneratie longweefsel. Vertraagde beendervorming. Gewrichtspijn. Aantasting/verkleuring tanden.

Brand- en explosiegevaar	Beschermende maatregelen	Blusmiddelen
Brandgevaar Niet brandbaar.	Contact van product met water vermijden.	Geschikt BIJ OMGEVINGSBRAND: Alle blusmiddelen toegestaan.
Explosiegevaar O.i.v. warmte: drukstijging en kans op explosie tanks/vaten.		Te mijden Geen te mijden blusmiddelen gekend.

GEVAARLIJKE ONTBINDINGSPRODUCTEN / CHEMISCHE REACTIES

Heftige exotherme reactie met water (vocht): vorming van giftige/bijtende producten. Reageert heftig met vele verbindingen o.a.: met (sommige) basen, met (sommige) zuren en met alcoholen. Reageert met (sommige) metalen: vorming van licht ontvlambare gassen/dampen (waterstof).

OPSLAG

Op een koele plaats bewaren. Op een droge plaats bewaren. Ventilatie over de vloer. Lekbak voorzien. PRODUCT VERWIJDERD HOUDEN VAN: oxidatiemiddelen. (sterke) basen, metalen, organisch materiaal, alcoholen, water/vocht.

LEKKAGES & OPRUIMING GEMORSTE SUBSTANTIE & MILIEUASPECTEN

Lekkages

Boven de wind blijven. Gevarenczone afbakenen. Evacuatie overwegen. Geen open vuur. Corrosiebestendige apparatuur gebruiken. Vaten gesloten houden. Geen water in tanks of vaten laten dringen. Verontreinigde kleding reinigen. Bodem- en waterverontreiniging voorkomen. Niet in riool laten lopen.

Opruiming gemorste substantie

Vrijkomend product in geschikte vaten opvangen/overpompen. Lek dichten, toevoer afsluiten. Morsvloeistof indammen. Uitstroming tegengaan door kantelen van het reservoir. Verdamping trachten te beperken. Toxische gassen/dampen verdunnen met verneveld water. Morsvloeistof absorberen in absorptiemiddel o.a.: droog gemalen kalksteen of droog zand/droge aarde. Geabsorbeerd product opscheppen in afsluitbare vaten. Morsstof/restant zorgvuldig verzamelen. Tanks na beschadiging/afkoeling leegmaken. Na werkzaamheden kleding en materiaal reinigen.

Milieuaspecten

Milieuclassificatie: niet van toepassing. Waterverontreinigend (Oppervlaktewater). pH-verschuiving. Biologische afbreekbaarheid niet van toepassing.

GRENSWAARDEN VOOR BLOOTSTELLING

Component	Aandeel	EINECS	CAS	Grenswaarde			Grenswaarde TGG-15min			C / H
				Type	ppm	mg/m³	Type	ppm	mg/m³	
fluorwaterstof		231-634-8	7664-39-3				Wettelijk	1.2 (1)	1 (1)	H

1: als F

CIJFERGEGEVENS

Fysische toestand	: Vloeistof (Anorganisch)	Flampunt	: Niet van toepassing
Moleculaire massa	: 20.01 g/mol	Zelfontbrandingstemperatuur	: Niet van toepassing
Deeltjesgrootte	:	Explosiegrenzen	:
Relatieve dichtheid (Water=1)	: 0.97		:
Kookpunt	: 20 °C	Reukgrens	: 0.04 - 0.13 ppm
Smeltpunt	: -83 °C		: 0.033 - 0.11 mg/m³
Vloeipunt	:	LD50 oraal (rat)	:
Ontledingstemperatuur	:	LD50 dermaal (rat)	:
Relatieve dampdichtheid (Lucht=1)	: 2.2	LD50 dermaal (konijn)	:
Dampdruk	: (20 °C) 1000 hPa	LC50 inhalatie (rat)	:
	: (50 °C) 2765 hPa	CLP carc cat	:
Oplosbaarheid in water	: Volledig	CLP muta cat	:
pH	: 2	CLP repr cat	:
Oplossingsconcentratie (pH)	: 2 %	Log Kow	: (experimental) -1.4
Dynamische viscositeit	:	Waterbezwaarlijkheid (Nederland)	: 11
Kinematische viscositeit	:		
Soortelijke geleiding	:		

LC50 vissen

Organisme	Waarde	Duur
Salmo gairdneri (Oncorhynchus mykiss)	107.5 mg/l	96 u
Gambusia affinis	925 mg/l	

EC50 ongewervelden

Organisme	Waarde	Duur
Daphnia magna	270 mg/l	48 u

LC50 andere waterorganismen

organisme	waarde	duur

EC50 andere waterorganismen

Organisme	Waarde	Duur

TRANSPORT INFORMATIE

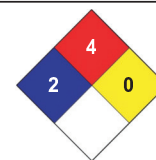
886 1052	Vervoer	: Onderworpen			
	Proper shipping name	: Fluorwaterstof, watervrij			
	Tech./chem. benaming	:			
	UN-nummer	: 1052	Verpakkingsgroep	: I	Tunnelbeperkingscode : (C/D)
	Etiketten	: 8+6.1	Classificatiecode	: CT1	Marine pollutant : -
	Merkteken milieugevaarlijke stof	:	Klasse	: 8	EmS-code : F-C, S-U

OPMERKINGEN / OVERIGE INFORMATIE

BIJ BESMETTING IS EEN SPECIFIEKE BEHANDEL 'KOFFER' AANWEZIG OP LOCATIE. DEZE VOLGENS BEHANDEL PROTOCOL TE GEBRUIKEN.

Synoniemen :
 Leverancier : Shell Chemicals
 Gebruik : Chemische grondstof
 : Brandstof

Fysische toestand : Vloeibaar gemaakt gas (Organisch)
 Geur : Zuiver product is reukloos
 : Commercieel/onzuiver product:
 : Onaangename geur
 Kleur : Kleurloos

**Gevarenaanduidingen:**

H220 - H280

Voorzorgsmaatregelen:

P210 - P381 - P377 - P410 + P403

Signaalwoord:

GEVAAR

Gezondheidsrisico en symptomen	Beschermende maatregelen	PBM	Eerste hulp
Na inademing Bij groot lek of in gesloten ruimte: kans op zuurstoftekort. Niet irriterend voor de ademhalingswegen. BIJ BLOOTSTELLING AAN HOGE CONCENTRATIES: Stoornis centraal zenuwstelsel. Hoofdpijn. Misselijkheid. Braken. Zwaktegevoel. Versnelde ademhaling. Versnelde hartwerking. Coördinatiestoornissen. Ademhalingsmoeilijkheden. Bewustzijnsstoornissen. Krampen/ongecontroleerde spiersamentrekkingen.	Adembescherming met filtertype AX bij conc. in de lucht > blootstellingsgrenswaarde. Bij hoge damp-/gasconcentratie: ademluchttoestel.		Frisse lucht, rust en direct spoedeisende hulp door gekwalificeerd persoon inzetten. Bij ademhalingsproblemen: arts raadplegen.
Na contact met de huid Weinig schadelijk bij opname via huid. Niet irriterend voor de huid. Vrieswonden.	Isolerende handschoenen. (Geschikte materialen : neopreen, nitrilrubber.) Beschermkleding.		Bij vrieswonden: Onmiddellijk 20 min. met veel water spoelen of douchen. Indien kleding vastzit aan de huid: niet verwijderen. Wonden steriel afdekken. Arts/medische dienst raadplegen.
Na contact met de ogen Niet irriterend voor de ogen. Kan bevriezing veroorzaken.	Ruimzichtbril.		Onmiddellijk 20 minuten met veel water spoelen. Arts/medische dienst raadplegen.
Na opname door de mond Niet van toepassing.			

CHRONISCHE EFFECTEN

NA LANGDURIGE/HERHAALDE BLOOTSTELLING/CONTACT: Droge keel/keelpijn. Hoesten. Maag-/darmklachten. Hartritmestoornissen.

Brand- en explosiegevaar	Beschermende maatregelen		Blusmiddelen
Brandgevaar Zeer licht ontvlambaar gas. Kan elektrostatisch opladen met kans op ontsteking. Kan ontsteken door vonken. Verspreiden van gas/damp langs de grond: ontstekingskans. Explosiegevaar Bevat gas onder druk; kan ontploffen bij verwarming. Kan ontsteken door vonken.	Vonkvrije, explosie veilige apparatuur/verlichting gebruiken. Maatregelen treffen tegen elektrostatische opladingen.		Geschikt Verneveld water. Polyvalent schuim. BC-poeder. Koolzuur. Te mijden GEEN volle straal water gebruiken.

GEVAARLIJKE ONTBINDINGSPRODUCTEN / CHEMISCHE REACTIESBij verbranding: vorming van CO en CO₂. Reageert heftig met vele verbindingen o.a.: met (sterke) oxidantia: (verhoogde) kans op brand. Reageert heftig tot explosief met (sommige) halogenen.**OPSLAG**

Opslaan beneden 50°C. Beschermen tegen directe zonnestrallen. Ventilatie over de vloer. Brandveilige ruimte. Lekbak voorzien. Reservoir van aarding voorzien. Uitsluitend in oorspronkelijke verpakking bewaren. Cylinders goed vastzetten om omvallen te voorkomen. PRODUCT VERWIJDERD HOUDEN VAN: brandbare stoffen, oxidatiemiddelen. (sterke) zuren, halogenen.

LEKKAGES & OPRUIMING GEMORSTE SUBSTANTIE & MILIEUASPECTEN**Lekkages**

Boven de wind blijven. Gevarenzone afbakenen. Evacuatie overwegen. Geen open vuur en vonken. Vonkvrije/explosieveilige apparatuur/verlichting gebruiken. Geen water in tanks of vaten laten dringen. Verontreinigde kleding reinigen. Niet in riool laten lopen.

Opruiming gemorste substantie

Vrijkomend product in geschikte vaten opvangen/overpompen. Lek dichten, toevoer afsluiten. Morsvloeistof indammen. Uitstroming tegengaan door kantelen van het reservoir. Verdamping trachten te beperken. Niet met perslucht overpompen. Tanks na beschadiging/afkoeling leegmaken. Niet met perslucht overpompen. Na werkzaamheden kleding en materiaal reinigen.

Milieuaspecten

Niet ingedeeld als milieugevaarlijk volgens de criteria van Verordening (EG) nr. 1272/2008. Niet waterverontreinigend (Oppervlaktewater). Gemakkelijk biologisch afbreekbaar in water. Niet in het riool of het milieu lozen.

GRENSWAARDEN VOOR BLOOTSTELLING

Component	Aandeel	EINECS	CAS	Grenswaarde			Grenswaarde TGG-15min			C / H
				Type	ppm	mg/m ³	Type	ppm	mg/m ³	
propaan	C≥99 %	200-827-9	74-98-6							

CIJFERGEGEVENS

Fysische toestand	: Vloeibaar gemaakt gas (Organisch)	Vlampunt	: -87 °C
Moleculaire massa	: 44.11 g/mol	Zelfontbrandingstemperatuur	: 460 °C
Deeltjesgrootte	: Niet van toepassing (gas)	Explosiegrenzen	: 2 - 10 vol %
Relatieve dichtheid (Water=1)	: (15 °C) 0.513	Reukgrens	: 12000 - 20000 ppm
Kookpunt	: -42 °C		: 22000 - 36000 mg/m ³
Smeltpunt	: -188 °C	LD50 oraal rat	:
Vloeipunt	:	LD50 dermaal rat	:
Ontledingstemperatuur	:	LD50 dermaal konijn	:
Relatieve dampdichtheid (Lucht=1)	: 1.50	LC50 inhalatie rat	: >800000 ppm
Dampdruk	: (20 °C) 8300 hPa		: >20 mg/l
	: (50 °C) 17200 hPa	CLP carc cat	:
Oplosbaarheid in water	: (25 °C) 0.0061 g/100 ml	CLP muta cat	:
pH	:	CLP repr cat	:
Dynamische viscositeit	: (40 °C) 0.000008 Pa.s	Log Kow	: 1.09 - 2.8
Kinematische viscositeit	:	Waterbezwaarlijkheid (Nederland)	: 7
Soortelijke geleiding	: 50 pS/m		

LC50 vissen

Organisme	Waarde	Duur
Pisces	24 mg/l	96 u
Pisces	49.9 mg/l	96 u

EC50 ongewervelden

Organisme	Waarde	Duur
		48 u
Daphnia magna	7 mg/l	

EC50 andere waterorganismen

Organisme	Waarde	Duur

LC50 andere waterorganismen

organisme	waarde	duur

TRANSPORT INFORMATIE

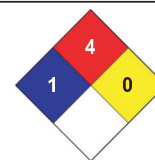
23	Vervoer	: Onderworpen			
1978	Proper shipping name	: Propaan			
	Tech./chem. benaming	:			
	UN-nummer	: 1978	Verpakkingsgroep	:	Tunnelbeperkingscode : (B/D)
	Etiketten	: 2.1	Classificatiecode	: 2F	Marine pollutant : -
	Merkteken milieugevaarlijke stof	:	Klasse	: 2	EmS-code : F-D, S-U
	Vervoerscategorie	: 2	LQ-waarde	: 0	

OPMERKINGEN / OVERIGE INFORMATIE

--

Synoniemen : butaan, vloeibaar, onder druk
 Leverancier :
 Gebruik : Koelvloeistof
 : Oplosmiddel

Fysische toestand : Vloeibaar gemaakt gas (Organisch)
 Geur : Zuiver product is reukloos
 : Commercieel/onzuiver product:
 : Zwakke geur
 : Onaangename geur
 Kleur : Kleurloos

**Gevarenaanduidingen:**

H220 - H280

Voorzorgsmaatregelen:

P210 - P381 - P377 - P410 + P403

Signaalwoord:

GEVAAR

Gezondheidsrisico en symptomen	Beschermende maatregelen	PBM	Eerste hulp
Na inademing Bij groot lek of in gesloten ruimte: kans op zuurstoftekort. BIJ BLOOTSTELLING AAN HOGE CONCENTRATIES: Hoofdpijn. Braken. Misselijkheid. Zwaktegevoel. Versnelde ademhaling. Versnelde hartwerking. Stoornis centraal zenuwstelsel. Coördinatiestoornissen. Emotionele instabiliteit. Ademhalingsmoeilijkheden. Bewustzijnsstoornissen. Krampen/ongecontroleerde spiersamentrekkingen.	Bij mogelijke overschrijding van de grenswaarde: ademluchttoestel.		Frisse lucht, rust en direct spoedeisende hulp door gekwalificeerd persoon inzetten. Bij ademhalingsproblemen: arts raadplegen.
Na contact met de huid Weinig schadelijk bij opname via huid. Vrieswonden.	Isolerende handschoenen. (Geschikte materialen : nitrilrubber.) Beschermkleding.	 	Bij vrieswonden: 20 minuten spoelen met water. Indien kleding vastzit aan de huid: niet verwijderen. Wonden steriel afdekken. Slachtoffer naar arts/medische dienst brengen.
Na contact met de ogen Vrieswonden.	Ruimzichtbril.		Onmiddellijk 20 minuten met veel water spoelen. Arts/medische dienst raadplegen.
Na opname door de mond Niet van toepassing.			

CHRONISCHE EFFECTEN

Brand- en explosiegevaar	Beschermende maatregelen		Blusmiddelen
Brandgevaar Zeer licht ontvlambaar gas. Kan elektrostatisch opladen met kans op ontsteking. Kan ontsteken door vonken. Verspreiden van gas/damp langs de grond: ontstekingskans. Kan elektrostatische ladingen opwekken. Explosiegevaar Bevat gas onder druk; kan ontploffen bij verwarming. O.i.v. warmte: drukstijging en kans op explosie tanks/vaten. Kan ontsteken door vonken.	Vonkvrije, explosieveilige apparatuur/verlichting gebruiken. Maatregelen treffen tegen elektrostatische opladingen.		Geschikt Koolzuur. Polyvalent schuim. BC-poeder. Bij voorkeur: verneveld water. Te mijden

GEVAARLIJKE ONTBINDINGSPRODUCTEN / CHEMISCHE REACTIES

Bij verbranding: vorming van CO en CO₂. Reageert met (sterke) oxidantia: (verhoogde) kans op brand/explosie. Reageert met (sommige) halogenen.

OPSLAG

Op een koele plaats bewaren. Beschermen tegen directe zonnestralen. Ventilatie over de vloer. Brandveilige ruimte. Lekbak voorzien. Reservoir van aarding voorzien. PRODUCT VERWIJDERD HOUDEN VAN: brandbare stoffen, oxidatiemiddelen. (sterke) zuren, licht ontvlambaar materiaal, halogenen, gassen.

LEKKAGES & OPRUIMING GEMORSTE SUBSTANTIE & MILIEUASPECTEN

Lekkages

Boven de wind blijven. Gevarenzone afbakenen. Evacuatie overwegen. Geen open vuur en vonken. Vonkvrije/explosieveilige apparatuur/verlichting gebruiken. Geen water in tanks of vaten laten dringen. Verontreinigde kleding reinigen. Niet in riool laten lopen.

Opruiming gemorste substantie

Vrijkomend product in geschikte vaten opvangen/overpompen. Lek dichten, toevoer afsluiten. Morsvloeistof indammen. Uitstroming tegengaan door kantelen van het reservoir. Verdamping trachten te beperken. Niet met perslucht overpompen. Geabsorbeerd product opscheppen in afsluitbare vaten. Tanks na beschadiging/afkoeling leegmaken. Niet met perslucht overpompen. Na werkzaamheden kleding en materiaal reinigen.

Milieuaspecten

Milieuclassificatie: niet van toepassing. Niet waterverontreinigend (Oppervlaktewater). Gemakkelijk biologisch afbreekbaar in water.

GRENSWAARDEN VOOR BLOOTSTELLING

Component	Aandeel	EINECS	CAS	Grenswaarde			Grenswaarde TGG-15min			C / H
				Type	ppm	mg/m³	Type	ppm	mg/m³	
butaan	C>99 %	203-448-7	106-97-8	TLV - AV	1000					

CIJFERGEGEVENS

Fysische toestand	: Vloeibaar gemaakt gas (Organisch)	Vlampunt	: -60 °C
Moleculaire massa	: 58.12 g/mol	Zelfontbrandingstemperatuur	: 365 °C
Deeltjesgrootte	: Niet van toepassing (gas)	Explosiegrenzen	: 1.5 - 8.5 vol %
Relatieve dichtheid (Water=1)	: (0 °C) 0.58	Reukgrens	: 1247 - 5048 ppm
Kookpunt	: -0.5 °C	LD50 oraal rat	:
Smeltpunt	: -138 °C	LD50 dermaal rat	:
Vloeipunt	:	LD50 dermaal konijn	:
Ontledingstemperatuur	:	LC50 inhalatie rat	:
Relatieve dampdichtheid (Lucht=1)	: 2.03	CLP carc cat	:
Dampdruk	: (20 °C) 2100 hPa	CLP muta cat	:
	: (50 °C) 4900 hPa	CLP repr cat	:
Oplosbaarheid in water	: (20 °C) 0.0061 g/100 ml	Log Kow	: 2.89
pH	:	Waterbezwaarlijkheid (Nederland)	: 11
Dynamische viscositeit	: (27 °C) 0.007 mPa.s - 0.011 mPa.s		
Kinematische viscositeit	:		
Soortelijke geleiding	: < 10000 pS/m		

LC50 vissen

Organisme	Waarde	Duur
Pimephales promelas	> 1000 mg/l	96 u

EC50 ongewervelden

Organisme	Waarde	Duur

LC50 andere waterorganismen

organisme	waarde	duur

EC50 andere waterorganismen

Organisme	Waarde	Duur

TRANSPORT INFORMATIE

23	Vervoer	: Onderworpen			
1011	Proper shipping name	: butaan			
	Tech./chem. benaming	:			
	UN-nummer	: 1011	Verpakkingsgroep	:	Tunnelbeperkingscode : (B/D)
	Etiketten	: 2.1	Classificatiecode	: 2F	Marine pollutant : -
	Merkteken milieugevaarlijke stof	:	Klasse	: 2	EmS-code : F-D, S-U
	Vervoerscategorie	: 2	LQ-waarde	: 0	

OPMERKINGEN / OVERIGE INFORMATIE

--

Samenvatting onderzoek naar HF incident Shell Pernis op 31 juli 2017

Op 31 juli 2017 heeft zich 's avonds om 21:52 uur een lekkage voorgedaan in een leiding van de HF Alkylatie fabriek van Shell Pernis. Bij die lekkage is in totaal circa 350 kilo koolwaterstoffen (vooral butanen) en 90 kilo waterstoffluoride (HF) vrijgekomen.

Naar aanleiding van dit incident is Shell Pernis een onderzoek gestart naar de oorzaak van de lekkage en heeft alle factoren in kaart gebracht die tot het incident hebben geleid. Shell Pernis is in een deel van het onderzoek bijgestaan door extern instituut Element Material Technology. Dat bureau heeft onderzoek gedaan naar de rol van corrosie in de desbetreffende leiding. Naar nu is vastgesteld is de lekkage veroorzaakt door HF-corrosie.

HF Alkylatiefabriek

In het alkylatieproces wordt een aardolieproduct met een hoog octaangetal gemaakt, dat samen met andere producten gebruikt wordt om benzine te maken. In dat proces wordt een katalysator gebruikt, een hulpstof die de reactie versterkt; in dit geval is HF die katalysator. HF is een chemische stof die – afhankelijk van blootstelling en concentratie - zeer giftig is bij inademing en bij opname door de huid. Het HF wordt van het product gescheiden en wordt dus niet in benzine aangetroffen.

Lek in bypass leiding

De desbetreffende leiding is in 1982 geïnstalleerd ter vervanging van een bypass leiding uit 1971. Deze werd alleen in bijzondere omstandigheden gebruikt; na aanpassingen in de fabriek is de functie van deze bypassleiding in de loop der tijd komen te vervallen. De bypass leiding werd van de rest van het productieproces gescheiden door twee zogenoemde brilflenzen, ieder aan het uiteinde van deze leiding.

Eind 2014 is de HF Alkylatie fabriek stilgelegd voor gepland onderhoud en zijn er onder meer verschillende werkzaamheden rondom deze bypass leiding uitgevoerd:

- De leiding zelf is met water gereinigd. Dat water moet na afronding van de werkzaamheden worden verwijderd. Het laatste restant water is, na controle met een videocamera, met een vacuümslang opgezogen.
- Aan een onderliggende leiding zijn laswerkzaamheden uitgevoerd. Deze leiding is daarop volgens standaard met water afgeperst om te bevestigen dat deze lekvrij was. Mogelijk is er bij deze laatste persing water in de bypassleiding gekomen.

Waarschijnlijk is er na afloop van de werkzaamheden een klein deel water in de bypass leiding achtergebleven. Omdat deze leiding bovendien niet helemaal op afschot lag, heeft het water zich op het laagste punt verzameld en kon het bij de normale droogprocedure niet verwijderd worden.

Bij de onderhoudswerkzaamheden aan het einde van 2014 is de leiding op wanddikte gecontroleerd. Gebleken is toen dat de leiding zich vrijwel in nieuwstaat bevond. Er had zich op dat moment geen wanddikte-afname voorgedaan. Dat leidt tot de conclusie dat de afname, die in het onderzoek is vastgesteld, is opgetreden tussen januari 2015 en augustus 2017.

Vervolgens is de fabriek begin 2015 weer in gebruik genomen. In het onderzoek is vastgesteld dat een van de twee brilflenzen in de bypassleiding na deze onderhoudsstop open is blijven staan terwijl deze had moeten worden gesloten. De afwijkende stand van de brilflens is niet opgemerkt waardoor er een open verbinding is ontstaan tussen de fabriek en deze leiding. HF kon hierdoor in aanraking komen met het laatste restje water, waardoor zich een sterk corrosief product heeft gevormd. Hier was het pijpmateriaal niet tegen bestand. In de daaropvolgende periode is de wand van de leiding dunner geworden en is uiteindelijk op 31 juli 2017 een gat van circa 20 millimeter ontstaan waaruit de HF naar de buitenlucht is ontsnapt. Binnen enkele minuten na ontdekking van de lekkage is alarm geslagen, waarop de druk van het systeem is geminimaliseerd en waterschermssystemen en andere noodmaatregelen zijn geactiveerd. De

brandweer heeft eveneens waterschermen opgetrokken, om verspreiding van HF buiten de grenzen van de fabriek en het terrein te voorkomen. De lekkage is vervolgens definitief gestopt door het aanbrengen van een zogenoemde brandweerklem; een brede ring die over de leiding heen wordt gemonteerd. Daarna is de leiding gesepareerd en verwijderd.

Drie factoren

Samenvattend zijn er drie samenkomende factoren aan te wijzen die de lekkage in de leiding hebben veroorzaakt:

- De bypass leiding waarin een restant water is achtergebleven
- De openstaande brilflens die gesloten had moeten zijn.
- Het niet goed op afschot liggen van de leiding, waardoor water zich op het laagste punt heeft verzameld.

Er is geen enkel verband vastgesteld met de leeftijd van de fabriek of leiding, of met achterstallig onderhoud.

Verbeteracties bij de HF Alkylatiefabriek en Shell Pernis naar aanleiding van het onderzoek (deels reeds uitgevoerd)

- Alle proces engineering schema's zijn voor de start van de fabriek (na het incident) nagelopen en gecontroleerd om alle posities van brilflenzen te verifiëren;
- De fakkelsystemen van de HF Alkylatie fabriek zijn geïnspecteerd op de aanwezigheid van "doodlopende leidingen" en "lage punten". Er is vastgesteld dat er hier geen risico is op corrosie door de combinatie van HF en water;
- De bypass leiding waar het lek zich heeft voorgedaan, is verwijderd;
- Er is op de HF Alkylatiefabriek een herhaal-controle met een vaste frequentie ingevoerd op de stand van veiligheidskritische brilflenzen;
- De droogprocedure van de fakkelleidingen en procesleidingen in het zure deel van de HF Alkylatie fabriek tijdens en ná onderhoudswerkzaamheden wordt herzien. Dit moet garanderen dat er geen water op kritische plekken in de fabriek achterblijft;
- Van het complete zuurfakkelsysteem van de HF Alkylatiefabriek zal worden vastgesteld of het op correct afschot ligt. Eventuele tekortkomingen worden met een verbeterplan aangepakt;
- Voor geheel Shell Pernis zal de manier waarop we met brilflenzen omgaan tijdens onderhoudswerkzaamheden en de documentatie hiervan, worden verbeterd. Dit zal de kans op vergissingen verder reduceren;
- Voor geheel Shell Pernis zal de werkwijze van controles op de proces engineering schema's na onderhoudswerkzaamheden verder worden gestroomlijnd. Ook dit zal de kans op vergissingen verder terugdringen.

Leren van incidenten

Een belangrijk uitgangspunt bij het onderzoek naar aanleiding van incidenten is dat de resultaten ons in staat stellen de processen verder te verbeteren en veiliger te maken. Daarom zullen wij de uitkomsten van dit onderzoek actief delen binnen Shell en met vertegenwoordigers van overige industriële bedrijven.

Communicatie naar omwonenden – 30 juli t/m 10 augustus '17

Wat	Hoe	Wanneer
Persoonlijke update aan leden Shell Pernis Bureiraad door General Manager Jos van Winsen	Face to face vergadering Shell Pernis	3 augustus
'Sorry' advertentie + aankondiging Omwonendenavond	Advertentie AD regio R'dam + online media + lokale media (o.a. RTV Rijnmond)	4 augustus
Aankondiging Omwonendenavond. Aankondiging opstarten van fabrieken. Bewoners in de hoofdrol tijdens omwonendenavond (verslag 9 augustus).	Regelmatige berichten op www.shell.nl/pernis Parallele update van gratis burenlijn Regelmatig telefonisch en/of via email informereren van aantal key stakeholders door Jos van Winsen Regelmatige email update aan brede selectie stakeholders door ER	3 augustus 8 augustus 10 augustus
'Begrip gevraagd' advertentie als aankondiging van herstart fabrieken en mogelijke hinder (fakkel/geluid) Interview General Manager Jos van Winsen	Advertentie AD regio R'dam + online media + lokale media (o.a. RTV Rijnmond) AD + RTV Rijnmond	8 augustus 9 augustus (voorafgaand aan omwonendenavond)
Omwonendenavond voor 200 burenen	Face to face bijeenkomst centraal kantoor Shell Pernis	9 augustus
Terugkoppeling omwonendenavond 9 augustus	Email aan voorzitter bureiraad Pernis met verslag van omwonendenavond	10 augustus