Full paper

Een aanpak voor het beoordelen van mechanische faalmechanismen van statische apparaten van het ammoniakproductieproces

Peter Schmitz[1,2], Paul Swuste[1], Genserik Reniers[1,3] en Gerd Decramer[4]

Key words: Process safety, barrier, bow-tie, mechanisch faalmechanisme, integriteit, process safety indicator, ammoniak, management delivery systems, risk based inspections

Samenvatting

OCI Nitrogen beoogt om kennis op te bouwen van (leidende) indicatoren die op voorhand inzicht geven in de procesveiligheidsprestaties van het ammoniak productieproces. In het eerste deelonderzoek is een ranking gegeven van de gevaarlijkste procesonderdelen van het ammoniak productieproces. In dit tweede deelonderzoek zijn voor de belangrijkste statische apparaten de scenario's in kaart gebracht die gerelateerd zijn aan mechanische faalmechanismen, ook wel aangeduid als materiaal en corrosie faalmechanismen. Daaruit blijkt dat, naast een aantal voor de ammoniakfabrieken karakteristieke hoge temperatuur faalmechanismen, corrosie onder isolatie, atmosferische corrosie en 'low cycle fatigue' het meest waarschijnlijk zijn.

In dit deelonderzoek zijn scenario's op basis van mechanische faalmechanismen inzichtelijk gemaakt m.b.v. bow-ties met daarin de aanwezige barrières en de 'early warnings'. Het monitoren van barrières en 'early warnings' kan informatie verschaffen in de vorm van procesindicatoren. Procesindicatoren geven een indicatie over de momentane waarschijnlijkheid van het scenario op basis waarvan voortijdig kan worden ingegrepen. De relatie tussen procesindicatoren en barrières resp. 'early warnings' en de invloed ervan op de ontwikkeling van de scenario's zal in een vervolgonderzoek nader bestudeerd worden.

Tevens is naar voren gekomen dat 'early warnings' ook kunnen worden ingezet om inspecties te initiëren. Dat betekent dat inspecties, buiten het wettelijk kader om, pas noodzakelijk zijn als er een aantoonbare waarschijnlijkheid is dat het faalmechanisme en daarmee het scenario zich aan het afspelen is. In het licht van de historische ontwikkeling van 'breakdown maintenance' naar 'preventive' en 'predictive maintenance' en risk based inspection (RBI) is dit mogelijk een nieuwe stap op het gebied van onderhoud-efficiëntie.

Abstract

OCI Nitrogen aims to build up knowledge of (leading) indicators that provide insights in the process safety performance of the ammonia production process beforehand. In the first substudy a ranking was given of the most hazardous process units of the ammonia production process. In this second substudy the scenarios related to mechanical failure mechanisms, also referred to as material and corrosion failure mechanisms, were identified for the most important static equipment. This shows that, in addition to a number of high temperature failure mechanisms which are typical for ammonia plants, corrosion under insulation, atmospheric corrosion and low cycle fatigue are the most likely ones.

In this sub-study, scenarios based on mechanical failure mechanisms were made transparent using bow ties with the present barriers and the early warnings. The monitoring of barriers and early warnings can provide information in the form of process indicators. Process indicators indicate the current probability of the scenario on the basis of which action can be taken prematurely. The relationship between process indicators and barriers respectively early warnings and their influence on the development of the scenarios will be further looked at in a follow-up study.

It has also emerged that early warnings can be used to initiate inspections. This means that inspections, which are not included in the legal framework, are only deemed necessary if there is a demonstrable likelihood that the failure mechanism and therefore the scenario may be taking place. In light of the historical development from "breakdown maintenance" to "preventive" and "predictive maintenance" and risk-based inspection (RBI), this may be a new step in the field of maintenance efficiency.

[1] *Safety Science and Security Group, Delft University of Technology, The Netherlands*
[2] *OCI-Nitrogen, Geleen, The Netherlands*
[3] *Engineering Management, University of Antwerp, Belgium*
[4] *Sitech Services, Geleen, The Netherlands*

1. Inleiding

In 2015 heeft zich bij een aantal site users van Chemelot, een chemisch industriepark in Geleen, een aantal grote, proces gerelateerde incidenten voorgedaan. De toename in frequentie en de ernst van de incidenten was aanleiding om een extern onderzoek te laten uitvoeren. Dit onderzoek concludeert o.a. dat er zoveel aandacht is voor persoonlijke veiligheid dat procesveiligheid onderbelicht is gebleven (Crisislab, 2016). Blijkbaar is de focus op de uitvoering van karweien zo groot, dat de potentiële gevaren van de installatie of het chemische proces niet de aandacht krijgen die ze verdienen. Er wordt m.a.w. onvoldoende op 'early warnings' vanuit het proces geanticipeerd.

OCI Nitrogen, één van de grotere site-users van Chemelot, heeft ook te maken gehad met een aantal grotere procesveiligheidsincidenten, o.a. bij zijn twee ammoniakfabrieken. Volgens een intern onderzoek van OCI Nitrogen werden de incidenten veroorzaakt door o.a. een verkeerde materiaalkeuze en onverwachte mechanische faalmechanismen. Met name dit laatste aspect speelt een belangrijke rol. Deze faalmechanismen waren niet in eerder uitgevoerde veiligheidsstudies onderkend, noch werd op de gerelateerde fenomenen tijdens reguliere inspecties gecontroleerd. In de meeste gevallen manifesteerde het faalmechanisme zich door het ontstaan van een klein lek en in een enkel geval direct als een breuk. Alle incidenten kwamen als een verrassing en hebben zich voorgedaan zonder enige waarschuwing. Door deze incidenten moest het betreffende ammoniakproductieproces worden stil gelegd. De vraag diende zich aan in hoeverre er sprake is van veroudering ('ageing') en in welke mate dat heeft bijgedragen aan de kans van optreden (Swuste en Jongen, 2018). De twee ammoniakfabrieken van OCI Nitrogen zijn tenslotte al bijna 50 resp. 36 jaar oud.

Zoals in deel 1 (Schmitz et al., 2018) aangegeven, heeft het management van OCI Nitrogen een eigen onderzoek gestart met de vraag of procesveiligheid te meten is. Het onderzoek beoogt om tijdig gerichte maatregelen te kunnen treffen en daardoor grote procesveiligheidsincidenten in de toekomst te voorkomen. OCI Nitrogen wil weten welke indicatoren majeure ongevallen voorspellen tijdens het ammoniakproductieproces.

Dit manuscript beschrijft een deel van het onderzoek. Het bevat de resultaten van het deelonderzoek over mechanische faalmechanismen, ook wel materiaal en corrosie faalmechanismen genoemd. Mechanische faalmechanismen kunnen de integriteit van statische apparatuur van een ammoniakfabriek zodanig beïnvloeden, dat er sprake kan zijn van "breuk voor lek" en catastrofaal[5] falen. Onder statische apparatuur worden de vaten, tanks, reactoren, warmtewisselaars verstaan. Het leidingwerk valt buiten de scope van het hoofdonderzoek. Bovendien is het de vraag of de mechanische faalmechanismen zich tijdig aandienen opdat er adequaat kan worden ingegrepen. De onderzoeksvraag die bij dit deelonderzoek hoort, is:

Hoe kunnen de ongevalsprocessen t.g.v. mechanisch falen van statische apparatuur in de ammoniakfabrieken van OCI Nitrogen beïnvloed worden?

De bijbehorende, te onderzoeken deelvragen zijn:

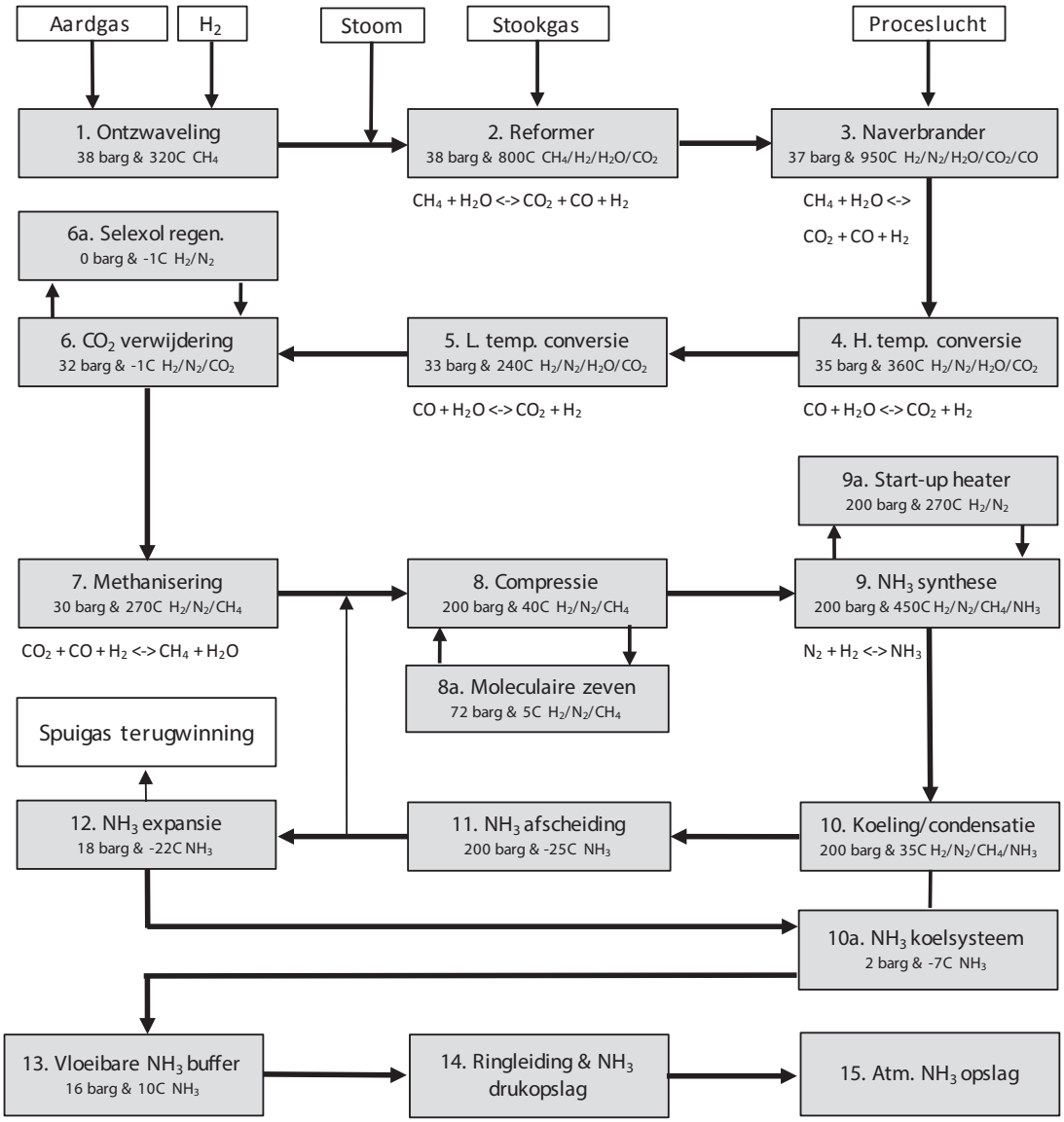
1) *Welke mechanische faalmechanismen kunnen voorkomen?*
2) *Bij welke statische apparaten kunnen ze gebeuren?*
3) *Hoe kunnen mechanische faalmechanismen worden opgemerkt?*
4) *Hoe kunnen deze scenario's beïnvloed worden?*
5) *Welke rol kunnen indicatoren daarbij spelen?*

In de bovenstaande deelvragen is 'ageing' niet expliciet benoemd, terwijl de ammoniakfabrieken van OCI Nitrogen op leeftijd zijn en een aantal incidenten er gerelateerd aan lijkt te zijn. Uit onderzoek blijkt dat 'ageing' zich bij een significant deel van de zware ongevallen (TNO, 2015; SZW, 2016; HSE, 2010) manifesteert.
De verslechterende situatie van chemische installaties door aan 'ageing' gerelateerde faalmechanismen is een belangrijke kwestie aan het worden op wereldschaal (Candreva en Houari, 2013).

Toch zijn er twee argumenten te noemen waarom dit deelonderzoek geen focus gelegd heeft op 'ageing'. Ten eerste is de term 'ageing' enigszins misleidend. Het is niet alleen maar gerelateerd aan de leeftijd van een fabriek, systeem of apparaat, zoals blijkt uit de definitie van Comah (2010): "Overall, an ageing plant is a plant which is, or may be, no longer considered fully fit for purpose due to deterioration or obsolescence in its integrity or functional performance. 'Ageing' is not directly related to chronological age" of van de HSE UK (2006): "Ageing is not about how old the equipment is; it is about its condition, and how that is changing over time". Volgens CCPS (2018) heeft 'ageing' te maken met veranderingen in materiaal- en functionele eigenschappen als gevolg van blootstelling aan allerlei condities en belastingen. Hieruit valt af te leiden dat het beter is om te kijken naar het vervullen van de functie en de gesteldheid van de installatie dan sec naar leeftijd. Ten tweede ontwikkelen mechanische faalmechanismen, zoals corrosie, erosie of vermoeiing, zich in de tijd. Tijd speelt dus altijd een rol bij mechanische faalmechanismen. Voor zover er sprake is van 'ageing' in de zin van tijd of leeftijd, komt dat vanzelf naar voren.

Uit literatuuronderzoek (TNO, 2015) blijkt dat met name technische aspecten van 'ageing' of veroudering in alle sectoren wel een rol spelen en, mogelijk met uitzondering van ICT, aandacht krijgen bij regulier onderhoud, inspectie of dienstverlening. Professionele literatuur voorziet in allerlei richtlijnen met programma's voor 'asset management', 'asset integrity' of 'risk management' al dan niet

[5] *Het apparaat faalt op zo'n manier dat de inhoud snel, niet te stoppen en in z'n geheel vrijkomt. Er is sprake van een groot incident.*



Figuur 1 Overzicht ammoniakproces

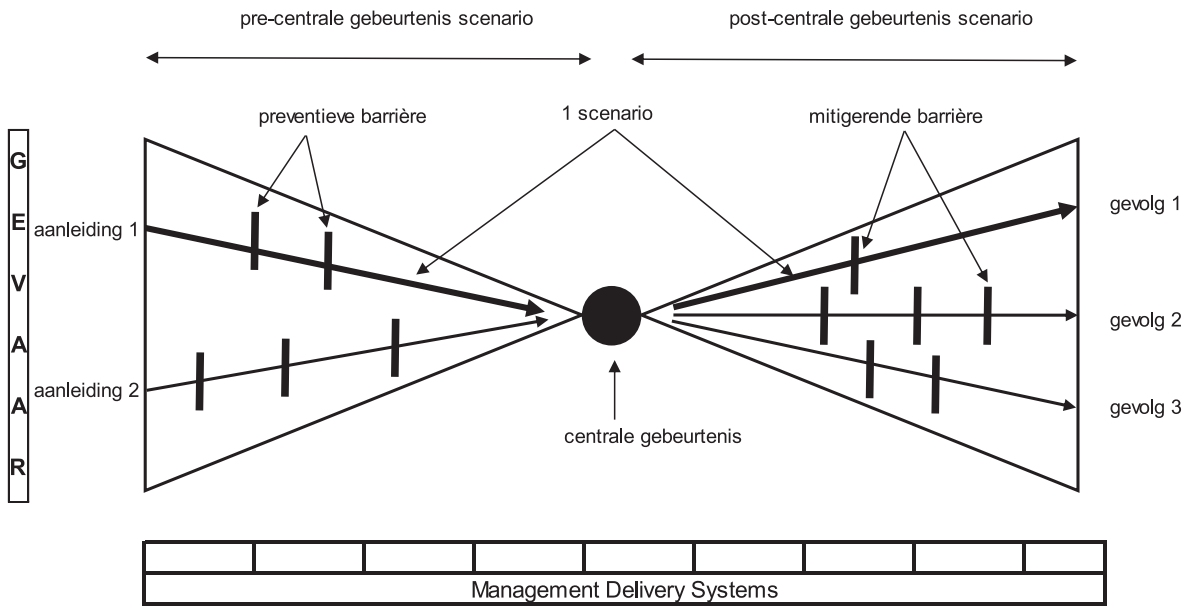
gericht op 'ageing' van (proces)installaties (HSE, 2006, 2007, 2010; DNV, 1996; OGP, 2008; IAEA, 2009). In de wetenschappelijke literatuur wordt meer modelmatig gekeken en zijn voorstellen te vinden met betrekking tot 'risk-based asset integrity indicators' (Hassan en Khan, 2012), 'condition monitoring' (Utne et al., 2012) of een 'integrity operating window' (Lagad en Zaman, 2015) die op de een of andere manier verhoogde risico's voorzien en daarmee tijdige acties aanzetten.

Een uitgewerkte case studie van mechanische faalmechanismen in een chemische installatie zoals met dit deelonderzoek wordt beoogd, is in dit kader nieuw gezien de koppeling tussen scenario's, barrières en indicatoren.

1.1 Het technische ammoniakproces

Het ammoniakproces kent aardgas, stoom en lucht als grondstoffen. Het proces, weergegeven in figuur 1, bestaat uit twee hoofdonderdelen: het kraakproces (1 t/m 7) en de synthese (8 t/m 12). De procesdrukken en –temperaturen alsmede de belangrijkste reacties en componenten staan bij de betreffende procesonderdelen vermeld. De samenstelling van het medium staat in deel 1 (Schmitz et al., 2018) vermeld. Temperatuurgradiënten die met name tijdens het opstarten en stoppen van een ammoniakproductieproces een rol spelen, zijn niet in figuur 1 vermeld maar slechts bij de uitgewerkte scenario's van hoofdstuk 3 waar ze relevant zijn voor de betreffende faalmechanismen.

Voor een uitgebreide uitleg van het ammoniakproces wordt verwezen naar het eerste deelonderzoek (Schmitz et al., 2018).



Figuur 2 Het bow-tie model

2. Methode en techniek

2.1 Definities

Bow-ties zijn aangewezen en gebruikersvriendelijk voor het in kaart brengen van scenario's (Chevreau et al., 2006; de Ruijter en Guldenmund, 2016). Het is een metafoor voor een ongevalsproces en laat de oorzaak van een scenario zien, de gevolgen en de barrières die het scenario kunnen doen stoppen (Swuste et al., 2016). De eenvoudige, sequentiële opzet van bow-ties doet sterk denken aan het 'Swiss cheese model' van Reason (1990) met de kaasplakken als barrières. De organisatorische aspecten van majeure ongevallen komen echter in deze metafoor niet tot uiting in de gaten, zoals bij de zwitserse kaas, maar in de zogenaamde "delivery systems", de acties van het management om de barrièrekwaliteit te garanderen en te bewaken (Guldenmund, in Swuste et al., 2019).

In figuur 2 is een bow-tie geschetst waarbij het zogenoemde 'central event', de centrale gebeurtenis zich in het midden van de bow-tie bevindt. Het kenmerkt zich in een (petro)chemische installatie veelal door een ongewenst en ongecontroleerd vrijkomen van een gevaarlijke stof en/of energie vanuit de installatie. Er ontstaat als het ware een toestand met een onbeheersbaar gevaar. Gevaar is hierbij het intrinsieke vermogen om materiële schade, slachtoffers en/of gewonden te veroorzaken en bestaat uit de inhoud en energie van een procesdeel of apparaat. Een ammoniakfabriek bevat voornamelijk brandbaar gas in de vorm van waterstof en/of aardgas, toxische ammoniak in gas en/of vloeibare vorm en stoom. Cockshott (2005) omschrijft gevaar als 'a condition that could potentially lead to injury, damage to property or the environment'. Een centrale gebeurtenis definieert hij daarbij als 'the initial consequence which involves the release of a hazard'.

Dokas et al. (2013) gebruiken de term 'early warning' als synoniem voor 'leading process safety indicator' en definieert 'early warnings' als een waarneembare verzameling van gegevens die tijdig de fouten en bedreigingen van een systeem aangeven. Knegtering en Pasman (2013), Øien et al. (2011a, 2011b) en Vinnem (2010) koppelen deze 'early warnings' aan indicatoren. Op basis hiervan wordt gekeken in hoeverre scenario's kunnen worden beïnvloed en acties kunnen worden aangezet om het optredend (mechanisch) faalmechanisme tijdig te stoppen. In dit deelonderzoek wordt de term procesindicator toegepast.

Volgens Bellamy et al. (2007) is een barrière alles wat voorkomt dat oorzaken zich ontwikkelen tot gevolgen, inclusief het voorkomen van de oorzaak zelf. Sklet (2006) definieert veiligheidsbarrières als fysieke en/of niet-fysieke middelen om ongewenste gebeurtenissen of ongelukken te voorkomen, beheersen of verminderen. In ieder geval moeten bij het ontwikkelen van scenario's de geïnstalleerde (preventieve) barrières te allen tijde functioneren om te voorkomen dat de 'centrale gebeurtenis' plaatsvindt. Wanneer belemmeringen namelijk worden verbroken of ontbreken kan een scenario zich ontwikkelen tot een centrale gebeurtenis.

Hoe zien barrières eruit? En hoe interveniëren ze in de ontwikkeling van een scenario tot een centrale gebeurtenis? Guldenmund et al. (2006) nomineren 11 verschillende soorten barrières, zowel preventief als protectief (of mitigerend) en beschrijven, afhankelijk van het type, welke van de drie barrière-taken (detectie, diagnose en actie) van toepassing zijn. Hollnagel (2008) onderscheidt barrières naar hun functie, naar wat ze doen, en definieert hierbij vier barrièresystemen: fysiek (gebouwen, hekken), functioneel (alarmen, interlocks, interface), symbolisch (regels, taken, procedures) en 'incorporeal' (veiligheids-

cultuur). Vinnem (2010) gebruikt technische en operationele barrière-elementen om de aanwezigheid van beïnvloedende, organisatorische factoren mee te nemen. Bellamy et al. (2007) maken onderscheid tussen primaire barrières en het ondersteunen van barrières, omdat de eersten direct betrokken zijn bij de causale keten, terwijl bij de laatstgenoemden de invloed op de ontwikkeling van het incident indirect is en zich beperkt tot de primaire barrières.

2.2 Scope

Zoals eerder aangegeven handelt dit deelonderzoek over mechanische faalmechanismen, die de integriteit van statische apparatuur van een ammoniakfabriek kunnen beïnvloeden. 'Rotating equipment' (zoals compressoren en pompen), appendages (zoals peilglazen, manometers, regelkleppen en handafsluiters) en instrumentatie (meetinstrumenten) zijn uitgesloten van deze deelstudie. 'Rotating equipment' zal in een later stadium van het grotere onderzoek aan bod komen. De meeste appendages worden niet separaat beoordeeld, maar zijn onderdeel van leiding- of apparaat inspecties, terwijl de integriteit van instrumentatie onder een ander inspectieregime valt. Leidingen en de niet voor dit deelonderzoek geselecteerde apparaten zullen later op dezelfde wijze beoordeeld worden, maar geen onderdeel vormen van het hoofdonderzoek.

Staalconstructies en leidingondersteuningen die bij falen ook tot een procesveiligheid incident kunnen leiden, vallen eveneens buiten de scope en zijn in het reguliere onderhoudsprogramma opgenomen.

2.3 Basisoorzaken

Achteruitgang van de mechanische integriteit en veroudering van apparaten is vaak een hoofdoorzaak van incidenten in de industrie. Ook op de Chemelot site is dit het geval: ca. 50% van de LoC[6] incidenten op Chemelot Noord was in de periode van 2011 – 2015 te wijten aan een achteruitgang van de mechanische integriteit (Hoedemakers, 2016). Een meerderheid van deze scenario's kon niet worden voorzien, in zoverre dat de faalmechanismen niet bekend waren bij de betreffende organisatie.

Hoedemakers (2016) heeft op basis van 89 mechanische integriteitsincidenten onderzoek gedaan naar de technische oorzaken en heeft deze in een vijftal categorieën onderscheiden:

1) Corrosie onder isolatie (roesten en aantasting door regenwater of condenswater onder een isolatiedeken);
2) Contact met agressieve chemicaliën (cyanide spanningscorrosie, erosie-corrosie, ammoniumsulfaat corrosie, chloridespanningscorrosie, zuurcorrosie, etc.);
3) Trillingen welke continu aanwezig zijn in een werkende installatie;
4) Extreme procescondities (extreme temperatuur, drukstoten, frequent starten/stoppen van apparatuur, frequent opwarmen/afkoelen van installatie);
5) Spanning in het materiaal (langdurige mechanische spanning, materiaal dat onder spanning is gemonteerd).

Op basis hiervan heeft Hoedemakers vier basisoorzaken aangewezen die verantwoordelijk zijn voor mechanisch falen en op de een of andere manier in de analyse dienen te worden opgenomen:

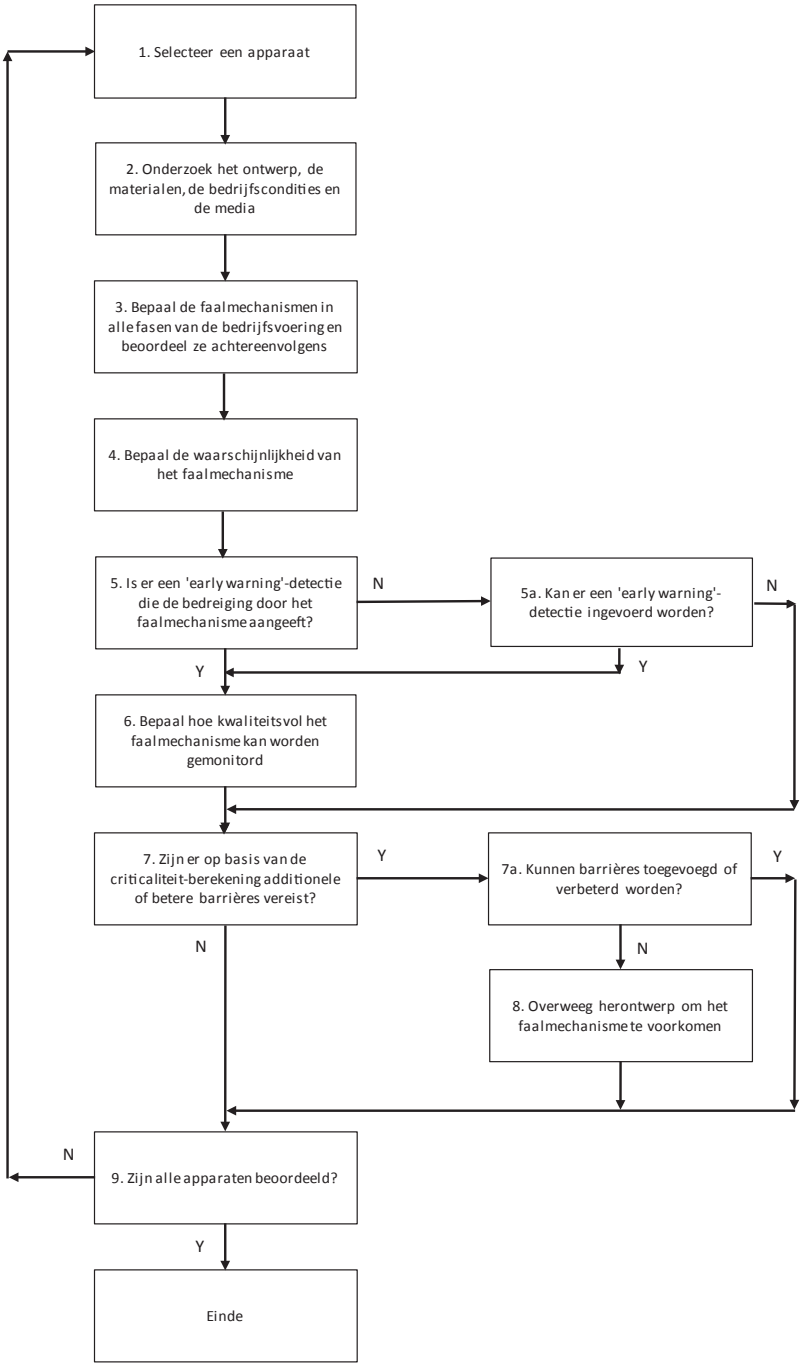
1) Externe omstandigheden, zoals het weer, de omgeving en (fabrieks)emissies;
2) Interne procesomstandigheden door (agressieve) chemicaliën;
3) Onderhoudsactiviteiten door bijvoorbeeld onder spanning monteren of een verkeerde materiaalkeuze;
4) Bedrijfsvoering door trillingen, drukstoten, extreme temperaturen, snelle temperatuurwisselingen of wijzigingen in procescondities.

2.4 Werkwijze

De scenario's zijn besproken in een multidisciplinair team dat in staat was om de constructie en materiaalkeuze van de apparaten te doorgronden, de mechanische faalmechanismen te begrijpen en de afwijkingen in de bedrijfsvoering (zoals bij het opstarten en stoppen) te verklaren. De deskundigheid binnen het team bestond uit kennis van het proces, bouw en constructie van apparaten, materialen en corrosie en uitvoering van inspecties. In de voorbereiding is onderzocht welke incidenten zich bij OCI Nitrogen maar ook andere ammoniakproducenten hebben voorgedaan om een beeld te vormen van de waarschijnlijkheid van de verschillende faalmechanismen. Daarnaast is uitvoerig met Operations gesproken over de bedrijfsvoering, in het bijzonder het in- en uitbedrijf nemen. Belangrijk was hierbij om na te gaan in hoeverre men afwijkt van het normale 'operating window'. Verhoogde temperaturen en temperatuurstijg- en -daalsnelheden (temperatuurgradiënten) zijn hierbij belangrijke parameters gebleken.

In figuur 3 is het afloopschema te zien waarmee de apparaten zijn beoordeeld. De apparaten zijn in het eerste deelonderzoek geselecteerd (Schmitz et al., 2018) en omvatten het gehele ammoniakproces. In het doorloopschema worden de mechanische faalmechanismen bepaald voor de normale en de afwijkende bedrijfsvoering, zoals opstart- en stopsituaties maar ook bijvoorbeeld katalysator-reducties. Een voorbeeld van een faalmechanisme bij normale bedrijfsvoering is de hoge temperatuur waar de katalysatorpijpen in de reformer (procesdeel 2 van fig. 1) aan blootgesteld worden en waardoor ze aan kruip onderhevig zijn. De katalysatorpijpen zijn hiervoor ontworpen en hebben bij 'normale' bedrijfsvoering een levensduur van enkele tientallen jaren. In een opstartsituatie kunnen de katalysatorpijpen (kortstondig) te snel opwarmen en kan

[6] *Loss of Containment*



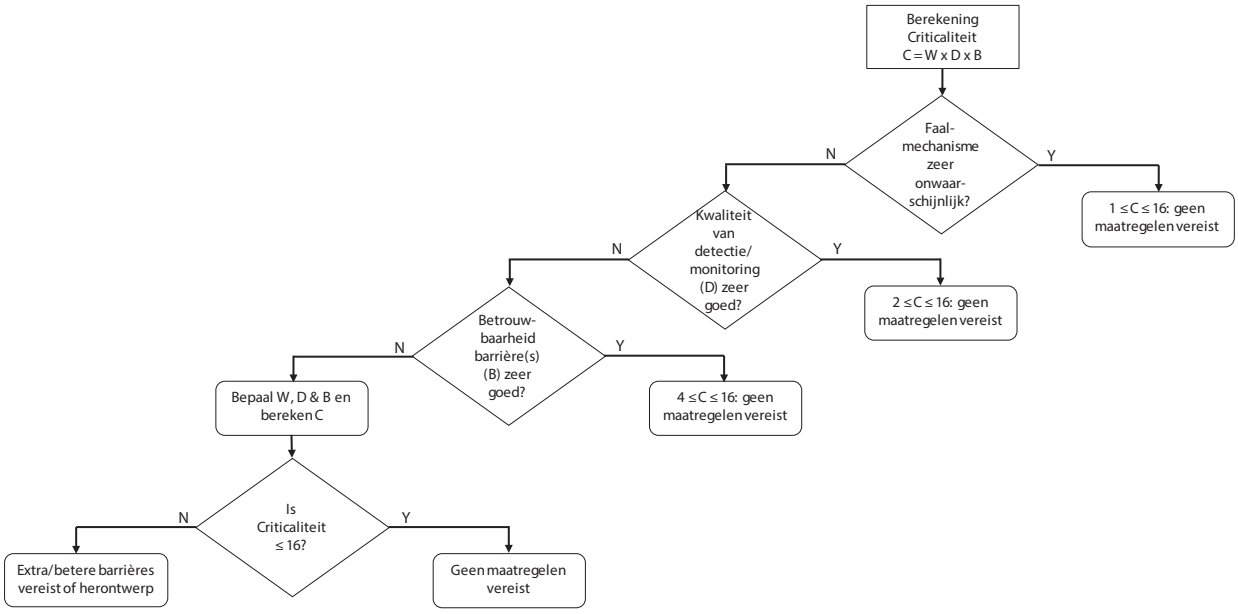
Figuur 3 Afloopschema voor beoordeling van de apparaten

op termijn 'low cycle fatigue' optreden in de aanwezige ongelijksoortige en zwart/wit lasverbindingen. Bij low cycle fatigue, ook bekend als vermoeiing, is sprake van een cyclische, plastische deformatie door aanwezige spanningen boven de rekgrens.

In stap 4 van figuur 3 dient aandacht besteed te worden aan barrières die hun efficiëntie al bewezen hebben door te voorkomen dat het faalmechanisme zich ontwikkelt tot een centrale gebeurtenis. Hierdoor kan het beeld ontstaan van een inherent veilig ontwerp of een zeer onwaarschijnlijk scenario. Om deze gedachtegang te doorbreken, dienen de aanwezige barrières als niet-aanwezig te worden beschouwd. Dat betekent dat er dient te worden nagegaan wat de invloed van de procescondities en het procesmedium op de materialen is als ware er geen enkele vorm van bescherming aanwezig.

De waarschijnlijkheid is onderverdeeld in vier groepen:

- Zeer waarschijnlijk. Hierbij heeft het faalmechanisme zich al voorgedaan in het betreffende apparaat (tot nu toe zonder catastrofaal falen);
- Waarschijnlijk. Het faalmechanisme heeft zich (nog) niet voorgedaan, maar het lijkt waarschijnlijk bij de



Figuur 4 Berekening van de criticaliteit

Tabel 1 Numerieke waarde van W, D en B

	1	2	3	4
W (waarschijnlijkheid)	Zeer onwaarschijnlijk	Onwaarschijnlijk	Waarschijnlijk	Zeer waarschijnlijk
D (kwaliteit detectie)	Zeer goed	Goed	Redelijk	Slecht of geen
B (betrouwb. barrière)	Zeer goed	Goed	Redelijk	Slecht of geen

Tabel 2 Benodigde barrières als functie van de waarschijnlijkheid

Waarschijnlijkheid	Waarde van W	1 barrière	2 barrières	3 barrières
Zeer waarschijnlijk	4	1 zeer goede barrière	2 goede barrières	1 goede en 2 redelijke barrières
Waarschijnlijk	3	1 zeer goede barrière	2 goede barrières	1 goede en 2 redelijke barrières
Onwaarschijnlijk	2	1 goede barrière	2 redelijke barrières	
Zeer onwaarschijnlijk	1	Geen barrières vereist		

Tabel 3 Kwaliteit indicatie van barrières en detecties

Kwaliteit barrière / detectie	Waarde van B of D	Voorbeelden
Zeer goed	1	• Bekleding met plaatstaal ('cladding', een uniforme binding van een beschermende metaallaag) • Verdeelpijp om erosie door een intredend gas te voorkomen • SIL2 instrumentele beveiliging
Goed	2	• Bekleding met plaatstaal ('lining', een plaatselijke binding van een beschermende metaallaag) • Bekleding met hittebestendige stenen en/of pleisterwerk • SIL1 instrumentele beveiliging • Veiligheid kritische werkinstructie of procedure, procedurele beveiliging, alarm met management attentie
Redelijk	3	• Coating, conservering • Niet-SIL instrumentele beveiliging • Gewone werkinstructie of procedure, alarm met operator attentie
Slecht of geen	4	

huidige procesomstandigheden of bij een geringe afwijking van de huidige bedrijfsvoering. Daarnaast kan ook externe casuïstiek duiden op de waarschijnlijkheid van het faalmechanisme;
- Onwaarschijnlijk. Het faalmechanisme treedt zeer waarschijnlijk niet op, maar het kan niet worden uitgesloten. Dit kan bijvoorbeeld het geval zijn als het faalmechanisme zich slechts bij grote (proces)afwijkingen kan voordoen;
- Zeer onwaarschijnlijk. Het faalmechanisme kan zich niet voordoen en wordt uitgesloten van verdere beschouwing. Atmosferische corrosie onder niet-marine omstandigheden bij een apparaat gemaakt van austenitisch staal is hier een voorbeeld van.

Een 'early warning' detectie bij de stappen 5 en 5a geeft aan wanneer het faalmechanisme zich aandient. De combinatie van een 'early warning' detectie en een kwaliteitsvolle monitoring van het faalmechanisme (stap 6) kan als een volwaardige barrière worden ingezet indien er een gedegen procedure bestaat, die een vervolganalyse aanzet om de ernst te onderzoeken. Het is evident dat dit de voorkeur heeft t.o.v. een latent aanwezig faalmechanisme waar een 'early warning' detectie niet aanwezig is.

In stap 7 wordt op basis van een berekening van de criticaliteit beoordeeld of er additionele barrières vereist zijn of dat bestaande barrière(s) moeten worden verbeterd. Daartoe kan ook figuur 4 doorlopen worden. De criticaliteit C wordt bepaald aan de hand van de waarschijnlijkheid W van het faalmechanisme, de kwaliteit D van de detectie en monitoring van het faalmechanisme, en de betrouwbaarheid B van de aanwezige barrières, volgens de formule: C = W x D x B. In tabel 1 staan de numerieke waarden van W, D en B aangeduid.

Uit figuur 4 blijkt dat er geen maatregelen (lees: geen extra/betere barrières) vereist zijn als het faalmechanisme zeer onwaarschijnlijk is, de kwaliteit van de detectie en monitoring zeer goed is of als de betrouwbaarheid van de aanwezige barrières zeer goed is. Wordt hier niet aan voldaan dan dient de criticaliteit C te worden berekend en zijn afhankelijk van de uitkomst extra of betere barrières nodig. Een criticaliteit van 16 is hierbij als grens gekozen. Deze grens is enigszins conservatief gekozen. Veel bedrijven kiezen daarnaast voor een aanvaarde risicoband in hun beoordeling (ook wel aangeduid als ALARP, "as low as reasonably practicable").

Indien de berekende criticaliteit groter is dan 16, kan tabel 2 gebruikt worden om na te gaan hoeveel barrières er nodig zijn en aan welke kwaliteit of betrouwbaarheid ze dienen te voldoen. Een 'early warning' kan hierbij als een barrière worden beschouwd mits dit gekoppeld is aan een kwaliteitsvolle monitoring van het faalmechanisme.

Tabel 3 is een niet-uitputtende lijst van voorbeelden van de kwaliteit of betrouwbaarheid van barrières en detecties, zoals die bij OCI Nitrogen worden gehanteerd. Deze lijst kan per bedrijf verschillen. De tabel geeft richting aan barrières en detecties, waar al in voorzien is of die aangebracht kunnen worden. Detecties zullen veelal bestaan uit metingen op basis waarvan nader onderzoek volgt al dan niet gestuurd door een procedure of werkproces. Het is aan het team om te beoordelen hoe goed de kwaliteit of betrouwbaarheid van een barrière en detectie is. Het dient per geval te worden bekeken.

Indien blijkt dat het faalmechanisme door onvoldoende barrières is beveiligd en dat het invoeren ervan niet mogelijk is, dient volgens stap 8 van figuur 3 een herontwerp, bijvoorbeeld een andere materiaalkeuze, te worden overwogen om een catastrofaal falen van het apparaat door het beoordeelde mechanische faalmechanisme te voorkomen.

Tot slot worden de mechanische faalmechanismen in het linker deel van de bow-tie opgetekend tezamen met de bestaande en ingevoerde barrières, die het optreden van een 'loss of containment' in de centrale gebeurtenis dienen te voorkomen.

2.5 Mechanische faalmechanismen

In bijlage 1 zijn de voor het ammoniakproductieproces relevante mechanische faal- of schademechanismen beschreven. Hierbij is gebruik gemaakt van API 571 (2011), die in een overzicht van schademechanismen voorziet van statische apparaten in raffinaderijen. API 941 (2016) gaat specifiek over faalmechanismen van staalsoorten die blootgesteld zijn aan hoge temperaturen en drukken, iets dat ook bij ammoniakfabrieken voorkomt. De 'corrosion engineering guide' (Notten, 2008) is eveneens geraadpleegd.

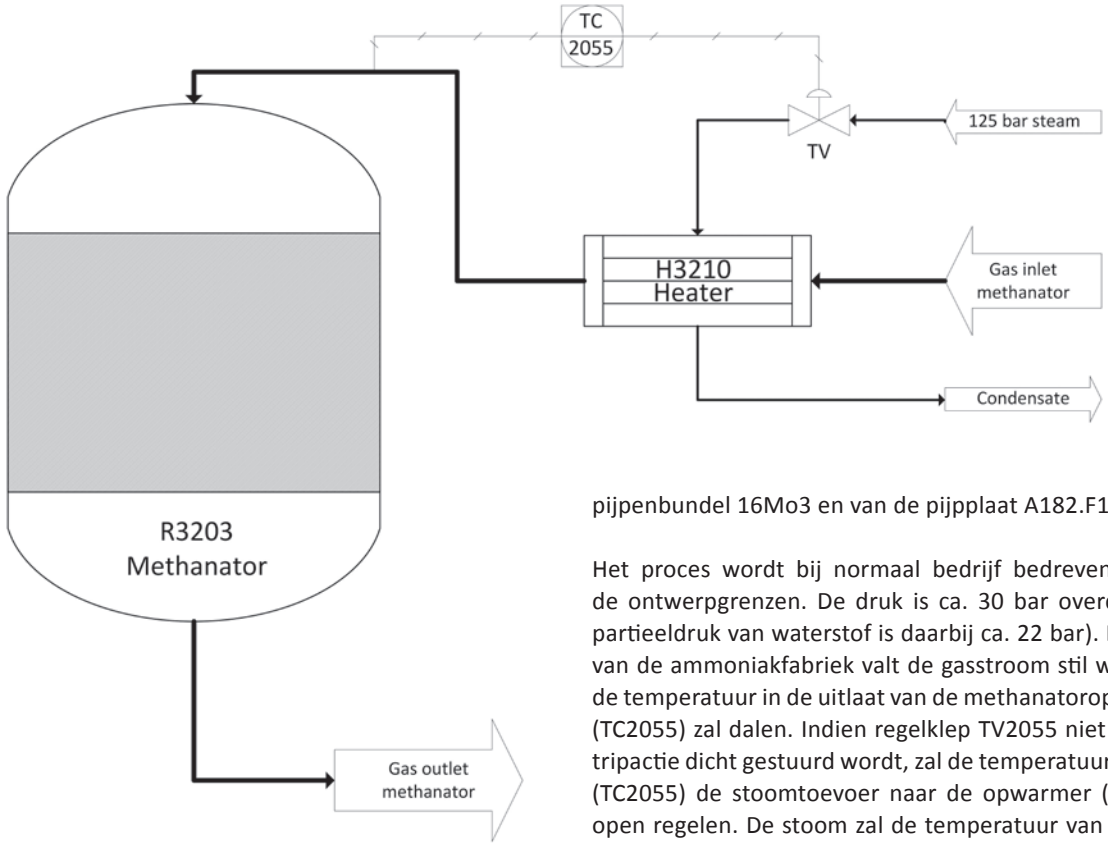
3. Resultaten

In bijlage 2 staat een overzicht van de faalmechanismen van een aantal apparaten die representatief zijn voor het ammoniakproductieproces. Daarbij is aangegeven wat de waarschijnlijkheid van het faalmechanisme is: rood is zeer waarschijnlijk; oranje is waarschijnlijk en geel is onwaarschijnlijk. Het getal achter de naam van het apparaat duidt op het procesdeel waartoe het apparaat behoort, zie figuur 1.

Van een drietal apparaten is hieronder een scenario nader uitgewerkt als voorbeeld van een aanpak en is telkens het (preventieve) linkerdeel van de bow-tie opgetekend. Daarbij is beoordeeld of het scenario van voldoende barrières is voorzien en waar er verbeteringen mogelijk zijn in het geval er onvoldoende barrières zijn.

3.1 Methanatoropwarmer H3210 (procesdeel 7), Nelson waterstof aantasting

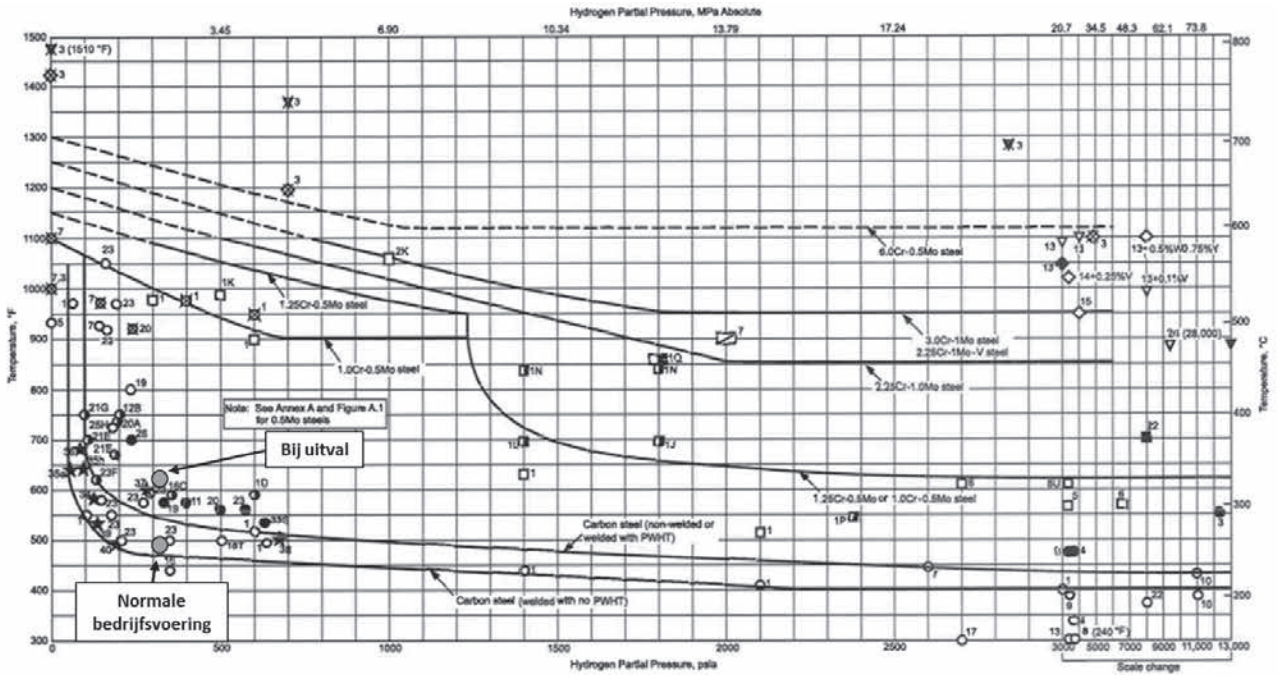
In de methanatoropwarmer (zie fig. 5) wordt procesgas verwarmd van 250 °C tot 260 °C met behulp van verzadigde stoom van 330 °C. Het procesgas, bestaande uit waterstof en stikstof in de verhouding van 3:1, gaat door



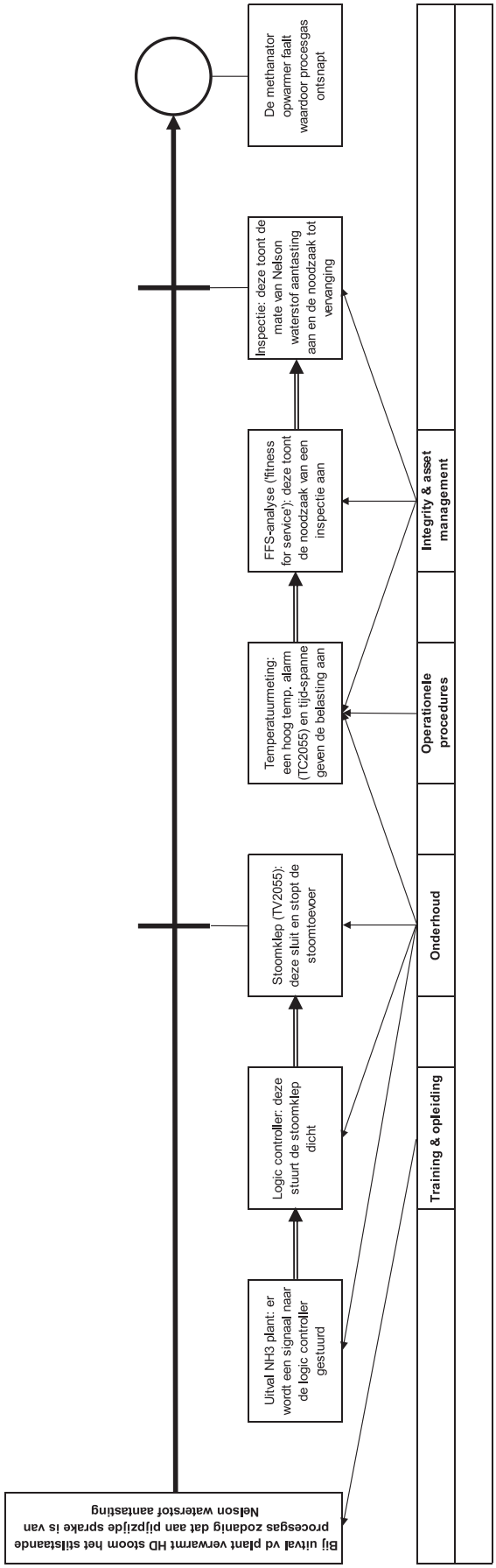
Figuur 5 De methanator en methanator opwarmer

de pijpen terwijl de stoom in de mantel gecondenseerd wordt. De ontwerpdruk en –temperatuur van de pijpzijde en bolfronten is 35 bar overdruk resp. 336 °C en aan mantelzijde 137 bar overdruk resp. 337 °C. Het materiaal van de mantel is TTSt.36, van de koppen/conus 15Mo3, de pijpenbundel 16Mo3 en van de pijpplaat A182.F1.

Het proces wordt bij normaal bedrijf bedreven binnen de ontwerpgrenzen. De druk is ca. 30 bar overdruk (de partieeldruk van waterstof is daarbij ca. 22 bar). Bij uitval van de ammoniakfabriek valt de gasstroom stil waardoor de temperatuur in de uitlaat van de methanatoropwarmer (TC2055) zal dalen. Indien regelklep TV2055 niet door de tripactie dicht gestuurd wordt, zal de temperatuurregeling (TC2055) de stoomtoevoer naar de opwarmer (TV2055) open regelen. De stoom zal de temperatuur van het procesgas in de pijpen tot 330 °C laten oplopen, maar ook de temperatuur van het procesgas in de koppen van de warmtewisselaar zal toenemen. Dit kan leiden tot Nelson waterstofaantasting. Daarbij diffundeert atomaire waterstof in het metaal waar het met de in het laag gelegeerd koolstofstaal aanwezige carbiden methaan vormt. Door de volumetoename in het metaalrooster ontstaat scheurvorming (zie bijlage 1).



Figuur 6 Nelson curves (API RP 941, Figure1)

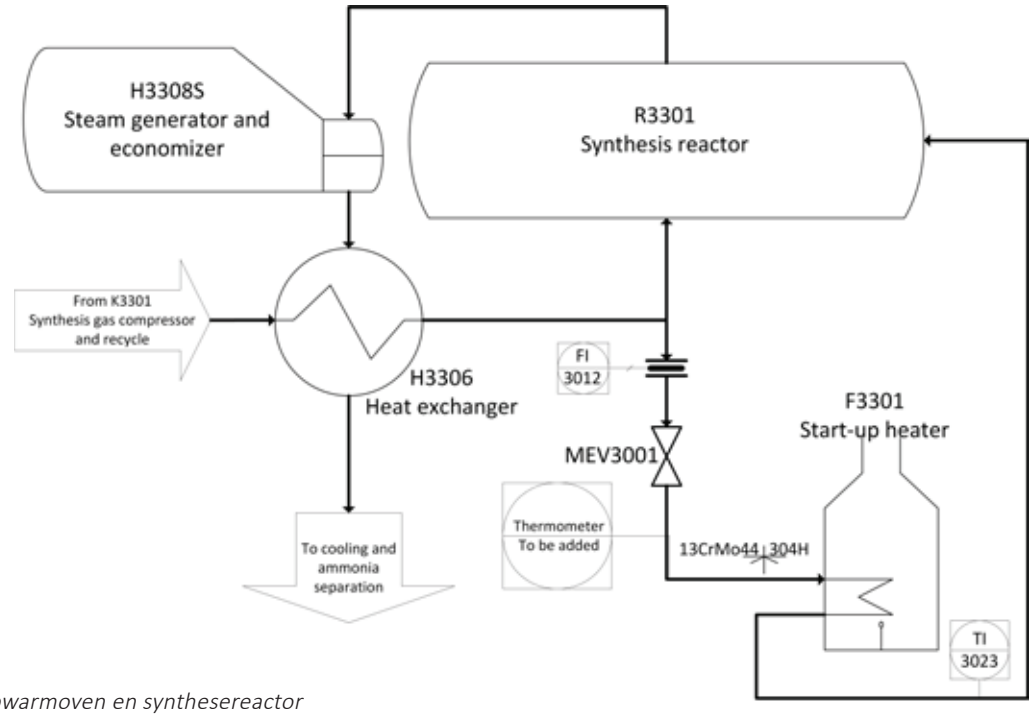


Figuur 7 Bow-tie van Nelson waterstof aantasting bij de methanator opwarmer

In figuur 6 zijn voor diverse materiaalsoorten de Nelson curves weergegeven als functie van de H2-partieeldruk en de temperatuur (API 941, 2016). Voor het 15Mo3 materiaal van de koppen dient de tweede curve van beneden te worden gekozen. Er is te zien hoe het P/T-punt t.a.v. de Nelson curve verschuift van niet in de gevarenzone (bij normale bedrijfsvoering) tot er ruim boven (bij uitval). In de API norm is verder te zien dat de incubatietijd bij deze partieeldruk van waterstof en afwijkende temperatuur tussen 400 en 1000 uur ligt. Aangezien de opwarmer, evenals de ammoniakfabriek 35 jaar oud is, is niet uit te sluiten dat Nelson waterstofaantasting al in zekere mate heeft plaatsgevonden. Anders dan bij de methanator waar Nelson waterstof aantasting wel is voorgekomen (Walton et al., 2007; Din et al., 2010) is er t.a.v. deze opwarmer geen eigen of externe casuïstiek. Het scenario wordt als waarschijnlijk geclassificeerd, waarmee de vraag van stap 4 van het afloopschema van figuur 3 beantwoord is.

Bij stap 5 van het afloopschema in figuur 3 blijkt dat er op dit moment geen 'early warning' aanwezig is. Een 'early warning' kan echter wel worden ingevoerd (stap 5a): een temperatuuralarm afgeleid van TC2055 dient (volgens procedure) een 'fitness for service' (FFS) analyse te initiëren als blijkt dat de hoge temperatuurbelasting al vaker en gedurende langere tijd heeft plaatsgevonden. Indien hieruit een inspectie noodzakelijk blijkt, kan daaruit volgen of vervanging van (een deel van) de methanator opwarmer aan de orde is. Indien volgens tabel 3 de procedure management attentie krijgt, kan hieraan de kwalificatie goed gegeven worden conform gelijkwaardige procedures binnen het bedrijf (stap 6). Om dit te bewerkstelligen zal de procedure beschreven moeten zijn, in het veiligheidsmanagement system moeten zijn ondergebracht en bij het gebruik een zekere mate van management betrokkenheid te bevatten. Daarnaast zal het alarm niet alleen in de meetkamer zichtbaar zijn, maar ook worden doorgegeven naar diegenen die verantwoordelijk zijn voor het integrity en asset management.

In het huidige ontwerp sluit regelklep TV2055 bij een trip. De werking van de trip kan echter niet altijd gegarandeerd worden. Deze barrière wordt derhalve als redelijk betrouwbaar gezien. In stap 7 dient de criticaliteit te worden bepaald om na te gaan of extra/betere barrières noodzakelijk zijn. Uit figuur 4 blijkt dat de criticaliteit op basis van de voorgestelde detectie/monitoring gelijk is aan 18 (C = WxDxB = 3x2x3). Het scenario is momenteel onvoldoende beveiligd en dient voorzien te worden van extra/betere barrières (stap 7a). Volgens tabel 2 dient een waarschijnlijk scenario van 1 zeer goede, 2 goede of 1 goede en 2 redelijke barrières te zijn voorzien. Door het ingrijpen van regelklep TV2055 als een SIL1 beveiliging te ontwerpen, kan deze barrière volgens tabel 3 als een goede barrière worden gekwalificeerd. Daarmee heeft het scenario (inclusief de bovengenoemde, voorgestelde 'early warning') 2 goede barrières en is de criticaliteit van dit scenario voldoende laag (C = WxDxB = 3x2x2 = 12).



Figuur 8 Opwarmoven en synthesereactor

Samenvattend kan het scenario met de volgende aanbevelingen voorzien worden van twee goede barrières:

- Leid een hoog temperatuur alarm af van TC2055 (280 °C) op SIL1 niveau en houd bij hoe lang deze hoge temperatuur duurt. Beide indicatoren zijn een maat voor de belasting van de opwarmer m.b.t. Nelson waterstof aantasting;
- Geef het hoog temperatuur alarm automatisch door naar diegenen die verantwoordelijk zijn voor het integrity en asset management;
- Implementeer een management procedure voor het aanzetten van een FFS-analyse en een inspectie op basis van bovengenoemd temperatuur alarm;
- Inspecteer bij de eerstvolgende gelegenheid de koppen op Nelson waterstof aantasting als 0-meting voor een eventuele FFS-analyse;
- Verhoog de betrouwbaarheid van het sluiten van regelklep TV2055 naar aanleiding van het uitvallen van de fabriek tot een SIL1 niveau.

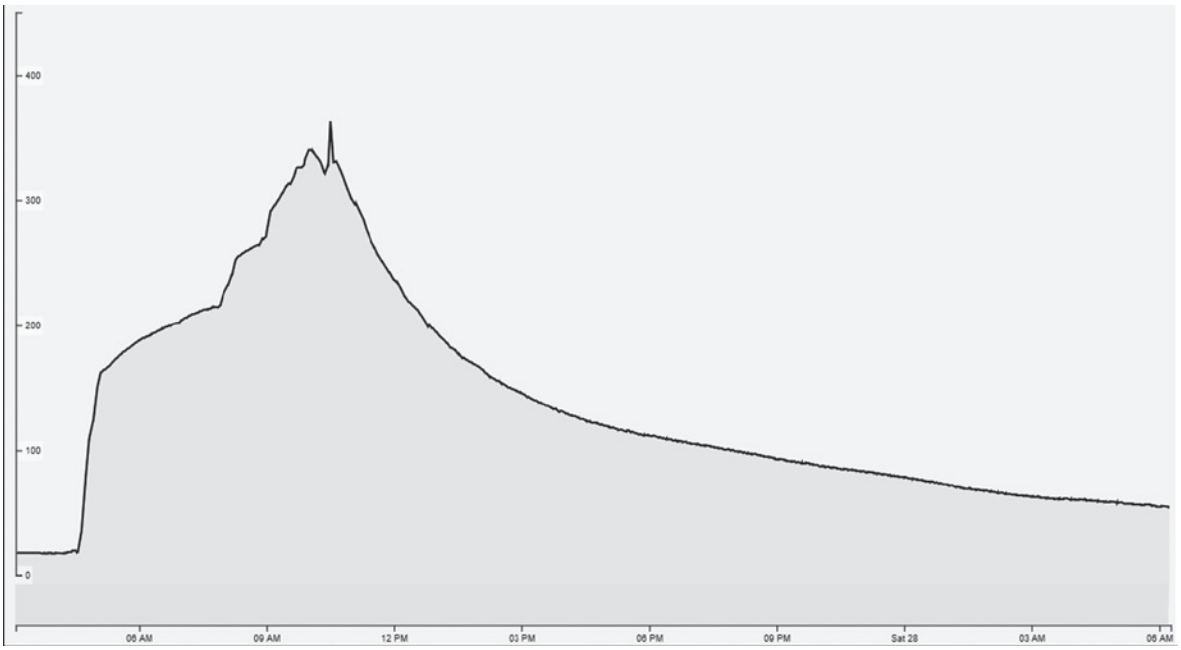
In figuur 7 is een bow-tie getekend van het scenario, dat beveiligd is met twee barrières als een 1-uit-2 systeem. De barrières zelf zijn daarbij opgebouwd als een 3-uit-3 systeem, hetgeen betekent dat alle drie de componenten moeten werken voor een beschikbare barrière. De eerste barrière is te beschouwen als een technische barrière. Bij uitval van de ammoniakfabriek zal de stoomklep via de zogenaamde 'logic controller' automatisch dichtvallen. De tweede barrière is niet-technische van aard en bestaat uit een afgeleide hoog temperatuuralarm van TC2055, gevolgd door een procedure voor een FFS-analyse en inspectie. Het temperatuuralarm (incl. tijdspanne) dient als een 'early warning' m.b.t. het faalmechanisme Nelson waterstof aantasting te worden gezien.

In onderstaande figuur is tevens te zien welke verschillende afdelingen of 'management delivery systems' de diverse barrière-onderdelen ondersteunen en in stand gehouden. De verwijzing van afdeling 'training & opleiding' naar het linker blok houdt in dat zij het scenario in hun opleidingsprogramma dient te hebben opgenomen. Wat de invloed van deze en andere organisatorische factoren op de barrières is en hoe deze invloed kan worden gemonitord, valt buiten het bestek van dit deelonderzoek.

3.2 Opwarmoven (procesdeel 9a), low cycle fatigue (LCF)

De opwarmoven (start-up heater F3301, procesdeel 9a, fig. 1) wordt bij een opstart gebruikt om het synthesegas, een mengsel van waterstof en stikstof in een verhouding van 3:1, van ca. 270 °C naar ca. 400 °C te verwarmen. Het procesdeel rondom de opwarmoven en synthesereactor is in figuur 8 schematisch weergegeven. Het synthesegas is afkomstig van de synthesegas compressor en heeft een druk van ca. 200 bar. Als de toevoer naar de opwarmoven (via MEV3001) geopend wordt, kan de temperatuur in de toevoerleiding en de opwarmoven snel oplopen door het warme synthesegas van 270 °C. Bij voldoende stroming wordt de opwarmoven ontstoken om het synthesegas verder te verwarmen totdat de synthesereactor in reactie gaat. Wanneer de synthesereactie genoeg warmte genereert om het toegevoerde gas te verwarmen, zal de brander in de opwarmoven worden uitgeschakeld en de opwarmoven door het sluiten van MEV3001 uit de lijn worden genomen.

De toevoerleiding van de opwarmoven is gemaakt van een Cr-Mo staal (13CrMo44) terwijl de coils van een austenitisch staal (304H) vervaardigd zijn. Dat betekent dat er in



Figuur 9 Temperatuur trend van de opwarmoven bij opstart

de overgang van de toevoerleiding naar de inlaatheader van de opwarmoven een zwart/wit lasverbinding zit. Bij grote temperatuurgradiënten treden grote rekspanningen en vervorming in deze lasverbinding op. Hierop is niet ontworpen, waardoor 'low cycle fatigue' (LCF) optreedt, een vermoeiing waarbij sprake is van een cyclische, plastische deformatie (zie bijlage 1) met op termijn kans op scheurvorming. In figuur 9 is een trend te zien van TI3023, de temperatuur in de uitlaat van de opwarmoven, tijdens het bijzetten en opstarten van de opwarmoven. De temperatuur stijgt na het openen van de toevoerklep (en voordat de opwarmoven ontstoken wordt) met ca. 200 °C per uur gedurende meer dan een half uur. De temperatuur van de zwart/wit lasverbinding zal in deze bedrijfsfase nagenoeg dezelfde temperatuurgradiënt ondergaan.

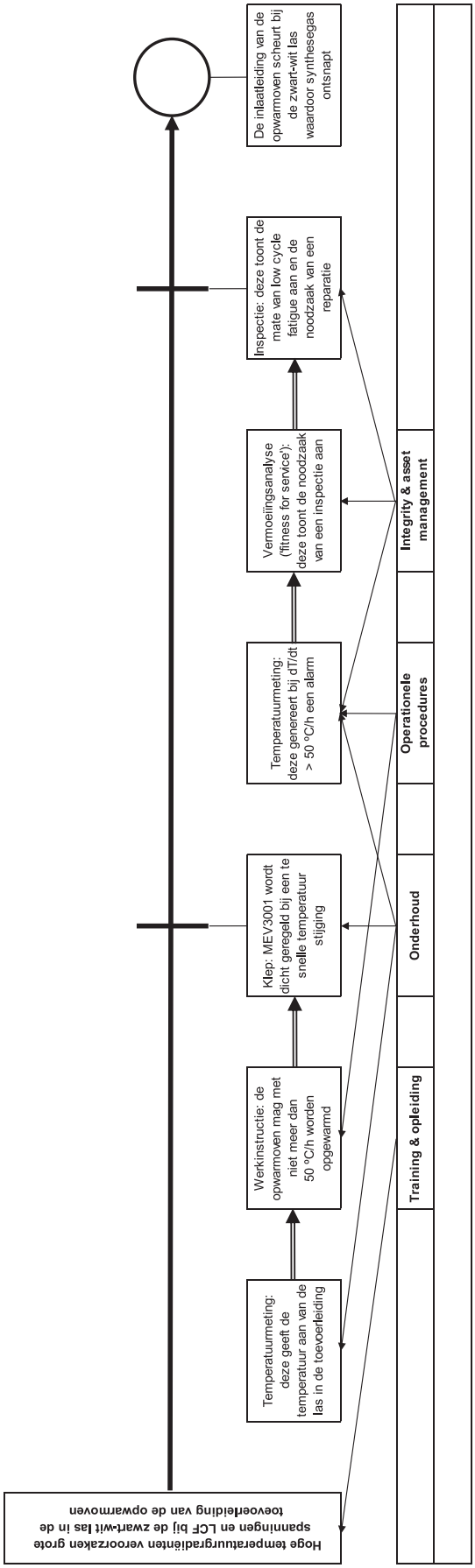
In de in- en uitlaatheader, gemaakt van hetzelfde materiaal als de coils (304H) zijn kleine scheurtjes waargenomen, die o.a. in verband worden gebracht met LCF en te wijten zijn aan het ontwerp. Er is weliswaar externe casuïstiek, maar die is niet gerelateerd aan de hierboven beschreven las. Naast nitridering (Mitcalf, 1974; Mack en Shultz, 1986) en kruip (Mitcalf, 1974) komt ook externe corrosie (Warzée, 2009) voor, maar die zijn hier niet mogelijk door een andere materiaalkeuze. Daarnaast zijn oververhitting door te weinig stroming (Kokemor, 1979; Pattabathula en Jordan, 2006) vermeld als incident evenals 'hydrogen induced cracking' (Rall en Spaehn, 1984) t.g.v. een slechte warmtebehandeling bij aanmaak van de lassen.

In de huidige situatie:

- Vermeldt de werkinstructie alleen een temperatuurstijgsnelheid voor de synthesereactor van 50 °C per uur. Er wordt niets geschreven over de opwarmoven en de toe- en afvoerleiding en headers;
- Is geen temperatuurpunt voorzien in de toevoer van de opwarmoven;
- Is toevoerklep MEV3001 niet vanuit de meetkamer bedienbaar, maar alleen door de veldoperator. Hierdoor is het moeilijk om het opwarmen van de toe- en afvoerleiding en de headers te regelen;
- Is er tot op heden geen LCF aangetoond bij de zwart/wit lasverbinding in de toevoerleiding. Vanwege de geconstateerde hoge temperatuurgradiënten is het faalmechanisme als waarschijnlijk geclassificeerd.

Daar er in de huidige situatie geen 'early warning' is voorzien, wordt conform stap 5a in het afloopschema van figuur 3 nagegaan of dit kan worden geïmplementeerd. Die mogelijkheid is aanwezig door het installeren van een temperatuurpunt in de toevoerleiding van de opwarmoven van waaruit een alarm gegenereerd kan worden, dat is ingesteld op een temperatuurstijgsnelheid van 50 °C per uur. Op basis van dit alarm dient (volgens procedure) een 'fitness for service' (FFS) analyse te worden geïnitieerd. Indien hieruit een inspectie noodzakelijk blijkt, kan daaruit volgen of reparatie noodzakelijk is. Als de procedure volgens tabel 2 management attentie krijgt, kan hij als goed gekwalificeerd worden (stap 6), zie hiervoor ook de uitleg bij het eerste voorbeeld.

In stap 7 dient de criticaliteit te worden bepaald om na te gaan of extra/betere barrières noodzakelijk zijn. Uit figuur 4 blijkt dat de criticaliteit berekend dient te worden. Daarbij is aangenomen dat er in de huidige situatie geen barrière voorzien is voor het faalmechanisme LCF (dus B=4). Met een waarschijnlijk faalmechanisme (W=3) en een goede detectie/monitoring (D=2) zoals hierboven beschreven, is de criticaliteit gelijk aan 24 (C = WxDxB = 3x2x4). Het scenario is momenteel onvoldoende beveiligd



Figuur 10 Bow-tie van low cycle fatigue bij de opwarmoven

en vereist extra/betere barrières (stap 7a). Volgens tabel 2 dient dit (waarschijnlijke) scenario naast de voorgestelde detectie/monitoring als goede barrière, nog van tenminste 1 goede of 2 redelijke barrières te worden voorzien. Dit kan worden verwezenlijkt door toevoerklep MEV3001, al dan niet automatisch, te laten aansturen op basis van een temperatuurstijgsnelheid van de toevoerleiding, die niet hoger mag zijn dan 50 °C per uur. Een automatische regeling heeft hierbij de voorkeur. Indien de klep op aangeven van de meetkameroperator manueel vanuit het veld wordt bediend (zoals in fig. 10 is aangegeven), dient de huidige instructie geclassificeerd te worden als veiligheidskritisch. Daarmee heeft het scenario (inclusief de bovengenoemde, voorgestelde 'early warning') 2 goede barrières en is de criticaliteit van dit scenario voldoende laag (C = WxDxB = 3x2x2 = 12).

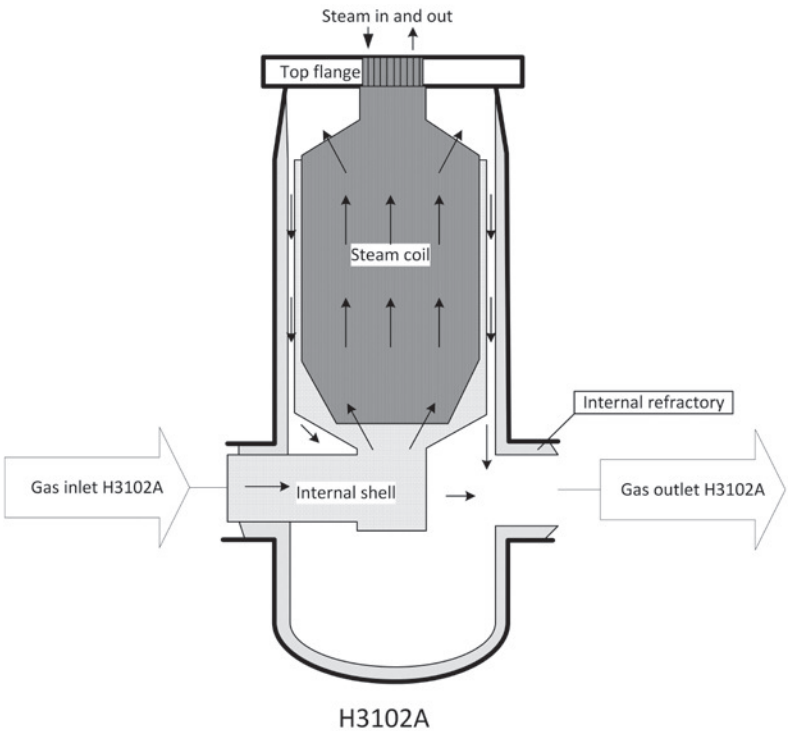
In figuur 10 is een bow-tie getekend van het scenario met de nieuw geïmplementeerde, in serie geschakelde barrières, die als een 1-uit -2 systeem fungeren. Beide barrières zijn (grotendeels) niet-technisch van aard en gebaseerd op een instructie resp. procedure. De barrières zijn als een 3-uit-3 systeem opgebouwd, m.a.w. alle drie de elementen dienen te werken om de beschikbaarheid te waarborgen.

Het van het nieuwe temperatuurpunt afgeleide alarm voor een hoge temperatuurstijgsnelheid fungeert als een 'early warning' m.b.t. het faalmechanisme 'low cycle fatigue'.

3.3 Gekraakt gas stoomovo A (procesdeel 3), kruip en Nelson waterstof aantasting

In de gekraakt gas stoom oververhitter (procesdeel 3, fig. 1) wordt hoge druk stoom van 125 bar oververhit m.b.v. heet procesgas, dat voor ca. 35% uit waterstof bestaat. Het procesgas daalt hierbij van 600 °C naar 475 °C. Figuur 11 laat de stroming van het procesgas zien dat via de interne warmtewisselaar naar boven wordt geleid en langs de wand terugkeert waarna het aan de rechterzijde uittreedt. Het procesgas dat de interne warmtewisselaar aan de bovenzijde verlaat, passeert de interne bemetseling die de buitenwand beschermt tegen een te hoge temperatuur. Bij een niet-intacte bemetseling kan de buitenwand aan een te hoge temperatuur worden blootgesteld, waardoor het metaal in eerste instantie wordt belast op kruip (trage, plastische vervorming onder invloed van spanning en temperatuur) en Nelson waterstof aantasting. Een grote aantasting van de interne bemetseling stelt een groter deel van de wand bloot aan het hete procesgas, waardoor de kans bestaat dat de wand op deze plaats mechanisch te veel verzwakt en het apparaat in z'n geheel bezwijkt. Daar een grote aantasting van de bemetseling vooraf wordt gegaan aan kleine, maar moeilijk zichtbare defecten, is het scenario op dit laatste gericht.

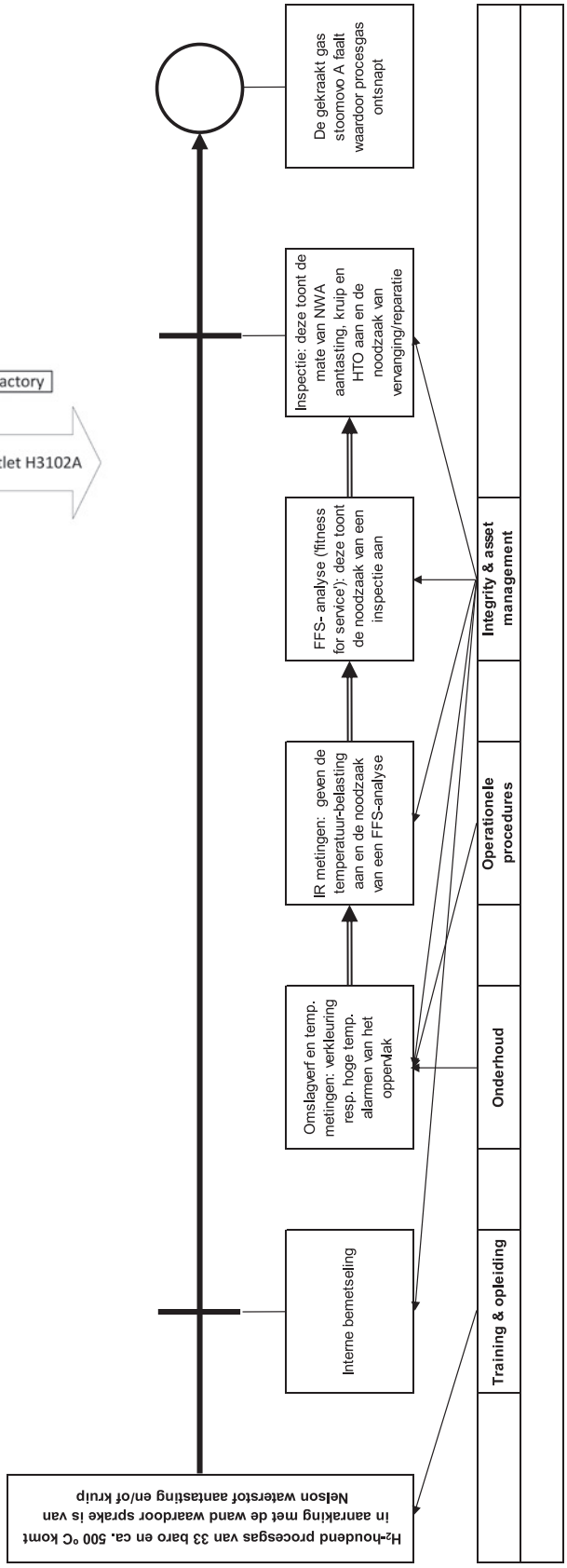
In tegenstelling tot de ervoor gelegen gekraakt gasketel zijn er weinig externe incidenten gerapporteerd m.b.t. dit apparaat. Singh et al. (2003) vermelden pijplekkages als



Figuur 11 Gekraakt gas stoomovo A

gevolg van spleetcorrosie ('under deposit corrosion') door fosfaatafzettingen. Gezien de constructie is het echter niet mogelijk dat een lekkage van stoom de bemetseling kan aantasten. Eigen casuïstiek laat zien dat er weliswaar kleine defecten aan de bemetseling zijn geconstateerd, maar dat dat niet geleid heeft tot een lokale oververhitting van de wand. Grotere beschadigingen aan de wand die kunnen leiden tot hot spots, zijn echter niet uit te sluiten. Mede gelet op ervaringen met andere intern bemetselde apparaten wordt dit scenario als waarschijnlijk ingeschat.

De interne bemetseling ziet er bij inspecties doorgaans goed uit en wordt als een goede barrière gekwalificeerd. Momenteel zijn er geen indicaties dat de bemetseling niet meer intact is. Dat is alleen te zien door zogenaamde 'hot spots' aan de buitenzijde op de wand, die visueel kunnen worden waargenomen tijdens een operatorronde, maar overdag gemakkelijk over het hoofd kunnen worden gezien. En daarmee is er in de huidige situatie geen betrouwbare 'early warning'. Conform het afloopschema van figuur 3, stap 5a is gekeken of er een andere 'early warning' kan worden geïmplementeerd. Dat blijkt mogelijk te zijn door deze verhitter aan de buitenzijde te voorzien van een omslagverf, die ter plaatse door de hogere oppervlaktetemperatuur verkleurt waar de interne bemetseling niet meer intact is. Omslagverf verkleint de kans dat 'hot spots' met name overdag over het hoofd worden gezien. Daarnaast is aanbevolen om de buitenwand van een aantal temperatuurpunten te voorzien die bij een hoge temperatuur alarmeren. Bij een verkleurde omslagverf en/of één of meerdere temperatuuralarmen kan met een IR-camera het vat nader bekeken worden en bepaald



Figuur 12 Bow-tie van kruip en NWA bij gekraakt gas stoomovo A

worden of een 'fitness for service' (FFS) analyse moet worden gedaan. Daaruit moet dan blijken of een inspectie noodzakelijk is. Uit de inspectie volgt dan de noodzaak tot vervanging of reparatie. Indien deze procedure management attentie krijgt, kan hij worden gekwalificeerd als een goede barrière (stap 6), zie hiervoor ook de uitleg bij het eerste voorbeeld.

In stap 7 dient de criticaliteit te worden bepaald om na te gaan of extra barrières noodzakelijk zijn. Daarbij is aangenomen dat het faalmechanisme waarschijnlijk is, de voorgestelde detectie en monitoring van goede kwaliteit is en dat de bemetseling een goede barrière is. Uit figuur 4 blijkt dat de criticaliteit berekend dient te worden en gelijk is aan 12 (C = WxDxB = 3x2x2). Dat betekent dat er geen extra/betere barrières nodig zijn indien de detectie en monitoring wordt geïmplementeerd zoals hierboven is voorgesteld.

In figuur 12 is de bow-tie getekend van het scenario met de nieuw geïmplementeerde detectie en monitoring. Het scenario is in de nieuwe situatie voorzien van twee in serie geschakelde barrières, te beschouwen als een 1-uit-2 systeem. De bestaande interne bemetseling is een technische barrière, terwijl de tweede een niet-technische barrière is, bestaande uit een detectie via de omslagverf, temperatuuralarmen en IR-meting waarna een procedure met management attentie volgt in de vorm van een FFS-analyse en inspectie.

4. Discussie

Dit deelonderzoek naar mechanische faalmechanismen kent een drietal 'hoog niveau' resultaten:

1. Belangrijke, ontbrekende informatie over bijvoorbeeld ontwerp, materiaalkeuze en inspectiemethoden maar ook over incidenten is aan het licht gekomen;
2. Er zijn additionele scenario's gevonden doordat er, in tegenstelling tot eerdere beoordelingen, naar alle bedrijfssituaties gekeken is;
3. Het 'weg' denken van de barrières heeft ertoe geleid dat een deel van de faalmechanismen nu als waarschijnlijk is beoordeeld.

In dit deelonderzoek is geen rekening gehouden met slecht ontwerp, verkeerde montages of reparaties en onvolledig of slecht uitgevoerde inspecties. Ook is de tijdafhankelijkheid van mechanische faalmechanismen niet meegenomen. Daarentegen is wel gekeken naar het bedrijven van de installatie buiten het 'operating window', met name in opstart en 'shutdown' situaties.
Veel mechanische faalmechanismen zijn gevoelig voor deze afwijkende bedrijfssituaties, waar vaak niet in voorzien is in het ontwerp. De verwachte (mechanische) levensduur kan aanmerkelijk verkort worden wanneer het proces buiten het 'operating window' bedreven wordt, door Lagad en Zaman (2015) aangeduid als 'integrity operating window'. API 584 (2014) omschrijft het 'integrity operating window' als een set van vastgestelde procesparameters, die van invloed zijn op de integriteit van de installatie indien het proces gedurende een bepaalde tijd van deze parameters afwijkt.

Procesindicatoren in de vorm van 'early warnings' zijn niet altijd voorhanden. Daar waar een scenario zich latent ontwikkelt, zal het gestopt moeten worden door één of meerdere (beschikbare) barrières. Om de kwaliteit van de aanwezige barrières als functie van de betrouwbaarheid en beschikbaarheid in beeld te brengen, kunnen procesindicatoren geïntroduceerd worden waar vervolgens op gemonitord wordt. Dit betekent dat procesindicatoren toegepast kunnen worden om aan te geven of een mechanisch faalmechanisme in gang is gezet, maar ook om de kwaliteit van de barrières te beoordelen. Procesindicatoren geven aldus een indicatie van de momentane waarschijnlijkheid van het optreden van de centrale gebeurtenis.

Inspecties zijn een onlosmakelijk onderdeel van 'condition monitoring' van apparaten (Utne et al., 2012). In de bow-ties is te zien dat ze kunnen worden geïnitieerd op basis van 'early warnings'. Deze procesindicatoren melden dat het betreffende mechanisch faalmechanisme zich mogelijk voordoet. In hoeverre dat werkelijk het geval is, zal moeten blijken uit een nadere beschouwing, een 'fitness for service' analyse, waarbij de noodzaak tot een inspectie dient te worden bepaald. Indien een inspectie als urgent wordt beschouwd en niet tijdens bedrijf kan worden uitgevoerd, zal de installatie moeten worden stilgelegd. De snelheid waarmee en de mate waarin een mechanisch faalmechanisme zich afspeelt, is afhankelijk van een aantal factoren die niet altijd allemaal te overzien zijn. In dit deelonderzoek is zo'n beschouwing niet verder uitgewerkt.

In drie voorbeelden is aangegeven hoe een mechanisch faalmechanisme kan worden opgemerkt. Voor een deel van de faalmechanismen kan het monitoren ervan tijdens bedrijf en voor een deel zal het moeten gebeuren tijdens een reguliere of tijdens een tussentijdse, ingelaste inspectie. De kwaliteit van de inspectie beïnvloedt in hoge mate de betrouwbaarheid van de resultaten. De resultaten van de inspectie bepalen in hoeverre het faalmechanisme zich al heeft ontwikkeld. Waar Hassan en Khan (2012) een voorstel doen voor procesindicatoren t.a.v. (de uitvoering van) inspecties, kunnen de resultaten van de inspecties zelf ook als procesindicator worden opgevoerd.

In dit deelonderzoek zijn de 'high consequence' apparaten van een ammoniakfabriek beoordeeld op mechanische faalmechanismen. In een ammoniakfabriek komen echter veel meer statische onderdelen voor, zoals leidingwerk en de minder gevaarlijke apparaten. De leidingen vallen echter, net als de 'gewone' apparaten, buiten de scope van het hoofdonderzoek. Zij zullen in een later stadium op dezelfde wijze beoordeeld worden, maar zijn geen onderdeel van het hoofdonderzoek.

Waterstofverbrossing, een bekend faalmechanisme in ammoniakfabrieken maar ook in raffinaderijen, is niet in dit manuscript opgenomen. Het onderzoek ernaar is nog niet afgerond en zal later beschreven worden. De kans op temper embrittlement zal daarbij tevens worden meegenomen.

5. Conclusies

Het overzicht in bijlage 1 laat zien welke faalmechanismen er kunnen voorkomen in de onderzochte ammoniakfabriek. In bijlage 2 is dat voor een selectie van de meest kenmerkende apparaten (aanwezig in het onderzoeksonderwerp) weergegeven. Daaruit blijkt dat corrosie onder isolatie, atmosferische corrosie en 'low cycle fatigue' het meest waarschijnlijk zijn. Daarnaast kunnen de voor ammoniakfabrieken karakteristieke, mechanische faalmechanismen zoals Nelson waterstof aantasting, kruip en hoge temperatuur oxidatie relatief veel voorkomen, terwijl metal dusting, waterstofverbrossing en nitridering slechts bij een beperkt aantal apparaten van toepassing zijn.

Tot op de dag van vandaag gebeuren er (bijna) incidenten door tot dan toe onbekende mechanische faalmechanismen of op tot dan toe onbekende locaties. Veel kennis is opgebouwd doordat faalmechanismen zich al hebben voorgedaan. In dit deelonderzoek zijn scenario's op basis van mechanische faalmechanismen inzichtelijk gemaakt m.b.v. bow-ties met daarin de aanwezige barrières en de 'early warnings'. Het monitoren van barrières en 'early warnings' kan informatie verschaffen in de vorm van procesindicatoren. Procesindicatoren geven een indicatie over de momentane waarschijnlijkheid van het scenario op basis waarvan voortijdig kan worden ingegrepen. De relatie tussen procesindicatoren en barrières resp. 'early warnings' en de invloed ervan op de ontwikkeling van de scenario's zal in een vervolgonderzoek nader bestudeerd worden. Daarbij zal ook de invloed van de 'management delivery systems' betrokken worden. Li et al. (2017) hebben hiervoor al een kwalitatieve aanzet gegeven.

De in dit deelonderzoek gekozen benadering doet enigszins denken aan het model van 'risk based inspections' (RBI), namelijk dat inspecties uitgevoerd worden wanneer dat uit een risicobeoordeling noodzakelijk blijkt. Toch is dit maar ten dele waar. Het verschil zit 'm erin dat in de hier gekozen benadering inspecties pas noodzakelijk zijn, als er een aantoonbare waarschijnlijkheid is dat het faalmechanisme en daarmee het scenario zich afspeelt. RBI is daarentegen een systematische benadering waarbij op voorhand op basis van een risicobepaling een inspectieprogramma vastgelegd wordt (API 580, 2016). In het licht van de historische ontwikkeling van 'breakdown maintenance' naar 'preventive' en 'predictive maintenance' en RBI is de hier voorgestelde procedure mogelijk een nieuwe stap op het gebied van onderhoud-efficiëntie.

Literatuur

API. (2011). *Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry*. API RP 571, second edition.

API. (2014). *Integrity Operating Windows*. API RP 584, first edition.

API. (2016). *Steels for Hydrogen Services at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants*. API RP 941, eighth edition.

API. (2016). *Risk-Based Inspection*. API RP 580, third edition.

Bellamy, L.J., Ale, B.J.M., Geyer, T.A.W., Goossens, L.H.J., Hale, A.R., Oh, J., Mud, M., Bloemhof, A., Papazoglou, I.A., & Whiston, J.Y. (2007). Storybuilder – A tool for the analysis of accident reports. *Reliability Engineering and System Safety, 92*, 735-744.

Candreva, F., & Houari, M. (2013). Plant Screening for Ageing Impact in the Process Industry. *Chemical Engineering Transactions, 31*, 253-258.

CCPS. (2018). *Dealing with aging process facilities and infrastructure*. New York, U.S.: AIChE.

Chevreau, F., Wybo, J., & Cauchois, D. (2006). Organizing learning processes on risks by Using the bow-tie representation. *Journal of Hazardous Materials, 130*, 276-283.

Cockshot, J.E. (2005). Probability Bow-Ties – A Transparant Risk Management Tool. *Process Safety and Environmental Protection, 83*(B4), 307-316.

COMAH. (2010). *Ageing Plant Operational Delivery Guide*. Geraadpleegd van http://www.hse.gov.uk/comah/guidance/ageing-plant-core.pdf

Crisislab. (2016). *Toeval of structureel incidentalisme? Negen incidenten uit 2015 bij Chemelot nader beschouwd*. Geraadpleegd van http://crisislab.nl/wordpress/wp-content/uploads/2016-06-07-rapport-Chemelot-def.pdf

Din, A., Hassan, S. & Ahmad, A. (2010). Metal Degradation of the Methanator Vessel. *AIChE Technical Manual 2010, Safety in ammonia plants and related facilities symposium, volume 51*, 193-202.

DNV. (1996). *Risk management of ageing process plants*. DNV Research Report 96-2001.

Dokas, M., Feehan, J. & Syed, I. (2013). EWaSAP: An early warning sign identification approach based on a systemic hazard analysis. *Safety Science, 58*, 11-26.

Guldenmund, F., Hale, A., Goossens, L., Betten, J., & Duijm, N.J. (2006). The development of an audit technique to assess the quality of safety barrier management. *Journal of Hazardous Materials, 130*, 234-241.

Hassan, J., & Khan, F. (2012). Risk-based asset integrity indicators. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 25*, 544-554.

Hoedemakers, G (2016). *Mechanische integriteitsrisico's in chemische procesinstallaties: Hoe houden we de tijger in zijn kooi?* (Thesis MoSHE course TU Delft 2016).

Hollnagel, E. (2008). Risk + barriers = safety? *Safety Science, 46*, 221-229.

HSE. (2006). *Plant ageing*. RR509. Geraadpleegd van http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr509.pdf

HSE. (2007). *Key Programme 3. Asset Integrity Programme*. Geraadpleegd van http://www.hse.gov.uk/offshore/kp3.pdf

HSE. (2010). *Managing Ageing Plant, A Summary Guide*. Geraadpleegd van http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr823-summary-guide.pdf

IAEA, 2009. Ageing Management for Nuclear Power Plants. Safety Guide No. NS-G-2.12. Geraadpleegd van https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/P1738_web.pdf

Knegtering, B., & Pasman, H. (2013). The safety barometer. How safe is my plant today? Is instantaneously measuring safety level utopia or realizable? *Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 26*, 821-829.

Kokemor, F.G. (1979). Synthesis Start-up Heater Failure. *AIChE Technical Manual 1979, Safety in ammonia plants and related facilities symposium, volume 22*, 159-169.

Lagad, V., & Zaman, V. (2015). Utilizing Integrity Operating Windows (IOWs) for enhanced plant reliability & safety. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 35*, 352-356.

Li, Y., Guldenmund, F.W., & Aneziris, O.N. (2017). Delivery systems: A systematic approach for barrier management. Safety Science (2017). Geraadpleegd van http://dx.doi.org/10.1016/j.ssci.2017.02.007

Mack, R.J., & Shultz, J.T. (1986). Failure of Ammonia Converter Start-up Heater Tube. *AIChE Technical Manual 1986, Safety in ammonia plants and related facilities symposium, volume 27*, 128-136.

Mitcalf, J. (1974). Failure in Start-up Heater Tube. *AIChE Technical Manual 1974, Safety in ammonia plants and related facilities symposium, volume 17*, 123-125.

Notten, G. (2008). *Corrosion Engineering Guide*. Zutphen, Nederland: KCI Publishing.

OGP. (2008). *Asset integrity – the key to managing major incident risks.* Report No. 415. Geraadpleegd van https://www.scribd.com/document/391778284/OGP-Report-415-Asset-integrity-the-key-to-managing-major-incident-risks-December-2008-pdf

Øien, K., Utne, I., & Herrera, I. (2011a). Building safety indicators I theoretical foundations. *Safety Science, 49*, 148-161.

Øien, K., Utne, I., Tinmannsvik, R., & Massaiu, S. (2011b). Building safety indicators II applications. *Safety Science, 49*, 162-171.

Pattabathula, V., & Jordan, L. (2006). Synthesis Converter Start-up Heater Failure. *AIChE Technical Manual 2006, Safety in ammonia plants and related facilities symposium, volume 47*, 49-58.

Rall, W., & Spaehn, H. (1984). Rupture of the Start-up Heater coil in the Synthesis Loop of The new Ammonia Plant. *AIChE Technical Manual 1984, Safety in ammonia plants and related facilities symposium, volume 25*, 77-83.

Reason, J. (1990). *Human error*. Cambridge, U.K.: University Press.

Ruijter, A. de, & Guldenmund, F. (2016). The bowtie method: A review. *Safety Science, 88*, 211-218.

Schmitz, P., Swuste, P., Theunissen, J., Reniers, G., Decramer, G., & Uijterlinde, P. (2018). Een aanpak voor het bepalen van een realistische ranking van de gevaarlijkste procesonderdelen van het ammoniakproductieproces. *Tijdschrift voor toegepaste Arbowetenschap, 2018 2*, 42-56.

Singh, J., Varma, S.L., & Patel, B.M. (2003). Failures in Secondary Waste Heat Boilers. *AIChE Technical Manual 2003, Safety in ammonia plants and related facilities symposium, volume 44*, 109-116.

Sklet, S., 2006. Safety barriers: Definition, classification, and performance. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 19*, 494-506.

Swuste, P., Theunissen, J., Schmitz, P., Reniers, G., & Blokland, P. (2016). Process safety indicators, a review of literature. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 40*, 162-173.

Swuste, P., & Jongen, M. (2018). BRZO+-bedrijven, 'ageing' en inspectie. Verslag van de bijeenkomst van de Contactgroep Gezondheid en Chemie (CGC) en de Nederlandse Vereniging voor Veiligheidskunde (NVVK) op 18 januari 2018. *Tijdschrift voor toegepaste Arbowetenschap, 2018 1*, 24-27.

Swuste, P., van Gulijk, C., Zwaard, W., Lemkowitz, S., Oostendorp, Y., & Groeneweg, J. (2019). *Van veiligheid naar veiligheidskunde*. Alphen aan den Rijn, Nederland: B + B Vakmedianet.

SZW, 2016. Ageing bij Brzo-bedrijven. Geraadpleegd van https://zoek.officielebekendmakingen.nl/blg-813397.pdf

TNO, 2015. *Literatuuronderzoek naar veroudering van installaties*. Utrecht, Nederland: TNO. Geraadpleegd van https://publications.tno.nl/publication/34626341/jB13ci/TNO-2015-R10878.pdf

Utne, I.B., Brurok, T., & Rødseth, H. (2012). A structured approach to improved condition monitoring. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 25*, 478-488.

Vinnem, J.E. (2010). Risk indicators for major hazards on offshore installations. *Safety Science, 48*, 770-787.

Walton, M., Southerton, T., & Sharp, P. (2007). Safety Improvements in a Methanation Reactor. *AIChE Technical Manual 2007, Safety in ammonia plants and related facilities symposium, volume 48*, 271-282.

Warzée, M. (2009). Fire in an Ammonia Synthesis Start-up Heater. *AIChE Technical Manual 2009, Safety in ammonia plants and related facilities symposium, volume 50*, 189-196.

Disclaimer

De auteurs van dit werk aanvaarden geen enkele verantwoordelijkheid voor incidenten die direct of indirect, vermeend of niet, verband houden met enige vorm van toepassing of gebruik van methoden, modellen, benaderingen, informatie of andere kennis die in dit artikel wordt gepresenteerd en besproken.

Bijlage 1 Omschrijving mechanische faalmechanismen

Faalmechanisme	Omschrijving	Kritische parameters	Potentiële locaties	Opmerkingen
Ammoniak spanningscorrosie	In zuivere ammoniak o.i.v. mechanische belasting. Waarschijnlijk bij C-staal in aanwezigheid van zuurstof.	Aanwezigheid van zuurstof in de gasfase van zeer lage concentraties (ppm's).	Alle vaten en tanks met ammoniak, waaronder atm. opslagtanks.	Bij T>-33C en ferritisch staal (i.v.m. hoge rekgrens). Hogere bestendigheid bij lagere temp. Water als inhibitor vanaf 0.1%.
Atmosferische corrosie	Aantasting van veelal C-staal door vochtig of corrosief milieu.		C-stalen apparaten en skirts met of zonder externe coating.	RVS kan met name in maritiem milieu of in de buurt van een koeltoren worden aangetast door chloridespanningscorrosie.
Corrosie onder isolatie	Water (en evt. corrosieve componenten) penetreren in de isolatie waarna water in contact komt met het metaal (C-staal).	Tussen -5 en 175C. Meer gevaar voor dunwandige onderdelen en kleinere leiding diameters.	O.a. molzeven vanwege intermitterend bedrijf .	Kritische locaties: koude appendages en stompen ('dead ends') op hete vaten.

Faalmechanisme	Omschrijving	Kritische parameters	Potentiële locaties	Opmerkingen
Corrosie vermoeiing	Eerst ontstaat een put door corrosie waarin door cyclische spanningen scheurvorming optreedt. In de scheur ontstaat weer een put door de beschermende oxidehuid (magnetiethuid). Enz.	Starten/stoppen (laag cyclische druk- en temperatuur-wisselingen).	Stoom- en ketelvoeding-water systemen. Met name in de de-aerator (ontgasser).	Corrosievermoeiing is specifiek van toepassing op de magnetiethuid, terwijl low cycle fatigue (LCF) op het moeder-materiaal plaats vindt.
Erosie	Versnelde mechanische verwijdering van oppervlakte-materiaal door wrijving of botsing van vaste stoffen, vloeistoffen en/of dampen.	Hoge gas- en vloeistof-snelheden.		
Erosie-corrosie	Hoge snelheid of turbulentie beschadigt de beschermende laag waardoor de corrosie start.	In ketelvoedingwater is 150-180C het meest kritische gebied. Afhankelijk van pH, vloeistof-snelheid en zuurstof-gehalte.	Algemeen bij een diameterverloop in leidingen, in ketelvoedingwater/condensaat leidingen en in CO_2 wassectie bij het leidingwerk en inwendig kolom rond verdeelplaten.	Ook bekend als vloeistof erosie-corrosie (in het Engels: FAC, flow accelerated corrosion).
Fosfaatcorrosie	Aantasting door fosfaatzouten die indikken waar onvoldoende stroming is en lokaal een hoge heatflux is.		Ketelvoedingwatersysteem met name bij de warmtewisselaars met hoge heatflux en waar ketelslib zich heeft afgezet (rond baffles).	Fosfaat wordt niet meer toegepast voor conditionering.
Galvanische corrosie	Corrosie aantasting door contact van 2 verschillende metalen (met voldoende verschil in elektrochemisch potentiaal) in contact met een corrosief of geleidende vloeistof.		Aantasting van minst edele metaal direct op of naast de overgang.	
Grafitisatie	Bij hoge temperatuur worden de carbides instabiel en kunnen uit elkaar vallen (Fe3C -> Fe en C), waardoor verlies in sterkte, taaiheid en/of kruipweerstand.	Tussen 800F en 1100F (427C - 593C). Met name in C-staal en CMo-staal (15Mo3, 16Mo5).		N.v.t. voor CrMo-staal en RVS.
Hoge temperatuur oxidatie	Oxidatie o.i.v. hoge temperatuur, waarbij metaalionen migreren en oxidelaag wordt gevormd.	>500°C : C-staal >700°C: aust. RVS >800°C : Ni-legeringen In zuivere lucht en rookgassen. Is tijd/temperatuur gerelateerd.	Reformer (kat.pijpen), opwarmoven (coils), gekraakt gas ketel en OVO's.	Oxidatie kan ook aan binnen-zijde optreden in oxiderend milieu (lucht, rookgas, CO/CO_2, SO_2/SO_3, NO/NO_x, etc.).
Kruip	Tijdsafhankelijke, plastische vervorming o.i.v. spanning en temperatuur.	>400C : ongelegeerd staal >450C : CrMo staal >550C : aust. RVS en Ni-legeringen	Reformer (radiatie- en convectiesectie), stoomturbine, hoge druk stoomsysteem, OVO's.	Reparatie alleen mogelijk door vervanging. Lokale kruipschade te repareren door uitslijpen en lassen.
Low cycle fatigue (LCF)	Cyclisch plastische deformatie door aanwezige spanningen boven de rekgrens. Beginnend bij micro-scheuren, scheurgroei en tenslotte een restbreuk.	Start/stop cycli, snelle temperatuur- en/of druk-wisselingen, hoge temperatuurgradiënten.	Lasverbindingen (kerfwerking) in thermisch wisselende, belaste constructies.	Ook bekend als vermoeiing. Bij high cycle fatigue (HCF) is sprake van elastische deformatie.

Faalmechanisme	Omschrijving	Kritische parameters	Potentiële locaties	Opmerkingen
Metal dusting	Catastrofale carburisatie van metalen en legeringen. Vorming van koolstof, fijne metaal-deeltjes (Fe of Ni), carbides en eventueel oxides aan het metaaloppervlak. Kunnen bij hoge gassnelheid worden meegevoerd.	CO en H houdende (reducerende) atmosfeer tussen 400 en 750C.	In methaankraaksectie van naverbrander tot aan lage temperatuur conversie. Kan ook optreden in afgeknepen kat-pijpen en pigtails.	CO wordt geadsorbeerd aan het onbeschermde oppervlak, waarbij C diffundeert in de matrix en carbides vormt die vervolgens uiteenvallen in koolstof en metaaldeeltjes.
Microbiological induced corrosion (MIC)	Corrosie die kan ontstaan wanneer bacteriën tot ontwikkeling komen. Vaak in de vorm van putjes, cirkelvormige kraters (pitting).	Aanwezigheid van water en een biofilm is noodzakelijk voor MIC. Stilstaand en langzaam stromend medium bevordert MIC.	Koelsystemen en koelers. Brandblus-systemen.	Zowel bij C-staal als RVS. NH_3-lekkages zijn voeding voor bacteriën in koelwater. Amines (CO_2-wassing) idem. Kan zowel door anaerobe als aerobe bacteriën ontstaan.
Nelson waterstofaantasting, high temperature hydrogen attack (HTHA)	Schademechanisme waarbij gediffundeerde H-atomen reageren met de carbiden tot methaan. Het grotere, opgesloten methaan veroorzaakt spanningen die de rekgrens overschrijden met scheurvorming tot gevolg.	Vanaf 200C, afhankelijk van de partiële waterstofdruk en het staalsoort.	Pre-reformer, naverbrander, hoge druk stoomketels, hoge en lage temp.-conversie, methanator, molzeven sectie, opwarmoven, synthesereactor en syngas-koelers.	De curves van API 941 worden als standaard toegepast. RVS is niet gevoelig voor HTHA.
Nitrering, nitridering	Bij hoge temperatuur in gas-vormige NH_3 wordt een brosse ijzernitridelaag gevormd door indringing van atomaire stikstof (van NH_3) in het metaal.	Bij ferritische stalen boven 350C, bij austenitische stalen boven 500C en bij Ni-basis legeringen boven700C. NH_3 partieel druk en bedrijfstijd.	In de ammoniak synthese, met name de internals van de synthese reactor. Ook nitrering door N_2 in kruip/LCF-scheuren.	Het bewust aanbrengen van een nitridelaag wordt ook nitrering genoemd terwijl het faalmechanisme dan nitridering heet.
Spanningscorrosie	Scheurvormende corrosie onder gelijktijdige invloed van corrosief medium en spanningen.	Diverse materiaal-medium combinaties mogelijk, en afhankelijk van de temperatuur, pH en zuurstofgehalte.		Bijvoorbeeld: chloride-SCC, loog-SCC, nitraat-SCC en ammoniak-SCC. Scheuren kunnen zowel trans- als interkristallijn verlopen.
Spleetcorrosie (under deposit corrosion)	Verschil in concentratie van een oplossing in een spleet of onder een afzetting, die een potentiaal verschil veroorzaakt met het ondergedompelde metaal.	Koelwatersnelheden kleiner dan 1 m/s en aanwezigheid van dode ruimten.	In warmtewisselaars, bijv. als fosfaatophoping op de pijpen rond de pijpenplaat. En rondom pakkingvlakken.	
Strain aged induced cracking, stikstofrekveroudering	Veroorzaakt door een laag Al-gehalte (moet min. 0.020% zijn) i.c.m. een constructie met plaatselijk hoge spanningen.		Studie uitgevoerd en afgerond in periode 2001-2005: alleen van toepassing bij H201 in ammoniakplant #2 en niet in #3.	
Strain induced cracking (SIC)	Moeilijk te voorspellen faalmechanisme dat na relatief korte bedrijfsduur ontstaat door spanningen van bv lassen of koudedeformatie. Er ontstaan interkristallijne scheuren in en vooral vlak bij lasnaden.	Tussen 500 en 750C bij austenitische stalen.		Strain Relaxation Cracking (SRC) is correctere benaming. Kan worden voorkomen door warmtebehandeling (875-980°C/3uur afhankelijk van materiaal).
Sulfidatie	Reactie van C-staal of andere legeringen met zwavel of zwavelbestanddelen onder hoge temperatuur.	Temperatuur en aanwezigheid van zwavel.	Ontzwavelingsreactoren.	Kan worden voorkomen door toepassing van RVS cladding. Bij hoge temperaturen ook bij RVS materialen.

Faalmechanisme	Omschrijving	Kritische parameters	Potentiële locaties	Opmerkingen
Temper embrittlement	Reductie in taaiheid door een metallurgische verandering veroorzaakt door langdurige hoge temperatuur. Materiaal wordt gevoelig voor brosse breuken bij opstart en stoppen.	Zuiverheid van het staal (J-factor, X-factor). Bij 300-500°C.	Synthese-sectie bij dikwandige P22 materiaal met J-factor > 100 of lasmetaal met X-factor > 15.	Verontreinigingen (Pb, Sb, Sn, As, P) diffunderen naar de korrelgrenzen. Beïnvloedt de kerftaaiheid (Cv) en breuktaaiheid (KIc).
Waterstof blistering, hydrogen induced cracking (HIC) en stress oriented HIC (SOHIC)	Vorming van met waterstof (H_2) gevulde blisters in het staal. Waterstof komt van corrosie-reactie. Bij interlinking tussen de blisters ontstaat 'step-wise cracking', HIC. Bij (las)-spanningen kan spannings-oriëntatie ontstaan (SOHIC).	Temperatuur beneden 150C. Door de hardheid van lassen en de warmte beïnvloede zone te limiteren tot <200HB kunnen deze fenomenen voorkomen worden.	Minder bekend in ammoniak-plants, meer in raffinaderijen. Kan optreden waar H_2 wordt gevormd door corrosie-reactie. Onzuiver staal is gevoeliger voor H_2-blistering, vooral door H_2S (zie API RP-571).	Waterstof diffundeert atomair (H) in het staal en recombineert tot H_2 op onregelmatigheden (insluitsels, segregaties). De H_2 moluculen kunnen niet uit het rooster diffunderen, waarna drukopbouw en vorming van een blister.
Waterstofverbrossing	Bij hoge temperatuur wordt staal beladen met atomaire waterstof. Bij uitbedrijfname wordt de waterstof in het rooster opgesloten bij temperaturen beneden 150°C. Hierdoor worden glijmechanismen in het kristalrooster geblokkeerd en gedraagt het metaal zich bros.	Snelheid van drukverlaging en temperatuurverlaging tijdens de uitbedrijfname. Temperatuur, H_2-partieeldruk en staaltype bepalen H-belading tijdens bedrijf. Hardheden groter dan 300-350 HV zijn problematisch. Komt voor bij ferritische stalen (C, CMo, CrMo), maar ook bij RVS (400-serie) en PH RVS en zelfs Ni-legeringen met hoge sterkte (hardheid, martensiet en andere harde microstructuren). In het algemeen zijn 300-serie RVS en Ni gebaseerde legeringen niet gevoelig.	Hoge en lage temperatuur conversie, methanator, moleculaire zeven, reactor, opwarmoven, circulatiegas stoomketel en warme warmtewisselaar. Lasnaden verdienen speciale aandacht (ideale initiatie-plaatsen). Vaak bij hoogvaste bouten.	Ook 'koude temperatuur waterstofaantasting' genoemd. MPT (Minimum Pressurisation Temperature) dient berekend te worden middels FFS-analyse. Door H-belading neemt breuk-taaiheid af en kan brosse breuk bij UB-name maar ook bij volgende IB-name ontstaan. Bij harde zones in en naast lassen (met name martensiet) kan scheurvorming optreden. Atomaire waterstof kan ook bij aanmaak tijdens lassen zich in het kristalrooster hechten. 'Post weld heat treatment' (nagloeien) voorkomt dit fenomeen.
Zuurcorrosie	Als het dauwpunt in een nat gas wordt onderschreden, kan een zuurvormende component (meestal CO_2, maar ook H_2S) in het gevormde condensaat oplossen en zuurcorrosie veroorzaken.	Dauwpuntonderschrijding in rookgassen of procesgas. Aanwezigheid zuurvormende component (bv. CO_2, H_2S, SO_4).	Treedt op in een rij van koelers na de reforming (proceszijde) of aan rookgaszijde.	Te voorkomen door materiaalkeuze (RVS).
Zuurstofcorrosie	Treedt op als het koel- of ketelvoedingwater niet goed geconditioneerd is en er opgeloste zuurstof in voorkomt.	Koelwater- en ketelvoedingwater conditionering/ ontgassing.	Watermantels en koelers (koelwater) en het ketelvoeding-water- en stoomsysteem.	Voorkomen bij koelwater door conditionering en bij ketelvoedingwater door zuurstof ontgassing en toevoegen van zuurstof scavenger.

Bijlage 2 Overzicht van de waarschijnlijkheid van de mechanische faalmechanismen van het ammoniakproductieproces

	Ontzwavelingsinstallatie - 1	Reformer (TS) - 2	Naverbrander - 3	Gekraakt gas stoomketel - 3	Gekraakt gas stoomovo H3102A - 3	Hoge temperatuur conversie - 4	Lage temperatuur conversie - 5	Waskolom - 6	Afscheider achter waskolom - 6	Methanator opwarmer H3310 - 7	Methanator - 7	Synthesegas eindkoeler - 7	Moleculair zeven - 8a	Opwarmoven F3301 - 9a	Warme warmtewisselaar - 9	Circulatiegas stoomketel - eco - 9	Synthese reactor - 9	Circulatiegas ammoniak verdamper - 10 en 10a	Ammoniak afscheider - 11	Ammoniak expansievat - 12	Ammoniak condensor - 10a	Ammoniak verzamelvat - 10a	Ammoniak buffertanks - 13
Ammoniak spanningscorrosie																							
Atmosferische corrosie																							
Corrosie onder isolatie																							
Corrosie vermoeiing																							
Erosie																							
Erosie-corrosie																							
Fosfaatcorrosie																							
Galvanische corrosie																							
Grafitisatie																							
Hoge temperatuur oxidatie																							
Kruip																							
Low cycle fatigue																							
Metal dusting																							
Microbiological induced corrosion																							
Nelson waterstof aantasting																							
Nitridering																							
Spanningscorrosie																							
Spleetcorrosie (under deposit)																							
Strain aged induced cracking																							
Stress Induced Cracking																							
Sulfidatie																							
Temper embrittlement																							
Waterstof blistering, HIC en SOHIC																							
Waterstofverbrossing																							
Zuurcorrosie																							
Zuurstofcorrosie																							