

# Il rischio di tensocorrosione da H<sub>2</sub>S all'esterno di condotte sottomarine: una metodologia di valutazione quantitativa

M. Gentile, M. Fehervari, M. Drago, E. Torselletti, R. Bruschi

*Una sempre crescente attenzione è rivolta allo sviluppo di nuovi materiali da impiegare per la realizzazione di condotte sottomarine da posare in acque molto profonde. In tali ambienti si possono presentare condizioni anossiche in cui è favorita la proliferazione di batteri anaerobici, quali i solfato riduttori, che generano significative quantità di H<sub>2</sub>S che si accumula nei sedimenti di fondo. Tali condizioni, che potrebbero pregiudicare l'integrità della condotta, si possono peraltro verificare anche in bacini chiusi, non necessariamente profondi. È noto che l'acciaio al carbonio comunemente utilizzato nelle condotte a mare è suscettibile a fenomeni di tensocorrosione da H<sub>2</sub>S umido, e tale problematica è potenzialmente riscontrabile laddove parti metalliche incidentalmente non coperte dai rivestimenti protettivi si trovino a contatto o in prossimità di sedimenti ricchi di H<sub>2</sub>S. Obiettivo del presente articolo è proporre una metodologia che sia di supporto, in fase di progettazione, per la quantifica del rischio di tensocorrosione da H<sub>2</sub>S e che consideri, in termini probabilistici, i parametri ambientali, le condizioni di posa ed il materiale della condotta, in coerenza alle normative tecniche che ad oggi inquadrano lo stato dell'arte per le condotte sottomarine e per i materiali da utilizzarsi in ambienti sour.*

## PAROLE CHIAVE:

acciaio, corrosione, caratterizzazione materiali, selezione materiali

## INTRODUZIONE

Nell'industria dell'Oil & Gas, la corrosione microbiologica (MIC) è riscontrabile in sistemi ove siano presenti acque non sterili. I batteri solfato riduttori (Sulphate Reducing Bacteria - SRB) sono i microrganismi più comuni in ambienti anaerobici e generano corrosione microbiologica in presenza di acqua, di una fonte di carbonio e di ioni solfato (SO<sub>4</sub><sup>-</sup> oltre 10 ppm), a temperatura non superiore a 80°C, con pH nell'intervallo 4 e 9.5 e salinità inferiore a 140 g/l. Tipiche condizioni anaerobiche si riscontrano in fluidi deaerati, ma anche in fluidi aerati, sotto depositi o in interstizi.

In questi contesti, l'acciaio al carbonio, con il quale vengono realizzate le condotte sottomarine, può essere suscettibile a Sulphide Stress Cracking (SSC). In presenza di acido solfidrico, nella reazione di corrosione si ha la formazione di idrogeno atomico, che può diffondere nel reticolo metallico e portare alla propagazione di cricche.

Per ridurre lo spessore richiesto per esigenze di peso in fase di installazione, quindi per resistere alle elevate pressioni interne di trasporto di fluidi aggressivi o, ancora, sostenere le elevate pressioni idrostatiche esterne in acque profonde, si utilizzano acciai al carbonio ad elevate caratteristiche meccaniche. L'industria propone allo scopo acciaio a valore minimo di resistenza allo snervamento maggiore di 450 MPa, ottenuto attraverso processi termomeccanici controllati e a raffreddamento accelerato. Per questi acciai può sussistere elevata suscettibilità a SSC, dovuta alla composizione "sour" del fluido trasportato dalla condotta che interessa la parte interna del tubo. In questo caso,

esistono normative tecniche che danno precise indicazioni per la scelta dei materiali e per la progettazione.

La problematica dell'SSC è potenzialmente riscontrabile anche all'esterno, laddove parti metalliche incidentalmente non protette dai rivestimenti si trovino a contatto o in prossimità dei sedimenti.

Nei fondali di mari chiusi o ad alte profondità, la presenza di batteri solfato riduttori può determinare significative quantità di H<sub>2</sub>S che, a contatto con il metallo non rivestito, può dar luogo a fenomeni di tensocorrosione da H<sub>2</sub>S umido (Sulphide Stress Cracking - SSC). Tale aspetto non è specificamente coperto dalle normative esistenti in materia. Si riscontra che in alcuni progetti l'argomento diventa centrale nelle fasi iniziali di selezione dei materiali come ad esempio per il Blue Stream Pipeline Project [1], mentre in altri progetti in acque profonde non si fanno indagini dedicate al problema.

La presenza di un elevato rischio d'esposizione delle condotte a cosiddetti ambienti "sour" come descritto in seguito, si affronta specificando acciai a basso contenuto di impurezze, il che implica elevati costi d'investimento.

Scopo di questa memoria è introdurre una metodologia quantitativa che consenta, in termini probabilistici di scegliere acciai qualificati per operare in tali contesti.

## TENSOCORROSIONE DA IDROGENO SOLFORATO

L'acciaio al carbonio, comunemente utilizzato nelle condotte a mare, in presenza di idrogeno solforato ed acqua reagisce formando superficialmente solfuri metallici e liberando idrogeno atomico elementare.



Quest'ultimo, creato come prodotto di una reazione catodica in

M. Gentile, M. Fehervari, M. Drago, E. Torselletti, R. Bruschi  
Saipem Energy Services S.p.A., Fano

presenza di H<sub>2</sub>S, diffonde nella matrice metallica, dando luogo a fenomeni d'infragilimento da idrogeno, e in particolare a Tensocorrosione da Idrogeno Solforato.

La tensocorrosione da idrogeno solforato è una forma di corrosione tipica dei cosiddetti ambienti "sour" [2], ovvero una forma di Cracking attivata dalla presenza di idrogeno solforato, che dà luogo ad una frattura fragile in presenza di tensioni strutturali. Il comportamento alla corrosione degli acciai al carbonio, utilizzati nelle condotte a mare, in ambienti contenenti "H<sub>2</sub>S umido" (ovvero come H<sub>2</sub>S in fase acquosa, sia nella sua forma indissociata che nelle sue forme ioniche), è principalmente determinato dai seguenti parametri [2]:

- concentrazione di H<sub>2</sub>S in fase acquosa;
- pH della fase acquosa.

Le indicazioni delle normative tecniche per la scelta di materiali da utilizzare in ambienti "sour", impongono restrizioni sulla metallurgia e sulle proprietà meccaniche dell'acciaio.

In passato era solitamente applicata la regola suggerita dallo standard NACE MR0175 [3], nata negli anni '50 con il Comitato Tecnico NACE TPC T-1G, che diede una definizione di "Sour Service" basata sulla pressione totale e sul contenuto di H<sub>2</sub>S nel gas, e secondo la quale il materiale, per non essere suscettibile a fenomeni di tensocorrosione da idrogeno solforato, non deve avere durezza superiore a 22 HRC (248HV). La NACE MR0175 divide gli ambienti solo in "non sour"/"sour" sulla base della pressione parziale di H<sub>2</sub>S limite pari a 0.05 psia (3.45-10-3 bar).

La definizione di "ambiente sour" è stata poi oggetto di discussione, nell'ambito dei gruppi di lavoro "Oil&Gas Corrosion" di Nace International e della Federazione Europea di Corrosione (EFC).

L'approccio EFC tiene conto, oltre che della concentrazione di H<sub>2</sub>S e della pressione totale, anche del pH della fase acquosa. Introducendo il pH nella definizione di sour service, alcuni ambienti che sarebbero sour secondo la definizione Nace MR0175, possono essere definiti come "debolmente sour" con l'approccio EFC 16 [4] e EFC 17 [5].

Ad oggi lo standard ISO 15156 [2] emesso nel 2003, inclusi i corrigendum successivi (2005), riprendendo l'approccio europeo della EFC con l'introduzione del pH, ha di fatto sostituito a tutti gli effetti la NACE MR0175, in quanto le edizioni precedenti non sono più riconosciute come valide dalla stessa NACE.

Lo standard ISO 15156 classifica gli ambienti oltre che come "non sour"/"sour", anche in tre regioni "sour", a seconda della severità dell'ambiente.

Per pressioni parziali di H<sub>2</sub>S inferiori a 0.3 kPa, l'ambiente è definito in Regione 0, "non sour", dove non sono richieste precauzioni particolari nella selezione dell'acciaio.

Per le regioni "sour", a seconda della severità dell'ambiente, sono richieste particolari caratteristiche dell'acciaio, con principale riferimento alla sua durezza, come riportato nell'allegato A dello stesso standard.

Questo approccio è in linea con le maggiori normative di progettazione delle tubazioni sottomarine per il trasporto gas e/o olio come DNV OS F101 [6] e ISO 16708 [7].

## CONDIZIONE SOUR IN AMBIENTE MARINO

La condizione "sour" in ambiente marino è determinata dalla presenza di Sulphate Reducing Bacteria (SRB) [8] che colonizzano in condizioni anaerobiche i sedimenti di fondo, ricchi di substrato organico.

I meccanismi di corrosione microbiologica prodotti da SRB in ambiente marino sinteticamente descritti di seguito sono piuttosto complessi e non del tutto chiariti.

Il primo meccanismo fu teorizzato da Von Wolzogen Kuhr e Van der Vlugt nel 1934. [9] Secondo questa teoria i batteri utiliz-

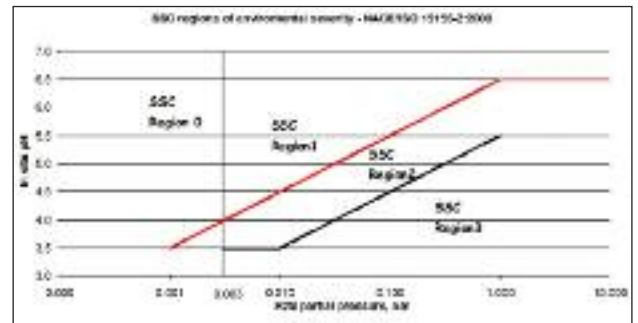
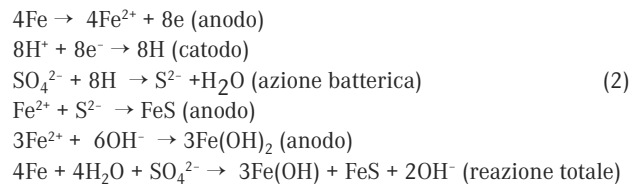


FIG. 1 **Regioni di severità dell'ambiente alla tensocorrosione da H<sub>2</sub>S [2].**

SSC regions of environmental severity [2].

zano, per la riduzione del solfato in solfuro, l'idrogeno prodotto al catodo attraverso l'enzima idrogenase.

Il meccanismo avviene secondo le seguenti reazioni:



Gli SRB comprendono diversi gruppi di batteri che utilizzano lo ione solfato quale ossidante alternativo all'ossigeno, formando solfuro. Gli SRB possono vivere a pH compresi fra 4 e 9.5 [10] e proliferano fra 6.5 e 8.5 [11] ed a pressioni fino a 500 atmosfere [12] con una provata tolleranza ai solfuri fino a 600 ppm [9]. Ciò non di meno, è possibile riscontrare accumuli di solfuri metallici consistenti e tenori H<sub>2</sub>S libero anche maggiori [6].

Essendo ad oggi lo standard ISO 15156 [2] la norma internazionale che definisce nei sistemi di trasporto gas gli ambienti "sour", è parso ragionevole classificare anche l'ambiente marino secondo tale standard, in funzione della concentrazione di H<sub>2</sub>S e del pH, e valutare la suscettibilità del materiale a tensocorrosione in termini probabilistici.

## VALUTAZIONE DEL RISCHIO DI TENSOCORROSIONE DA H<sub>2</sub>S Parametri ambientali

L'acido solfidrico ed il pH sono parametri chimici facilmente determinabili sulle matrici ambientali acqua di mare e sedimenti del fondo, previo campionamento delle stesse per il primo, sia su campione che direttamente in campo per il secondo. Questi parametri possono essere reperibili in letteratura ma possono essere anche inclusi nelle caratterizzazioni ambientali da condurre in fase preliminare lungo i tracciati previsti, al fine di un inquadramento fisico, chimico e biologico dell'ambiente con il quale l'opera di trasporto dovrà interagire nel corso delle varie fasi della sua vita operativa.

Il contenuto di acido solfidrico totale (somma della concentrazione dell'acido indissociato e degli anioni solfuro ed idrogeno-solfuro) va determinato come specie disciolta in acqua. A tale scopo l'ambiente che attorna il tubo posato sul fondo può essere diviso in zone come segue:

- Acqua di mare: zona in cui la condotta è esposta direttamente all'acqua continuamente ricambiata a causa delle correnti marine.
- Sedimenti: zone in cui la condotta è parzialmente o totalmente interrata; qui il tubo rivestito è esposto all'acqua interstiziale contenuta nelle porosità dei sedimenti del fondo che, dal punto di vista della qualità chimica e biologica, si possono ulteriormente sottoclassificare come:

- Sedimenti superficiali: si tratta dello strato confinato ai primi centimetri di profondità che, proprio perché in contatto con l'acqua soprastante, caratteristiche di transizione fra l'ambiente marino (che risente della variabilità meteorologica) ed i sedimenti sottostanti.
- Sedimenti subsuperficiali e profondi: in questo strato di sedimenti l'influenza dell'acqua di mare è pressoché nulla; le caratteristiche sono piuttosto uniformi sia sulla verticale che nel tempo.

Attraverso campionamenti, si possono ottenere dati rappresentativi per il contenuto di  $H_2S$  e per il pH, in modo da rappresentare i valori e la variabilità di tali parametri lungo la rotta e nel suo intorno più o meno prossimo. Utilizzando opportune frequenze di campionamento (campioni/km) si può ottenere la regionalizzazione dei parametri sulla rotta d'interesse, oppure un'analisi statistica generale, al fine di ottenere valori medi e distribuzioni rappresentative degli ambienti attraversati dalla condotta. Allo stesso modo, si può prendere in considerazione la variabilità temporale, se ritenuta rilevante. Ad esempio ciò accade in mari chiusi soggetti ad attività meteorologiche significative (tempeste, ecc.) come il mar Baltico e il mar Nero. Anche eventuali correlazioni fra questi ed altri parametri (es.  $H_2S$  vs. profondità del fondale) possono essere registrate.

Nel caso in cui una condotta a mare sia semplicemente posata sul fondo, la sua interazione con le litologie incontrate lungo il tracciato determinerà una penetrazione più o meno marcata (interramento) a seconda delle caratteristiche geotecniche e di eventuali effetti di ricoprimento per l'apporto di sedimenti trasportati dalle condizioni marine (correnti, ecc.).

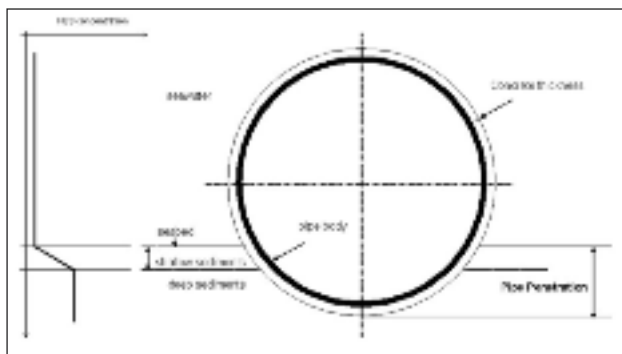
Le survey geotecniche preliminari e le analisi di "pipe penetration" ingegneristiche consentono la valutazione dell'entità d'interramento lungo la rotta scelta (vedi "Configurazione della condotta sul fondo").

Ciò che ci si attende per la condotta sul fondo è, quindi, un profilo di concentrazioni per l' $H_2S$  come quello in Fig. 2.

## Proprietà dei materiali

L'acciaio di cui è costituita una condotta è scelto sulla base del fluido trasportato e delle tecnologie di produzione (saldatura longitudinale, normalmente estruso, ecc.) e viene selezionato considerando le sue caratteristiche in termini di proprietà fisico-meccaniche e di composizione chimica.

La principale proprietà indice della suscettibilità a tensocorrosione da  $H_2S$  è la durezza, per la quale sono stati codificati dei requisiti per la massima durezza accettabile sia per il metallo base che costituisce il corpo del tubo che per le saldature, siano esse le saldature sulla singola barra o quelle circonferenziali



**FIG. 2** Profilo della concentrazione di  $H_2S$  ed interazione del tubo con il fondale.

*$H_2S$  concentration profile and pipe interaction with seabed.*

("Girth weld") di congiunzione fra due barre [2].

La suscettibilità a tensocorrosione da  $H_2S$  va provata sperimentalmente con procedure di test normate ([14], [15],[16]).

I parametri meccanici (durezze) sono soggetti a variabilità statistica. Avendo dati sufficientemente accurati per una determinazione statistica si può applicare la metodologia suggerita dalla API 581 [17] che include esplicitamente l'effetto della durezza sulla suscettibilità alla tensocorrosione.

La superficie metallica esterna della condotta è tipicamente rivestita da un materiale polimerico che la preserva da fenomeni di corrosione.

A ciò si può aggiungere se necessario per motivi di protezione verso impatti da corpi estranei (ancore, pesca con reti a strascico, ecc.) e/o di stabilità della condotta sul fondo marino, uno strato di appesantimento in cemento ("concrete weight coating" - CWC) che non ha direttamente una funzione verso la corrosione esterna, ma che comunque protegge il rivestimento polimerico e ne ritarda il deterioramento.

Le parti terminali di ogni barra, mantenute nude per una certa porzione ("cut-back") per permettere la saldatura al momento dell'installazione, sono poi rivestite in campo con più strati di materiale polimerico ("field joint coating" - FJC) per assicurare la continuità del rivestimento anticorrosivo oltre che per la protezione meccanica e per l'uniformità dimensionale al momento del varo.

L'elemento fondamentale determinato dal rivestimento esterno verso gli effetti di corrosione sul tubo è il fattore di danneggiamento del rivestimento ("coating breakdown factor" - CBF) che quantifica la frazione di superficie di tubo effettivamente esposta all'ambiente esterno e quindi, in questo caso, all'acqua contenente  $H_2S$ .

Il CBF è specifico per ogni materiale di rivestimento ed è descritto da una funzione lineare crescente del tempo, a causa del degrado del coating e del suo deterioramento per interazioni esterne [13].

I valori di CBF sono codificati [6], [13] secondo:

- Applicazione del rivestimento anticorrosivo (con o senza CWC; FJC);
- Tipo di rivestimento anticorrosivo (FBE, 3LPE) ecc.

Complessivamente, la tubazione avrà quindi una percentuale di superficie esposta che è data dalla media dei contributi del rivestimento anticorrosivo e del FJC, pesati per la frazione effettiva di superficie di tubo che questi ricoprono.

## Configurazione della condotta sul fondo

In fase di progettazione, al fine di assecondare contemporaneamente gli aspetti tecnico-funzionali, di ottimizzazione economica ed i vincoli imposti dalle normative, la condotta sarà configurata lungo la rotta secondo le seguenti variabili costruttive:

- interrimento o meno della linea;
- presenza o meno di un rivestimento di appesantimento in cemento di un dato spessore;
- tipologia del fondale (roccia, sabbie, argille, ecc.).

A seconda di queste variabili, della rotta scelta e delle caratteristiche del fondale, si potranno avere sezioni di tubo in campata, sezioni di tubo interrato e sezioni di tubo parzialmente o totalmente sprofondate nei sedimenti del fondale.

La configurazione di posa del tubo lungo la rotta determinerà quindi l'entità geometrica della sua esposizione all'ambiente "sour" dovuto alla presenza di  $H_2S$  e al pH (Fig. 2).

Come già detto la condotta è protetta dall'esposizione all'ambiente esterno talvolta da un guscio di cemento, e sempre da un rivestimento che garantisce una protezione passiva da corrosione esterna. Particolare attenzione viene dedicata alla protezione passiva della zona della saldatura, realizzata sulla linea di

varo. Su questa base non esisterebbero i presupposti per il contatto tra ambiente esterno e acciaio.

In realtà nella progettazione si tiene conto, oltre che del degrado dei rivestimenti data dall'invecchiamento, della possibilità di danneggiamento della protezione, al punto di inserire ad intervalli regolari anodi sacrificali che intervengono nel caso di danneggiamento della protezione. Tale danneggiamento può risultare da una installazione in condizioni difficili, sia di equipaggiamento che meteoceanografico, ovvero da impatto di dispositivi per la pesca a strascico.

Quanto sopra, per puntualizzare una condizione di interazione tra acciaio e ambiente esterno piuttosto articolata. Di seguito si tratterà il caso più semplice, senza entrare nel dettaglio della descrizione delle condizioni probabilistiche di occorrenza dell'evento di esposizione.

## CRITERI DI ACCETTABILITÀ DEL RISCHIO

La sicurezza strutturale di una condotta di trasporto idrocarburi a mare è definita dalla DNV OS-F101 [6] attraverso classi di sicurezza basate sulle conseguenze di un'eventuale rottura in relazione al fluido trasportato e all'area dove è installato il tratto di condotta considerato. In particolare è stabilita una probabilità di rottura ammissibile come descritto di seguito.

Il fluido trasportato in una condotta è classificato sulla base dei suoi rischi potenziali [6]. La condotta è poi classificata sulla base dell'area in cui è installata [6] definendo due "location class" in accordo alla Tabella 1.

Sono infine definite le seguenti classi di sicurezza:

- Classe di sicurezza LOW  
qualora la rottura comporta bassi rischi di lesioni alle persone e minori conseguenze ambientali ed economiche.
- Classe di sicurezza NORMAL  
per le condizioni in cui la rottura implica il rischio di lesioni a persone, significativo inquinamento ambientale o delle conseguenze economiche molto elevate.
- Classe di sicurezza HIGH  
per le condizioni in cui la rottura implica alto rischio di lesioni

| Location | Definition  |
|----------|---|
| 1        | The area where no frequent human activity is anticipated along the pipeline route.  |
| 2        | The part of the pipeline/riser in the near platform (manned) area or areas with frequent human activity. The extent of location class 2 should be based on appropriate risk analyses. If no such analyses are performed a minimum distance of 500 m shall be adopted. |

TAB. 1 Location class (in accordo alla sezione 2 di [6]).

Location class (according to section 2 of [6]).

| PHASE                     | Offshore Pipeline |                             | Onshore Pipeline |
|---------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------|
|                           | Location Class 1  | Location Class 2 (Landfall) |                  |
| Temporary (Installation)  | LOW               | LOW                         | LOW              |
| Temporary (Flooded)       | LOW               | LOW                         | LOW              |
| Temporary (Pressure Test) | LOW               | LOW                         | LOW              |
| Operational               | NORMAL            | HIGH                        | NORMAL           |

TAB. 2 Livelli di sicurezza accettabili (in accordo alla sezione 2 di [6]).

Safety level vs. location class (according to section 2 of [6]).

| SAFETY CLASS            |                            |                          |
|-------------------------|----------------------------|--------------------------|
| LOW<br>10 <sup>-4</sup> | NORMAL<br>10 <sup>-5</sup> | HIGH<br>10 <sup>-6</sup> |

TAB. 3 Livelli di sicurezza accettabili (rotture/anno/km).

Target safety levels (failure/year/km).

a persone, significativo inquinamento ambientale o delle conseguenze economiche molto elevate.

La Tabella 2 riassume le classi di sicurezza durante le differenti fasi della vita di una condotta per le location class.

La combinazione della frequenza e delle conseguenze di un singolo scenario accidentale definiscono il rischio. Durante la progettazione, il rischio sarà confrontato con i criteri di accettabilità definiti per il progetto specifico. Tuttavia, un criterio di accettabilità può essere anche definito in termini assoluti di scenari di danno contro la probabilità di rottura ammissibile. In questo senso i livelli di rottura accettabili in accordo alla DNV OS-F101 sono riportati in Tabella 3.

Tipicamente gli ambienti caratterizzati dalla presenza di batteri solfato riduttori, e quindi "sour", sono ambienti con basso ricambio d'acqua e poco ossigenati riscontrabili in acque profonde. Questo significa ricadere in "location" di classe 1 dove un livello di sicurezza media può essere accettato.

Pertanto il prodotto della probabilità che l'acciaio sia esposto all'ambiente esterno moltiplicato per la probabilità che l'ambiente sia sour deve essere minore di 10<sup>-5</sup> per anno e per chilometro.

## Metodologia di valutazione

La metodologia di valutazione del rischio proposta è costruita in modo da catturare da una parte la fenomenologia della corrosione da H<sub>2</sub>S umido in relazione al contesto ambientale e, dall'altra, le condizioni di posa della condotta.

Stabiliti i criteri di accettabilità si adotta un approccio probabilistico quale il metodo Montecarlo [18] implementato da un software opportuno [19], per stimare il rischio di tenso corrosione da H<sub>2</sub>S.

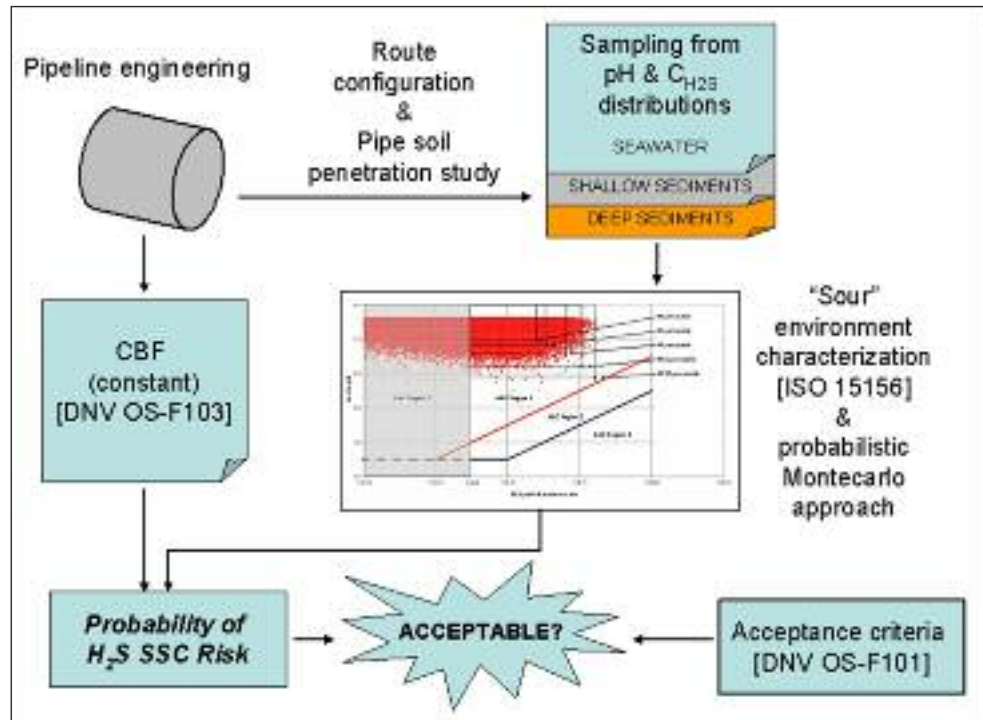
Considerando l'intera condotta o una sezione di essa, il metodo Montecarlo tiene conto della variabilità dei parametri ambientali, attraverso un campionamento sufficientemente rappresentativo dalle distribuzioni dei valori di pH e di concentrazione di H<sub>2</sub>S sul fondo marino, dalle diverse frazioni di superficie del tubo esposta all'acqua di mare ed ai sedimenti.

Una rappresentazione schematica della metodologia di valutazione è riportata in Fig. 3.

In dettaglio, si procede ad un campionamento casuale sulla superficie del tubo per determinarne lo stato di esposizione all'ambiente circostante (seawater, shallow or deep sediments) e, sulla base del punto casualmente estratto, si campiona da una delle diverse distribuzioni dei valori di concentrazione di H<sub>2</sub>S stabiliti sulla base di survey di dettaglio del sito interessato o reperiti in letteratura. Allo stesso modo si attuerà un campionamento sulla distribuzione dei pH.

Ripetendo per un numero sufficientemente elevato di volte tale procedura, si determina una famiglia di stati nello spazio delle

**FIG. 3**  
**Schema metodologico.**  
*Methodological scheme.*



**TAB. 4**  
**Concentrazioni di H<sub>2</sub>S e pH dell'acqua di mare in prossimità del fondo.**  
*H<sub>2</sub>S content and pH of near bottom sea water.*

| Area                  | Depth range (m) | Max H <sub>2</sub> S (ppm) | Min pH (-) |
|-----------------------|-----------------|----------------------------|------------|
| Gulf of Finland       | 0-100           | 2                          | 7.1        |
| Northern Baltic Basin | 100-200         | 5                          | 6.5        |
| North Gotland Basin   | 100-190         | 7                          | 6.9        |
| East Gotland Basin    | 80-150          | 5                          | 6.8        |
| Hoburgs Banks         | 80-30           | 0                          | 7.2        |
| Bornholm Deep         | 50-90           | 5                          | 7.1        |
| German approach       | 0-50            | 0                          | 7.4        |

variabili aleatorie (pH e concentrazione di H<sub>2</sub>S) assunti dalla condotta nell'ambiente marino che, pesati per il CBF e confrontati con il criterio di accettabilità assunto, permette una stima della probabilità d'essere nella zona di suscettibilità del materiale a tensocorrosione da H<sub>2</sub>S.

Questa metodologia permette anche di legare statisticamente la coppia H<sub>2</sub>S - pH per stabilire in modo razionale i test richiesti per caratterizzare i materiali da utilizzare per la condotta.

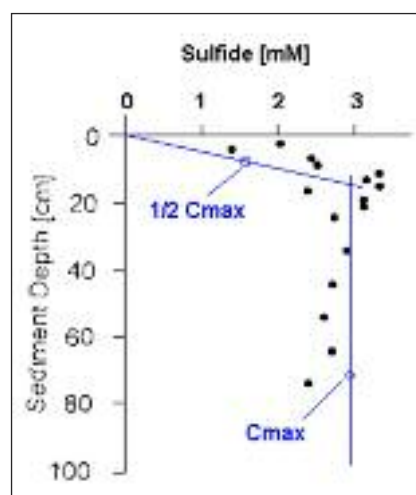
#### CASO DI STUDIO

La metodologia è stata applicata per la prima volta ad una condotta di grande diametro (superiore ai 40 inch) da posarsi nell'ambiente dei fondali di un bacino relativamente chiuso come il mar Nero o il Mar Baltico, caratterizzato dalla mancanza di ossigeno e concentrazioni relativamente elevate di Batteri Solfato Riduttori (SRB), H<sub>2</sub>S e solfuri.

Lo scopo dei paragrafi successivi è quello di esemplificare la metodologia proposta con un caso di studio.

#### Caratterizzazione del bacino marino

Di norma, durante la fase di progettazione concettuale vanno effettuati campionamenti ed analisi dell'acqua di mare e dei sedimenti per determinare i contenuti di ione solfuro libero e di pH. In questo caso di studio, allo scopo di applicare la metodologia, è stata effettuata una ricerca bibliografica relativamente ai valori del contenuto di solfuro libero e del pH nell'acqua e nel sedi-



**FIG. 4**  
**Concentrazione di solfuro come profilo sulla profondità del sedimento [parte della Figura 4 nel riferimento (20), modificata].**  
*Concentration of sulphide as sediment depth profile [part of Figure 4 in reference (20), modified].*

mento [20], [21], [22], [23], coprendo un periodo temporale di rilevazione di oltre 2 decenni su un tracciato campione. I dati sono relativi al mar Baltico. I contenuti di H<sub>2</sub>S e pH dell'acqua marina nelle vicinanze del fondale (recuperati da varie fonti bibliografiche pubbliche e riferibili ad istituti di ricerca nazionali), sono riportati sinteticamente in Tabella 4.

Utilizzando i dati collezionati per l'acqua interstiziale dei sedimenti raccolti su gran parte dell'estensione del Mar Baltico (un

esempio di profilo verticale tipico di H<sub>2</sub>S nei sedimenti del fondale è riportato in Fig. 4), si sono costruite le distribuzioni di concentrazione di H<sub>2</sub>S e pH.

L'elaborazione statistica dei dati ha condotto ad un'interpolazione dei valori di concentrazione di H<sub>2</sub>S con una distribuzione di Weibull a 2 parametri, come rappresentato in Fig. 5 e formalizzato dall'equazione:

$$P(x) = 1 - \text{Exp}[-(x/A)^B], \quad A = 11.434, \quad B = 0.722 \quad (3)$$

dove la distribuzione cumulata di Weibull P(x) è la probabilità cumulata della variabile  $x \equiv C_{H_2S}$ , A è il parametro di scala e B il parametro di forma.

Si è quindi determinata una distribuzione indipendente P(x) dei valori di pH (dove  $x \equiv \text{pH}$ ) dai valori minimi di pH estratti dai profili di acqua interstiziale nei sedimenti che, nella fattispecie, è ancora una distribuzione di Weibull, come riportato in equazione [9].

$$P(x) = 1 - \text{Exp}[-\left(\frac{C-x}{A}\right)^B], \quad A = 0.370, \quad B = 1.421, \quad C = 7.632 \quad (4)$$

La Tabella 5 riporta i valori del percentile ottenuti per i due parametri sopra discussi.

Si è inoltre notata una correlazione fra i massimi valori di H<sub>2</sub>S ed i pH più bassi. Sulla base di tale correlazione, ad ogni percentile per H<sub>2</sub>S si associa conservativamente lo stesso percentile per il pH in modo da individuare dei cosiddetti punti di prova a cui si dovrà testare sperimentalmente il materiale per verificare la resistenza a tensocorrosione da H<sub>2</sub>S.

**Caratterizzazione dei materiali attraverso test di corrosione**  
ISO 15156-2 prevede la possibilità di qualifica per la specifica applicazione (condizioni di servizio per l'acciaio del pipe body e della saldatura circonferenziale) per certificarne l'uso in Regione 1 del SSC attraverso degli opportuni test [14], [15], [16].

La caratterizzazione della suscettibilità dell'acciaio a SSC da H<sub>2</sub>S deve essere rappresentativa delle reali condizioni di funzionamento dell'opera di trasporto, mantenendo un opportuno livello di conservatività rispetto ai valori misurati di pH e del contenuto di H<sub>2</sub>S caratteristici dell'ambiente considerato.

Il test del materiale metallico va quindi eseguito in condizioni di prova individuate cautelativamente sulla base delle distribuzioni di cui sopra (ad esempio per un 99.99° percentile, i requisiti per le condizioni di prova sono: pH < 6.19 e concentrazione di H<sub>2</sub>S > 837 ppm).

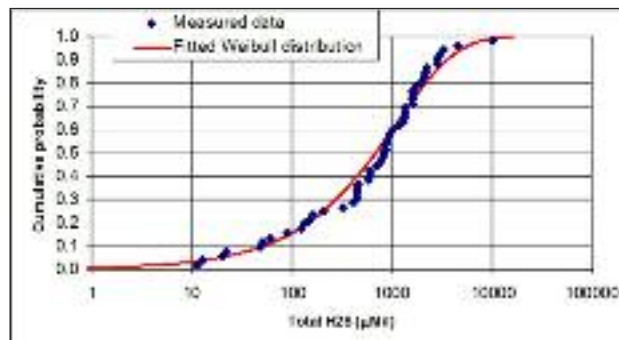
### Deterioramento/invecchiamento del rivestimento anticorrosivo

Ai fini dei calcoli è assunta una sezione di 1 km di linea completamente interrata, esposta quindi per tutta la sua superficie esterna ai sedimenti subsuperficiali e più profondi. Ciò corrisponde, per quanto sopra riportato, al caso peggiore per quel che concerne l'esposizione a H<sub>2</sub>S.

Si è inoltre assunta una conduttura rivestita con CWC e con un rivestimento a 3 strati poliolefinico. Dall'analisi sul fattore di deterioramento del coating esterno [13] si sono determinati i CBF durante la vita operativa della condotta, assunta in questo caso di 50 anni (Fig. 6).

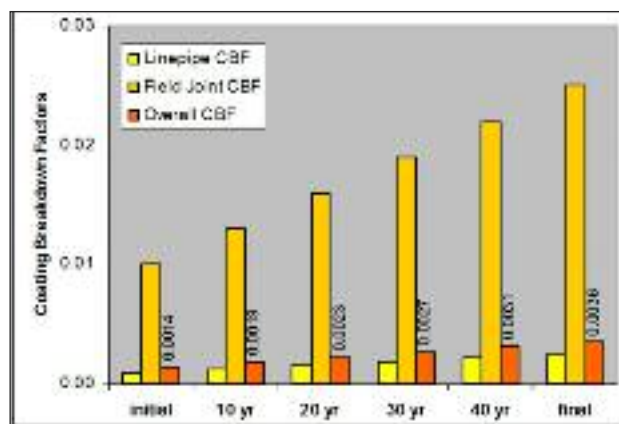
| Percentili             | 25%  | 50%  | 75%  | 90%  | 95%  | 99%  | 99.9% | 99.99% |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|
| H <sub>2</sub> S (ppm) | 7    | 23   | 61   | 123  | 177  | 320  | 562   | 837    |
| pH                     | 7.48 | 7.35 | 7.17 | 6.97 | 6.83 | 6.55 | 6.19  | 5.87   |

Percentiles of pH and H<sub>2</sub>S concentration derived respectively from equations (3), (4).



**FIG. 5** Distribuzione cumulata delle massime concentrazioni di H<sub>2</sub>S.

Cumulative distribution of maximum "H<sub>2</sub>S" concentration.



**FIG. 6** Fattori di deterioramento in corrispondenza del Linepipe e del Field Joint, ed il fattore di deterioramento complessivo del rivestimento anticorrosivo della tubazione durante la sua vita operativa.

Linepipe, Field Joint Coating and overall Coating Breakdown Factors during the pipeline lifetime.

### Risultati

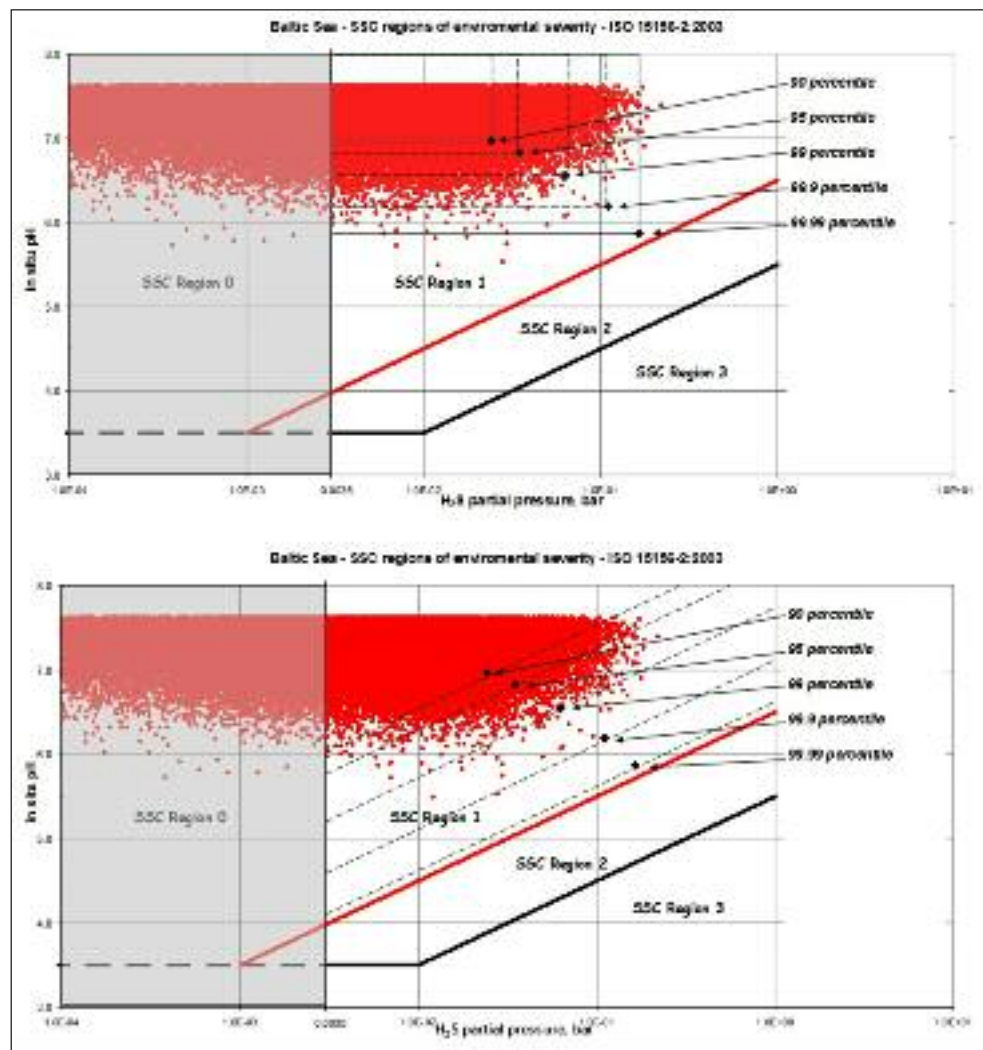
Considerando l'ambiente dei fondali marini, questi mostrano per il 56% delle concentrazioni di H<sub>2</sub>S riscontrabili, delle condizioni "sour relevant" quindi al di fuori della Regione SSC 0 definita dalla soglia di 0,0035 bar espressa come pressione parziale di H<sub>2</sub>S in equilibrio con le concentrazioni in soluzione acquosa. Ciò significa che, su circa la metà dei casi, i fanghi dei fondali ricadono nella Regione 1 "Mild Sour Service Region" e pertanto è necessario verificare che il materiale sia resistente alle condizioni sour definite dalla ISO 15156 [2] con la metodologia proposta. Sulla base dei limiti espressi in percentili definiti in precedenza per le distribuzioni di pH ed H<sub>2</sub>S, si è quindi valutata la probabilità che l'ambiente marino analizzato presenti dei sedimenti con un pH e/o una pressione parziale di H<sub>2</sub>S più aggressivi rispetto alle "condizioni di prova" individuabili (si veda la Tabella 6), applicando un "criterio rettangolare" o, in alternativa un "cri-

**Tab. 5**  
Percentile di pH e delle concentrazioni di H<sub>2</sub>S derivati rispettivamente dalle equazioni (3), (4).

| Target test points Percentile                                      | 90      | 95      | 99      | 99.9    | 99.99   |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|
| H <sub>2</sub> S (bar)   | 0.024   | 0.035   | 0.063   | 0.111   | 0.165   |
| pH   | 6.97    | 6.83    | 6.55    | 6.19    | 5.87    |
| Out of range probability ("rectangular criteria")                  | 1.5E-01 | 7.5E-02 | 1.6E-02 | 1.5E-03 | 1.0E-04 |
| Out of range probability ("SSC region bound translation criteria") | 3.7E-02 | 1.0E-02 | 4.7E-04 | 1.0E-05 | <1.0E-6 |

**TAB. 6** Probabilità di condizioni di pH e pressione parziale di H<sub>2</sub>S peggiori delle "condizioni di prova".  
Frequency of pH and H<sub>2</sub>S partial pressure worse than the "target test points".

**FIG. 7**  
Severità dell'ambiente del Mar Baltico al SSC.  
SSC Baltic Sea environment severity.



terio della traslazione del limite fra le Regioni SSC 1 e 2" (si veda la Fig. 7).

La probabilità che un'eventuale condotta, esposta all'ambiente considerato, veda un fango dei fondali marini con caratteristiche peggiori della condizione di prova più cautelativa (99,99° percentile e criterio rettangolare) è pari a 10<sup>-4</sup>.

Infine, per associare alla componente ambientale esterna la probabilità che l'acciaio del tubo sia effettivamente esposto a tali condizioni, va anche considerato il fattore di degradazione del rivestimento, quantificato nel tempo durante la vita di progetto della condotta.

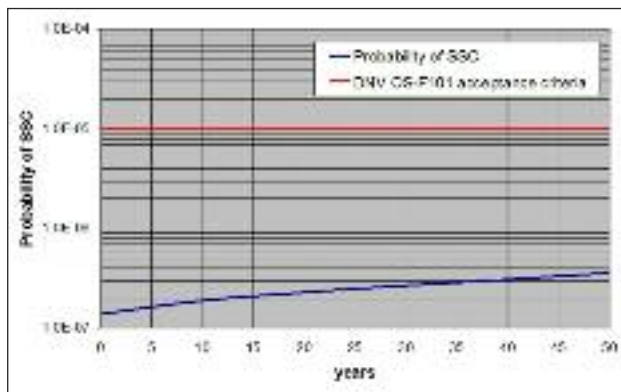
Ciò determina per la condotta una probabilità composta dell'effettivo rischio residuo di tensocorrosione da H<sub>2</sub>S, sulla base del-

l'esposizione del metallo nudo alle condizioni di pH e pressione parziale di H<sub>2</sub>S peggiori di quelle della condizione di prova, come riportato in Fig. 8.

Avendo considerato quale criterio di accettabilità quello indicato nella norma DNV OS-F101 (<10<sup>-5</sup> eventi per chilometro di condotta e per anno) si può affermare in questo caso che il rischio residuo di tensocorrosione da H<sub>2</sub>S è accettabile.

## CONCLUSIONI

Sia l'industria per lo sfruttamento di campi di idrocarburi in acque profonde che il passaggio attraverso bacini idraulici profondi di linee strategiche per il trasporto di grandi volumi di gas naturale, impongono una analisi approfondita delle condizioni



**FIG. 8** *Probabilità di tensocorrosione da H<sub>2</sub>S durante la vita operativa della condotta.*

*SSC probability during operative life of pipeline.*

ambientali che possono pregiudicare l'integrità delle infrastrutture. L'attraversamento del mar Nero e del mar Baltico, lo sviluppo di campi nelle acque profonde del Mediterraneo e del golfo di Guinea, sono fra i progetti che hanno indirizzato l'attenzione verso l'impatto sulla integrità delle condotte dei sedimenti anossici.

In questi ambienti, l'acciaio è suscettibile a SSC, argomento trattato estensivamente per quanto concerne il trasporto di idrocarburi acidi, molto meno per quanto riguarda un potenziale attacco all'esterno del tubo.

Tale attacco è in parte scongiurato dalle protezioni passive ed attive implementate sulla condotta, ma non può essere escluso in situazioni di esposizione da danneggiamento e da mancata protezione. La rilevanza strategica di questi impianti costringe il progettista ad evitare che, anche in condizioni incidentali, si possa perdere la capacità di contenimento e trasporto del prodotto.

L'argomento è ricco di incertezze, spesso non coperto da linee guida di progettazione da parte di enti certificatori, e pertanto richiede un approccio dedicato per evitare scelte non appropriate. In questa memoria è stata proposta una metodologia per la quantificazione del rischio di SSC della condotta, nel caso di fondali anossici come mari chiusi o per alte profondità. Sono stati considerati in termini probabilistici i parametri ambientali, le condizioni di posa ed il materiale della condotta, nonché il deterioramento del rivestimento anticorrosivo esterno a cui può essere soggetto il tubo. Le assunzioni hanno fatto riferimento alle normative tecniche che, ad oggi inquadrano lo stato dell'arte per i materiali da utilizzarsi in ambienti "sour".

Tale metodologia utilizza il metodo Montecarlo, applicabile alle distribuzioni di pH ed H<sub>2</sub>S caratteristiche di un bacino chiuso, ottenute attraverso campagne di misura specifiche e dati di letteratura. La metodologia permette di collocare nel quadro di riferimento dello standard ISO 15156 l'ambiente marino, consentendo la stima probabilistica di una condizione di superamento dei confini che definiscono convenzionalmente un ambiente "sour". Da tale analisi si possono anche definire delle condizioni di prova rappresentative del sito specifico, per stabilire la suscettività del materiale a tensocorrosione da H<sub>2</sub>S umido. La metodologia va completata considerando la condizione probabilistica di esposizione dell'acciaio nudo all'ambiente esterno, allo scopo di una valutazione quantitativa del rischio residuo di tensocorrosione da H<sub>2</sub>S nell'applicazione specifica.

Su questa base può venir valutata l'accettabilità della condizione, nell'ottica di un supporto alle decisioni sulla scelta del materiale e sulle prove di qualifica in fase di progettazione.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 ALLEYANE A:G., AHRABIAN D., TUCHER R. AND VAN DER HEIJDEN H.,(1998), BLUE STREAM. THE RUSSIA TO TURKEY SUBMARINE PIPELINE ACROSS THE BLACK SEA - THE 21TH PIPELINE TECHNOLOGY CONFERENCE OSLO, NORWAY.
- 2 ISO 15156, (2003, CORR.2005), SULPHIDE STRESS CRACKING RESISTANT METALLIC MATERIALS FOR OILFIELD EQUIPMENT.
- 3 NACE MR0175 (2003), METALS FOR SULPHIDE STRESS CRACKING AND STRESS CRACKING RESISTANCE IN SOUR OILFIELD ENVIRONMENTS.
- 4 EFC 16 (2002), MATERIALS REQUIREMENTS FOR CARBON AND LOW ALLOY STEELS FOR H<sub>2</sub>S-CONTAINING ENVIRONMENTS IN OIL AND GAS PRODUCTION.
- 5 EFC 17 (2002), CORROSION RESISTANT ALLOYS FOR OIL AND GAS PRODUCTION GUIDANCE ON GENERAL REQUIREMENTS AND TEST METHODS FOR H<sub>2</sub>S SERVICE.
- 6 DNV OS-F 101 (2007) - SUBMARINE PIPELINE SYSTEMS" - DET NORSKE VERITAS, HØVIK, NORWAY.
- 7 ISO 16708, PETROLEUM AND NATURAL GAS INDUSTRIES - PIPELINE TRANSPORTATION SYSTEMS - RELIABILITY -BASED LIMIT STATE METHODS, APRIL 2006.
- 8 R.JAVAHERDASHTI, MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION.
- 9 KING RA (2007), TRENDS AND DEVELOPMENT IN STOTT JFD, MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION IN OIL AND GAS INDUSTRY, MIC -AN INTERNATIONAL PERSPECTIVE SYMPOSIUM, EXTRIN CORROSION CONSULTANTS, CURTIN UNIVERSITY, PERTH AUSTRALIA 14-15 FEBRUARY 2007
- 10 LL. BARTON, FA. TOMEI (1995), CHARACTERISTICS AND ACTIVITIES OF SULPHATE-REDUCING BACTERIA IN SULPHATE-REDUCING BACTERIA, BARTON LL (ED), BIOTECHNOLOGY HANDBOOKS, VOL.8, PLENUM PRESS, NEW YORK.
- 11 R.E.BUCHANAN, N.E. GIBBONS (1974), IN BERGEY'S MANUAL OF DETERMINATIVE BACTERIOLOGY, EDS. WILLIAMS AND WILKINS COMPANY, BALTIMORA.
- 12 STOTT JFD (1998), ASSESSMENT AND CONTROL OF MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION, METALS AND MATERIAL
- 13 DNV RP-F103 (2003 amended April 2008) - CATHODIC PROTECTION OF SUBMARINE PIPELINES BY GALVANIC ANODES 2003 - DET NORSKE VERITAS, HØVIK, NORWAY
- 14 NACE TM0177 (2005), LABORATORY TESTING OF METALS FOR RESISTANCE TO SULFIDE STRESS CRACKING AND STRESS CORROSION CRACKING IN H<sub>2</sub>S ENVIRONMENTS.
- 15 NACE TM0284 (2003), EVALUATION OF PIPELINE AND PRESSURE VESSEL STEELS FOR RESISTANCE TO HYDROGEN-INDUCED CRACKING
- 16 OTI 95 635 (1996), A TEST METHOD TO DETERMINE THE SUSCEPTIBILITY TO CRACKING OF LINEPIPE STEELS IN SOUR SERVICE.
- 17 API 581 (2008), RISK-BASED INSPECTION TECHNOLOGY.
- 18 NICHOLAS. METROPOLIS, AND S. ULAM. (1949) THE MONTE CARLO METHOD". JOURNAL OF THE AMERICAN STATISTICAL ASSOCIATION 44:335.
- 19 STRUREL, STRUCTURAL RELIABILITY ANALYSIS PROGRAM SYSTEM (COMPONENT AND SYSTEM RELIABILITY) VER 7.10PRO - USER THEORY MANUAL.
- 20 L. PIKER, R. SCHMALJOHANN, J.F. IMHOFF (1993-1996), DISSIMILATORY SULFATE REDUCTION AND METHANE PRODUCTION IN GOTLAND DEEP SEDIMENTS (BALTIC SEA) DURING A TRANSITION PERIOD FROM OXIC TO ANOXIC BOTTOM WATER.
- 21 A. JAHN, U. JANAS, H. THEEDE, A. SZANIAAWSKA (1997), SIGNIFICANCE OF BODY SIZE IN SULPHIDE DETOXIFICATION IN THE BALTIC CLAM MACOMA BALTHICA (BIVALVIA, TELLINIDAE) IN THE GULF OF GDANSK.
- 22 S.FALK M. HANNING, C. GLIESCHE, R. WARDENGA, M. KOSTER, K. JURGENS, AND G. BRAKER (2007), NIRS- CONTAINING DENITRIFIER COMMUNITIES IN THE WATER COLUMN AND SEDIMENT OF BALTIC SEA.
- 23 SCHMALJOHANN, L. PIKER, F. IMHOFF (1998), THE DISTRIBUTION OF METHANE AND HYDROGEN SULPHIDE IN BASIN SEDIMENTS OF CENTRAL AND SOUTHERN BALTIC SEA.



## Abstract

### Sulphide stress cracking risk for offshore pipelines coming from external environment: a quantitative assessment methodology

#### Keywords:

steel, corrosion, material characterization, material selection, assessment

Deep water and closed seas are characterised by anoxic conditions with the proliferation of anaerobic bacteria, i.e. Sulphate Reducing Bacteria (SRB), which generate a significant amounts of  $H_2S$  in the sediments.

Oil and gas pipeline are normally made in carbon steel (CS) that may be susceptible to stress corrosion cracking (SCC) when exposed to sour environment. In this case the presence of  $H_2S$  on the seabed environment may cause the diffusion of hydrogen into the pipeline steel.

The susceptibility to SSC generated by the external environment is related of the following conditions:

- The probability to have a “sour environment” (pH value and  $H_2S$  concentration);
- The probability that a material can be exposed to a sour environment coupled with the coating breakdown;
- The steel material susceptibility to this corrosion phenomena.

Normally the application of external anticorrosion coating provides the main protection for the steel. Nevertheless steel exposure may occur in those locations where the coating has been damaged by natural degradation or by external interferences.

A methodology is proposed to quantify the risk of external SSC during engineering phase.

A case study exemplification is presented using a typical water and sediments environmental data of deep water and closed seas (i.e. Black Sea, Baltic Sea) recovered by bibliographic sources. In order to assess the most reliable design value of  $H_2S$  concentration and pH for pipeline design, representative distribution functions for both pH and  $H_2S$  concentration in seabed mud are found, using Montecarlo statistical method to characterize the environmental conditions. On this basis, the external environment seen by an hypothetical pipeline as been classified following the NACE/ISO15156 approach as “susceptible to sulphide stress cracking”.

The application of the proposed methodology to this case data leads to “a ready to use” considerations for a pipeline project.

The case study environment shall be considered as “mild sour” (i.e. Region 1 of ISO15156 framework) with a frequency of 56% (Figure 7), and therefore it is necessary to qualify the steel material for Region 1.

A conservative target test conditions can be assumed: i.e. a  $H_2S$  concentration and pH, safely representative of 99.99% percentile of the case study environment.

If a pipeline steel material is tested and proven resistant to such environment, the residual probability of SSC susceptibility is equal to the joined probability for a pipeline of a bare metal surface exposed to a seabed mud with a “sour condition” worse than the test condition. In this case study the calculated probability is only  $10^{-6}$ - $10^{-7}$ . This means that the frequency to find a bare steel surface exposed to sour environment able to active SSC phenomena is acceptable for DNV rules.