

MODEL LAJU KOROSI BAJA KARBON ST-37 DALAM LINGKUNGAN HIDROGEN SULFIDA

Agus Solehudin¹⁾, Ratnaningsih E. Sardjono²⁾,
Isdiriayani Nurdin³⁾, dan Djoko H.Prajitno⁴⁾

¹⁾ Jurusan Pendidikan Teknik Mesin, FPTK – UPI, ²⁾ Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA – UPI, ³⁾ Jurusan Teknik Kimia, FTI – ITB, ⁴⁾ PTNBR - BATAN

ABSTRAK

MODEL LAJU KOROSI BAJA KARBON ST-37 DALAM LINGKUNGAN HIDROGEN SULFIDA. Baja karbon dan paduannya banyak digunakan pada instalasi lingkungan korosif. Korosi pada baja karbon dapat diakibatkan oleh adanya ion hydrogen dari hydrogen sulfida yang terdisosiasi pada temperatur yang relatif tinggi. Pengujian korosi dilakukan dalam sebuah media simulasi dari gelas kimia pada berbagai temperatur, waktu dan pH. Laju korosi dipelajari dalam larutan uji yang mempunyai rentang pH sebesar 3,5 – 6, waktu 2 – 10 jam dan temperatur 25 – 70 °C. Baja karbon yang digunakan sebagai bahan uji adalah ST-37. Berdasarkan hasil percobaan menunjukkan bahwa laju korosi meningkat seiring dengan meningkatnya waktu uji dan temperatur dan sebaliknya laju korosi menurun seiring dengan meningkatnya pH. Laju korosi baja ST-37 berada pada rentang 43,91 s/d 184,6 mpy. Baja ST-37 relatif kurang tahan korosi dalam lingkungan sulfida. Model laju korosi baja karbon dalam lingkungan hidrogen sulfida pada tekanan 1 atm dan rentang tempertur 30 - 70 °C adalah :

$$\text{Laju korosi (mpy)} = 3,69 \left[H^+ \right]^{1,7} \exp \left(6,06 \left(\frac{T - 373}{373} \right) \right)$$

Dimana konsentrasi ion H⁺ dalam ppm dan temperatur dalam kelvin.

Hasil verifikasi menunjukkan bahwa laju korosi dari model dengan hasil percobaan perbedaannya 1,5 %.

Kata kunci : baja karbon, laju korosi, hidrogen sulfida

ABSTRACT

CORROSION RATE MODEL OF ST-37 CARBON STEEL IN HYDROGEN SULFIDE ENVIRONMENT. Carbon steels and its alloys were mostly used on installations in corrosive environment. The corrosion of carbon steel was caused by hydrogen ion from hydrogen sulfida dissociation under occurred at relatively high temperature. Corrosion tests were conducted in simulation media from chemical glass at several temperature, time and pH. Corrosion rates were

carried out in the solution test with pH range 3.5 – 6.0 and time range 2 – 10 hours at temperature range 25 – 70 °C. Carbon steels employed as specimen materials were ST-37. Based on the experimental results shown the corrosion rate increased with the increasing temperature and time, and otherwise, corrosion rate decreased with the increasing pH. The corrosion rate of ST-37 carbon steel was 43.91 – 184.6 mpy. The corrosion resistance of ST-37 carbon is very low in hydrogen sulfide environment. The corrosion rate model for carbon steel in hydrogen sulfide environment under 1 atm pressure and temperature range 25 – 70 °C was found to be :

$$\text{Corrosion rate (mpy)} = 3.69 [H^+]^{1.7} \exp\left(6.06 \left(\frac{T - 373}{373}\right)\right)$$

Where ion $[H^+]$ concentration in ppm and temperature in Kelvin.

Verification between equation model and experiment result shown the result from computation and that from the experiment differ slightly $\pm 1.5\%$.

Key words : carbon steel, corrosion rate, hydrogen sulfide

LATAR BELAKANG

Baja karbon dan paduannya banyak digunakan pada instalasi lingkungan korosif. Sebagai contoh pada instalasi produksi minyak dan gas (MIGAS), spesi utama yang memicu terjadinya serangan korosi adalah hidrogen sulfida atau ion hidrogen sulfida, karbon dioksida atau hidrogen karbonat, dan senyawa klorida. Diantara *corrosive* tersebut yang paling bermasalah di industri minyak dan gas umumnya adalah serangan oleh hidrogen sulfida atau ion hidrogen sulfida. Keberadaan hidrogen sulfida atau ion hidrogen sulfida di dalam lingkungan *aqueous* dapat menyebabkan korosi pada pipa baja dan menghasilkan endapan padat berupa besi sulfida atau ion yang larut dan menyebabkan korosi merata (*thinning*) atau korosi sumuran (*pitting*).

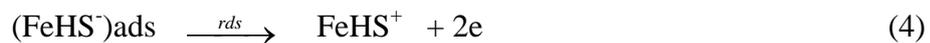
Beberapa usulan mengenai mekanisme korosi baja karbon dalam lingkungan H_2S terlarut atau hidrogen sulfida, diantaranya Bolmer, Lofa dan Batrakov. Bolmer berpendapat bahwa pada polarisasi katodik besi dalam lingkungan H_2S -NaHS buffers, terjadi evolusi gas hidrogen dengan melalui reaksi (1) dan (2) di atas. Reaksi tersebut mengikuti tahap-tahap sebagai berikut (Journal Corrosion NACE, Vol. 42, No.7, 1986) :





Mekanisme reaksi korosi pada baja yang diusulkan oleh Bolmer, menyatakan bahwa mekanisme korosi tersebut diawali dengan terjadinya reaksi reduksi gas H₂S yang menghasilkan gas H₂ dan ion HS⁻, kemudian HS⁻ direduksi menjadi ion S²⁻ yang secara berurutan pada persamaan reaksi (1) dan (2). Ion HS⁻ yang terbentuk kemudian mengoksidasi logam besi dan membentuk lapisan besi sulfida, FeS, pada permukaan elektroda. Sebagian FeS yang terbentuk akan dioksidasi lagi menjadi lapisan FeS₂, seperti pada persamaan reaksi (4) dan (5).

Lova dan Batrakov menjelaskan bahwa kelarutan besi dalam lingkungan H₂S mengikuti reaksi sebagai berikut (Journal Corrosion NACE, Vol. 42, No.7, 1986) :



Terdapat perbedaan antara mekanisme korosi sulfidasi yang diusulkan Bolmer dengan Lofa dan Batrakov. Menurut Lofa dan Batrakov menjelaskan bahwa ion HS⁻ yang dihasilkan dari disosiasi H₂S terlarut akan bereaksi dengan logam besi membentuk senyawa ion kompleks negatif (FeHS⁻) yang teradsorpsi pada permukaan logam besi. Kemudian senyawa kompleks tersebut teroksidasi dengan mengikuti persamaan reaksi (9) menghasilkan senyawa kompleks positif (FeHS⁺). Senyawa ion kompleks positif tersebut akan terdisosiasi menjadi ion Fe²⁺ dan HS⁻, sehingga membentuk produk korosi FeS atau FeS₂ seperti pada persamaan reaksi (4) dan (5). Disamping itu, terdapat juga perbedaan dari keduanya yaitu pada tahap pengendali laju. Bolmer berpendapat bahwa tahap pengendali laju reaksi korosi sulfidasi yaitu pada persamaan reaksi (6), sedangkan Lofa dan Batrakov pada persamaan reaksi (9).

Selain Bolmer, Lofa dan Batrakov, B.R.D. Gerus, 1974 menjelaskan bahwa mekanisme korosi sulfidasi akibat gas H₂S dalam lingkungan NaCl atau netral adalah sebagai berikut:

- Terjadi reaksi disosiasi gas H₂S dalam larutan :



- Terjadi reaksi oksidasi besi pada anoda :



Ion HS^- dan S^{2-} yang dihasilkan dari persamaan reaksi (11) dan (12) kemudian bereaksi dengan ion besi dari persamaan (13) membentuk besi sulfida dengan reaksi sebagai berikut:



Sedangkan di katoda terjadi reaksi evolusi hidrogen :



Sehingga reaksi keseluruhan adalah :



Berdasarkan persamaan reaksi-reaksi yang diusulkan Gerus dapat disimpulkan bahwa mekanisme korosi hampir sependapat dengan Bolmer.

Berdasarkan uraian di atas bahwa lingkungan minyak dan gas yang mengandung gas H_2S terlarut sangat rentan terhadap korosi material baja, khususnya bagian internal dari pipa baja tersebut, sehingga memerlukan adanya suatu model laju untuk memprediksi laju korosi. Model tersebut dikembangkan dari persamaan Arrhenius, kemudian dirumuskan model matematis, selanjutnya melakukan percobaan empiris dan didapat model laju korosi baja karbon dalam lingkungan hidrogen sulfida.

METODOLOGI PENELITIAN

Material pipa yang diteliti adalah baja karbon ST-37. Spesimen untuk laju korosi sulfidasi mengacu pada ASTM G31. Tahapan penelitian adalah pertama studi literatur untuk mengkaji jurnal ilmiah yang berkaitan dengan pengembangan model laju korosi, kemudian dilanjutkan dengan penurunan persamaan matematis laju korosi sehingga didapat model laju korosi secara matematis. Berdasarkan model matematis tersebut dilakukan percobaan empiris untuk menentukan konstanta-konstanta yang diinginkan sehingga didapat model laju korosi empiris. Kemudian dilakukan percobaan untuk verifikasi terhadap model laju korosi. Pemeriksaan morfologi permukaan spesimen dilakukan dengan menggunakan mikroskop optik

HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi Kimia dan Sifat Mekanik

Komposisi kimia spesimen ST-37 adalah $C=0,09$, $Mn=0,46$, $P=0,004$, $S=0,04$. Sedangkan sifat mekanik untuk ST-37 adalah kekuatan luluh (YS) = 330 Mpa, kekuatan tarik ultimat (UTS) = 530 Mpa, kekerasan = 170,5 HV.

Hasil Uji Korosi

Berdasarkan data hasil percobaan dapat dilihat bahwa rata-rata laju korosi ST-37 cenderung meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur dan waktu, dan rata-rata laju korosi cenderung menurun seiring dengan meningkatnya pH.

Tabel 1. Hasil percobaan laju korosi ST-37 pada variasi temperatur
Error! Not a valid link.

Tabel 2. Hasil percobaan laju korosi ST-37 pada variasi waktu **Error! Not a valid link.**

Tabel 3. Hasil percobaan laju korosi ST-37 pada variasi pH
Error! Not a valid link.

Keterangan : T = temperatur, t = waktu pengkorosian, W_o = berat awal sampel, W_t = berat akhir setelah pengkorosian, A = luas permukaan sampel yang terkorosi, dan CR = Corrosion Rate (laju korosi).

Hasil Pemeriksaan Mikroskop Optik



Gambar 1. Foto Struktur mikro Penampang Sampel ST-37 setelah perlakuan korosi :
(a) $T = 25^{\circ}\text{C}$ dan (b) 65°C , pada $\text{pH} = 4,5$ selama 6 jam.
(Etsa Nital 3%, pembesaran 200 X)

Pada gambar 1 terlihat terdapat lapisan produk korosi yang menempel pada permukaan sampel. Lapisan produk korosi pada sampel yang mengalami perlakuan korosi pada kondisi $T = 65^{\circ}\text{C}$ lebih tebal dibanding pada sampel yang mengalami perlakuan korosi pada $T = 25^{\circ}\text{C}$. Korosi sumuran terjadi pada sampel yang mengalami perlakuan korosi pada kondisi $T = 65^{\circ}\text{C}$.

Mekanisme laju korosi

Berdasarkan hasil percobaan dan didukung oleh para peneliti sebelumnya dapat disimpulkan bahwa mekanisme korosi dalam lingkungan hidrogen sulfida dimulai dari reaksi disosiasi H_2S menjadi ion H^+ dan ion sulfida. Hal ini dapat dilihat dari data percobaan dimana pH meningkat dengan berkurangnya konsentrasi H_2S yang terlarut. Rentang pH yang diperoleh dengan variasi konsentrasi H_2S adalah 3,5 s/d 6. Harga pH menurun selama percobaan dimana pH awal larutan adalah 6,9.

Besar laju korosi sampel baja ST-37 berada pada rentang 43,91 s/d 184,6 mpy, sedangkan laju korosi API LX65 berada pada rentang 0 s/d 26 mpy. Menurut Fontana (1986) menyatakan bahwa standar pembandingan ketahanan laju krosi (dalam mpy) adalah ketahan korosi untuk baja dari bahan dasar besi – nikel dikatakan baik apabila laju korosinya berada pada rentang 1 – 20 mpy, sedangkan ketahanan korosi dikatakan buruk apabila laju korosinya berada pada rentang lebih dari 50 mpy. Hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa sampel baja ST-37 relatif kurang tahan korosi daibandingkan dengan API LX65 dalam lingkungan sulfida.

Model matematis laju korosi

Penurunan model matematis laju korosi dalam lingkungan hidrogen sulfida yang terlarut mengikuti persamaan reaksi (17). Menurut Levenspiel bahwa laju merupakan perubahan konsentrasi spesi i yang sebanding dengan perubahan berat per satuan luas terhadap waktu. Maka persamaan laju korosi dapat ditulis sebagai berikut :

$$\text{Laju} = v = \frac{d\left[\frac{\Delta W}{A}\right]_{FeS}}{dt} = k \left[\text{H}^+ \right]^{\frac{n}{-}} \quad (18)$$

Dimana v = laju korosi, n = orde reaksi, $\Delta W/A$ = weight loss per satuan luas, dan k = konstanta. Secara kinetika persamaan reaksi (18) dapat ditulis sebagai berikut :

$$k = k_{eq} = \frac{[FeS]^{-}}{[H^+]^{-}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (19)$$

Diketahui persamaan Van't Hoff adalah :

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (20), \text{ diintegrasikan, maka didapat : } k = k_o e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (21)$$

Persamaan (21) disubstitusikan kedalam persamaan (18) menjadi :

$$\text{laju korosi} = v = \frac{d\left[\frac{\Delta W}{A}\right]_{FeS}}{dt} = k_o [H^+]^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (20)$$

Persamaan (20) ini yang dijadikan model matematis persamaan laju korosi.

Persamaan (20) diubah kedalam bentuk logaritma, maka diperoleh :

$$\log \frac{d\left[\frac{\Delta W}{A}\right]_{FeS}}{dt} = k_2 + n \log [H^+] - \frac{Q}{2,3RT} \quad (21)$$

Atau dapat ditulis dalam bentuk :

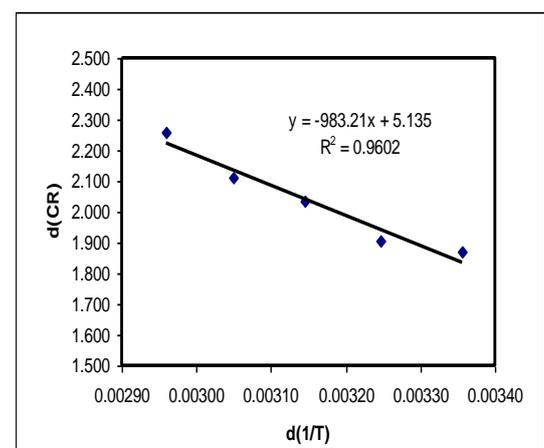
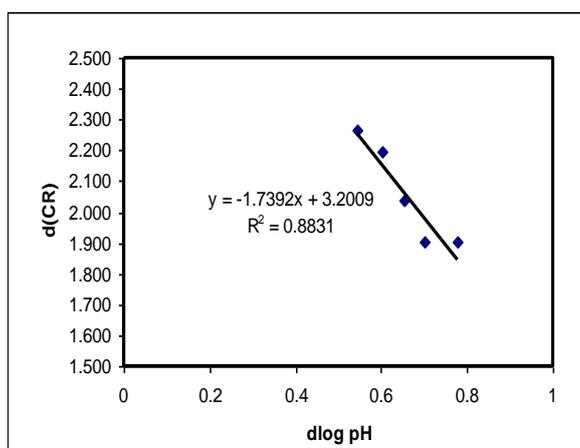
$$\log \frac{d\left[\frac{\Delta W}{A}\right]_{FeS}}{dt} = k_2 - n(pH) - \frac{Q}{2,3RT} \quad (22)$$

Dimana $k_2 = \log k_o$.

Untuk menentukan harga n dan Q secara empiris dilakukan percobaan kondisi :

$$n = - \left[\frac{d \log \frac{d\left[\frac{\Delta W}{A}\right]_{FeS}}{dt}}{d \log pH} \right]_T \quad (23) \quad Q = -2,3R \left[\frac{d \log \frac{d\left[\frac{\Delta W}{A}\right]_{FeS}}{dt}}{d \frac{1}{T}} \right]_{pH} \quad (24)$$

Harga n dan Q didapat dengan cara membuat grafik berdasarkan data percobaan, dimana hasilnya sebagai berikut :



Berdasarkan hasil pengolahan data nilai konstanta $n = 1,7$ dan $Q = 4,493$ kkal/mol. Setelah mendapatkan harga n dan Q maka selanjutnya akan merumuskan model laju korosi. Merumuskan persamaan model laju dimulai dari persamaan (20).

Ambil suatu persamaan manipulasi matematika :

$$\left[\exp\left(\frac{Q}{373R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{373R}\right) = 1 \right] \quad (25)$$

Persamaan (20) dikalikan dengan persamaan (4.14) menghasilkan bentuk sebagai berikut :

$$\text{laju korosi} = \frac{d\left[\frac{\Delta W}{A}\right]_{FeSO_4}}{dt} = k_o [H^+]^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \left[\exp\left(\frac{Q}{373R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{373R}\right) \right]$$

Atau dalam bentuk yang lain didapat :

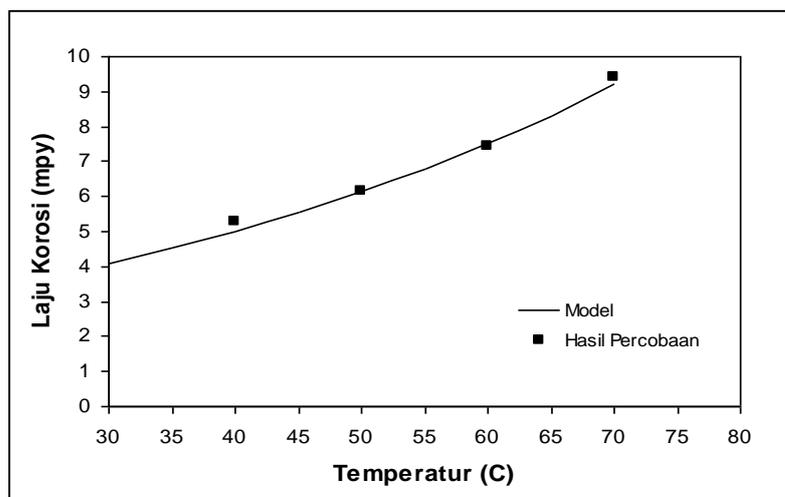
$$\text{laju korosi} = \frac{d\left[\frac{\Delta W}{A}\right]_{FeSO_4}}{dt} = k_o [H^+]^n \exp\left[\left(-\frac{Q}{RT}\right) + \left(\frac{Q}{373R}\right)\right] \cdot \exp\left(-\frac{Q}{373R}\right) \quad (26)$$

Persamaan (26) disederhanakan menjadi :

$$\text{laju korosi} = v = \frac{d\left[\frac{\Delta W}{A}\right]_{FeSO_4}}{dt} = k [H^+]^n \exp C \left(\frac{T-373}{373}\right) \quad (27)$$

$$\text{Dimana : } k = k_o \exp\left(-\frac{Q}{373R}\right) \quad (28) \quad C = \frac{Q}{373R} \quad (29)$$

Harga k_o didapat dari hasil olah data sebesar 1584,89 kemudian disubstitusikan pada persamaan (4.18) pada kondisi $pH = 4$, $t = 6$ jam dan $T = 25^\circ\text{C}$. Harga k didapat 3,69 dan C sebesar 6,06.



Gambar 3. Kurva verifikasi laju korosi

Berdasarkan hasil pengolahan data, maka model laju korosi baja karbon dalam lingkungan hidrogen sulfida adalah sebagai berikut :

$$\text{Laju korosi (mpy)} = 3,69 \left[\text{H}^+ \right]^{1,7} \exp \left(6,06 \left(\frac{T - 373}{373} \right) \right) \quad (30)$$

Dimana konsentrasi ion H^+ dalam ppm dan temperatur dalam kelvin.

Setelah model laju korosi diperoleh selanjutnya dilakukan verifikasi yang bertujuan untuk mengetahui sejauhmana validitas persamaan model laju yang diperoleh. Hasil perbandingan antara data dari model laju dengan data hasil percobaan pada temperatur 40, 50, 60 dan 70 °C adalah seperti pada gambar 3. Berdasarkan gambar 3 diperoleh perbedaan laju korosi antara laju korosi dari model dengan laju korosi hasil percobaan yang relatif kecil sekitar 1,5 %, hal ini menunjukkan bahwa laju korosi baja karbon dalam lingkungan hydrogen sulfida dipengaruhi oleh tempertur lingkungan.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil percobaan dan pembahasan yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Laju korosi baja karbon pada lingkungan hidrogen sulfida dipengaruhi oleh pH dan tempertur.

2. Model persamaan laju korosi baja karbon dalam lingkungan hidrogen sulfida pada tekanan 1 atm dan rentang temperatur 30 - 70 °C diperoleh :

$$\text{Laju korosi (mpy)} = 3,69 \left[\text{H}^+ \right]^{1,7} \exp\left(6,06 \left(\frac{T - 373}{373} \right)\right)$$

Dimana konsentrasi ion H⁺ dalam ppm dan temperatur dalam kelvin.

3. Hasil verifikasi menunjukkan bahwa laju korosi dari model dengan hasil percobaan perbedaannya 1,5 %.
4. Laju korosi sampel baja ST-37 berada pada rentang 43,91 s/d 184,6 mpy pada lingkungan hidrogen sulfida.
5. Sampel baja ST-37 relatif kurang tahan korosi pada lingkungan hidrogen sulfida.

Ucapan Terimakasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Hibah Bersaing P₂M DIKTI, Lembaga Penelitian Universitas Pendidikan Indonesia, Fakultas Pendidikan Teknologi dan Kejuruan UPI, Jurusan Pendidikan Teknik Mesin FPTK UPI, Lab. Korosi JPTM FPTK UPI dan semua pihak yang telah membantu pada penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- B.R.D. Gerus, 1974, Detection and Mitigation of weight loss corrosion in Sour gas gathering system, Shell Canada Ltd.
- Basuki, E.A., dan Martojo, W., 2004, Ketahanan pipeline terhadap sulfide hydrogen (H₂S), Proceeding of Indonesian Pipeline Technology 2004, ITB.
- Denny A. Jones, 1992, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company, USA.
- G.Sorell dan B. Hoyt, 1956, Collection and Correlation of high temperature hydrogen sulfide corrosion data, NACE Technical Committee Report, Publication 56-7, New York, USA, : p.215t.
- G.I. Ogundele dan W.E. White, 1986, Some Observation on The Corrosion of Carbon steel in Sour gas environment : Effect of H₂S and H₂S/CO₂/CH₄/C₃H₈ mixtures, Journal Corrosion NACE, Vol.42, No.7.
- Mars. G. Fontana, 1986, Corrosion Engineering, Mc Graw Hill, NewYork.

- N.Sridhar, dkk, 2001. Effect of water and gas compositions on the internal corrosion of gas pipelines modeling and experiment studies”, Corrosion Journal, Vol. 57, No3.
- Perdomo, J.J., et al., 2002, Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide Corrosion on API 5L grad B and X52, Journal of Material Performance.
- V.Van, T V Toai, dan V Son (2006), Study on corrosive ability of oil gas in Bacho (White Tiger)-Vietnam to Carbon steel and protection of pipeline by inhibitors, Jurnal Korosi dan Material, Vol. VI. No.4.
- Wayan Gosio, dkk, 2001, Pengembangan Pipa Baja Alir Lasan Spiral API 5L X-60 untuk Sour Service, Proceeding Seminar Ilmiah, ITB.
- Yudi MS, 2004, Meningkatkan Mutu Operasional Pipeline yang Handal, Aman, dan Ekonomis, dengan menggunakan Metode RBI (Risk Based Inspection), Proceeding of Indonesian Pipeline Technology 2004, ITB.