

## Model Kinetika Untuk Studi Korosi Baja Karbon API 5LX65 dalam Lingkungan Hidrogen Sulfida Terlarut

Agus Solehudin\*) dan Ega Taqwali Berman

### Abstrak

*Model Kinetika Untuk Studi Korosi Baja Karbon API 5LX65 dalam Lingkungan Hidrogen Sulfida Terlarut. Pada penelitian ini telah dipelajari pengaruh konsentrasi hidrogen sulfida dan temperatur terhadap laju korosi baja karbon yang direndam selama 24 jam dalam larutan 3,5% natrium klorida dengan pH 4 menggunakan metode Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Variasi konsentrasi hidrogen sulfida sebesar 50, 150, 300, 500, dan 750 ppm dan temperatur sebesar 30, 50 dan 70 °C. Analisis data hasil percobaan menggunakan metode regresi linier. Nilai konstanta  $\beta$  dan Q yang diperoleh adalah 0,85 dan 39,085 KJ/mol secara berurutan. Jenis korosi sumuran teridentifikasi pada permukaan spesimen dengan uji Scanning Electron Microscope (SEM).*

*Kata kunci : model, konstanta, EIS, laju korosi, baja karbon*

### Pendahuluan

Aliran minyak bumi dan gas alam mentah, selain mengandung air juga dapat mengandung ion-ion sulfida, asam-asam organik, dan garam-garam klorida serta gas-gas terlarut seperti gas hidrogen sulfida dan karbon dioksida. Konsentrasi gas hidrogen sulfida terlarut dalam minyak dan gas bumi berada pada rentang 2,0 – 18,0 mg/l [1] (Van *et al.* 2006). Sedangkan, Wolfe dan Baron (1997) melaporkan bahwa untuk instalasi pipa minyak dan gas, kondisi fluida disebut *sour* jika mengandung 35.000 mg/l klorida, 1.200 mg/l H<sub>2</sub>S dan 1.000 mg/l CO<sub>2</sub> [2]. Serangan dari ion-ion (H<sup>+</sup>, S<sup>2-</sup> dan HS<sup>-</sup>) dari H<sub>2</sub>S yang terlarut yang menjadi masalah kerusakan pipa baja karbon tersebut [3] (Gunaltum, 1996). Korosi pada bagian dalam pipa baja karbon dipengaruhi oleh parameter konsentrasi H<sub>2</sub>S terlarut, laju alir, pH dan temperatur. Semua parameter tersebut dapat mempengaruhi model laju korosinya. Tetapi, pada tulisan ini hanya mempelajari pengaruh konsentrasi H<sub>2</sub>S dan temperatur saja yaitu menentukan konstanta  $\beta$  dan Q. Model laju korosi akibat H<sub>2</sub>S terlarut pada konsentrasi rendah dalam media larutan telah dipelajari oleh Cummings and Weath (1997) [4], N.Sridhar *et al.* (2001) [5], G.S.Das and Khana (2004) [6], Wei Sun and Nestic, (2007) [7]. Para peneliti tersebut hanya mempelajari masing-masing satu atau dua parameter saja, sedangkan penggabungan beberapa parameter terhadap model laju korosi belum dipelajari.

### Metode Penelitian

Material pipa yang diteliti adalah baja karbon API 5LX65. Spesimen untuk laju korosi sulfidasi mengacu pada ASTM G-102 [8]. 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 Scanning Electron Microscope (SEM).

### Pembahasan

Laju reaksi kimia merupakan fungsi konsentrasi reaktan atau produk reaksi. Dalam bentuk persamaan diferensial dirumuskan sebagai berikut (Levenspiel, 1972) [9]:

$$\frac{dC_i}{dt} = f(C_A, C_B, \dots, C_N) \quad (1)$$

Dimana  $t$  = waktu,  $C_i$  = konsentrasi spesi  $i$  pada saat  $t$ , dan  $\frac{dC_i}{dt}$  = perubahan konsentrasi spesi  $i$  terhadap waktu. Laju reaksi dapat dipelajari dengan mengukur laju penurunan konsentrasi reaktan atau laju peningkatan produk korosi. Persamaan (1) diatas dapat ditulis secara matematik sebagai berikut :

$$dC_i/dt = k (C_A^\alpha, C_B^\beta, C_C^\gamma, \dots) \quad (2)$$

dimana  $k$  adalah konstanta laju reaksi,  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  adalah konsentrasi spesi A, B, dan C, (reaktan atau produk reaksi) dalam sistem, sedangkan  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  adalah orde reaksi dari spesi yang bersangkutan dalam sistem tersebut.

Reaksi antara logam Fe dengan H<sub>2</sub>S terlarut dikategorikan sebagai reaksi heterogen antara fasa padat dan cair (Wei Sun dan Nestic, 2007)[7].

Interaksi antara padatan dan larutan mengalami tahapan-tahapan sebagai berikut : (1) perpindahan massa dari larutan ke permukaan elektroda; (2) perpindahan elektron pada permukaan elektroda; (3) reaksi kimia sebelum atau sesudah perpindahan elektron (Bard, 1980) [10]. Jadi mekanisme reaksi heterogen antara logam Fe dengan H<sub>2</sub>S terlarut dapat dikendalikan secara umum oleh laju difusi, laju reaksi kimia atau keduanya. Pengambilan tahap pengendali laju didasarkan pada tahap laju yang paling lambat. Reaksi tahap penentu laju yang diusulkan oleh Bolmer di atas adalah mengikuti persamaan reaksi (3).



Variabel yang mempengaruhi laju korosi akibat H<sub>2</sub>S terlarut pada reaksi (3) adalah konsentrasi H<sub>2</sub>S. Gas H<sub>2</sub>S yang terlarut dalam larutan suasana asam (pH = 4) akan terdisosiasi menjadi ion HS<sup>-</sup>, dan ion HS<sup>-</sup> tereduksi menjadi gas hidrogen dan ion sulfide. Sehingga persamaan laju secara umum dapat ditulis sebagai berikut :

$$\text{Laju } (r) = kAC_i^n, \quad (4)$$

dimana n adalah orde reaksi dan k, A adalah konstanta.

Menurut Levenspiel (1972) [9] bahwa laju merupakan perubahan konsentrasi spesi *i* yang sebanding dengan perubahan massa per satuan luas per waktu. Sehingga persamaan (4) dapat ditulis sebagai berikut:

$$\frac{d\left[\frac{m}{A}\right]_{Fe}}{dt} = k [H_2S]^\beta \quad (5)$$

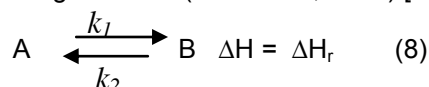
dimana  $\frac{d\left[\frac{m}{A}\right]_{Fe}}{dt}$  adalah perubahan berat Fe yang terlarut per satuan luas per waktu, k adalah konstanta laju korosi, dan [H<sub>2</sub>S] adalah konsentrasi H<sub>2</sub>S terlarut. Apabila persamaan (4), disubstitusikan pada persamaan (5), maka diperoleh :

$$0,00327 \frac{\alpha i}{n\rho} = k [H_2S]^\beta \quad (6)$$

Persamaan (6) dapat ditulis dalam bentuk umum hubungan antara rapat arus korosi dengan konsentrasi H<sub>2</sub>S terlarut sebagai berikut :

$$i = k \frac{n\rho}{0,00327 \alpha} [H_2S]^\beta \quad (7)$$

Jika ditinjau suatu reaksi dimana reaktan A menjadi produk reaksi B dengan perubahan entalpi sebesar ΔH<sub>r</sub> yang mengikuti persamaan reaksi sebagai berikut (Habashi F, 1969) [11] :



Pada saat reaksi (8) mencapai kesetimbangan, maka :

$$k_1[A] = k_2[B] \quad (9)$$

Sehingga apabila K adalah konstanta kesetimbangan, maka persamaan (9) dapat ditulis sebagai berikut :

$$K = K_{eq} = \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (10)$$

Diketahui persamaan Van't Hoff adalah :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (11)$$

Substitusi persamaan (10) kedalam persamaan (11), memberikan :

$$\frac{d \ln \left[ \frac{k_1}{k_2} \right]}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (12)$$

Apabila ditulis dalam bentuk pengurangan akan diperoleh persamaan :

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (13)$$

Terlihat bahwa selisih turunan-turunan persamaan (12) dan (13) dapat ditulis :

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{Q_1}{RT^2} \quad \text{dan} \quad \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{Q_2}{RT^2} \quad (14)$$

apabila ΔH<sub>r</sub> = Q<sub>1</sub> - Q<sub>2</sub>. Disebabkan Q bukan merupakan f(T), maka pengintegralan akan menghasilkan :

$$\int d(\ln k_1) = \frac{Q_1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad (15)$$

Sehingga didapat :

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{Q_1}{RT}} \quad (16)$$

Dengan cara yang sama, didapat juga :

$$k_2 = k_0 e^{-\frac{Q_2}{RT}} \quad (17)$$

Jadi secara umum konstanta laju ditulis sebagai berikut :

$$k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (18)$$

Persamaan (18) disubstitusikan kedalam persamaan (7) menjadi :

$$i_{H_2S} = k_0 \frac{n\rho}{0,00327 \alpha} [H_2S]^\beta \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (19)$$

dimana T adalah temperatur dan Q adalah energi aktivasi. Dalam bentuk persamaan logaritma, maka persamaan (19) menjadi :

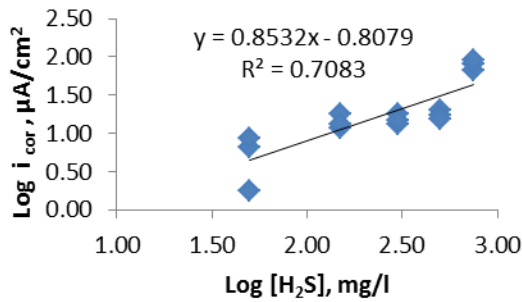
$$\log i_{H_2S} = k_3 + \beta \log [H_2S] - \frac{Q}{2,3RT} \quad (20)$$

dimana :  $k_3 = \log k_0 \frac{n\rho}{0,00327 \alpha}$  sedangkan β dan Q ditentukan secara percobaan.

Dengan cara mendiferensiasi persamaan (20) terhadap konsentrasi H<sub>2</sub>S pada temperatur konstan, maka dapat ditentukan nilai konstanta β melalui persamaan (21).

$$\left[ \frac{d \log i_{H_2S}}{d \log [H_2S]} \right]_u = \beta \quad (21)$$

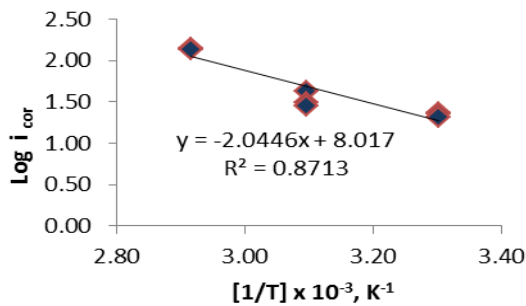
Nilai β yang diperoleh merupakan slope dari garis hubungan log *i*<sub>cor</sub> terhadap log [H<sub>2</sub>S] pada temperatur konstan (Gambar 2) sebesar 0,85.



Gambar 2. Kurva log  $i_{cor}$  terhadap log  $[H_2S]$  untuk menentukan harga  $\beta$

Penentuan nilai konstanta  $Q$ , dengan cara mendiferensiasi persamaan (20) terhadap temperatur pada konsentrasi  $H_2S$  konstan, berdasarkan persamaan (22).

$$\left[ \frac{d \log i_{H_2S}}{d \frac{1}{T}} \right] = - \frac{Q}{2,303 R} \quad (22)$$



Gambar 3. Kurva log  $i_{cor}$  terhadap  $[1/T]$  untuk menentukan harga  $Q$

Nilai konstanta  $Q$  dapat ditentukan dengan mengalurkan log  $i_{cor}$  terhadap log  $[1/T]$  pada nilai konsentrasi  $H_2S$  konstan dari persamaan (22), seperti terlihat pada Gambar 3. Nilai  $-\frac{Q}{2,303 R}$  yang diperoleh merupakan *slope* dari garis miring sebesar  $-2.004 K^{-1}$ . Dengan memasukkan harga

tetapan  $R$  sebesar  $8,314 J/mol.K$ , maka didapat nilai  $Q$  sebesar  $39,085 KJ/mol$ .

Untuk mengetahui morfologi produk korosi baja karbon setelah mengalami korosi dilakukan observasi permukaan dengan SEM. Hasil citra SEM pada Gambar 4a menunjukkan pada permukaan spesimen baja karbon selain terdapat sumuran (*pitting corrosion*) juga terbentuk lapisan produk korosi, besi sulfida ( $FeS$ ). Sedangkan pada spesimen yang belum mengalami korosi pada Gambar 4b, nampak permukaannya relatif rata dan belum ada lapisan produk korosi.

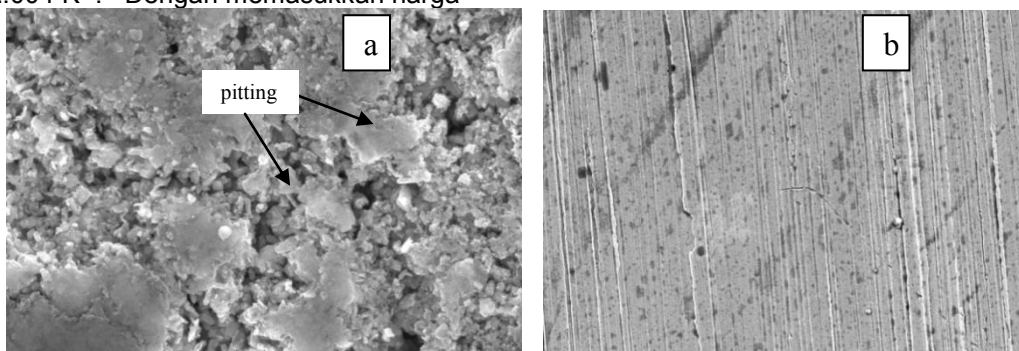
### Kesimpulan

Berdasarkan hasil percobaan dan analisis data maka nilai konstanta  $\beta$  dan  $Q$  yang diperoleh adalah  $0,85$  dan  $39,085 KJ/mol$  secara berurutan. Jenis korosi sumuran teridentifikasi pada permukaan spesimen dengan uji Scanning Electron Microscope (SEM).

Perlu dilakukan percobaan berlanjut untuk menentukan konstanta-konstanta lain seperti konstanta akibat pengaruh laju alir dan pH, sehingga akhirnya dapat diperoleh model laju korosi yang lebih lengkap.

### Ucapan Terimakasih

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada Simlitabmas - DIKTI yang telah menyokong Penelitian ini.



Gambar 4. Citra SEM baja karbon API 5LX65 (a) setelah 24 jam direndam dalam air +  $500 mg/l H_2S$  pada kondisi pH 4, temperatur  $80^\circ C$  dan kecepatan pengadukan 50 rpm (Pembesaran 5000x) (b) sebelum diuji korosi (Pembesaran 1000x)

## Daftar Pustaka

- [1] Van, Ng.V., Toai, T.V., and Son, Ng. V., (2006), Study on Corrosive Ability of Oil Gas in Bachho Vietnam to Carbon Steel and Protection of Pipeline by Inhibitors, *J.Korosi & Material*, Indocor, Indonesia, VI, No. 4, hal : 8–11.
- [2] Wolfe and Baron, (1997), Flexible pipe combats corrosion threat at sour brine injection site, *Journal of Oil and gas* , No.95, hal : 48 – 51.
- [3] Gunaltum, (1996), CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil and Gas Production System, One Day Seminar, Total Indonesia, ITB, Bandung : 4 – 6.
- [4] Cummings, A.L., and Weath, W.C., (1997), Corrosion and Corrosion Control Methods in Amine Systems Containings H<sub>2</sub>S, *Journal of Corrosion – NACE*, 341:1-15.
- [5] N.Sridhar, D.S., Anderko, A.M., Lenca, M.M., and Schutt, H.U., (2001), Effect of Water and Gas Compositions on The Internal Corrosion of gas Pipeline Modeling and Experimental Studies, *Corrosion-NACE*, 57, Nomor 3 : 221- 235.
- [6] G.S. Das dan A.S. Khana, (2004), Parametric Study of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Corrosion of Carbon Steel Used for Pipeline Application, International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering, Department of Metallurgical and Material Engineering, Indian Institute of technology Madras, December 20-22, 2004, Chennai, India : 1-9.
- [7] Wei Sun dan Srdjan Nesic, (2007), A Mechanistic Model of H<sub>2</sub>S Corrosion of Mild Steel, *Corrosion-NACE*, Paper No : 07655: 1-26
- [8] ASTM G-102 , (1991), Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates Information from Electrochemical Measurement, American Society for Testing and Material.
- [9] Levenspiel, O., (1972), *Chemical Reaction Engineering*, Second Edition, Jhon Willey & Sons, Inc., USA.
- [10] Bard, A.J., (1980), *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Canada, p.327.
- [11] Habashi F., (1969), Principles of Extractive Metallurgy, Vol.1., Science Publisher, Paris.: 113 – 115, 143., 545 - 553.

Agus Solehudin\*

Departemen Pendidikan Teknik Mesin  
FPTK – Universitas Pendidikan Indonesia  
asolehudin@upi.edu

Ega Taqwali Berman

Departemen Pendidikan Teknik Mesin  
FPTK – Universitas Pendidikan Indonesia

\*Corresponding author