

# Korosi H<sub>2</sub>S dan CO<sub>2</sub> pada Peralatan Statik di Industri Minyak dan Gas

Yunita Sari, Siska Titik Dwiwati

Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Negeri Jakarta

e-mail : siska.td@gmail.com

## ABSTRAK

Perhatian utama pada desain dan pemilihan material logam untuk peralatan statik seperti *pressure vessel* dan *heat exchanger* pada industri minyak dan gas adalah kerentanannya terhadap fluida yang mengandung hidrogen sulfida (H<sub>2</sub>S) dan karbon dioksida (CO<sub>2</sub>). Material yang menjadi objek pada penelitian ini adalah baja karbon rendah (*low carbon steel*) dan baja tahan karat (*stainless steel*) dari tipe yang paling sering digunakan di industri minyak dan gas, yaitu baja karbon rendah A-283 Grade C dan A-516 Grade 70, serta baja tahan karat austenitik 304 L dan 316 L. Korosi pada logam baja oleh H<sub>2</sub>S terdiri dari dua proses yang simultan dan terkait, yaitu proses elektrokimia dan absorpsi hidrogen ke dalam baja. Larutan CO<sub>2</sub> dalam air pada pH yang sama lebih korosif dari larutan asam kuat, sebab pH hanya merefleksikan konsentrasi ion hidrogen, sedangkan CO<sub>2</sub> akan memberikan kuantitas korosi yang lebih besar dari bagiannya yang terdisosiasi. Baja tahan karat austenitik memiliki ketahanan korosi yang lebih baik dibandingkan dengan baja karbon rendah. Selain itu sifat mekanik dari austenitic stainless steel seperti ketangguhannya terhadap retak dan keuletannya juga relatif tinggi sehingga kerentanannya terhadap failure lebih rendah.

**Kata Kunci :** Korosi, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>

## 1. PENDAHULUAN

### 1.1 Penggetasan dan Keretakan Baja

Perhatian utama pada desain dan pemilihan material logam untuk peralatan statik seperti *pressure vessel* dan *heat exchanger* pada industri minyak dan gas adalah kerentanannya terhadap fluida yang mengandung hidrogen sulfida (H<sub>2</sub>S) dan karbon dioksida (CO<sub>2</sub>). Kegagalan peralatan tersebut disebabkan karena terjadibya penggetasan oleh hydrogen (*hydrogen embrittlement*) yang pada industri perminyakan sering juga disebut *Sulfide Stress Cracking* (SSC). Faktor-faktor yang mempengaruhi terjadinya kegagalan akibat H<sub>2</sub>S yaitu

- Konsentrasi H<sub>2</sub>S yang lebih tinggi
- Adanya CO<sub>2</sub>
- pH yang rendah  
sebab laju korosi meningkat akibat banyaknya hidrogen yang diproduksi. Penggetasan yang parah dilaporkan terjadi pada pH dibawah 6.
- Penurunan temperatur (<95<sup>o</sup>C)

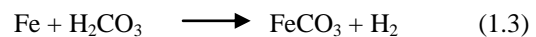
Reaksi korosi hidrogen sulfida pada baja adalah sebagai berikut :



*Hydrogen stress cracking* adalah mekanisme serangan *sour corrosion* yang paling banyak dipublikasikan. Patah getas spontan baja yang menjadi objek simultan antara media hidrogen sulfida dan tegangan dibawah titik luluh baja.

Pada industri praktis komisi teknik NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) merekomendasikan pembatasan kekerasan baja kurang dari 22 HRC (kekerasan Rockwell skala C).

Bentuk korosi kedua yang sering terjadi adalah korosi karbon dioksida (CO<sub>2</sub>). Tipe korosi ini ditandai dengan terbentuknya asam karbonat H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yang selanjutnya akan bereaksi dengan baja.



Korosi CO<sub>2</sub> dipengaruhi oleh temperatur, tekanan, konsentrasi, aliran fluida dan lain-lain.

Adanya asam karbonat akan menurunkan pH dan menghasilkan ion hidrogen sebagai penerima elektron. Hidrogen yang mempunyai satu proton pada intinya, berukuran sangat kecil dan dapat berdifusi ke dalam struktur kristal baja, sehingga menurunkan keuletan dari baja tersebut serta dapat menyebabkan terjadinya patah getas. Selain itu, ion-ion hidrogen tersebut dapat membentuk molekul menjadi gas hidrogen, yang dapat menimbulkan *internal voids* dan pelepuhan

permukaan baja. Atom hidrogen dapat bereaksi dengan matriks atau dengan elemen panduan membentuk hidrida  $MH_x$ , yang dapat menyebabkan penurunan keuletan logam.

Hidrogen sulfida ( $H_2S$ ) sangat agresif menyebabkan korosi, sebab selain menyediakan ion sulfur ( $S^{2-}$ ) juga menghasilkan ion hydrogen ( $H^+$ ). Serangan hidrogen lainnya adalah reaksi antara hidrogen dengan karbida dalam baja ( $Fe_3C$ ) membentuk metan yang mengakibatkan *decarburization*, *voids* dan *surface blister*.  $H_2S$  dapat mempercepat terdifusinya hidrogen ke dalam baja, sehingga anion  $S^{2-}$  akan menghambat reaksi rekombinasi



sehingga mengakibatkan aktivitas atom H.

Atom-atom hidrogen yang terbentuk dari reaksi korosi baja dalam elektrolit berdiameter sangat kecil sehingga dapat berpenetrasi ke dalam kisi kristal baja. Hal ini menyebabkan baja memiliki sifat mekanik yang rapuh. Selain itu molekul  $H_2$  yang terbentuk menyebabkan tekana internal yang tinggi.

Kegagalan akibat *sulfide stress corrosion cracking* biasanya terjadi secara mendadak yang pada umumnya dikaitkan dengan

- (1) Tingkat tegangan yang tinggi, baik tegangan internal maupun tegangan aplikasi
- (2) Sifat-sifat metalurgis dari material
- (3) Adanya hidrogen sulfida dan kelembaban

Hidrogen sulfida bertindak sebagai katalis yang mempromosikan absorpsi atom-atom hidrogen pada baja. Atom-atom hidrogen selanjutnya akan berpenetrasi ke dalam baja sepanjang batas butir serta lebih jauh dapat berkombinasi membentuk molekul  $H_2$ . Molekul  $H_2$  ini dapat menimbulkan tekanan dalam yang tinggi dan menyebabkan baja retak pada batas butir. Retak sering tumbuh sepanjang batas butir sebab secara elektrokimia pada batas butir tingkat energinya lebih tinggi. Terjadinya *internal blistering* dipahami melalui mekanisme

- Hidrogen yang merupakan hasil dari korosi masuk ke dalam baja
- Presepitasi hidrogen yang biasanya terjadi pada koloni inklusi  $MnS$
- *Blistering* tumbuh menjalar sepanjang daerah segregasi

## 1.2 Sour dan Sweet Corrosion

Masalah korosi yang terjadi pada industri minyak dan gas dapat diklasifikasikan sebagai berikut :

### a. Sweet Corrosion

Karbon dioksida dapat mengakibatkan terjadinya korosi yang menyebabkan terbentuknya *deep pitting*. Tanpa adanya air,  $CO_2$  tidak korosif. Akan tetapi jika ada air, maka  $CO_2$  akan larut dan membentuk asam karbonat. Asam karbonat akan menyebabkan menurunnya pH dan bersifat sangat korosif pada baja.

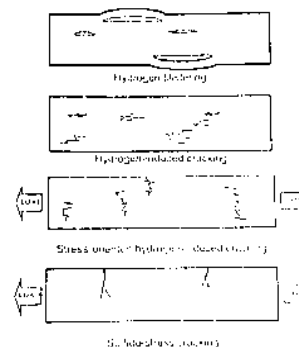
### b. Sour Corrosion

Disebabkan oleh adanya  $H_2S$  dan air. Tanpa adanya air  $H_2S$  tidak korosif. Tetapi jika ada air, maka  $H_2S$  akan terionisasi dan menjadi bersifat korosif.  $FeS$  sebagai produk korosi antara baja dan  $H_2S$  akan cenderung menyebabkan serangan korosi lokal dan dapat menghasilkan sumur dalam. Selain itu, reaksi antara  $H_2S$  dengan baja akan menghasilkan atom-atom H yang akan berdifusi masuk ke dalam baja menyebabkan sulfida SCC, jika logam berada pada kondisi tegangan tarik dan memiliki struktur mikro yang rentan terhadap penggetasan hidrogen. Kegagalan lainnya adalah *blistering* yang diakibatkan oleh rekombinasi atom-atom H menjadi molekul-molekul  $H_2$  di dalam baja.

Retak pada baja yang disebabkan oleh hidrogen akibat korosi di industri minyak dan gas, dimulai dengan terionisasinya gas hidrogen sulfida dengan adanya air



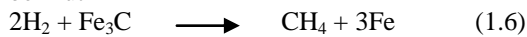
Jika pH sistem cukup tinggi, maka hanya ion  $S^{2-}$  yang ada dan ion tersebut tidak berpengaruh buruk. Tetapi kehadiran ion tersebut akan berbahaya bila ada  $CO_2$  yang dapat menyebabkan turunnya pH sistem dan  $S^{2-}$  berubah menjadi ion  $HS^-$ .



Gambar 1.1 Tipe kerusakan akibat hidrogen pada baja karbon dan baja paduan rendah

Pada proses produksi di industri migas, penggunaan metode injeksi CO<sub>2</sub> menimbulkan masalah korosi sebab reaksinya dengan air akan menghasilkan asam karbonat yang bersifat korosif. Adanya H<sub>2</sub>S pada lingkungan CO<sub>2</sub> dapat meningkatkan aktivitas keasaman, sehingga mempercepat laju korosi. Istilah sulfida adalah termasuk tiga spesies yang larut dalam air yaitu H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> dan S<sup>2-</sup> yang secara kimia reaktif. Jika pH antara 3 dan 4 atau lebih besar dari 9 maka produk reaksi antara baja dengan H<sub>2</sub>S adalah pyrite (FeS<sub>2</sub>) dan troilite (FeS), sedangkan jika pH antara 6,5 dan 8,5 maka produksinya adalah kansite (Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>).

Pada penelitian ini dilakukan pengujian ketahanan logam terhadap kegagalan retak akibat kombinasi dari tegangan tarik pada lingkungan fluida yang mengandung H<sub>2</sub>S. Fenomena ini umumnya disebut *Sulfide Stress Cracking* (SSC) bila terjadi pada temperature kamar dan *Stress Corrosion Cracking* (SCC) bila terjadi pada temperatur yang lebih tinggi. Selain itu kegagalan lain seperti *hydrogen blistering*, *hydrogen induce cracking* (HIC), *chloride stress corrosion cracking*, *pitting corrosion* dan korosi pengurangan berat harus juga dipertimbangkan. Kegagalan pada temperatur ruang SCC, umumnya disebabkan dari penggetasan hidrogen. Hidrogen dapat membentuk gas metana dengan reaksi sebahai berikut



yang bersifat tidak larut dalam kisi kristal baja, sehingga tekanan gas internal meningkat yang selanjutnya dapat mengakibatkan *voids*, *blisters* atau *cracks*.

Kerugian finansial yang cukup besar banyak terjadi di industri ini, sehingga perlu dilakukan penelitian baik dengan cara simulasi maupun secara eksperimental yaitu dengan menggunakan model dan software maupun dengan pengujian kimia di laboratorium.

Dengan melakukan studi terhadap proses korosi baja karbon rendah dan baja tahan karat pada peralatan statik di industri minyak dan gas akan diperoleh sistem penanggulangan korosi yang lebih efektif, sehingga akan meminimalkan kemungkinan terjadinya kerugian akibat meningkatnya biaya yang dibutuhkan untuk perawatan, perbaikan dan penggantian komponen peralatan tersebut.

## 2. PROSEDUR PENELITIAN

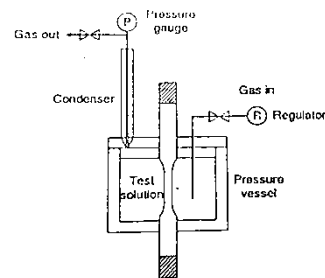
Penelitian ini diawali dengan pengumpulan data material dan lingkungan seperti komposisi kimia, tekanan parsial,

temperatur dan pH. Kemudian dilakukan evaluasi terhadap laju korosi dengan menggunakan data-data tersebut sebagai masukan bagi program *software* korosi. Paralel dengan itu dilakukan pengukuran laju korosi di laboratorium dengan metode elektrokimia dan perhitungan kehilangan berat (*mass loss test*).

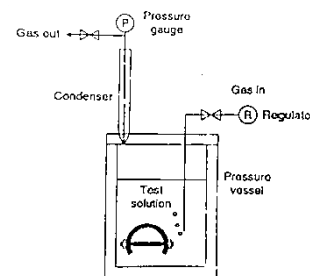
Pada penelitian ini digunakan material baja karbon rendah (*low carbon steel*) dan baja tahan karat (*stainless steel*) yaitu baja karbon rendah A-283 Grade C dan A-516 Grade 70, serta baja tahan karat austenitik 304 L dan 316 L. Lingkungan korosinya adalah yang mengandung H<sub>2</sub>S dan CO<sub>2</sub>.

Kondisi pengujian adalah

|                        |                         |     |
|------------------------|-------------------------|-----|
| Volume                 | : 4000 mL               |     |
| Aliran gas             | : 50 mL / menit         |     |
| Larutan                | :                       | 20% |
| aminoethylethanolamine |                         |     |
| Waktu                  | : 21 jam                |     |
| Luas specimen          | : 0,423 dm <sup>2</sup> |     |
| Temperatur             | : 240 F                 |     |
| Tekanan                | : 10 psig               |     |



Gambar 2.1 Skema alat uji standar NACE metode A



Gambar 2.2 Skema alat uji sesuai standar NACE metode B, C dan D

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### A. Deskripsi Hasil Pengujian

Tabel 2.1 Pengaruh komposisi gas terhadap laju korosi

| Komposisi gas (%) |                  | Laju Korosi (ipy) |        |             |
|-------------------|------------------|-------------------|--------|-------------|
| CO <sub>2</sub>   | H <sub>2</sub> S | SS 304            | SS 316 | Baja Karbon |
| 100               | 0                | 0,001             | 0,007  | 0,080       |
| 85                | 25               | 0                 | 0      | 0,021       |
| 65                | 35               | 0                 | 0      | 0,010       |
| 50                | 50               | 0,005             | 0,002  | 0           |
| 35                | 65               | 0                 | 0      | 0,027       |
| 0                 | 100              | 0                 | 0      | 0           |

Kerusakan logam baja akibat korosi H<sub>2</sub>S terutama disebabkan oleh hidrogen, sehingga disebut *hydrogen damage*. Biasanya kerusakan tersebut merupakan aksi kombinasi hidrogen dan tegangan pada logam, baik tegangan sisa (*residual stress*) maupun tegangan aplikasi (*applied stress*). Penggetasan baja oleh hidrogen dikontrol oleh tekanan parsial hidrogen dan pH lingkungan. Elemen seperti Sulfur(S), phosphor (P) dan juga senyawanya menghambat reaksi rekombinasi hidrogen dalam larutan, sehingga meningkatkan banyaknya atom hidrogen yang terdifusi masuk ke dalam baja. Atom-atom hidrogen juga dapat bereaksi dengan elemen pada baja membentuk gas, misalnya bereaksi dengan karbon membentuk methane (CH<sub>4</sub>), bisa juga bereaksi dengan matrik atau elemen paduan membentuk hidrida (MH<sub>2</sub>). Selain itu atom-atom hidrogen juga bias bereaksi membentuk molekul hidrogen.

Laju korosi dapat dihitung dengan menggunakan *Corrosion Engineering Software* berdasarkan *DeeWaard & Milliams Equation* dan *Shell Model*. Sedangkan hubungan empiris antara tekanan dan laju korosi adalah

$$\log v = 5,8 - \frac{1710}{T} + 0,67 \log f \quad (2.1)$$

dengan :

- v : prediksi laju korosi (mm/tahun)
- T : temperatur (K)
- f : *fugacity* = a x P (perkalian antara koefisien *fugacity* dengan tekanan)

Selain itu laju korosi dapat diketahui dengan metode *weight loss*. Laju korosi dalam mm per tahun

$$v = \frac{87,6 W}{ATD} \quad (2.2)$$

dengan :

- w : kehilangan berat (mg)

A : luas area yang terekspos (cm<sup>2</sup>)

T : waktu ekspos (jam)

D: berat jenis (g/cm<sup>3</sup>)

Logam yang memiliki struktur kristal fcc (*face-centered cubic*) seperti austenitic stainless steel, secara umum memiliki ketahanan yang lebih baik terhadap efek penggetasan oleh hidrogen, dibandingkan dengan logam yang berstruktur kristal bcc (*body centre cubic*) seperti carbon steel karena mempunyai solubilitas hidrogen serta kapabilitas slip yang berbeda. Selain itu baja tahan karat juga memiliki lapisan pasif yang bersifat protektif (*passive/protective film*) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang terbentuk secara alami pada permukaannya. Bila baja berada pada lingkungan yang mengandung H<sub>2</sub>S dan H<sub>2</sub>O, maka H<sub>2</sub>S akan terurai menjadi ion positif H<sup>+</sup> dan ion negatif S<sup>-2</sup>. Karena H<sup>+</sup> sangat kecil dibandingkan dengan molekul hidrogen, mereka dengan mudah berdifusi masuk ke dalam baja pada temperatur ambient. HS<sup>-</sup> bereaksi dengan permukaan baja membentuk lapisan besi sulfida yang porous. Ion sulfida yang lain, yaitu S<sup>-2</sup> ikut berperan dalam perusakan baja dengan mengganggu reaksi pembentukan gas hidrogen, sehingga mendukung masuknya ion/atom hidrogen ke dalam baja. Besi sulfida juga bertindak sebagai katalis dalam proses absorpsi ion-ion H<sup>+</sup> ke dalam baja.

CO<sub>2</sub> dapat memberikan kuantitas korosi yang besar karena bagian yang terdisosiasi. CO<sub>2</sub> akan membentuk asam karbonat (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) yang selanjutnya dapat terionisasi menjadi ion bikarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) dan hidrogen (H<sup>+</sup>). Pada pH rendah yang ditimbulkannya, bikarbonat maupun asam karbonat akan bereaksi baja dan menyebabkan korosi merata (*uniform corrosion*) maupun korosi lokal (*localized corrosion*).

Oleh karena itu pemilihan baja sebagai material tahan korosi H<sub>2</sub>S dan CO<sub>2</sub> memiliki konsep sebagai berikut :

1. Mengendalikan masuknya hidrogen ke dalam baja dengan penambahan elemen paduan seperti Cu, W, dan Cr
2. Mencegah terbentuknya tempat inisiasi terjadinya *internal blistering* dengan cara menurunkan kandungan sulfur menjadi kurang dari 0,003%
3. Mengontrol inklusi seperti oksida dan sulfida dengan logam tanah jarang atau Ca
4. Menurunkan adanya segregasi elemen tertentu seperti Mn dan P yang biasanya merupakan tempat terjadinya propagasi retak. Kandungan maksimum Mn dan P

- dalam baja masing-masing harus 1,200% dan 0,015%
5. Menghomogenkan struktur mikro baja agar ketangguhan terhadap retak (*fracture toughness*) meningkat
  6. Menggunakan *deoxidized steel* yang proses pembuatannya menggunakan silikon dan aluminium
  7. Membatasi nilai kekerasan baja tidak lebih dari 22 HRC atau 237 BHN atau 248 bVHN sehingga tidak bersifat getas
  8. Menghindari kerentanan baja terhadap keretakan yang mungkin timbul selama aplikasi akibat proses produksi yang dialami sebelumnya seperti pengelasan, pembentukan dengan cara membatasi nilai *Carbon Equivalent* maksimum 0,43 % sejauh masih konsisten dengan sesain kekuatan mekanik, serta memperhatikan Pcm (*parameter of crack measurement*).
  9. Melakukan perlakuan khusus terhadap baja, misalnya PWHT (*Post-weld heat treatment*), *stress relief annealing*, dan *tempering*.
  10. Memperhalus ukuran butir logam (*grain refining*)

- Containing Environments in Oil and Gas Production, (2002)
- [4] ASM International, Handbook of Corrosion Data, (1995)
  - [5] NACE Standard TM0177, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H<sub>2</sub>S Environment, (1996)
  - [6] NACE Standard TM0284, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking, (1996)
  - [7] NACE Standard MR0175, Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment, (1990)

#### 4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

- Baja tahan karat austenitic secara umum memiliki ketahanan korosi yang lebih baik dibandingkan dengan baja karbon rendah karena memiliki struktur kristal fcc dan mengandung Ni sebagai penstabil fasa.
- Baja tahan karat juga memiliki lapisan pelindung pasif Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang terbentuk secara alami dipermukaannya
- Austenitik stainless-steel memiliki sifat mekanik seperti ketangguhan retak dan keuletan yang lebih baik dari baja karbon.

#### REFERENSI

- [1] NACE, H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil and gas Production, (1994).
- [2] NACE, CO<sub>2</sub> Corrosion Oil and Gas Production, (1984).
- [3] European Federation of Corrosion, Guidelines on Materials Requirement for Carbon and Low Alloy Steels for H<sub>2</sub>S