

Korosi CO₂ pada Sumur Minyak dan Gas serta Cara Pencegahannya

Oleh :

DR. Ir. Noegroho Hadi Hs.

SARI

Korosi oleh CO₂ pada sumur minyak dan gas bumi perlu untuk dipelajari. Mempelajari masalah korosi CO₂ pada sumur minyak yang baru akan mendapat hasil dan data yang lebih teliti dan benar.

Penggunaan logam baja karbon (carbon steel) yang dikombinasikan dengan penggunaan senyawa pencegah korosi mendapatkan hasil yang lebih baik. Senyawa pencegah korosi harus memiliki sifat yang sesuai untuk lingkungan migas, yaitu menahan keaktifan CO₂ dalam air, senyawa korosif lainnya dan tidak merusak logam. Data hasil penelitian menunjukkan bahwa korosi yang terjadi dalam sumur adalah Flow Induced Localized Corrosion (FILC). Studi pencegahan korosi di laboratorium menggunakan senyawa inhibitor pada suhu di atas 225° F.

ABSTRACT

CO₂ corrosion in oil & gas production wells have to be investigated. Studies on newly drilled oil & gas wells will provide accurate data. Carbon steel combined with a chemical corrosion inhibitor is under many circumstances, the most economical solution. However, inhibitors have to be qualified under relevant conditions. The data shows that the type of corrosion in oil & gas wells is Flow Induced Localized Corrosion (FILC). Corrosion inhibitors used in the laboratory were those above 225° F.

I. PENDAHULUAN

Kerusakan akibat korosi CO₂ basah pada tekanan tinggi tidak dapat diabaikan, terutama pada sumur minyak dan gas bumi. Mempelajari masalah korosi CO₂ basah pada sumur minyak dan gas bumi yang baru akan mendapatkan data lebih teliti. Oleh karena itu perusahaan minyak yang menemukan sumur minyak baru, perlu memeriksa jenis minyak dan senyawa ikutannya. Setelah itu mempelajari jenis pipa yang dapat tahan terhadap aliran minyak beserta senyawa ikutannya. Penggunaan data lama selalu diikuti oleh suatu keraguan yang kuat sebab biasanya akan didapat hasil yang berbeda. Selain itu juga tidak dapat diuji ulang. Di dalam cadangan minyak pada umumnya

banyak kandungan senyawa CO₂ dan air. Senyawa CO₂ basah pada tekanan tinggi sangat berpengaruh terhadap proses korosi. Pada pH larutan yang sama, bersifat lebih korosif dibanding asam klorida (HCl).

Senyawa korosif yang ada dalam cadangan minyak, seperti CO₂, SO_x, HCl, H₂S, air dan sebagainya, bila berkontak dengan logam pipa atau peralatan lain, dapat menyebabkan korosi. Laju korosi pada tiap sumur biasanya berbeda-beda untuk tiap lokasi dan waktu.

Usaha pencegahan korosi dilakukan melalui beberapa cara, antara lain dapat dilakukan dengan pemberian pelapis cat, pemberian senyawa inhibitor korosi dan sebagainya. Sebelum melakukan pencegahan atau memilih suatu cara

pencegahan, perlu melakukan penelitian faktor-faktor penyebab korosi, proses terjadinya, bentuk-bentuk korosi serta keadaan lingkungannya.

Parameter yang biasa dipelajari saat mempelajari korosi, di antaranya :

- Kelembaban atau kebasahan lingkungan dapat memberikan interaksi kinetis maupun reaksi elektrokimia pada permukaan logam.
- Perubahan suhu yang besar akan menimbulkan kerusakan sifat mekanik logam dan menimbulkan fenomena korosi.
- Bila lingkungan memungkinkan untuk terjadinya reaksi kimiawi, maka senyawa kimia yang korosif dapat bereaksi dan menimbulkan korosi.

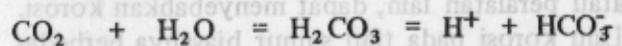
Selain pengaruh kimiawi, juga agensia biotik seperti bakteri dapat ikut aktif mempercepat laju korosi.

Pencegahan dengan pemberian senyawa inhibitor dimaksudkan untuk mencegah keaktifan senyawa kimia yang bersifat korosif maupun agensia biotik. Senyawa inhibitor yang digunakan pada penelitian ini diambil dari suatu produk yang dimaksudkan untuk mencegah korosi jenis Flow Induced Localized Corrosion (FILC). Penelitian penggunaan senyawa inhibitor jenis ini terutama dimaksudkan untuk melihat kemampuan penghambatan korosi oleh senyawa CO₂.

II. KOROSI CO₂

Reaksi korosi oleh CO₂ pada logam adalah sederhana, namun masih ada hal-hal yang perlu ditinjau untuk dapat melihat kinetika korosi yang terjadi.

CO₂ menimbulkan korosi bila ada air dan membentuk asam lemah.



Kelarutan CO₂ dalam air pada tekanan partial CO₂ 1 atm (14.7 psi) dan suhu 25°C adalah sebesar 3,5 x 10⁻² mol/liter, tapi hanya sejumlah kecil terikat air. Melihat reaksi hidrolisa/disosiasi tersebut maka akan dapat dua konstante (tetapan) keseimbangan, yaitu

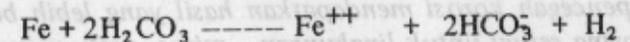
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \quad \text{dan} \quad K_1^* = \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$

bahwa pK₁ = 6,38 dan pK₁* = 3,76 (J. Chem. Education, 1960).

Reaksi hidrolisa dan disosiasi yang terjadi pada reaksi ini berjalan sangat cepat, terutama pada kenaikan suhu. Raksi korosi yang terjadi semata-mata tidak ditentukan oleh pH larutan, tetapi oleh konsentrasi CO₂ dalam larutan. Hal ini yang menyebabkan CO₂ terlihat lebih bersifat korosif bila dibandingkan dengan HCl pada pH yang sama.

Larutan keseimbangan CO₂ pada tekanan 1 atmosfer mempunyai pH sekitar 3, dan pengaruhnya terhadap reaksi korosifitas sama dengan larutan HCl pada pH 1,5.

Reaksi korosi pada logam mengikuti persamaan reaksi sebagai berikut :



Pembentukan endapan pada larutan dapat menaikkan pH larutan seperti terlihat pada persamaan sebagai berikut :

$$\text{pH} = \log (\text{HCO}_3^-) - \log (\text{pCO}_2) - \log K_1$$

Kelarutan FeCO₃ pada reaksi korosi akan turun dengan kenaikan suhu. Semua endapan serta senyawa-senyawa tidak larut adalah faktor yang dapat berpengaruh terhadap jalannya korosi oleh CO₂. Pembentukan FeCO₃ di permukaan logam dapat menimbulkan lapisan pasivasi. Pengaruh oksidasi terhadap sifat pasivasi lapisan FeCO₃ berlawanan dengan sifat pasivasi dari baja tahan karat.

A. Analisis dan mekanisme korosi.

Schmitt (1984) telah mempelajari mekanisme korosi CO₂ pada logam dan pengaruh endapan ion karbonat terhadap sifat pasivasinya. De Waard dan Milliams (1975) dalam penelitiannya, melaporkan pengaruh pasivasi pada suhu rendah dan pada suhu di atas 60°C. Percobaan dilakukan pada logam terbuka (tanpa pelapis) dimaksudkan untuk melihat mekanisme korosi di permukaan. Sedangkan percobaan pada logam yang telah terlapis oleh karat dimaksudkan untuk melihat korosi antara dua fase. Garis besar mekanisme korosi digambarkan seperti terlihat pada Gambar 1.

Gambar 1. Mekanisme korosi CO₂

Korosi permukaan		Korosi pada permukaan yang tertutup karat	
Kecepatan korosi	Parameter	Langkah penentuan kecepatan korosi	Parameter
<ul style="list-style-type: none"> - Evolusi H₂ Hydrolysa CO₂ $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$ - Difusi CO₂ pada permukaan logam 	<ul style="list-style-type: none"> - $T < 30^\circ C$ - $pCO_2 \uparrow, T \uparrow, (pH) \downarrow$ - $T > 30^\circ C$ - $pCO_2 \uparrow, T \uparrow, (pH)$ sifat logam 	<ul style="list-style-type: none"> - Transfer masa lewat permukaan. (FeCO₃ dan/atau Fe₃O₄) - Setimbang. Disosiasi partikel padat ke permukaan - Tidak setimbang pembentukan partikel padat di permukaan. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ketebalan karat - Kecepatan korosi - Kelarutan karat - Permeabel dari karat - Kecepatan pembentukan lapisan - sifat logam
Dapat terjadi bila lapisan di permukaan sangat tipis dan tidak bersifat penahan.		Bila lapisan tebal dan bersifat penahan.	

B. Mekanisme korosi pada permukaan

Kecepatan korosi pada permukaan baja lunak dalam air destilat, yang mengandung CO₂ dengan tekanan partial 1 atm dan suhu 55°C berkisar antara 200 - 250 mpy (5 - 6,2 mm/y). Langkah-langkah korosi pada lempeng baja lunak dalam lingkungan seperti ini, dimulai dari perubahan warna pada permukaan lempeng menjadi hitam dalam waktu 5 menit dan korosinya terlihat jelas setelah 24 jam. Menurut Jasinski (1987), warna hitam pada permukaan lempeng baja lunak adalah senyawa Fe₃C. Morphologi dari Fe₃C adalah porous, bentuknya seperti bunga karang dan bentuk kristalnya tergantung dari jenis baja dan konsentrasi senyawa C. Lapisan karbonat tersebut dapat bersifat melindungi permukaan logam dan mengurangi kecepatan korosi permukaan.

Teori kinetika korosi CO₂ pada permukaan logam mengatakan bahwa pada temperatur rendah (< 30°C) dapat terjadi hidrolisa CO₂ membentuk H₂CO₃, dan pada temperatur lebih tinggi yaitu > 40°C akan terjadi difusi CO₂ pada karat. Energi aktivasi untuk hidrolisa lebih besar dari pada energi aktivasi difusi CO₂. Hal ini berakibat bahwa dalam lingkungan yang dingin (> 30°C) laju korosi akan naik dengan kenaikan temperatur dan tekanan sesuai de-

ngan kinetika hidrolisa. Pada temperatur di 30°C, kecepatan korosi CO₂ sangat tergantung pada tekanan partial CO₂, temperatur dan aliran. Pengaruh pH larutan tidak begitu terlihat pada temperatur rendah (> 30°C). Kecepatan korosi tidak dipengaruhi oleh pH (pada interval pH 4 - 6), namun pada temperatur tinggi (< 55°C) mulai terlihat pengaruhnya, biarpun belum jelas korelasinya.

Logam sering berpengaruh terhadap kecepatan korosi CO₂, sebagai contoh logam paduan (*alloy*) terutama yang mengandung tembaga dapat mempercepat korosi CO₂ yaitu melalui reaksi hidrolisa CO₂.

Adanya garam dalam media belum banyak dipelajari, namun garam klor pada kandungan 100 - 30.00 ppm pengaruhnya kecil dan baru terlihat pengaruhnya pada temperatur tinggi sekitar 90°C. Menurut Eriksrud (1984), air sumur yang biasanya mengandung kalsium dan beberapa logam alkali, tidak berpengaruh terhadap korosi Cl₂ di permukaan logam, tetapi sangat berpengaruh pada korosi CO₂ di antara karat dan permukaan logam.

C. Mekanisme antar fase

Pengertian antar fase adalah daerah di antara karat dan permukaan logam. Hal ini dapat ter-

jadi bila karat membentuk lapisan di permukaan logam. Ahli kinetika mengatakan bahwa dengan adanya lapisan karat maka reaksi kinetika sangat berubah tajam. Bila lapisan karat adalah FeCO_3 atau Fe_3O_4 , formula kecepatan korosi dapat ditentukan sebagai berikut :

$$\text{Kecepatan korosi (C.R)} = K \cdot 1/\delta$$

Dengan ketentuan :

K : skala permeabel lapisan karat

δ : ketebalan karat

C.R: kecepatan korosi

Ketebalan karat (δ) adalah fungsi dari waktu, kecuali dalam keadaan seimbang. Sedang (K) akan berubah terpengaruh oleh faktor luar. Ketergantungan waktu dapat diformulasikan sebagai berikut :

$$\frac{d(\delta)}{dt} = K_1 (C.R)_t - K_2 (D.R)_t$$

bahwa : D.R. : kecepatan pemindahan endapan karat.

- keadaan seimbang dimaksudkan adalah keadaan di mana C.R. seimbang dengan D.R.

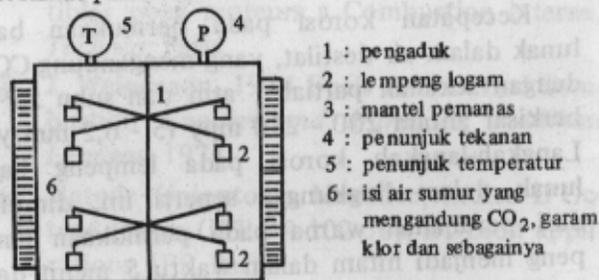
Kecepatan pemindahan endapan karat merupakan parameter utama untuk mempelajari keadaan seimbang. Sedangkan ketebalan endapan karat berpengaruh terhadap sifat permeabel dan biasanya menyesuaikan akibat adanya reaksi difusi, sehingga keseimbangan dapat tercapai. Kecepatan pemindahan endapan karat FeCO_3 tidak mudah diperkirakan. Kadang terlihat pembentukan endapan FeCO_3 lebih cepat terjadi dan kelarutannya lambat, tetapi kecepatan pemindahan endapan karat menjadi kebalikan dari konsentrasi karbonat. Oleh karena itu sering disimpulkan bahwa kecepatan pemindahan endapan karat tergantung dari aliran selama FeCO_3 belum jenuh.

Selain itu D.R. juga tergantung pada kelarutan endapan, dan ini akan turun dengan kenaikan temperatur dan pH. Kadang-kadang terlihat juga adanya pengaruh garam, hal ini dapat terjadi selama FeCO_3 mudah larut pada konsentrasi klorida yang tinggi. Permeabel karat sendiri bukan parameter untuk menentukan kecepatan korosi. Bila bentuk korosi yang terjadi korosi lokal, faktor permeabel perlu diperhitungkan.

III. MEMPELAJARI MASALAH KOROSI PADA SISTEM DINAMIS

Mempelajari kecepatan korosi dalam sumur minyak dan gas bumi di lapangan sukar untuk dilaksanakan, sebab khawatir akan mengganggu jalannya operasi. Usaha untuk mempelajari kecepatan korosi dan masalah korosi lainnya perlu dilakukan di laboratorium dengan membuat suatu model yang memiliki kondisi seperti pada sumur minyak dan gas bumi. Kelemahan percobaan di laboratorium adalah kondisi dan parameter dalam keadaan konstan, sedangkan di lapangan keadaan dapat berubah sewaktu-waktu.

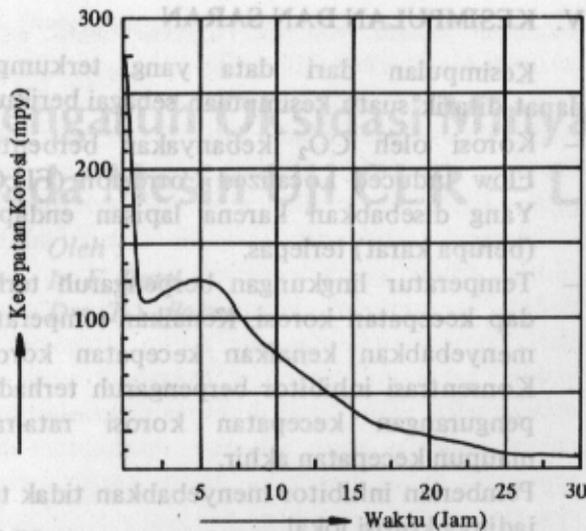
Percobaan dilakukan dengan menggunakan autoclave yang dapat dilengkapi mantel pemanas, pengatur tekanan dan pengaduk. Untuk mempelajari pengaruh aliran minyak dan gas digunakan pengaduk. Di sini yang bergerak adalah lempeng logam dengan cara mengikat lempeng logam tersebut pada tangkai pengaduk. Gambar autoclave untuk penelitian ini seperti terlihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Autoclave

Aliran dari minyak dan gas dalam sumur disimulasikan dengan putaran dari lempeng logam contoh. Putaran lempeng logam contoh sebesar 800 rpm atau sekitar 10 - 11 ft/detik (R. Hausler, 1988).

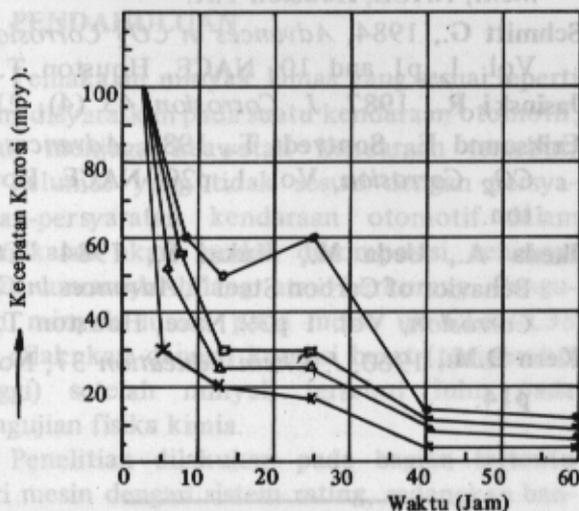
Cairan yang digunakan adalah air sumur dengan pH 4,9 dan mengandung 100 ppm HCO_3^- . Kondisi autoclave adalah temperatur 155°C dan kecepatan putaran pengaduk 800 rpm. Pengamatan pada lempeng logam meliputi bentuk korosi, kecepatan korosi dan analisa permukaan lempeng contoh. Percobaan dilakukan selama 24 jam. Setelah percobaan pH cairan naik menjadi 5,8 dan cairan mengandung ion besi sebesar 100 ppm. Kinetika korosi CO_2 hasil percobaan dapat dipelajari pada Gambar 3.



Gambar 3. Kecepatan korosi CO₂ dalam cairan yang mengandung Cl⁻ 100 ppm, HCO₃⁻ 100 ppm pada temperatur 155°C, tekanan 1 atm, dan putaran 800 rpm.

Adanya lapisan karat berpengaruh terhadap sifat pasivasi dari permukaan logam. Bila temperatur lingkungan naik, maka kecepatan korosi juga naik. Hasil percobaan kecepatan korosi pada beberapa temperatur dapat dilihat pada gambar 4. Percobaan dimulai pada temperatur 30°C sampai 60°C. Kenaikan temperatur menyebabkan kenaikan kecepatan korosi CO₂.

Pada pengamatan sampai 100 jam, penurunan kecepatan korosi tidak terlihat secara nyata. Dari data yang terkumpul terlihat bahwa pada keadaan seimbang, korosi CO₂ agar berbahaya terutama pada temperatur tinggi.



Gambar 4. Kurva korosi CO₂ pada beberapa temperatur. Putaran 800 rpm, cairan mengandung 100 ppm Cl⁻ dan 100 ppm CHO₃⁻.

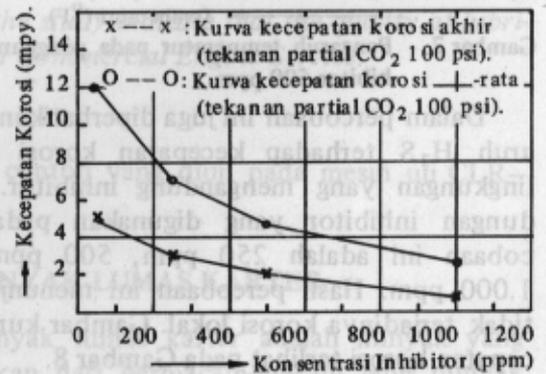
IV. INHIBITOR UNTUK KOROSI CO₂

Bila keadaan di sumur terjadi keseimbangan reaksi korosi yang tidak berubah, misal karena pengaruh air sumur, maka keadaan ini perlu untuk diubah dengan menambahkan senyawa inhibitor.

Senyawa inhibitor yang digunakan harus dapat berfungsi menghambat terjadinya korosi, yang meliputi :

- Inhibitor harus dapat menahan terjadinya korosi pada permukaan logam tanpa pelapis. Jenis inhibitor ini harus dapat menetralkan keaktifan lingkungan penyebab korosi dan juga tidak bereaksi dengan logam.
- Inhibitor harus dapat menahan korosi pada permukaan logam yang terlapis oleh endapan karbonat.
- Inhibitor harus dapat menaikkan daya tahan logam terhadap lingkungannya.

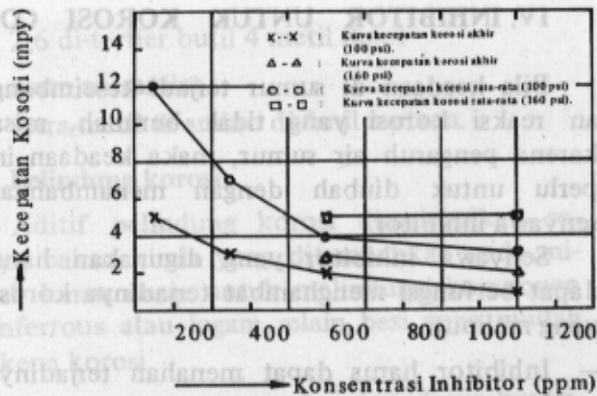
Konsentrasi inhibitor berpengaruh terhadap kecepatan korosi rata-rata maupun akhir. Hasil percobaan menyimpulkan bahwa mulai konsentrasi 250 ppm ke atas kecepatan korosi rata-rata dan kecepatan korosi akhir turun mencapai 4 mpy. Korosi yang terjadi bukan korosi lokal. Kurva hasil percobaan tersebut terlihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Kurva kecepatan korosi logam dalam lingkungan yang diberi inhibitor pada tekanan partial CO₂ 100 psi.

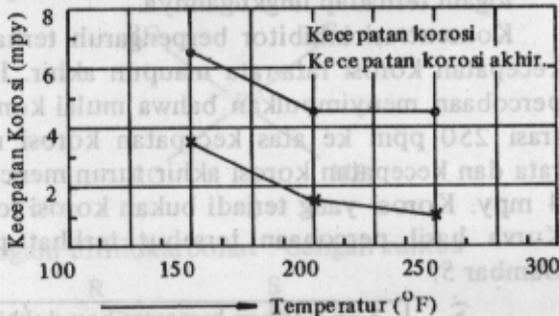
Tekanan partial CO₂ berpengaruh terhadap kecepatan korosi, naiknya tekanan partial CO₂ berakibat naiknya kecepatan korosi. Tapi kenaikan ini tidak besar.

Kurva percobaan pengaruh tekanan partial terhadap kecepatan korosi terlihat pada Gambar 6.



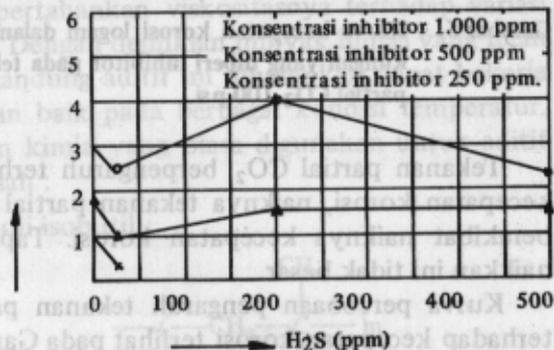
Gambar 6. Kurva kecepatan korosi logam dalam lingkungan yang diberi inhibitor pada tekanan partial CO₂ 100 psi dan 160 psi.

Temperatur berpengaruh terhadap penggunaan inhibitor. Kenaikan temperatur menyebabkan penurunan kecepatan korosi. Kurva kecepatan korosi pada beberapa temperatur terlihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Pengaruh temperatur pada penggunaan inhibitor 500 ppm.

Dalam percobaan ini juga diperhatikan pengaruh H₂S terhadap kecepatan korosi dalam lingkungan yang mengandung inhibitor. Kandungan inhibitor yang digunakan pada percobaan ini adalah 250 ppm, 500 ppm dan 1.000 ppm. Hasil percobaan ini menunjukkan tidak terjadinya korosi lokal. Gambar kurva kecepatan korosi terlihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Pengaruh H₂S terhadap laju korosi.

V. KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan dari data yang terkumpul dapat ditarik suatu kesimpulan sebagai berikut :

- Korosi oleh CO₂ kebanyakan berbentuk Flow Induced Localized Corrosion (FILC). Yang disebabkan karena lapisan endapan (berupa karat) terlepas.
- Temperatur lingkungan berpengaruh terhadap kecepatan korosi. Kenaikan temperatur menyebabkan kenaikan kecepatan korosi.
- Konsentrasi inhibitor berpengaruh terhadap pengurangan kecepatan korosi rata-rata maupun kecepatan akhir.
- Pemberian inhibitor menyebabkan tidak terjadinya korosi lokal.
- Faktor-faktor lain yang berpengaruh terhadap kecepatan korosi dalam lingkungan yang mengandung inhibitor adalah tekanan partial CO₂, konsentrasi H₂S dan temperatur.

Saran

Data yang terkumpul adalah hasil percobaan di laboratorium di mana lingkungan kurang sesuai dengan di lapangan. Dalam hal ini untuk mengembangkan studi ini perlu dilakukan korelasi keadaan lapangan yang sebenarnya.

KEPUSTAKAAN

- Hausler, RH. Stegmann D.W., Steven R.F., 1987, *Methodology of Corrosion Inhibitor Development*, NACE, Houston T.X.
- Schmitt G., 1984, *Advances in CO₂ Corrosion*, Vol. 1, p1 and 10, NACE, Houston T.X.
- Jasinski R., 1987, *J. Corrosion* 43 (4), 215.
- Eriksound E., Sontvedt T., 1984, *Advances in CO₂ Corrosion*, Vol. 1, p20, NACE. Houston.
- Ikeda A., Ueda M., Mukai S., 1984 "CO₂ Behavior of Carbon Steel", *Advances in CO₂ Corrosion*, Vol. 1 p39 Nace, Houston T.X.
- Kern D.M., 1960, *J. Chem Education* 37, No. 1 p14.