

Inhibisi korosi baja karbon di dalam larutan karbonat-bikarbonat

Isdiriyani Nurdin* & M. Syahri**

*Jurusan Teknik Kimia-ITB, Jl. Ganesa 10 Bandung 40132; Telp: (022)2500989; Fax: (022) 2501438; email: isdi@cit.e.itb.ac.id
**M. Syahri, Jurusan Teknik Kimia-UPN Veteran Yogyakarta, Jalan Babarsari 2, Tambakbayan Yogyakarta 55281; Telp: (0274) 513263

Masuk: September 1998; revisi masuk: Maret 1999; diterima: Maret 1999

Sari

Sistem absorpsi CO₂ yang menggunakan absorben K₂CO₃ merupakan salah satu satuan operasi yang rawan korosi, terutama di bagian yang berhubungan dengan larutan "kaya" yang mengandung KHCO₃. Baja karbon, yang biasa digunakan sebagai bahan konstruksi pada sistem absorpsi CO₂, terkorosi oleh larutan K₂CO₃ + KHCO₃ tetapi juga bersifat mampu pasif dalam larutan tersebut. Oleh sebab itu, korosi pada sistem absorpsi CO₂ dapat dikendalikan dengan menggunakan inhibitor pasivator seperti KVO₃. Dari hasil pengujian yang telah dilakukan, ternyata KVO₃ dengan dosis 20 g/dm³ efektif menurunkan laju korosi baja karbon dalam larutan K₂CO₃ + KHCO₃ pada suhu 100°C, dan turbulensi yang tinggi. Lapisan pasif yang terbentuk dengan penambahan inhibitor vanadat terutama terdiri dari η-Fe₂O₃ dan FeVO₄. Na-benzoat, yang juga inhibitor pasivator, dapat menurunkan laju korosi baja karbon dalam lingkungan yang sama dengan efektifitas yang tidak jauh berbeda, tetapi dengan dosis lebih rendah (14 g/dm³). Lapisan pasif yang dihasilkan dengan penambahan inhibitor Na-benzoat terutama terdiri dari η-Fe₂O₃ dan Fe₂(OH)₂CO₃.

Kata kunci: baja karbon, inhibitor, karbonat-bikarbonat, korosi, natrium benzoat

Abstract

Corrosion inhibition of carbon-steel in carbonate-bicarbonate solution

Carbon dioxide (CO₂) absorption system, using K₂CO₃ as absorbent, is one of the absorption unit which is susceptible to corrosion attack, especially the parts contacting the KHCO₃ rich solution. Carbon steel which used to be the construction material of CO₂ absorption system, is susceptible to corrosion in K₂CO₃ + KHCO₃ solution with a passivation tendency. The use of passivating inhibitor, especially KVO₃, is one of the most popular corrosion prevention method. Experimental results show that 20 g/dm³ KVO₃ is effective to inhibit corrosion of carbon steel in K₂CO₃ + KHCO₃ solution at temperature up to 100°C and high turbulence. This passivation is due to the formation of protective layer which consists of η-Fe₂O₃ and FeVO₄. Another passivating inhibitor, Na-benzoate, is found to be similarly effective to KVO₃ in the same testing conditions. The passive film, formed by the addition Na-benzoate, consists of η-Fe₂O₃ and Fe₂(OH)₂CO₃.

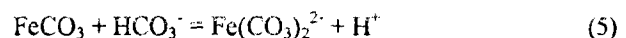
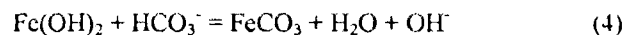
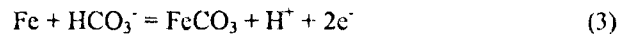
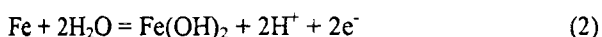
Key words: Carbon steel, carbonate-bicarbonate, corrosion, inhibitor, sodium benzoate

1 Pendahuluan

Satuan operasi absorpsi CO₂ yang menggunakan larutan K₂CO₃ sebagai absorben merupakan salah satu lokasi yang rawan korosi, terutama di bagian yang beroperasi pada suhu di atas 100°C. Setelah absorpsi, larutan akan mengandung KHCO₃ hasil reaksi absorpsi CO₂:



Larutan karbonat - bikarbonat pada suhu > 100°C bersifat korosif terhadap baja karbon, yaitu bahan konstruksi yang paling umum dipakai pada absorber dan regenerator. Dalam larutan K₂CO₃ + KHCO₃ baja karbon menjadi terkorosi menurut reaksi-reaksi berikut:



Dari reaksi-reaksi di atas tampak jelas bahwa kehadiran ion bikarbonat menambah laju pelarutan baja dalam lingkungan akuatik. Jika konsentrasi ion Fe²⁺, CO₃²⁻, dan HCO₃⁻ dalam larutan melampaui titik jenuhnya, akan terjadi pengendapan FeCO₃ di permukaan baja, sehingga pembentukan spesi Fe(III) dan pelarutan baja akan terhalang. Namun, senyawa FeCO₃ ini dapat larut kembali dalam bentuk Fe(CO₃)₂²⁻. Untuk mencegah kerusakan lapisan pasif yang bersifat sebagai lapis pelindung akibat pelarutan kembali FeCO₃, lapisan pasif tersebut dapat diperkuat dengan inhibitor pasivator.

Inhibitor pasivator yang biasa digunakan untuk larutan absorben K_2CO_3 adalah kalium vanadat (KVO_3). Namun, pada beberapa industri yang menggunakan absorben K_2CO_3 dengan inhibitor vanadat, masalah korosi tetap terjadi, sehingga terpaksa digunakan absorber dan regenerator yang terbuat dari baja tahan karat.

Mengingat bahwa baja karbon bersifat mampu pasif dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$, dan biaya penggantian absorber serta regenerator dengan baja tahan karat jauh lebih mahal daripada harga inhibitor pasivator, maka dipandang perlu untuk melakukan penelitian dengan tujuan menguji efektivitas Na-benzoat sebagai inhibitor pasivator alternatif selain KVO_3 .

2 Metodologi dan pelaksanaan penelitian

Benda uji terbuat dari baja karbon lunak jenis C 1010 (komposisi dicantumkan pada Tabel 1), berbentuk piringan bundar dengan luas $0,95 \text{ cm}^2$, densitas $7,87 \text{ g/cm}^3$ dan massa ekuivalen $27,92 \text{ g/mol}$. Untuk memperoleh satu sisi permukaan aktif, sisi-sisi lain dari benda uji ditutup dengan resin setelah disambung dengan kawat tembaga untuk pengukuran listrik. Agar seragam, permukaan benda uji dipoles dengan kertas abrasif sampai *grade* 2000.

Elektrolit yang dibuat menyerupai keadaan larutan absorben setelah mengabsorpsi CO_2 mempunyai komposisi: $15,1\% K_2CO_3 + 20\% KHCO_3 + \text{air distilasi}$. pH larutan ini $10,0-10,3$.

Inhibitor yang diuji pada percobaan ini adalah kalium metavanadat (KVO_3) dengan konsentrasi $\leq 20 \text{ g/dm}^3$ dan natrium benzoat dengan konsentrasi $\leq 14 \text{ g/dm}^3$.

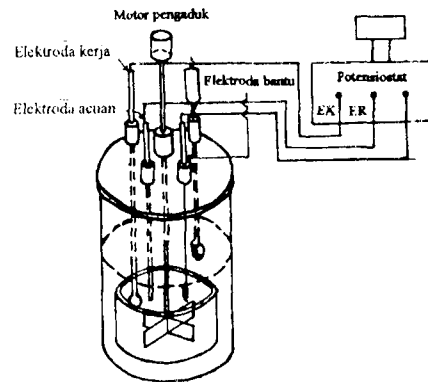
Untuk mempelajari pengaruh laju alir fluida, uji korosi dilakukan dalam sebuah bejana gelas berdiameter 22 cm, tinggi 27 cm, dilengkapi dengan *specimen holder* berdiameter 16,5 cm, serta pengaduk dan pemanas yang mengacu pada standar NACE TM 02-70.³

Untuk memperoleh hasil yang lebih teliti dalam waktu yang lebih singkat, pengukuran laju korosi baja dilakukan dengan metode tahanan polarisasi. Polarisasi dilakukan dalam rentang -30 mV sampai $+30 \text{ mV}$ dari potensial korosi logam, dengan laju pemindaian $0,167 \text{ mV/detik}$.

Karakteristik korosi dan pasivasi baja karbon dalam larutan karbonat-bikarbonat, dengan dan tanpa inhibitor, dipelajari dengan mengalirkan kurva polarisasi potensiodinamik. Polarisasi anodik dimulai dari 200 mV di bawah potensial korosi logam sampai melewati potensial transpasifnya, dengan laju pemindaian 1 mV/detik .

Untuk kedua uji polarisasi, sel korosi tersebut dimodifikasi dengan menambahkan kawat platina berbentuk spiral sebagai elektroda bantu dan kapiler Luggin berisi larutan KCl jenuh sebagai perpanjangan elektroda acuan kalomel jenuh. Kedua elektroda ini

dipasang sedemikian sehingga tidak mengganggu pola aliran fluida yang diaduk, sedangkan benda uji berfungsi sebagai elektroda kerja. Ketiga elektroda tersebut dihubungkan dengan sebuah potensiostat yang dilengkapi dengan voltmeter dan amperemeter, yang dioperasikan dengan bantuan komputer.² Skema rangkaian alat ini dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1 Skema rangkaian alat percobaan

Tabel 1 Komposisi baja karbon lunak jenis C1010

Komponen	Konsentrasi (%)
Besi (Fe)	99,773
Mangan (Mn)	0,040
Silikon (Si)	0,030
Karbon (C)	0,109
Fosfor (P)	0,018
Belerang (S)	0,040

3 Hasil penelitian

Kurva polarisasi baja karbon dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$ pada berbagai suhu, laju pengadukan, dan penambahan inhibitor vanadat ataupun benzoat, dapat dilihat pada Gambar 2, 3, dan 4.

Hasil pengukuran laju korosi baja karbon dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$ pada berbagai suhu dan laju pengadukan, dengan dan tanpa penambahan inhibitor, disajikan pada Tabel 2, 3, dan 4.

Tabel 2 Pengaruh suhu terhadap laju korosi dengan inhibitor dalam larutan tidak diaduk

Inhibitor	T (°C)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	E_{kor} (mV/SCE)	τ_{kor} (mpy)
0	60	9,93	-427	4,53
	80	12,16	-942	5,55
	100	77,52	-976	35,66
Vanadat (20 g/dm ³)	60	0,67	-385	1,91
	80	8,88	-328	4,02
	100	4,16	-397	1,91
Na-benzoat (14 g/dm ³)	60	5,30	-446	5,56
	80	2,15	-340	0,98
	100	4,71	-424	2,16

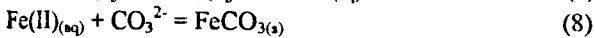
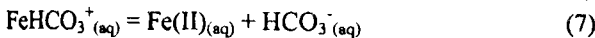
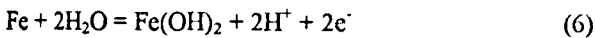
Tabel 3 Pengaruh laju pengadukan terhadap laju korosi dengan inhibitor pada suhu 100 °C

Inhibitor	ω (rpm)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	E_{kor} (mV/SCE)	r_{kor} (mpy)
0	0	77,52	-976	35,66
	400	114,70	-981	52,70
	800	210	-980	96,66
Vanadat (20 g/dm ³)	0	4,16	-397	1,91
	400	1,64	-378	0,75
	800	4,98	-353	2,29
Na-benzoat (14 g/dm ³)	0	4,71	-424	2,16
	400	4,74	-391	2,10
	800	4,95	-495	2,28

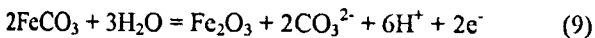
4 Pembahasan

4.1 Kurva polarisasi

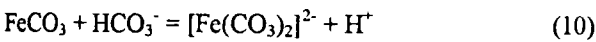
Kurva polarisasi anodik baja karbon lunak dalam larutan K₂CO₃ + KHCO₃ (Gambar 2–4) menunjukkan bahwa baja karbon bersifat mampu pasif. Potensial pasif primer yang diperoleh dari percobaan polarisasi ini berada di daerah kestabilan Fe(OH)₂ untuk pH 10,0–10,3 menurut diagram pH–potensial untuk sistem Fe–H₂O–CO₂.⁴ Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa baja terkorosi dalam larutan K₂CO₃ + KHCO₃, menghasilkan lapisan pasif menurut reaksi–reaksi berikut⁵:



Pada potensial yang relatif tinggi, FeCO₃ akan teroksidasi membentuk film pasif Fe₂O₃ menurut reaksi



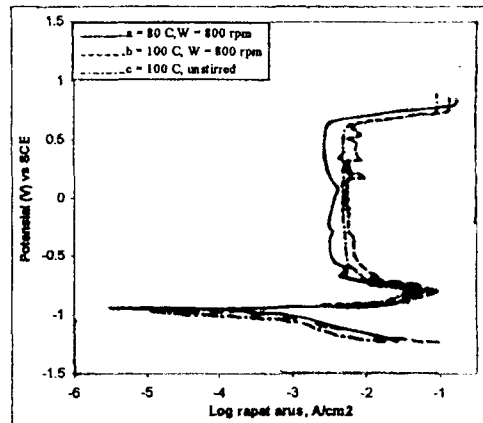
Tetapi, bila pH larutan cukup rendah, adanya ion bikarbonat dapat memungkinkan endapan FeCO₃ terlarut kembali sebagai ion [Fe(CO₃)₂]²⁻ menurut reaksi :



Dari kurva polarisasi yang diperoleh, diduga bahwa pelarutan atau perusakan lapisan pasif ini tidak terjadi pada baja karbon dalam larutan uji tanpa inhibitor, karena rapat arus pasifnya tetap kecil hingga tercapai potensial evolusi oksigen (Gambar 2). Dugaan ini diperkuat dengan pH larutan yang tetap tinggi (sekitar 10).

4.2 Inhibitor vanadat

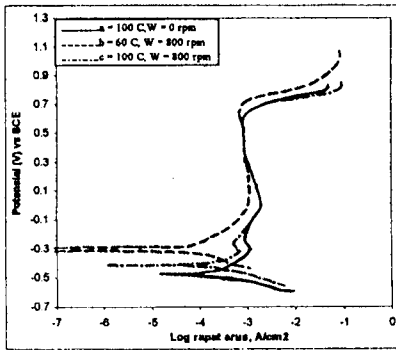
Penambahan inhibitor vanadat 20 g/dm³ memberikan kurva polarisasi anodik dengan dua titik puncak seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Puncak I yang terletak pada daerah dengan potensial sekitar –0,3 V terhadap SCE menyatakan pelarutan besi dan pengendapan kembali membentuk lapisan pasif yang terdiri dari Fe(OH)₂ dan FeCO₃. Sementara itu, puncak II yang terletak pada potensial lebih tinggi (+0,1 V terhadap SCE) menyatakan pelarutan kembali FeCO₃ melalui lapisan pasif yang kurang sempurna disertai pengendapan kembali sebagai Fe₂O₃ dan FeVO₄; hal ini ditandai dengan rapat arus pasif yang tetap kecil walaupun potensial dinaikkan hingga mencapai daerah evolusi oksigen. Analisis tersebut diperkuat oleh hasil XRD yang menunjukkan adanya senyawa η -Fe₂O₃ dan FeVO₄ di permukaan sampel (Tabel 4).



Gambar 2 Kurva Polarisasi Anodik Baja Karbon dalam Larutan K₂CO₃ + KHCO₃ tanpa inhibitor. Laju pemindaian 1 mV/det

Tabel 4 Hasil analisis produk korosi menggunakan difraksi sinar X

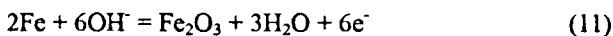
Sampel dengan vanadat		Sampel dengan benzoat		Standar η -Fe ₂ O ₃	Standar FeVO ₄	Standar Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃	Standar α Fe
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	d	d	d
				6,01			
		5,11259	2,6			5,14	
		4,83346	3,7				
4,48386	2,8	4,48136	2,6	4,36			
4,09640	7,4	4,09895	9,7				4,070
3,68233	3,3	3,71078	5,8	3,60	3,57	3,73	
					3,30		
					3,23		
						2,64	
2,01046	100	2,01649	100				2,009
1,42866	6,3	1,43008	7,6				1,420
1,16718	19	1,16895	19				1,160



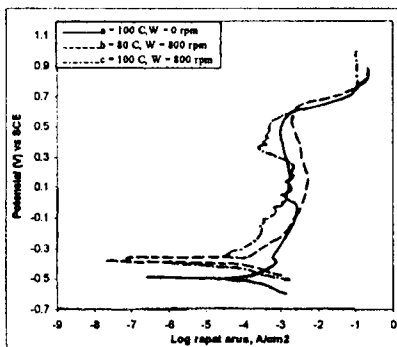
Gambar 3 Kurva polarisasi anodik baja karbon dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$ dengan inhibitor Vanadat 20 g/dm^3 . Laju pemindaian 1 mV/det .

4.3 Inhibitor Na-benzoat

Penambahan inhibitor Na-benzoat 14 g/dm^3 menghasilkan kurva polarisasi anodik dengan potensial korosi baja yang berada di daerah pasif (sekitar $-0,4 \text{ V}$ terhadap SCE) dan arus pasif yang meningkat bila potensial dinaikkan hingga sekitar $+0,3 \text{ V}$ terhadap SCE seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Inhibitor Na-benzoat menstabilkan spesi Fe(II) terlarut dalam bentuk ferobenzoat. Bila jumlah O_2 yang tersedia dalam larutan mencukupi, spesi Fe(II) terlarut mudah teroksidasi lebih lanjut membentuk Fe_2O_3 , komponen utama dari film pasif yang stabil. Pasivasi baja dengan bantuan Na-benzoat dapat dituliskan sebagai oksidasi langsung Fe menjadi Fe_2O_3 menurut reaksi :



Hasil XRD menunjukkan bahwa produk korosi baja karbon dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$ dengan inhibitor Na-benzoat mengandung $\eta\text{-Fe}_2O_3$ and $Fe_2(OH)_2CO_3$ (Tabel 4). Senyawa kedua dalam produk korosi diduga berasal dari presipitasi spesi Fe(II) dengan HCO_3^- dan OH^- mengingat komposisi larutan yang sangat kaya dengan HCO_3^- dan pH yang tinggi.



Gambar 4 Kurva polarisasi anodik baja karbon dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$ dengan inhibitor Na-benzoat 14 g/dm^3 . Laju pemindaian 1 mV/det .

4.4 Pengaruh suhu

Dari data dalam Tabel 2 tampak bahwa kenaikan suhu meningkatkan laju korosi dan menurunkan potensial korosi baja dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$ yang tidak diaduk. Hal ini disebabkan oleh meningkatnya difusivitas oksigen yang merupakan oksidator seiring dengan kenaikan suhu, sehingga laju korosi juga meningkat. Penurunan kelarutan oksigen akibat kenaikan suhu menjadi kurang berpengaruh karena percobaan dilakukan dalam bejana tertutup, sehingga jumlah oksigen dalam bejana tidak berkurang.⁷

Di samping itu, laju reaksi oksidasi logam juga meningkat seiring dengan kenaikan suhu. Peningkatan laju oksidasi logam lebih signifikan daripada peningkatan difusivitas oksigen, mengakibatkan penurunan potensial korosi yang merupakan potensial campuran (E_{mixed}).

Dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$ yang diberi inhibitor Na-benzoat maupun vanadat, kenaikan suhu kurang berpengaruh, baik terhadap laju korosi maupun potensial korosi baja. Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan lapisan pasif $Fe(OH)_2$ dan $FeCO_3$ di permukaan baja tidak terganggu oleh kenaikan suhu karena sudah diperkuat oleh inhibitor pasivator.

4.5 Pengaruh laju alir fluida

Dari data yang tercantum dalam Tabel 3 tampak jelas bahwa peningkatan laju alir fluida (yang dalam hal ini dilaksanakan dengan peningkatan laju pengadukan) telah meningkatkan laju korosi baja dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$. Efektivitas inhibitor vanadat maupun benzoat tidak terpengaruh oleh peningkatan laju alir fluida. Laju alir fluida juga kurang berpengaruh terhadap potensial korosi baja.

Peningkatan laju korosi dapat diakibatkan oleh bertambahnya jumlah zat korosif, yaitu oksigen terlarut yang kontak dengan logam, yang disebabkan oleh peningkatan laju pengadukan. Meskipun oksigen juga mempercepat pembentukan film pasif, namun karena pengadukan mengganggu adsorpsi senyawa-senyawa pembentuk film pasif di permukaan logam, maka secara total laju korosi tetap meningkat.

Potensial korosi yang hampir tidak berubah menunjukkan bahwa peningkatan reaksi reduksi oksigen juga diimbangi oleh peningkatan laju oksidasi logam.

Penambahan inhibitor pasivator, baik vanadat maupun benzoat, ternyata cukup efektif untuk menghasilkan senyawa oksida yang stabil dan melekat kuat di permukaan baja, sehingga mampu memperkuat lapisan pasif Fe_2O_3 dan tidak mudah terlepas akibat peningkatan turbulensi.

5 Kesimpulan

1. Baja karbon lunak bersifat mampu pasif dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$ pada suhu $\leq 100^\circ C$ dalam keadaan diam sampai turbulen.
2. Laju korosi baja dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$ meningkat seiring dengan kenaikan suhu dan laju alir fluida.
3. Inhibitor metavanadat sebanyak 20 g/dm^3 efektif untuk menurunkan laju korosi baja dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$ hingga suhu $100^\circ C$ pada keadaan diam sampai turbulen dengan pembentukan senyawa $FeVO_4$ yang memperkuat lapisan pasif.
4. Inhibitor Na-benzoat sebanyak 14 g/dm^3 dalam larutan $K_2CO_3 + KHCO_3$ memberikan efektivitas yang sama dengan metavanadat untuk menurunkan laju korosi baja, sebagai akibat terbentuknya senyawa $Fe_2(OH)_2CO_3$ yang memperkuat lapisan pasif.

6 Daftar pustaka

1. D.H.Davies and G.T.Burstein, The effect of Bicarbonate on The Corrosion and Passivation of Iron, *Corrosion*, 36 (8), (1980).
2. ASTM G 59-78, Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurement, *Annual Book of ASTM Standard*, (1981), 964.
3. NACE, Standard TM-02-70, Method of Conducting Controlled Velocity Laboratory Test, NACE, Texas, (1970).
4. G.I. Ogundele, W.E. White, Some Observation on Corrosion of Carbon Steel in Aqueous Environment Containing Carbon Dioxide, *Corrosion*, 42(2), 71-78, (1986).
5. E.B. Castro, C.R. Valentini, C.A. Moina, J.R. Vilche, A.J. Arvia, The Influence of Ionic Composition on the Electrodisolution and Passivation of Iron Electrodes in Potassium Carbonate-Bicarbonate Solution in the 8.4-10.5 pH range at $25^\circ C$, *Corrosion Science*, 26(10), 781-793, (1986).
6. P. Hancock, J.E.O. Mayne, The Inhibition of The Corrosion of Iron in Neutral and Alkaline Solution I, *J. Appl. Chem.*, 9(7), 350-351, (1959).
7. Herbert H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley & Sons, New York, (1971).
8. C. De Waard, D.E. Milliams, Carbonic Acid Corrosion of Steel, *Corrosion*, 31(5), 177-181, (1975).
9. Philippe V. Scheers, Francois J. Strauss, Electrochemical Study of The Relative Influence of Benzoate and Chloride Ions on The Corrosion of Mild Steel in Neutral Solutions, *S. Afr. Tydskr. Chem.*, 39(1), 27-32, (1985).
10. C.R. Valentini, C.A. Moina, J.R. Vilche, A.J. Arvia, The Electrochemical Behaviour of Iron in Stagnant and Stirred Potassium Carbonate-Bicarbonate Solutions in The $0-75^\circ C$ Suhue Range, *Corrosion Science*, 25(11), 985-997, (1985).
11. E.B. Castro, J.R. Vilche, A.J. Arvia, Iron Dissolution and Passivation in $K_2CO_3-KHCO_3$ Solutions, Rotating Ring Disc Electrode and XPS Studies, *Corrosion Science*, 32(1), 37-49, (1991).
12. F. Wormwell, A.d. Mercer, Sodium Benzoate and Other Metal Benzoate as Corrosion-Inlubitors in Water and Aqueous Solutions, *J. Appl. Chem.*, 2(3), 157-160, (1952).
13. I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitor*, Mc Graw Hill, Inc., New York, (1981), 158-170.
14. Isdiriyani, M.Syahri, *The Corrosion Inhibition of Carbon Steel Using Sodium Benzoate in Carbonate-Bicarbonate Solution*, Proceedings of The 10th Asia Pacific Corrosion Control Conference, Bali, Indonesia, 1997.