

BUNGA RAMPAI PROSES INDUSTRI KIMIA

IR. HERLIATI, MT, PH.D



2021



FTI JAYABAYA PRESS

Ir. HERLIATI, MT, Ph.D

**Bunga Rampai Proses
Industri Kimia**



Penerbit: FTI Jayabaya Press

Bunga Rampai Proses Industri Kimia

Penulis:

Herliati

ISBN: 978-623-97857-1-0

Editor:

Lukman Nulhakim

Penyunting:

Yeti Widyawati

Desain Sampul dan Tata Letak:

Dody Guntama

Penerbit:

FTI Jayabaya Press

Redaksi:

Jalan Raya Bogor Km 28,8 Cimanggis

Jakarta Timur

Telp: 0218714823

Email: ftijayabaya.press@gmail.com

Distributor Tunggal:

FTI Jayabaya Press

Telp: 0218714823

Email: ftijayabaya.press@gmail.com

Cetakan Pertama, September 2021

Hak cipta dilindungi undang-undang

Dilarang memperbanyak karya tulis ini dalam bentuk dan dengan cara apapun tanpa ijin tertulis dari penerbit

KATA PENGANTAR

Buku Proses Industri Kimia ini ditulis dengan tujuan untuk memberikan pemahaman kepada pembaca tentang berbagai teknologi proses konversi bahan baku menjadi produk untuk pembuatan beberapa produk industri sebagai berikut:

Bab 1 : Asam Nitrat

Bab 2 : Asam Sulfat

Bab 3 : Detergen

Bab 4 : Pulp dan Kertas

Bab 5 : Pengolahan Gas Alam

Bab 6 : Keramik

Bab 7 : Biodiesel

Bab 8 : Gula Tebu

Bab 9 : Semen

Penulis berharap semoga buku ini dapat membantu para pembaca dalam mempelajari dan memahami mata kuliah Proses Industri Kimia.

Bogor, 14 September 2021

Penulis

DAFTAR ISI

DAFTAR ISI	i
KATA PENGANTAR	iv
BAB 1 ASAM NITRAT	
Informasi Umum Tentang Asam Nitrat	1
Proses Pembuatan Asam Nitrat	2
Sistem Produksi Asam Nitrat Encer	4
Sistem Produksi Asam Nitrat Pekat	5
Emisi dan Pengendalian	7
Rangkuman	14
Soal-Soal	15
Daftar Pustaka	16
BAB 2 ASAM SULFAT	
Sifat-Sifat Asam Sulfat dan Penggunaannya	17
Persiapan Bahan Baku dan Penyimpanan	19
Proses Sintesa Asam Sulfat	21
Penanganan Limbah	29
Rangkuman	33
Soal-Soal	34
Daftar Pustaka	35

BAB 3 DETERGEN

Sejarah Deterjen	37
Komposisi Detergen	39
Uraian Proses Pembuatan Detergen	45
Pengendalian Emisi	48
Rangkuman	51
Soal-Soal	51
Daftar Pustaka	52

BAB 4 PULP DAN KERTAS

Sejarah Pembuatan Kertas	53
Macam-macam Metode Pembuatan Pulp	58
Rangkuman	67
Soal-Soal	68
Daftar Pustaka	68

BAB 5 PENGOLAHAN GAS ALAM

Pendahuluan	70
Proses Pengolahan Gas	76
Pencairan Gas	84
Rangkuman	89
Soal-Soal	90
Daftar Pustaka	91

BAB 6 KERAMIK

Pendahuluan	92
Proses Produksi	97

Rangkuman	110
Soal-Soal	111
Daftar Pustaka	111
BAB 7 BIODISEL	
Pendahuluan	112
Persyaratan Bahan Bakar Diesel	114
Proses Pembuatan Biodiesel	124
Rangkuman	137
Soal-Soal	138
Daftar Pustaka	139
BAB 8 GULA TEBU	
Pendahuluan	141
Proses Pembuatan Gula	144
Kristalisasi	156
Rangkuman	160
Soal-Soal	161
Daftar Pustaka	161
BAB 9 SEMEN PORTLAN	
Pendahuluan	163
Bahan Baku	165
Pembakaran di Kiln	167
Sifat Fisika Semen	170
Sifat Kimia Semen	176
Portland Composite Cement (PCC)	178

Rangkuman	201
Soal-Soal	202
Daftar Pustaka	203

SINOPSIS

Konversi bahan baku menjadi produk memerlukan serangkaian proses mulai dari tahap persiapan bahan baku, tahap sintesis, dan tahap pemisahan serta pemurnian produk. Alternatif bahan baku untuk menghasilkan suatu produk dengan mengutamakan pemanfaatan sumber daya alam terbarukan menjadi salah satu hal yang dibahas dalam buku ini. Selain itu, alternatif proses agar dihasilkan produk sesuai dengan yang diharapkan juga dijelaskan.

Alat-alat industri yang diperlukan pada setiap tahapan digambarkan dengan diagram alir atau *Process Flow Diagram* (PDF). Pemilihan alat yang tepat untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi pasar, merupakan keterampilan yang diharapkan bagi mahasiswa setelah mempelajari buku ini.

BAB I

ASAM NITRAT

Asam nitrat (dengan rumus kimia HNO_3) adalah salah satu asam anorganik yang paling penting. Termasuk kedalam golongan asam yang sangat korosif dan beracun yang dapat menyebabkan luka bakar yang parah. Asam nitrat ini adalah reagen laboratorium umum dan komoditas industri yang penting. Hal ini terutama digunakan dalam pembuatan amonium nitrat (NH_4NO_3) untuk pupuk. Selain itu asam juga digunakan untuk pembuatan bahan peledak (seperti nitrogliserin) [1].

1. INFORMASI UMUM

Sifat Api

- Tidak terbakar pada kondisi normal, tetapi dapat menyala dengan material yang mudah terbakar lainnya.
- Sangat reaktif

- Melepaskan racun dan uapnya mengiritasi ketika dipanaskan
- Saat kebakaran yang melibatkan Asam Nitrat, gunakan percikan air dan pakaian pelindung yang tahan cairan bahan kimia yang dilengkapi alat bantu napas
- Pakaian pelindung yang kedap terhadap gas yang dilengkapi alat bantu napas diperlukan untuk melindungi dari asap asam nitrat

2. INFORMASI KESEHATAN

- Paparan dapat melalui proses pencernaan, pernapasan, atau penyerapan melalui kulit/mata
- Sangat korosif
- Dalam jangka pendek jika terhisap mengakibatkan kerongkongan kering dan bunyi di saluran napas, batuk, sakit di dada, napas menjadi pendek, sakit kepala dan kesulitan bernapas
- Dalam jangka panjang jika terhisap dapat mengakibatkan terbentuknya penyakit di paru-paru seperti bronkitis dan menyebabkan erosi gigi

- Dalam jangka pendek di pencernaan menyebabkan rasa terbakar pada bibir, lidah, mulut, perut, dan kerongkongan
- Pembengkakan pada saluran napas dapat menyebabkan sulit bernapas dan menelan
- Paparan pada kulit mengakibatkan rasa terbakar, melepuh dan cacat permanen
- Paparan pada mata mengakibatkan luka yang mengarah pada kebutaan permanen
- Asam nitrat atau larutan asam nitrat bukanlah penyebab kanker
- Asam nitrat tidak menyebabkan kemandulan

3. PRODUKSI DAN KEGUNAAN

Asam nitrat penting bagi industri kimia, dengan jumlah produksi lebih dari 1 juta ton per tahun. Penggunaan asam nitrat secara komersil utamanya adalah dalam produksi pupuk yang mengandung nitrat. Asam nitrat juga digunakan dalam pembuatan cat, fungisida, bahan peledak dan sedikit digunakan untuk industri farmasi

4. Jenis Produk Asam Nitrat

Asam nitrat diproduksi dalam dua tipe yaitu asam nitrat encer dan asam nitrat pekat. Asam nitrat encer dihasilkan melalui tahapan oksidasi, kondensasi dan absorpsi. Asam nitrat yang dihasilkan dalam kisaran 30 – 70 %. Selain itu juga diproduksi asam nitrat pekat dimana asam nitrat encer diproses lebih lanjut melalui dehidrasi, pemutihan, kondensasi dan absorpsi sehingga menghasilkan asam nitrat lebih dari 90 %.

5. Proses Pembuatan Asam Nitrat Encer

Hampir semua produksi asam nitrat dibuat dengan proses oksidasi katalitis amoniak pada suhu tinggi. Proses ini terdiri dari 3 tahap yaitu: Oksidasi amonia, Oksidasi nitrat oksida (NO), dan Absorpsi nitrogen dioksida. Tiap tahap berlangsung dalam reaksi kimia tertentu seperti uraian berikut ini:

a. Oksidasi Amoniak

Campuran amonia - udara dengan rasio 1:9, dioksidasi pada suhu 1380 – 1470 °F (748° C – 798°C) di dalam konverter katalitis, menurut reaksi berikut:

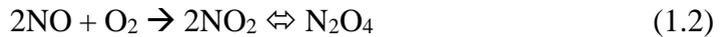


Katalis yang digunakan merupakan campuran logam yang terdiri dari 90 % platinum dan 10 % rhodium. Pada kondisi ini, oksidasi amonia menjadi nitrat oksida (NO) berlangsung secara eksotermis dengan kisaran yield 93 - 98 %. Suhu reaksi oksidasi dijaga pada 1380 - 1650°F atau lebih tinggi. Suhu katalis yang lebih tinggi berdampak pada meningkatnya selektifitas reaksi ke arah pembentukan NO. Sementara jika suhu katalis lebih rendah dari yang seharusnya, maka hasil reaksi cenderung ke arah pembentukan produk yang tidak bermanfaat seperti nitrogen (N_2) dan dinitrogen oksida (N_2O). Dinitrogen oksida dikenal sebagai gas penyebab pemanasan global.

b. Oksidasi Nitrat Oksida

Oksida nitrat yang terbentuk sebagai hasil oksidasi amonia akan dioksidasi lebih lanjut. Hasil

reaksi kemudian didinginkan menjadi 100°F atau lebih rendah melalui *cooler/condenser* pada tekanan sampai 116 psia (7.89 atm). Oksida nitrat bereaksi tanpa katalis dengan udara berlebih agar menghasilkan nitrogen dioksida (NO₂) dan cairan dimer, nitrogen tetraoksida seperti reaksi berikut ini:

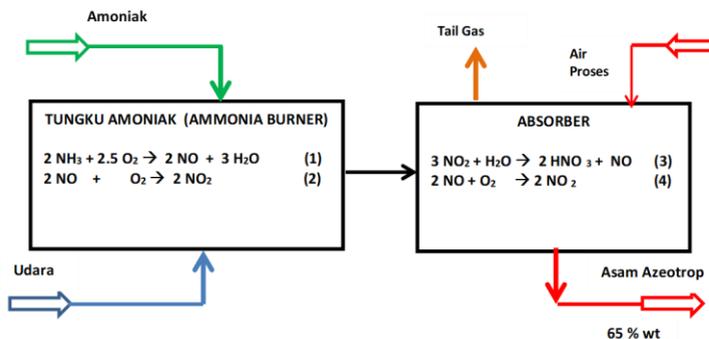


Reaksi di atas pada dasarnya berlangsung lambat, hal ini sangat tergantung pada kondisi suhu dan tekanan operasi. Operasi pada suhu rendah dan tekanan tinggi sangat disukai karena dapat mendorong produksi NO₂ yang maksimum dalam waktu yang minimum.

c. Absorpsi Nitrogen Dioksida

Nitrogen dioksida atau campuran dimer yang dihasilkan pada tahap oksidasi nitrat oksida, setelah didinginkan, dialirkan menuju dasar kolom absorber. Campuran ini, secara berlawanan arah, akan kontak dengan air deionisasi yang berfungsi sebagai solven.

Pada alat absorber terjadi peristiwa penyerapan sekaligus reaksi kimia. Penyerapan nitrogen dioksida berlangsung dalam ruang kosong antara penampang (tray), sedangkan reaksi oksidasi, yaitu oksidasi nitrat oksida sisa dari tahap sebelumnya, terjadi pada penampang. Penampang absorber umumnya berupa ayakan (sieve) atau wadah bergelembung (bubble cap). Gambar 1.1 berikut adalah blok diagram tahapan pembuatan asam nitrat.



Gambar 1.1 Reaksi Pembuatan Asam Nitrat [2]

6. Sistem Produksi Asam Nitrat Encer

Terdapat 2 tipe dasar sistem yang digunakan untuk memproduksi asam nitrat encer yaitu tekanan satu tingkat dan tekanan dua tingkat. Di masa lalu, pabrik asam nitrat menggunakan sistem tekanan satu tingkat, dengan kisaran tekanan 14.7 - 203 psia. Sementara saat ini digunakan sistem tekanan dua tingkat. Pada sistem tekanan dua tingkat, reaksi 1 dilakukan pada tekanan rendah sedangkan reaksi 2 dan 3 dilakukan pada tekanan lebih tinggi, kompresor diletakkan di antara pengoksidasi amonia dan kondenser. Reaksi oksidasi berakhir pada tekanan yang sedikit rendah sekitar 58 psia, dan reaksi di absorber berakhir pada 116 - 203 psia.

Pada sistem tekanan dua tingkat, asam nitrat yang dibentuk di dalam absorber (bagian bawah) akan dikirim ke *bleacher* eksternal di mana udara digunakan untuk melepaskan (bleach) semua oksida dari nitrogen. Gas-gas *bleacher* dimampatkan dan dilewatkan melalui absorber. Gas sisa (*tail gas*) absorber dikirim menuju alat separator untuk menghilangkan kabut asam.

Kemudian, gas sisa dipanaskan kembali di dalam penukar panas oksidasi amonia pada suhu sekitar 392°F. Energi panas yang dihasilkan di turbin ini dapat dimanfaatkan untuk mengendalikan kompresor [3].

7. Produksi Asam Nitrat Pekat

Asam nitrat pekat (konsentrasi 98 - 99 %) diperoleh dari asam nitrat encer (konsentrasi 30 - 70 %). Teknologi yang dapat digunakan adalah distilasi ekstraktif. Oleh karena peristiwa azeotrop, maka asam nitrat encer tidak dapat dipekatkan dengan distilasi fraksional sederhana. Untuk itu, distilasi yang digunakan adalah distilasi ekstraktif dimana ditambahkan zat yang berfungsi sebagai pendehidrasi. Sebagai pendehidrasi, umumnya digunakan asam sulfat yang cukup pekat (yaitu 60 % asam sulfat). Asam sulfat 60 %, diumpankan dari atas kolom distilasi pada tekanan atmosfer.

Campuran asam kemudian mengalir ke bawah berlawanan arah dengan uap yang naik. Asam nitrat pekat keluar dari bagian atas kolom berbentuk 99 %

uap, mengandung sejumlah kecil NO_2 dan oksigen (O_2) hasil disosiasi asam nitrat. Uap asam pekat meninggalkan kolom menuju *bleacher* dan sistem kondenser berlawanan arah mempengaruhi kondensasi asam nitrat pekat dan memisahkan oksigen dan nitrogen oksida (NO_x) sebagai hasil samping. Hasil sampingan ini kemudian mengalir ke kolom absorber dimana oksida nitrat dicampur dengan udara membentuk NO_2 , yang akan menghasilkan asam nitrat encer. Gas inert dan yang tidak bereaksi dikeluarkan ke atmosfer dari bagian atas kolom absorber. Diagram alir proses pembuatan asam nitrat encer dan asam nitrat pekat dapat dilihat pada Gambar 1.2 dan 1.3 berturut-turut [3].

8. Emisi dan Pengendaliannya

Emisi dari pabrik asam nitrat terutama berupa NO , NO_2 (meliputi emisi visibel), kabut HNO_3 , dan amonia (NH_3). Sebenarnya, sumber utama nitrogen oksida (NO_x) adalah gas sisa dari *tower* absorpsi asam. Umumnya, sejumlah NO_x diemisikan secara langsung

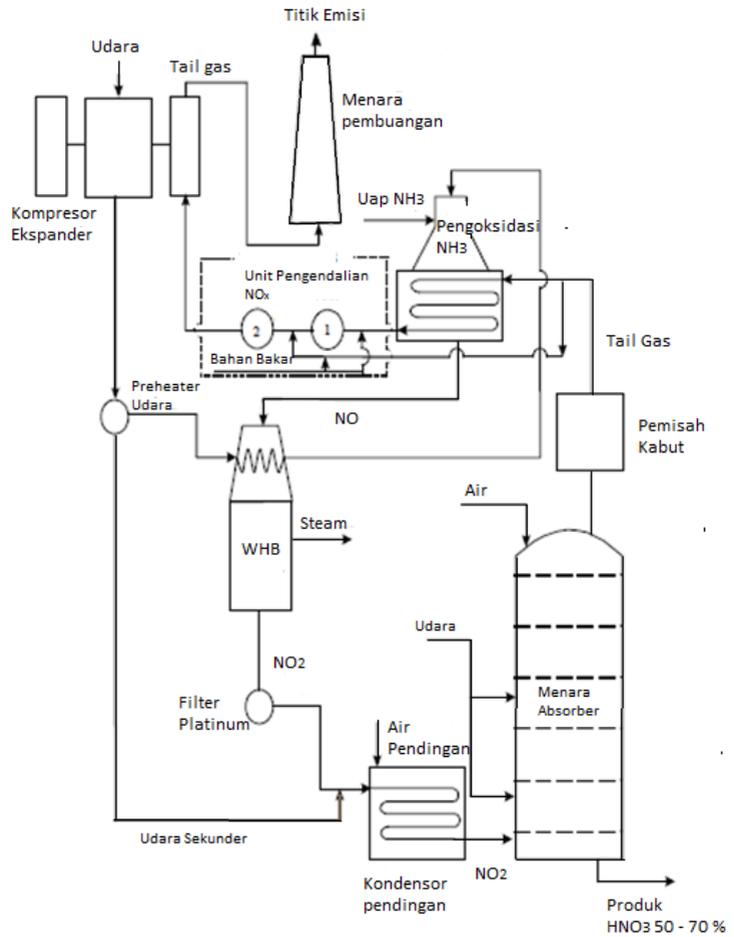
Berhubungan dengan kinetika reaksi pembentukan asam nitrat dan rancangan tower absorpsi. Emisi NO_x meningkat ketika :

- a. Kurangnya masukan udara ke *oxidizer* dan *absorber*,
- b. Rendahnya tekanan, khususnya di dalam *absorber*,
- c. Suhu yang tinggi di *cooler-condenser* dan *absorber*,
- d. Produksi asam pekat yang berlebihan,
- e. Operasi dengan kecepatan hasil tinggi, dan
- f. Kerusakan peralatan seperti kompresor atau pompa menyebabkan tekanan yang lebih rendah dan kebocoran, dan menurunkan efisiensi pabrik

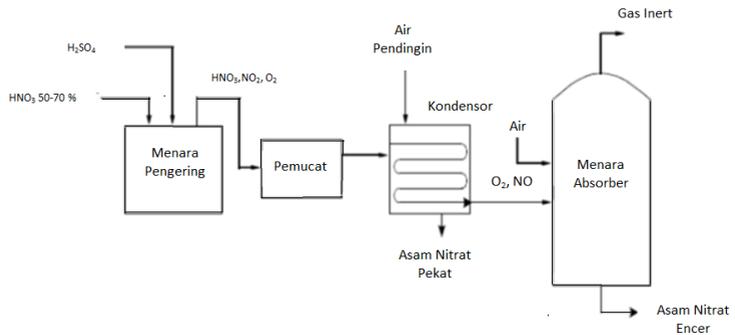
Kedua, teknik yang paling umum digunakan untuk mengendalikan gas sisa dari *tower* absorber adalah dengan perluasan bidang absorpsi dan pengurangan katalis. Memperluas bidang absorpsi akan mengurangi emisi NO_x dengan meningkatkan efisiensi dari proses yang ada di *tower* absorber atau disertai penambahan *tower* absorber. Peningkatan efisiensi dicapai dengan

menambahkan penampang absorber, mengoperasikan *absorber* pada tekanan yang lebih tinggi, atau mendinginkan larutan asam encer di dalam *absorber*. Tower yang ada juga dapat digantikan dengan tower tunggal yang lebih besar diameternya dan/atau penambahan penampang.

Dalam proses pengurangan katalis (sering disebut oksidasi katalitis atau incinerasi), gas sisa dari tower absorpsi dipanaskan pada suhu nyalanya, dicampur bahan bakar (gas alam, hidrogen, propana, butana, nafta, karbonmonoksida, atau amonia) dan dilewatkan pada tempat katalis. Adanya katalis, oksidasi bahan bakar dan NO_x direduksi menjadi N₂. Tingkat reduksi NO₂ dan NO menjadi N₂ adalah fungsi dari rancangan pabrik, jenis bahan bakar, suhu operasi dan tekanan, ruang aliran reaktor reduksi katalitis, jenis katalis, dan konsentrasi reaktan [4].



Gambar 1.2 Diagram Alir Pembuatan Asam Nitrat Encr [1]



Gambar 1.3 Diagram Alir Pembuatan Asam Nitrat Pekat [1]

RANGKUMAN

Asam nitrat termasuk kedalam golongan asam yang sangat korosif dan beracun yang dapat menyebabkan luka bakar yang parah. Senyawa ini terutama digunakan dalam pembuatan amonium nitrat (NH_4NO_3) untuk pupuk selain juga digunakan untuk pembuatan bahan peledak (seperti nitrogliserin).

Asam nitrat diproduksi dalam dua jenis yaitu asam nitrat encer dan pekat. Hampir semua produksi asam nitrat encer dibuat dengan proses oksidasi katalitis amonia pada suhu tinggi dimana terdiri dari 3 tahap yaitu: Oksidasi amonia, Oksidasi nitrat oksida (NO),

dan Absorpsi. Sedangkan asam nitrat pekat (konsentrasi 98 - 99 %) dihasilkan dari asam nitrat encer (konsentrasi 30 - 70 %) melalui teknologi destilasi ekstraktif.

SOAL

1. Mengapa pada oksidasi amoniak lebih disukai teknologi double kompresor dibandingkan single kompresor?
2. Pembuatan Asam Nitrat encer dengan kapasitas 1.000 juta ton per tahun. Umpan yang masuk terdiri dari amoniak dan udara dengan perbandingan mol 1:9. Yield yang dihasilkan pada reaksi pertama adalah 95% sementara konversi yang terjadi di reaksi selanjutnya adalah 98%. Tidak semua gas NO_2 terserap pada alat absorber melainkan hanya 99,5 %. Komposisi asam nitrat yang dihasilkan dari bawah kolom absorber adalah 65% dimana sisanya air.
 - a. Tentukan kebutuhan amoniak dan udara umpan pada kasus di atas

- b. Jika semua NO_2 terserap di absorber tentukan kebutuhan amoniak dan udara.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] G. T. Austin, Shreve's Chemical Process Industries, 5 ed., Singapore: McGraw-Hill, 1984.
- [2] W. McCabe, J. Smith and P. Harriott, Unit Operations of Chemical Engineering, New York: McGraw-Hill Education, 2004.
- [3] C. W and S. E., "Nitric acid measurement methods: An intercomparison," *Atmospheric Environmental*, 1967.
- [4] L. B. Hunt, "The Ammonia Oxidation Process," *Platinum Metal Rev*, pp. 124-134, 1958.
- [5] M. Luo, "Fischer-Tropsch synthesis: Effect of nitric acid pretreatment on graphene-supported cobalt catalyst," *Applied Catalysis: A Review*, 2020.

BAB II

ASAM SULFAT

Asam sulfat, H_2SO_4 , merupakan asam kuat. Zat ini larut dalam air pada semua perbandingan. Asam sulfat mempunyai banyak kegunaan dalam industri kimia. Kegunaan utamanya termasuk untuk pengolahan bijih mineral, sintesis kimia, pengolahan air limbah dan pengilangan minyak.

1. SIFAT-SIFAT ASAM SULFAT

Asam sulfat adalah cairan kental korosif berminyak tak berwarna yang memiliki sifat sebagai berikut

- Titik Leleh : $10.3\text{ }^{\circ}C$
- Titik Didih : $338\text{ }^{\circ}C$
- Berat Molekul 98.08
- Specific gravity 1.94
- Tanpa titik nyala

Asam sulfat adalah asam kuat yang dihasilkan dengan melarutkan trioksida belerang dalam air

dengan reaksi: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$. Kekuatan Asam ditentukan oleh sejauh mana asam sulfat tersebut terionisasi dalam larutan cair. Sebagai contoh: Asam Sulfat, H_2SO_4 , yang merupakan asam kuat sepenuhnya dipisahkan, dan semua hidrogen dalam asam akan terurai/berpindah sebagai ion hidrogen, $\text{H} (+)$. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H} (+) + \text{SO}_4$ dimana 100% sebagai $\text{H} (+)$. Sebaliknya, berbagai asam lemah etanoat, CH_3COOH , sebagian terionisasi dalam larutan, dan hanya sekitar 5% dari Hidrogen terlarut(displaceable) dalam asam tersebut hadir dalam larutan sebagai ion hidrogen, $\text{H} (+)$. $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{H} (+) + \text{CH}_3\text{COO} (-)$ dimana 5% sebagai $\text{H} (+)$.

2. PENGGUNAAN ASAM SULFAT

Asam sulfat merupakan agen protonating kuat. Asam sulfat juga merupakan agen pengoksidasi cukup kuat. Asam sulfat juga merupakan agen dehidrasi yang kuat dan digunakan untuk menghilangkan molekul air dari banyak senyawa organik. Asam sulfat tersedia

secara komersial yang digunakan sebagai solusi 96-98% dari asam dalam air.

3. APLIKASI ASAM SULFAT

Digunakan sebagai agen dehidrasi asam dalam proses kimia dan petrokimia organik, serta penyulingan minyak, sementara dalam industri pengolahan logam digunakan untuk ekstraksi tembaga, uranium dan vanadium dari bijih, dan dalam non-logam (non-ferrous) digunakan untuk pemurnian logam dan penyepuhan.

4. PERSIAPAN BAHAN BAKU

a. Persiapan Belerang

Belerang cair dapat berasal dari produk dari desulfurisasi gas alam dan minyak mentah dengan proses-Claus. leleh sulfur padat alami (proses- Frasch) tapi ini tidak sering digunakan karena ada banyak kesulitan dalam menghilangkan kontaminan. Belerang cair disimpan dalam tangki baja berisolasi dan dipanaskan(hangat) dengan uap. Ventilasi pada tangki

bebas secara konvensional. Semua pipa dan pompa di isolasi dan dipanaskan dengan steam. Tingkat suhu normal dari penyimpanan dan penanganan adalah sekitar 125-145°C.

Analisa jenis sulfur sebagai berikut:

Abu	maks. 0,015 % berat
Karbon	maks. 0,02% berat
Hidrogen Sulfida	ca 1-2 mg kg ⁻¹
Sulfur Dioksida	0 mg kg ⁻¹
Arsen	maks. 1 mg kg ⁻¹
Mercury/Hg	maks. 1 mg kg ⁻¹
Air	Maks 0,05 % berat

b. Persiapan Udara

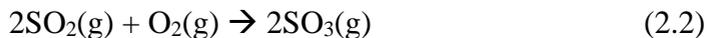
Udara yang diambil dari udara bebas, tentu saja masih mengandung uap air, sehingga udara harus dilewatkan terlebih dahulu melalui menara pengering. Pada pembuatan asam sulfat, yang bertindak sebagai *drying agent* untuk udara umpan digunakan asam sulfat pekat itu sendiri. Selanjutnya, udara yang telah

tidak mengandung air diumpankan ke dalam reaktor dengan kondisi operasi yang sesuai dengan kebutuhan reaktor.

5. SINTESA ASAM SULFAT DENGAN PROSES KONTAK

a. Tahap Oksidasi

Proses Kontak digunakan untuk pembuatan asam sulfat dari sulfur dioksida, yang dibuat dengan membakar belerang atau bijih sulfida yang dipanggang dan oksigen (dalam bentuk udara) yang bergabung untuk membentuk sulfur trioksida dengan adanya katalis. Reaksi eksotermik dan kondisi yang dikendalikan untuk menjaga suhu pada 450 °C. Katalis yang digunakan adalah oksida vanadium (V_2O_5). Sulfur trioksida tersebut dilarutkan dalam asam sulfat untuk membentuk asam sulfat pekat, ini disebut oleum. Reaksi-reaksi yang terlibat adalah sebagai berikut:





Oleum ini, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, kemudian dicampur dengan air, H_2O , untuk menghasilkan Asam Sulfat pekat, H_2SO_4 .
 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$. Oleum Sulphuric Acid. Pertanyaannya adalah bagaimana memaksimalkan SO_3 ? Hal ini dapat ditempuh dengan cara :

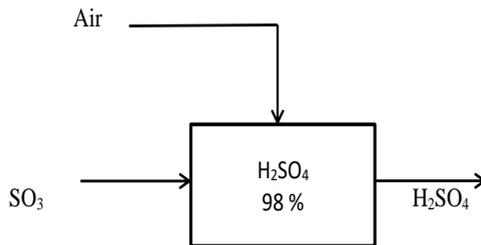
- Menghilangkan panas, penurunan suhu akan mendukung pembentukan SO_3 karena ini adalah proses eksotermik.
- Meningkatkan konsentrasi oksigen
- Mengeluarkan/mengambil SO_3 (seperti dalam kasus dari proses penyerapan ganda)
 - Meningkatkan tekanan sistem
 - Pilih katalis, dalam rangka untuk mengurangi temperatur kerja (kesetimbangan).
 - Menambah panjang/lama waktu reaksi

Perilaku sistem yang optimal secara keseluruhan membutuhkan keseimbangan antara kecepatan reaksi

dan kesetimbangan. Namun, keadaan optimum ini tergantung juga pada konsentrasi SO_2 dalam gas mentah dan pada variabilitas dalam waktu.

b. Penyerapan SO_3

Asam sulfat diperoleh dari penyerapan SO_3 oleh air yang terdapat dalam H_2SO_4 pekat (konsentrasi minimal 98%).



Gambar 2.1 Proses Penyerapan SO_3

Tingkat efisiensi penyerapan tergantung pada konsentrasi H_2SO_4 yang digunakan untuk menyerap cairan gas SO_3 yaitu pada kisaran 98,5 sampai 99,5%. Untuk kondisi temperatur saat proses penyerapan diatur pada kisaran antara $70\text{ }^\circ\text{C}$ sampai $120\text{ }^\circ\text{C}$. Selain itu, teknik distribusi asam, kelembaban baku gas (kabut melewati peralatan penyerapan), kabut Filter,

dan karakter aliran gas dalam cairan penyerap yakni co-current atau counter-current. Sedangkan untuk tingkat emisi SO_3 tergantung kepada yaitu: suhu gas yang meninggalkan penyerapan, konstruksi dan pengoperasian penyerap akhir, perangkat untuk memisahkan aerosol H_2SO_4 , dan asam yang berbentuk kabut pada hulu penyerap yang berada dalam uap air.

c. Finishing Produk

Asam sulfat yang dihasilkan berkisar pada 95,5% -96,5% atau 98,5% -99,5%. Produk asam ini dapat diencerkan dengan air atau uap kondensat sehingga menjadi konsentrasi yang lebih rendah sesuai dengan kebutuhan komersial (kebutuhan pasar) yaitu: 25%, 37%, 48%, 78%, dan 96% H_2SO_4 . Pengenceran dapat dibuat dalam proses batch atau terus menerus melalui pencampuran yang searah.

d. Pelucutan SO_2

Sejumlah kecil udara ditiupkan melewati asam hangat di kolom atau menara untuk mengurangi SO_2

yang tersisa dalam asam hingga $< 20 \text{ mg SO}_2 \text{ kg}^{-1}$. Udara yang mengandung SO_2 dikembalikan ke proses.

e. Penghilangan Warna

Asam yang dihasilkan dari biasanya masih memiliki warna gelap. Selanjutnya dapat dilakukan penjernihan warna yang dikenal sebagai “pemutihan asam“ atau acid bleaching”. Proses pemutihan menggunakan hidrogen peroksida dengan konsentrasi paling pekat 60 % seperti terlihat pada Tabel 2.2 berikut ini.

Tabel 2.1 Metode Pemutihan H_2SO_4

Metode	Alat	Efek
Dekolorisasi		
Hidrogen	Kolom	Kecoklatan
Peroksida $< 60\%$	Absorber	Warna menjadi bening

6. Katalis

Ketika memproduksi asam sulfat dengan proses kontak langkah penting adalah untuk menghasilkan belerang trioksida dengan melewati campuran gas sulfur dioksida dan oksigen melalui katalis seperti reaksi berikut:



Tanpa katalis, reaksi 2.4 membutuhkan suhu yang sangat tinggi untuk memiliki tingkat yang realistis/optimal. Namun dalam mencapai kesetimbangan susunan SO_2 pada suhu yang lebih tinggi akan mengakibatkan konversi yang sangat rendah/minim. Aktivitas katalis oksidasi sulfur dioksida hanya terhadap senyawa vanadium saja, platinum dan oksida besi telah terbukti secara teknis memuaskan. Saat ini, hampir semua industri menggunakan vanadium pentoksida tersebut.

Katalis tersebut secara komersial mengandung komponen aktif yaitu 4-9% berat vanadium pentoksida (V_2O_5) dan promotor yaitu logam alkali sulfat. Dalam

kondisi ini membentuk lelehan cair yang bermaksud untuk mencoklatkan.

Sebagai promotor, biasanya digunakan kalium sulfat namun dalam beberapa tahun terakhir cesium sulfat juga telah digunakan. Cesium sulfat memiliki keunggulan yaitu dapat menurunkan titik leleh, yang berarti bahwa katalis dapat digunakan pada suhu yang lebih rendah. Selain itu juga sebagai komponen katalis disebut dengan bahan pendukung/support yaitu silika yang membantu inti aktif. Ketiga komponen penyusun katalis dicampur bersama untuk membentuk pasta dan kemudian dicetak/diekstrusi menjadi pelet berbentuk silinder padat, ring/cicin atau ring-star yang selanjutnya dipanggang pada suhu yang tinggi. Katalis berbentuk cincin (atau ring-star), yang sebagian besar digunakan saat ini, memberikan penurunan tekanan rendah dan kurang sensitif terhadap penyumbatan debu. Batas suhu rendah adalah 410-430 °C untuk katalis konvensional dan 380-390 °C untuk katalis cesium doped/doping. Batas suhu teratas/maksimal adalah 600-650 °C, aktivitas katalitik dapat hilang

secara permanen karena reduksi/pengikisan permukaan internal. Umur/masa kerja rata-rata untuk katalis adalah sekitar 10 tahun. Batas penggunaan umumnya ditentukan oleh hilangnya katalis selama aktivitas/screening dari katalis yang diperlukan dari waktu ke waktu untuk menghilangkan debu.

Penggantian Katalis

Katalis jenis pelet suatu saat akan menumpuk menjadi penyumbat, dan harus diganti secara berkala, meskipun jenis ini dapat bertahan selama sepuluh tahun. Vanadium adalah logam yang berguna untuk industri baja, sehingga katalis yang telah habis masa pakainya dapat diproses kembali.

7. Efisiensi Energi

Pembuatan asam sulfat melibatkan banyak reaksi eksotermik, proses produksi secara keseluruhan menghasilkan energi termal yang lebih besar dibandingkan yang digunakan. Sedapat mungkin, kelebihan panas dapat digunakan untuk mengurangi

konsumsi energi di bagian lain dengan cara memanfaatkan panas hasil proses untuk pembangkit steam. Bentuk pemanfaatan energi menjadi steam pembangkit tenaga listrik dapat menggunakan: super-heater, economiser, dan ketel uap.

8. Penanganan Limbah

ketinggian tumpukan menentukan nilai SO_2/SO_3 konsentrasi maksimum di udara di sekitar pabrik asam sulfat. Hal ini juga diketahui bahwa konsentrasi ini secara luas berfluktuasi dalam ruang dan waktu karena termo-aerodinamis kondisi atmosfer tingkat rendah (0 sampai 500 m). Kondisi ini dapat bervariasi karena faktor-faktor berikut:

- ✓ Vertikal struktur suhu dan kelembaban
- ✓ Kecepatan angin dan arah
- ✓ Turbulensi dari atmosfer
- ✓ Intensitas sinar matahari dll

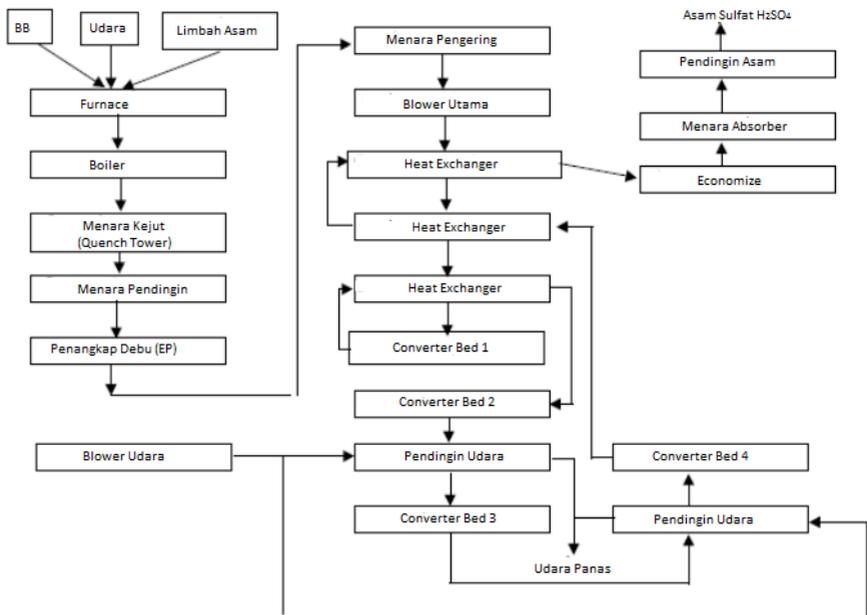
Emisi SO_3

- ✓ Minimalisasi teknik Penyerapan

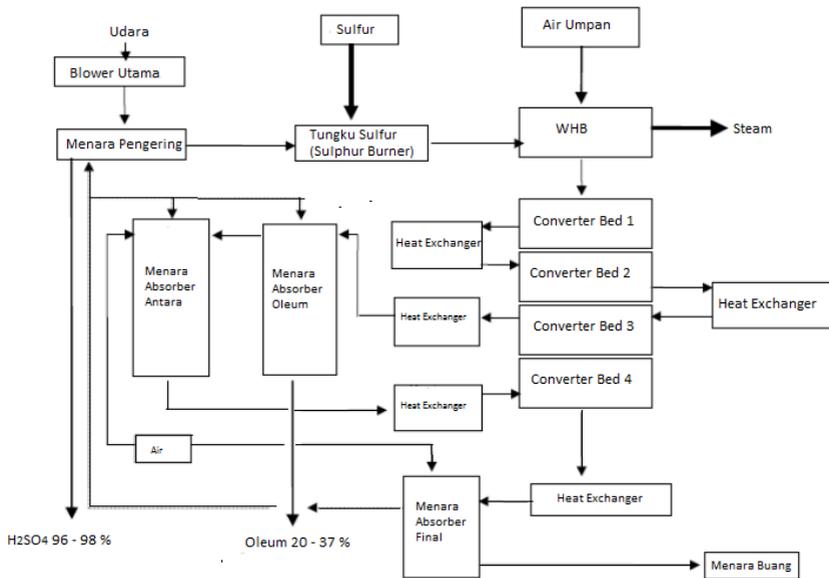
- ✓ Perbaiki desain menara (kecepatan)
- ✓ Asam distribusi (aliran dan partisi ulang)
- ✓ Packing efisiensi
- ✓ Asam suhu (uap tekanan)

Emisi H₂SO₄

- ✓ Minimisasi teknik menyerap di menara desain (gas kecepatan, distribusi asam) / demisters (mesh pembalut atau lilin).
- ✓ Mist Filter.
- ✓ Proses kontrol



Gambar 2.2 Diagram Proses Pembuatan Asam Sulfat dengan single Absorber



Gambar 2.3 Diagram Proses Pembuatan ASam Sulfat dengan double Absorber

RANGKUMAN

Asam sulfat, H_2SO_4 , merupakan asam kuat. Zat ini larut dalam pada semua perbandingan. Asam sulfat mempunyai banyak kegunaan dalam industri kimia. Kegunaan utamanya termasuk untuk pengolahan bijih mineral, sintesis kimia, pengolahan air limbah dan pengilangan minyak.

Pembuatan asam sulfat dari sulfur dioksida, menggunakan Proses Kontak, sulfur dioksida dibuat dengan membakar belerang atau bijih sulfida. Oksigen (dalam bentuk udara) bereaksi dengan sulfur dioksida untuk membentuk sulfur trioksida dengan adanya katalis pada sebuah reaksi kesetimbangan. Reaksi eksotermik menyebabkan temperatur reaksi meningkat, sehingga kondisi temperatur harus dikendalikan dengan sistem pendinginan yang baik guna menjaga suhu reaksi pada $450\text{ }^\circ\text{C}$. Jenis katalis yang digunakan adalah oksida vanadium (V_2O_5). Sulfur trioksida selanjutnya diserap dengan asam sulfat pekat 98 % untuk membentuk oleum.

SOAL

1. Mengapa pada penyerapan sulfur trioksida tidak menggunakan air?
2. Mengapa teknologi double absorber lebih efisien dibandingkan dengan single absorber? Coba anda jelaskan dari aspek kesetimbangan reaksi.
3. Direncanakan untuk membuat asam sulfat menggunakan proses kontak dimana sulfur dibakar dengan udara guna menghasilkan sulfurdioksida, selanjutnya sulfurtrioksida diperoleh dengan cara mengoksidasi sulfurdioksida pada temperatur 450°C menggunakan katalis V_2O_5 . Terakhir sulfurtrioksida diserap untuk menghasilkan asam sulfat.
 - a. Keberadaan air tidak diinginkan baik pada tahap pembakaran maupun oksidasi. Persiapan apa yang harus dilakukan agar udara umpan tidak mengandung air.
 - b. Panas reaksi hasil pembakaran sulfur kemudian dimanfaatkan dengan melewatkan panas ke dalam WHB. Jelaskan prinsip yang terjadi di WHB.

- c. Mengapa pada penyerapan SO_3 digunakan asam sulfat 98% bukan digunakan air.
- d. Katalis yang digunakan pada suatu saat akan mengalami defisiensi. Apa yang dimaksud dengan defisiensi? Dan apa indikasinya?
- e. Apa usaha yang dilakukan agar emisi gas SO_x yang lepas ke atmosfer tidak melebihi baku mutu lingkungan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ullman's, "Encyclopedia of Industrial Chemistry," 1994, pp. 644-647.
- [2] G. T. Austin, Shreve's Chemical Process Industries, 5 ed., Singapore: McGraw-Hill, 1984.
- [3] N. I. Standard, Standard recommended Practice, Design, Fabrication, and Inspection of Tanks for the Storage of concentrated Sulfuric Acid and Oleum at Ambient Temperatures, 1999.
- [4] R. Kikuchi, "Environmental Management of

Sulfur Trioxide Emission: Impact of SO₃ on Human Health," *Environmental Management*, vol. 27, p. 837–844, 2001.

- [5] W. Moeller and K. Winkler, "The Double Contact Process For Sulfuric Acid Production," *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 18, no. 5, pp. 324-325, 2012.
- [6] R. B. Anderson, Fischer-Tropsch synthesis, United Kingdom: US Department of Energy, 1984.

BAB III

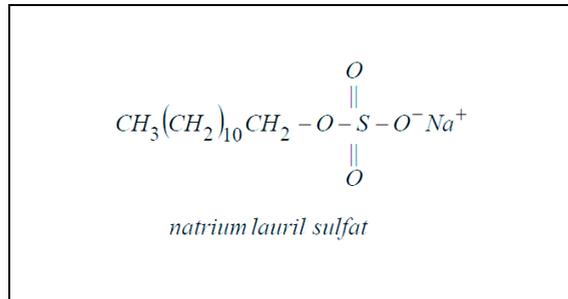
DETERGEN

Detergen adalah sebuah surfaktan atau campuran dari surfaktan-surfaktan yang memiliki sifat membersihkan. Senyawa-senyawa ini biasanya alkil benzene sulfonat dan turunannya. Berbeda dengan sabun, detergen memiliki sifat dapat larut dalam air sadah. Detergen umumnya diproduksi dalam bentuk bubuk/powder atau larutan pekat.

1. Sejarah Deterjen

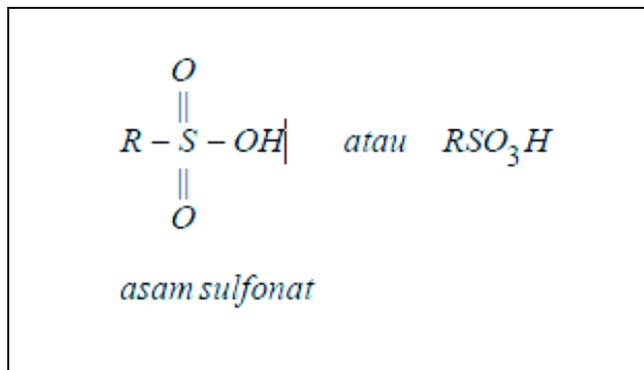
Deterjen pertama kali dikembangkan di Jerman pada waktu Perang Dunia II. Fritz Gunther (Jerman) penemu *surfactant* sebagai bahan baku deterjen tahun 1916 dan pada tahun 1933 deterjen pertama kali launching di AS. Sebelum tahun 1965, deterjen menghasilkan limbah busa di sungai dan danau, baru pada tahun 1965 ditemukan senyawa *linear alkylbenzene sulphonate* (LAS) yang lebih ramah lingkungan. Molekul LAS dapat diuraikan dengan cepat oleh bakteri (Biodegradable) sehingga tidak

menghasilkan limbah busa. Detergen yang pertama kali produksi adalah garam natrium dari lauril hidrogen sulfat seperti diperlihatkan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Natrium dari lauril hidrogen sulfat

Saat ini kebanyakan detergen adalah garam dari asam sulfonat seperti terlihat pada Gambar 3.2



Gambar 3.2 Garam dari asam sulfonat

2. Sifat Fisik dan Kimia Deterjen

Sifat Fisis

- Ujung non polar : R – O (hidrofob)
- Ujung polar : SO₃Na (hidrofil)

Sifat Kimia

- Dapat melarutkan lemak
- Tak dipengaruhi kesadahan air

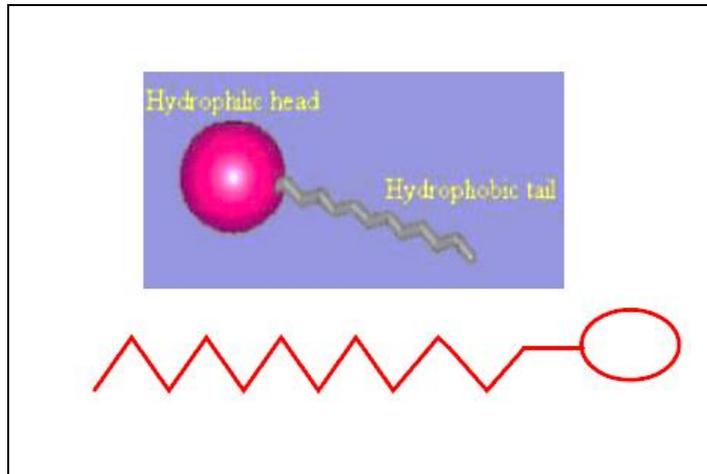
3. Komposisi Deterjen

Kandungan yang terdapat di dalam deterjen terdiri dari: surfaktan, builder, filler/bahan pengisi, aditif, pewangi, dan anti foam.

3.1. Surfaktan

Surfaktan (surface active agent) merupakan zat aktif permukaan yang mempunyai ujung berbeda yaitu hidrofil (suka air) dan hidrofob (suka lemak) seperti terlihat pada Gambar 3.3. Bahan aktif ini berfungsi menurunkan tegangan permukaan air sehingga dapat

melepaskan kotoran yang menempel pada permukaan bahan.



Gambar 3.3 Skema Molekul Surfaktan

Bagian ekor bersifat hidrofobik dalam media air dan bersifat hidrofilik dalam media hidrokarbon, sementara bagian kepala bersifat sebaliknya.

Empat katagori surfaktan adalah: anionik seperti: Alkyl Benzene Sulfonate (ABS), Linier Alkyl Benzene

Sulfonate (LAS), Alpha Olein Sulfonate (AOS). Kationik seperti: Garam Ammonium. Non ionik seperti: Nonyl phenol polyethoxyle dan Amphoterik seperti: Acyl Ethylenediamines.

3.2. Builder

Builder (pembentuk) berfungsi meningkatkan efisiensi pencuci dari surfaktan dengan cara menonaktifkan mineral penyebab kesadahan air. Senyawa yang termasuk sebagai builder adalah senyawa fosfat dan asetat. Sodium Tri Poly Phosphate (STPP) adalah contoh senyawa fosfat sedangkan senyawa asetat terdiri dari: Nitril Tri Acetate (NTA) dan Ethylene Diamine Tetra Acetate (EDTA) yaitu Zeolit dan Asam Sitrat

3.3. Filler/Bahan Pengisi

Bahan ini berfungsi sebagai pengisi dari seluruh campuran bahan baku. Pemberian bahan ini berguna untuk memperbanyak atau memperbesar volume. Keberadaan bahan ini dalam campuran bahan baku detergen semata-mata ditinjau dari aspek ekonomis.

Pada umumnya, sebagai bahan pengisi detergen digunakan sodium sulfat. Bahan lain yang sering digunakan sebagai bahan pengisi yaitu : tetra sodium pyrophosphate dan sodium sitrat. Bahan pengisi ini berwarna putih, berbentuk bubuk, dan mudah larut dalam air.

3.4. Aditif

Aditif adalah bahan suplemen / tambahan untuk membuat produk lebih menarik, misalnya pewangi, pelarut, pemutih, pewarna dst, tidak berhubungan langsung dengan daya cuci deterjen. Additives ditambahkan lebih untuk maksud komersialisasi produk. Contoh : Enzim, Boraks, Sodium klorida, Carboxy Methyl Cellulose (CMC).

3.5. Pewangi

Bahan pewangi adalah termasuk bahan tambahan. Keberadaan parfum memegang peranan besar dalam hal keterkaitan konsumen akan produk detergen bubuk. Artinya, walaupun secara kualitas detergen bubuk yang ditawarkan bagus, tetapi bila salah

memberi parfum akan berakibat fatal dalam penjualannya.

Pada dasarnya, jenis parfum untuk detergen dapat dibagi ke dalam dua jenis, yaitu parfum umum dan parfum eksklusif. Parfum umum mempunyai aroma yang sudah dikenal umum masyarakat, seperti aroma mawar dan aroma kenanga. Parfum eksklusif. Artinya, aroma dari parfum tersebut sangat khas dan tidak ada produsen lain yang menggunakannya. Kekhasan parfum eksklusif ini diimbangi dengan harganya yang lebih mahal dari jenis parfum umum. Beberapa nama parfum yang digunakan dalam pembuatan detergen bubuk diantaranya bouquet, deep water, alpine dan spring flower.

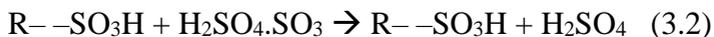
3.6. Anti foam

Cairan antifoam digunakan khusus untuk pembuatan detergen bubuk untuk mesin cuci. Bahan tersebut berfungsi untuk meredam timbulnya busa. Persentase keberadaan senyawa ini dalam formula sangat sedikit, yaitu berkisar antara 0,04-0,06%.

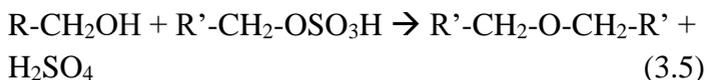
4. Reaksi Pada Deterjen

Reaksi kimia yang berlangsung pada pembuatan deterjen adalah reaksi sulfonasi dan sulfasi, reaksi sulfonasi adalah reaksi antara gugus alkil benzen dengan oleum sedangkan sulfasi adalah reaksi antara alkohol dengan oleum. Reaksi kimia yang terjadi seperti berikut ini:

Reaksi sulfonasi



Reaksi Sulfasi



Reaksi (3.4) sampai (3.8) adalah reaksi tambahan pada peristiwa sulfasi.

5. Uraian Proses Pembuatan Detergen

Proses pembuatan detergen dilakukan melalui 3 tahapan yaitu: persiapan slurry (slurry preparation), pengeringan (spray drying), dan penanganan produk (granule handling). Diagram alir proses pembuatan detergen dapat dilihat pada Gambar 3.4.

a. **Persiapan Slurry.**

Formulasi slurry untuk pembuatan detergent granules memerlukan pencampuran yang intensif (intimate mixing) dari berbagai fase bahan baku seperti liquid, powder, dan material-material granul. Slurry detergen dihasilkan dengan mencampur liquid surfaktan dengan powder dan material liquid (builders dan additive lainnya) di dalam sebuah tangki tertutup yang disebut *soap crutcher*.

b. **Pengeringan.**

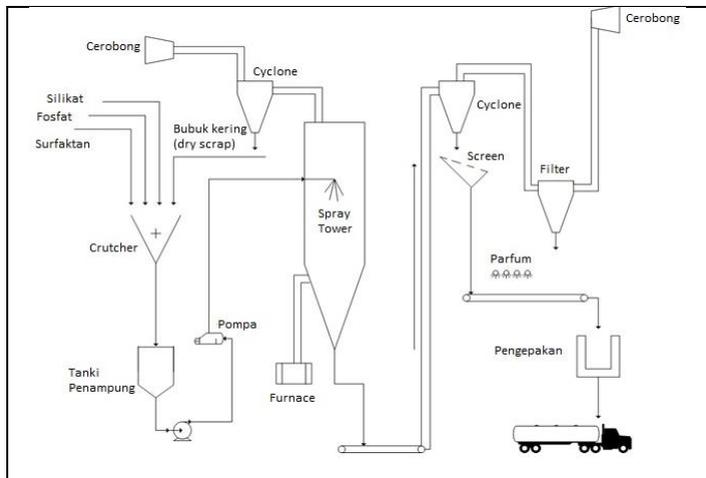
Blended slurry yang dihasilkan pada tahap persiapan, diumpankan menuju sebuah *surge vessel* untuk selanjutnya dipompakan menuju *spray dryer*. Slurry tersebut disemprotkan melalui sebuah nozzles

. Untuk single nozzle: slurry disemprotkan pada tekanan 4.1 to 6.9 kPa (600 to 1000 psi) dan untuk two-fluid nozzle: pada tekanan 340 sampai 690 kPa (50 sampai 100 psi).

Steam atau udara digunakan sebagai *atomizing fluid* untuk two-fluid nozzles. Slurry disemprotkan pada tekanan tinggi menuju sebuah *vertical drying tower* yang dilengkapi dengan aliran udara panas dari 315 sampai 400°C (600 sampai 750° F). Semua *spray drying equipment* yang dirancang untuk menghasilkan detergent granule , terdiri dari komponen-komponen seperti: spray drying tower, air heating and supply system, slurry atomizing and pumping equipment, product cooling equipment, and conveying equipment. Umumnya, tower dirancang dimana slurry dimasukkan dari bagian atas tower yang countercurrent dengan heated air yang dimasukkan dari dasar tower. Tower berbentuk silinder dengan dasar berbentuk cone dan diameter berkisar 4 sampai 7 meter (12 sampai 24 feet) dan tinggi 12 sampai 38 meters (40 sampai 125 feet).

c. Penanganan Produk.

Detergent granules sebagai produk, dibawa secara mekanik atau dengan udara dari tower menuju sebuah mixer untuk dicampur dengan bahan kering tambahan (additional dry) atau bahan-bahan liquid, sebelum akhirnya dilakukan pengepakan dan penyimpanan.



Gambar 3.4. Diagram Alir Proses Pembuatan Detergen

6. Pengendalian Emisi Selama Proses Pembuatan Deterjen

Exhaust air yang keluar dari dari *detergent spray drying towers* mengandung dua jenis kontaminan, yaitu: fine detergent particles (dust) dan organics vaporized (VOCs), di dalam zona temperatur lebih tinggi di dalam tower.

a. Emisi Debu

Emisi debu dihasilkan dari *scale hoppers*, *mixers*, dan *crutchers* selama proses pencampuran fine dry ingredients untuk membentuk slurry. *Conveying*, *mixing*, dan *packaging* produk detergent granules. *Pneumatic conveying* dari fine materials dapat menyebabkan dust emissions ketika *conveying air* dipisahkan dari bulk solids. Emisi debu prinsipnya terdiri dari senyawa detergent, disamping itu juga terdapat senyawa-senyawa phosphates, sulfates, dan senyawa mineral lainnya. Untuk proses ini, umumnya digunakan fabric filter, tidak hanya mengatasi emisi debu melainkan juga dapat recover bahan baku.

Alat yang digunakan untuk menangkap debu dapat menggunakan cyclon. Alat ini dapat menangkap 90 % atau lebih (% wt) produk detergen halus dari *exhaust air*. Cyclon jenis *Cyclonic impingement scrubbers* dipasang paralel guna mengumpulkan partikel padat dari *scrubbing slurry* dan mengembalikannya ke dalam *crutcher*. *Cyclonic impingement scrubbers* biasanya diikuti dengan mist eliminators, sementara dry cyclones diikuti dengan fabric filters atau scrubber/electrostatic precipitator units. Beberapa tipe dari scrubbers dapat dipasang setelah cyclone collectors seperti venturi scrubbers yang saat ini telah digantikan oleh packed bed scrubbers. Packed bed scrubbers biasanya diikuti dengan wet-pipe type electrostatic precipitators yang dipasang di atas packed bed pada vessel yang sama.

b. Emisi Senyawa Organik yang mudah menguap (VOCs)

Volatile organics dapat dihasilkan ketika slurry yang mengandung senyawa-senyawa organik berada pada low vapor pressures. VOCs terutama berasal dari

surfactants yang terdapat di dalam slurry. Jumlah vapor yang dihasilkan tergantung pada berbagai variabel seperti: suhu menara dan volatility dari senyawa organik yang digunakan dalam slurry. Senyawa-senyawa VOC ini lalu terkondensasi di dalam tower exhaust airstream menjadi droplets. Cara untuk mengontrol emisi organik adalah dengan mengatur temperatur udara inlet dan temperatur exhaust atau dengan menurunkan laju produksi.

7. Limbah Detergen

Jika jumlah busa di sungai meningkat dan air sumur yang dekat dengan tempat pembuangan limbah deterjen yang berasal dari rumah tangga juga ikut berbuih, serta air yang keluar dari keran berbuih. Hal ini disebabkan karena propylene tetramer benzene sulphonate yang terdapat di dalam deterjen tidak dapat diuraikan oleh mikroorganismenya. Selain senyawa di atas, asam lemak yang telah tersulfonasi ternyata mudah diuraikan oleh mikroorganismenya, dan kemudian asam lemak diproduksi menjadi jenis yang berantai lurus, yang memungkinkan zat ini dapat teruraikan oleh alam.

Berbagai pengujian yang telah dilakukan memang membuktikan bahwa alkyl benzena yang berantai lurus mudah diuraikan oleh alam.

RANGKUMAN

Detergen adalah sebuah surfaktan atau campuran dari surfaktan-surfaktan yang memiliki sifat membersihkan. Senyawa-senyawa ini biasanya alkil benzen sulfonat dan turunannya. Berbeda dengan sabun, detergen memiliki sifat dapat larut dalam air sadah. Detergen umumnya diproduksi dalam bentuk bubuk/powder atau larutan pekat. Proses pembuatan detergen dilakukan melalui 3 tahapan yaitu: persiapan slurry (slurry preparation), pengeringan (spray drying), dan penanganan produk (granule handling).

SOAL

1. Sebutkan mekanisme yang terjadi sehingga detergen tetap tidak kehilangan fungsinya walaupun di dalam air sadah.
2. Apa fungsi dipasangnya furnace pada dasar kolom spray dryer

3. Apa upaya yang dilakukan dalam menangani emisi debu detergen yang dihasilkan pada menara pengering

DAFTAR PUSTAKA

- [1] G. T. Austin, Shreve's Chemical Process Industries, 5 ed., Singapore: McGraw-Hill, 1984.
- [2] Ullman's, "Encyclopedia of Industrial Chemistry," 1994, pp. 644-647.
- [3] EPA, "Source Category Survey: Detergent Industry. Prepared for the U. S. Environmental Protection Agency," Research Triangle Park, NC, 1980.
- [4] A. H. P. Jr., "Air Pollution Aspects of Soap and Detergent Manufacture," *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 17, no. 8, pp. 505-507, 1967.

BAB IV

PULP DAN KERTAS

Pulp adalah hasil pemisahan serat dari bahan baku berserat (kayu maupun non kayu) melalui berbagai proses pembuatannya (mekanis, semikimia, kimia). Pulp berupa serat berwarna putih yang diperoleh melalui proses penyisihan lignin dari biomassa (delignifikasi). Pulp digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan kertas dan dapat juga dikonversi menjadi senyawa turunan selulosa termasuk selulosa asetat. Penyisihan lignin dari biomassa dapat dilakukan dengan berbagai proses yaitu mekanik, semikimia dan kimia [1].

1. Sejarah Pembuatan Kertas

Pembuatan kertas pertama kali dikembangkan di Cina pada 101 Masehi dimana menggunakan serat bamboo sebagai bahan baku. Baru pada abad 14 negara eropa mengembangkan pembuatan kertas dari : jerami dan kapas. Pada abad 18 pertengahan ditemukan proses mekanik dan kimia pembuatan pulp. Pulp terdiri dari

selulosa dan hemiselulosa yang berasal dari bahan baku berserat baik kayu maupun non-kayu.

2. Jenis Kayu

Jenis kayu yang digunakan dapat berupa kayu lunak dan kayu keras. Kayu Lunak (soft wood), merupakan kayu dari tumbuhan konifer, contohnya pohon pinus. Kayu lunak memiliki panjang dan kekerasan serat yang lebih besar yang digunakan untuk memberi kekuatan pada kertas. Sedangkan kayu keras (hard wood), merupakan kayu yang berasal dari tumbuhan yang menggugurkan daunnya setiap tahun. Kayu keras memiliki karakteristik lebih halus dan kompak serta memiliki sedikit lignin, sehingga menghasilkan permukaan kertas yang halus dan mudah diputihkan. Tabel 4.1 memperlihatkan komponen kimia untuk kedua jenis kayu. Sementara Tabel 4.2 memperlihatkan perbandingan kandungan kimia antara bahan baku kayu dan non-kayu [2].

Tabel 4.1. Komposisi Kimia menurut Jenis Kayu
[2]

TIPE	% Berat Kering		
	SELULOSA	HEMISELULOSA	LIGNIN
Kayu Keras	40 – 44	15 - 35	18 -25
Kayu Lunak	40 – 44	20 – 32	25 - 35

Tabel 4.2. Perbandingan Komposisi Kimia antara Kayu dan Non-Kayu

Komponen	% Berat kering	
	Kayu	Non-Kayu
Karbohidrat	65 – 80	50 – 80
Selulosa	40 – 45	30 – 45
Hemiselulosa	23 – 35	20 – 35
Lignin	20 – 30	10 – 25
Ekstraktif	2 – 5	5 – 15
Protein	< 0.5	5 – 10
Anorganik	0.1 – 1	0.5 - 10

SiO ₂	< 0.1	0.5 - 7
------------------	-------	---------

Lignin

Lignin terdapat di antara sel-sel dan di dalam dinding sel. Di antara sel-sel, lignin berfungsi sebagai perekat untuk mengikat sel-sel bersama-sama. Dalam dinding sel, lignin sangat erat hubungannya dengan selulosa dan berfungsi untuk memberikan ketegaran pada sel. Selain itu, lignin juga berpengaruh dalam mempertinggi sifat racun kayu yang membuat kayu tahan terhadap serangan cendawan dan serangga.

3. Tahapan Pembuatan Kertas

Pembuatan kertas diawali dengan pembuatan bubur kertas melalui proses yang dinamakan pulping. Pulp yang merupakan bubur kertas kemudian dikeringkan di dalam mesin fourdrinier yang selanjutnya ditarik untuk dibentuk menjadi kertas. Tahapan yang dimaksud dijelaskan seperti berikut ini:

a. Pembuatan pulp (bubur kertas)

Pulping adalah proses pemisahan serat selulosa dari bahan pencampur (lignin & pentosan), pelepasan bentuk bulk menjadi serat atau kumpulan serat. Lignin harus dihilangkan karena dapat membuat kertas mengalami degradasi. Secara umum proses pembuatan pulp ada 3 jenis yaitu secara mekanis (groundwood), secara kimia dan secara semi kimia. Pemilihan proses yang tepat sangat bergantung kepada jenis bahan baku dan karakteristik kertas yang ingin dihasilkan (derajatan keputihan kertas)

b. Pembuatan kertas dalam mesin Fourdriner

Proses selanjutnya adalah penyusunan secara random serat-serat di atas kawat menjadi lembaran kertas basah di dalam mesin fourdriner. Penghilangan kadar air dari lembaran basah secara gravity, dihisap dan dipres, menjadi lembaran kertas basah yang lebih kompak, siap dikeringkan yaitu (60 – 70 % menjadi 90 – 94 %). Pengeringan kertas dengan silinder yang dipanasi, hingga kadar airnya 5–7 %. Buangan pabrik kertas disebut white water (serat-serat halus). Untuk efisiensi/Aspek ekonomis, pabrik pulp dan pabrik kertas biasanya

digabung, karena : untuk mendapatkan keuntungan yang lebih besar, dan untuk menjamin kontinuitas produksi selain itu juga untuk mendapatkan kualitas produk kertas yang lebih terjamin.

4. Macam- Macam Metode Membuat Pulp

Seperti disebutkan di atas bahwa tahapan awal membuat kertas adalah proses pembuburan kertas (pulping process). Pembuburan kertas dapat dilakukan dengan berbagai cara yaitu: cara mekanis, kimia dan semi-kimia. Jenis bahan baku, kekuatan dan derajat putih kertas yang diinginkan adalah beberapa pertimbangan yang digunakan dalam memilih salah satu proses tersebut.

a. Pulping secara Mekanis

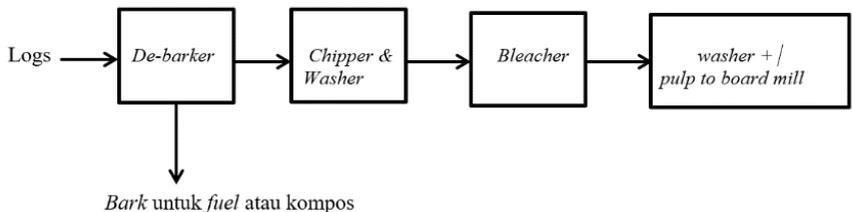
Pulping secara mekanis adalah proses dimana serat selulosa yang terdapat di dalam kayu dipisahkan secara mekanik. Gambar 4.1 memperlihatkan diagram alir proses pulping secara mekanik. Alat yang digunakan untuk proses ini yaitu:

- Grinding-Stone Groundwood (SGW)

Logs/potongan kayu ditekan hingga mengenai stone/batu baja yang terdapat di dalam mesin grinder guna melepaskan serat selulosa.

- Refining-Refiner Pulp

Chips diumpankan diantara 2 piringan yang terdapat di dalam mesin. Satu piringan selalu berputar sementara yang lainnya diam atau dapat juga berputar bersamaan.



Gambar 4.1 Diagram Alir Proses Pulping Secara Mekanik

Pulp yang dihasilkan dengan metode ini tidak dapat putih sekali, selain itu kayu dengan kualitas yang baik menjadi persyaratan. Kayu yang sudah dipotong menjadi chip-

chip harus digunakan sebelum lebih dari 2 minggu karena akan menyebabkan proses oksidasi dan biologi yang dapat membuat kayu rusak dan berwarna gelap. Yield yang dihasilkan dalam kisaran 85-95 %.

b. Pulping secara Kimia

Metode ini dilakukan dengan cara menambahkan larutan kimia ke dalam potongan kayu sehingga serat selulosa yang terikat oleh lignin dapat dilepaskan. Terdapat 4 proses kimia yang biasa digunakan yaitu : kraft, sulfit, neutral sulfit semichemical (NSSC), dan soda. Diantara 4 proses kimia tersebut 80 % industri menggunakan proses kraft. Pemilihan proses didasarkan pada pertimbangan kualitas produk yang diinginkan, kayu / bahan baku yang tersedia, dan pertimbangan ekonomis lainnya.

1. Kraft Pulping

Proses kraft meliputi pembuburan (*digesting*) potongan kayu pada kondisi suhu dan tekanan tinggi di dalam *white liquor* yaitu larutan sodium sulfit dan sodium hidroksida. *White liquor* akan melarutkan lignin yang mengikat serat-serat selulosa. Karakteristik pulp yang

dihasilkan yaitu berwarna coklat, serat yang kuat, tahan terhadap mekanik.

Terdapat dua sistem digesting yaitu batch dan kontinyu. Umumnya proses kraft menggunakan sistem batch namun untuk pabrik-pabrik baru sudah mulai dirancang untuk sistem kontinyu. Di dalam digesting batch ketika proses *cooking* selesai sempurna, produk digester akan dialirkan menuju tanki atmosferik yang disebut *blow tank*. Selanjutnya semua kandungan blow tank akan dialirkan menuju pulp washer dimana bahan kimia sisa/spent cooking liquor akan dipisahkan dari pulp. Pulp selanjutnya akan mengalami beberapa tahap pencucian dan pemutihan/bleaching. Terakhir pulp akan ditekan dan dikeringkan untuk kemudian disimpan sebelum dilanjutkan untuk pembuatan kertas.

Proses kraft juga dirancang untuk memulihkan/recovery bahan-bahan kimia dan panas yang digunakan pada proses digesting. Cooking liquor sisa dan air cucian pulp digabung lalu menjadi weak black liquor. Weak black liquor ini selanjutnya dipekatkan di dalam multiple-effect evaporator sehingga larutan menjadi 55 % padatan.

Selanjutnya dipekatkan lagi di dalam direct-contact evaporator sehingga menjadi 65 % padatan atau disebut strong black liquor, panas evaporator berasal dari flue gas yang dihasilkan dari furnace recovery. Strong black liquor lalu dibakar di dalam furnace. Pembakaran senyawa organik yang terdapat di dalam strong black liquor akan menghasilkan panas, panas digunakan untuk membuat steam dan mengkonversi sodium sulfat menjadi sodium sulfit. Senyawa-senyawa anorganik yang terdapat di dalam strong black liquor akan terkumpul di bagian bawah furnace yang disebut molten smelt.

Smelt lalu dilarutkan di dalam air untuk diproses menjadi green liquor. Green liquor selanjutnya dialirkan menuju tanki kaustik dimana kontak dengan *quicklime* (kalsium oksida) guna merubah larutan hitam menjadi white liquor untuk selanjutnya diumpankan kembali ke dalam sistem digesting. Endapan lumpur kapur dari tanki kaustik setelah itu dikalsinasi di dalam kiln guna menghasilkan *quicklime* kembali. Gambar 4.2 memperlihatkan diagram alir proses kraft pulping beserta proses recovery black liquor.

2. Proses Acid Pulping

Proses acid sulfite pulping mirip dengan kraft pulping, kecuali berbeda larutan cooking liquor. Pada proses ini digunakan larutan sulfurous acid untuk melarutkan lignin di dalam kayu. Sebagai buffer dari cooking liquor digunakan larutan bisulfite, magnesium, calcium, atau ammonium.

Proses digesting juga berlangsung pada suhu dan tekanan tinggi, begitu juga sistem yang digunakan dapat secara batch maupun kontinyu. Saat proses pemasakan selesai, produmnya dipompakan menuju *dump tank* pada tekanan rendah. Limbah sulfite liquor (disebut juga red liquor) kemudian dikeluarkan dari dasar tangki untuk direcovery. Pulp yang diperoleh dicuci dan dialirkan menuju saringan dan sentrifuge untuk memisahkan partikel, serat atau kotoran pada lainnya. Terakhir pulp di putihkan ditekan dan dikeringkan untuk ke tahap pembuatan kertas. Proses ini dapat digunakan untuk menghasilkan kertas yang putih, kertas buku, pembungkus makanan, dan tissue.

c. Pulping secara semi kimia

Proses ini merupakan kombinasi secara kimia dan mekanis dalam pembuatan pulp kayu. Untuk melunakkan lignin dan karbohidrat yang terikat dengan serat, maka kayu direndam dalam soda kaustik atau sodium sulfi netral, kemudian digiling. Metode semi kimia cocok digunakan untuk kayu keras. Keunggulan proses ini adalah pulp yang dihasilkan memiliki kekuatan mekanik yang tinggi serta biaya proses yang dibutuhkan rendah. Namun kelemahannya adalah pulp yang dihasilkan masih mengandung sebagian besar lignin, sukar diputihkan, dan jika terkena sinar matahari akan berwarna kuning. Oleh karena itu, biasanya pulp yang dihasilkan dengan proses ini digunakan untuk bahan yang membutuhkan kekuatan dan kekakuan seperti media kardus namun tidak terlalu memperhatikan aspek warna yang putih..

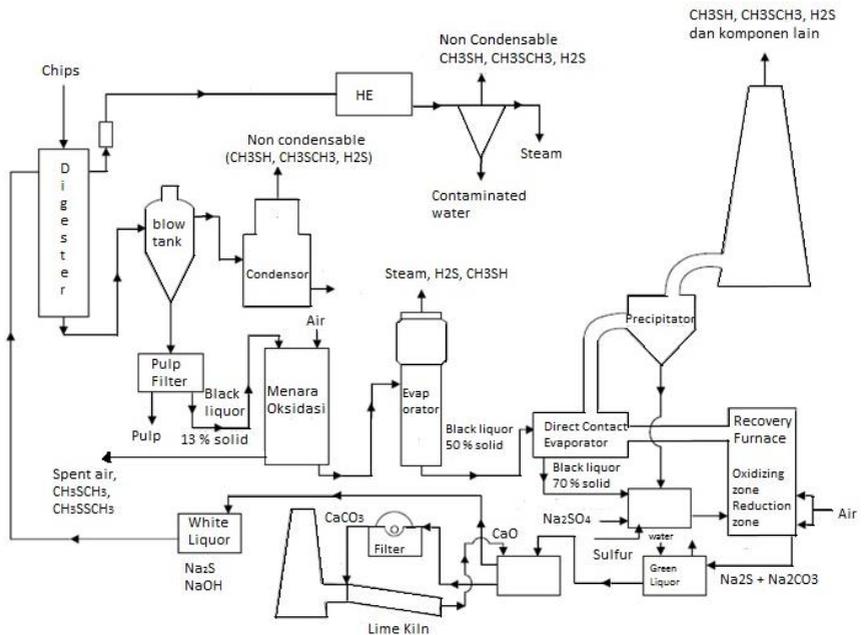
Kayu yang akan dijadikan pulp dipotong menjadi potongan yang tipis dan kecil yang disebut dengan chips, lalu dimasak selama beberapa jam dengan menggunakan alat digester yang dioperasikan pada suhu 150 °C dengan tekanan 4-5 atm. Serat yang terdapat di dalam campuran,

kemudian dipisahkan pada tahap pencucian, serat yang merupakan pulp, lalu diputihkan (bleaching) dengan menggunakan kalsium hipoklorit, hidrogen peroksida atau kalsium dioksida. Proses pemutihan dapat menurunkan kekuatan pulp, sehingga perlu diperhatikan hubungan antara derajat putih pulp dan kekuatan kertas yang dihasilkan.

3. Proses Neutral Sulfit Semicemical (NSSC)

Pada metode ini, potongan kayu dimasak di dalam larutan netral sulfit dan natrium karbonat. Ion-ion sulfit bereaksi dengan lignin di dalam kayu dan natrium bikarbonat bertindak sebagai buffer guna menjaga larutan tetap netral. Perbedaan utama dengan proses kraft adalah hanya sebagian lignin yang dapat dipisahkan setelah proses pemasakan pada tahap pemisahan mekanik. Metode ini menghasilkan yield 60 sampai 80 % hal ini lebih tinggi dibanding proses kimia lainnya yang hanya 50 - 55 %. Proses NSSC bervariasi tergantung pada jenis mill yang digunakan. Beberapa jenis mill akan membuang sisa cooking liquor tetapi sebagian lagi merecovery. Ada

juga yang beroperasi dengan terhubung pada kraft proses dimana spent liquor keduanya bergabung untuk kemudian direcovery.



Gambar 4.2 Diagram Alir Proses Pulping Kraft Sulfat dan Pemulihan [1]

RANGKUMAN

Pulp adalah hasil pemisahan serat dari bahan baku berserat (kayu maupun non kayu) melalui berbagai proses pembuatannya (mekanis, semikimia, kimia). Pulp digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan kertas dan dapat juga dikonversi menjadi senyawa turunan selulosa termasuk selulosa asetat. Penyisihan lignin dari biomassa dapat dilakukan dengan berbagai proses yaitu mekanik, semikimia dan kimia.

Pembuatan kertas diawali dengan pembuatan bubur kertas melalui proses yang dinamakan pulping. Pulp yang merupakan bubur kertas kemudian dikeringkan di dalam mesin fourdrinier yang selanjutnya ditarik untuk dibentuk menjadi kertas.

SOAL

1. Mengapa lignin harus dipisahkan dari serat selulosa sebelum ke tahap pembuatan kertas

2. Pada pulping proses (misalnya dengan proses kraft) kayu akan terlarut di dalam larutan kimia yang digunakan. Kemudian lignin akan terlepas dan bercampur dengan chemicals berupa black liquor. Black liquor tersebut akan dicuci dan menghasilkan weak black liquor. Weak black liquor inilah yang kemudian akan diproses untuk merecovery chemicals yang ada di dalamnya. Sehingga kembali menjadi white liquor. Coba anda jelaskan mekanisme perubahan dari black liquor menjadi white liquor

DAFTAR PUSTAKA

- [1] G. T. Austin, Shreve's Chemical Process Industries, 5 ed., Singapore: McGraw-Hill, 1984.
- [2] R. B. Santos, E. A. Capanema, M. Y. Balakshin, H.-M. Chang and H. Jameel, "Effect Of Hardwoods Characteristics On Kraft Pulping Process: Emphasis On Lignin Structure," *BioResources*, vol. 6, no. 4, pp.

3624-3637, 2011.

- [3] E. P. Control, Pulp And Paper Industry, Part I: Air, Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 1976.
- [4] Ullman's, "Encyclopedia of Industrial Chemistry," 1994, pp. 644-647.

BAB IX

SEMEN

Menurut G.T. Austin [1], 1996 semen berasal dari bahasa latin *Caementum* yang berarti perekat. Semen adalah suatu campuran kimia yang memiliki sifat hidraulis apabila dicampur dengan air dalam jumlah tertentu akan mengikat material lain menjadi suatu massa yang padat. Sifat hidraulis ini yang menjadikan semen sebagai kebutuhan utama dalam pekerjaan konstruksi bangunan seperti jalan raya, bendungan perumahan, bandar udara, dan sebagainya. Penyusun semen terdiri dari persenyawaan kalsium oksida dengan silica, alumina, dan besi oksida.

Semen dikenal sejak ditemukannya semacam batuan alam yang dapat dikalsinasi menghasilkan suatu produk yang dapat mengeras apabila ditambahkan air. Bangsa Mesir misalnya, menggunakan bahan semacam semen untuk konstruksi bangunan piramidanya. Bangsa Yunani dan Romawi

menggunakan abu vulkanik yang dicampur dengan kapur untuk dijadikan semen.

Abad 18 dan 19 para ahli fisika dan kimia membuat semen yang bermutu lebih baik. Tahun 1824 seorang tukang batu Inggris bernama Joseph Aspdin berhasil membuat semen dengan mengkalsinasi batu kapur argilaceo yang di campur dengan tanah liat. Semen ini dinamakan “Portland” karena beton yang dibuat dengan semen ini sangat menyerupai batu bangunan terkenal yang terdapat di Pulau Portland, Inggris.

Dunia konstruksi di Indonesia semakin berkembang seiring dengan bertambahnya kebutuhan manusia. Indonesia sebagai negara berkembang terus melakukan pembangunan di berbagai bidang seperti perumahan, jalan tol, gedung perkantoran, rumah sakit dan lain sebagainya. Oleh karena itu, konsumsi semen di tanah air terus meningkat. Data kementerian perindustrian memperlihatkan total konsumsi semen nasional pada 2017 mencapai 102 juta ton dari total kapasitas produksi 70 juta ton per tahun [2]. Oleh

karenanya industri semen harus mampu memenuhi kebutuhan tersebut baik dari segi kualitas dan kuantitas

9.1 Bahan Baku

Bahan baku semen adalah batuan alam yang mengandung oksida-oksida kalsium, silika, alumina dan besi sebagai pembentuk senyawa potensial semen (C3S, C2S, C3A dan C4AF). Bahan baku utama pembuatan semen terdiri dari limestone, clay, pasir silika, dan pasir besi. Semua bahan baku tersebut harus memenuhi oksida-oksida yang dibutuhkan untuk pembuatan semen untuk menghasilkan produk dengan spesifikasi yang ditargetkan

Berdasarkan SNI S-04-1989, oksida – oksida yang terkandung didalam semen portland adalah sebagai berikut pada Tabel 9.1 [2]:

Tabel 9.1 Komposisi Semen Portland [2]

Komponen	Komposisi
Kapur (CaO)	60-66 %
Silika (SiO_2)	16-25 %
Alumina (Al_2O_3)	3 – 8 %
Besi	1-5 %

Beberapa jenis dari semen portland dibuat dengan membuat variasi baik dalam perbandingan unsur–unsur utamanya maupun dalam derajat kehalusannya. Senyawa–senyawa tersebut saling bereaksi saat proses pembakaran dan membentuk senyawa–senyawa kompleks serta saat proses pendinginan akan terjadi proses pengkristalan.

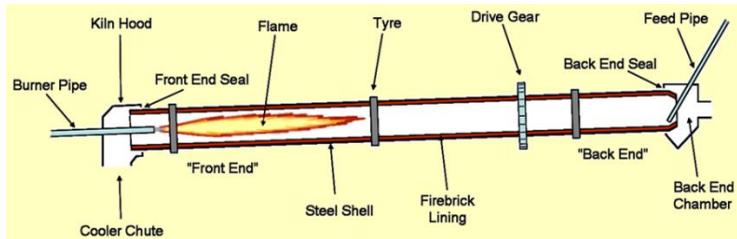
Silikat dan aluminat yang terkandung dalam semen portland jika bereaksi dengan air akan menjadi perekat yang memadat lalu membentuk massa yang keras. Reaksi membentuk media perekat ini disebut dengan hidrasi.

9.2 Analisis Bahan Baku

Bahan baku yang digunakan harus dianalisis agar kualitas produk yang dihasilkan dapat terjamin. Salah satu cara analisis yang digunakan secara kualitatif dan kuantitatif adalah melalui pengujian XRF (X-ray fluorescence spectrometry). Metode ini merupakan salah satu cara analisis non-destruktif yang digunakan untuk mengidentifikasi serta menentukan konsentrasi elemen yang ada pada padatan. XRF yang digunakan untuk analisis kadar gipsum terhadap PCC (portland composite cement).

9.3 Pembakaran di Kiln

Pembentukan klinker di kiln dengan proses kering (dry-process) seperti diperlihatkan pada Gambar 9.1. Kiln tersebut memiliki panjang 180 m dan 6 m diameter, serta kemiringan 3 - 4%, bekerja dengan cara berputar pada kecepatan 1-2 rpm.



Gambar 9.1 Diagram Kiln Secara Umum [4]

Tepung baku diumpukan dari bagian atas ujung kiln dan secara perlahan turun ke area paling panas pada bagian dasar kiln dalam waktu 60-90 menit, hal yang harus dijaga adalah, campuran bahan baku bergerak perlahan sehingga cukup waktu untuk berlangsung reaksi sempurna pada zona-zona suhu di dalam kiln. Oleh karena reaksi awal adalah endotermis (menyerap energi), adalah sangat sulit bagi campuran bahan baku meningkat temperaturnya sampai reaksi telah berlangsung sempurna. Berikut ini adalah beberapa reaksi yang terjadi sepanjang kiln:

- a. Zona Dehidrasi (sampai $\sim 450^{\circ}\text{C}$): pada bagian ini berlangsung proses evaporasi untuk menghilangkan air bebas. Meskipun temperatur di

sini tidak terlalu tinggi, namun tetap memerlukan waktu dan energy yang signifikan. Khusus pada proses basah, zona dehidrasi merupakan setengah dari panjang total kiln sementara pada proses kering, area ini menjadi lebih pendek.

- b. Zona kalsinasi ($450^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$): Terminologi kalsinasi, merujuk kepada proses dekomposisi material padat sehingga satu dari senyawanya dikeluarkan dalam fase gas. Pada sekitar 600°C air yang terikat di dalam clay dapat diuapkan,
- c. Zona reaksi Solid ($900^{\circ} - 1300^{\circ}\text{C}$): Pada zona terjadi kalsinasi lanjutan. Jika suhu secara kontinyu naik di atas 900°C , semua padatan akan meleleh dan mulai terjadi reaksi-reaksi (solid-state reactions) antara CaO dan silica membentuk Kristal-kristal C_2S , C_3A dan C_4AF (dikalsium silikat), yaitu mineral-mineral semen.
- d. Zona Klinkering ($1300^{\circ}\text{C} - 1550^{\circ}\text{C}$): Ini adalah zona paling panas dimana terjadi pembentukan mineral semen, C_3S (alite). Pembentukan terjadi segera setelah fase intermediate kalsium alumina

dan ferit mencair. Dengan adanya fase cair campuran menjadi aglomerasi dengan ukuran yang relative besar seperti kelereng. Proses pembentukan klinker dikatakan sempurna ketika semua silika di dalam Kristal C3S dan C2S serta sejumlah kapur bebas (CaO) berada pada level minimum ($< 1\%$).

- e. Zona Pendinginan (Cooling zone): ketika klinker bergerak mencapai ujung dasar kiln, suhu akan turun secara cepat dan fase cair akan memadat serta membentuk 2 mineral semen lainnya yaitu C3A (aluminat) dan C4AF (ferit). Bola-bola yang terbentuk saat di zona klinkering saat ini sudah mengeras yang disebut dengan klinker semen. Proses pendinginan harus berlangsung cepat, karena salah satu alasannya, pada suhu 1100, C₃S dapat terurai kembali menjadi C₂S dan CaO.

9.4 Sifat Fisika Semen

Sifat fisika semen secara umum mampu menggambarkan kualitas semen yaitu: kuat tekan (strength), kehalusan (blaine), waktu pengikatan dan

pengerasan (setting and hardening), ketahanan terhadap asam dan sulfat, dan panas hidrasi. Sifat fisika semen sangat dipengaruhi oleh sifat-sifat kimia semen [4].

9.4.1 Kuat Tekan

Kuat tekan merupakan sifat yang paling penting bagi beton. Kuat tekan dapat didefinisikan sebagai kemampuan material untuk menahan suatu beban tekan. Kuat tekan pada semen Portland pada pengujiannya dinyatakan dalam satuan kg/cm^2 , Psi atau N/mm^2 .

Kekuatan semen Portland dalam penggunaannya sebagai bahan bangunan (structural material) tergantung pada kekuatan mekanik dalam keadaan kaku (set) dan keras. Kekuatan ini disebabkan oleh kohesi partikel-partikel semen, adhesi terhadap pasir atau aggregate lain yang dicampur sebagai adukan.

Kuat tekan beton dipengaruhi oleh banyak faktor antara lain komposisi mineral, kandungan kapur bebas dan magnesium, kandungan Gypsum, kehalusan

semen, temperatur, rasio air semen dan kualitas agregat [5].

9.4.2 Kehalusan

Kehalusan dapat mewakili sifat fisika semen lainnya, terutama yang berhubungan dengan kekuatan. Makin tinggi kehalusannya, semakin tinggi pula kekuatan semen. Tingkat kehalusan semen menentukan kecepatan reaksi hidrasi dan jumlah air yang dipersyaratkan per satuan berat semen. Begitu pula waktu pengikatannya akan lebih singkat, tetapi keretakan dan atau pengekrutan yang disebabkan oleh penguapan air selama pengikatan (drying shrinkage) akan lebih besar.

Jika semen terlalu kasar, kekuatan, plastisitas dan konsistensinya akan berkurang. Oleh karena itu, kehalusan semen yang ditetapkan dengan alat blaine dipersyaratkan sekitar $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ atau sekitar $20 \text{ }\mu\text{m}$. Menurut literatur dilaporkan bahwa tidak ada batas optimum yang tertentu dari suatu kehalusan. Pengujian-pengujian terdahulu tidak memberikan kesimpulan

yang jelas mengenai pengaruh kehalusan terhadap kekuatan tekan beton dan pengadukan semen. Belakangan banyak penelitian yang dilakukan menyimpulkan bahwa secara umum ada pengaruh dari bertambahnya kehalusan terhadap kekuatan tekan beton [6].

Bertambahnya luas permukaan spesifik dari $1800 \text{ cm}^2/\text{g}$ menjadi $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ menunjukkan adanya pertambahan terhadap kekuatan tekan; pada 1 hari 50-100 %, 3 hari 30-60 % dan 7 hari 15-40 %. Bertambahnya kehalusan sekitar $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ relative kecil pertambahan kekuatannya, kecuali pada umur pengujian kurang dari 1 hari. Semen Portland tipe 1 umumnya mempunyai kehalusan $3000\text{-}4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ dan untuk semen Portland yang cepat mengeras sekitar $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ [7].

9.4.3 Pengikatan dan Pengerasan

9.4.3.1 Pengikatan

Pengikatan semen terutama ditentukan oleh kecepatan reaksi antara C_3A yang terdapat dalam

semen dengan air. Hasil reaksi ini akan membentuk kristal yang menyebabkan pasta menjadi keras dan kaku. Maka untuk mengatur waktu pengikatan perlu ditambahkan bahan penghambat untuk mencegah terus berlangsungnya reaksi hidrasi C_3A , dalam hal ini yang umum digunakan adalah gipsum. Pengikatan semen akan berbanding lurus dengan jumlah Gypsum dengan semen. Jika kandungan gipsum tinggi, maka waktu pengikatan lama dan sebaliknya. Selain itu pengikatan semen dipengaruhi oleh komposisi dan kehalusan. Pengukuran waktu pengikatan ditentukan atas dua periode yaitu :

1. Pengikatan awal (*initial set*) yang menyatakan waktu yang diperlukan oleh pasta semen untuk membentuk tepat melewati sifat kekenyalannya.
2. Pengikatan akhir (*final set*) dinyatakan sebagai waktu yang diperlukan pasta semen pada saat dimulai bercampur dengan air sampai dapat menahan berat tertentu tanpa meninggalkan bekas

9.4.3.2 Pengerasan

Menurut Le Chatelier [5] pengerasan adalah suatu proses kristalisasi yang dibagi dalam 3 tahap proses yaitu :

1. Secara kimia, bahan-bahan dalam semen (senyawa potensial) bereaksi dengan air membentuk senyawa hidrat
2. Secara fisika, senyawa-senyawa hidrat yang tertentu akan membentuk Kristal karena larutannya sangat jenuh
3. Secara mekanis, Kristal yang terbentuk akan saling mengikat bersama secara kohesi dan adhesi membentuk struktur yang kokoh

Michaelis [4] mengatakan bahwa pengerasan adalah pasta semen dianggap suatu larutan yang sangat jenuh dari senyawa hidrat, kemudian menggumpal membentuk suatu massa yang amorf dinamakan *gel*. *Gel* ini jika kering akan menyusut dan mejadi keras seperti umumnya sifat perekat dan akan membentuk agregat-agregat pembentuk beton.

9.5 Sifat Kimia Semen

9.5.1 Hilang Pijar

Besarnya hilang pijar tergantung dari banyaknya air kristal dalam gipsum, umumnya berkisar antara 0,5 – 0,8%. Hilang pijar pada semen terutama disebabkan oleh terjadinya penguapan air Kristal yang berasal dari gipsum dan penguapan uap air serta CO₂ yang terserap dari udara.

Pengujian kadar LOI atau hilang pijar adalah salah satu uji kimia yang bertujuan untuk mengetahui bagian yang hilang setelah proses pemijaran. Pengujian LOI ini menggunakan metode *gravimetri*. Gravimetri merupakan cara penentuan jumlah zat berdasarkan penimbangan massa hasil reaksi setelah bahan direaksikan. Hasil reaksi bisa berupa zat atau endapan yang dibentuk dari bahan yang dianalisis. Berdasarkan hasil reaksi yang ditimbang, gravimetri dibedakan menjadi dua macam, yaitu gravimetri evolusi dan gravimetri pengendapan.

Metode yang digunakan dalam pengujian LOI ialah gravimetri evolusi langsung, yaitu contoh uji yang

akan dipijarkan kedalam tanur pada suhu 650°C dan akan diabukan pada suhu 1050°C . Berat gas yang diperoleh merupakan selisih berat analit sebelum dan sesudah reaksi. Jumlah yang hilang diasumsikan sebagai jumlah H_2O dan CO_2 yang terdapat dalam sampel. Data hilang pijar dibutuhkan untuk mengisi input pada analisis XRF.

9.5.2 Senyawa Minor

Senyawa minor yang terdapat dalam semen adalah SO_3 , MgO dan Alkali (Na_2O dan K_2O).

9.5.2.1 SO_3 (sulfat dari gipsum)

Gipsum memberikan sumbangan SO_3 yang besar dalam semen selain IDO maupun batubara yang hanya mengandung sedikit SO_3 . Fungsi utama SO_3 adalah penghambat terjadinya proses hidrasi mineral C_3A dan sebagai pengatur setting time semen.

9.5.2.2 MgO

Senyawa MgO dalam semen sebagian besar berasal dari batu kapur. Harga MgO tidak boleh lebih dari 2% bila jumlahnya terlalu banyak akan terbentuk MgO bebas yang membentuk Kristal periclase sangat merugikan karena akan bereaksi dengan air dan menghasilkan $Mg(OH)_2$ yang menyebabkan keretakan pada mortar.

9.5.2.3 Alkali (Na_2O dan K_2O)

Senyawa ini terutama berasal dari sand dan clay. Kandungan alkali maksimum 1 % ($Na_2O + 0,656 K_2O < 0,6$) tetapi disarankan 0,2 – 0,3 %. Semakin tinggi kandungan alkali mengakibatkan kerusakan pada struktur mortar.

9.6. Portland Composite Cement (PCC)

Portland Composite Cement (PCC) adalah semen dari hasil penggilingan clinker dengan komposisi kandungan clinker 60%-70%. Selain gipsum, bahan additive lain yang juga ditambahkan

adalah slag, trass, dan limestone. Semen PCC dapat digunakan pada konstruksi beton umum, pasangan batu bata, plesteran, dan paving block. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh penambahan gipsium terhadap waktu setting time dan kuat tekan mortar dengan batasan kandungan SO_3 dalam semen berkisar antara 1,5% sampai dengan 1,9 %. PCC dibuat dengan variasi penambahan gipsium 0 - 5% dimana clinker rasio dibuat tetap yaitu 75% massa dan 2 jenis bahan aditif lainnya yaitu limestone dan trass ditambahkan dengan rasio massa tetap 1.2: 1. Komposisi dengan variasi jumlah gipsium dapat dilihat pada Tabel. 9.2

Tabel 9.2 Komposisi Bahan Baku Pembuatan PCC [9]

NO	Clinker		Gypsum		Limestone		Trass	
	%	Gram	%	Gram	%	Gram	%	Gram
1	75	2625	0.0	0	13.64	477.3	11.36	397.7
2	75	2625	0.5	17.5	13.37	467.8	11.13	389.7
3	75	2625	1.0	35	13.09	458.2	10.91	381.8
4	75	2625	1.5	52.5	12.82	448.7	10.68	373.8
5	75	2625	2.0	70	12.55	439.1	10.45	365.9

NO	Clinker		Gypsum		Limestone		Trass	
	%	Gram	%	Gram	%	Gram	%	Gram
6	75	2625	2.5	87.5	12.27	429.6	10.23	357.9
7	75	2625	3.0	105	12.00	420	10.00	350
8	75	2625	3.5	122.5	11.73	410.5	9.77	342
9	75	2625	4.0	140	11.45	400.9	9.55	334.1
10	75	2625	4.5	157.5	11.18	391.4	9.32	326.1
11	75	2625	5.0	175	10.91	381.9	9.09	318.1

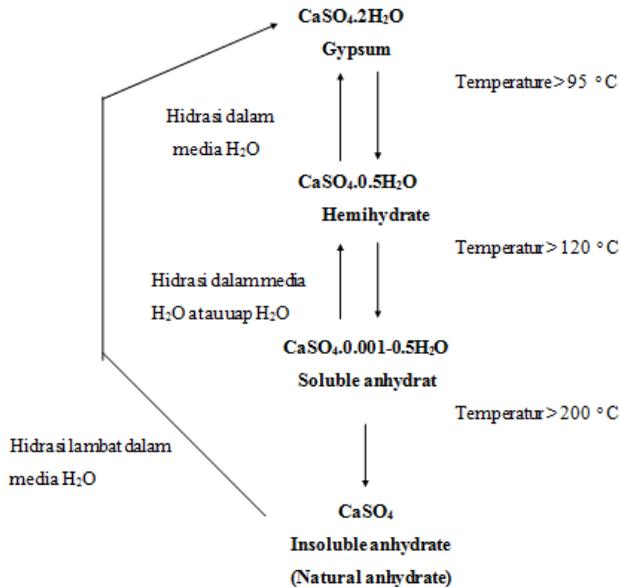
Bahan-bahan pada Tabel 9.2 terdiri dari bahan alam seperti limestone dan trass. Material yang mengandung elemen minor seperti magnesium, sodium, potasium, strontium, dan berbagai logam berat tidak dapat digunakan karena mereka tidak dapat dibakar di dalam kiln dan akan berpengaruh negative terhadap produk semen. Pertimbangan lain adalah terkait dengan reaktivitas yang merupakan fungsi dari struktur kimia dan kehalusan.

9.7. Gypsum

Gypsum merupakan salah satu bahan baku aditif yang harus ditambahkan pada proses penggilingan

clinker agar menjadi semen yang siap digunakan. Selain sebagai pengatur waktu pengikatan (setting time) atau yang biasa dikenal dengan retarder, senyawa ini juga dapat mempengaruhi kuat tekan baik itu nilai kuat tekan awal maupun nilai kuat tekan selama pemakaian.

Gypsum merupakan bentuk senyawa kalsium sulfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dengan specific gravity 2.5 dan kekerasan 1.5 - 2.5 skala mohs, diperoleh di alam sebagai batuan alam atau hasil samping industri pembuatan asam borat, asam phosphat dan asam sulfat. Komposisi air hidrat dalam gipsum relatif tidak stabil terhadap temperatur, perubahan temperatur terhadap komposisi air hidrat dalam gipsum diGambar kan sebagai berikut pada Gambar 9.2.



Gambar 9.2. Perubahan air hidrat gipsum terhadap temperatur [4]

Gipsum adalah salah satu contoh mineral dengan kadar kalsium yang mendominasi pada mineralnya dan merupakan salah satu bahan galian industri. Gipsum yang paling umum ditemukan adalah jenis hidrat kalsium sulfat dengan rumus kimia $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Gipsum adalah salah satu dari beberapa mineral yang teruapkan. Contoh lain dari mineral-

mineral tersebut adalah karbonat, borat, nitrat, dan sulfat. Mineral-mineral ini diendapkan di laut, danau, gua dan di lapisan garam karena konsentrasi ion-ion oleh penguapan. Ketika air panas atau air memiliki kadar garam yang tinggi, gipsium berubah menjadi basanit ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) atau juga menjadi anhidrit (CaSO_4).

Dalam keadaan seimbang, gipsium yang berada di atas suhu 108°F atau 42°C dalam air murni akan berubah menjadi anhidrit. Klasifikasi gipsium secara umum mempunyai kelompok yang terdiri dari gipsium batuan, gipsit alabaster, satin spar, dan selenit. Gipsium juga dapat diklasifikasikan berdasarkan tempat terjadinya, yaitu endapan danau garam, berasosiasi dengan belerang, terbentuk sekitar fumarol vulkanik, efflorescence pada tanah atau gua-gua kapur, tudung kubah garam, penudung gossan oksida besi (gossan) pada endapan pirit di daerah batu gamping.

Jumlah penambahan gipsium pada proses penggilingan clinker dikontrol melalui kandungan sulfur trioksida (SO_3) dalam semen yang diproduksi. Semakin tinggi kandung SO_3 dalam semen

memberikan indikasi bahwa komposisi gipsum juga tinggi. Selain memberikan efek positif seperti mengontrol sifat plastisitas adonan semen, namun gipsum dalam jumlah yang melampaui standar penggunaan dapat memberikan efek negatif yaitu menyebabkan terjadinya pemuaiannya pada semen selama pemakaian. Oleh sebab itu penggunaan gipsum harus dikontrol secara ketat.

9.8 Analisa Kehalusan (Blaine)

Kehalusan semen menurut ASTM dianalisa dengan metode ayakan $45\mu\text{m}$ (ASTM C 340) dan blaine specific surface (ASTM C204). Kehalusan semen berpengaruh pada ikatan yang akan terbentuk antar partikel yang terdapat di dalam semen tersebut. Semakin halus suatu semen, maka luas permukaannya akan semakin besar. Luas permukaan semen inilah yang mempengaruhi kereaktifan semen dengan air.

Menurut penjelasan para peneliti, faktor fineness (kehalusan) ini merupakan variabel terkontrol sehingga dibuat tetap dengan kisaran $3850 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{gr}$.

Nilai ini sesuai dengan standar spesifikasi semen PCC menurut standar SNI dimana dengan nilai tersebut sudah cukup reaktif untuk bereaksi optimal dengan air.

9.9 Setting dan Hardening

Setting dan Hardening adalah pengikatan dan pengerasan semen setelah terjadi reaksi hidrasi. Semen apabila dicampur dengan air akan menghasilkan pasta yang plastis dan dapat dibentuk (*workable*), sampai beberapa waktu karakteristik dari pasta tersebut tidak berubah dan periode ini sering disebut periode tidur (*doeman periode*).

Pada tahapan berikutnya pasta mulai menjadi kaku walaupun masih ada yang lemah, namun sudah dapat dikerjakan (*unworkable*). Kondisi seperti ini disebut *initial set* sedangkan waktu yang diperlukan mulai dibentuk (ditambah air) sampai kondisi *initial set* disebut *initial setting time* (waktu pengikatan awal). Tahapan berikutnya pasta melanjutkan kekuatannya sehingga didapat padatan utuh yang biasa disebut *Hardened Cement Pasta* atau *Cement Stones*.

Kondisi ini disebut *final set* sedangkan waktu yang diperlukan untuk mencapai kondisi ini disebut *final setting time* (waktu pengikatan akhir). Proses pengerasan berjalan terus dan sejalan dengan waktu akan diperoleh kekuatan, proses ini dikenal dengan nama *hardening*.

Waktu pengikatan awal dan akhir dari semen dalam praktek sangat penting, sebab waktu pengikatan awal akan menentukan panjangnya waktu di mana campuran semen (beton) masih bersifat plastis dan dapat dikerjakan. Waktu pengikatan awal minimum 45 menit sedangkan waktu pengikatan akhir maksimum 8 jam.

9.10 Panas Hidrasi

Panas hidrasi adalah panas yang dilepaskan selama semen mengalami proses hidrasi. Jumlah panas hidrasi yang terjadi tergantung pada tipe semen, komposisi kimianya, kehalusan semen dan perbandingan antara air dan semen. Semen dengan kekerasan awal tinggi dan panas hidrasi besar

kemungkinan terjadi retak-retak pada beton, hal ini disebabkan karena fosfor yang timbul sukar dihilangkan sehingga terjadi pemuaian pada proses pendinginan.

Pada umumnya panas hidrasi dari *high early strength cement* adalah yang paling tinggi dan *moderate heat cement* mempunyai panas hidrasi yang paling rendah. Sedangkan *ordinary cement* terdapat di antara keduanya. Pada komposisi kimia semen, yang menghasilkan panas hidrasi terbesar adalah C_3A dan terkecil adalah C_3S .

9.10 Waktu Pengikatan (*Setting Time*)

Waktu pengikatan digunakan untuk mengontrol sifat plastisitas dari adonan semen. Menurut metode *gillmore*, *initial setting time* lebih besar dari 1 jam dan *final setting time* kurang dari 10 jam. Tes *setting time* dipengaruhi oleh temperatur dan kelembaban relatif. Beton yang dituang dalam tempat terbuka, waktu pengikatnya dipengaruhi oleh temperatur udara, kandungan air dan kelembaban. Khususnya bila musim

panas, seperti diungkapkan oleh Rudi Pringadi (1995) temperatur yang tinggi dapat mengakibatkan waktu pengikatan menjadi pendek.

Mekanisme terjadinya setting dan hardening. Pada pencampuran dengan air, maka senyawa - senyawa klinker segera terhidrasi. C_3A akan bereaksi paling cepat menghasilkan $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$. Senyawa ini akan membentuk gel yang bersifat cepat set (kaku) sehingga dia akan mengontrol sifat *setting time*. Namun $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$ akan bereaksi dengan gipsium yang segera membentuk etteringite yang akan membungkus permukaan $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ dan $3 CaO \cdot Al_2O_3$, sehingga reaksi hidrasi dari $3 CaO \cdot Al_2O_3$ akan dihalangi dan proses setting akan dicegah.

Namun demikian lapisan etteringite pembungkus tersebut, karena suatu fenomena osmosis, ia pecah, dan reaksi C_3A akan terjadi lagi, tetapi segera akan terbentuk pula lapisan etteringite baru yang akan membungkus $3 CaO \cdot Al_2O_3$ kembali.

Proses ini akhirnya menghasilkan *setting time*. Makin banyak etteringite yang terbentuk, maka *setting time* akan makin panjang, oleh karena itulah gipsum dikenal sebagai retarder. Dengan adanya gipsum, proses hidrasi di samping menghasilkan cement gel, juga membentuk etteringite. Setting (pengikatan) Sifat set (pengikatan) pada adonan semen dengan air adalah dimaksudkan sebagai gejala terjadinya kekakuan pada adonan tersebut. dalam prakteknya sifat set ini ditunjukkan dengan waktu pengikatan (*setting time*), yaitu waktu mulai dari adonan terjadi sampai mulai terjadi kekakuan. Dikenal ada dua macam *setting time*, yaitu :

- a. Initial *setting time* (waktu pengikatan awal) ialah waktu mulai adonan terjadi sampai mulai terjadi kekakuan tertentu dimana adonan sudah mulai tidak workable lagi.
- b. Final *setting time* (waktu pengikatan akhir) ialah waktu mulai adonan terjadi sampai terjadi kekakuan penuh.

9.11 Pengikatan Semu (*False Set*)

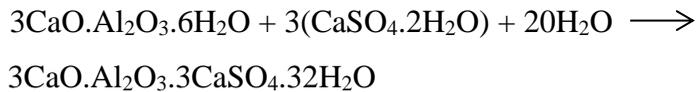
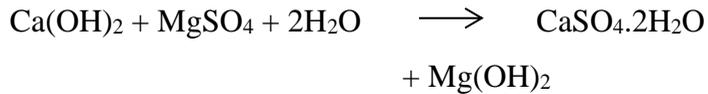
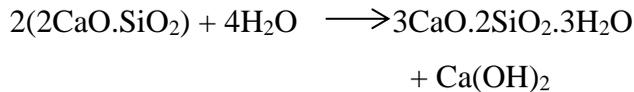
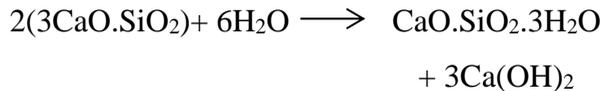
Pengikatan semu atau *false set* terjadi apabila adonan mengeras dalam waktu singkat. *False set* dapat dihindari dengan melindungi semen dari pengaruh udara luar, sehingga alkali karbonat tidak terbentuk dari alkali dalam semen dan CO_2 dari udara. Selain itu jumlah *gypsum* yang ditambahkan harus cukup jumlahnya dan belum terhidrasi.

9.12 Daya Tahan terhadap Asam Sulfat

Daya tahan beton terhadap asam pada umumnya sangat lemah sehingga mudah terdekomposisi atau terurai oleh asam-asam kuat, seperti HCl , HNO_3 , H_2SO_4 dan asam lainnya. Semakin tinggi kadar C_3A dalam semen maka akan semakin mudah semen tersebut bereaksi dengan asam sulfat sehingga akan terbentuk kalsium sulfo aluminat hidrat tinggi dan semakin besar air kristal dalam mineral C_3A akan semakin mudah juga terjadi keretakan pada beton. Senyawa sulfat bereaksi dengan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan kalsium

aluminat hidrat sehingga menghasilkan pengembangan volume dan menyebabkan keretakan pada beton.

Adapun reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut: [4]



9.13 Kuat Tekan (*Compressive Strength*)

Kekuatan tekan merupakan kemampuan menahan sesuatu beban dan menjadi sifat yang paling penting dari semen. Istilah *strenght* pada beton selalu dimaksudkan dengan *compressive strenght* (kekuatan tekan, karena pada umumnya beton yang dipakai untuk memberikan kekuatan tekan). Semen dengan kadar C_3S yang tinggi akan mempunyai kuat tekan awal yang

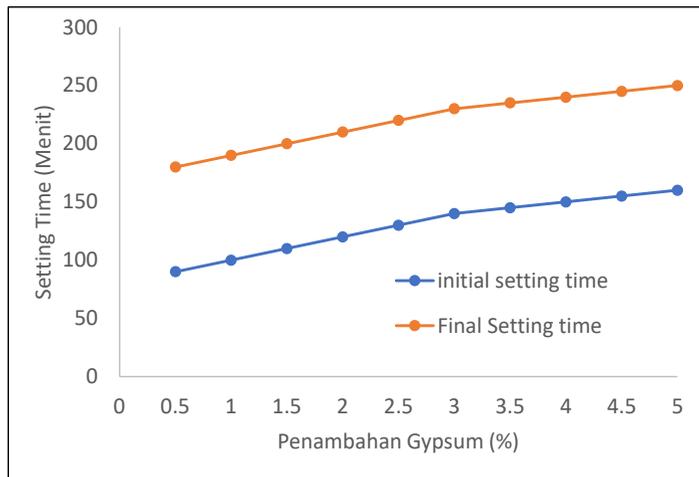
besar, sedangkan C_2S akan menyebabkan semen mempunyai kekuatan awal yang tinggi dalam jangka waktu yang lama. Sementara komponen C_3A dan C_4AF tidak begitu berpengaruh. Kuat tekan ini dipengaruhi oleh:

- a. Kehalusan Semen. Semakin halus partikel-partikel semen, maka akan dihasilkan kuat tekan yang tinggi.
- b. Komposisi Mineral Semen. Kadar C_3S dalam semen memberikan kontribusi yang besar pada perkembangan kekuatan tekan awal, sedangkan C_2S memberikan kontribusi pada kekuatan tekan dalam umur yang lebih panjang, C_3A dan C_4AF tidak begitu besar kontribusinya terhadap kekuatan tekan.
- c. Temperatur
- d. Ratio Air – Semen
- e. Homogenitas semen
- f. Cara pengerjaan (pengadukan, pengecoran)
- g. Cara Pengeringan

9.14 Pengaruh penambahan gipsum terhadap Waktu Setting

Gipsum dalam semen sangat mempengaruhi setting time dan panas hidrasi. Dari literatur diketahui bahwa penambahan gipsum pada clinker semen dimaksudkan untuk memperlambat terjadinya proses pengerasan awal semen (Initial setting time) dan pengerasan akhir semen (Final setting time). Namun selain gipsum, yang juga berperan dalam setting time pada semen adalah kandungan C_3A (trikalsium alumina). Pada reaksi semen C_3A akan bereaksi paling cepat menghasilkan CAH (calcium aluminate hidrat) berbentuk gel dan bersifat kaku. Tetapi CAH akan bereaksi dengan gipsum membentuk ettringite yang akan membungkus permukaan CAH dan C_3A sehingga reaksi C_3A akan dihalangi dan proses setting akan dicegah. Namun demikian, karena adanya fenomena osmosis lapisan ettringite tersebut akan pecah dan reaksi hidrasi C_3A akan terjadi lagi, tetapi segera pula akan terbentuk ettringite yang baru kembali, proses ini akan menghasilkan setting time. Semakin banyak

ettringite yang terbentuk maka setting time akan makin panjang dan ini diperoleh dengan adanya gipsum. Pengaruh penambahan gipsum terhadap waktu setting dapat dilihat pada Gambar 9.3.



Gambar 9.3. Pengaruh penambahan Gypsum terhadap waktu setting [9]

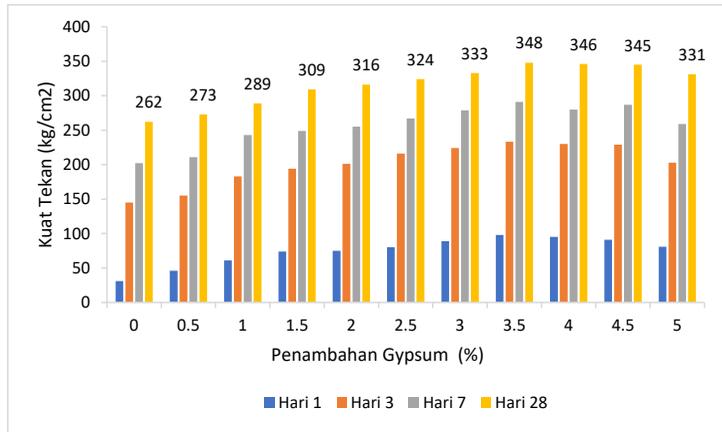
Berdasarkan SNI 15-7064-2004, persyaratan initial setting time untuk semen PCC adalah ≥ 90 menit dan final setting time ≤ 375 menit .

9.15. Pengaruh penambahan gipsum terhadap Kuat Tekan (Compressive Strength)

Kuat tekan adalah sifat kemampuan menahan suatu beban tekan. Kuat tekan merupakan sifat yang penting dalam menentukan kualitas semen. Umumnya kuat tekan dinyatakan pada saat umur mortar 1 hari, 3 hari, 7 hari dan 28 hari. Kuat tekan umumnya dilakukan pada mortar dan beton. Mortar adalah campuran antara semen, air dan pasir pada perbandingan tertentu.

Gipsum berpengaruh terhadap kuat tekan semen, karena dapat mengatur kecepatan reaksi hidrasi sehingga kuat tekan yang didapat bisa optimal. Jika komposisi gipsum dalam semen kurang dari yang seharusnya maka dapat menyebabkan terjadinya kelebihan C3A. Hal ini dapat mengakibatkan terjadinya peningkatan panas saat proses hidrasi semen sehingga dalam penggunaannya semen mudah pecah, sedangkan jika kandungan gipsum dalam semen berlebih maka dapat menyebabkan terjadinya cracking, waktu pengerasan berjalan lambat dan pemborosan bahan

tambahan. Pengaruh gipsium terhadap kuat tekan mortar semen PCC dapat dilihat pada Gambar 9.4.



Gambar 9.4. Pengaruh penambahan gipsium terhadap kuat tekan

Gambar 9.4 menunjukkan bahwa variasi kadar gipsium dalam semen komposit berpengaruh terhadap sifat fisika kuat tekan. Semakin tinggi kadar gipsium maka semakin meningkat pula kuat tekan pada semen PCC. Namun, jika gipsium yang ditambahkan berlebihan (sampai 5 %), maka kuat tekan akan menurun secara perlahan.

9.16 Pengaruh Penambahan Gypsum terhadap level Sulfur Trioksida (SO₃)

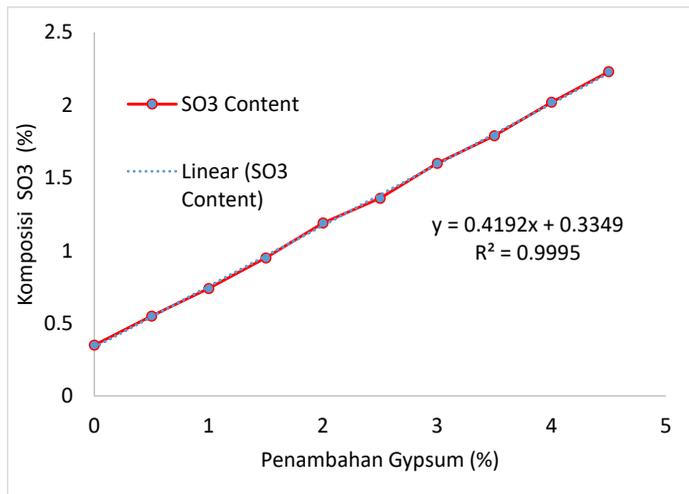
Senyawa SO₃ menurut Rudi Pringadi, terutama berasal dari gipsum yang ditambahkan pada tahap penggilingan akhir dan dari bahan bakar yang dipakai pada pembentukan *clinker*, seperti fuel oil dan batubara. Fungsi utama senyawa ini adalah untuk menghambat terjadinya proses hidrasi mineral C₃A dan sebagai pengatur *setting time*.

Dari literatur dikatakan, semakin tinggi kadar gipsum yang digunakan maka, semakin tinggi pula kadar SO₃ dalam semen PCC yang dihasilkan sebagaimana ditampilkan pada Tabel 9.3 dan Gambar 9.5. Hal ini dimungkinkan karena gipsum dengan rumus kimia CaSO₄.2H₂O merupakan sumber utama SO₃.

Tabel 9.3 Kadar SO₃ pada Semen PCC dan Gypsum [9]

Penambahan Gypsum (%)	Level SO ₃ (%)
0	0,34
0,5	0,55
1	0,74

Penambahan Gypsum (%)	Level SO ₃ (%)
1,5	0,95
2	1,19
2,5	1,36
3	1,60
3,5	1,79
4	2,02
4,5	2,23
5	2,48



Gambar 9.4 Pengaruh penambahan Gypsum terhadap Kadar SO₃ [9]

Gambar 9.4 memperlihatkan hubungan yang berbanding lurus antara komposisi gipsum dan kadar SO_3 yang disumbangkan ke dalam semen. Kadar SO_3 yang tinggi di atas toleransi sering digunakan sebagai indikasi penggunaan gipsum yang terlalu tinggi dalam produksi semen. Untuk itu, berdasarkan berbagai penelitian, kadar SO_3 juga dibatasi agar tidak lebih dari 3,5 % sehingga variasi gipsum yang digunakan hanya sampai 5% dari total semen. Kurva yang dihasilkan memiliki regresi linier yang baik, yaitu 0,9995.

9.17 XRF (X-Ray Fluorescence)

Sinar-X adalah salah satu bentuk dari radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang berkisar antara 10 nanometer ke 100 pikometer (sama dengan frekuensi dalam rentang 30 petahertz - 30 exahertz) dan memiliki energi dalam rentang 100 eV - 100 Kev. Sinar-X dapat dimanfaatkan dalam analisis kimia baik secara kuantitatif maupun kualitatif.

Bila suatu unsur ditembakkan dengan elektron yang bertenaga tinggi maka akan terjadi interaksi antar

elektron-elektron yang berada didalam atom dari unsur tersebut dengan elektron yang ditembakkan. Setiap interaksi akan menyebabkan pancaran sinar radiasi. Spektrometer Fluoresensi Sinar-X adalah salah satu metode kimia analisis non-destruktif yang menggunakan X-Ray. System spektrometer dapat dibagi menjadi 2 yaitu energy dispersive system (EDXRF) dan wavelength dispersive system (WDXRF). Untuk alat XRF ARL ini mempunyai sistem EDXRF.

Pada analisis, Sinar-X sample padat atau cair diradiasi oleh sinar-X, sehingga mengakibatkan unsur dalam sample memancarkan pendar sinar-X. Unsur dapat ditetapkan berdasarkan panjang gelombang sinar-X karakteristik yang dipancarkan dan kadarnya dapat ditetapkan berdasarkan intensitasnya.

Metode XRF secara luas digunakan untuk menentukan komposisi unsur suatu material. Karena metode ini cepat dan tidak merusak sampel, metode ini dipilih untuk aplikasi di lapangan dan industri untuk kontrol material. Tergantung pada penggunaannya,

XRF dapat dihasilkan tidak hanya oleh sinar-X tetapi juga sumber eksitasi primer yang lain seperti partikel alfa, proton atau sumber elektron dengan energi yang tinggi [10].

RANGKUMAN

Semen berasal dari bahasa latin *Caementum* yang berarti perekat Semen adalah suatu campuran kimia yang memiliki sifat hidraulis apabila dicampur dengan air dalam jumlah tertentu akan mengikat material lain menjadi suatu massa yang padat. Sifat hidraulis ini yang menjadikan semen sebagai kebutuhan utama dalam pekerjaan konstruksi bangunan seperti jalan raya, bendungan perumahan, bandar udara, dan sebagainya. Penyusun semen terdiri dari persenyawaan kalsium oksida dengan silica, alumina, dan besi oksida.

Semen Portlan, 90 – 95 %, terdiri empat mineral utama semen yaitu C_3S , C_2S , C_3A , dan C_4AF , selebihnya adalah kalsium sulfat, alkali sulfat, dan CaO atau MgO bebas serta senyawa-senyawa minor lainnya yang terbawa saat proses pembentukan klinker dan

penggilingan akhir. Ke-empat mineral semen ini memiliki peran yang berbeda-beda pada proses hidrasi yang merubah semen kering menjadi pasta semen. C_3S dan C_2S berkontribusi pada sifat-sifat yang dihasilkan saat proses hidrasi, C-S-H gel. Namun, hidrat C_3S bereaksi lebih cepat dibandingkan C_2S dan memberikan kekuatan pada semen.

SOAL

1. Pada pembakaran tepung baku. Sebelum masuk ke dalam kiln, tepung baku terlebih dahulu masuk ke suspension pre-heater, suspension preheater ini terdiri dari beberapa cyclone. Apa yang terjadi seandainya tepung baku langsung diumpankan ke dalam rotary kiln.
2. Limbah yang terbesar dari industri semen atau pabrik semen adalah debu dan partikel, yang termasuk limbah gas dan limbah B3. Limbah gas atau asap yang diproduksi pabrik keluar bersamaan dengan udara. Bagaimana mengatasi hal tersebut

Daftar Pustaka

- [1] G. T. Austin, Shreve's Chemical Process Industries, 5 ed., Singapore: McGraw-Hill, 1984.
- [2] S. Indonesia, "Konsumsi Semen Indonesia 2017," Asosiasi Semen Indonesia (ASI), Jakarta, 2018.
- [3] SNI-2049, Semen Portland, Jakarta: Badan Standardisasi Nasional, 2015.
- [4] W. H. Duda, Cement Data Book, International Process Engineering In Cement Industry, 3 ed., Berlin.: Weis Baden , 1985.
- [5] R. O. Tarru, "Pengaruh Penambahan Tras Batu Bata Terhadap Kuat Tekan Mortar Sebagai Bahan Dasar Paving Block," *Dynamic SainT*, vol. 1, no. 1, 2014.
- [6] A. Mardani, A. E. Son, B. Felekoğlu and K. Ramyar, "Effect of cement fineness on properties of cementitious materials containing high range water reducing admixture," *Journal of Green Building* , vol. 12, no. 1, pp. 142-167, 2017.

- [7] V. Indrawati and A. Manaf, "Mechanical Strength of Trass as Supplementary Cementing Material," *Journal of Physical Science*, vol. 19, no. 2, pp. 51-59, 2009.
- [8] S. V. Ness and M. M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Boston: McGraw-Hill, 2018.
- [9] Herliati, D. P. Asyha and L. Nulhakim, "Optimasi Clinker Ratio Pada Portland Pozzoland Cement (Ppc) Dengan Pozzoland Fly Ash," *Jurnal Migasian*, pp. 11-17, Desember 2020.
- [10] S. Khelifi, F. Ayari, H. Tiss and D. B. H. Chehimi, "X-ray fluorescence analysis of Portland cement and clinker for major and trace elements: accuracy and precision," *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 53, pp. 743-749, 2017.

BAB V

PENGOLAHAN GAS ALAM

Gas alam sering juga disebut sebagai gas Bumi atau gas rawa, adalah bahan bakar fosil berbentuk gas yang terutama terdiri dari metana (CH_4). Ia dapat ditemukan di ladang minyak, ladang gas Bumi dan juga tambang batu bara. Ketika gas yang kaya dengan metana diproduksi melalui pembusukan oleh bakteri anaerobik dari bahan-bahan organik selain dari fosil, maka ia disebut biogas. Sumber biogas dapat ditemukan di rawa-rawa, tempat pembuangan akhir sampah, serta penampungan kotoran manusia dan hewan.

1. Pendahuluan

Gas diperoleh dari sumur yang terdapat di perut bumi dimana dapat berupa gas bebas (free gas) dan gas yang terikat di dalam crude oil (associated with crude oil). Kandungan gas alam terdiri dari metana, hidrokarbon yang lebih berat seperti etana, propana,

butane, impurities seperti H_2S , N_2 , dan CO_2 serta uap air. Kegunaan utama dari gas alam adalah sebagai bahan bakar (fuel), sumber hidrokarbon sebagai bahan baku petrokimia dan sumber sulfur yang diperoleh dari pengolahan gas alam. Dibandingkan dengan minyak bumi dan batubara, gas alam lebih ramah lingkungan. Selain itu memiliki kandungan Carbon dioxide yang lebih rendah. Tabel 5.1 memperlihatkan karakteristik gas alam Indonesia dibandingkan dengan negara lain.

Tabel 5.1 Perbandingan Karakteristik Gas Alam Indonesia dengan Negara Lain

Komponen	Trengganu (Malaysia)	Natuna (Indonesia)	Texas (USA)	Arun (Indonesia)
CH_4	80,93	28	45,7	75
C_2H_6	5,54	-	0,2	5,5
C_3H_8	2,96	-	-	3,3
CO_2	8,48	71	53,9	15
H_2S	-	0,5	-	0,01

Komposisi natural gas bervariasi tergantung dari lokasi sumber. Spesifikasi yang harus dipenuhi gas

alam agar dapat dijual adalah dengan memperhatikan komposisi dan performa. Spesifikasi yang dimaksud adalah nilai kalor (heating value), total pengotor, kandungan air, oksigen, dan kandungan sulfur. Dua kriteria pertama terkait dengan karakteristik pembakaran. Tiga Kriteria terakhir terkait dengan proteksi pada penyumbatan pipa dan korosi. Sama halnya dengan produk gas, spesifikasi produk cair juga bergantung pada kriteria komposisi dan performa. Untuk produk liquid , spesifikasi performa meliputi: Reid vapor pressure, kandungan air, oksigen, H_2S , dan total sulfur. Pertimbangan keselamatan mengutamakan tekanan uap (vapor pressure) produk liquid karena regulasi terkait shipping dan storage containers.

2. Tinjauan Termodinamika

a. Tekanan Uap

Gas alam harus memiliki tekanan uap yang cukup agar tidak membahayakan keselamatan ketika pengangkutan, penyimpanan dan penyaluran. Pada suhu penyimpanan yang rendah akan berpengaruh pada

tekanan uap gas yang tinggi. Hal ini dapat di lihat pada persamaan antoine berikut ini:

$$\log p = A - \frac{B}{C+T} \quad (5.1)$$

Dimana: p adalah tekanan uap dalam satuan mmHg dan T adalah temperatur pada kondisi operasi dalam satuan °C. Sementara A, B dan C adalah konstanta Antoine. Untuk gas metana konstanta antoine berturut-turt adalah 6,69561; 405,42 C dan 267,777

b. Heating Value

Jumlah energi panas yang terlepas untuk tiap satu satuan massa bahan bakar dikenal sebagai **nilai kalor**, atau dalam dunia *engineer* disebut **heating value**. Selain melepas energi panas, terputusnya ikatan antar atom penyusun bakar diikuti pula dengan reaksi oksidasi, yang ditandai dengan terikatnya atom oksigen dengan masing-masing atom karbon dan hidrogen membentuk karbon dioksida (CO₂) maupun air (H₂O).

Dikenal ada dua jenis *heating value* yang digunakan secara luas, yaitu *higher heating value* (HHV) dan *lower heating value* (LHV). Keduanya memiliki acuan dan metode perhitungan yang sedikit

berbeda. Penentuan heating value bahan bakar berdasarkan pada terbentuknya air pada keadaan standard. Jika semua air yang dibentuk pada akhir reaksi dianggap cair maka disebut dengan gross heating value atau higher heating value (HHV) dan jika semua air yang dibentuk dianggap gas maka disebut net heating value atau lower heating value (LHV). Heating value umumnya ditentukan pada kondisi 60°F dan 1 atm (15.6°C and 1.01 atm). Hubungan HHV dan LHV dapat di lihat pada Persamaan (5.2).

$$\text{HHV} = \text{LHV} + n \Delta H_v (\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) \quad (5.2)$$

Dimana:

$$\Delta H_v (\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) = 44,013 \text{ kJ/mol} = 18.934 \text{ Btu/lbmol}$$

Untuk menentukan heating value campuran gas dapat menggunakan Persamaan 5.3 berikut:

$$HV = \sum x_i (HV)_i \quad (5.3)$$

Dimana: HV_i = heating value gas i

x_i = fraksi massa komponen gas jika satuan HV adalah energi/massa atau fraksi mol jika satuan HV adalah energi/mol.

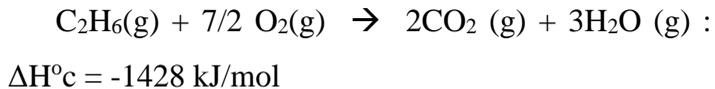
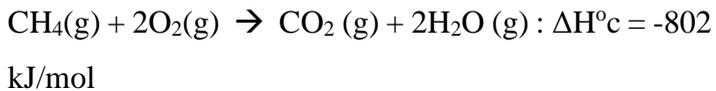
Tabel 5.1 berikut adalah nilai heating value dari berbagai jenis gas dikutip dari beberapa sumber.

Tabel 5.1 Heating Value beberapa gas

Jenis Bahan Bakar	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
H ₂	141,8	119,96
CH ₄	55,5	50
C ₂ H ₆	51,9	47,8
C ₃ H ₈	50,35	46,35
C ₄ H ₁₀	49,5	45,75
C ₅ H ₁₂	48,6	45,35

Contoh soal 1:

Suatu gas alam yang terdiri dari 85 % metana dan 15 % etana (by volum). Tentukan HHV dari bahan bakar ini dalam kJ/g. Reaksi pembakaran metana dan etana adalah sbb:

**3. Proses Pengolahan Gas****I. Purification dan Separasi**

Purifikasi adalah proses menghilangkan material-material baik bernilai atau tidak yang mana menghalangi fungsi gas sebagai bahan bakar industri atau rumah tangga. Sementara separasi adalah proses memisahkan komponen-komponen yang memiliki nilai jual. Hasil pemisahan dapat digunakan sebagai sumber umpan industri petrokimia, bahan bakar (seperti propane), atau untuk industri seperti ethane, helium dan lainnya.

a. Gas Treating

Yaitu menurunkan kadar “acid gases” pada level yang cukup rendah dimana memenuhi spesifikasi yang tertuang dalam peraturan. Yang termasuk dalam acid gas adalah CO_2 , H_2S , senyawa-senyawa sulfur lainnya.

Hydrogen sulfide bersifat sangat toxic, jika bercampur dengan air akan membentuk asam lemah yang bersifat korosif. Threshold limit value (TLV) untuk senyawa ini adalah 10 ppmv. Pada konsentrasi $> 1,000$ ppmv dapat menimbulkan kematian dalam hitungan menit. Metode pengujian untuk kadar H_2S di dalam bahan bakar gas alam menggunakan standar ASTM D4084. Threshold limit value adalah level dimana seorang pekerja aman walaupun terekspos setiap hari selama jam kerja tanpa menimbulkan dampak bagi kesehatan.

Karbondioksida adalah non-flammable dan konsekuensinya tidak diharapkan terdapat dalam jumlah besar di dalam bahan bakar karena dapat menurunkan Heating Value (HV) dan jika bercampur dengan air akan membentuk asam lemah.

Batas ambang konsentrasi acid gas di dalam gas alam jika digunakan sebagai bahan bakar baik industri maupun rumah tangga untuk H₂S diturunkan sampai batas 0.25 gr/100 scf (6 mg/m³) dan 3 sampai 4 mol % untuk CO₂. Namun, jika gas akan diproses untuk dicairkan di dalam *cryogenic turbo expander*, maka CO₂ harus dihilangkan sampai maksimal 50 ppmv untuk mencegah terbentuknya padatan.

b. Acid Gases Disposal

Setelah CO₂ dan H₂S dipisahkan dari gas alam maka apa yang dilakukan terhadap senyawa ini tergantung kepada kuantitas dari acid gas yang dipisahkan. Untuk CO₂, jika jumlahnya besar maka dapat dimanfaatkan sebagai fluida injeksi dalam projek **EOR (enhanced oil recovery)**. Sementara untuk H₂S terdapat empat pilihan proses sebagai berikut:

- Pembakaran (Incineration), Jika regulasi lingkungan terkait emisi SO₂ dapat terpenuhi.
- Menggunakan H₂S scavengers, yaitu seperti *iron sponge*

- Merubah H_2S menjadi sulfur elemen dengan proses Claus atau proses serupa ($2 \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$)
- Menginjeksikan ke dalam tanah pada kedalaman yang sesuai Jika konsentrasi H_2S terlalu tinggi.

c. Pengeringan Gas

Tahap selanjutnya setelah memisahkan acid gas dari gas alam adalah mengalirkan gas (sweet gas) ke dalam unit pengering. Hal ini dilakukan untuk mencegah/menurunkan dampak korosi terhadap pemipaan. Selain itu untuk mencegah potensi terjadinya penyumbatan (blockage) dikarenakan terbentuknya hidrat pada unit kriogenik. Kadar air yang diijinkan terdapat di dalam gas alam adalah ≤ 0.1 ppmv. Kandungan air dinyatakan dengan beberapa cara seperti :

- Massa air per volume gas, lb/MMscf (mg/Sm^3).
- Konsentrasi, parts per million by volume (ppmv).
- Konsentrasi, parts per million by mass (ppmw).
- MMSCF adalah million metric standard cubic feet

Contoh 2: Menentukan kadar air di dalam gas alam

Tentukan kandungan air di dalam sweet natural gas pada 300 psia (20.7 bar) dan 80°F (26.7°C).

Terdapat empat proses utama pengeringan gas yaitu

- Gas Absorption
- Gas Adsorption
- Dessicant
- Membran Separation

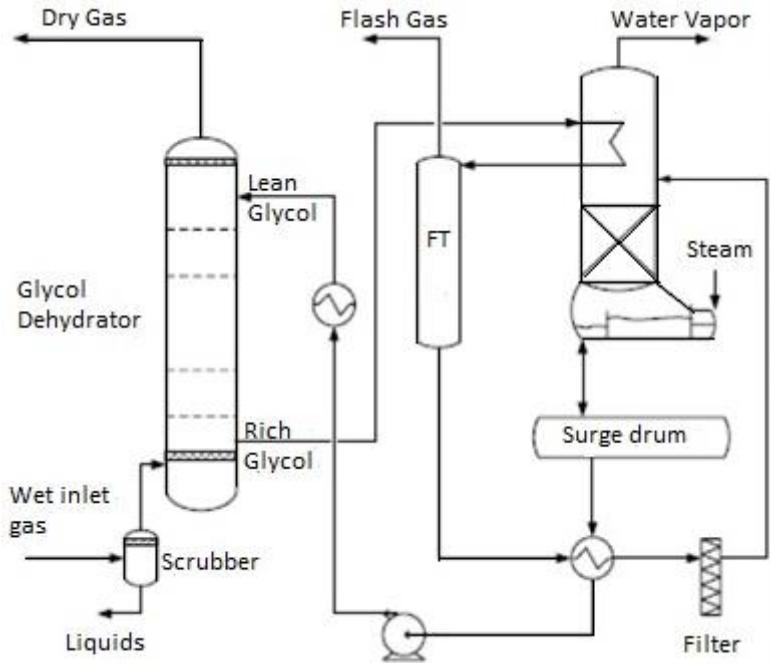
Proses Absorpsi

Kandungan air di dalam natural gas dapat diturunkan sampai 10 ppmv menggunakan proses absorpsi. Solven yang digunakan harus memiliki sifat-sifat sebagai berikut :

- Memiliki afinitas yang tinggi terhadap air dan afinitas rendah terhadap HC.
- Memiliki volatilitas rendah guna mencegah kehilangan saat proses pada suhu tinggi.

- Memiliki viskositas rendah agar mudah dipompa dan agar kontak antara gas-liquid berlangsung sempurna.
- Memiliki stabilitas panas yang baik guna mencegah dekomposisi selama tahap regenerasi.
- Memiliki potensi yang rendah terhadap korosi (non-korosif).

Solven yang umum digunakan adalah ethylene glycol (EG), diethylene glycol (DEG), Triethylene glycol (TEG), tetraethylene glycol (TREG) dan propylene glycol (PG). Gambar 5,1 merupakan diagram alir proses pengeringan gas alam dengan cara absorpsi.



Gambar 5.1 Diagram Alir Pengeringan Gas Alam menggunakan Absorber

Proses Adsorpsi

Terdapat dua tipe adsorpsi yang umum digunakan yaitu Physical adsorption dan Chemisorption. **Physical adsorption** ditandai dengan terjadinya ikatan antara *adsorbed species* dan fase padat yang disebut gaya van der Waals, gaya tarik dan gaya tolak antara keduanya

berlangsung bersamaan. Sedangkan **Chemisorption** ditandai dengan terjadi ikatan kimia yang lebih kuat antara adsorbed spesies dengan permukaan padatan.

Adsorben yang umum digunakan di industri yaitu **Silica gels** yang biasa digunakan jika umpan mengandung air >1 mol %. **Aluminas**, memiliki polaritas yang tinggi antara air dan gas, biasanya digunakan jika umpan mengandung air dengan jumlah yang sedang.

Proses Desikan

Proses ini digunakan pada situasi khusus spt., sumur gas di remote area. Jenis desikan yang digunakan adalah CaCl_2 . CaCl_2 mampu menurunkan air sampai 20 ppmv. Dosis yang digunakan 0.3 lb CaCl_2 per lb H_2O .

Proses Membran

Membranes memiliki kemampuan yang tinggi dalam menurunkan kadar air sesuai dengan kebutuhan pada proses kreogenik. Temperatur gas umpan

membran minimal 20°F (10°C) di atas dew point dari air guna mencegah kondensasi di dalam membran. Tekanan operasi yang digunakan 700 sampai 1 1,000 psig (50 – 70 barg) dengan umpan mengandung air 500 to 2,000 ppmv. Ukuran molecular sieve yang biasa digunakan 4 °A atau < 3 °A. .

II. Pencairan Gas (Liquifaction)

Adalah proses pencairan gas dimana bertujuan untuk menaikkan densitas gas agar lebih mudah pada proses penyimpanan dan pendistribusian (transportasi). Pada tekanan **atmospheric**, densitas liquid pada normal boiling point kira-kira 610 kali lebih besar dibandingkan densitas gas pada temperatur kamar dan tekanan atmosfer. Konsekuensinya, volume gas akan menjadi jauh lebih besar dibandingkan dengan volume liquid.

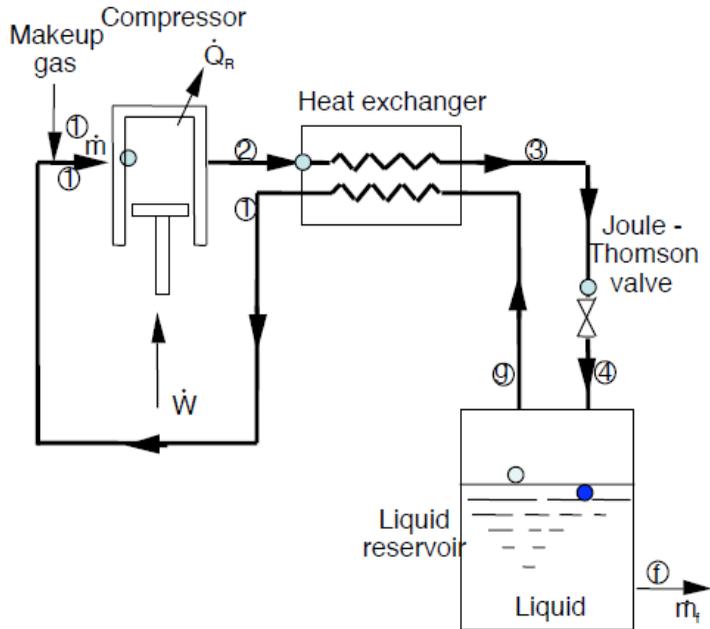
Beberapa proses pencairan gas yang umum digunakan adalah :

1. **APCI**: didesain oleh Air Products and Chemicals, Incorporation.
2. **Cascade**: didesain oleh Conoco Phillips.
3. **Linde** (sedikit yang menggunakan).

Dua metode yang digunakan dalam siklus pencairan gas yaitu:

1. **Joule-Thomson expansion**

Koefisien Joule-Thomson akan merubah temperatur ketika gas diekspansi adiabatik. Secara sederhana seperti cara kerja sebuah **valve** atau **orifice** pada siklus refrigerasi. Gambar 5.2 merupakan siklus pencairan gas dengan JT-Valve



Gambar 5.2 Siklus Pencairan Gas Joule-Thomson

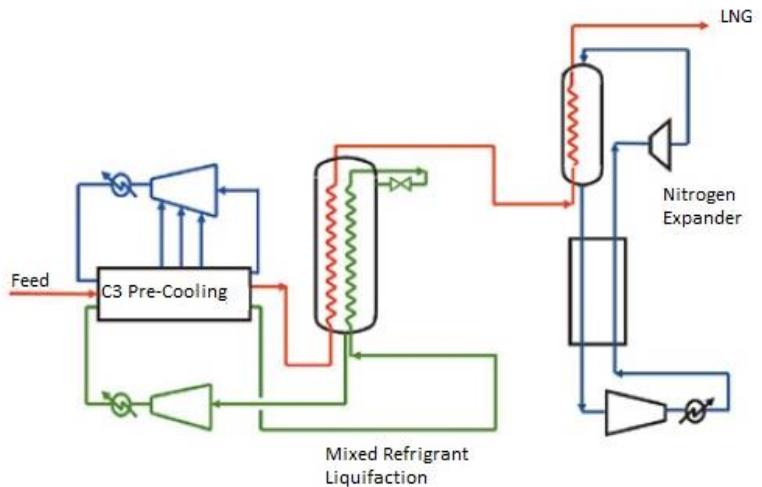
2. Expander (doing external work)

Expander adalah Sebuah alat mekanik untuk mengubah sebagian energi dari aliran proses menjadi kerja mekanik, sehingga menyebabkan penurunan pada temperatur dan tekanan dalam proses fluida. Fungsi utama dari expander adalah untuk menurunkan temperatur dari gas yang diexpansi untuk proses

refrigeration. Prinsip kerja Expander meningkatkan dan menurunkan volume dalam suatu siklus perubahan yang berkesinambungan. Pada awal proses peningkatan volume, uap dipindahkan ke sebuah ruangan, menghasilkan tenaga kemudian dikirim keluar melalui jaringan mesin. Pada beberapa hal uap dihentikan dan ditinggalkan untuk memperbesar volume uap tersebut dan tetap menghasilkan tenaga yang dikirim ke output namun dalam jumlah yang semakin sedikit seiring dengan turunnya tekanan selama perluasan. Pada akhir perluasan, expander berada dalam perluasan maksimal. Dalam hal ini katup pengeluaran terbuka lalu uap keluar dari expander. Lalu expander melanjutkan siklus untuk menurunkan volume uap lalu uap keluar ke pembuangan. Dalam hal ini pembuangan ditutup dan sisa uap yang terperangkap diperkecil volumenya ke ruangan yang tak kontaminasi.

Aplikasi Expander-Compressors Adalah sebuah mesin berputar yang digunakan dalam aplikasi kriogenik seperti: proses gas alam, proses petrokimia, dan pemisahan udara. Tenaga yang dipindahkan oleh

expander dari proses alir seluruhnya di transfer ke proses alir compresor. Hasilnya, expander bisa menghasilkan proses pendinginan yang dibutuhkan dalam proses gas kriogenik lalu pada saat itu juga mengembalikan tenaga tersebut untuk digunakan dalam proses lain.



Gambar 5.3 Siklus Pencairan Gas dengan Expander

Proses pencairan ini adalah proses pencairan gas alam yang paling umum digunakan di dunia, hampir

80% kilang LNG yang dibangun di dunia memakai proses pencairan ini termasuk PT Badak NGL. Proses pencairan dengan dual nitrogen expander memiliki efisiensi termodinamik yang tinggi.

RANGKUMAN

Gas alam sering juga disebut sebagai gas Bumi atau gas rawa, adalah bahan bakar fosil berbentuk gas yang terutama terdiri dari metana (CH_4). Gas alam harus memiliki tekanan uap yang cukup agar tidak membahayakan keselamatan ketika pengangkutan, penyimpanan dan penyaluran. Pada suhu penyimpanan yang rendah akan berpengaruh pada tekanan uap gas yang tinggi. Hal ini dapat dilihat pada persamaan Antoine

Gas alam dicairkan dimana bertujuan untuk menaikkan densitas gas agar lebih mudah pada proses penyimpanan dan pendistribusian (transportasi). Pada tekanan **atmospheric**, densitas liquid pada normal boiling point kira-kira 610 kali lebih besar

dibandingkan densitas gas pada temperatur kamar dan tekanan atmosfer. Konsekuensinya, volume gas akan menjadi jauh lebih besar dibandingkan dengan volume liquid.

SOAL

1. Pada pengolahan gas alam menjadi LNG, perlu dilakukan pemisahan acid gas dan H₂O sebelum tahap *liquifaction*. mengapa demikian jelaskan
2. Tentukan tekanan penyimpanan minimum untuk LNG (yang merupakan campuran 85% Metana, 8% etana, dan sisanya CO₂) agar kondisi campuran tetap dalam fase cair.
3. Apa yang harus dilakukan agar gas tetap dapat mencair walaupun tekanan sedang. Buktikan!
4. Tentukan jumlah air yang terdapat di dalam 100.000 Sm³ gas alam pada tekanan 250 psia dan suhu 25°C.
5. Maksimum air yang dibolehkan terdapat di dalam LNG adalah <0,1 ppm, mengapa demikian rendahnya berikan alasan!

DAFTAR PUSTAKA

- [1] G. T. Austin, Shreve's Chemical Process Industries, 5 ed., Singapore: McGraw-Hill, 1984.
- [2] A. S. o. Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc. Fundamentals, 2005.
- [3] A. I. o. C. Engineers, DIPPR Evaluated Pure Component Database, New York, 2005.

BAB VI

KERAMIK

Keramik adalah suatu hasil seni dan teknologi untuk menghasilkan barang dari tanah liat yang dibakar, seperti gerabah, genteng, porselin, dan sebagainya. Tetapi saat ini tidak semua keramik berasal dari tanah liat. Definisi pengertian keramik terbaru mencakup semua bahan bukan logam dan anorganik yang berbentuk padat. (Yusuf, 1998:2). Umumnya senyawa keramik lebih stabil dalam lingkungan termal dan kimia dibandingkan elemennya.

Bahan baku keramik yang umum dipakai adalah felspar, ball clay, kwarsa, kaolin, dan air. Sifat keramik sangat ditentukan oleh struktur kristal, komposisi kimia dan mineral bawaannya. Oleh karena itu sifat keramik juga tergantung pada lingkungan geologi di mana bahan diperoleh. Secara umum strukturnya sangat rumit dengan sedikit elektron-elektron bebas. Kurangnya beberapa elektron bebas keramik membuat sebagian besar bahan keramik secara

kelistrikan bukan merupakan konduktor dan juga menjadi konduktor panas yang jelek. Di samping itu keramik mempunyai sifat rapuh, keras, dan kaku. Keramik secara umum mempunyai kekuatan tekan lebih baik dibanding kekuatan tariknya.

1. Pendahuluan

Industri keramik secara tradisional yaitu produk tanah liat yang digunakan untuk berbagai keperluan rumah tangga dan hiasan. Sedangkan industri keramik modern yaitu produk-produk yang digunakan untuk kebutuhan rumah tangga dan industri dengan ciri-ciri tahan panas, tahan tekanan tinggi, serta tahan terhadap korosi. Pada bab ini akan dibahas keramik yang tergolong dalam keramik modern.

Dari proses pembakarannya keramik digolongkan ke dalam dua bentuk berikut:

- Single firing, yaitu proses dimana keramik dicetak lalu diberi lapisan glasir atau dekoras, kemudian dibakar untuk menjadi produk akhir (finished good).

- Double firing, yaitu proses keramik yang dicetak lalu dibakar, kemudian diberi lapisan glasir selanjutnya dibakar kembali pada temperatur lebih rendah.

Keramik modern digunakan secara luas, keramik dengan campuran semen-logam digunakan untuk pelapis pelindung panas pada pesawat ulang-alik dan satelit. Keramik Biomedical yang merupakan jenis porous alumina digunakan sebagai implants pada tubuh manusia. Keramik berbasis feldspar dan tanah liat digunakan pada industri bahan bangunan dan keramik juga digunakan sebagai coating (pelapis) untuk mencegah korosi.

2. Bahan Baku Keramik

Bahan baku, terdiri dari bahan baku utama dan penunjang

1. Bahan baku utama

- a. Dolomit, berwarna putih berasal dari batuan gunung dan digunakan sebagai bahan tahan api serta memberikan tampilan mengkilat

- b. Tanah liat mengandung hidrater aluminium silika ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) yang berfungsi mempermudah proses pembentukan keramik, mempunyai sifat plastis mudah dibentuk dan fusibilitas yang mudah dilebur.
- c. Feldspar), berasal dari batuan beku yang berfungsi memberikan sifat tahan terhadap api dan menurunkan temperatur pembakaran. Jenis yang biasa digunakan adalah K-feldspar, Na-feldspar dan Ca-feldspar.
- d. SiO_2 , berasal dari alam dalam bentuk pasir silika/kuarsa (kristal bening atau berupa serbuk putih). Berfungsi untuk memberikan sifat plastis dan dapat mengurangi penyusutan

2. Bahan penunjang

Bahan penunjang untuk komponen pembentuk body adalah *scrap* keramik. *Scrap* adalah keramik cacat/rusak yang dipisahkan pada saat proses untuk di proses kembali

3. Glazur

Glazur ditambahkan pada tahap akhir pembuatan keramik dengan tujuan untuk membuat permukaan keramik mengkilat. Beberapa bahan kimia yang digunakan bersama dengan glazur adalah sebagai berikut:

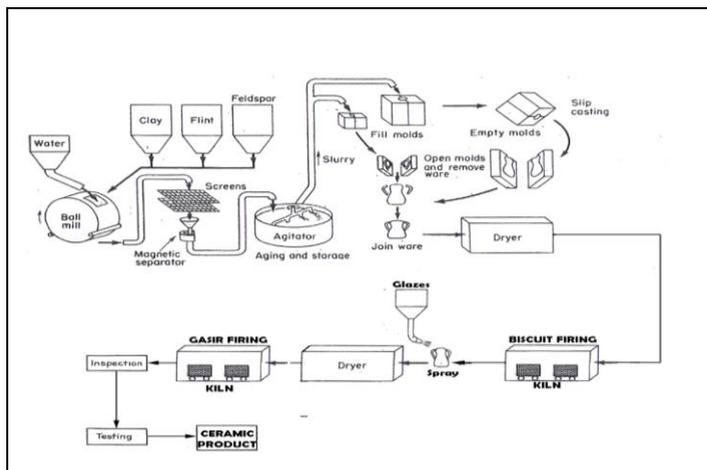
- Fritte : berfungsi membuat permukaan tile mengkilat.
- Zink Oksida : Mencegah keretakan pada produk akhir.
- Kaolin Powder: Menambah kekuatan, kekerasan, dan menambah kilap glazur.
- Barium: Mempermudah penyerapan glazur ke dalam produk.
- Zirconium : Bahan pemutih dan menstabilkan glazur.
- CMC (Carboxy Methyl Cellulosa): Agar material tidak gampang menggumpal.

Sifat glazur setelah pembakaran akhir adalah Transparan dimana glazir yang dihasilkan bening tembus cahaya (*transculent*) sehingga warna badan

keramik (warna asli tanah liat) dapat terlihat. *Opaque*/menutup dimana warna glazur menutup badan keramik.

4. Proses Produksi

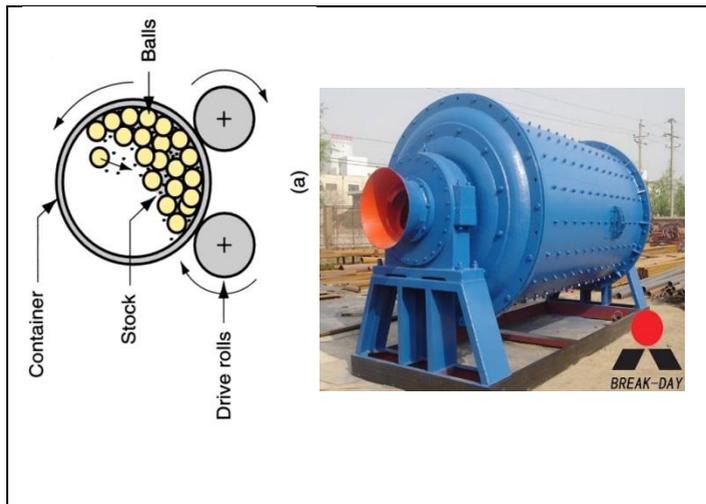
Pembuatan keramik diawali dengan penyiapan bahan baku lalu pembentukan, bahan yang telah dibentuk kemudian dikeringkan dan dibakar sebelum di glazur. Perubahan dari bahan baku sampai menjadi keramik dapat dilihat pada Gambar 6.1



Gambar 6.1 Diagram Alir pembuatan Keramik

a. Tahap Penyiapan

Tahap ini adalah pencampuran semua bahan baku di dalam ballmill seperti terlihat pada Gambar 6.2a dan 6.2b. Bahan dicampur hingga dicapai nilai densitas, viscositas, dan residu hasil milling dengan nilai yang ditetapkan sesuai standar. Di dalam ballmill terdapat batu alunit. Material digiling di dalam ball mill selama 16-24 jam.



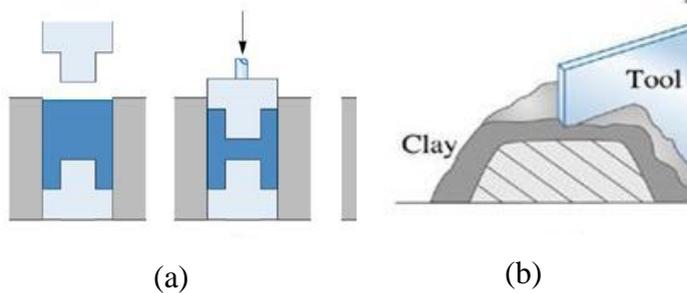
Gambar 6.2 Ballmill untuk persiapan bahan baku keramik

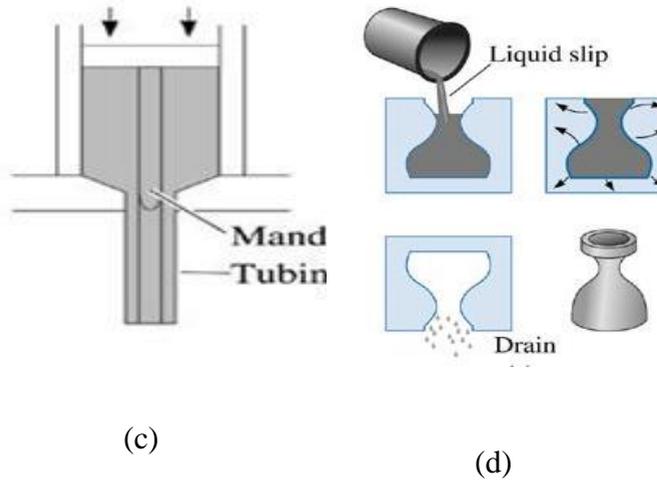
b. Tahap Pembentukan

Tahap pembentukan adalah tahap mengubah bongkahan badan tanah liat plastis menjadi benda-benda yang dikehendaki. Ada tiga teknik dalam membentuk benda keramik yang dibedakan berdasarkan kadar air yaitu:

- Pressing, digunakan untuk membentuk produk dengan kepadatan yang tinggi menggunakan alat press bertekanan tinggi. Cara ini untuk slurry berkadar air rendah 4-12%. Biasa digunakan untuk membuat keramik, bata klinker, dan bata tahan api.
- Extrusion adalah proses kontinu yang dimana bubuk keramik dipanaskan didalam sebuah tong yang panjang. Pada proses ini lempung dibuat hanya cukup basah (12-15%) agar dapat saling lengket dalam pengerjaan lempung tersebut didorong melalui extruder. Cara ini biasanya dipakai untuk membuat keramik bangunan (batu bata).

- Jinggering (Pengecoran), lempung ditekan ke cetakan. Cara ini dilakukan dengan kadar air 20-25%.
- Slip Casting, di mana slurry dituangkan ke dalam cetakan berpori. Air terus mengalir keluar dari lapisan cor, sampai lapisan menjadi kaku dan dapat dikeluarkan dari cetakan. Cara ini untuk slurry yang halus sekali dengan kandungan air antara 12-50%. Biasa digunakan untuk membuat produk sanitair.

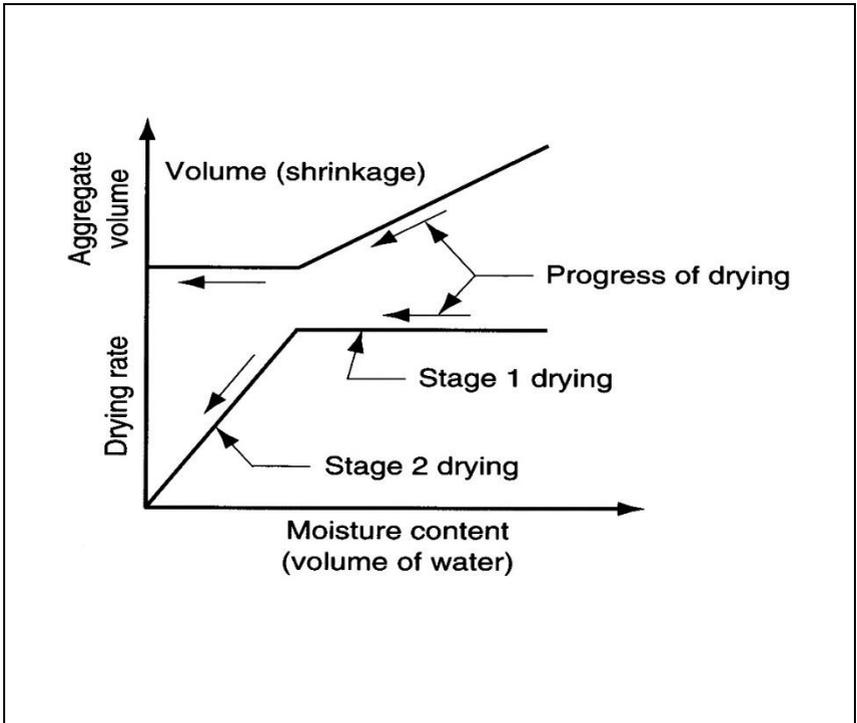




Gambar 6.3 Metode Pembentukan Keramik

c. Tahap Pengeringan

Tahap ini bertujuan untuk menguapkan kandungan air plastis yang terikat pada badan keramik. Proses pengeringan seperti terlihat pada Gambar 6.4.



Gambar 6.4 Fase Pengeringan Keramik

Dari Gambar 6.4 dapat dilihat bahwa terdapat 2 tahap pengeringan.

- Tahap 1 berlangsung dimana laju pengeringan berlangsung cepat dan konstan, sebagian air menguap dari permukaan ke udara sekitarnya dan air dari interior bermigrasi dengan aksi kapiler ke

permukaan untuk menggantinya, pada situasi Ini terjadi penyusutan, dengan risiko warping dan cracking.

- Tahap 2 berlangsung dimana kadar air telah berkurang ke tempat butir keramik dalam kontak. Saat ini penyusutan lebih sedikit atau bisa tidak terjadi.

d. Tahap Pembakaran

Pembakaran merupakan inti dari pembuatan keramik dimana proses ini mengubah massa yang rapuh menjadi massa yang padat, keras, dan kuat. Pembakaran dilakukan dalam sebuah tungku/furnace suhu tinggi. Proses pembakaran/firing meliputi: preheating, firing dan cooling.

Proses-proses yang terjadi selama proses pembakaran keramik berlangsung adalah sebagai berikut:

- Penguapan sisa air pembentuk
Sejumlah uap air yang masih tinggal pori-pori benda keramik menguap. Kemudian terjadilah penyusutan.

Agar benda keramik yang dibakar tidak pecah, proses kenaikan suhu pada tahap pembakaran awal harus dilakukan secara perlahan-lahan. Pada suhu 100°C – 120°C semua air pembentuk telah hilang. Pada tahap itulah, proses pengeringan dianggap telah sempurna.

- Pembakaran sempurna (oksida) senyawa karbon, karbonat dan sulfat.

Senyawa karbon, karbonat dan sulfat mulai terbakar pada suhu 200°C . Proses oksida semua bahan biasanya akan sempurna pada suhu pembakaran $\pm 900^{\circ}\text{C}$.

- Perubahan keramik dan penguapan cairan kimia

Perubahan keramik mulai terjadi pada suhu $\pm 350^{\circ}\text{C}$ sampai 600 - 700°C . Selama perubahan ini cairan kimia dari bahan tanah liat mulai keluar. Cairan kimia adalah suatu bagian dari struktur molekuler tanah liat dan tidak terpengaruh oleh suhu di bawah 350°C (dari silika dan molekul alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)). Pada saat badan tanah liat telah dibakar pada suhu $\pm 500^{\circ}\text{C}$, akan terjadi proses dehidrasi

(tidak lagi larut atau terurai dalam air) dan juga kehilangan plastisitasnya.

- Terjadinya *inversi kwarsa*

Ketika suhu 573°C telah tercapai, kristal kwarsa mengalami perubahan bentuk dari alfa (α) ke betha (β). Sebaliknya, pada saat pendinginan, yaitu pada suhu $\pm 573^{\circ}\text{C}$, kristal kwarsa berubah kembali dari *betha* ke *alfa* atau kembali ke bentuk kristal aslinya. Kenaikan suhu pembakaran harus lambat.

- Terjadinya proses *vitriifikasi*

Proses vitriifikasi adalah proses meleburnya bahan silika menjadi gelas yang kemudian memasuki pori-pori dan menjadikan semua partikel memadat dan menjadi kedap air. Proses ini terjadi pada suhu $\pm 900^{\circ}\text{C}$.

Temperatur pada setiap tahap seperti diperlihatkan pada Tabel 6.1.

Tabel 6.1 Tingkat Temperatur pada proses pembakaran/Firing

Proses	Suhu °C
Dehidrasi air yang terikat	150 - 650
Kalsinasi $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	600 - 900
Oksidasi besi atau bahan organik	300 - 900
Pembentukan Silikat	> 900

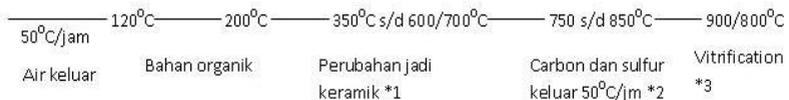
Pembakaran dapat berlangsung di dalam jenis kiln kontinyu atau batch/periodik. Untuk kapasitas yang besar disarankan menggunakan jenis kiln kontinyu. Untuk jumlah terbatas dan kualitas tertentu lebih disarankan menggunakan kiln batch.

a. Kiln kontinyu memiliki ciri-ciri sebagai berikut:

- ✓ Efisiensi panas baik
- ✓ Ongkos buruh rendah
- ✓ Siklus waktu proses lebih singkat

b. Kiln periodik memiliki ciri yang berlawanan dengan kiln kontinyu

Pembakaran keramik dilakukan dua kali pembakaran, pembakaran biskuit dan pembakaran glazur. Pembakaran biskuit merupakan pembakaran barang keramik pertama kali dengan suhu pembakaran antara suhu 700 – 900°C. Pembakaran biskuit sudah cukup membuat suatu benda menjadi kuat, keras, kedap air. Untuk benda-benda keramik berglazur, pembakaran biskuit merupakan tahap awal agar benda yang akan diglasir cukup kuat dan mampu menyerap glasir secara optimal.



Gambar 6.5 Diagram Pembakaran Biskuit

e. Tahap Pengglazuran

Pengglasiran merupakan tahap yang dilakukan sebelum dilakukan pembakaran glasir. Tujuan dari glazur menambah keindahan, lebih kedap air, dan menambahkan efek-efek tertentu sesuai keinginan.

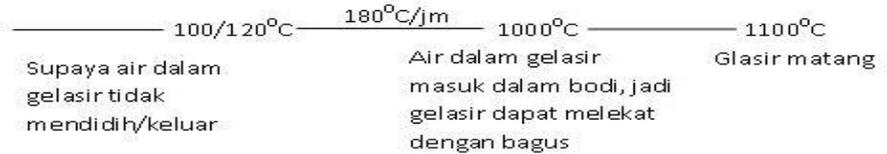
Teknik pengglasiran keramik meliputi : dicelup, dituang, dan disemprot. Material glazur dihaluskan menggunakan ballmill berukuran kecil seperti pada Gambar 6.6



Gambar 6.6 Ballmill untuk persiapan bahan glazur

Pembakaran glazur dilakukan setelah keramik yang telah mengalami pembakaran biskuit dilapisi glazur. Pembakaran ini dilakukan untuk mematangkan lapisan glazur agar keramik tidak tembus air. Suhu

pembakaran yang digunakan antara 100°C sampai di atas 1100°C .



Gambar 6.7 Diagram Pembakaran Glazur

5. Pengujian

Standar kualitas produk dikelompokkan ke dalam KW1, KW2, KW3 dan bakar ulang.

- ✓ KW1 : Produk secara visual tidak terdapat cacat, pembakaran merata, hasil glasir merata, bentuk sesuai dengan yang diinginkan.
- ✓ KW2 : Terdapat bintik pada permukaan produk.
- ✓ KW3: Bentuk tidak sempurna, bagian dalam retak.
- ✓ Bakar ulang: Jika glasir kurang rata atau perubahan warna tidak sesuai yang diharapkan.

RANGKUMAN

Pembuatan keramik diawali dengan penyiapan bahan baku lalu pembentukan, bahan yang telah dibentuk kemudian dikeringkan dan dibakar sebelum di glazur.

Keramik modern digunakan secara luas, keramik dengan campuran semen-logam digunakan untuk pelapis pelindung panas pada pesawat ulang-alik dan satelit. Keramik Biomedical yang merupakan jenis porous alumina digunakan sebagai implants pada tubuh manusia. Keramik berbasis feldspar dan tanah liat digunakan pada industri bahan bangunan dan keramik juga digunakan sebagai coating (pelapis) untuk mencegah korosi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] G. T. Austin, Shreve's Chemical Process Industries, 5 ed., Singapore: McGraw-Hill, 1984.
- [2] A. G. King, Ceramic Technology and Processing:

A Practical Working Guide, United States: Willian Andrew, 2002.

[3] I. Dong, H. Luth, A. Wohtwend and P. Schärer, Heat-Pressed Ceramics:, University of Zurich, 1992.

[4] J. R. Taylor and A. C. Bull, Ceramics glaze technology, United State: Taylor, J R, and Bull, 1986.

BAB VII

BIODIESEL

Biodiesel adalah bioenergi atau bahan bakar nabati yang dibuat dari minyak nabati, turunan tumbuhan yang banyak tumbuh di Indonesia seperti kelapa sawit, kelapa, kemiri, jarak pagar, nyamplung, kapok, kacang tanah dan masih banyak lagi tumbuhan yang dapat memproduksi bahan minyak nabati (BBN) dan dalam

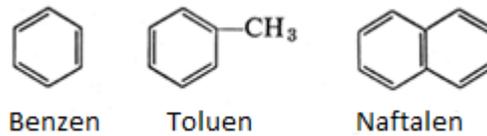
1. Pendahuluan

Biodiesel adalah bahan bakar alternatif untuk diesel engines. Keunggulan biodiesel terutama ia adalah salah satu renewable fuels yang banyak digunakan saat ini; non-toxic dan biodegradable. Biodiesel juga dapat digunakan secara langsung pada kebanyakan diesel engines tanpa memerlukan modifikasi mesin.

Bahan bakar diesel erat hubungannya dengan istilah *cetane number*, yang merupakan turunan dari

hexadecane (nama trivial : cetane), terdiri dari alkana rantai lurus dengan 16 karbon ($C_{16}H_{34}$). Cetane number merupakan ukuran kualitas bahan bakar disel yang secara konsep serupa dengan istilah octane number yang digunakan untuk bensin. Hexadecane merupakan standar yang digunakan untuk skala cetane 100. Sementara alkana rantai cabang, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane (HMN; dengan 9 karbon rantai lurus dan 7 gugus CH_3 , total memiliki 16 atom karbon, merupakan skala cetane 15. Fatty acids yaitu methyl esters saat ini digunakan sebagai biodiesel juga merupakan senyawa rantai panjang yang mirip dengan hexadecane yang cocok sebagai petrodiesel.

Petrodiesel terdiri dari senyawa-senyawa aromatik. Aromatik adalah senyawa cyclic seperti benzen, toluen dan naftalen seperti pada Gambar 7.1. Senyawa-senyawa tersebut memiliki cetane number yang rendah sehingga tidak diinginkan berada dalam petrodiesel.



Gambar 7.1 Senyawa Aromatik

2. Persyaratan Bahan Bakar Diesel

a. Dapat terbakar di dalam mesin.

Salah satu sifat penting bagi bahan bakar diesel adalah kemampuan untuk dapat autoignite pada temperatur dan tekanan yang ada di dalam silinder ketika bahan bakar diinjeksikan. Bahan bakar dengan *cetane number* yang tinggi akan memiliki *short ignition delays*. Akan tetapi saat ini, terutama dengan adanya bahan bakar alternatif, cetane number tidak lagi dijadikan cerminan kemampuan autoignition bahan bakar di dalam turbocharged engines modern.

b. Bahan bakar harus melepaskan panas ketika proses pembakaran

Kandungan energi bahan bakar dicirikan dengan jumlah panas yang dilepaskan saat bahan bakar, yang

start pada kondisi atmosfer, mulai terbakar dan produk didinginkan kembali ke keadaan awal. Hal ini disebut dengan entalpi pembakaran atau panas pembakaran. Energi yang dilepaskan saat pembakaran tergantung pada kondisi air yang dihasilkan apakah liquid atau uap. Jika semua air pada produk diasumsi liquid, maka panas yang dihasilkan disebut *Higher Heating Value* (HHV) atau *gross heating value*. Jika semua air diasumsikan uap, maka panas yang dihasilkan disebut dengan *Lower Heating Value* (LHV) atau *Net Heating Value*. Oleh karena mesin tidak mampu mengkondensasi air yang dihasilkan proses pembakaran maka, LHV yang sering digunakan sebagai ukuran kandungan panas pembakaran.

Kandungan energi bahan bakar tidak dikontrol saat proses pembuatan, aktual heating value untuk disel bervariasi tergantung pada refinery yang memproduksi, waktu simpan, dan sumber bahan baku. Selain itu, heating value akan bervariasi tergantung pada komposisi bahan bakar. Bahan bakar disel yang mengandung aromatik tinggi cenderung untuk

memiliki kandungan energi lebih tinggi per gallon meskipun aromatics cenderung memiliki nilai kalor rendah per lb. Densitas aromatik yang menjadi alasan kandungan energi yang lebih rendah pada basis massa. Bahan bakar dengan kandungan energi lebih rendah per gallon akan menyebabkan mesin menghasilkan tenaga yang kurang.

Biodisel tidak mengandung aromatics seperti petrodiesel tetapi mengandung fatty acids dengan tingkat unsaturasi berbeda-beda. Bahan bakar dengan unsaturation berlebih cenderung memiliki kandungan energi lebih rendah. Tabel 1 memperlihatkan bahwa biodiesel mempunyai kandungan energi lebih rendah dibanding bahan bakar petrodiesel. Dengan basis massa, tingkat energi lebih rendah 12.5%. oleh karena biodiesel lebih padat dibanding petrodiesel, kandungan energi hanya lebih rendah 8% pada basis volume.

Tabel 7.1 Kandungan Energi Petrodisel dan Biodisel.

Bahan Bakar	Btu/lb	Btu/gal
Petrodisel	18.300	129.050
Biodisel (soybean)	16.000	118.170
	<12,5 %	<8 %

Pada mesin disel, injeksi volume bahan bakar sama, operator umumnya melihat bahwa mesin disel kehilangan power kira-kira 8%. Pada beberapa kasus, untuk biodisel yang memiliki viskositas lebih tinggi, kehilangan power mungkin lebih sedikit. Hal ini disebabkan karena dengan viskositas lebih tinggi dapat menurunkan jumlah bahan bakar yang bocor di dalam *diesel fuel injection pump*.

Brake Specific Fuel Consumption (BSFC) yaitu parameter yang paling sering digunakan oleh pembuat mesin untuk karakterisasi bahan bakar ekonomis. Biodiesel akan 12.5% lebih tinggi dibanding petrodiesel, hal ini dapat dihitung menggunakan persamaan (7.1)

$$BSFC = \frac{\dot{m}_{fuel}}{P_b} \quad (7.1)$$

BSFC mirip dengan efisiensi dalam hal mengukur berapa banyak bahan bakar diperlukan untuk melakukan pekerjaan tertentu. BSFC yang lebih kecil menunjukkan efisiensi mesin yang lebih besar. Bagaimanapun ini bukan merupakan informasi mengenai jumlah energi yang tersedia dari bahan bakar, sehingga ia tidak dapat digunakan untuk membuat perbandingan antara mesin-mesin yang membakar bahan bakar yang berbeda.

Efisiensi termal suatu bahan bakar didefinisikan sebagai rasio antara power yang dihasilkan dengan bahan bakar yang dikonsumsi, hal ini diindikasikan dengan LHV bahan bakar. Ketika *brake power* yang digunakan, efisiensi termal dapat didefinisikan dengan:

$$Brake\ Thermal\ Efficiency = n_{bt} = \frac{P_b}{\dot{m}_{fuel(LHV)}}$$

(7.2)

Lower heating value (LHV) dapat diukur dengan kalorimeter atau dapat juga diestimasi dari persamaan. Untuk engines, prosedur yang digunakan untuk menentukan efisiensi, menggunakan lower heating value karena engine tidak mengkondensasi uap air yang dihasilkan dari proses pembakaran.

Contoh:

Sebuah engine menghasilkan 230.4 kW brake power pada waktu membakar 50 kg/jam bahan bakar. Lower heating value bahan bakar 42,567 kJ/kg. berapa BSFC dan brake thermal efficiency?

$$BSFC = \frac{\dot{m}_{fuel}}{P_b} = \frac{50 \text{ kg/jam}}{230,4 \text{ kW}} \times \frac{1000 \text{ g}}{\text{kg}} = 217 \text{ g/}$$

(kW.Jam)

$$\begin{aligned}
 n_{bt} &= \frac{P_b}{\dot{m}_{fuel}(LHV)} \\
 &= \frac{230,4 \text{ kW}}{\frac{50 \text{ kg}}{\text{jam}} \times 42,567 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1 \text{ kW} \cdot \text{s}} \times \frac{3600 \text{ s}}{\text{jam}} \\
 &= 0,39 \text{ (39\%)}
 \end{aligned}$$

c. Bahan Bakar harus memberikan energi yang besar Per Gallon

Densitas bahan bakar berkaitan erat dengan kandungan energi bahan bakar. Bahan bakar disel hidrokarbon semuanya memiliki kandungan energi per lb yang sama untuk densitas yang sama. ASTM D 2500 dan D 97 adalah standar yang digunakan untuk menentukan Cloud Point dan Pour Points bahan bakar berturut-turut. Pengujian lain juga dilakukan terkait kecenderungan bahan bakar mengalami plug pada saringan bahan bakar.

d. Bahan bakar tidak boleh korosi

Banyak bagian di dalam sistem injeksi bahan bakar terbuat dari carbon steels dan ini cenderung untuk

mengalami korosi jika kontak dengan air. Oleh karena itu, banyak mesin disel dilengkapi dengan pemisah air (water separator). Partikel air akan membentuk droplet sampai ukuran cukup besar untuk kemudian terpisah dari bahan bakar dan lepaskan. ASTM D 2709 digunakan untuk mengukur total air dan sedimen di dalam sample bahan bakar.

e. Bahan bakar tidak boleh mengandung sedimen yang dapat menyumbat orifice.

Saringan bahan bakar dirancang untuk dapat menangkap partikel-partikel yang ukurannya lebih besar dari 10 microns. Bahkan beberapa filter terkini dapat menangkap partikel berukuran 2 microns. Filter-filter ini harus mampu mencegah benda-benda asing masuk ke sistem injeksi bahan bakar. Namun, saat proses pembakaran berlangsung pada suhu tinggi, maka dapat terbentuk bahan kimia yang tidak larut dalam bahan bakar. Senyawa-senyawa ini, membentuk deposit dan sedimen yang dapat menyumbat orifices

dan bagian-bagian mesin yang berputar. ASTM D 2274 digunakan sebagai standar pengujian

f. Bahan bakar tidak boleh menyebabkan polusi berlebihan.

Semua hidrogen akan terbakar membentuk uap air. Bagaimanapun, terdapat sulfur di dalam bahan bakar yang mana akan dioksidasi menjadi sulfur dioxide dan sulfur trioxide. Oksida-oksida sulfur dapat bereaksi dengan uap air membentuk asam sulfat. Tahun 1993, the Environmental Protection Agency memberikan mandat bahwa bahan bakar disel tidak boleh mengandung sulfur lebih dari 500 ppm. Tahun 2006, EPA kembali memberikan mandat untuk menurunkan kadar sulfur menjadi 15 ppm. Biodiesel yang tidak mengandung aromatik, umumnya juga rendah sulfur. Biodiesel dari soybean oil dan kebanyakan tumbuhan, tidak mengandung sulfur, tetapi biodiesel yang dihasilkan dari hewan akan sebaliknya.

g. Bahan bakar harus dapat menyala pada mesin bertemperatur rendah

Bahan bakar disel mengandung sedikit hidrokarbon rantai panjang yang disebut waxes, senyawa ini dapat mengkristal pada temperatur operasi mesin. Jika temperatur cukup rendah, kristal-kristal waxes akan membentuk aglomerasi dan menyumbat filter bahan bakar dan membuat mesin berhenti beroperasi. Sebuah aditif, sebagai pour point depressants, digunakan untuk mencegah aglomerasi pada kondisi suhu rendah.

h. Bahan bakar tidak boleh menyimpang dari spesifikasi desain.

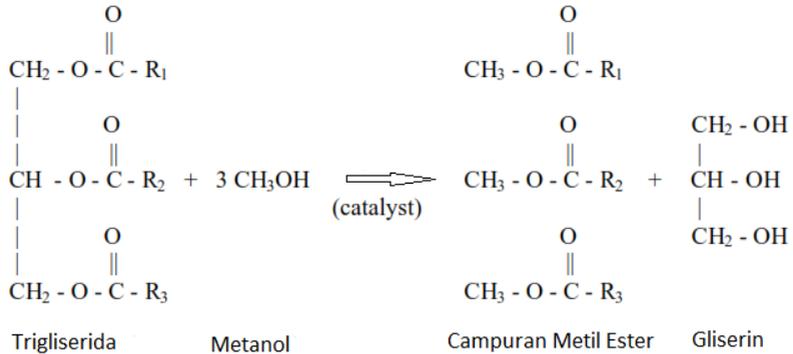
Pada viskositas rendah, kebocoran dapat menyebabkan mesin kehilangan tenaga yang signifikan. Jika viskositas bahan bakar tinggi, pompa injeksi tidak mampu mensuplay bahan bakar yang cukup. Karena itu viskositas bahan bakar merupakan spesifikasi yang penting untuk diperhatikan.

karakterisasi diesel fuel mengacu pada standard ASTM D 975.

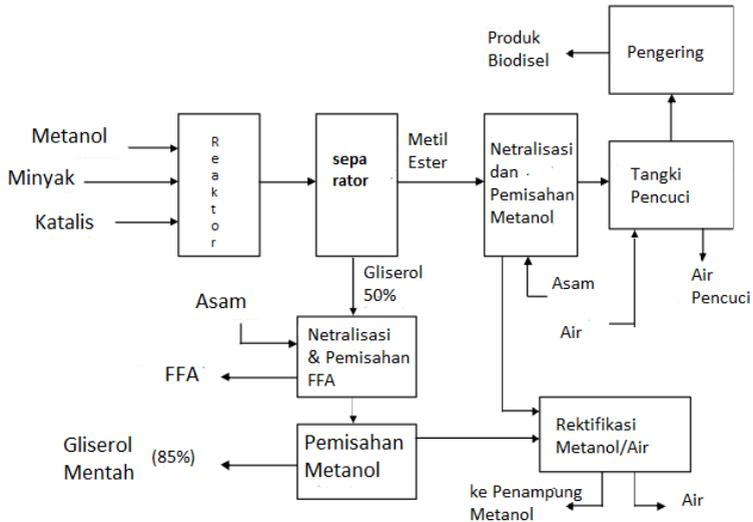
3. Proses Pembuatan Biodiesel

Biodiesel dihasilkan dari reaksi kimia antara lemak/minyak dengan alcohol dengan bantuan katalis. Hasil reaksi adalah campuran metil ester, yang disebut dengan biodiesel, dan gliserol. Proses ini dikenal sebagai reaksi transesterifikasi. Reaksi transesterifikasi diperlihatkan pada reaksi (7.1) dimana R1, R2, dan R3 adalah rantai panjang hidrokarbon, yang kadang disebut rantai asam faty . Hanya ada lima rantai yang dominan dijumpai pada minyak-minyak yang berasal dari hewan dan tumbuhan (untuk rantai hidrokarbon lainnya dijumpai dalam jumlah yang sedikit). Metil ester yang terkandung dalam biodiesel menentukan sifat-sifat bahan bakar termasuk bilangan cetane (cetane number), aliran dingin (cold flow), dan stabilitas oksidasi (oxidative stability). Biodiesel dapat berupa campuran atau murni (B100). Tetapi, biasanya biodiesel merupakan campuran dengan bahan bakar

disel petroleum-based. Dengan symbol “BXX” dimana XX adalah persen biodiesel dalam campuran.



Proses produksi biodiesel secara komersial menggunakan katalis basa. Jenis katalis asam atau enzim juga dapat digunakan. Katalis asam baik digunakan jika lemak/minyak mengandung fatty acid bebas yang tinggi, namun laju reaksi konversi trigliserida berlangsung sangat lambat. Enzim juga memperlihatkan kinerja yang bagus untuk bahan baku dengan kandungan free fatty acid yang tinggi, namun harga enzim tentunya sangat mahal. Dan belum dapat memenuhi spesifikasi bahan bakar berdasarkan ASTM.



Gambar 1. Process Flow Schematic for Biodiesel Production

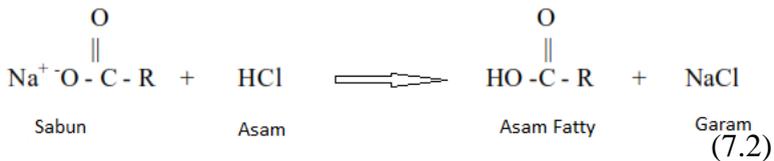
3.1 Transesterifikasi dengan Katalis Basa

Gambar 1 adalah diagram proses pembuatan biodiesel dari bahan baku yang memiliki kandungan free fatty acids (FFA) yang rendah. Seperti, minyak kedelai, minyak kapas, dan minyak bekas restoran. Alkohol, katalis dan minyak dicampur dalam sebuah reactor berpengaduk selama 1 jam pada 60°C. untuk

kapasitas kecil dapat digunakan reactor batch tetapi untuk kapasitas pabrik yang agak besar (> 4 juta liter/tahun) digunakan reactor kontinyu (CSTR) atau plug flow reactors. Reaksi kadang-kadang berlangsung dalam dua tahap dimana 80% alkohol dan katalis ditambahkan ke dalam minyak di dalam reactor 1. Kemudian aliran produk menuju alat pemisahan gliserol sebelum masuk ke reactor kedua. Sisa alkohol 20% dan katalis ditambahkan ke dalam reactor kedua. Sistem ini memberikan reaksi yang sempurna dengan penggunaan alkohol yang lebih sedikit dibandingkan dengan satu tahap reaksi.

Pemisahan gliserol dari methyl ester sangat mudah dilakukan, hal ini karena kelarutan gliserol sangat rendah di dalam ester, pemisahan berlangsung cepat dan sempurna menggunakan sebuah settling tank atau centrifuge. Namun demikian, keberadaan methanol sisa dapat menghambat pemisahan gliserol dari metil ester. Untuk itu, perlu ditambahkan air, yang bertindak sebagai pencuci, setelah reaksi esterifikasi selesai guna mempercepat pemisahan gliserol.

Perhatikan kembali Gambar 1, setelah pemisahan gliserol dari metil ester, selanjutnya adalah tahap netralisasi dan tahap pemisahan methanol. Pada tahap netralisasi ditambahkan asam ke dalam campuran biodiesel guna menghilangkan sisa katalis dan sekaligus memisahkan sabun yang terbentuk selama reaksi. Sabun akan bereaksi dengan asam membentuk garam dan FFA seperti pada reaksi (7.2).



Garam-garam selanjutnya akan dipisahkan dengan air pencuci pada tangki pencuci dan FFA akan tetap berada di dalam biodiesel. Dalam tangki pencuci, selain garam-garam, akan dipisahkan juga sisa katalis, sabun dan methanol atau gliserol yang masih tersisa dalam biodiesel. Netralisasi yang dilakukan sebelum pencucian dimaksudkan agar menurunkan jumlah air yang dibutuhkan serta meminimalkan potensi terjadi emulsi saat ditambahkan air pencuci. Pemisahan air

dari biodiesel selanjutnya menggunakan vacuum flash distilasi.

Perhatikan, gliserol yang meninggalkan separator hanya mengandung 50% gliserol, sisanya adalah terdiri dari methanol sisa, katalis dan sabun yang terbentuk. Pada kondisi ini, gliserol hampir tidak bernilai serta tidak boleh dibuang begitu saja ke lingkungan. Kandungan methanol yang cukup tinggi, membuat gliserol masuk dalam katagori limbah berbahaya, untuk itu harus dilakukan pengolahan secara serius. Langkah pertama adalah dengan menambahkan asam (proses asidulasi) guna memisahkan sabun-sabun yang ada agar menjadi FFA dan garam-garam. FFA yang terbentuk memiliki sifat tidak larut dalam gliserol dan akan berada pada lapisan atas sehingga mudah untuk memisahkannya. Sementara garam yang berupa potasium fosfat akan mengendap pada dasar kolom, yang mana dapat digunakan sebagai pupuk. Setelah proses asidulasi, selanjutnya adalah pemisahan methanol dari gliserol menggunakan separator yaitu vacuum flash atau jenis evaporator. Setelah melalui

tahap-tahap ini, kualitas gliserol meningkat menjadi 85% dan dapat dijual untuk dimurnikan lebih lanjut guna berbagai keperluan. Pemurnian gliserol dapat mencapai 99.5 sampai 99.7% menggunakan vacum distilasi atau proses penukar ion.

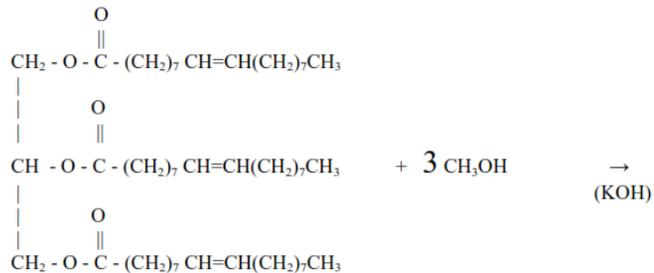
3.2. Neraca Massa Transesterifikasi

Perhatikan Gambar 2, anggap minyak terdiri dari triolein murni. Triolein adalah trigliserida yang merupakan ketiga rantai asam oleat. Dari reaksi dapat dilihat bahwa 1 mol triolein bereaksi dengan 3 mol methanol menghasilkan 3 molekul metil oleat, produk biodiesel, dan 1 mol gliserol. Berat molekul triolein dihitung dengan menjumlahkan berat karbon, hydrogen dan oksigen dalam triolein. Karbon dalam molekul ada 57 dikalikan dengan 12,0111 yaitu berat molekul atom karbon. Begitu juga untuk hydrogen dan oksigen dilakukan dengan cara yang sama seperti berikut:

$$\begin{array}{rcl} 57 \times 12,0111 & = & 684,63 \\ 104 \times 1,00797 & = & 104,83 \\ 6 \times 16 & = & 96 \end{array}$$

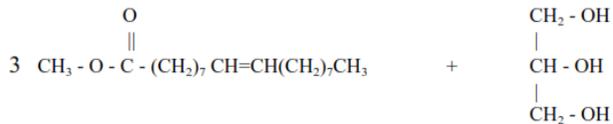
$$\text{Total} = 885,46 \text{ g/mol}$$

Dengan demikian, berat molekul triolein adalah 885.46 g/mol. Untuk 1 mol triolein terdapat 885,46 gram. Tiga mol methanol terdapat 96.12 g, dan 3 mol metil oleat (biodiesel) beratnya 889.50 g, and 1mol gliserol beratnya 92.10 g.



Triolein
(885.46 g)

Methanol
(3 x 32.04 = 96.12 g)

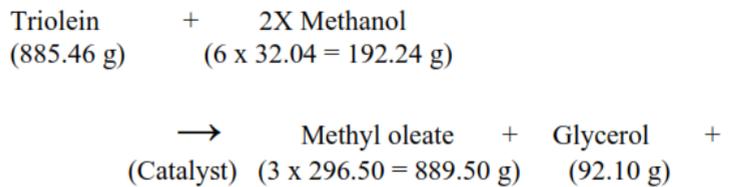


Methyl oleate (biodiesel)
(3 x 296.50 = 889.50 g)

Glycerol
(92.10 g)

Gambar 2. Transesterifikasi Triolein

Reaksi actual biasanya berlangsung dengan methanol berlebih 60 % sampai 100% untuk menjamin reaksi berlangsung sempurna. Reaksi dengan 100 % methanol berlebih seperti pada Gambar 3 berikut:



Gambar 3. Transesterifikasi Triolein dengan 100% Methanol berlebih

Pada basis 100 kg minyak, neraca massa dengan 100 % methanol berlebih adalah: 100 kg minyak + 21.71 g methanol \rightarrow 100.45 kg biodiesel + 10.40 kg glycerol + 10.86 kg methanol sisa. Reaksi juga membutuhkan 1 % (w/w minyak) katalis sodium hidroksida atau katalis yang lainnya. Nilai ini dapat dirubah menjadi satueperti pada Tabel 2.

Tabel 2. Densitas beberapa senyawa

Senyawa	Densitas (kg/liter)
Triolein	0,8988
Metanol	0,7914
Metil Oleat	0,8739
Gliserol	1,2613

Dengan basis volume, reaksi dapat ditulis sebagai berikut: 100 liter minyak + 24.65 liter methanol → 103,3 liter methyl oleat + 7.42 liter gliserol + 12,33 liter methanol sisa

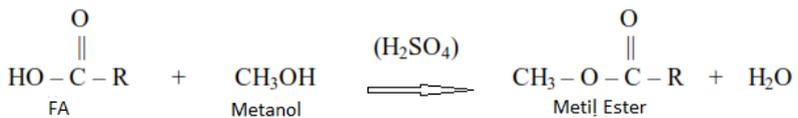
3.3. Pre-treatmen dengan Katalis Asam

Khusus untuk bahan baku yang mengandung kadar FFA tinggi, seperti minyak jelantah (2 – 7 % FFA), lemak hewan (5 – 30 % FFA), dll. Jika digunakan katalis basa, maka FFA akan bereaksi dengan katalis membentuk sabun dan air seperti reaksi (7.3) berikut:



(7.3)

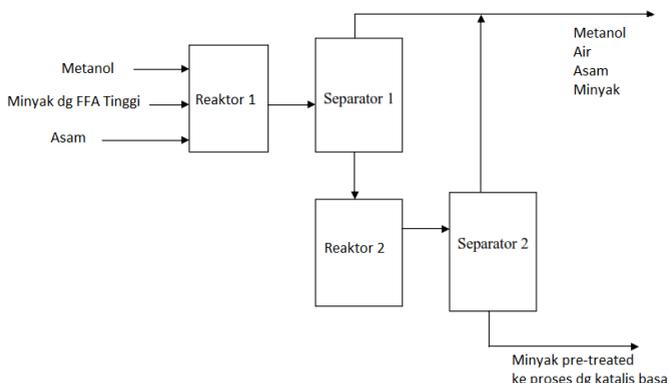
Untuk kadar FFA sampai 5%, reaksi masih dapat dikatalisasi oleh katalis basa, tetapi harus dengan katalis yang lebih banyak guna mengantisipasi pembentukan sabun. Ketika kadar FFA lebih dari 5 %, sabun yang terbentuk akan lebih banyak dan ini akan menghambat pemisahan gliserol dari metil ester serta sangat potensial terbentuk emulsi saat proses pencucian. Untuk kasus ini, katalis asam seperti asam sulfat dapat menjadi alternative seperti diperlihatkan pada reaksi (7.4) sebagai berikut:



(7.4)

Seperti diperlihatkan pada Gambar 4, proses ini dapat digunakan sebagai pre-treatment guna merubah FFA menjadi metil ester dan tentu saja menurunkan

kadar FFA. Kemudian, minyak dengan kadar FFA rendah, dapat dilakukan transesterifikasi dengan katalis basa guna merubah trigliserida menjadi metil ester. Pada reaksi (7.4) terlihat bahwa, terbentuk air, dan jika ini terakumulasi, ini dapat menghentikan reaksi sebelum reaksi sempurna. Kawahara dan Ono, mengusulkan agar memisahkan alcohol dari pretreated oil atau lemak. Pemisahan alcohol ini sekaligus memisahkan air yang terbentuk saat reaksi esterifikasi. Setelah itu tahap reaksi trans-esterifikasi dengan katalis basa dapat berlangsung dengan baik. Tahap pre-treatment dapat menggunakan resin penukar ion atau kolom packing.



Gambar 4. Proses Pre-Treatment umpan FFA Tinggi

3.4. Kualitas Bahan Bakar Biodiesel

Kriteria utama kualitas biodiesel terkait dengan standar yang telah ditetapkan oleh ASTM D 6751-02 “yaitu spesifikasi standar untuk bahan bakar Biodiesel (B100)”. Secara umum, kualitas biodiesel dapat dipengaruhi oleh beberapa factor yaitu: kualitas bahan baku, komposisi FAdi dalam bahan baku, proses produksi dan parameter-parameter pasca produksi. Tabel 2 memperlihatkan angka sifat-sifat yang dibutuhkan untuk campuran metil ester. Jika produksi biodiesel memenuhi batasan yang ditetapkan, maka biodiesel dapat digunakan pada mesin-mesin modern tanpa ada modifikasi. Selain ASTM, metode pengujian yang lain juga dapat digunakan yaitu American Oil Chemists’ Society, (AOCS).

Tabel 2. Spesifikasi Biodiesel ASTM D 6751–02

Parameter/Sifat	Metode	Batas	Satuan
Flash point, closed cup	D 93	130 minimal	°C
Air dan Endapan	D 2709	0,05 maksimal	% volum
Viskositas, 40°C	D 445	1,9 – 6,0	mm ² /det
Abu sulfat	D 874	0,02 maksimal	% (w/w)
Total Sulfur	D 5453	0,05 maksimal	% (w/w)
Bilangan Cetana	D 613	47 minimal	
Titik Cloud	D 2500	Laporan dari cust	°C
Bilangan Asam	D 664	0,8 maksimal	mg KOH/g
Gliserin bebas	D 6584	0,02	% (w/w)
Total Gliserin	D 6584	0,24	% (w/w)

RANGKUMAN

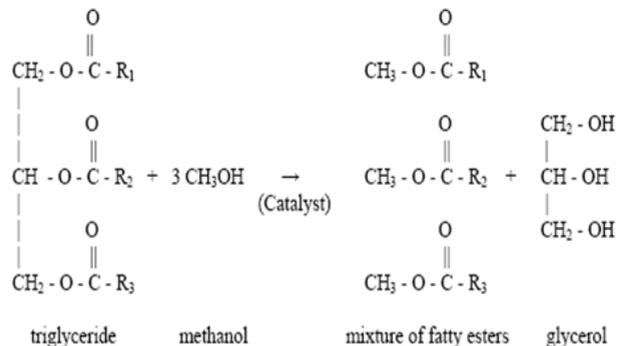
Biodiesel adalah bahan bakar alternatif untuk diesel engines. Keunggulan biodiesel terutama ia adalah salah satu renewable fuels yang banyak digunakan saat ini; non-toxic dan biodegradable.

Biodiesel juga dapat digunakan secara langsung pada kebanyakan diesel engines tanpa memerlukan modifikasi mesin.

Biodiesel dihasilkan dari reaksi kimia antara lemak/minyak dengan alcohol dengan bantuan katalis. Hasil reaksi adalah campuran metil ester, yang disebut dengan biodiesel, dan gliserol. Proses ini dikenal sebagai reaksi transesterifikasi.

SOAL

1. Reaksi pembuatan biodiesel adalah sebagai berikut:



Digunakan metanol excess 25 %. Pada sebuah home industri ingin menghasilkan 20 liter per hari biodisel ($\rho=0,832$ kg/liter). Tentukan umpan trigeliserid yang dibutuhkan serta tentukan massa masing-masing senyawa pada akhir reaksi. R1, R2, dan R3 berturut-turut adalah palmitic, stearic dan oleic.

2. Bagaimana memisahkan gliserol dari campuran yang lain. Jelaskan prinsip yang digunakan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] O. L. E. and D. S. M. L. C. P, "Comparative study of calorific value of rapeseed, soybean, jatropha curcas and crambe biodiesel," in *International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPO'13)* , Spain, 2013.
- [2] J.M.Marchetti and V.U.MiguelA.F.Errazu, "Possible methods for biodiesel production,"

Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 11, no. 6, pp. 1300-1311, 2007.

- [3] J. V. Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements and G. Knothe, "Biodiesel Production Technology," National Renewable Energy Laboratory, Unites State, 2004.
- [4] "Current biodiesel production technologies: A comparative review," *Energy Conversion and Management*, vol. 63, pp. 138-148, 2012.

BAB VIII

GULA TEBU

Gula adalah suatu karbohidrat sederhana yang menjadi sumber energi dan komoditi perdagangan. Gula umumnya diproduksi dalam bentuk kristal sukrosa padat. Gula digunakan untuk mengubah rasa makanan atau minuman menjadi manis. Gula sederhana, seperti glukosa (yang diproduksi dari sukrosa dengan enzim atau hidrolisis asam)

1. Pendahuluan

Dalam kehidupan sehari-hari orang telah mengenal gula sebagai bahan makanan pokok, baik untuk minuman ataupun makanan. Sebagai sumber utama dari gula adalah dari berbagai macam tanaman, yang dapat digolongkan sebagai penghasil gula antara lain : tebu, beet, kelapa aren (enau). Untuk daerah tropis tebu merupakan tanaman utama sebagai penghasil gula, disamping kelapa dan enau. Tebu mengandung hidrokarbon yang terjadi dalam tanaman karena proses

fotosintesa. Karbohidrat-karbohidrat ini terdiri dari monosakarida (glukosa, fruktosa), disakarida (sakarosa), dan polisakarida (selulosa). Contoh hasil analisa batang tebu adalah seperti pada Tabel 8.1 sebagai berikut :

Tabel 8.1 Komposisi Tebu

Senyawa	Komposisi %
Monosakarida	0,5 – 1,50
Sakarosa (disakarida)	1,0 – 19,0
Zat organic (abu)	0,5 – 1,5
Sabut (selulosa, pentosa)	11,0 – 19,0
Asam-asam organic	0,15
Bahan lain (blenok, lilin, zat warna, ikatan N)	12,0
Air	65,0 – 75,0

Komposisi kandungan tebu ini tidak selalu sama untuk semua tebu seperti pada Tabel 8.1, tergantung pada keadaan tanah, iklim, pemeliharaan tanaman dan

macam tebu. Sakharosa merupakan komponen yang akan dibuat menjadi gula, sehingga senyawa inilah yang akan diambil sebanya-banyaknya dari tebu untuk dipisahkan dari bagian-bagian lain dan dikristalkan menjadi gula. Sakharosa adalah karbohidrat yang mempunyai rumus molekul $C_{12}H_{22}O_{11}$, disakarida yang terdiri dari satu molekul glukosa dan satu molekul fruktosa.

Sifat-sifat fisik sakharosa :

Rumus molekul : $C_{12}H_{22}O_{11}$

Bentuk: kristal dan tak berwarna

Mudah larut dalam air dan tidak larut dalam eter.

Berat jenis : 1,6 g/ml

Titik lebur : 185 °C

Dalam suasana asam mudah terhidrolisa menjadi gula reduksi, peristiwa ini disebut inverse .

Reaksi : $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$

Optis aktif (memutar bidang polarisasi kekanan)

(Respati, 1980)

Tebu dapat menghasilkan berbagai produk seperti diperlihatkan pada Gambar 8.1, 8.2, dan 8.3.

2. Proses Pembuatan Gula

Pembuatan gula dari tebu adalah proses pemisahan sakharosa yang terdapat dalam batang tebu dari zat-zat lain seperti air, zat organik, dan ampas. Pemisahan nira dari ampasnya dilakukan secara bertahap yaitu dengan jalan digiling dalam beberapa mesin penggiling sehingga diperoleh cairan yang disebut nira. Nira yang diperoleh dari mesin penggiling dibersihkan dari zat-zat bukan gula dengan pemanasan dan penambahan zat kimia. Sedangkan ampas dapat digunakan sebagai bahan bakar boiler. Nira yang dihasilkan atau disebut dengan juice kotor lalu dimurnikan, diuapkan, dikristalkan dan dikeringkan.

2.1. Pemurnian Nira

Juice hasil ekstraksi mengandung impurities yang mana akan dihilangkan dg cara pemanasan dan penambahan kapur. Di sini berlangsung proses koagulasi pengotor (berupa lumpur) menjadi flocks

yang mana akan mengendap di dasar tangki klarifikasi (clarifier vessel). Di dalam clarifier, flocks akan mengendap sementara juice jernih akan mengalir di bagian atas klarifier (overflows).

Pemurnian nira dibedakan menjadi 3 macam yaitu : proses defekasi, proses sulfitasi dan proses karbonatasi.

a. Proses Defekasi

Pemurnian cara Defekasi adalah cara pemurnian yang paling sederhana, bahan pembantu hanya berupa kapur tohor. Kapur tohor hanya digunakan untuk menetralkan asam-asam yang terdapat dalam nira. Nira yang telah diperoleh dari mesin penggiling diberi kapur sampai diperoleh harga pH sedikit alkalis (pH 7,2). Nira yang telah diberi kapur kemudian dipanaskan. Endapan yang terjadi kemudian dipisahkan

b. Proses Sulfitasi

Pada pemurnian cara sulfitasi pemberian kapur digunakan berlebihan . Kelebihan kapur ini dinetralkan kembali dengan gas sulfite (gas SO_2). Penambahan gas

SO₂ menyebabkan SO₂ bergabung dengan CaO membentuk CaSO₃ yang mengendap. Gas SO₂ memperlambat reaksi antara asam amino dan gula reduksi yang dapat mengakibatkan terbentuknya zat warna gelap. SO₂ dalam larutan asam dapat mereduksi ion ferri sehingga menurunkan efek oksidasi. Pelaksanaan proses sulfitasi adalah sebagai berikut :

- **Sulfitasi dingin**

Nira mentah disulfitasi sampai pH 3,8 kemudian diberi kapur sampai pH 7. Setelah itu dipanaskan dan kotorannya diendapkan

- **Sulfitasi panas**

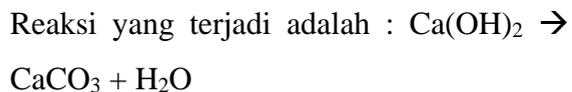
Pada proses sulfitasi terbentuk garam CaSO₃ yang lebih mudah larut dalam keadaan dingin, sehingga waktu dipanaskan akan terjadi endapan pada pipa pemanas. Untuk mencegah hal ini pelaksanaan proses sulfitasi dimodifikasi sebagai berikut : Dimulai dengan nira mentah yang dipanaskan sampai 70-80 0C, disulfitasi, diberi kapur, dan diendapkan. Pada suhu kira-kira 75⁰C kelarutan CaSO₃ paling kecil.

- **Pengapuran sebagian dan sulfitasi**

Bila dengan cara sulfitasi panas tidak dapat memberikan hasil yang baik, maka dipakai cara modifikasi berikut : pengapuran pertama sampai pH 8,0 pemanasan sampai 50-70⁰C, sulfitasi sampai pH 5,1 – 5,3 pengapuran kedua sampai pH 7 – 7,2 dilanjutkan dengan pemanasan dan pengendapan. (E.Hugot , 1960).

c. Proses Karbonatasi

Cara ini merupakan cara yang paling baik dibanding dengan keduacara diatas. Sebagai bahan pembantu untuk pemurnian nira adalah susu kapur dan gas CO₂. Pemberian susu kapur berlebihan kemudian ditambah gas CO₂ yang berguna untuk menetralkan kelebihan susu sehingga kotoran-kotoran yang terdapat dalam nira akan diikat.



Karena terbentuknya endapan CaCO₃ banyak maka endapan dapat dengan mudah dipisahkan. (E. Hugot,

1960). Endapan lumpur mengandung sejumlah bahan organik yang akan dimanfaatkan sebagai pupuk.

2.2. Penguapan

Nira yang telah mengalami proses pemurnian masih mengandung air, air ini harus dipisahkan dengan menggunakan alat penguap (evaporator). Penguapan adalah suatu proses menghilangkan zat pelarut dari dalam larutan dengan menggunakan panas. Zat pelarut dalam proses penguapan nira adalah air. Bila nira dipanaskan terjadi penguapan molekul air. Akibat penguapan, nira akan menjadi kental. Sumber panas yang digunakan adalah steam. Pada pemakaian uap panas terjadilah peristiwa pengembunan. Sistem penguapan/evaporasi yang digunakan pabrik gula adalah penguapan efek banyak (multi efek evaporator).

2.3. Pengkristalan/Sentrifugasi

Proses pengkristalan adalah salah satu langkah dalam rangkaian proses di pabrik gula dimana akan dikerjakan pengkristalan gula dari larutan yang

mengandung gula. Dalam larutan encer jarak antara molekul satu dengan yang lain masih cukup besar. Pada proses penguapan jarak antara masing-masing molekul dalam larutan tersebut saling mendekat. Apabila jaraknya sudah cukup dekat masing-masing molekul dapat saling tarik menarik. Apabila pada saat itu disekitarnya terdapat sakharosa yang melarut dan molekul sakharosa yang menempel, keadaan ini disebut sebagai larutan jenuh. Pada tahap selanjutnya, bila kepekatan naik maka molekul-molekul dalam larutan akan dapat saling bergabung dan membentuk rantai-rantai molekul sakharosa. Sedangkan pada pemekatan lebih tinggi maka rantai-rantai sakharosa tersebut akan dapat saling bergabung pula dan membentuk suatu kerangka atau pola kristal sakharosa.

Heavy syrup yang berasal dari keluaran evaporator, dengan kandungan kira-kira 65% sugar, dipekatan lagi di dalam vacuum pan. Di sini ditambahkan inti kristal (sugar crystals). Pertumbuhan kristal gula menjadi ukuran yang diperlukan memerlukan penambahan syrup lebih banyak,

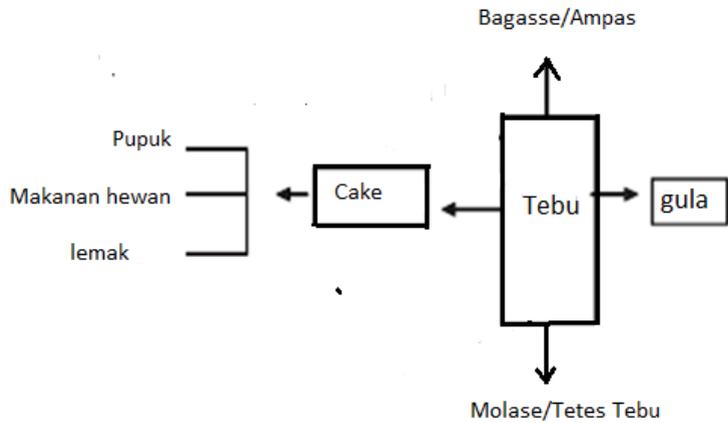
sementara proses penguapan terus berlangsung. Ketika kristal telah mencapai ukuran yang diharapkan, selanjutnya campuran syrup dan kristal dikeluarkan dari pan dan masuk ke alat sentrifuge. Di sini, Syrup dipisahkan dari raw sugar crystals. Dark syrup ditarik keluar melalui lubang-lubang yang terdapat pada centrifugal, dan kristal dicuci dengan hot clean water. Syrup yang tadi dipisahkan diuapkan kembali di dalam pan (diulang) sampai semua raw sugar yang mungkin untuk dipisahkan telah diperoleh. Molasses adalah syrup terakhir yang diperoleh dari operasi penguapan-sentrifugasi

2.4. Pengerinan

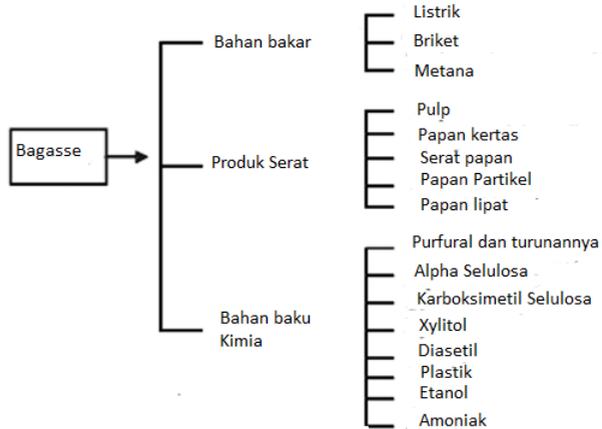
Gula yang keluar dari alat pemutar (centrifuge) ditampung dalam alat conveyor (talang goyang). Talang goyang ini selain berfungsi sebagai alat pengangkut, juga sebagai alat pengering gula. Pengerinan ini menggunakan udara yang dihembuskan dari bawah, hal ini dimaksudkan untuk mengurangi kadar air dalam gula. Setelah pengerinan

gula dimasukkan dalam karung dan disimpan digudang.

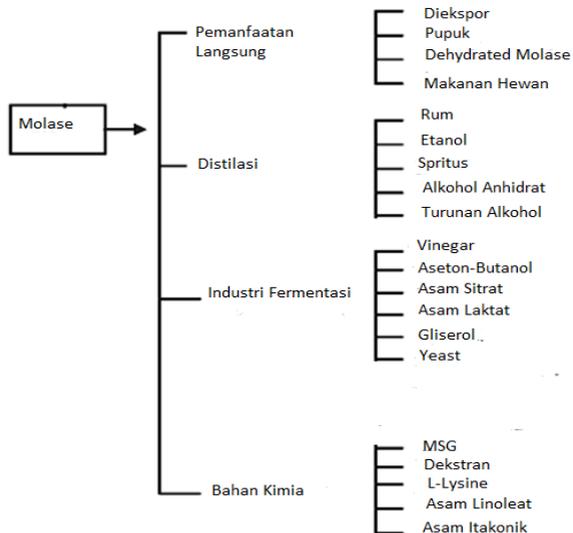
Alur pengolahan tebu menjadi gula Kristal dapat dilihat pada Gambar 8.4.



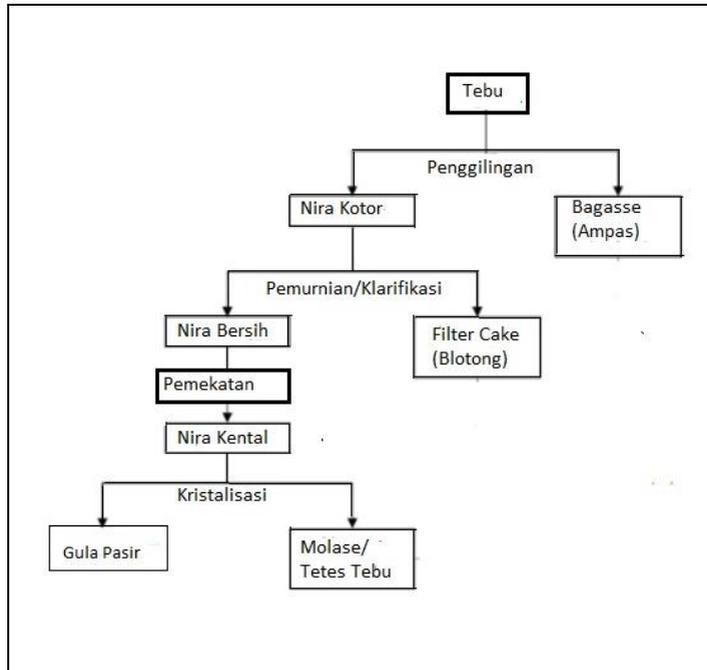
Gambar 8.1 Pohon industri berbasis tebu



Gambar 8.2 Produk Turunan Bagasse



Gambar 8.3 Produk Turunan Molase



Gambar 8.4 Diagram Alir Proses Pembuatan Gula Tebu

2.5. Klarifikasi

Pengoperasian unit ini bertujuan untuk membuang semaksimal mungkin pengotor *non sugar* yang ada dalam leburan (melt liquor). Terdapat dua

pilihan teknologi yaitu fosflotasi dan karbonatasi, keduanya banyak digunakan. Fosflotasi pada umumnya digunakan di pabrik rafinasi di negara Amerika Latin dan beberapa di Asia, sedangkan selebihnya menggunakan teknologi karbonatasi, termasuk pabrik rafinasi di Indonesia.

Teknologi Fosflotasi: Pada proses ini digunakan asam fosfat dan kalsium hidroksida yang akan membentuk gumpalan (primer) kalsium fosfat, reaksi ini berlangsung di reaktor. Penambahan flokulan (anion) sebelum tangki aerator dilakukan untuk membantu pembentukan gumpalan sekunder yang terbentuk dari gumpalan-gumpalan primer yang terikat oleh rantai molekul flokulan. Pembentukan gumpalan sekunder dapat menjerap berbagai pengotor : zat warna, zat anorganik, partikel yang melayang dan lain-lain. Untuk memisahkan gumpalan tersebut oleh karena dalam media liquor yang kental (brix: 65-70) maka gumpalan tidak diendapkan melainkan diambangkan dengan bantuan partikel udara yang dibangkitkan dalam *aerator*.

Teknologi karbonatasi: Pada proses karbonatasi leburan dibubuhi kapur Ca(OH)_2 kemudian dialiri gas CO_2 dalam bejana karbonatasi, terbentuk endapan kalsium karbonat yang akan menyerap pengotor termasuk zat warna. Sumber gas CO_2 berasal dari gas cerobong ketel yang sudah dimurnikan melalui scrubber. Proses karbonatasi dilakukan dua tahap, pertama dilakukan pembubuhan kapur sebanyak 0,5% brix bersamaan dengan pengaliran CO_2 ekuivalen dengan jumlah kapur yang ditambahkan. Kedua pada karbonator akhir menyempurnakan reaksi dengan aliran CO_2 sampai pH turun di sekitar 8,3. Selanjutnya *liquor* ditapis pada penapis bertekanan (leaf filter) menghasilkan *filter liquor* dan *mud*

Dekolorisasi : *Liquor* yang dihasilkan dari stasiun klarifikasi setelah ditapis dipompa ke stasiun dekolourisasi. Pada stasiun dekolourisasi pada prinsipnya ada dua teknologi yang lazim digunakan yaitu karbon aktif dan penukar ion, masing-masing dengan keunggulan dan kelemahannya. Kedua teknologi tersebut dapat menurunkan warna sekitar 75-85 %,

pemilihan teknologi harus disesuaikan dengan kondisi lokal.

2.6 Kristalisasi

Bahan utama kristalisasi adalah liquor yang sudah melewati tahap dekolorisasi. Liquor tersebut kemurniannya tinggi sehingga menggunakan *evapocrystallisation* dimana dilakukan di dalam bejana vakum (65 cmHg) dengan penguapan liquor pada suhu sekitar 70-80 °C sampai mencapai supersaturasi tertentu. Pada kondisi tersebut dimasukkan bibit kristal secara hati-hati sehingga inti kristal akan tumbuh mencapai ukuran yang dikehendaki tanpa menumbuhkan kristal baru. Selanjutnya pemisahan kristal dilakukan dengan cara diputar dalam mesin sentrifugal menghasilkan kristal (gula A) dan sirop A. Selanjutnya sirop A dimasak seperti yang dilakukan sebelumnya menghasilkan gula B dan sirop B. Demikian seterusnya sehingga secara berjenjang menghasilkan gula A, B dan C yang masuk dalam katagori gula rafinasi.

Kristalisasi adalah proses pembentukan kristal padat dari suatu larutan induk yang homogen. Proses ini adalah salah satu teknik pemisahan padat-cair yang sangat penting dalam industri, karena dapat menghasilkan kemurnian produk hingga 100%. Untuk membentuk kristal, fase cairan (liquid) harus melewati kondisi kesetimbangan dan menjadi lewat jenuh (untuk larutan) atau kondisi lewat dingin (untuk lelehan). Kondisi tersebut dapat tercapai melalui pendinginan di bawah titik leleh suatu komponen (misalnya air) atau melalui penambahan sehingga dicapai kondisi lewat jenuh (misalnya garam dan gula. Ketika suatu cairan atau larutan telah jenuh, terdapat termodinamika yang mendorong kristalisasi. Molekul-molekul cenderung membentuk kristal karena pada bentuk kristal, energi sistem mencapai minimum.

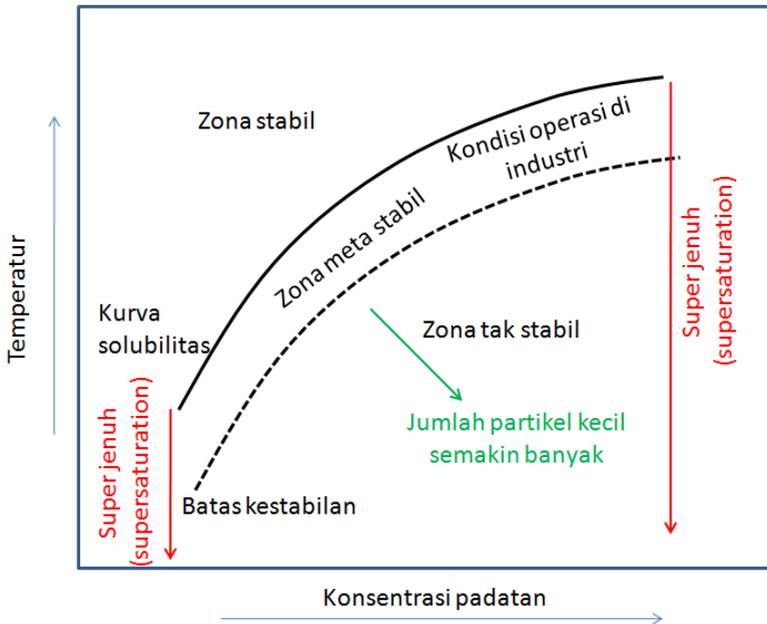
Selama nukleasi atau pembentukan inti kristal, molekul dalam wujud cair mengatur diri kembali dan membentuk kluster yg stabil dan mengorganisasikan diri membentuk matriks Kristal. Setelah kondisi supersaturasi dicapai, langkah pertama adalah

membentuk inti kristal primer, yang akan merangsang pembentukan kristal. Untuk membentuk inti kristal primer, jika dibuat dari larutan induk, maka beda konsentrasi larutan lewat jenuh dengan konsentrasi jenuh ($C-C^*$) sebagai driving force proses kristalisasi harus dibuat besar (membutuhkan energi yang sangat besar), untuk skala industri, tidak efisien. Lebih disukai cara penambahan kristal yang sudah jadi, untuk menginisiasi pembentukan inti Kristal. Metode yang lain adalah nukleasi sekunder. Pada fase ini, kristal tumbuh dikarenakan kontak antara kristal dan larutan. Nukleasi sekunder membutuhkan bibit atau kristal yang sudah jadi untuk merangsang pertumbuhan kristal yang baru. Gambar 8.5 merupakan diagram proses kristalisasi.

Beberapa parameter yang mempengaruhi terbentuknya Kristal antara lain:

- a. Kondisi lewat dingin larutan : Semakin dingin larutan waktu induksi (waktu yg diperlukan sampai inti kristal terbentuk) akan semakin pendek.

- b. Suhu: Penurunan suhu akan menginduksi pembentukan kristal secara cepat.
- c. Sumber inti Kristal: Inti yg terbentuk pada pembentukan tipe heterogen memiliki kecenderungan mempercepat kristalisasi



Gambar 8.5 Diagram Peristiwa Kristalisasi

RANGKUMAN

Gula adalah suatu karbohidrat sederhana yang menjadi sumber energi dan komoditi perdagangan. Gula umumnya diproduksi dalam bentuk kristal sukrosa padat. Gula digunakan untuk mengubah rasa makanan atau minuman menjadi manis. Gula sederhana, seperti glukosa (yang diproduksi dari sukrosa dengan enzim atau hidrolisis asam).

Pembuatan gula dari tebu adalah proses pemisahan sakharosa yang terdapat dalam batang tebu dari zat-zat lain seperti air, zat organik, dan ampas. Pemisahan nira dari ampasnya dilakukan secara bertahap yaitu dengan jalan digiling dalam beberapa mesin penggiling sehingga diperoleh cairan yang disebut nira. Nira yang diperoleh dari mesin penggiling dibersihkan dari zat-zat bukan gula dengan pemanasan dan penambahan zat kimia. Nira yang dihasilkan atau disebut dengan juice kotor lalu dimurnikan, diuapkan, dikristalkan dan dikeringkan.

SOAL

1. Mengapa tidak disarankan menggunakan single evaporator pada proses penguapan nira tebu sebagai tahapan pembentukan kristal.
2. Jelaskan mekanisme/tahapan terbentuknya Kristal dari air nira pada pembuatan gula tebu.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] George T Austin , Shreve's Chemical Industrial Proses, edisi ke-5, McGraw-Hill, 1984
- [2] Halim K, Rapidoor Clarifier dalam Industri Gula, LPP Yogyakarta , 1973
- [3] Hugot E, Hand Book of Cane Sugar Engineering , Elsevier Publising Company, Amsterdam, 1960
- [4] Landdheer A, Pesawat Industri Gula“ diterjemahkan oleh Madukoro dan Soerjadi, LPP Yogyakarta, 1977
- [5] Respati , Pengantar Kimia Organik II, Aksara Baru Jakarta 1977

- [6] Soerjadi, Peranan KOMPonen Batang Tebu dalam Pabrikasi Gula“ Lpp Yogyakarta, 1977
- [7] Soenardi Djojopranoto R, Pesawat-pesawat Industri Gula, LPP Yogyakarta, 1977
- [8] Soerjadi, Peralatan Pembuat Hampa, LPP Yogyakarta 1980

BAB IX

SEMEN

Menurut G.T. Austin [1], 1996 semen berasal dari bahasa latin *Caementum* yang berarti perekat. Semen adalah suatu campuran kimia yang memiliki sifat hidraulis apabila dicampur dengan air dalam jumlah tertentu akan mengikat material lain menjadi suatu massa yang padat. Sifat hidraulis ini yang menjadikan semen sebagai kebutuhan utama dalam pekerjaan konstruksi bangunan seperti jalan raya, bendungan perumahan, bandar udara, dan sebagainya. Penyusun semen terdiri dari persenyawaan kalsium oksida dengan silica, alumina, dan besi oksida.

Semen dikenal sejak ditemukannya semacam batuan alam yang dapat dikalsinasi menghasilkan suatu produk yang dapat mengeras apabila ditambahkan air. Bangsa Mesir misalnya, menggunakan bahan semacam semen untuk konstruksi bangunan piramidanya. Bangsa Yunani dan Romawi

menggunakan abu vulkanik yang dicampur dengan kapur untuk dijadikan semen.

Abad 18 dan 19 para ahli fisika dan kimia membuat semen yang bermutu lebih baik. Tahun 1824 seorang tukang batu Inggris bernama Joseph Aspdin berhasil membuat semen dengan mengkalsinasi batu kapur argilaceo yang di campur dengan tanah liat. Semen ini dinamakan “Portland” karena beton yang dibuat dengan semen ini sangat menyerupai batu bangunan terkenal yang terdapat di Pulau Portland, Inggris.

Dunia konstruksi di Indonesia semakin berkembang seiring dengan bertambahnya kebutuhan manusia. Indonesia sebagai negara berkembang terus melakukan pembangunan di berbagai bidang seperti perumahan, jalan tol, gedung perkantoran, rumah sakit dan lain sebagainya. Oleh karena itu, konsumsi semen di tanah air terus meningkat. Data kementerian perindustrian memperlihatkan total konsumsi semen nasional pada 2017 mencapai 102 juta ton dari total kapasitas produksi 70 juta ton per tahun [2]. Oleh

karenanya industri semen harus mampu memenuhi kebutuhan tersebut baik dari segi kualitas dan kuantitas

9.1 Bahan Baku

Bahan baku semen adalah batuan alam yang mengandung oksida-oksida kalsium, silika, alumina dan besi sebagai pembentuk senyawa potensial semen (C3S, C2S, C3A dan C4AF). Bahan baku utama pembuatan semen terdiri dari limestone, clay, pasir silika, dan pasir besi. Semua bahan baku tersebut harus memenuhi oksida-oksida yang dibutuhkan untuk pembuatan semen untuk menghasilkan produk dengan spesifikasi yang ditargetkan

Berdasarkan SNI S-04-1989, oksida – oksida yang terkandung didalam semen portland adalah sebagai berikut pada Tabel 9.1 [2]:

Tabel 9.1 Komposisi Semen Portland [2]

Komponen	Komposisi
Kapur (CaO)	60-66 %
Silika (SiO_2)	16-25 %
Alumina (Al_2O_3)	3 – 8 %
Besi	1-5 %

Beberapa jenis dari semen portland dibuat dengan membuat variasi baik dalam perbandingan unsur–unsur utamanya maupun dalam derajat kehalusannya. Senyawa–senyawa tersebut saling bereaksi saat proses pembakaran dan membentuk senyawa–senyawa kompleks serta saat proses pendinginan akan terjadi proses pengkristalan.

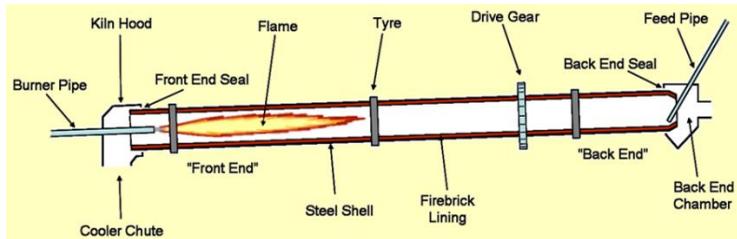
Silikat dan aluminat yang terkandung dalam semen portland jika bereaksi dengan air akan menjadi perekat yang memadat lalu membentuk massa yang keras. Reaksi membentuk media perekat ini disebut dengan hidrasi.

9.2 Analisis Bahan Baku

Bahan baku yang digunakan harus dianalisis agar kualitas produk yang dihasilkan dapat terjamin. Salah satu cara analisis yang digunakan secara kualitatif dan kuantitatif adalah melalui pengujian XRF (X-ray fluorescence spectrometry). Metode ini merupakan salah satu cara analisis non-destruktif yang digunakan untuk mengidentifikasi serta menentukan konsentrasi elemen yang ada pada padatan. XRF yang digunakan untuk analisis kadar gipsum terhadap PCC (portland composite cement).

9.3 Pembakaran di Kiln

Pembentukan klinker di kiln dengan proses kering (dry-process) seperti diperlihatkan pada Gambar 9.1. Kiln tersebut memiliki panjang 180 m dan 6 m diameter, serta kemiringan 3 - 4%, bekerja dengan cara berputar pada kecepatan 1-2 rpm.



Gambar 9.1 Diagram Kiln Secara Umum [4]

Tepung baku diumpangkan dari bagian atas ujung kiln dan secara perlahan turun ke area paling panas pada bagian dasar kiln dalam waktu 60-90 menit, hal yang harus dijaga adalah, campuran bahan baku bergerak perlahan sehingga cukup waktu untuk berlangsung reaksi sempurna pada zona-zona suhu di dalam kiln. Oleh karena reaksi awal adalah endotermis (menyerap energi), adalah sangat sulit bagi campuran bahan baku meningkat temperaturnya sampai reaksi telah berlangsung sempurna. Berikut ini adalah beberapa reaksi yang terjadi sepanjang kiln:

- a. Zona Dehidrasi (sampai $\sim 450^{\circ}\text{C}$): pada bagian ini berlangsung proses evaporasi untuk menghilangkan air bebas. Meskipun temperatur di

sini tidak terlalu tinggi, namun tetap memerlukan waktu dan energy yang signifikan. Khusus pada proses basah, zona dehidrasi merupakan setengah dari panjang total kiln sementara pada proses kering, area ini menjadi lebih pendek.

- b. Zona kalsinasi ($450^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$): Terminologi kalsinasi, merujuk kepada proses dekomposisi material padat sehingga satu dari senyawanya dikeluarkan dalam fase gas. Pada sekitar 600°C air yang terikat di dalam clay dapat diuapkan,
- c. Zona reaksi Solid ($900^{\circ} - 1300^{\circ}\text{C}$): Pada zona terjadi kalsinasi lanjutan. Jika suhu secara kontinyu naik di atas 900°C , semua padatan akan meleleh dan mulai terjadi reaksi-reaksi (solid-state reactions) antara CaO dan silica membentuk Kristal-kristal C_2S , C_3A dan C_4AF (dikalsium silikat), yaitu mineral-mineral semen.
- d. Zona Klinkering ($1300^{\circ}\text{C} - 1550^{\circ}\text{C}$): Ini adalah zona paling panas dimana terjadi pembentukan mineral semen, C_3S (alite). Pembentukan terjadi segera setelah fase intermediate kalsium alumina

dan ferit mencair. Dengan adanya fase cair campuran menjadi aglomerasi dengan ukuran yang relative besar seperti kelereng. Proses pembentukan klinker dikatakan sempurna ketika semua silika di dalam Kristal C3S dan C2S serta sejumlah kapur bebas (CaO) berada pada level minimum ($< 1\%$).

- e. Zona Pendinginan (Cooling zone): ketika klinker bergerak mencapai ujung dasar kiln, suhu akan turun secara cepat dan fase cair akan memadat serta membentuk 2 mineral semen lainnya yaitu C3A (aluminat) dan C4AF (ferit). Bola-bola yang terbentuk saat di zona klinkering saat ini sudah mengeras yang disebut dengan klinker semen. Proses pendinginan harus berlangsung cepat, karena salah satu alasannya, pada suhu 1100, C₃S dapat terurai kembali menjadi C₂S dan CaO.

9.4 Sifat Fisika Semen

Sifat fisika semen secara umum mampu menggambarkan kualitas semen yaitu: kuat tekan (strength), kehalusan (blaine), waktu pengikatan dan

pengerasan (setting and hardening), ketahanan terhadap asam dan sulfat, dan panas hidrasi. Sifat fisika semen sangat dipengaruhi oleh sifat-sifat kimia semen [4].

9.4.1 Kuat Tekan

Kuat tekan merupakan sifat yang paling penting bagi beton. Kuat tekan dapat didefinisikan sebagai kemampuan material untuk menahan suatu beban tekan. Kuat tekan pada semen Portland pada pengujiannya dinyatakan dalam satuan kg/cm^2 , Psi atau N/mm^2 .

Kekuatan semen Portland dalam penggunaannya sebagai bahan bangunan (structural material) tergantung pada kekuatan mekanik dalam keadaan kaku (set) dan keras. Kekuatan ini disebabkan oleh kohesi partikel-partikel semen, adhesi terhadap pasir atau aggregate lain yang dicampur sebagai adukan.

Kuat tekan beton dipengaruhi oleh banyak faktor antara lain komposisi mineral, kandungan kapur bebas dan magnesium, kandungan Gypsum, kehalusan

semen, temperatur, rasio air semen dan kualitas agregat [5].

9.4.2 Kehalusan

Kehalusan dapat mewakili sifat fisika semen lainnya, terutama yang berhubungan dengan kekuatan. Makin tinggi kehalusannya, semakin tinggi pula kekuatan semen. Tingkat kehalusan semen menentukan kecepatan reaksi hidrasi dan jumlah air yang dipersyaratkan per satuan berat semen. Begitu pula waktu pengikatannya akan lebih singkat, tetapi keretakan dan atau pengekrutan yang disebabkan oleh penguapan air selama pengikatan (drying shrinkage) akan lebih besar.

Jika semen terlalu kasar, kekuatan, plastisitas dan konsistensinya akan berkurang. Oleh karena itu, kehalusan semen yang ditetapkan dengan alat blaine dipersyaratkan sekitar $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ atau sekitar $20 \text{ }\mu\text{m}$. Menurut literatur dilaporkan bahwa tidak ada batas optimum yang tertentu dari suatu kehalusan. Pengujian-pengujian terdahulu tidak memberikan kesimpulan

yang jelas mengenai pengaruh kehalusan terhadap kekuatan tekan beton dan pengadukan semen. Belakangan banyak penelitian yang dilakukan menyimpulkan bahwa secara umum ada pengaruh dari bertambahnya kehalusan terhadap kekuatan tekan beton [6].

Bertambahnya luas permukaan spesifik dari $1800 \text{ cm}^2/\text{g}$ menjadi $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ menunjukkan adanya pertambahan terhadap kekuatan tekan; pada 1 hari 50-100 %, 3 hari 30-60 % dan 7 hari 15-40 %. Bertambahnya kehalusan sekitar $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ relative kecil pertambahan kekuatannya, kecuali pada umur pengujian kurang dari 1 hari. Semen Portland tipe 1 umumnya mempunyai kehalusan $3000\text{-}4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ dan untuk semen Portland yang cepat mengeras sekitar $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ [7].

9.4.3 Pengikatan dan Pengerasan

9.4.3.1 Pengikatan

Pengikatan semen terutama ditentukan oleh kecepatan reaksi antara C_3A yang terdapat dalam

semen dengan air. Hasil reaksi ini akan membentuk kristal yang menyebabkan pasta menjadi keras dan kaku. Maka untuk mengatur waktu pengikatan perlu ditambahkan bahan penghambat untuk mencegah terus berlangsungnya reaksi hidrasi C_3A , dalam hal ini yang umum digunakan adalah gipsum. Pengikatan semen akan berbanding lurus dengan jumlah Gypsum dengan semen. Jika kandungan gipsum tinggi, maka waktu pengikatan lama dan sebaliknya. Selain itu pengikatan semen dipengaruhi oleh komposisi dan kehalusan. Pengukuran waktu pengikatan ditentukan atas dua periode yaitu :

1. Pengikatan awal (*initial set*) yang menyatakan waktu yang diperlukan oleh pasta semen untuk membentuk tepat melewati sifat kekenyalannya.
2. Pengikatan akhir (*final set*) dinyatakan sebagai waktu yang diperlukan pasta semen pada saat dimulai bercampur dengan air sampai dapat menahan berat tertentu tanpa meninggalkan bekas

9.4.3.2 Pengerasan

Menurut Le Chatelier [5] pengerasan adalah suatu proses kristalisasi yang dibagi dalam 3 tahap proses yaitu :

1. Secara kimia, bahan-bahan dalam semen (senyawa potensial) bereaksi dengan air membentuk senyawa hidrat
2. Secara fisika, senyawa-senyawa hidrat yang tertentu akan membentuk Kristal karena larutannya sangat jenuh
3. Secara mekanis, Kristal yang terbentuk akan saling mengikat bersama secara kohesi dan adhesi membentuk struktur yang kokoh

Michaelis [4] mengatakan bahwa pengerasan adalah pasta semen dianggap suatu larutan yang sangat jenuh dari senyawa hidrat, kemudian menggumpal membentuk suatu massa yang amorf dinamakan *gel*. *Gel* ini jika kering akan menyusut dan mejadi keras seperti umumnya sifat perekat dan akan membentuk agregat-agregat pembentuk beton.

9.5 Sifat Kimia Semen

9.5.1 Hilang Pijar

Besarnya hilang pijar tergantung dari banyaknya air kristal dalam gipsum, umumnya berkisar antara 0,5 – 0,8%. Hilang pijar pada semen terutama disebabkan oleh terjadinya penguapan air Kristal yang berasal dari gipsum dan penguapan uap air serta CO₂ yang terserap dari udara.

Pengujian kadar LOI atau hilang pijar adalah salah satu uji kimia yang bertujuan untuk mengetahui bagian yang hilang setelah proses pemijaran. Pengujian LOI ini menggunakan metode *gravimetri*. Gravimetri merupakan cara penentuan jumlah zat berdasarkan penimbangan massa hasil reaksi setelah bahan direaksikan. Hasil reaksi bisa berupa zat atau endapan yang dibentuk dari bahan yang dianalisis. Berdasarkan hasil reaksi yang ditimbang, gravimetri dibedakan menjadi dua macam, yaitu gravimetri evolusi dan gravimetri pengendapan.

Metode yang digunakan dalam pengujian LOI ialah gravimetri evolusi langsung, yaitu contoh uji yang

akan dipijarkan kedalam tanur pada suhu 650°C dan akan diabukan pada suhu 1050°C . Berat gas yang diperoleh merupakan selisih berat analit sebelum dan sesudah reaksi. Jumlah yang hilang diasumsikan sebagai jumlah H_2O dan CO_2 yang terdapat dalam sampel. Data hilang pijar dibutuhkan untuk mengisi input pada analisis XRF.

9.5.2 Senyawa Minor

Senyawa minor yang terdapat dalam semen adalah SO_3 , MgO dan Alkali (Na_2O dan K_2O).

9.5.2.1 SO_3 (sulfat dari gipsum)

Gipsum memberikan sumbangan SO_3 yang besar dalam semen selain IDO maupun batubara yang hanya mengandung sedikit SO_3 . Fungsi utama SO_3 adalah penghambat terjadinya proses hidrasi mineral C_3A dan sebagai pengatur setting time semen.

9.5.2.2 MgO

Senyawa MgO dalam semen sebagian besar berasal dari batu kapur. Harga MgO tidak boleh lebih dari 2% bila jumlahnya terlalu banyak akan terbentuk MgO bebas yang membentuk Kristal periclase sangat merugikan karena akan bereaksi dengan air dan menghasilkan $Mg(OH)_2$ yang menyebabkan keretakan pada mortar.

9.5.2.3 Alkali (Na_2O dan K_2O)

Senyawa ini terutama berasal dari sand dan clay. Kandungan alkali maksimum 1 % ($Na_2O + 0,656 K_2O < 0,6$) tetapi disarankan 0,2 – 0,3 %. Semakin tinggi kandungan alkali mengakibatkan kerusakan pada struktur mortar.

9.6. Portland Composite Cement (PCC)

Portland Composite Cement (PCC) adalah semen dari hasil penggilingan clinker dengan komposisi kandungan clinker 60%-70%. Selain gipsum, bahan additive lain yang juga ditambahkan

adalah slag, trass, dan limestone. Semen PCC dapat digunakan pada konstruksi beton umum, pasangan batu bata, plesteran, dan paving block. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh penambahan gipsum terhadap waktu setting time dan kuat tekan mortar dengan batasan kandungan SO_3 dalam semen berkisar antara 1,5% sampai dengan 1,9 %. PCC dibuat dengan variasi penambahan gipsum 0 - 5% dimana clinker rasio dibuat tetap yaitu 75% massa dan 2 jenis bahan aditif lainnya yaitu limestone dan trass ditambahkan dengan rasio massa tetap 1.2: 1. Komposisi dengan variasi jumlah gipsum dapat dilihat pada Tabel. 9.2

Tabel 9.2 Komposisi Bahan Baku Pembuatan PCC [9]

NO	Clinker		Gipsum		Limestone		Trass	
	%	Gram	%	Gram	%	Gram	%	Gram
1	75	2625	0.0	0	13.64	477.3	11.36	397.7
2	75	2625	0.5	17.5	13.37	467.8	11.13	389.7
3	75	2625	1.0	35	13.09	458.2	10.91	381.8
4	75	2625	1.5	52.5	12.82	448.7	10.68	373.8
5	75	2625	2.0	70	12.55	439.1	10.45	365.9

NO	Clinker		Gypsum		Limestone		Trass	
	%	Gram	%	Gram	%	Gram	%	Gram
6	75	2625	2.5	87.5	12.27	429.6	10.23	357.9
7	75	2625	3.0	105	12.00	420	10.00	350
8	75	2625	3.5	122.5	11.73	410.5	9.77	342
9	75	2625	4.0	140	11.45	400.9	9.55	334.1
10	75	2625	4.5	157.5	11.18	391.4	9.32	326.1
11	75	2625	5.0	175	10.91	381.9	9.09	318.1

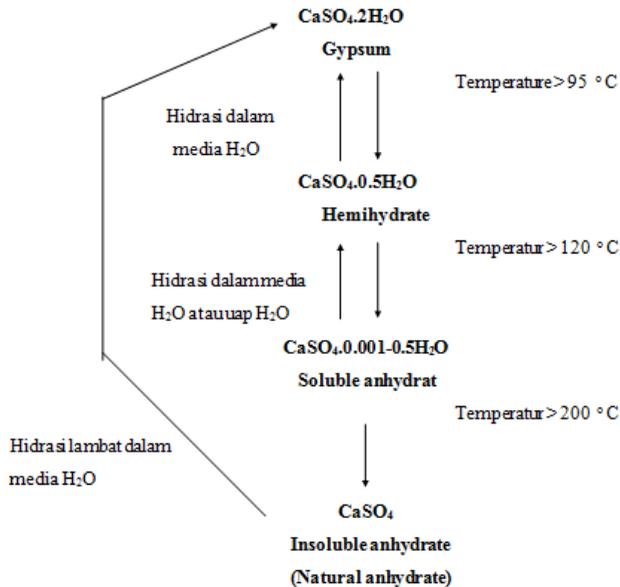
Bahan-bahan pada Tabel 9.2 terdiri dari bahan alam seperti limestone dan trass. Material yang mengandung elemen minor seperti magnesium, sodium, potasium, strontium, dan berbagai logam berat tidak dapat digunakan karena mereka tidak dapat dibakar di dalam kiln dan akan berpengaruh negative terhadap produk semen. Pertimbangan lain adalah terkait dengan reaktivitas yang merupakan fungsi dari struktur kimia dan kehalusan.

9.7. Gypsum

Gypsum merupakan salah satu bahan baku aditif yang harus ditambahkan pada proses penggilingan

clinker agar menjadi semen yang siap digunakan. Selain sebagai pengatur waktu pengikatan (setting time) atau yang biasa dikenal dengan retarder, senyawa ini juga dapat mempengaruhi kuat tekan baik itu nilai kuat tekan awal maupun nilai kuat tekan selama pemakaian.

Gypsum merupakan bentuk senyawa kalsium sulfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dengan specific gravity 2.5 dan kekerasan 1.5 - 2.5 skala mohs, diperoleh di alam sebagai batuan alam atau hasil samping industri pembuatan asam borat, asam phosphat dan asam sulfat. Komposisi air hidrat dalam gipsum relatif tidak stabil terhadap temperatur, perubahan temperatur terhadap komposisi air hidrat dalam gipsum diGambar kan sebagai berikut pada Gambar 9.2.



Gambar 9.2. Perubahan air hidrat gipsum terhadap temperatur [4]

Gipsum adalah salah satu contoh mineral dengan kadar kalsium yang mendominasi pada mineralnya dan merupakan salah satu bahan galian industri. Gipsum yang paling umum ditemukan adalah jenis hidrat kalsium sulfat dengan rumus kimia $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Gipsum adalah salah satu dari beberapa mineral yang teruapkan. Contoh lain dari mineral-

mineral tersebut adalah karbonat, borat, nitrat, dan sulfat. Mineral-mineral ini diendapkan di laut, danau, gua dan di lapisan garam karena konsentrasi ion-ion oleh penguapan. Ketika air panas atau air memiliki kadar garam yang tinggi, gipsium berubah menjadi basanit ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) atau juga menjadi anhidrit (CaSO_4).

Dalam keadaan seimbang, gipsium yang berada di atas suhu 108°F atau 42°C dalam air murni akan berubah menjadi anhidrit. Klasifikasi gipsium secara umum mempunyai kelompok yang terdiri dari gipsium batuan, gipsit alabaster, satin spar, dan selenit. Gipsium juga dapat diklasifikasikan berdasarkan tempat terjadinya, yaitu endapan danau garam, berasosiasi dengan belerang, terbentuk sekitar fumarol vulkanik, efflorescence pada tanah atau gua-gua kapur, tudung kubah garam, penudung gossan oksida besi (gossan) pada endapan pirit di daerah batu gamping.

Jumlah penambahan gipsium pada proses penggilingan clinker dikontrol melalui kandungan sulfur trioksida (SO_3) dalam semen yang diproduksi. Semakin tinggi kandung SO_3 dalam semen

memberikan indikasi bahwa komposisi gipsum juga tinggi. Selain memberikan efek positif seperti mengontrol sifat plastisitas adonan semen, namun gipsum dalam jumlah yang melampaui standar penggunaan dapat memberikan efek negatif yaitu menyebabkan terjadinya pemuaiannya pada semen selama pemakaian. Oleh sebab itu penggunaan gipsum harus dikontrol secara ketat.

9.8 Analisa Kehalusan (Blaine)

Kehalusan semen menurut ASTM dianalisa dengan metode ayakan $45\mu\text{m}$ (ASTM C 340) dan blaine specific surface (ASTM C204). Kehalusan semen berpengaruh pada ikatan yang akan terbentuk antar partikel yang terdapat di dalam semen tersebut. Semakin halus suatu semen, maka luas permukaannya akan semakin besar. Luas permukaan semen inilah yang mempengaruhi kereaktifan semen dengan air.

Menurut penjelasan para peneliti, faktor fineness (kehalusan) ini merupakan variabel terkontrol sehingga dibuat tetap dengan kisaran $3850 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{gr}$.

Nilai ini sesuai dengan standar spesifikasi semen PCC menurut standard SNI dimana dengan nilai tersebut sudah cukup reaktif untuk bereaksi optimal dengan air.

9.9 Setting dan Hardening

Setting dan Hardening adalah pengikatan dan pengerasan semen setelah terjadi reaksi hidrasi. Semen apabila dicampur dengan air akan menghasilkan pasta yang plastis dan dapat dibentuk (*workable*), sampai beberapa waktu karakteristik dari pasta tersebut tidak berubah dan periode ini sering disebut periode tidur (*doeman periode*).

Pada tahapan berikutnya pasta mulai menjadi kaku walaupun masih ada yang lemah, namun sudah dapat dikerjakan (*unworkable*). Kondisi seperti ini disebut *initial set* sedangkan waktu yang diperlukan mulai dibentuk (ditambah air) sampai kondisi *initial set* disebut *initial setting time* (waktu pengikatan awal). Tahapan berikutnya pasta melanjutkan kekuatannya sehingga didapat padatan utuh yang biasa disebut *Hardened Cement Pasta* atau *Cement Stones*.

Kondisi ini disebut *final set* sedangkan waktu yang diperlukan untuk mencapai kondisi ini disebut *final setting time* (waktu pengikatan akhir). Proses pengerasan berjalan terus dan sejalan dengan waktu akan diperoleh kekuatan, proses ini dikenal dengan nama *hardening*.

Waktu pengikatan awal dan akhir dari semen dalam praktek sangat penting, sebab waktu pengikatan awal akan menentukan panjangnya waktu di mana campuran semen (beton) masih bersifat plastis dan dapat dikerjakan. Waktu pengikatan awal minimum 45 menit sedangkan waktu pengikatan akhir maksimum 8 jam.

9.10 Panas Hidrasi

Panas hidrasi adalah panas yang dilepaskan selama semen mengalami proses hidrasi. Jumlah panas hidrasi yang terjadi tergantung pada tipe semen, komposisi kimianya, kehalusan semen dan perbandingan antara air dan semen. Semen dengan kekerasan awal tinggi dan panas hidrasi besar

kemungkinan terjadi retak-retak pada beton, hal ini disebabkan karena fosfor yang timbul sukar dihilangkan sehingga terjadi pemuaihan pada proses pendinginan.

Pada umumnya panas hidrasi dari *high early strength cement* adalah yang paling tinggi dan *moderate heat cement* mempunyai panas hidrasi yang paling rendah. Sedangkan *ordinary cement* terdapat di antara keduanya. Pada komposisi kimia semen, yang menghasilkan panas hidrasi terbesar adalah C_3A dan terkecil adalah C_3S .

9.10 Waktu Pengikatan (*Setting Time*)

Waktu pengikatan digunakan untuk mengontrol sifat plastisitas dari adonan semen. Menurut metode *gillmore*, *initial setting time* lebih besar dari 1 jam dan *final setting time* kurang dari 10 jam. Tes *setting time* dipengaruhi oleh temperatur dan kelembaban relatif. Beton yang dituang dalam tempat terbuka, waktu pengikatnya dipengaruhi oleh temperatur udara, kandungan air dan kelembaban. Khususnya bila musim

panas, seperti diungkapkan oleh Rudi Pringadi (1995) temperatur yang tinggi dapat mengakibatkan waktu pengikatan menjadi pendek.

Mekanisme terjadinya setting dan hardening. Pada pencampuran dengan air, maka senyawa - senyawa klinker segera terhidrasi. C_3A akan bereaksi paling cepat menghasilkan $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$. Senyawa ini akan membentuk gel yang bersifat cepat set (kaku) sehingga dia akan mengontrol sifat *setting time*. Namun $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$ akan bereaksi dengan gipsium yang segera membentuk etteringite yang akan membungkus permukaan $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ dan $3 CaO \cdot Al_2O_3$, sehingga reaksi hidrasi dari $3 CaO \cdot Al_2O_3$ akan dihalangi dan proses setting akan dicegah.

Namun demikian lapisan etteringite pembungkus tersebut, karena suatu fenomena osmosis, ia pecah, dan reaksi C_3A akan terjadi lagi, tetapi segera akan terbentuk pula lapisan etteringite baru yang akan membungkus $3 CaO \cdot Al_2O_3$ kembali.

Proses ini akhirnya menghasilkan *setting time*. Makin banyak etteringite yang terbentuk, maka *setting time* akan makin panjang, oleh karena itulah gipsum dikenal sebagai retarder. Dengan adanya gipsum, proses hidrasi di samping menghasilkan cement gel, juga membentuk etteringite. Setting (pengikatan) Sifat set (pengikatan) pada adonan semen dengan air adalah dimaksudkan sebagai gejala terjadinya kekakuan pada adonan tersebut. dalam prakteknya sifat set ini ditunjukkan dengan waktu pengikatan (*setting time*), yaitu waktu mulai dari adonan terjadi sampai mulai terjadi kekakuan. Dikenal ada dua macam *setting time*, yaitu :

- a. Initial *setting time* (waktu pengikatan awal) ialah waktu mulai adonan terjadi sampai mulai terjadi kekakuan tertentu dimana adonan sudah mulai tidak workable lagi.
- b. Final *setting time* (waktu pengikatan akhir) ialah waktu mulai adonan terjadi sampai terjadi kekakuan penuh.

9.11 Pengikatan Semu (*False Set*)

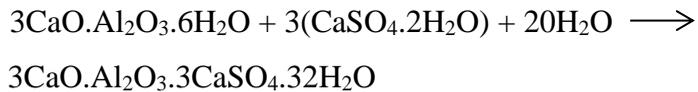
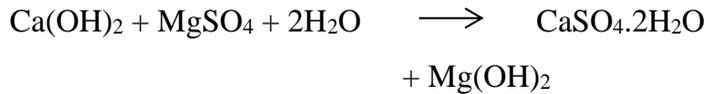
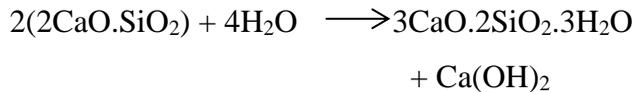
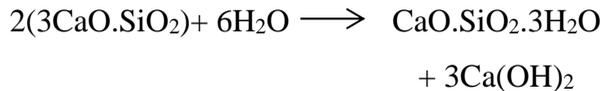
Pengikatan semu atau *false set* terjadi apabila adonan mengeras dalam waktu singkat. *False set* dapat dihindari dengan melindungi semen dari pengaruh udara luar, sehingga alkali karbonat tidak terbentuk dari alkali dalam semen dan CO_2 dari udara. Selain itu jumlah *gypsum* yang ditambahkan harus cukup jumlahnya dan belum terhidrasi.

9.12 Daya Tahan terhadap Asam Sulfat

Daya tahan beton terhadap asam pada umumnya sangat lemah sehingga mudah terdekomposisi atau terurai oleh asam-asam kuat, seperti HCl , HNO_3 , H_2SO_4 dan asam lainnya. Semakin tinggi kadar C_3A dalam semen maka akan semakin mudah semen tersebut bereaksi dengan asam sulfat sehingga akan terbentuk kalsium sulfo aluminat hidrat tinggi dan semakin besar air kristal dalam mineral C_3A akan semakin mudah juga terjadi keretakan pada beton. Senyawa sulfat bereaksi dengan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan kalsium

aluminat hidrat sehingga menghasilkan pengembangan volume dan menyebabkan keretakan pada beton.

Adapun reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut: [4]



9.13 Kuat Tekan (*Compressive Strength*)

Kekuatan tekan merupakan kemampuan menahan sesuatu beban dan menjadi sifat yang paling penting dari semen. Istilah *strenght* pada beton selalu dimaksudkan dengan *compressive strenght* (kekuatan tekan, karena pada umumnya beton yang dipakai untuk memberikan kekuatan tekan). Semen dengan kadar C_3S yang tinggi akan mempunyai kuat tekan awal yang

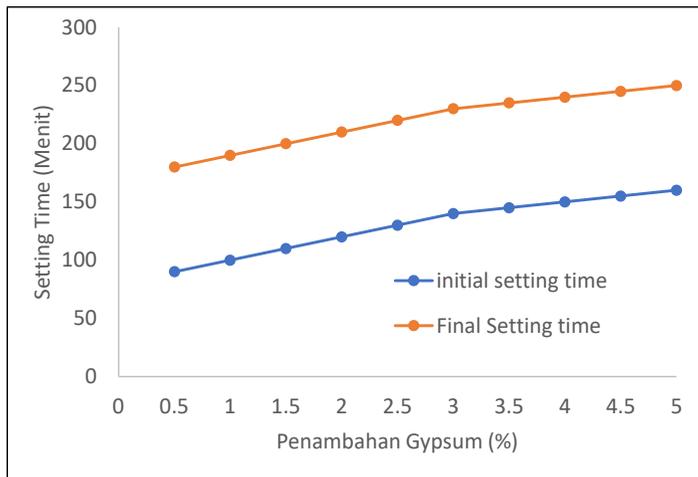
besar, sedangkan C_2S akan menyebabkan semen mempunyai kekuatan awal yang tinggi dalam jangka waktu yang lama. Sementara komponen C_3A dan C_4AF tidak begitu berpengaruh. Kuat tekan ini dipengaruhi oleh:

- a. Kehalusan Semen. Semakin halus partikel-partikel semen, maka akan dihasilkan kuat tekan yang tinggi.
- b. Komposisi Mineral Semen. Kadar C_3S dalam semen memberikan kontribusi yang besar pada perkembangan kekuatan tekan awal, sedangkan C_2S memberikan kontribusi pada kekuatan tekan dalam umur yang lebih panjang, C_3A dan C_4AF tidak begitu besar kontribusinya terhadap kekuatan tekan.
- c. Temperatur
- d. Ratio Air – Semen
- e. Homogenitas semen
- f. Cara pengerjaan (pengadukan, pengecoran)
- g. Cara Pengeringan

9.14 Pengaruh penambahan gipsum terhadap Waktu Setting

Gipsum dalam semen sangat mempengaruhi setting time dan panas hidrasi. Dari literatur diketahui bahwa penambahan gipsum pada clinker semen dimaksudkan untuk memperlambat terjadinya proses pengerasan awal semen (Initial setting time) dan pengerasan akhir semen (Final setting time). Namun selain gipsum, yang juga berperan dalam setting time pada semen adalah kandungan C_3A (trikalsium alumina). Pada reaksi semen C_3A akan bereaksi paling cepat menghasilkan CAH (calcium aluminate hidrat) berbentuk gel dan bersifat kaku. Tetapi CAH akan bereaksi dengan gipsum membentuk ettringite yang akan membungkus permukaan CAH dan C_3A sehingga reaksi C_3A akan dihalangi dan proses setting akan dicegah. Namun demikian, karena adanya fenomena osmosis lapisan ettringite tersebut akan pecah dan reaksi hidrasi C_3A akan terjadi lagi, tetapi segera pula akan terbentuk ettringite yang baru kembali, proses ini akan menghasilkan setting time. Semakin banyak

ettringite yang terbentuk maka setting time akan makin panjang dan ini diperoleh dengan adanya gipsum. Pengaruh penambahan gipsum terhadap waktu setting dapat dilihat pada Gambar 9.3.



Gambar 9.3. Pengaruh penambahan Gypsum terhadap waktu setting [9]

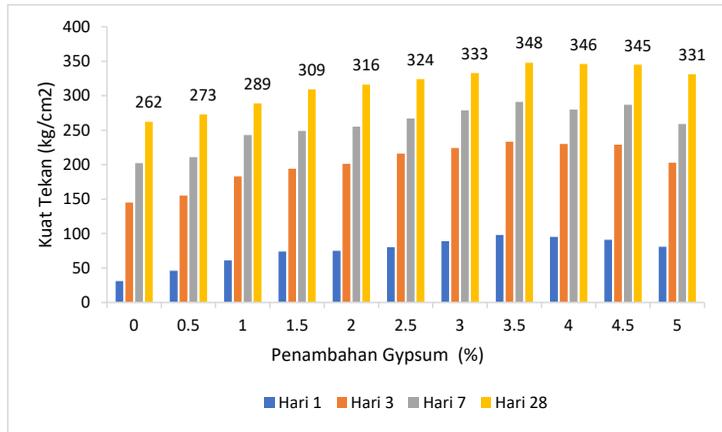
Berdasarkan SNI 15-7064-2004, persyaratan initial setting time untuk semen PCC adalah ≥ 90 menit dan final setting time ≤ 375 menit .

9.15. Pengaruh penambahan gipsum terhadap Kuat Tekan (Compressive Strength)

Kuat tekan adalah sifat kemampuan menahan suatu beban tekan. Kuat tekan merupakan sifat yang penting dalam menentukan kualitas semen. Umumnya kuat tekan dinyatakan pada saat umur mortar 1 hari, 3 hari, 7 hari dan 28 hari. Kuat tekan umumnya dilakukan pada mortar dan beton. Mortar adalah campuran antara semen, air dan pasir pada perbandingan tertentu.

Gipsum berpengaruh terhadap kuat tekan semen, karena dapat mengatur kecepatan reaksi hidrasi sehingga kuat tekan yang didapat bisa optimal. Jika komposisi gipsum dalam semen kurang dari yang seharusnya maka dapat menyebabkan terjadinya kelebihan C3A. Hal ini dapat mengakibatkan terjadinya peningkatan panas saat proses hidrasi semen sehingga dalam penggunaannya semen mudah pecah, sedangkan jika kandungan gipsum dalam semen berlebih maka dapat menyebabkan terjadinya cracking, waktu pengerasan berjalan lambat dan pemborosan bahan

tambahan. Pengaruh gipsium terhadap kuat tekan mortar semen PCC dapat dilihat pada Gambar 9.4.



Gambar 9.4. Pengaruh penambahan gipsium terhadap kuat tekan

Gambar 9.4 menunjukkan bahwa variasi kadar gipsium dalam semen komposit berpengaruh terhadap sifat fisika kuat tekan. Semakin tinggi kadar gipsium maka semakin meningkat pula kuat tekan pada semen PCC. Namun, jika gipsium yang ditambahkan berlebihan (sampai 5 %), maka kuat tekan akan menurun secara perlahan.

9.16 Pengaruh Penambahan Gypsum terhadap level Sulfur Trioksida (SO₃)

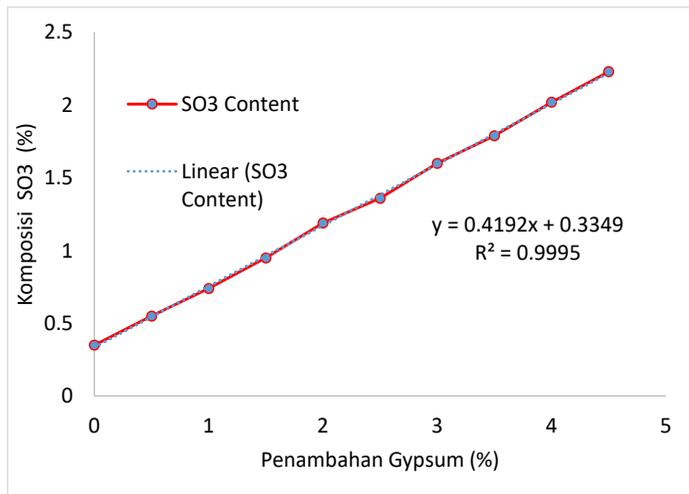
Senyawa SO₃ menurut Rudi Pringadi, terutama berasal dari gipsum yang ditambahkan pada tahap penggilingan akhir dan dari bahan bakar yang dipakai pada pembentukan *clinker*, seperti fuel oil dan batubara. Fungsi utama senyawa ini adalah untuk menghambat terjadinya proses hidrasi mineral C₃A dan sebagai pengatur *setting time*.

Dari literatur dikatakan, semakin tinggi kadar gipsum yang digunakan maka, semakin tinggi pula kadar SO₃ dalam semen PCC yang dihasilkan sebagaimana ditampilkan pada Tabel 9.3 dan Gambar 9.5. Hal ini dimungkinkan karena gipsum dengan rumus kimia CaSO₄.2H₂O merupakan sumber utama SO₃.

Tabel 9.3 Kadar SO₃ pada Semen PCC dan Gypsum [9]

Penambahan Gypsum (%)	Level SO ₃ (%)
0	0,34
0,5	0,55
1	0,74

Penambahan Gypsum (%)	Level SO ₃ (%)
1,5	0,95
2	1,19
2,5	1,36
3	1,60
3,5	1,79
4	2,02
4,5	2,23
5	2,48



Gambar 9.4 Pengaruh penambahan Gypsum terhadap Kadar SO₃ [9]

Gambar 9.4 memperlihatkan hubungan yang berbanding lurus antara komposisi gipsum dan kadar SO_3 yang disumbangkan ke dalam semen. Kadar SO_3 yang tinggi di atas toleransi sering digunakan sebagai indikasi penggunaan gipsum yang terlalu tinggi dalam produksi semen. Untuk itu, berdasarkan berbagai penelitian, kadar SO_3 juga dibatasi agar tidak lebih dari 3,5 % sehingga variasi gipsum yang digunakan hanya sampai 5% dari total semen. Kurva yang dihasilkan memiliki regresi linier yang baik, yaitu 0,9995.

9.17 XRF (X-Ray Fluorescence)

Sinar-X adalah salah satu bentuk dari radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang berkisar antara 10 nanometer ke 100 pikometer (sama dengan frekuensi dalam rentang 30 petahertz - 30 exahertz) dan memiliki energi dalam rentang 100 eV - 100 Kev. Sinar-X dapat dimanfaatkan dalam analisis kimia baik secara kuantitatif maupun kualitatif.

Bila suatu unsur ditembakkan dengan elektron yang bertenaga tinggi maka akan terjadi interaksi antar

elektron-elektron yang berada didalam atom dari unsur tersebut dengan elektron yang ditembakkan. Setiap interaksi akan menyebabkan pancaran sinar radiasi. Spektrometer Fluoresensi Sinar-X adalah salah satu metode kimia analisis non-destruktif yang menggunakan X-Ray. System spektrometer dapat dibagi menjadi 2 yaitu energy dispersive system (EDXRF) dan wavelength dispersive system (WDXRF). Untuk alat XRF ARL ini mempunyai sistem EDXRF.

Pada analisis, Sinar-X sample padat atau cair diradiasi oleh sinar-X, sehingga mengakibatkan unsur dalam sample memancarkan pendar sinar-X. Unsur dapat ditetapkan berdasarkan panjang gelombang sinar-X karakteristik yang dipancarkan dan kadarnya dapat ditetapkan berdasarkan intensitasnya.

Metode XRF secara luas digunakan untuk menentukan komposisi unsur suatu material. Karena metode ini cepat dan tidak merusak sampel, metode ini dipilih untuk aplikasi di lapangan dan industri untuk kontrol material. Tergantung pada penggunaannya,

XRF dapat dihasilkan tidak hanya oleh sinar-X tetapi juga sumber eksitasi primer yang lain seperti partikel alfa, proton atau sumber elektron dengan energi yang tinggi [10].

RANGKUMAN

Semen berasal dari bahasa latin *Caementum* yang berarti perekat Semen adalah suatu campuran kimia yang memiliki sifat hidraulis apabila dicampur dengan air dalam jumlah tertentu akan mengikat material lain menjadi suatu massa yang padat. Sifat hidraulis ini yang menjadikan semen sebagai kebutuhan utama dalam pekerjaan konstruksi bangunan seperti jalan raya, bendungan perumahan, bandar udara, dan sebagainya. Penyusun semen terdiri dari persenyawaan kalsium oksida dengan silica, alumina, dan besi oksida.

Semen Portlan, 90 – 95 %, terdiri empat mineral utama semen yaitu C_3S , C_2S , C_3A , dan C_4AF , selebihnya adalah kalsium sulfat, alkali sulfat, dan CaO atau MgO bebas serta senyawa-senyawa minor lainnya yang terbawa saat proses pembentukan klinker dan

penggilingan akhir. Ke-empat mineral semen ini memiliki peran yang berbeda-beda pada proses hidrasi yang merubah semen kering menjadi pasta semen. C_3S dan C_2S berkontribusi pada sifat-sifat yang dihasilkan saat proses hidrasi, C-S-H gel. Namun, hidrat C_3S bereaksi lebih cepat dibandingkan C_2S dan memberikan kekuatan pada semen.

SOAL

1. Pada pembakaran tepung baku. Sebelum masuk ke dalam kiln, tepung baku terlebih dahulu masuk ke suspension pre-heater, suspension preheater ini terdiri dari beberapa cyclone. Apa yang terjadi seandainya tepung baku langsung diumpankan ke dalam rotary kiln.
2. Limbah yang terbesar dari industri semen atau pabrik semen adalah debu dan partikel, yang termasuk limbah gas dan limbah B3. Limbah gas atau asap yang diproduksi pabrik keluar bersamaan dengan udara. Bagaimana mengatasi hal tersebut

Daftar Pustaka

- [1] G. T. Austin, *Shreve's Chemical Process Industries*, 5 ed., Singapore: McGraw-Hill, 1984.
- [2] S. Indonesia, "Konsumsi Semen Indonesia 2017," Asosiasi Semen Indonesia (ASI), Jakarta, 2018.
- [3] SNI-2049, *Semen Portland*, Jakarta: Badan Standardisasi Nasional, 2015.
- [4] W. H. Duda, *Cement Data Book, International Process Engineering In Cement Industry*, 3 ed., Berlin.: Weis Baden , 1985.
- [5] R. O. Tarru, "Pengaruh Penambahan Tras Batu Bata Terhadap Kuat Tekan Mortar Sebagai Bahan Dasar Paving Block," *Dynamic SainT*, vol. 1, no. 1, 2014.
- [6] A. Mardani, A. E. Son, B. Felekoğlu and K. Ramyar, "Effect of cement fineness on properties of cementitious materials containing high range water reducing admixture," *Journal of Green Building* , vol. 12, no. 1, pp. 142-167, 2017.

- [7] V. Indrawati and A. Manaf, "Mechanical Strength of Trass as Supplementary Cementing Material," *Journal of Physical Science*, vol. 19, no. 2, pp. 51-59, 2009.
- [8] S. V. Ness and M. M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Boston: McGraw-Hill, 2018.
- [9] Herliati, D. P. Asyha and L. Nulhakim, "Optimasi Clinker Ratio Pada Portland Pozzoland Cement (Ppc) Dengan Pozzoland Fly Ash," *Jurnal Migasian*, pp. 11-17, Desember 2020.
- [10] S. Khelifi, F. Ayari, H. Tiss and D. B. H. Chehimi, "X-ray fluorescence analysis of Portland cement and clinker for major and trace elements: accuracy and precision," *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 53, pp. 743-749, 2017.