

KARAKTERISASI DAN KINETIKA KALSINASI DOLOMIT

CHARACTERIZATION AND KINETICS OF DOLOMITE CALCINATION

Winny Wulandari*¹, Subagjo¹, Adnanta Rio¹, dan Pratama Istiadi¹

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung

*Email: winny@che.itb.ac.id

Diterima: 29 Oktober 2018

Direvisi: 22 November 2018

Disetujui: 12 Desember 2018

ABSTRAK

Kalsinasi merupakan salah satu proses untuk meningkatkan nilai tambah dolomit menjadi berbagai jenis produk akhir, seperti bahan baku pembuatan logam magnesium, sebagai fluks untuk pembuatan baja, serta batu bata tahan api. Penelitian ini dimaksudkan untuk menentukan kinetika kalsinasi dolomit Gresik, Jawa Timur. Temperatur reaksi divariasikan 700, 800 dan 900°C. Kalsinasi dilakukan selama 1, 2, 3, dan 4 jam di dalam sebuah reaktor tubular dengan diameter 3 cm pada tekanan atmosfer. Reaksi kalsinasi dilakukan dalam kondisi gas nitrogen yang dialirkan sebagai gas-elusi dengan laju alir 50 mL/menit. Konversi dolomit mencapai 98 hingga 99% ketika kalsinasi dilakukan pada temperatur 800 dan 900°C. Model difusi Ginstling-Brounshtein dapat dijadikan model yang paling sesuai untuk menggambarkan reaksi kalsinasi yang dikendalikan oleh perpindahan massa difusi di dalam partikel. Untuk model Ginstling-Brounshtein, energi aktivasi kalsinasi dolomit terhitung sebesar 77,07 kJ/mol.

Kata Kunci: dolomit, kalsinasi, kinetika, Ginstling-Brounshtein model, SEM

ABSTRACT

Calcination is a key processing step to increase added value of dolomite to many end-products, including as a feedstock for magnesium metal, as a flux for steelmaking, and refractory bricks. This research dealt with calcination of dolomite from Gresik, East Java. Calcination was carried out in a tubular reactor with a diameter of 3 cm, at an atmospheric pressure and using nitrogen as an elusion gas with the rate of 50 mL/min. Reaction temperature was varied at 700, 800 and 900 °C and the reactions were carried out for 1, 2, 3, and 4 hours. The conversion of dolomite calcination reaches 98 to 99% as the calcination conducted at 800 and 900 °C. The experimental results were presented using various kinetics models. The diffusion Ginstling-Brounshtein model was found as the best for describing the calcination reaction, which implied the reaction was controlled by internal diffusion of reactants. For the Ginstling-Brounshtein model, the apparent activation energy of dolomite calcination was found to be 77.07 kJ/mol.

Keywords : dolomite, calcination, kinetics, Ginstling-Brounshtein model, SEM

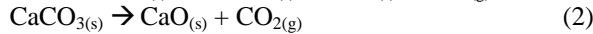
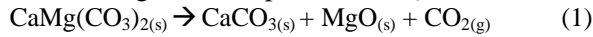
PENDAHULUAN

Dolomit adalah batuan sedimen yang terdiri dari magnesium karbonat dan kalsium karbonat. Indonesia memiliki cadangan dolomit yang melimpah. Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral Indonesia memperkirakan bahwa cadangan dolomit di Indonesia sekitar 2.396,7 juta ton pada tahun 2010. Mineral ini memiliki sejumlah aplikasi potensial, antara lain: bahan fluks dalam pembuatan baja, bahan baku untuk produksi magnesium, dan *dead-burnt* dolomit sebagai batu bata tahan api.

Kalsinasi merupakan salah satu tahap pemrosesan utama untuk meningkatkan nilai tambah dolomit. Dalam skala komersial, kalsinasi dolomit dilakukan dalam *rotary kiln*, *multiple hearth furnace*, atau *flash kiln* pada temperatur antara 1000 hingga 1200°C.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari kinetika kalsinasi dolomit pada tekanan atmosfer, serta karakterisasi dolomit sebelum dan sesudah kalsinasi. Hasil penelitian ini diharapkan dapat digunakan sebagai landasan dalam pengembangan dan perancangan proses kalsinasi skala industri.

Kalsinasi dolomit dilakukan dalam dua tahap yang terdiri dari dekomposisi $MgCO_3$ diikuti dengan dekomposisi $CaCO_3$:



Tahap pertama terjadi pada temperatur $700^\circ C$, sedangkan langkah kedua terjadi pada temperatur $740^\circ C$ [1]. Kalsinasi dolomit dipengaruhi oleh beberapa parameter seperti: komposisi dolomit, densitas dan ukuran partikel, temperatur kalsinasi, dan atmosfer dalam tungku [1, 2, 3, 4, 5].

Kalsinasi dolomit termasuk jenis reaksi padat-padat. Semua proses yang mencakup pelemahan dan pemutusan ikatan antara kisi kristal dalam padatan, baik dengan reaksi kimia atau perubahan secara fisika, didefinisikan sebagai reaksi padat [6].

Laju reaksi padat didefinisikan sebagai:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (4)$$

dengan:

- A : konstanta Arrhenius
- E_a : energi aktivasi
- R : konstanta gas universal
- T : temperatur reaksi
- α : konversi (persamaan 4)
- $f(\alpha)$: model fungsi konversi (disajikan di Tabel 1)
- m_0 : massa sampel awal
- m_t : massa sampel sebagai fungsi waktu reaksi
- m_∞ : massa sampel pada akhir reaksi

BAHAN DAN METODE

Bahan

Dolomit diperoleh dari PT Polowijo Gosari di Kota Gresik, Provinsi Jawa Timur, Indonesia. Dolomit dari daerah pantai utara Jawa Timur mengandung sekitar (dari analisis XRD) 60% CaO , 20% MgO , 6-12% Na_2O , serta SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O dan mineral lain [7].

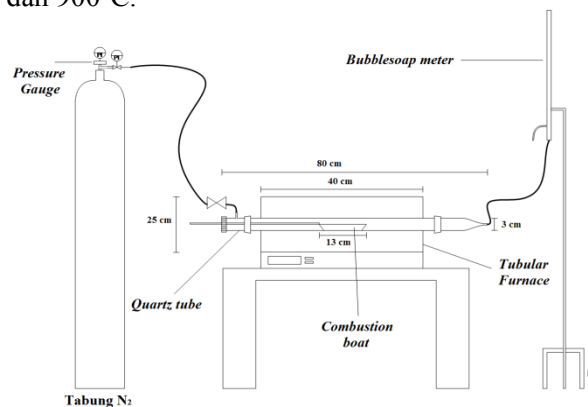
Metode

Percobaan dilakukan dalam reaktor tubular dengan diameter 3 cm, di tungku pemanas listrik. Kalsinasi dilakukan di bawah atmosfir gas N_2 yang dialirkan dengan laju alir 50 mL/menit (diukur pada $27^\circ C$ dan 1 bar). Skema alat percobaan ditampilkan pada Gambar 1.

Tabel 1. Model Kinetika Reaksi Fasa Padat [7, 8]

| No | Reaksi | $f(\alpha)$ |
|--------------------------|---|--|
| Model Nukleasi | | |
| 1 | Power law | $4\alpha^{3/4}$ |
| 2 | Power law | $3\alpha^{2/3}$ |
| 3 | Power law | $2\alpha^{1/2}$ |
| 4 | Power law | $2/3\alpha^{-1/2}$ |
| 5 | Avrami-Erofeev 1 | $4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$ |
| 6 | Avrami-Erofeev 2 | $3(1-\alpha)[(-\ln(1-\alpha))]^{2/3}$ |
| 7 | Avrami-Erofeev 3 | $2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ |
| Model Kontraksi Geometri | | |
| 8 | Contracting sphere | $3(1-\alpha)^{2/3}$ |
| 9 | Contracting cylinder | $2(1-\alpha)^{1/2}$ |
| Model Difusi | | |
| 10 | 1-dimensional diffusion | $1/2\alpha^{-1}$ |
| 11 | Valensi-Barrer equation (2-D diffusion) | $(-\ln(1-\alpha))^{-1}$ |
| 12 | Jander equation (3-D diffusion) | $(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$ |
| 13 | Three dimensional diffusion | $2(1-\alpha)^{2/3}(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$ |
| 14 | Ginstling-Brounshtein | $(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$ |
| Model Order Reaksi | | |
| 15 | Mampel First order | $1-\alpha$ |
| 16 | Second order | $(1-\alpha)^2$ |
| 17 | One-third order equation | $(1-\alpha)^{1/3}$ |
| 18 | One-half order equation | $(1-\alpha)^{1/2}$ |
| 19 | Two-thirds order equation | $(1-\alpha)^{2/3}$ |

Sampel dolomit diletakkan dalam *combustion boat* selama proses kalsinasi. Massa awal dolomit (m_0) dan ukuran butiran dolomit dibuat konstan sebesar 5 gram dan $-3\frac{1}{2}/+20$ mesh (lolos lubang ayakan 5,6 mm dan tertahan pada 0,84 mm). Untuk mendapatkan pengaruh waktu, kalsinasi dilakukan selama 1, 2, 3, dan 4 jam. Temperatur kalsinasi bervariasi, yaitu 700, 800, dan $900^\circ C$.



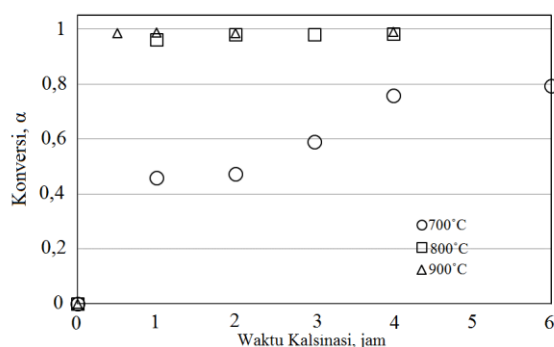
Gambar 1. Skema Alat Percobaan

Massa sampel awal (m_0), dan sampel-sampel setiap akhir kalsinasi (m_t dan m_∞) ditimbang. Dolomit asal dan produk kalsinasi dianalisis dengan SEM (*Scanning Electron Microscope*).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Efek Temperatur terhadap Konversi

Temperatur sangat memegang peranan penting dalam kalsinasi dolomit. Hal ini disebabkan sebagian besar reaksi dekomposisi padat adalah endotermik, sehingga peningkatan temperatur akan meningkatkan konversi reaksi. Reaksi kalsinasi pada temperatur 700°C sangat lambat (Gambar 2). Kalsinasi pada temperatur ini baru berakhir pada sekitar jam ke 6, dan konversinya hanya 80%. Sedangkan kalsinasi pada temperatur 800 dan 900°C sangat cepat. Konversi dapat mendekati 100% pada pengukuran jam pertama. Efek temperatur terhadap konversi ini juga teramati pada percobaan sebelumnya di dalam *bench-scale rotary kiln* [2].



Gambar 2. Pengaruh Temperatur Terhadap Konversi

Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2, peningkatan temperatur kalsinasi dapat meningkatkan derajat konversi. Pada kalsinasi 700°C, konversi kesetimbangan hanya mencapai 80% setelah reaksi 6 jam (Gambar 2). Sedangkan pada kalsinasi temperatur 800°C dan 900°C, konversi kesetimbangan dapat dicapai dalam waktu kurang dari 1 jam dan konversinya hampir mencapai 100% (dihitung terhadap nilai m_∞ secara stoikiometri).

Analisis Kinetika Kalsinasi Dolomit

Permodelan perilaku kalsinasi dolomit terhadap waktu dilakukan dengan menggunakan

fungsi hasil integrasi berbagai model konversi ($f(\alpha)$) disajikan pada Tabel 1). Fungsi integral $g(\alpha)$ didefinisikan dalam persamaan 5:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha \quad (5)$$

Semua model dalam Tabel 1 mempunyai fungsi integrasi $g(\alpha)$ masing-masing seperti disajikan dalam Tabel 2 [8, 9]. Dalam penelitian ini, fungsi-fungsi $g(\alpha)$ diuji kecocokannya terhadap data percobaan (Gambar 2) untuk menentukan konstanta laju reaksi (k) pada temperatur tertentu. Kecocokan model dinilai dari koefisien korelasi atau R^2 masing-masing. Semua koefisien korelasi hasil pendekatan model terhadap data percobaan kalsinasi pada 700°C disajikan dalam Tabel 2.

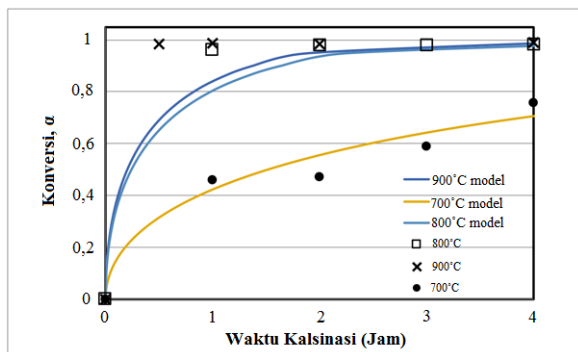
Tabel 2. Hasil Perhitungan Model $g(\alpha)$ [8,9] dan Koefisien Korelasi terhadap Data Kalsinasi 700°C

| No | $g(\alpha)$ | R^2 |
|----|------------------------------------|---------|
| 1 | $\alpha^{1/4}$ | -0,0710 |
| 2 | $\alpha^{1/3}$ | 0,0199 |
| 3 | $\alpha^{1/2}$ | 0,1937 |
| 4 | $\alpha^{3/2}$ | 0,8225 |
| 5 | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$ | 0,1238 |
| 6 | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ | 0,2680 |
| 7 | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ | 0,5132 |
| 8 | $1-(1-\alpha)^{1/3}$ | 0,8124 |
| 9 | $1-(1-\alpha)^{1/2}$ | 0,7675 |
| 10 | α^2 | 0,9121 |
| 11 | $\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ | 0,9324 |
| 12 | $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ | 0,9270 |
| 13 | $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ | 0,9270 |
| 14 | $[1-(2/3)\alpha]-(1-\alpha)^{2/3}$ | 0,9336 |
| 15 | $-\ln(1-\alpha)$ | 0,8817 |
| 16 | $(1-\alpha)^{-1}-1$ | 0,9330 |
| 17 | $(3/2)[1-(1-\alpha)^{2/3}]$ | 0,7196 |
| 18 | $2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$ | 0,7675 |
| 19 | $3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ | 0,8124 |

Model Ginstling-Brounshtein (Tabel 1 dan Tabel 2, nomor 14) ternyata paling baik untuk menggambarkan kalsinasi dolomit (dengan koefisien korelasi tertinggi, 0,9336). Namun, sebenarnya semua model difusi (Tabel 1 dan Tabel 2, nomor 10 sd. 14) memiliki koefisien korelasi tinggi. Jadi dapat disimpulkan bahwa reaksi kalsinasi dolomit adalah reaksi yang dikendalikan oleh difusi. Umumnya, kinetika reaksi padat-padat dapat dikendalikan oleh laju difusi reaktan, dan laju reaksi keseluruhan dikendalikan oleh perpindahan massa difusi reaktan atau produk [5].

Prosedur evaluasi model terhadap data percobaan diulang untuk menghitung konstanta laju reaksi pada temperatur 800 dan 900°C. Gambar 3 menunjukkan plot ulang model terhadap data percobaan pada temperatur 700, 800, dan 900°C melalui pendekatan model Ginstling-Brounstein. Model dapat memprediksi data percobaan pada temperatur 700°C, namun pada 800 dan 900°C, model hanya mampu memprediksi dengan baik setelah waktu reaksi 2 jam.

Pengaluran konversi menurut model Ginstling-Brounstein mendekati data percobaan untuk kalsinasi pada temperatur 700°C (Gambar 3). Tetapi sayangnya model ini tidak dapat menggambarkan proses kalsinasi pada temperatur 800 dan 900°C, terutama pada awal reaksi. Hal ini dapat diartikan bahwa pada temperature 800 dan 900°C, reaksi kalsinasi berlangsung sangat cepat dan segera mencapai konversi kesetimbangan.



Gambar 3. Pendekatan Model Ginstling-Brounstein Terhadap Data Percobaan

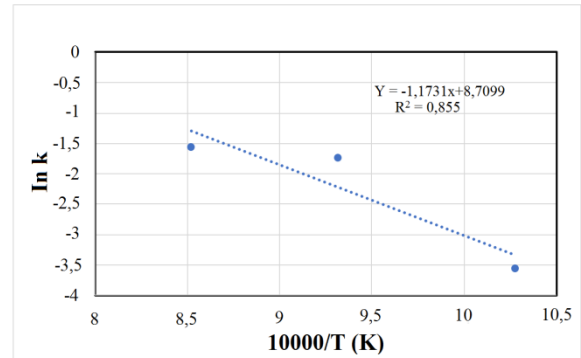
Dalam penelitian ini, kinetika reaksi kalsinasi juga diterapkan pada model Ginstling-Brounstein. Dengan data percobaan kalsinasi 700, 800 dan 900°C, parameter kinetik dapat dihitung dari konstanta laju reaksi pada ketiga temperatur. Nilai konstanta kecepatan reaksi pada tiga temperatur diolah dalam persamaan persamaan 6 berikut.

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{10000}{T} \right) + \ln A \quad (6)$$

Plot $\ln k$ dan $1/T$ disajikan pada Gambar 4 dengan koefisien korelasi yang memuaskan. Berdasarkan plot ini, energi aktivasi proses kalsinasi E_a adalah 77,07 kJ/mol.

Nilai E_a hasil penelitian ini masih di dalam kisaran nilai yang biasanya diterima untuk proses kalsinasi, antara 48-137 kJ/mol [1]. Nilai E_a yang relatif kecil menunjukkan bahwa reaksi

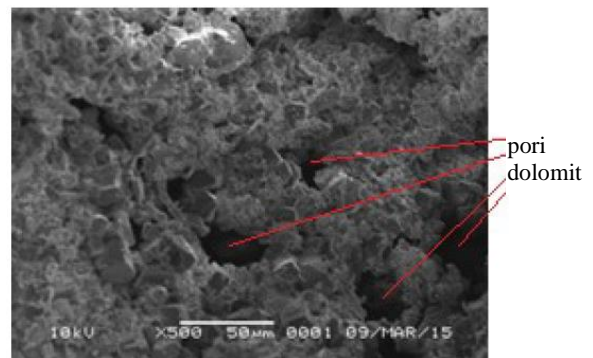
kalsinasi pada penelitian ini lebih mudah berlangsung, hal ini mungkin akibat partikel dolomit asal yang relatif kecil (lolos ayakan 6,7 mm). Beberapa nilai energi aktivasi kalsinasi di luar rentang ini dilaporkan 242,05 kJ/mol [10] dan 175,05 kJ/mol [6].



Gambar 4. Plot $\ln k$ versus $1000/T$

Karakterisasi Kalsinasi Dolomit

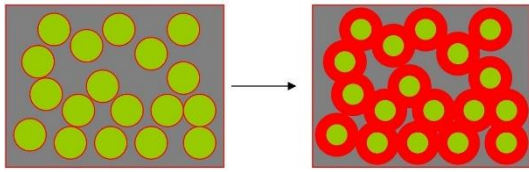
Hasil analisis SEM (Gambar 5) menunjukkan bahwa dolomit memiliki pori-pori pada permukaannya. Gas produk akan berdifusi melalui pori-pori ini selama reaksi kalsinasi. Pori-pori ini juga menunjukkan bahwa partikel dolomit relatif mudah diperkecil pada proses pemanfaatannya.



Gambar 5. Analisis SEM Dolomit Mentah

Selanjutnya, evaluasi Model Ginstling-Brounstein dikembangkan untuk menggambarkan reaksi kalsinasi dengan hambatan difusi di dalam partikel bola. Model ini berasal dari model Jander yang mengasumsikan bahwa laju reaksi akan turun dengan waktu lapisan penghalang pada reaksi antarmuka meningkat. Namun, beberapa modifikasi dibuat dari model Jander karena menunjang perbedaan volume molar reaktan dan volum molar produk (disajikan pada persamaan reaksi-1 dan reaksi-2).

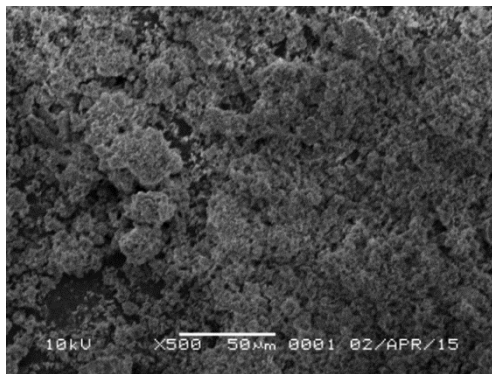
Persamaan Jander sebagai dasar model Ginstling-Brounshtein disusun dengan asumsi bahwa lapisan produk akan terbentuk pada reaksi antarmuka dan laju pertumbuhan ketebalannya mengikuti hukum laju parabola [9]. Fenomena ini dijelaskan pada Gambar 6.



Gambar 6. Model Difusi Jander

Ketika reaksi berjalan, lapisan produk akan menjadi lebih tebal dan akan membatasi gerakan reaktan ke reaksi antarmuka. Lapisan tersebut juga akan membatasi pergerakan gas produk dari reaksi antarmuka. Kedua fenomena ini akan membatasi laju reaksi keseluruhan. Fenomena ini juga diasumsikan berlaku untuk model Ginstling-Brounshtein, dengan perbedaan rasio antara volume molar produk dan reaktan. Pada kalsinasi dolomit, volum lapisan produk (Gambar 6, kanan) lebih kecil dibandingkan terhadap volume reaktan, karena nilai volume molar masing-masing.

Hasil SEM untuk produk kalsinasi pada temperatur 800°C selama 4 jam ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Analisis SEM Produk Kalsinasi

Analisis SEM terhadap produk kalsinasi pada 800°C dan waktu 4 jam menunjukkan terbentuknya lapisan produk (Gambar 7) mirip penggambaran fenomena di atas (Gambar 6). Lapisan produk tersebut menutupi pori-pori permukaan dolomit mentah (Gambar 5), yang mengakibatkan hambatan produk gas CO₂ keluar dari reaksi antarmuka. Pada akhirnya, hambatan

perpindahan massa ini akan menjadi batasan laju reaksi keseluruhan.

KESIMPULAN

Percobaan dan kajian kinetika kalsinasi telah dilakukan terhadap dolomit yang berasal dari Gresik, Jawa Timur. Reaksi kalsinasi pada temperatur 800 dan 900°C berlangsung cepat. Kesetimbangan reaksi tercapai tidak sampai lebih dari 1 jam. Tetapi kecepatan kalsinasi pada 700°C berlangsung sampai hampir 6 jam untuk mencapai kesetimbangan reaksi.

Model difusi Ginstling-Brounshtein dapat digunakan untuk menggambarkan reaksi kalsinasi dolomit dengan ukuran partikel antara 0,84-6,7 mm. Dari kecocokan model dan data percobaan, proses kalsinasi berlangsung dengan batasan difusi.

Dari evaluasi kinetika dengan data percobaan kalsinasi pada 700, 800 dan 900°C, energi aktivasi reaksi kalsinasi ini sekitar 77,07 kJ/mol. Energi aktivasi ini masih berada pada rentang nilai energi aktivasi yang dilaporkan di pustaka (48-137 kJ/mol).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi atas terselenggaranya penelitian ini yang didanai oleh Hibah Penelitian skema Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi tahun 2018.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kok M.V. dan W. Smykatz-Kloss, "Thermal Characterization of Dolomites", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Hal. 17315 - 17328., Volume 64, 2001.
- [2] Wulandari, W., Subagjo, A. Tri Mursito, F. J. Juanjaya, dan M. F., Alwi, "Performance of Dolomite Calcination in a Bench-Scale Rotary Kiln", *MATEC Web of Conferences*, **156**, 06008, 2018.
- [3] Royani, A., E. Sulistiyono dan D. Sufiandi, "Pengaruh Suhu Kalsinasi Pada Proses Dekomposisi Dolomit", *Jurnal Sains Materi Indonesia*, No. 1, , hal. 41-46, Vol. 18, Oktober 2016.

- [4] Caceres, P.G. dan E.K. Attiogbe, "Thermal Decomposition of Dolomite and The Extraction of Its Constituents", *Mineral Engineering Journal*,. Hal. 1165 – 1176., Volume 10, 1997.
- [5] Samtani, M., D. Dollimore, dan K.S. Alexander, "Comparison of Dolomite Decomposition Kinetics with Related Carbonates and the Effect of Procedural Variables on Its Kinetic Parameters", *Thermochinica Acta*,. Hal. 135 – 145., 393, 2002.
- [6] Behrens, M., "Solid State Kinetics", *Department of Inorganic Chemistry*, Fritz Haber Institute of the Max Planck Society, 2013.
- [7] Mubarak, M. Z dan C. A. Kurniawan, "Synthesis of Magnesia Powder from East Java Dolomite through Leaching, Precipitation and Calcination", *Advanced Materials Research*, 550-554, Vol. 1112, 2015.
- [8] Vyazoykin, S. dan C.A. Wight, "Model-free and Model Fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Non-Isothermal Data", *Thermochinica Acta*, 340 – 341., Hal. 53 – 68., 1999.
- [9] Ersoy-Mericboyu, A. dan S. Kucukbayrak, "Kinetic Analysis of Non-Isothermal Calcination TG Curves of Natural Turkish Dolomites", *Thermochinica Acta*, Hal. 225 – 232., 232, 1994.
- [10] Halikia, I., Z. Ionannou, dan L. Zoumpoulakis, "Kinetic Analysis of Non Isothermal Decomposition of Dolomite in Nitrogen Atmosphere", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*,. Hal. 163 – 169., 116, 2007.