

BAB II

DASAR TEORI

Proses reduksi langsung merupakan proses pembuatan besi yang menghindari fasa cair. Proses ini merupakan pengembangan dari teknologi tanur tinggi. Sebagai teknologi pembuatan besi yang paling tua, tanur tinggi memiliki beberapa kelemahan, yakni [1]:

- Temperatur proses sangat tinggi ($>1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) untuk melelehkan besi.
- Konsumsi energi yang sangat tinggi, dikarenakan untuk mencapai temperatur tinggi.
- Penggunaan kokas yang harganya relatif mahal dan dalam jumlah banyak.

Berdasarkan uraian di atas, kita dapat mengetahui bahwa dari segi energi, proses reduksi besi dengan tanur tinggi sangatlah boros. Hal ini berbeda dengan proses reduksi langsung, dimana konsumsi energi lebih kecil dan bahan baku tidak menggunakan kokas tetapi batu bara, minyak bumi dan gas alam yang relatif lebih murah.

2.1. TERMODINAMIKA REAKSI REDUKSI

2.1.1. Termokimia Reaksi

Reaksi kimia selalu melibatkan pelepasan maupun penyerapan energi. Hal tersebut menunjukkan bahwa setiap material memiliki energi. Energi dilepaskan apabila dalam suatu reaksi produk memiliki energi yang lebih rendah daripada pereaktan, sedangkan suatu reaksi dikatakan menyerap energi apabila produk memiliki energi yang lebih tinggi daripada pereaktan [8]

Ketika suatu unsur bereaksi dengan unsur lain membentuk suatu senyawa, energi panas yang digunakan pada reaksi tersebut disebut sebagai energi panas pembentukan (entalpi pembentukan) yang diberi lambang ΔH_f . Contoh entalpi pembentukan adalah sebagai berikut :



Tanda negatif (-) mengindikasikan jumlah panas yang dibutuhkan.

Ketika suatu senyawa bereaksi dengan senyawa lain membentuk suatu senyawa baru maka ΔH_f berubah menjadi ΔH penguraian, oleh karena itu besar ΔH_f harus dibalik. Apabila ΔH reaksi bernilai positif maka reaksi merupakan reaksi endotermik (menyerap panas). Apabila ΔH bernilai negatif maka reaksi merupakan reaksi eksotermik (melepaskan panas).

Berikut ini adalah beberapa tabel Kelly[8] :

Tabel 2.1 Standar Energi Panas dan Energi Bebas Pembentukan CO[8]

T (°K)	ΔH (kal/mol)	ΔF (kal/mol)
298	-26416	-32808
400	-26320	-35010
500	-26300	-37180
600	-26330	-39360
700	-26410	-41530
800	-26510	-43680
900	-26640	-45820
1000	-26770	-47920
1100	-26910	-50050
1200	-27060	-52150
1300	-27210	-54240
1400	-27380	-56310
1500	-27540	-58370
1600	-27730	-60430
1700	-27900	-62640
1800	-28080	-64480

Tabel 2.2 Standar Energi Panas dan Energi Bebas Pembentukan CO₂[8]

T (°K)	ΔH (kal/mol)	ΔF (kal/mol)
--------	----------------------	----------------------

298	-94052	-94260
400	-94070	-94320
500	-94090	-94390
600	-94120	-94440
700	-94170	-94540
800	-94220	-94580
900	-94270	-94610
1000	-94320	-94640
1100	-94360	-94660
1200	-94410	-94680
1300	-94460	-94690
1400	-94510	-94710
1500	-94560	-94730
1600	-94620	-94720
1700	-94670	-94720
1800	-94710	-94720

Tabel 2.3 Standar Energi Panas dan Energi Bebas Pembentukan FeO[8]

T (°K)	ΔH (kal/mol)	ΔF (kal/mol)
298	-63500	-58150
400	-63250	-56800
500	-94090	-94390
600	-94120	-94440
700	-94170	-94540
800	-94220	-94580
900	-94270	-94610
1000	-94320	-94640
1100	-94360	-94660
1200	-94410	-94680
1300	-94460	-94690
1400	-94510	-94710
1500	-94560	-94730
1600	-94620	-94720
1700	-94670	-94720
1800	-94710	-94720

Tabel 2.4 Standar Energi Panas dan Energi Bebas Pembentukan Fe₃O₄ [8]

T (°K)	ΔH (kal/mol)	ΔF (kal/mol)
298	-266800	-242200
400	-266100	-233900
500	-265300	-225900
600	-264300	-218100
700	-262900	-210500
800	-261200	-203100
900	-259500	-196000
1000	-259700	-188900
1100	-260500	-181800
1200	-261100	-174600
1300	-260600	-167400
1400	-260100	-160300
1500	-259600	-153200
1600	-259100	-146100
1700	-259600	-139000
1800	-259500	-131900

Tabel 2.5 Standar Energi Panas dan Energi Bebas Pembentukan Fe₂O₃ [8]

T (°K)	ΔH (kal/mol)	ΔF (kal/mol)
298	-196200	-176800
400	-195800	-170200
500	-195200	-163900
600	-194600	-157700
700	-193900	-151600
800	-193100	-145600
900	-192400	-138900
1000	-191900	-133900
1100	-192400	-128900
1200	-192700	-112200
1300	-192300	-116400
1400	-191900	-110400
1500	-191500	-104800
1600	-191500	-99000
1700	-191200	-93300
1800	-190700	-87500

2.1.2. Energi Bebas

Energi bebas merupakan selisih antara total energi pada sistem dengan energi ikatan, TS. Energi bebas reaksi kimia pada temperatur konstan dirumuskan sebagai berikut [8]:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(2.1)$$

Keterangan :

ΔF = Energi bebas (cal/mol)

ΔH = Entalpi (cal/mol)

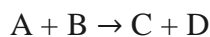
T = Temperatur (K)

ΔS = Perubahan entropi

Apabila ΔF bernilai negatif maka reaksi tersebut dapat berjalan secara spontan, namun apabila suatu reaksi ΔF bernilai positif maka reaksi tersebut tidak dapat berjalan secara spontan. Contoh energi bebas beberapa reaksi sebagai berikut [8] :

1. $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ $\Delta F = -124100 + 29,9T$ kal/mol
2. $6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$ $\Delta F = -149240 + 59,8T$ kal/mol
3. $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\Delta F = -119240 + 67,24T$ kal/mol
4. $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ $\Delta F = -53400 - 42T$ kal/mol
5. $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ $\Delta F = -94200 - 0,2T$ kal/mol
6. $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ $\Delta F = -135000 + 41,6T$ kal/mol
7. $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ $\Delta F = +40500 - 41,25T$ kal/mol

Energi bebas suatu reaksi juga dapat ditentukan dengan menggunakan prinsip kesetimbangan kimia. Pada reaksi kimia :



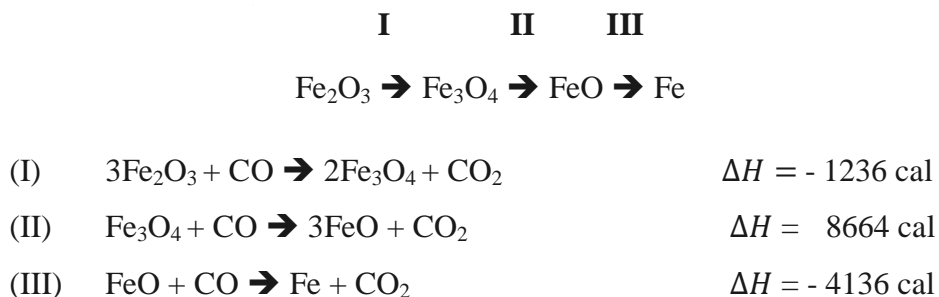
Kecepatan reaksi pereaktan sama dengan kecepatan pereaksi produk ($V_{\text{pereaktan}} = V_{\text{produk}}$). Energi bebas dapat ditentukan dengan Persamaan 2.2.

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_C \times a_D}{a_A \times a_B} \dots\dots\dots(2.2)$$

Diagram Ellingham merupakan diagram yang berisi energi bebas suatu reaksi yang di plot ke dalam suatu grafik dengan parameter energi bebas vs temperatur. Pada diagram Ellingham, logam yang aktif secara kimia memiliki energi bebas yang paling tinggi (negatif) dalam membentuk oksida terletak pada diagram dibagian paling bawah. Sedangkan untuk logam yang memiliki energi bebas terkecil (positif) dalam membentuk oksida terletak pada diagram dibagian paling atas. Nilai dari ΔF° untuk reaksi oksidasi merupakan ukuran afinitas kimia suatu logam terhadap oksigen. Semakin negatif nilai ΔF° suatu logam menunjukkan logam tersebut semakin stabil dalam bentuk oksida. Dari diagram Ellingham pada Gambar 2.1, kita dapat mengetahui temperatur minimal yang dibutuhkan agar reaksi tersebut dapat terjadi. Hal tersebut dapat ditunjukkan oleh perpotongan antara kurva oksidasi dan garis pembentukan CO. Termodinamika hanya dapat digunakan untuk menentukan apakah suatu reaksi dapat berjalan spontan ataukah tidak pada temperatur tertentu berdasarkan energi bebas yang dimiliki. Namun tidak dapat digunakan untuk menentukan laju reaksi. Perpotongan antara garis reaksi oksidasi dan reduksi secara termodinamika menunjukkan bahwa reaksi tersebut dapat berjalan pada temperatur tertentu. Selain menggunakan diagram Ellingham, kita juga dapat menentukan termodinamika suatu reaksi melalui perhitungan energi bebas ΔF dari reaksi tersebut dengan menggunakan ΔF° referensi seperti yang telah tercantum diatas.

2.1.4. Tahapan Reaksi Reduksi

Ada tiga tahapan reaksi reduksi yang terjadi pada besi oksida dengan reduktor karbon, yakni [8] :

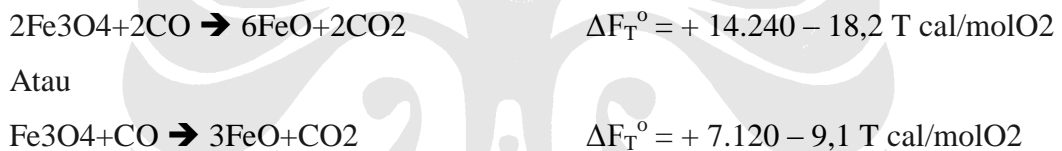


Dengan menggunakan rumus energi bebas, maka persamaan diatas secara termodinamika dapat ditulis sebagai berikut :

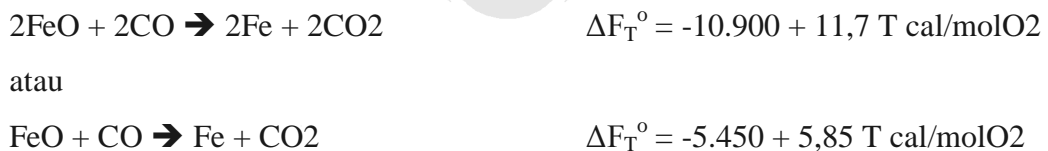
Persamaan (I)



Persamaan (II)



Persamaan (III)

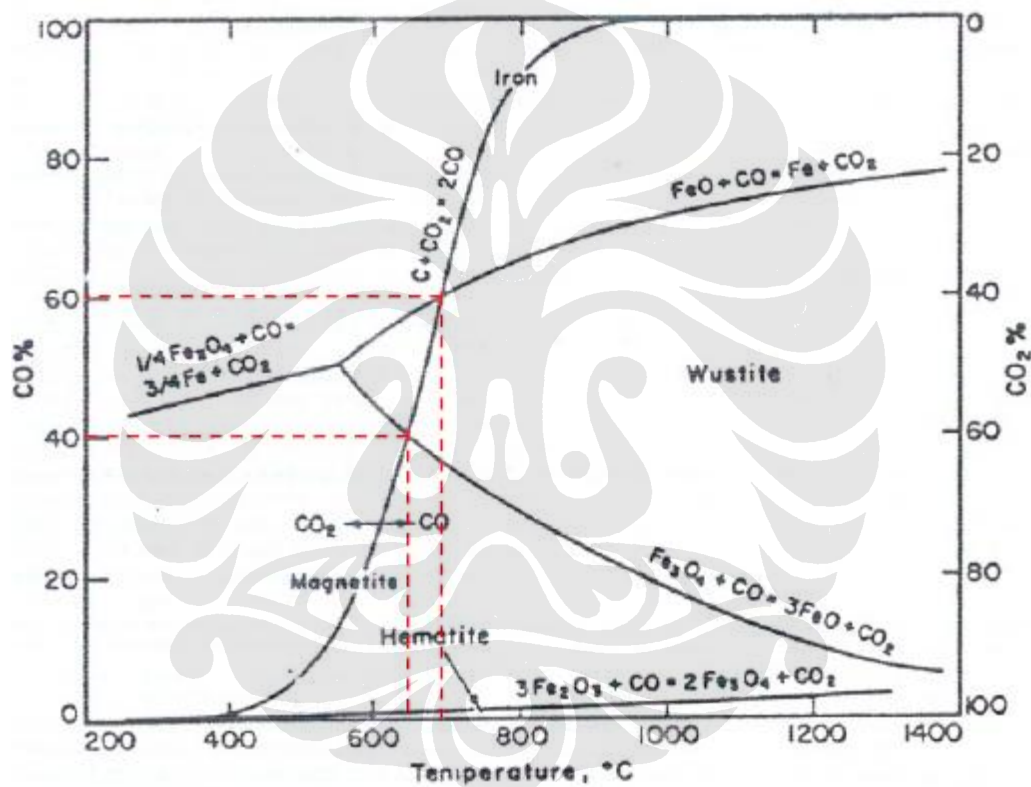


Untuk mengetahui apakah reaksi ini dapat berlangsung atau tidak pada temperatur tertentu, maka kita perlu menghitung nilai energi bebasnya. Misalkan pada persamaan (II), jika temperatur pemanasan 700K maka nilai energi bebas adalah +750 kal/mol. Sedangkan jika temperatur pemanasan ditingkatkan menjadi 900K, maka nilai energi bebas menjadi -1070 kal/mol. Arti tanda positif pada

nilai energi bebas adalah reaksi tersebut tidak akan berjalan, sebaliknya jika tanda nilai energi bebas negatif maka reaksi tersebut akan berjalan. Semakin negatif nilai energi bebas maka reaksi tersebut akan berjalan semakin cepat.

2.1.5. Diagram Boudouard

Gaussner – Boudouard membuat sebuah diagram yang menggambarkan kesetimbangan antara besi, hematit, magnetit, wustit, karbon padat, karbon monoksida, dan karbon dioksida. Diagram ini merupakan dasar untuk reduksi langsung dengan karbon.



Gambar 2.2 Diagram Gaussner – Boudouard [8]

Pada diagram di atas terdapat kesetimbangan besi oksida dengan campuran gas CO/ CO₂, antara lain :

- **Garis kesetimbangan Boudouard : $CO_2 + C = 2CO$**
- Garis kesetimbangan : $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$
- Garis kesetimbangan : $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$
- Garis kesetimbangan : $FeO + CO = Fe + CO_2$

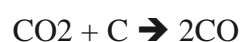
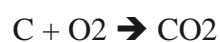
Dari garis kesetimbangan Boudouard, pada temperatur 1000 °C terdapat 100 % gas CO. Apabila temperatur diturunkan maka kesetimbangan tersebut tidak tercapai sehingga terjadi penguraian dari gas CO menjadi CO₂ dan C. Sehingga jumlah gas CO (pereduktor) akan berkurang. Pada daerah disebelah kiri garis kesetimbangan boudouard maka gas CO₂ akan lebih stabil sehingga gas CO yang ada akan terurai menjadi CO₂. Pada daerah disebelah kanan garis kesetimbangan boudouard gas CO lebih stabil sehingga gas CO₂ akan mengalami reaksi boudouard membentuk gas CO. Hal tersebut merupakan contoh dari prinsip Le Chatelier, reaksi boudouard merupakan reaksi yang endotermik sehingga membutuhkan temperatur tinggi untuk dapat berjalan.

Dari Diagram Bauer Glassner dan Boudouard pada Gambar 2.2 , senyawa yang terbentuk sangat dipengaruhi oleh perbandingan antara CO/CO₂ dan juga temperatur operasi. Misal pada temperatur 700 °C dengan perbandingan CO/CO₂ adalah 60:40, maka senyawa yang paling stabil adalah wustit. Magnetit akan tereduksi menjadi wustit, sedangkan Fe akan mengalami oksidasi menjadi wustit. Hal penting yang dapat disimpulkan dari kesetimbangan Boudouard antara garis kesetimbangan wustit/Fe dan garis kesetimbangan boudouard berpotongan pada temperatur 700 °C Hal tersebut menunjukkan bahwa temperatur minimum yang dibutuhkan untuk mereduksi wustit menjadi Fe adalah 700 °C. Antara garis kesetimbangan Magnetit/wustit dan garis kesetimbangan boudouard berpotongan pada temperatur 650 °C. Hal tersebut menunjukkan bahwa temperatur minimum yang dibutuhkan untuk mereduksi magnetit menjadi wustit adalah 650 °C. Temperatur minimum diatas pada tekanam 1 atm. Sangat tidak mungkin reaksi dapat berjalan dibawah temperatur minimum karena karbonmonoksida terurai menjadi karbondioksida.

2.2. MEKANISME REDUKSI LANGSUNG

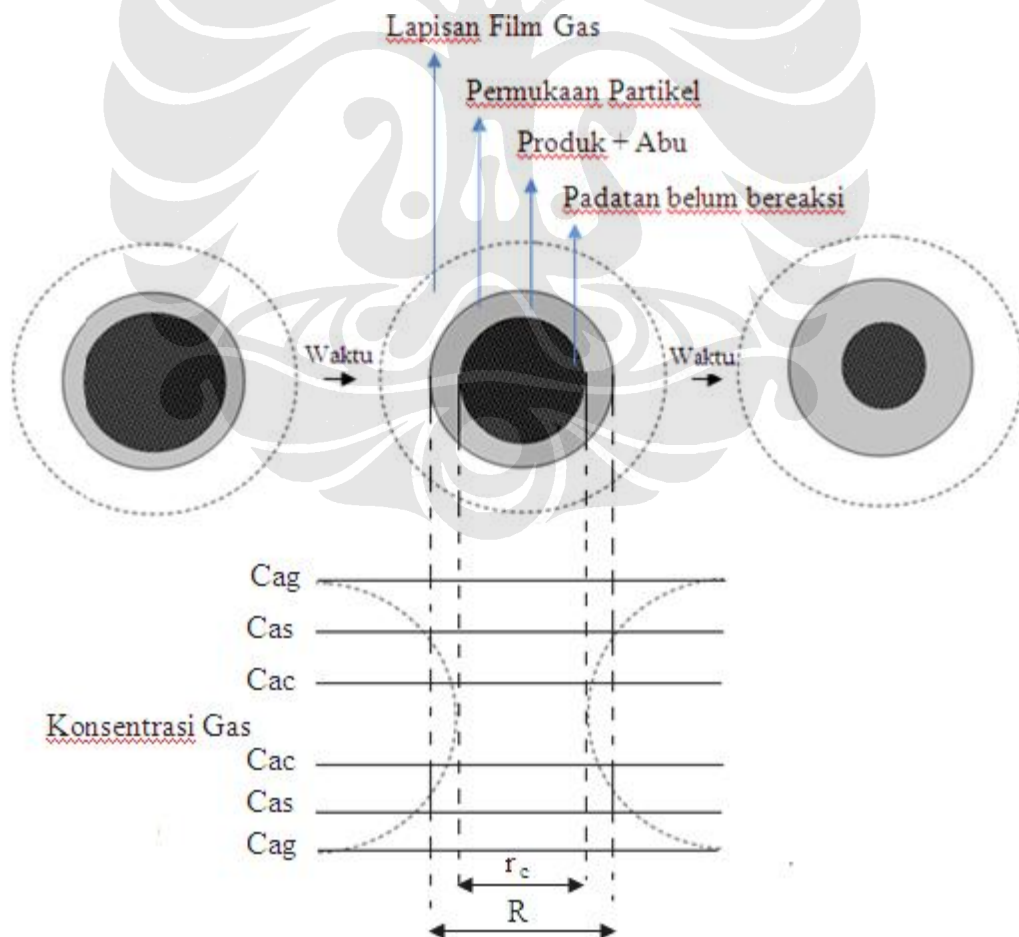
2.2.1. Pembentukan Gas Reduktor

Pada temperatur tertinggi, reaksi antara karbon dengan oksigen akan membentuk gas CO menurut reaksi :



Karbondioksida yang dibentuk dapat bereaksi kembali dengan karbon sehingga terbentuk karbonmonoksida sesuai dengan reaksi boudouard. Karbon tersebut berasal dari karbon dan gas CO yang merupakan gas reduktor yang akan mereduksi besi oksida. Pada proses pembakaran karbon terjadi pembentukan lapisan film. Gas CO yang terbentuk konsentrasinya lebih rendah bila dibandingkan dengan konsentrasi gas CO pada fraksi padat.

Selain gas CO sebagai reduktor yang terbentuk dari pembakaran tadi, dihasilkan juga abu yang mempengaruhi jumlah molekul gas reduktor tiap satuan volume. Gas-gas yang terjadi dipengaruhi oleh kecepatan molar transformasi karbon padat tiap satuan waktu dan satuan volume. Proses pembentukan gas CO berjalan dengan seiring waktu, semakin lama waktu reaksi maka semakin banyak karbon yang bereaksi dengan karbondioksida membentuk karbonmonoksida yang digunakan sebagai pereduksi.



Gambar 2.3 Gasifikasi Karbon

Keterangan :

C_{ag} = konsentrasi gas reaktan pada fasa gas

C_{as} = konsentrasi gas reaktan pada permukaan partikel padat

C_{ac} = konsentrasi gas reaktan pada permukaan padatan yang belum tereaksi

R = jari-jari partikel padat

r_c = jari-jari padatan yang belum tereaksi

Reaksi gasifikasi karbon dengan CO_2 merupakan reaksi endotermik, oleh karena itu reaksi ini terjadi pada temperatur tinggi. Pada temperatur $1000\text{ }^{\circ}C$ akan dihasilkan 100% CO pada tekanan 1 atm. Laju reaksi secara keseluruhan dikendalikan oleh laju gasifikasi karbon [8]. Laju gasifikasi karbon ditentukan oleh beberapa faktor yaitu reaktivitas karbon, temperatur dan juga ketersediaan panas yang digunakan untuk mempertahankan reaksi hingga mencapai temperatur operasi [8].

Reaktivitas yang dimiliki oleh material yang mengandung karbon (carbonaceous material) sangat bervariasi. Luas permukaan karbon yang memungkinkan terjadinya reaksi antara karbon dengan CO_2 merupakan hal yang penting, yang ditentukan oleh ukuran partikel material dan juga porositas yang dimiliki oleh material. *Charcoal*, arang dan juga kokas memiliki porositas dan reaktivitas yang lebih tinggi daripada material karbon alami seperti kayu, karbon, dan grafit. *Charcoal* lebih reaktif daripada kokas pada temperatur rendah. Kokas yang dibuat dengan tipe karbon yang berbeda-beda (lignit, bituminous, anthracite) juga akan memberikan reaktivitas yang berbeda-beda. Pada banyak kasus, laju reaksi serta produktivitas dari proses reduksi langsung ditentukan oleh beberapa faktor yang saling terhubung yaitu :

- Transfer panas (heat transfer)
- Reaktivitas karbon (carbon reactivity)
- *Reducibility* besi oksida (iron oxide reducibility)

Ukuran partikel karbon, jumlah karbon yang tersedia, serta tipe karbon yang digunakan sangat berpengaruh terhadap laju gasifikasi. Ukuran partikel yang kecil dan ketersediaan dalam jumlah banyak akan meningkatkan luas permukaan

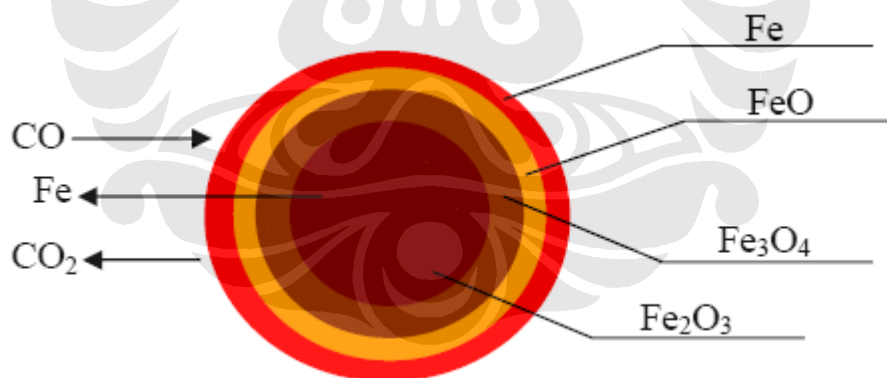
yang mungkin untuk terjadi reaksi gasifikasi karbon sehingga dapat meningkatkan laju reaksi[8].

2.2.2. Adsorpsi Gas pada Besi Oksida

Proses bereaksinya molekul-molekul gas reduktor dengan permukaan besi oksida yang disebabkan oleh adanya kekuatan fisika dan kimia disebut sebagai reaksi adsorpsi.

Fisika adsorpsi merupakan pengikatan yang terjadi oleh bergeraknya masing-masing molekul gas. Proses adsorpsi gas reduktor ke permukaan besi oksida secara fisika dipengaruhi oleh jumlah molekul gas reduktor yang menumbuk permukaan besi oksida dalam periode waktu tertentu.

Kimia adsorpsi merupakan reaksi antara gas reduktor dengan padatan, di mana gas melingkupi dan berinteraksi dengan permukaan padatan. Proses adsorpsi gas reduktor besi oksida ke permukaan besi oksida bergantung pada kemampuan dan kecenderungan antara gas dengan besi oksida dalam bertukar ion elektron atau memberi orbitnya.



Gambar 2.4 Skema arah pergerakan gas CO dan reduksi[8]

Dalam wustit (Fe_{1-y}O), di mana y adalah bagian dari tempat kosong ion besi terhadap kisi-kisi besi atau mole fraksi dari tempat kosong ion besi. Dengan adanya gas CO akan terjadi pengurangan oksigen yang bersamaan terbentuknya ion bervalensi 2 dalam posisi kisi normal. Produk akhir dari reaksi ini adalah Fe yang berada pada daerah luar sampel.

Pada permukaan besi oksida akan terjadi bentuk ikatan baru, dari wustit berupa ikatan kovalen menjadi besi metalik. Sedangkan di sisi lain, terjadi desorpsi di mana ion oksigen dari kisi oksida akan keluar dalam bentuk gas CO₂.

Pengurangan oksigen dalam besi oksida dapat ditunjukkan dengan adanya beda konsentrasi gas CO₂ antara fasa gas dengan fasa kesetimbangan pada permukaan besi oksida. Dengan demikian, oksigen yang dihilangkan tiap satuan waktu dan satuan volume secara empiris dapat ditulis sebagai berikut:

$$V_o = k_{Fe} (n''_{CO_2} - n^o_{CO_2}) \dots\dots\dots(2.3)$$

Sedangkan :

$$k_{Fe} = H_{Fe} (1 - R) \left(\frac{T}{1173}\right)^2 \cdot \frac{1}{n''_{CO_2}} \dots\dots\dots(2.4)$$

Dimana :

V_o = jumlah oksigen yang dihilangkan (mol O/ cm³. det)

V_c = kecepatan molar transformasi karbon (mol C/ cm³. det)

k_{Fe} = konstanta kecepatan reduksi (det⁻¹)

n''CO₂ = konsentrasi gas CO₂ pada permukaan reaksi besi oksida (mol/ cm³)

n'CO₂ = konsentrasi gas CO₂ pada kesetimbangan reaksi permukaan karbon padat (mol/ cm³)

n^o CO₂ = konsentrasi gas CO₂ dalam fasa gas (mol/ cm³)

k_C = konstanta gasifikasi karbon (det⁻¹)

H_{Fe} = karakteristik besi oksida

R = derajat reduksi = $\frac{\text{jumlah oksigen yang hilang}}{\text{jumlah oksigen mula-mula}}$

T = temperatur pengukuran proses (K)

Pada keadaan setimbang, kecepatan molar transformasi gasifikasi karbon sama dengan molar transformasi gasifikasi karbon sama dengan molar transformasi oksigen yang dihilangkan (V_c=V_o).

Dengan mensubstitusikan persamaan diperoleh konsentrasi CO_2 pada fasa gas sebagai fungsi dari konstanta persamaan 1 pada kondisi $V_c = V_o$.

$$n''_{\text{CO}_2} = \frac{n''_{\text{CO}_2} + k_c \cdot n'_{\text{CO}_2} / k_{\text{Fe}}}{1 + k_c / k_{\text{Fe}}} \quad \dots\dots\dots(2.5)$$

Sehingga kecepatan reaksi menjadi :

$$V_o = k_{\text{Fe}} \cdot n''_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{1 - k_c \cdot \frac{n''_{\text{CO}_2}}{k_{\text{Fe}}} \cdot n''_{\text{CO}_2}}{1 + \frac{k_c}{k_{\text{Fe}}}} \right) \quad \dots\dots\dots(2.6)$$

Dari persamaan 2.5 terlihat bahwa kecepatan reduksi tergantung pada konstanta gasifikasi karbon dan konstanta reduksi besi oksida apabila:

- Reaktifitas karbon rendah dibandingkan dengan kemampuan reduksi besi oksida: $k_c < k_{\text{Fe}} \cdot V_o \simeq 0$
- Reaktifitas karbon lebih tinggi dibandingkan dengan kemampuan reduksi besi oksida: $k_c > k_{\text{Fe}} \cdot V_o = V_o \text{ maks.} = k_{\text{Fe}} (n''_{\text{CO}_2} - n'_{\text{CO}_2}) \quad \dots\dots\dots(2.7)$

V_o maksimal merupakan kecepatan maksimum reduksi pada permukaan besi oksida pada temperatur reduksi. Untuk temperatur di atas 900°C , didapat:

$$n'_{\text{CO}_2} \ll n''_{\text{CO}_2}$$

Maka, $V_o \text{ maks.} = k_{\text{Fe}} \cdot n''_{\text{CO}_2}$

Dari persamaan 2.6 dan 2.7 diperoleh kecepatan molar oksigen yang dihilangkan pada temperatur di atas 900°C adalah:

$$V_o = k_{\text{Fe}} \cdot n''_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{k_c}{k_{\text{Fe}}}} \right) \quad \dots\dots\dots(2.8)$$

Dengan demikian tampak bahwa pengurangan oksigen tiap satuan waktu dan volume merupakan fungsi dari karakteristik besi oksida, reaktifitas karbon, jumlah karbon dan temperatur.

2.2.3. Proses Difusi pada Besi Oksida

2.2.3.1. Dasar Difusi

Difusi didefinisikan sebagai pergeseran atom di dalam bahan dalam bentuk padat, cair, dan gas[8]. Sedangkan yang dibahas di sini adalah dalam bentuk padat yaitu besi oksida pada temperatur tinggi.

Pada temperatur tinggi, tempat atom kosong akan bergerak cepat dengan meningkatnya temperatur. Diperlukan energi untuk menggerakkan sebuah tempat atom kosong dari suatu keadaan setimbang ke keadaan setimbang lainnya, sebesar ΔH_m .

Selain itu diperlukan juga energi untuk membentuk tempat atom kosong, sebesar ΔH_v . Sehingga difusi tidak hanya tergantung pada pergerakan tempat atom kosong (termasuk pergerakan atom) tetapi juga pada fraksi dari kedudukan tempat atom kosong.

Konsekuensi dengan bertambahnya tempat atom kosong adalah meningkatnya kecepatan difusi, atau meningkatnya difusifitas dengan naiknya temperatur.

$$D = D_0 \cdot \exp \left(-(\Delta H_m + \Delta H_v) / RT \right) \dots \dots \dots (2.9)$$

$$\Delta H_v + \Delta H_m = Q \dots \dots \dots (2.10)$$

Sehingga diperoleh :

$$D = D_0 \cdot \exp \left(-Q/RT \right) \dots \dots \dots (2.11)$$

Dimana :

D = Difusifitas (koefisien difusi). ($\text{cm}^2 \cdot \text{det}^{-1}$)

D_0 = Koefisien difusi standar. ($\text{kal} \cdot \text{det}^{-1}$)

Q = Energi aktivasi ($\text{kal} \cdot \text{mol}^{-1}$)

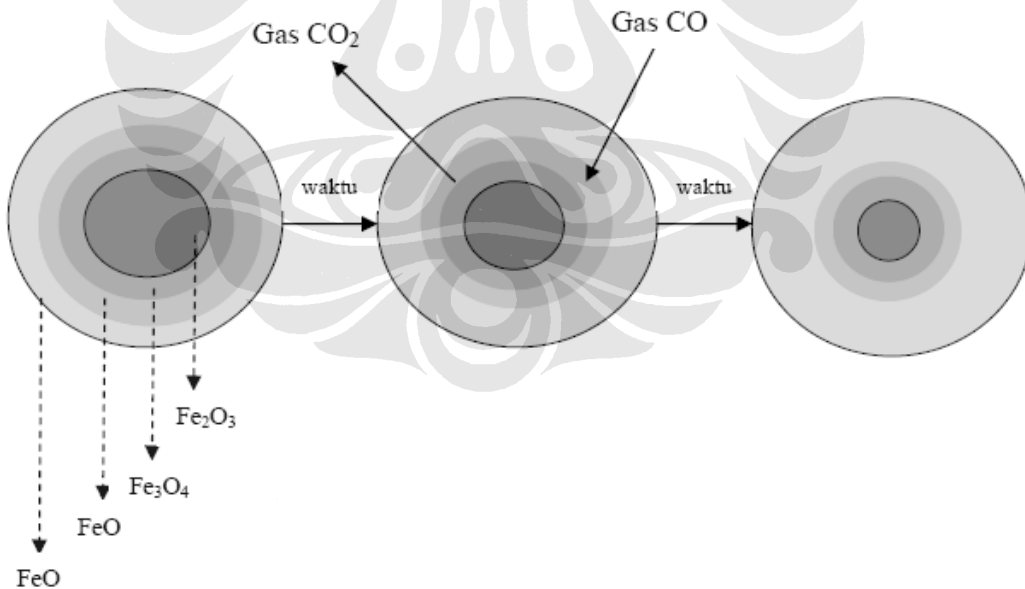
R = konstanta gas (1.987 kcal/mol)

T = tempetatur (K)

2.2.3.2. Mekanisme Reaksi

Reducibility dari besi oksida sangat dipengaruhi oleh porositas yang dimiliki oleh besi oksida tersebut. Semakin tinggi porositas maka akan mempermudah difusi gas pereduksi CO pada besi oksida sehingga akan meningkatkan laju reduksi. Pellet hasil aglomerisasi memiliki porositas yang jauh lebih tinggi daripada pellet yang disinter, sehingga *reducibility* pellet hasil aglomerisasi jauh lebih tinggi daripada pellet hasil sinter.

Ukuran partikel pereaksi seperti karbon juga sangat berpengaruh. Semakin kecil partikel karbon maka semakin luas permukaan yang memungkinkan terjadi reaksi, sehingga laju pembentukan CO semakin tinggi. Mekanisme reaksi reduksi langsung pada pellet berpori sangat tergantung dari difusi CO untuk menyentuh permukaan besi oksida dan bereaksi. Semakin banyak pori-pori, semakin mudah CO berdifusi ke dalam pellet sehingga laju reaksi reduksi akan berjalan semakin cepat. Semakin sedikit pori-pori, semakin sulit CO untuk bereduksi sehingga laju reaksi reduksi akan berjalan semakin lambat.



Gambar 2.5 Mekanisme Reduksi Langsung pada Pellet Berpori [8]

2.3. KINETIKA REAKSI REDUKSI

Yang dimaksud dengan kinetika reaksi adalah untuk mempelajari laju reaksi (*rate of reaction*), sehingga memungkinkan untuk mengetahui waktu yang dibutuhkan bagi berlangsungnya suatu reaksi [4].

Laju reaksi didefinisikan sbb:

$$\text{Laju reaksi} : \frac{\text{Jumlah zat yang berubah}}{\text{Lama pengamatan}}$$

Namun pernyataan laju reaksi tersebut diatas merupakan nilai rata-rata selama pengamatan, sedang pada umumnya laju reaksi tidaklah tetap atau berubah selama berlangsungnya proses. Dengan demikian dinyatakan perubahan konsentrasi dalam jumlah yang kecil terhadap perubahan waktu yang singkat pula. Jadi laju reaksi dapat dinyatakan dengan rumus :

$$\text{Laju reaksi} = - (dt/dc) = k.A.C \dots\dots\dots(2.12)$$

Keterangan :

C = konsentrasi reaktan.

t = waktu.

k = tetapan laju reaksi.

A = luas permukaan kontak.

(-) = menunjukkan penurunan konsentrasi reaktan

Pada persamaan di atas dapat pula dinyatakan selain perubahan konsentrasi juga perubahan berat atau perubahan volume yang biasanya diketahui melalui percobaan. Sehingga laju reaksi sesungguhnya dapat juga dinyatakan oleh pertambahan produk reaksi.

Bila laju reaksi dinyatakan sebagai perubahan komposisi terhadap waktu yaitu :

$$- \frac{dw}{dt} = k.w \dots\dots\dots(2.13)$$

Dari persamaan diatas didapat:

$$- \ln \frac{w}{w_0} = k.t \dots\dots\dots(2.14)$$

dimana: w = komposisi zat pada waktu t ; w₀ = komposisi zat mula-mula

dengan memasukkan harga fraksi ter-ekstraksi :

$$R = \frac{w_0 - w}{w_0} \dots\dots\dots(2.15)$$

Kedalam persamaan 2.14, didapat :

$$\ln \frac{1}{1 - R} = k.t \dots\dots\dots(2.16)$$

Persamaan 2.12 merupakan persamaan umum laju reaksi. Sedangkan faktor-faktor yang mempengaruhi laju reaksi tersebut adalah :

1. Konsentrasi reaktan
2. Temperatur operasi
3. Pengadukan atau kecepatan aliran gas (peningkatan efektifitas kontak antar reaktan)
4. Pengaruh ukuran dan bentuk partikel (khusus untuk padatan).

Ditinjau dari jumlah fasa yang terlihat dalam suatu reaksi, maka jenis reaksi dapat di golongkan dalam 2 kategori, yaitu:

1. Reaksi homogen (melibatkan satu fasa)
2. Reaksi heterogen (melibatkan lebih dari satu fasa)

Pada reaksi heterogen terdapat bidang kontak antarreaktan maupun antara reaktan dengan produk. Jika hasil reaksi berupa padatan terbentuk pada sistem heterogen yang melibatkan fasa padat, kinetika reaksi ditentukan oleh lapisan padatan tersebut, porous atau non porous. Kemudian akan timbul lapisan yang diam di permukaan lapisan padat tersebut. Jika lapisan padatan bersifat porous, difusi reaktan melalui boundary layer perlu diperhitungkan, sedangkan pada lapisan padatan yang porousnya sangat sedikit bisa diabaikan.

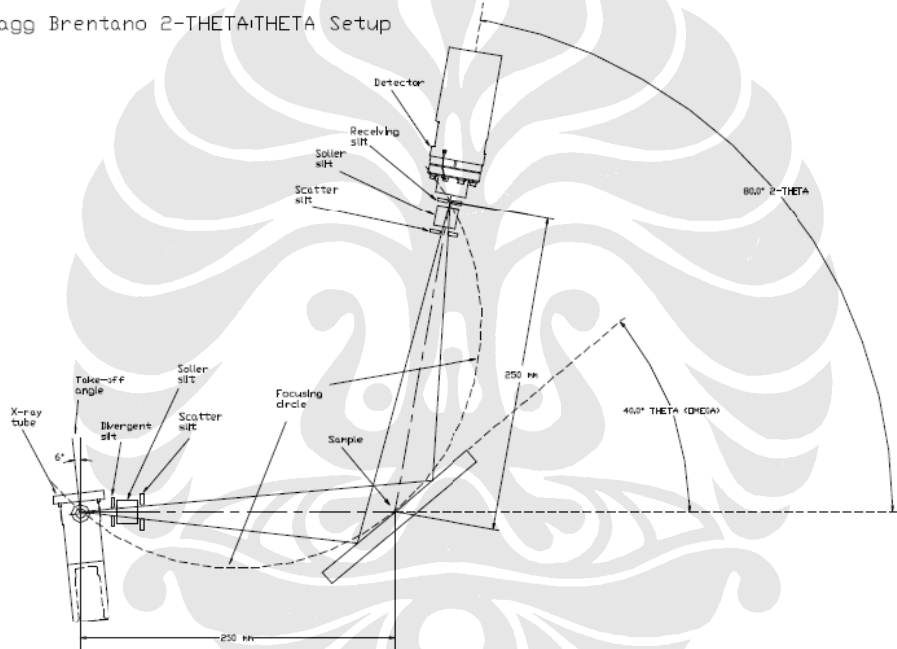
2.4. METODE KARAKTERISASI

2.4.1. X – Ray Diffraction (XRD)

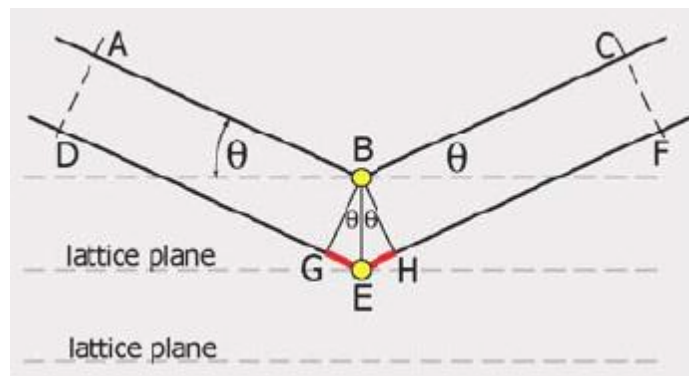
XRD dilakukan dengan menembakkan sinar X-Ray pada material kemudian pantuannya akan ditangkap oleh detektor seperti pada Gambar 2.6. Prinsip dari XRD dimana elektron yang berada pada bidang elektromagnetik akan bertolak dengan frekuensi yang sama seperti pada Gambar 2.7. Ketika berkas x-

ray menumbuk atom, elektron disekitar atom akan mulai terpantul dengan frekuensi yang sama sebagai berkas sinar datang. Hampir di semua arah mempunyai interferensi yang saling melemahkan, yaitu gelombang gabungan keluar dari fasa dan tidak ada resultan energi meninggalkan sampel padat. Walaubagaimanapun atom pada kristal tergabung pada pola umum dan pada beberapa arah akan menghasilkan interferensi yang saling menguatkan. Gelombang akan berada di fasa dan akan ada x-ray yang meninggalkan sampel pada arah yang berbagai macam seperti pada Gambar 2.8. Oleh sebab itu berkas sinar difraksi akan digambarkan sebagai berkas sinar dari sejumlah sinar tersebar yang saling menguatkan satu sama lain.

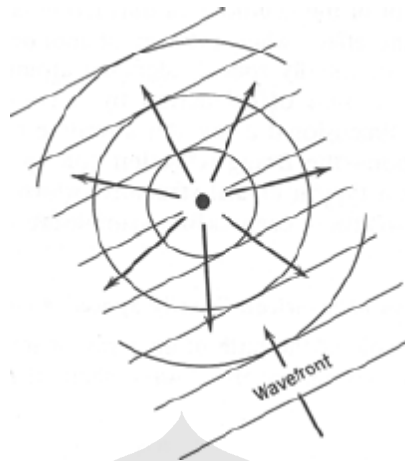
Bragg Brentano 2-THETA/THETA Setup



Gambar 2.6 Mekanisme X-Ray Diffraction [10]



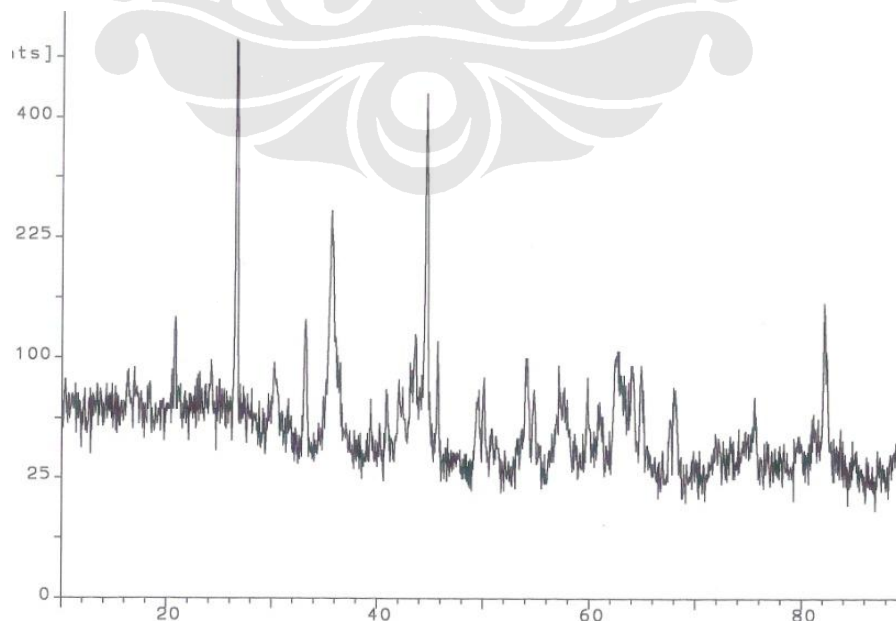
Gambar 2.7 Geometri Pemantulan X-Ray [10]



Gambar 2.8 Interaksi Antara Foton dengan Atom [10]

Hasil dari XRD seperti pada Gambar 2.9 dapat digunakan untuk mendeteksi secara kualitatif senyawa yang terkandung dalam suatu material. Setiap senyawa pasti memiliki posisi 2θ yang berbeda.

XRD juga dapat digunakan untuk menganalisa secara kuantitatif, berdasarkan pernyataan dari B.D.Culity dalam buku *Element of X-Ray Diffraction* menyatakan bahwa analisa kuantitatif dengan XRD dapat dilakukan dengan memanfaatkan intensitas hasil pengukuran. Faktanya intensitas tergantung dari konsentrasi pada campuran sample.



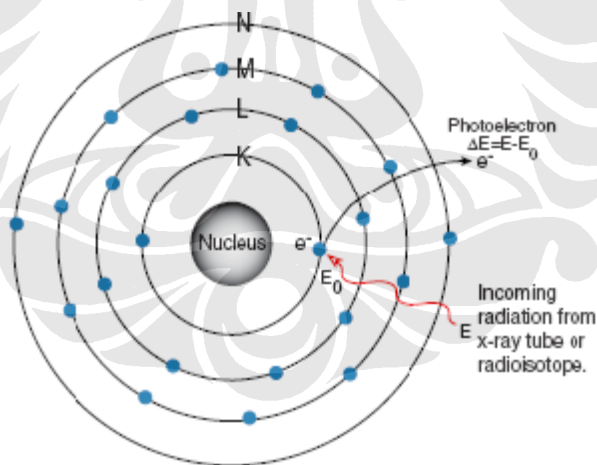
Gambar 2.9 Contoh Hasil XRD

Hubungan antara intensitas dengan konsentrasi tidak selalu linear, karena intensitas difraksi tergantung dari koefisien absorpsi pada setiap campuran yang bervariasi berdasarkan konsentrasi.

Aplikasi XRD biasanya digunakan adalah untuk analisa kimia, meliputi identifikasi fasa, investigasi fasa temperatur tinggi ataupun rendah, solid solution dan menentukan parameter sel dari material baru.

2.4.2. X-Ray Fluorescence (XRF)

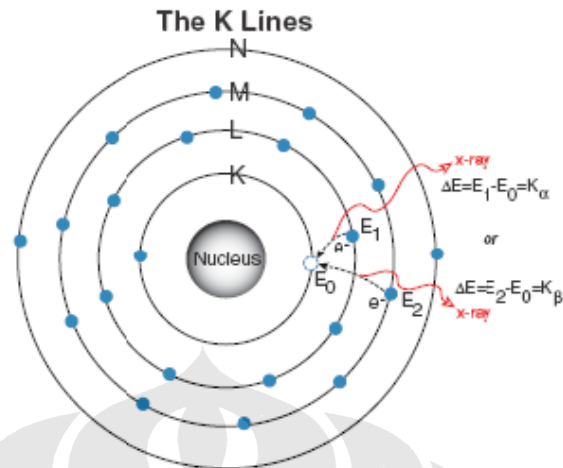
Ketika primary x-ray tereksitasi dari x-ray tube atau radioaktif menabrak sample, x ray dapat diserap oleh atom atau disebarkan pada seluruh permukaan material. Proses dimana x-ray diserap oleh atom dengan mentransfer seluruh energinya ke elektron yang paling dalam yang dinamakan **photoelectric effect**. Prinsip kerja XRF dapat dijelaskan sebagai berikut, Selama proses jika x-ray mempunyai energi yang cukup maka elektron akan terlempar dari kulitnya yang lebih dalam (tereksitasi), menciptakan vacancy pada kulitnya seperti pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10 Keluarnya Elektron yang Tereksitasi [11]

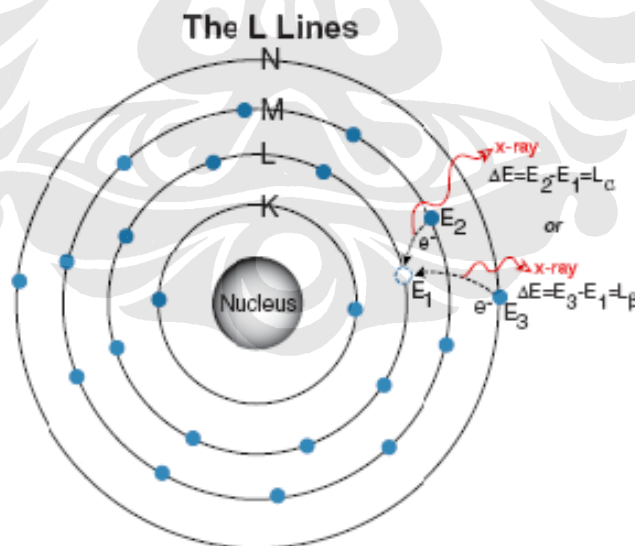
Vacancy itu mengakibatkan kondisi yang tidak stabil pada atom. Untuk menstabilkan kondisi maka elektron dari luar ditransfer untuk menutupi vacancy tersebut. Misalnya elektron dari kulit L dan M mengisi kekosongan yang ada. Pada proses perpindahan tersebut energy dibebaskan karena adanya perpindahan dari kulit yang memiliki energy lebih tinggi (L/M) kedalam kulit yang memiliki

energy paling rendah (K). Emisi yang dikeluarkan oleh setiap material memiliki karakter khusus seperti pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Pengisian Kekosongan Elektron [11]

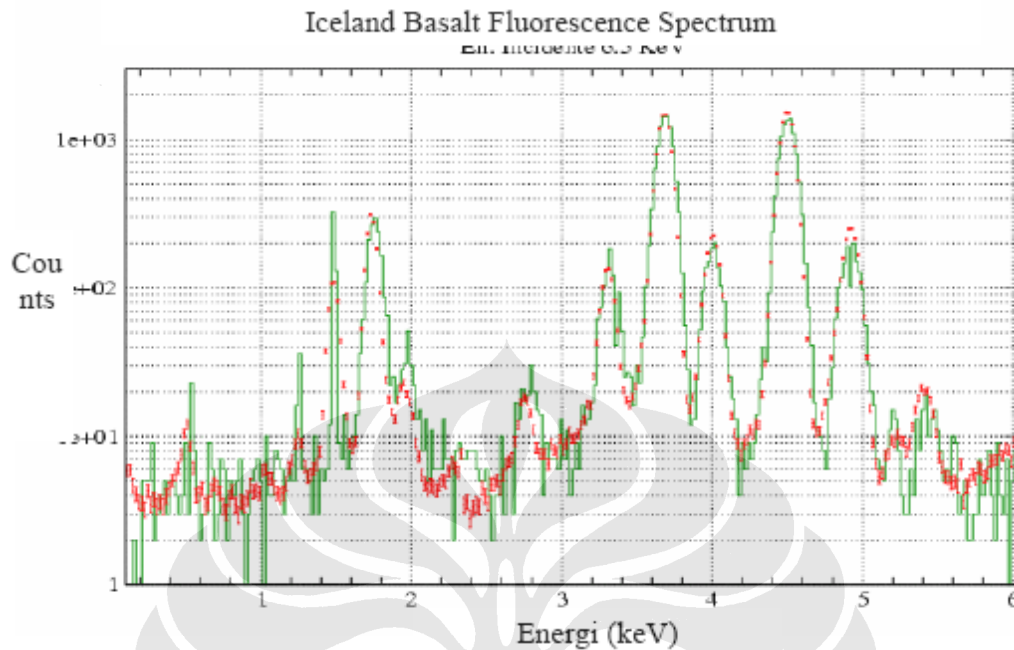
Proses tersebut memberikan karakteristik dari x-ray, yang energinya berasal dari perbedaan energi ikatan antar kulit yang berhubungan. X-ray yang dihasilkan dari proses ini disebut “X-Ray Flourecence” atau XRF seperti pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12 Pelepasan Energi [11]

Proses untuk mendeteksi dan menganalisa X-Ray yang dihasilkan disebut “X-ray Flourecence analysis. Karena spectrun X-ray maka pada saat penyinaran

suatu material akan didapatkan multiple peak pada intensitas yang berbeda pula seperti pada Gambar 2.13



Gambar 2.13 Contoh Hasil XRF

Karakterisasi x-ray yang ditandai oleh K,L,M, atau N untuk menunjukkan kulit asalnya. Model yang lain yaitu alfa, beta, atau gamma dibuat untuk menandai x-ray yang berasal dari elektron transisi dari kulit yang lebih tinggi. K_{α} dihasilkan dari transisi elektron dari kulit L ke K dan x-ray K_{β} dihasilkan dari transisi elektron dari M menuju kulit K, dll.

Metoda x-ray banyak digunakan untuk **menentukan komposisi elemen dari material**. Karena metode ini cepat dan tidak merusak sampel metoda ini dipilih untuk penggunaan pada aplikasi lapangan dan proses produksi pada industri untuk mengontrol material. Berdasarkan penggunaannya, x-ray dapat dihasilkan tidak hanya dari x-ray primer tapi juga sumber eksitasi primer yang lain seperti partikel α , proton, atau eletron energi tinggi.