

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Residu Bauksit

Proses *Bayer* menghasilkan limbah yang dikenal sebagai *red mud* atau *bauxite residues* (residu bauksit) dengan warna merah-kecokelatan dengan jumlah yang besar. Residu bauksit merupakan residu dari ekstraksi alumina dalam pengolahan bauksit. Rata-rata untuk setiap 1 ton alumina yang diproduksi, dihasilkan 1,23 ton residu bauksit. Jumlah residu bauksit yang dihasilkan dapat bervariasi antara 0,55 ton hingga 2,21 ton, tergantung pada jenis bauksit yang digunakan dan metode produksi yang diterapkan [12]. Pada tahun 2023, dihasilkan 177,3 juta ton residu bauksit di dunia, sementara produksi alumina mencapai 141,8 juta ton dengan perkiraan jumlah sebesar 4 miliar ton pada tahun 2023 [13]. Residu bauksit biasa disimpan dalam bentuk seperti kolam yang dapat dilihat pada Gambar 2.1. Residu bauksit yang memiliki sifat sangat basa tidak sepenuhnya aman untuk tanah, meskipun sifat basa sering kali dianggap menguntungkan karena mampu meningkatkan pH tanah dari 3,83 menjadi 5,60-6,29 [14]. Namun, alkalinitas yang tinggi (pH 10 – 13) dari residu bauksit dapat menyebabkan dampak negatif terhadap tanah, baik secara fisik, kimia, maupun biologis [15]. Dampak yang ditimbulkan dari residu bauksit terhadap tanah, yaitu dapat merusak struktur agregasi tanah. Partikel tanah dapat terurai yang mengurangi stabilitas struktur tanah. Hal ini dapat memengaruhi kemampuan tanah untuk menyimpan air dan udara yang menjadi faktor penting bagi pertumbuhan tanaman [16]. Selain itu, pH tinggi juga dapat

menyebabkan kelarutan unsur hara tertentu, seperti fosfor, menjadi rendah sehingga tidak tersedia untuk tanaman. Sebaliknya, elemen yang beracun seperti natrium dan aluminium dapat meningkat, sehingga mengganggu pertumbuhan tanaman [17].



Gambar 2. 1 Kolam Penampungan Residu Bauksit [18]

Residu bauksit dapat dimanfaatkan untuk bahan bangunan seperti semen, batu bata, genteng, dan keramik kaca. Produksi bahan bangunan dalam jumlah besar dapat menghilangkan masalah pembuangan residu bauksit [19]. Di sisi lain, residu bauksit juga dapat digunakan sebagai katalis untuk hidrogenasi dan oksidasi hidrokarbon. Penggunaan residu bauksit sebagai katalis dapat menjadi alternatif yang baik dan dapat dikomersialkan. Katalis dari residu bauksit memiliki potensial yang menarik untuk banyak reaksi karena memiliki kandungan besi dalam bentuk oksida Fe_2O_3 , luas permukaan yang mencapai $86\text{--}96\text{ m}^2/\text{g}$ [20], ketahanan sintering (material tidak mudah meleleh, menggumpal, atau kehilangan porositas), dan ketahanan terhadap racun (SO_2 dan H_2S) yang dapat menutupi area aktif katalis yang mengakibatkan penurunan aktivitas katalis, serta biaya yang rendah. Selain itu, besi oksida sebagai komponen logam terbesar dalam residu bauksit berpotensi diekstraksi dan dimanfaatkan sebagai sumber bahan baku besi atau material

berbasis besi, seperti baja dan paduan logam lainnya hingga teknologi material maju seperti nanopartikel magnetik. Mengingat residu bauksit adalah limbah dan ketersediaannya melimpah, ditemukan aplikasi baru untuk residu bauksit sebagai koagulan dan adsorben untuk pengolahan air dan gas serta katalis untuk beberapa proses industri, seperti industri pengolahan limbah air, industri petrokimia, dan industri pengolahan limbah gas [21].

Residu bauksit merupakan material kompleks dengan variasi mineral dan unsur kimia yang bergantung pada asal bauksit, metode pengolahan (proses *Bayer*), dan lokasi tambang. Studi mineralogi dan kimia residu bauksit dari berbagai lokasi di dunia menunjukkan adanya perbedaan signifikan dalam kadar Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , dan TiO_2 , serta kandungan logam tanah jarang (LTJ) yang ditunjukkan pada Tabel 2.1. Komposisi Fe_2O_3 tertinggi ditemukan pada residu bauksit asal Yunani yang mencapai 44,6%. Hal ini sesuai dengan karakteristik residu bauksit Yunani yang umumnya memiliki kadar Fe_2O_3 tinggi, yaitu lebih dari 40% [13]. Residu bauksit asal India umumnya mengandung unsur Fe dan Ti dalam jumlah dominan, sedangkan kandungan Si relatif rendah, yaitu kurang dari 10% [13]. Sementara itu, residu bauksit asal Iran memiliki kandungan CaO tertinggi, diikuti oleh Al_2O_3 , SiO_2 , dan Na_2O . Perbedaan utama residu bauksit Iran dibandingkan daerah lain adalah kadar Fe_2O_3 yang rendah, yakni kurang dari 25%, sehingga warnanya cenderung cokelat muda [22]. Menurut C. Sun dan rekan (2019), residu bauksit dari Yunnan dan China memiliki kadar SiO_2 rendah dengan kisaran 8,4–15,9%; Fe_2O_3 1,5–37%; Al_2O_3 6,4–31%; TiO_2 0,05–7%; CaO sangat tinggi yaitu 2,2–48,4%; serta Na_2O 2,3–16,2% [13]. Adapun residu bauksit dari Indonesia, sebagian besar mengandung sekitar 38,5% Fe dalam bentuk hematit [23].

Residu bauksit mengandung mineral hematit (Fe_2O_3), goetit ($\text{FeO}(\text{OH})$), anatase (TiO_2), kuarsa (SiO_2), gipsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), gipsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kaolinit $[(\text{Al}_2)(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, dan kalsit (CaCO_3) serta mineral *desilification* yang terbentuk selama pengolahan bauksit seperti sodalit ($\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) dan kankrinit ($\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$) [24]. Komposisi utama residu bauksit secara umum mengandung komposisi kimia, yaitu 7-49% Fe_2O_3 ; 11-22,6% Al_2O_3 ; 3,5-16% % TiO_2 ; 6,4% SiO_2 ; dan 0,02-0,27% LTJ dengan logam kritikal seperti Sc, Ce, La, Y, Nd, dan Th [23]. Tabel 2.2 menunjukkan mineralogi dan komposisi kimia residu bauksit pada PT Indonesia Chemical Alumina, Tayan, Kalimantan Barat.

Tabel 2. 1 Komposisi Kimia Residu Bauksit Berbagai Dunia ([23],[25], [26], [27], [28], [29])

No.	Komposisi	Lokasi Residu Bauksit					
		Indonesia	China	Iran	Russia	India	Yunani
1.	Fe_2O_3 (%)	38,50	28,37	23,35	42,10	44,60	36,70
2.	SiO_2 (%)	14,70	13,70	14,70	9,40	10,20	8,10
3.	Al_2O_3 (%)	19,22	17,17	16,45	12,7	23,60	22,60
4.	CaO (%)	2,61	16,33	21	7,8	2,1	11,2
5.	Na_2O (%)	7,54	6,86	3,5	4,8	10,2	2,5
6.	TiO_2 (%)	2,52	4,4	4	4,3	15,6	5,7
7.	Sc (ppm)	33,73	158	69,04	86,5	121	48
8.	Ce (ppm)	54,86	842	396,6	507,5	98	368
9.	La (ppm)	5,74	416	123,6	234,4	58	114
10.	Y (ppm)	2,46	400	42	145,4	26	76

Tabel 2.1 Lanjutan

No.	Komposisi	Lokasi Residu Bauksit					
		Indonesia	China	Iran	Russia	India	Yunani
11.	Nd (ppm)	3.27	-	80,49	222,4	99	39
12.	Pr (ppm)	12,74	-	28,8	-	-	28
13.	Sm (ppm)	3,52	-	10	42,6	21	-

Tabel 2. 2 Mineralogi dan Komposisi Kimia Residu Bauksit di PT. Indonesia Chemical Alumina, Tayan, Kalimantan Barat [2]

Mineralogi	Kadar (%)	Komposisi	Kadar (%)	Komposisi	Kadar (ppm)
Kuarsa	6,1	Fe ₂ O ₃	34,69	Sc	67
Kritobalit	5,1	SiO ₂	23,25	Ce	21,3
Hematit	10,3	Al ₂ O ₃	16,41	La	10,2
Sodalit	73,5	CaO	1,84	Y	4
<i>Cryptohalite</i>	4,9	Na ₂ O	8,5	Nd	11,2
		TiO ₂	2,669	Pr	2,77

Potensi manfaat residu bauksit sangat besar karena memiliki banyak mineral-mineral berharga, namun efisiensinya bergantung pada kemajuan teknologi pemrosesan untuk memisahkan elemen-elemen bernilai tanpa menghasilkan dampak lingkungan yang buruk. Meski memiliki kandungan mineral yang berharga, pemanfaatan residu bauksit juga mempunyai beberapa tantangan dan kekurangan. Tekstur residu bauksit yang sangat halus dengan ukuran partikel rata-rata di bawah 150 mikron menyulitkan proses pemisahan dan pengolahan mineralnya. Selain itu,

tingginya kadar air dalam residu bauksit (sekitar 30-40%) menambah kompleksitas dalam penanganan dan transportasinya [30]. Tantangan lain yang perlu diperhatikan adalah proses ekstraksi mineral berharga dari residu bauksit memerlukan teknologi khusus yang tidak sederhana. Dibutuhkan serangkaian proses seperti pengaturan pH, pemisahan magnetik, ekstraksi kimia, baik proses pirometalurgi atau pun hidrometalurgi yang membutuhkan biaya besar dan keahlian teknis yang memadai. Kompleksitas mineralogi residu bauksit dengan berbagai senyawa yang saling berikatan juga menyebabkan efisiensi perolehan mineral yang tidak selalu optimal [31]. Meski demikian, seiring perkembangan teknologi dan meningkatnya kebutuhan akan mineral-mineral strategis, pemanfaatan residu bauksit tetap menjadi fokus penelitian dan pengembangan di berbagai negara. Inovasi teknologi pengolahan terus dikembangkan untuk mengatasi tantangan dalam pemanfaatan residu bauksit. Selain itu, pengelolaan yang ramah lingkungan semakin diutamakan agar dampak negatif bisa dikurangi dan manfaat ekonominya dapat dimaksimalkan.

2.2 Arang Cangkang Sawit

Kelapa sawit menjadi salah satu komoditas unggulan sektor perkebunan dan industri nasional yang perkembangannya sangat pesat. Cangkang kelapa sawit merupakan salah satu biomassa yang banyak ditemukan dan tersedia. Ketersediaan biomassa ini terbilang cukup melimpah di Indonesia yang memiliki wilayah perkebunan sawit yang cukup luas. Data Direktorat Jenderal Perkebunan mencatat jika area tanaman perkebunan kelapa sawit pada tahun 2025 mencapai 16,83 juta hektar [32]. Pengolahan kelapa sawit tidak hanya menghasilkan minyak mentah (CPO), tetapi juga menghasilkan limbah dalam jumlah besar. Setiap ton kelapa sawit yang diolah dapat menghasilkan sekitar 23% tandan kosong, 6,5% cangkang,

4% lumpur sawit, 13% serabut, dan 50% limbah cair [33]. Tandan kosong dan cangkang kelapa sawit masih memiliki kandungan selulosa, lignin, hemiselulosa. Cangkang sawit termasuk bahan berlignoselulosa berkadar karbon tinggi dan memiliki massa jenis lebih besar dari pada massa jenis kayu sebesar 1,4 g/ml. Semakin besar massa jenis bahan baku, daya serap arang aktif yang dihasilkan akan semakin besar sehingga baik untuk dijadikan arang aktif [34]. Di samping itu cangkang kelapa sawit memiliki nilai kalor yang tinggi dibandingkan tandan kosong dan serabut, yaitu sebesar 5.656 kalori/gram [35].



Gambar 2. 2 Arang Cangkang Sawit [36]

Pada Gambar 2.2 arang cangkang sawit biasanya dibuat menggunakan proses karbonisasi. Karbonisasi merupakan metode atau teknologi untuk mengubah bahan organik menjadi karbon atau arang. Karbonisasi dilakukan dengan membakar bahan organik untuk menghilangkan kandungan air dan material-material lain yang tidak dibutuhkan seperti hidrogen dan oksigen atau material yang menguap. Proses karbonisasi biasanya terjadi pada temperatur 400–600 °C menghasilkan tar, asam *pyroligneus* dan gas mudah terbakar sebagai hasil samping produk [36]. Gas dan zat-zat yang dihasilkan selama proses ini berasal dari dekomposisi termal bahan organik.

Untuk memastikan arang cangkang sawit layak digunakan sebagai reduktor, yaitu perlu dilakukan analisa proksimat dapat dilakukan dengan pengujian sifat fisika, kimia, dan daya serap arang aktif yang mengacu pada Standar Nasional Indonesia (SN1) 06-3730-1995 tentang syarat mutu dan pengujian arang aktif. Berdasarkan SNI 06-3730-1995, arang aktif berbentuk serbuk yang berkualitas baik memiliki kadar air maksimal sebesar 15%, kadar zat terbang maksimal 25%, kadar abu maksimal 10% dan kadar karbon minimal 65%.

Pada Tahun 2010, *Japan Consulting Institute* membuat langkah terobosan untuk mencari alternatif bahan bakar lain yang ramah lingkungan bahkan dengan harga yang lebih murah. Riset yang mereka lakukan menunjukkan bahwa arang cangkang sawit terbukti menjadi reduktor yang lebih baik dari kokas ketika dicoba di tanur busur listrik. Sebagai energi tambahan di tanur busur listrik, arang cangkang sawit lebih unggul dari kokas. Hal ini disebabkan karena arang cangkang sawit mengandung sulfur dan abu yang rendah, di samping itu nilai kalorinya lebih tinggi dari kokas. Gas CO₂ yang dihasilkan dari pembakaran arang tidaklah termasuk kategori *Green House Gas*, sehingga penggunaan arang cangkang sawit bisa diusulkan sebagai bahan untuk mendapatkan kadar karbon yang bisa diperjual belikan [37].

2.3 Batu Kapur

Di Indonesia, batu gamping sering disebut juga dengan istilah batu kapur, sedangkan istilah lainnya disebut dengan *limestone*. Batu kapur merupakan batuan sedimen yang terbentuk dari akumulasi butiran karbonat organik dan anorganik, seperti cangkang, koral, dan mikroorganisme, yang mengalami sementasi di dasar

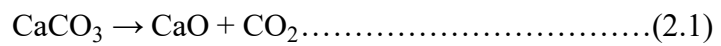
laut. Jenis-jenis batu kapur bervariasi, termasuk kapur bioklastik yang berpori rendah dan marmer yang memiliki kristalinitas tinggi. Sifat fisika batu kapur meliputi porositas, kepadatan, dan tekstur kristal yang dapat memengaruhi proses kalsinasi [38]. Batu kapur memiliki warna putih, putih kekuningan, abu-abu hingga hitam yang dapat dilihat pada Gambar 2.3. Warna batu kapur juga bergantung dari campuran yang ada dalam batu kapur tersebut. Batu kapur murni yang hanya terdiri dari kalsit (CaCO_3) cenderung berwarna putih. Namun, jika ada campuran seperti oksida besi cenderung berwarna oranye, warna cokelat berasal dari mineral *goethite*, serta warna abu-abu dan putih berasal dari kandungan fosil seperti cangkang hewan laut, karang, foraminifera, dan kokolitofor [39]. Berat jenis batu kapur berkisar 2,6 - 2,8 gr/cm^3 , dalam keadaan murni dengan bentuk kristal kalsit (CaCO_3), sedangkan berat volume batu kapur berkisar 1,7 – 2,6 gr/cm^3 [40].



Gambar 2. 3 Batu Kapur [41]

Dalam industri logam dan metalurgi, batu kapur berperan penting dalam proses pemurnian logam dengan menurunkan titik lebur bijih dan dapat mengikat pengotor. Selain itu, batu kapur juga meningkatkan efisiensi peleburan logam dengan mengurangi konsumsi energi serta mempermudah pengendalian *slag* selama proses reduksi. Batu kapur, yang sebagian besar terdiri dari mineral

kalsium karbonat (CaCO_3) sekitar 95%, dapat diubah menjadi kalsium oksida (CaO) melalui proses kalsinasi, yang memudahkan dekomposisi CaCO_3 menjadi CaO dan gas CO_2 . Persamaan reaksi dekomposisi CaCO_3 dituliskan sebagai berikut:



Proses dekomposisi CaCO_3 terjadi secara spontan pada temperatur sekitar 750°C dan terurai menjadi CaO dan CO_2 . Proses kalsinasi juga memengaruhi komposisi elemen dalam CaCO_3 , dengan elemen seperti kalium, silikon, natrium, dan aluminium yang terkandung dalam jumlah kurang dari 5% dalam batu kapur cenderung menurun kadarnya, sementara kandungan kalsium meningkat seiring dengan temperatur. Batu kapur secara umum mengandung lebih dari 90% kalsium karbonat (CaCO_3), sedangkan elemen minor seperti natrium, kalium, dan silikon dapat ditemukan dalam jumlah kurang dari 5% dalam bentuk mineral pengotor seperti feldspar dan silikat [42]. Kalsium oksida memiliki nilai ekonomis yang tinggi dengan harga sekitar Rp1.000/kg, tergantung pada kemurnian dan penggunaannya, serta reaktivitas yang tinggi untuk berbagai aplikasi industri seperti bahan penyerap gas asam, fluks metalurgi, dan pembuatan semen [43].

Kalsium oksida (CaO) memiliki peran penting dalam proses reduksi, terutama dalam industri peleburan logam seperti besi dan baja. Salah satu fungsi utama CaO adalah sebagai fluks, yang berfungsi untuk mengikat dan menghilangkan kotoran atau *impurities* yang terdapat dalam bahan baku, seperti silika (SiO_2) dan alumina (Al_2O_3). Ketika CaO ditambahkan pada temperatur tinggi dalam tanur, CaO bereaksi dengan senyawa pengotor ini membentuk *slag*, yang merupakan lapisan *slag* cair. *Slag* ini berada di atas logam cair dan dapat dengan mudah dipisahkan dari produk logam yang diinginkan. Selain itu, CaO juga membantu dalam

menurunkan titik lebur *slag*, sehingga proses pemurnian logam menjadi lebih efisien, karena temperatur yang diperlukan menjadi lebih rendah dibandingkan tanpa penggunaan fluks. Proses ini juga meningkatkan fluiditas *slag*, yang mempercepat pergerakan dan pemisahan impurities, sehingga mengoptimalkan efisiensi waktu dalam produksi logam [44]. Dengan demikian, CaO tidak hanya meningkatkan kemurnian logam yang dihasilkan, tetapi juga membantu dalam mengurangi konsumsi energi dalam proses reduksi [45].

2.4 Metode Ekstraksi Logam Besi dari Residu Bauksit

Metode ekstraksi logam besi dari residu bauksit diawali dengan metode pemisahan magnetik. Metode ini memanfaatkan perbedaan sifat kemagnetan antara mineral besi (hematit, magnetit) dan mineral pengotor (non-magnetik) seperti silika atau alumina. Residu bauksit biasanya digerus hingga ukuran $<100\ \mu\text{m}$ lalu diproses dengan magnetik separator berintensitas sedang hingga tinggi (10.000–18.000 Gauss). Hasil penelitian Huang dan Peng (2011) menunjukkan bahwa produk magnetik yang dihasilkan memiliki kadar Fe total (TFe) sekitar 54% dengan perolehan Fe 28–35%. Meskipun proses ini sederhana dan ramah lingkungan, efisiensinya masih rendah akibat keterikatan mineral Fe di dalam matriks silikat [46]. Kemudian metode ekstraksi logam besi dari residu bauksit dikembangkan yaitu dilakukan proses *carbothermic reduction* terlebih dahulu sebelum dilakukan proses magnetik untuk dapat meningkatkan hasil perolehan Fe. Metode *carbothermic reduction* ini dilakukan dengan cara mencampurkan residu bauksit dengan reduktan karbon (seperti batubara, kokas, arang, atau grafit) dan direduksi pada temperatur tinggi (900–1200 °C). Reaksi reduksi mengubah hematit (Fe_2O_3) menjadi magnetit (Fe_3O_4) atau logam besi.

Metode *carbothermic reduction* telah dikembangkan melalui beberapa pendekatan seperti *smelting reduction* [47], *microwave reduction* [48], dan *suspension roasting* [49]. Proses *smelting reduction* dilakukan dengan temperatur tinggi ($>1600^{\circ}$) untuk mencapai titik leleh besi dan terak sehingga dapat terpisahkan berdasarkan densitas. Produk utama dari metode ini adalah *pig iron* dengan kadar Fe mencapai 91–97%, dan perolehan Fe berkisar 70–89% [50]. Selain itu, residu bauksit juga dapat diolah menggunakan metode *microwave reduction* yaitu gelombang mikro sebagai sumber panas menunjukkan hasil yang menjanjikan karena pemanasan terjadi secara volumetrik dan cepat. Proses ini memungkinkan terbentuknya fasa ferit dalam waktu singkat serta meningkatkan efisiensi gasifikasi karbon, yang menghasilkan tingkat reduksi lebih baik dengan konsumsi energi dan reduktan yang lebih rendah [48]. Sementara pada teknologi *suspension roasting* bekerja dengan prinsip pemanasan cepat, reduksi gas, dan transformasi fasa besi dalam kondisi tersuspensi, sehingga oksida besi dapat diubah menjadi bentuk magnetik dan selanjutnya dipisahkan secara magnetik [49]

Selain reduksi, residu bauksit dapat diolah menggunakan metode *selective flocculation*. Reagen flokulasi menempel secara selektif pada bijih besi dan menghasilkan flok dengan ukuran partikel yang lebih besar dalam suspensi mineral. Partikel-partikel yang lebih besar ini tenggelam ke dasar tangki pengental lebih cepat dan dapat dipisahkan. Pada penelitian Huang, et al., (2016) menunjukkan bahwa oksida besi diflokulasi dari residu bauksit menggunakan berbagai flokulan humik yang berasal dari batu bara coklat. Uji coba ini menghasilkan perolehan Fe 86% dan kadar Fe 61%.. Kesulitan dalam proses *dewatering* melalui *filtering* atau *thickening* dapat mendorong proses hidrometalurgi menjadi rute yang menjanjikan

untuk perolehan besi. Pada penelitian Zhang et al. (2020) menggunakan HCl dengan tambahan NaH_2PO_4 untuk mengendapkan besi secara selektif dengan efisiensi 95,9%. Selain itu, pelindian menggunakan asam oksalat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) menghasilkan efisiensi pelindian 94,15% dan memungkinkan regenerasi asam. Dengan pengaturan pH menggunakan CaCO_3 , proses ini dapat meningkatkan selektivitas terhadap Fe [51]. Secara keseluruhan, besi dalam residu bauksit dapat diekstraksi secara efektif menggunakan metode pirometalurgi maupun hidrometalurgi. Pemisahan besi menjadi pendekatan paling menjanjikan dalam mengurangi dampak limbah residu bauksit.

2.5 Termodinamika Reduksi Besi

Diagram Ellingham adalah grafik yang menunjukkan hubungan antara energi bebas Gibbs (ΔG°) dan temperatur dalam reaksi oksidasi logam. Logam yang lebih reaktif secara kimia (yang lebih stabil sebagai oksida) memiliki nilai ΔG° yang sangat negatif, sehingga terletak di bagian bawah diagram. Sebaliknya, logam yang kurang reaktif memiliki ΔG° yang lebih positif, berada di bagian atas diagram. Semakin negatif ΔG° suatu logam, semakin stabil oksidanya. Diagram ini juga digunakan untuk menentukan temperatur minimum yang diperlukan untuk memulai reaksi reduksi logam dari oksidanya. ΔG° yang bernilai negatif menunjukkan bahwa suatu reaksi dapat terjadi secara spontan tanpa energi dari luar. Sebaliknya, logam yang kurang reaktif memiliki ΔG° lebih positif di bagian atas. Semakin negatif nilai ΔG° , semakin stabil oksida tersebut. Diagram ini juga membantu menentukan temperatur minimum yang dibutuhkan untuk memulai reaksi reduksi logam dari oksidanya [52].

Dari diagram Ellingham pada Gambar 2.4 dapat diketahui temperatur minimal yang dibutuhkan agar reaksi dapat terjadi. Hal tersebut ditunjukkan oleh perpotongan antara kurva oksida dan garis pembentukan CO. Termodinamika hanya dapat digunakan untuk menentukan apakah suatu reaksi dapat berjalan spontan atau tidak pada temperatur tertentu berdasarkan energi bebas yang dimiliki. Namun tidak dapat digunakan untuk menentukan laju reaksi. Perpotongan antara garis reaksi oksida dan reduksi secara termodinamika menunjukkan bahwa reaksi tersebut berjalan pada temperatur tertentu. Selain menggunakan diagram Ellingham, termodinamika suatu reaksi dapat ditentukan melalui perhitungan energi bebas ΔG dari reaksi tersebut dengan menggunakan ΔG^0 referensi. Energi bebas suatu reaksi juga dapat ditentukan dengan menggunakan prinsip kesetimbangan kimia:

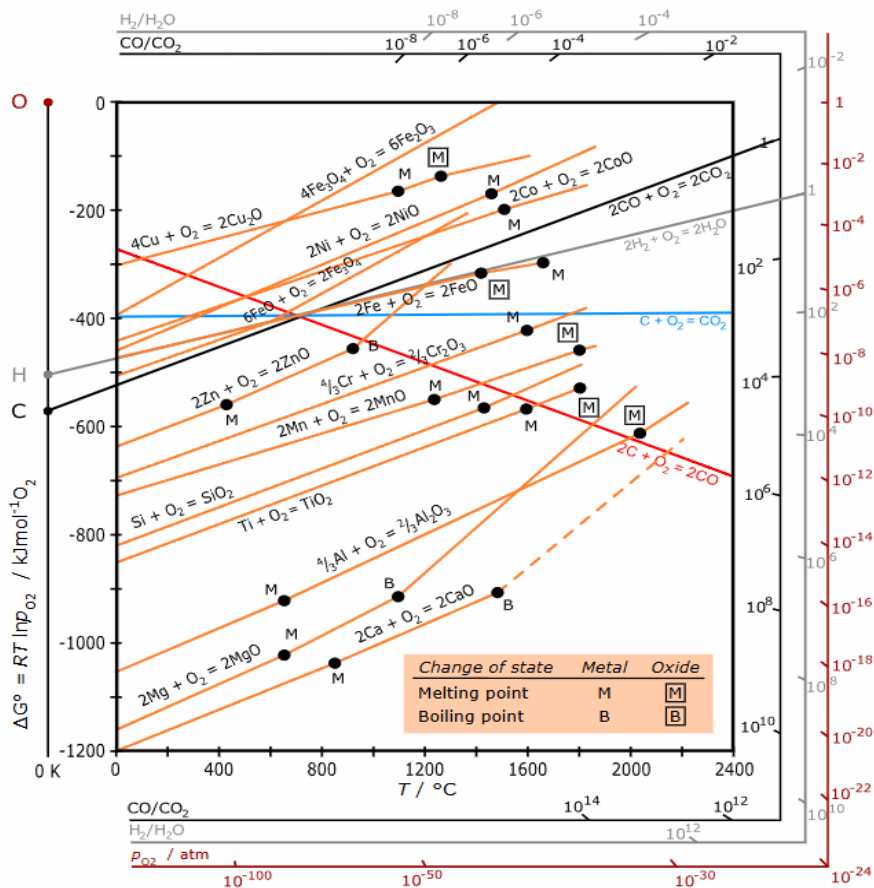


Kecepatan reaksi pereaktan sama dengan kecepatan pereaksi produk ($V_{\text{pereaktan}} = V_{\text{produk}}$). Energi bebas dapat ditentukan dengan persamaan sebagai berikut.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_C \times a_D}{a_A \times a_B} \dots\dots\dots(2.3)$$

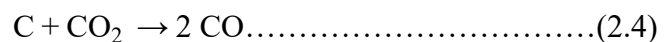
Keterangan:

- ΔG^0 = Energi bebas (cal/mol)
- R = Konstanta gas (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)
- T = Temperatur (K)
- a = Aktivitas



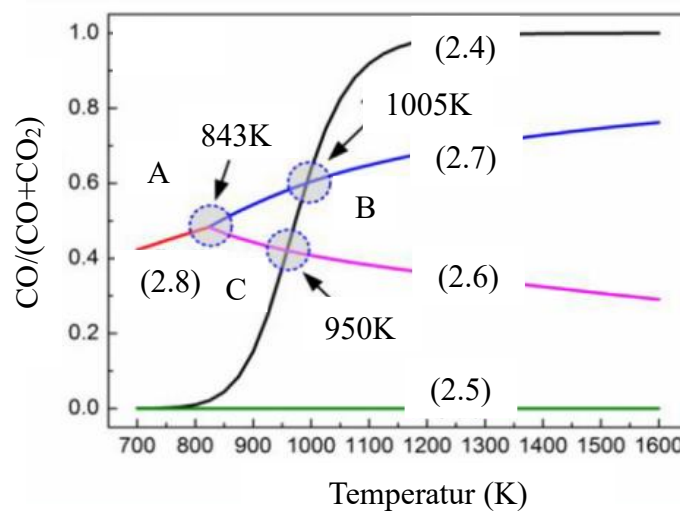
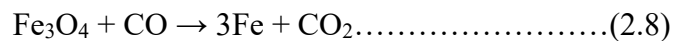
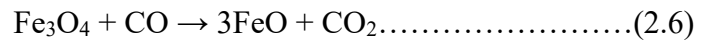
Gambar 2. 4 Diagram Ellingham [53]

Dalam proses reduksi oksida besi menggunakan karbon, reaksi utama melibatkan pembentukan gas karbon monoksida (CO) yang bertindak sebagai agen pereduksi. Reaksi karbon dengan CO₂ yang didapatkan dari proses kalsinasi CaCO₃, yang kemudian membentuk CO. Proses ini disebut reaksi *Boudouard* dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



Reaksi ini bersifat endotermik, sehingga memerlukan temperatur tinggi untuk mempertahankan kesetimbangan ke arah pembentukan CO. Temperatur reduksi menggunakan reduktor berada di atas temperatur yang sesuai pada titik B karena adanya karbon berlebih. Oleh karena itu, oksida besi akan berubah secara berurutan

dari $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ sesuai persamaan reaksi (2.5) – (2.8). Ketika sistem mencapai kesetimbangan, besi logam pada akhirnya akan stabil [54].



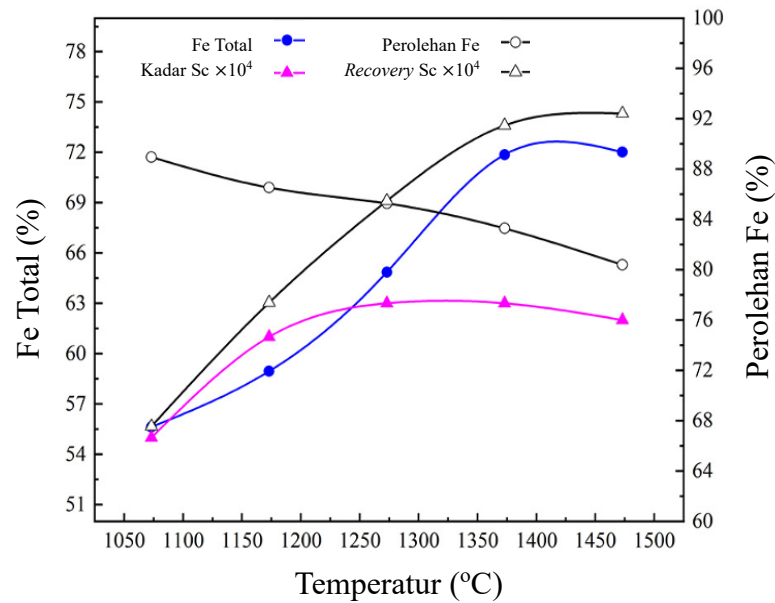
Gambar 2. 5 Diagram Baur-Glaessner [54]

Dalam proses reduksi yang sebenarnya, penentuan reaksi dapat berlangsung ke arah positif harus didasarkan pada perubahan energi bebas Gibbs dalam kondisi aktual, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.5, kurva reaksi persamaan (2.5) sangat dekat dengan dasar sumbu melintang, yang mengindikasikan bahwa Fe_3O_4 dapat dengan mudah tereduksi menjadi Fe_2O_3 bahkan dengan jumlah CO yang sedikit. Kurva reaksi persamaan (2.8) dan (2.6) berpotongan di titik A pada temperatur 843 K, yang menunjukkan bahwa reduksi oksida besi tidak melalui tahap FeO ketika temperatur lebih rendah dari 843 K, sedangkan reduksi oksida besi melalui tahap FeO ketika temperatur lebih tinggi dari 843 K. Kurva gasifikasi

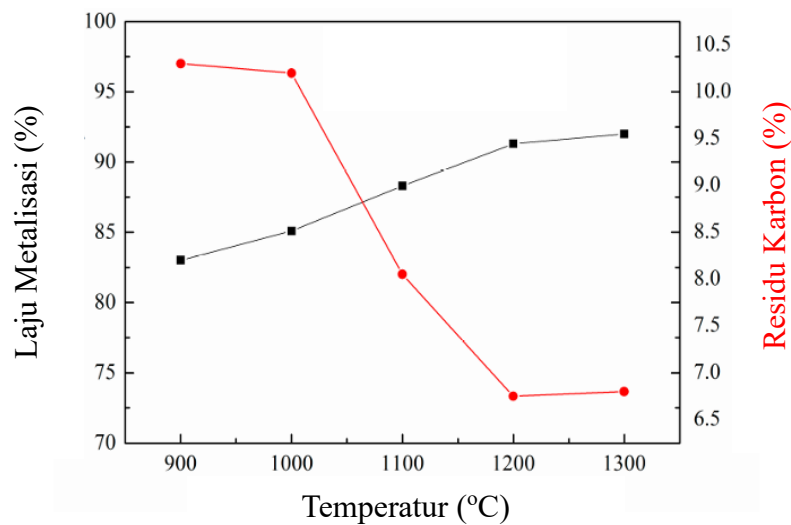
karbon persamaan (2.4) berpotongan dengan kurva dua reaksi reduksi tidak langsung di titik B dan C. Koordinat titik B adalah (0,62, 1005 K), dan 1005 K merupakan temperatur awal reaksi persamaan (2.7), sedangkan titik C berada pada koordinat (0,42, 950 K), dan 950 K merupakan temperatur awal reaksi persamaan (2.6).

2.6 Faktor-Faktor Yang Mempengaruhi Reduksi Oksida Besi

Temperatur yang digunakan dalam proses reduksi merupakan faktor utama yang memengaruhi efisiensi reaksi reduksi. Pada temperatur yang tinggi, reaksi reduksi oksida besi menjadi lebih spontan (ΔG negatif), dapat meningkatkan laju pembentukan Fe metal. Temperatur yang optimal biasanya berada di atas 1000°C, memungkinkan tahap reduksi Fe_2O_3 menuju Fe berlangsung hingga selesai dengan pembentukan fase metalik yang dominan. Pada penelitian yang telah dilakukan oleh Xiao, et al., (2022) menunjukkan bahwa temperatur reduksi yang optimal pada kondisi 1100°C menghasilkan perolehan Fe dan kadar Fe total sebesar 92,96% dan 81,22%. Selain itu, penelitian yang telah dilakukan juga oleh Ning, et al., (2018) menunjukkan temperatur reduksi pada 1100°C - 1200°C menjadi kondisi yang optimal, yaitu menghasilkan laju metalisasi Fe lebih dari 88%. Hal ini temperatur reduksi besi berlangsung secara maksimal, namun dengan peningkatan temperatur lebih lanjut tidak mengalami perubahan yang signifikan dalam meningkatkan perolehan. Pengaruh temperatur reduksi terhadap perolehan Fe dan kadar Fe total dapat dilihat pada Gambar 2.6 dan pengaruh temperatur reduksi terhadap laju metalisasi Fe dapat dilihat pada Gambar 2.7.



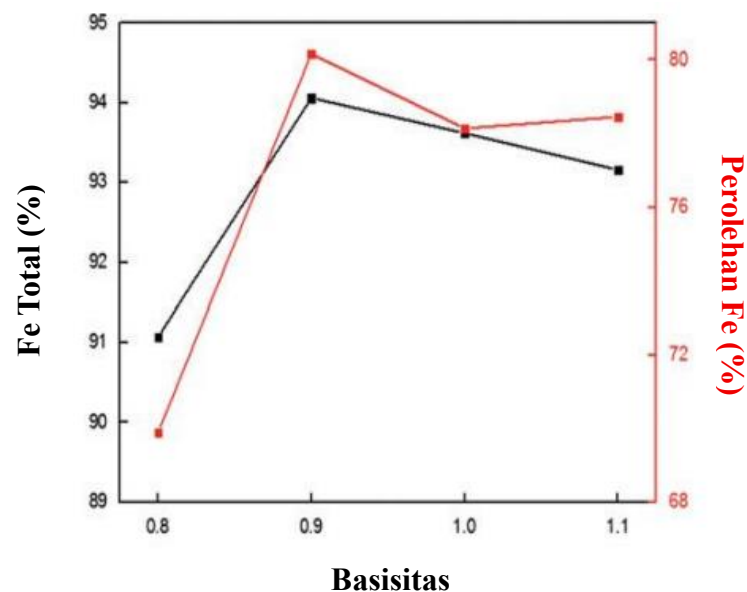
Gambar 2. 6 Pengaruh Temperatur Reduksi Terhadap Perolehan Fe dan Kadar Fe Total [55]



Gambar 2. 7 Pengaruh Temperatur Reduksi Terhadap Laju Metalisasi Fe [56]

Basisitas atau rasio CaO terhadap SiO_2 dan Al_2O_3 pada *slag* berperan dalam mengontrol sifat kimia *slag* selama proses reduksi. Basisitas berpengaruh terhadap viskositas dan kemampuan *slag* dalam mengikat pengotor. Basisitas yang optimal dapat menurunkan titik lebur *slag* dan memudahkan pemisahan Fe metal dari *slag*,

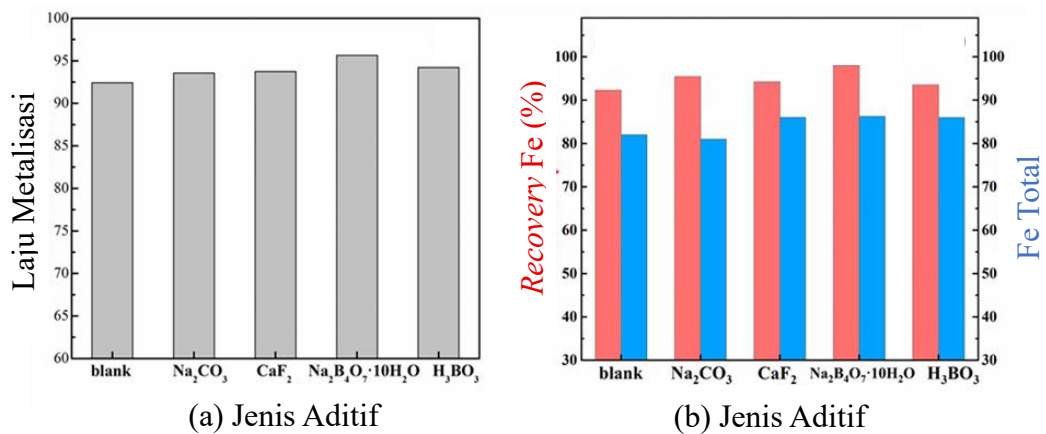
sehingga dapat meningkatkan hasil perolehan logam besi secara signifikan yang dapat dilihat pada Gambar 2.8. Pada penelitian yang dilakukan oleh Wang, et al., (2020) yang menunjukkan pada basisitas 0,9 menjadi kondisi yang optimal dengan menghasilkan perolehan Fe dan kadar Fe total masing-masing yaitu 80,16% dan 94,06%.



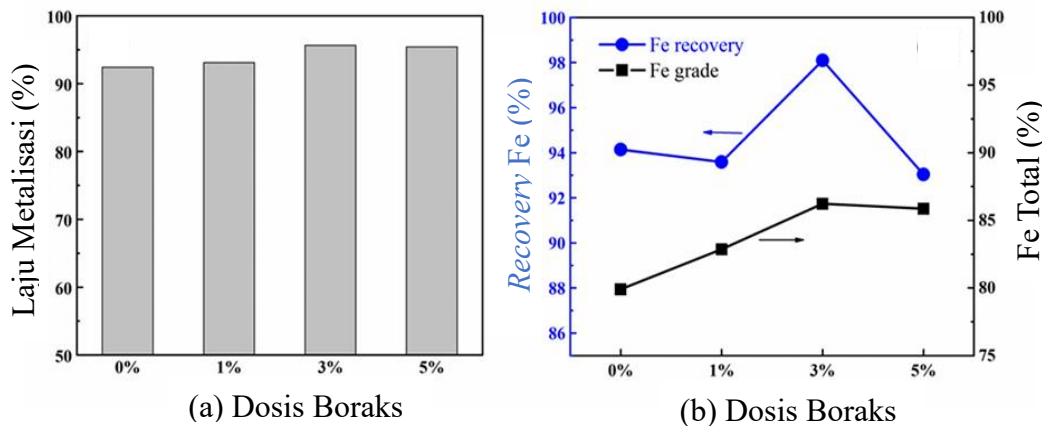
Gambar 2. 8 Pengaruh Basisitas terhadap Perolehan Fe dan Kadar Fe Total [57]

Adapun penambahan jenis aditif yang memberikan pengaruh signifikan terhadap laju metalisasi Fe, kadar Fe total, dan perolehan Fe yang ditunjukkan pada Gambar 2.9. Berdasarkan hasil penelitian Hu, et al., (2023) menunjukkan bahwa tanpa aditif, laju metalisasi Fe berada pada 92,42%, sedangkan penambahan boraks 3% meningkatkan nilai ini menjadi 95,64% dengan kadar Fe total dalam konsentrat mencapai 86,23% dan perolehan Fe sebesar 98,10%. Hal ini terjadi karena boraks melepaskan Na_2O pada suhu tinggi, yang bereaksi dengan senyawa silikat dan aluminat pengikat FeO, sehingga terjadi transformasi FeO menjadi Fe logam.

Namun, dengan dosis boraks >3% seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.10, terjadi peningkatan fase cair dengan titik lebur rendah yang melapisi partikel bijih yang menghambat difusi gas reduktor, dan menurunkan laju metalisasi Fe serta perolehan Fe.



Gambar 2. 9 Pengaruh Jenis Aditif Terhadap (a) Laju Metalisasi Fe dan (b) Perolehan Fe dan Kadar Fe Total [58]



Gambar 2. 10 Pengaruh Penambahan Dosis Boraks Terhadap (a) Laju Metalisasi Fe dan (b) Perolehan Fe dan Kadar Fe Total [58]