

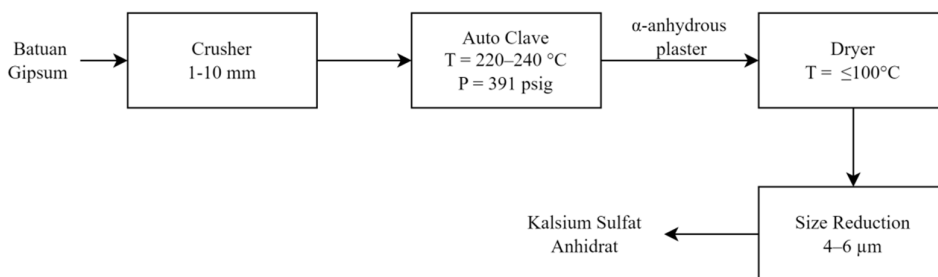


BAB II

SELEKSI DAN URAIAN PROSES

II.1 Macam-Macam Proses

II.1.1 Proses Hidrothermal



Gambar II. 1 Diagram Proses Hidrothermal

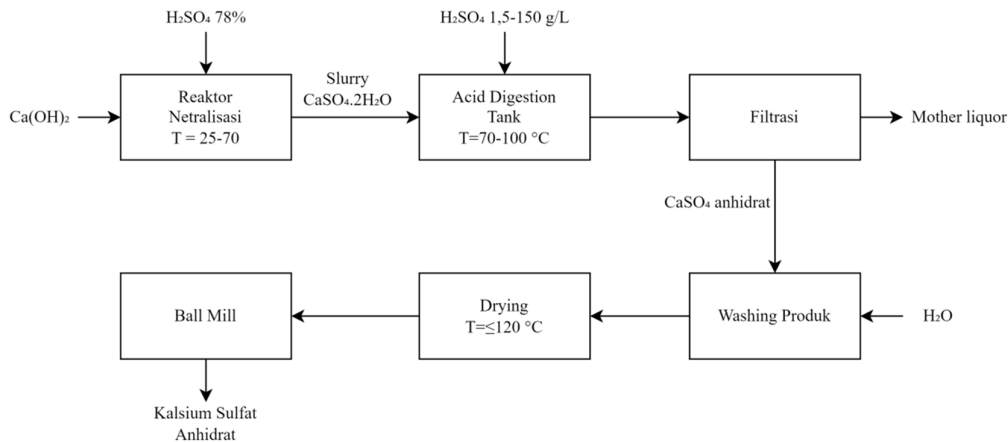
Metode ini dikembangkan untuk menghasilkan kalsium sulfat anhidrat dalam bentuk dead-burn anhydrite dengan memanfaatkan kondisi hidrotermal. Bahan baku yang digunakan adalah gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yang ditempatkan dalam autoclave berisi uap jenuh. Pada proses ini, gypsum dipanaskan dalam suasana uap jenuh dengan tekanan autogenous pada suhu minimal 205 °C, dan umumnya berada pada kisaran 210–240 °C selama beberapa jam dengan tekanan sebesar 391 psig. Setelah terbentuk α -anhydrous plaster dilakukan proses pengeringan hingga suhu kurang dari 100°C. Pemanasan dengan uap jenuh dapat membuat terjadinya dehidrasi kristal tanpa disertai dekomposisi, sehingga terbentuk kristal anhidrit yang rapat dan stabil. Produk yang dihasilkan berupa anhidrit dengan bentuk kristal pendek dan padat (short and squat crystals) yang bersifat insoluble atau tidak larut dalam air.



Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik *Anhydrous Insoluble Calcium Sulfate* dari *Phosphogypsum* dengan Proses Kalsinasi”

II.1.2 Acid Digestion Process

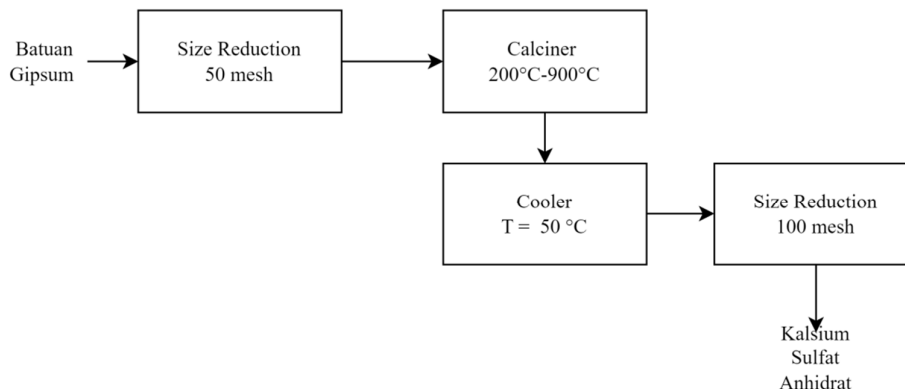


Gambar II. 2 Diagram Proses Acid Digestion

Proses ini melibatkan reaksi antara lime slurry (CaO atau Ca(OH)_2) dengan asam sulfat pekat (H_2SO_4 78%) untuk membentuk kalsium sulfat. Pada tahap awal, netralisasi asam oleh lime slurry menghasilkan campuran anhidrit dan gipsum, dengan komposisi yang bergantung pada tingkat netralisasi. Jika asam dinetralkan kurang dari 65%, produk dominan berupa anhidrit sedangkan pada netralisasi di atas 65%, terbentuk gipsum dalam jumlah besar. Inovasi dalam metode ini adalah perlakuan lanjut (digestion) terhadap endapan campuran anhidrit–gipsum tersebut dalam medium asam encer dengan konsentrasi 1,5–150 g/L H_2SO_4 pada suhu 70–100 °C selama beberapa jam. Perlakuan ini menyebabkan kristal gipsum terdehidrasi dan berubah menjadi anhidrit sepenuhnya. Kemudian di filtrasi untuk memisahkan cake dan filtratnya. Kemudian produk di cuci dan dikeringkan sebelum masuk ke Ball Mill. Produk akhir berupa anhidrit halus, insoluble, stabil, dan memiliki kualitas pigmen yang tinggi, sehingga dapat digunakan dalam aplikasi teknis maupun industri.



II.1.3 Calcination Process

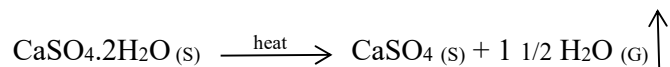


Gambar II. 3 Diagram Proses Kalsinasi

Pembuatan Kalsium Sulfat dapat dilakukan dengan kalsinasi menggunakan batuan gypsum. Perbedaan proses terletak pada produk yang diinginkan. Produk Kalsium Sulfat dalam bentuk hemihidrat dapat dilakukan pada suhu kalsinasi antara 150 °C - 155 °C, dimana pada suhu 128 °C phospho-gypsum kehilangan 1 1/2 molekul air. Reaksi yang terjadi yaitu : (Kirk Othmer, 1962)



Apabila produk yang diinginkan adalah kalsium sulfat anhidrat, maka proses kalsinasi batuan gypsum harus dilakukan pada suhu yang lebih tinggi, yaitu pada suhu 190⁰ C dimana batuan gypsum dapat terdehidrasi dengan sempurna menjadi anhidrat. Kalsium sulfat anhidrat sendiri terdiri dari 2 macam produk yaitu Kalsium sulfat anhidrat soluble dan kalsium sulfat anhidrat insoluble. Untuk kalsium sulfat anhidrat soluble proses kalsinasi dilakukan pada suhu 190 °C sampai dengan 215 °C . Pada kalsium sulfat anhidrat insoluble dapat diperoleh menggunakan proses kalsinasi pada suhu 600 °C selama 1 jam. Konversi dapat dilakukan dengan menurunkan suhu sehingga waktunya akan lebih lama. Reaksi yang terjadi: (Kirk Othmer, 1962)



Pada pembuatan kalsium sulfat anhidrat dari batuan gypsum ini, proses kalsinasi dapat dibedakan menjadi dua, tergantung pada alat kalsinasi yang digunakan.



Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik *Anhydrous Insoluble Calcium Sulfate* dari *Phosphogypsum* dengan Proses Kalsinasi”

Kalsinasi dilakukan dengan menggunakan horizontal kiln atau yang lebih dikenal dengan rotary kiln.

Pada proses ini kalsinasi dilakukan dengan cara mengumpankan phosphogypsum pada bagian pemasukkan kiln dan kemudian dihembuskan udara panas secara berlawanan arah. Kondisi operasi pada rotary kiln adalah berjalan pada tekanan 1 atm dengan suhu operasi 600°C.

Dari tinjauan ketiga proses, Kalsinasi merupakan pilihan yang paling tepat karena memiliki nilai konversi sebesar 98-99% dimana, nilai konversi tersebut paling tinggi dibandingkan proses lain, dengan keunggulan operasional pada tekanan atmosfer (1 atm) tanpa memerlukan autoclave bertekanan tinggi (8-15 atm) maupun bahan kimia korosif. Selain itu, penggunaan peralatan industri yang sudah terbukti seperti rotary kiln memudahkan penerapan dalam skala besar. Dengan pertimbangan efisiensi, keamanan, dan kualitas hasil, maka proses kalsinasi dipilih sebagai alternatif terbaik.

1. Waktu operasi lebih singkat
2. Sistem operasi kontinyu
3. Dapat beroperasi pada suhu tinggi karena produk yang akan di hasilkan berupa *Anhydrous Insoluble Calcium Sulfate*



Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik *Anhydrous Insoluble Calcium Sulfate* dari *Phosphogypsum* dengan Proses Kalsinasi”

II.2 Pemilihan Proses

Dari macam-macam proses yang telah diuraikan diatas, berikut adalah beberapa perbandingan dari macam proses yang ada pada Tabel II.1

Tabel II. 1 Pemilihan Proses

Parameter	Proses Hydrothermal	Proses Digestasi Asam	Proses Kalsinasi
Bahan Baku	Gypsum	CaCO_3	Gypsum
Suhu	180 °C	90 °C	600 °C
Tekanan	12 atm	1 atm	1 atm
Peralatan Utama	Autoclave	Reaktor	Rotary kiln
Konversi (%)	95%	85%	98-99%
Ukuran kristal	4-6 μm	0.5 μm	40-50 μm
Kelebihan	Produk halus (4-6 μm)	Suhu operasi rendah (90°C)	Konversi 98-99%, pengoperasian sederhana
Kekurangan	Biaya maintenance US\$ 25,000-30,000/tahun	Konversi hanya mencapai 85%	Suhu operasi 600 °C (memerlukan banyak konsumsi energi)

Untuk Aspek ekonomis, ditunjukkan oleh perhitungan dibawah ini

1. Proses Hydrothermal

Bahan baku = Gypsum

Basis = 1000 kg

Yield = 60%

Kandungan CaSO_4 Anhidrat dalam Batuan Gypsum = 70%

Kandungan CaSO_4 Anhidrat dalam bahan baku = Basis x Persentase kandungan CaSO_4 Anhidrat
= 1000 kg x 70%
= 700 kg



Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik *Anhydrous Insoluble Calcium Sulfate* dari *Phosphogypsum* dengan Proses Kalsinasi”

Proses Hidrothermal Kandungan CaSO_4 = Massa Kandungan CaSO_4 dalam bahan baku x Yield

$$= 700 \text{ kg} \times 60\%$$

$$= 420 \text{ kg}$$

a. Aspek Ekonomi

$$\text{Harga Bahan baku Gypsum} = 1000 \text{ kg} \times \text{Rp } 9,000$$

$$= \text{Rp } 9,000,000$$

$$\text{Harga } \text{CaSO}_4 \text{ dalam kandungan} = 420 \text{ kg} \times \text{Rp } 63,500$$

$$= \text{Rp } 26,670,000$$

Harga Bahan	Rp 9,000,000
Harga Produk	Rp 26,670,000
Keuntungan	Rp 17,670,000

Rasio Bahan baku dengan produk

$$\text{bahan baku} = 1$$

$$\text{Produk} = 2,96$$

2. Proses Acid Digestion

$$\text{Bahan baku} = \text{CaCO}_3$$

$$\text{Basis} = 1000 \text{ kg}$$

$$\text{Kandungan } \text{CaSO}_4 \text{ anhidrat} = 40\%$$

$$\text{Yield} = 55\%$$

Kandungan CaSO_4 Anhidrat dalam bahan baku = Basis x Persentase kandungan CaSO_4 Anhidrat

$$= 1000 \text{ kg} \times 40\%$$

$$= 400 \text{ kg}$$

Proses Acid Digestion Kandungan = Massa Kandungan CaSO_4 dalam bahan baku x Yield

$$= 400 \text{ kg} \times 55\%$$

$$= 220 \text{ kg}$$

a. Aspek Ekonomi

$$\text{Harga } \text{CaCO}_3 = 1000 \text{ kg} \times \text{Rp } 4,500$$

$$= \text{Rp } 4,500,000$$



Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik *Anhydrous Insoluble Calcium Sulfate* dari *Phosphogypsum* dengan Proses Kalsinasi”

$$\begin{aligned}\text{Harga CaSO}_4 \text{ anhidrat dalam kandungan} &= 220 \text{ kg} \times \text{Rp}63,500 \\ &= \text{Rp}13,970,000\end{aligned}$$

Harga Bahan	Rp 4,500,000	Rasio Bahan baku dengan produk
Harga Produk	Rp 13,970,000	bahan baku : 1
Keuntungan	Rp 9,470,000	Produk : 1.31

3. Proses Kalsinasi

Bahan baku = *Phosphogypsum*

Basis = 1000 kg

Kandungan CaSO_4 anhidrat = 70%

$$\begin{aligned}\text{Kandungan CaSO}_4 \text{ Anhidrat dalam bahan baku} &= \text{Basis} \times \text{Persentase kandungan} \\ &\quad \text{CaSO}_4 \text{ Anhidrat} \\ &= 1000 \text{ kg} \times 96\% \\ &= 960 \text{ kg}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Proses Kalsinasi Kandungan CaSO}_4 &= \text{Massa Kandungan CaSO}_4 \text{ dalam bahan} \\ &\quad \text{baku} \times \text{Yield} \\ &= 960 \text{ kg} \times 98\% \\ &= 940,80 \text{ kg}\end{aligned}$$

b. Aspek Ekonomi

$$\begin{aligned}\text{Harga Phosphogypsum} &= 1000 \text{ kg} \times \text{Rp}2,755 \\ &= \text{Rp } 2.755.000\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Harga CaSO}_4 \text{ anhidrat dalam kandungan} &= 940,80 \text{ kg} \times \text{Rp}11,600 \\ &= \text{Rp}10.913.280\end{aligned}$$

Harga Bahan	Rp 2.755.000	Rasio Bahan baku dengan produk
Harga Produk	Rp 10.913.280	bahan baku : 1
Keuntungan	Rp 8.158.280	Produk : 4

Berdasarkan perbandingan dan pertimbangan dari tabel dan potensial ekonomi diatas, proses yang sesuai dengan Pra-Perancangan Pabrik *Anhydrous Insoluble Calcium Sulfate* yang akan buat adalah dengan proses kalsinasi dengan bahan *Phosphogypsum*



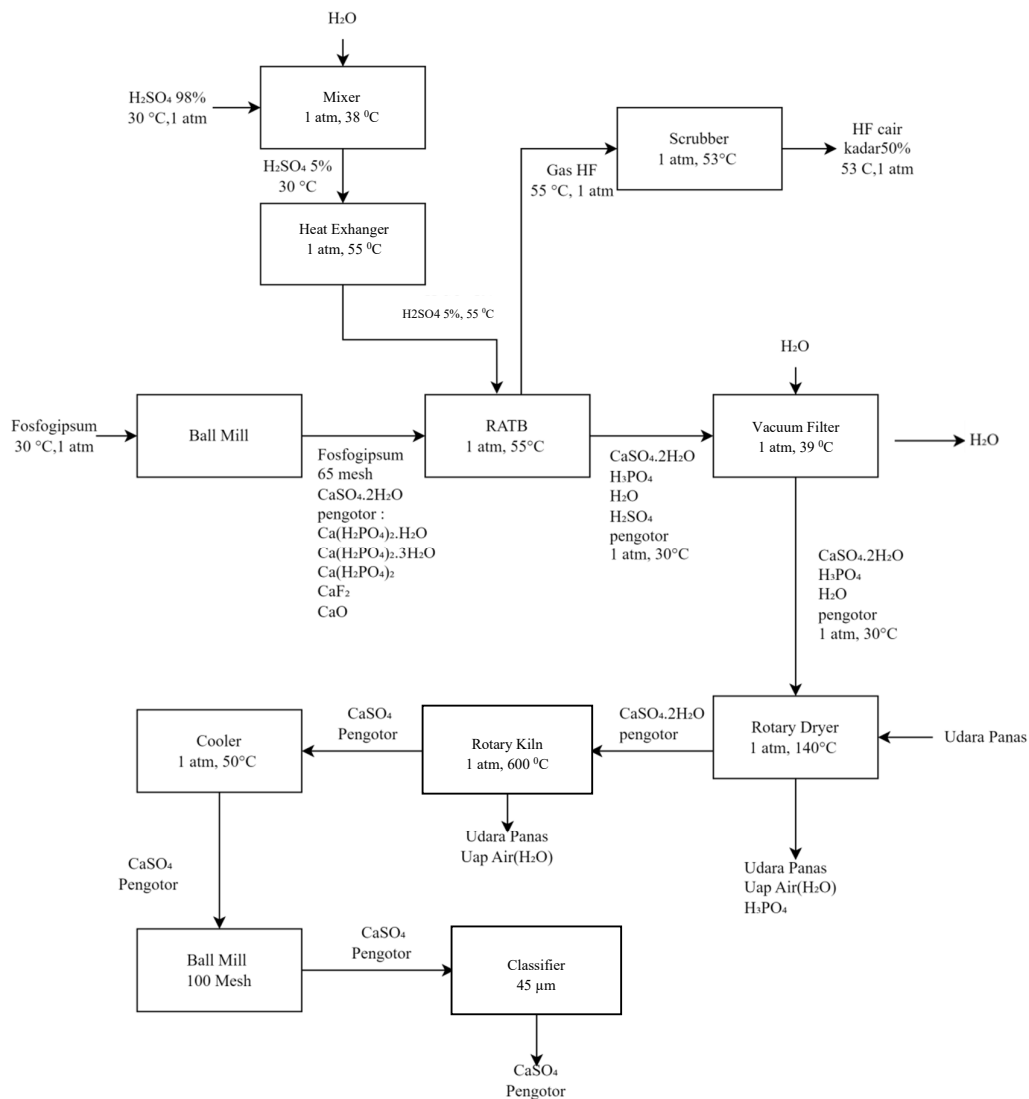
Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik *Anhydrous Insoluble Calcium Sulfate* dari *Phosphogypsum* dengan Proses Kalsinasi”

II.3 Uraian Proses

Adapun uraian proses pembuatan *Anhydrous Insoluble Calcium Sulfate* ini, dapat dibagi menjadi 3 tahap berikut :

1. Tahap Prepasi Bahan Baku
2. Tahap Reaksi dan dan Pengolahan Produk
3. Tahap Pemisahan Pemurnian



Gambar II. 4 Diagram Proses Kalsinasi Kalsium Sulfat Anhidrat Insoluble



II.3.1 Tahap Preparasi Bahan Baku

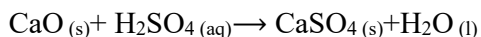
Bahan baku utama yang digunakan adalah *phosphogypsum*, yaitu produk samping dari industri asam fosfat. Kandungan utamanya adalah kalsium sulfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dengan pengotor berupa senyawa fosfat, fluor, serta sejumlah kecil logam berat. Keberadaan pengotor ini menyebabkan *phosphogypsum* memerlukan pengolahan awal agar dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku industri.

Pada tahap ini, *phosphogypsum* terlebih dahulu dihancurkan menggunakan ball mill pertama untuk memperoleh ukuran partikel halus dan homogen. Hasil penggilingan dialirkan ke Reaktor Alir Tangki Berpengaduk (RATB), tempat terjadinya reaksi awal. Sementara itu, asam sulfat 98% diencerkan di dalam mixer hingga mencapai konsentrasi 5%, kemudian dipanaskan di heat exchanger hingga 55 °C, agar sesuai dengan kondisi operasi reaktor.

Dalam RATB (1 atm, 55 °C), slurry *phosphogypsum* bereaksi dengan larutan asam sulfat 5%. Reaksi ini berfungsi untuk melarutkan pengotor serta menstabilkan struktur gipsum sebelum tahap kalsinasi. Selama reaksi, terbentuk gas buang berisi uap air dan senyawa volatil yang dialirkan ke scrubber (1 atm, 53 °C) agar kandungan partikulat dan senyawa asam berkurang sebelum dilepaskan ke atmosfer.

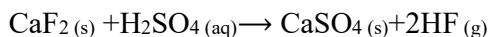
Tingkat reaktivitas senyawa pengotor terhadap asam sulfat berbeda-beda, sehingga urutan reaksi berdasarkan reaktivitas sebagai berikut:

1. Reaksi antara kalsium oksida dan asam sulfat



Reaksi ini memiliki tingkat reaktivitas tertinggi, karena CaO bersifat sangat basa dan mudah bereaksi dengan asam kuat seperti H_2SO_4 , menghasilkan kalsium sulfat dan air secara cepat. Reaksi ini berlangsung spontan dan eksoterm, berperan penting dalam menetralkan komponen basa pada *phosphogypsum*.

2. Reaksi antara kalsium fluorida dan asam sulfat



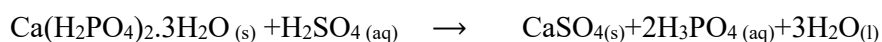
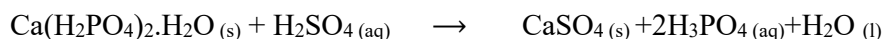


Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik *Anhydrous Insoluble Calcium Sulfate* dari *Phosphogypsum* dengan Proses Kalsinasi”

Tingkat reaktivitasnya sedang, karena CaF_2 relatif inert tetapi dapat bereaksi pada suhu reaktor (sekitar 55°C) dengan asam sulfat membentuk kalsium sulfat dan gas hidrogen fluorida (HF). Reaksi ini penting karena HF merupakan gas korosif dan perlu dikendalikan melalui sistem scrubber agar tidak mencemari lingkungan.

3. Reaksi antara kalsium fosfat dan Asam sulfat



Reaksi ini memiliki reaktivitas paling rendah dibanding dua reaksi sebelumnya karena $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ bersifat lebih stabil dalam larutan asam. Prosesnya bertujuan melarutkan sebagian pengotor fosfat sekaligus membentuk H_3PO_4 yang akan terikut pada fase cair. Meskipun reaksi ini tidak terlalu cepat, peranannya penting untuk menurunkan kadar fosfat sehingga produk gypsum lebih murni sebelum proses kalsinasi.

Setelah tahap reaksi selesai, produk berupa slurry padatan dikirim ke vacuum filter (1 atm, 30°C). Di sini terjadi pemisahan fase, menghasilkan padatan berupa cake gypsum basah sebagai aliran utama, sementara filtrat cair dibuang atau dikembalikan ke unit pengolahan limbah. Padatan basah selanjutnya dialirkan ke rotary dryer (1 atm, 140°C). Di unit pengeringan ini, kadar air diturunkan secara signifikan, dengan hasil samping berupa udara panas bercampur uap air. Produk kering kemudian siap untuk diproses lebih lanjut pada tahap kalsinasi.

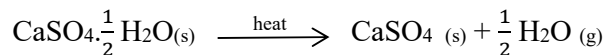
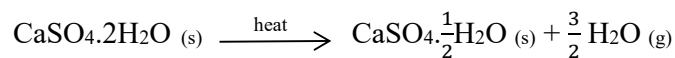
II.3.2 Tahap Reaksi dan dan Pengolahan Produk

Tahap ini merupakan inti dari proses produksi, yaitu mengubah gypsum menjadi kalsium sulfat anhidrat tidak larut (insoluble anhydrite, CaSO_4). Padatan hasil pengeringan rotary dryer dialirkan ke rotary kiln yang beroperasi pada suhu 600°C dengan tekanan atmosfer. Di dalam rotary kiln, terjadi proses kalsinasi, yaitu dehidrasi bertahap dari kalsium sulfat dihidrat melalui hemihidrat hingga terbentuk anhidrat. Reaksi yang terjadi :



Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik *Anhydrous Insoluble Calcium Sulfate* dari *Phosphogypsum* dengan Proses Kalsinasi”



Hasil utama dari unit ini adalah kalsium sulfat anhidrat tidak larut, sedangkan hasil samping berupa uap air dan gas buang dibawa menuju sistem pengendalian emisi. Produk padatan dari rotary kiln kemudian dialirkan ke cooler. Pada unit ini, suhu material diturunkan hingga sekitar 50 °C, sehingga produk lebih stabil dan aman untuk ditangani. Setelah pendinginan, padatan masuk ke ball mill kedua untuk digiling hingga ukuran seragam sesuai kebutuhan, yaitu 100 mesh. Penghalusan ini penting agar material siap menjalani tahap pemisahan berdasarkan ukuran partikel mikro.

II.3.3 Tahap Pemisahan dan Pemurnian

Produk dari ball mill kedua kemudian dialirkan ke classifier. Pada unit ini dilakukan pemisahan ukuran partikel dengan target standar 40-50 µm. Classifier bekerja dengan memisahkan fraksi halus (sesuai standar) dan fraksi kasar yang masih terlalu besar. Fraksi kasar dikembalikan (recycle) ke ball mill untuk digiling ulang, sedangkan fraksi halus dikumpulkan sebagai produk akhir.

Produk akhir berupa kalsium sulfat anhidrat (CaSO_4) berukuran mikro 45 µm. Ukuran ini sesuai dengan standar aplikasi pada industri cat, di mana partikel halus berfungsi sebagai filler yang meningkatkan kualitas permukaan, daya sebar, serta ketahanan cat.