

BAB III

TUGAS KHUSUS

**MENENTUKAN FAKTOR KOREKSI H₂SO₄ DAN
HNO₃ DALAM ANALISA KALORI GROSS
BATUBARA (GROSS CALORIFIC VALUE)
PADA ALAT ISOPERIBOL BOMB CALORIMETER**

3.1 Tinjauan Teori

Kerja praktek ini dilaksanakan di PTBA, khususnya di laboratorium batubara selama ± dua bulan (terhitung sejak tanggal 4 Juli hingga 31 Agustus 2005). Ruang lingkup permasalahannya hanya pada nilai koreksi H₂SO₄ dan HNO₃ pada semua jenis batubara yang diambil dari gerbong kereta api dan stockpile, dengan mengacu pada ASTM D 5865 – 02.

Dengan menentukan koreksi H₂SO₄ dan HNO₃ yang lebih spesifik pada nilai kalor semua jenis batubara yang diambil dari gerbong kereta api dan stockpile diharapkan akan memperkecil terjadinya kesalahan pada penentuan nilai kalor batubara dan meningkatkan ketelitian yang diperoleh.

Sampel yang masuk laboratorium untuk dianalisa setiap harinya cukup banyak dan untuk melakukan analisa koreksi H₂SO₄ dan HNO₃ adalah dengan cara menitrasi washing bomb. Setiap sampel memerlukan waktu sedangkan hasil analisa kalor harus segera diterima, maka analisa di laboratorium

melakukan pendekatan dengan cara menganalisa beberapa sampel dengan jenis batubara yang berbeda dan mengambil nilai total sulfur batubaranya (%TS). Sehingga didapat hasil evaluasinya dalam bentuk tabel sebagai patokan dalam menentukan nilai koreksi asam totalnya untuk memudahkan proses kerjanya.

Oleh karena itu penulis mencoba untuk menentukan faktor koreksi batubara Bukit Asam sehingga diharapkan akan menghasilkan nilai kalori batubara dengan tingkat ketelitian yang lebih tinggi.

A. Kalor (Calorific Value)

Calorific Value adalah penjumlahan dari harga-harga panas pembakaran unsur-unsur pembentuk batubara. Unsur-unsur tersebut antara lain: C, H, O, S dan lain-lain. Reaksi pembakaran merupakan reaksi yang sangat cepat antara bahan bakar dengan oksigen. Reaksi ini sangat penting di antara reaksi industri kimia khususnya industri yang menggunakan batubara sebagai bahan bakar. Hasil pembakaran berupa CO_2 dan H_2O , kadang-kadang terjadi juga CO tergantung kondisi percobaan. Bila bahan bakar oksidasi mengandung sulfur maka hasil pembakaran mengandung SO_2 sedangkan N_2 pada suhu tinggi akan teroksidasi menjadi NO. Proses pembakaran mengeluarkan banyak kalor, kalor ini dipergunakan untuk untuk berbagai kebutuhan proses seperti pemanas, pembangkit steam dan sebagainya. Pembakaran yang menghasilkan CO disebut pembakaran tidak sempurna.

Panas yang dilepas atau diserap reaksi kimia dapat ditentukan oleh kalorimeter. Jadi dalam hal ini kalorimeter adalah alat untuk menentukan perubahan panas yang terjadi pada reaksi-reaksi kimia. Besarnya panas tergantung pada tiga faktor yaitu suhu, jenis zat dan banyaknya zat. Ketiga faktor tersebut digabung menjadi satu dalam kapasitas panas. Panas merupakan sesuatu yang ditransformasikan sebagai akibat adanya perubahan suhu. Kapasitas panas suatu zat adalah banyaknya panas yang dibutuhkan untuk menaikkan suhu zat sebesar 1°C . Sedangkan kapasitas panas kalorimeter ditentukan dengan melakukan reaksi yang diketahui evolusi kalornya dalam kalorimeter atau dengan memasukkan sejumlah kuantitas kalor yang diketahui dengan pemanas listrik. Ada dua jenis percobaan dengan menggunakan kalorimeter yaitu:

1. Volume tetap

Dalam kalorimeter dengan volume tetap, tidak ada kerja yang dilakukan sehingga kalor yang diabsorpsi sama dengan pertambahan energi dalam (Internal Energi = ΔU). secara matematika, hukum termodinamika dapat ditulis sebagai berikut:

$$\Delta U = Q - W$$

$$dU = dQ - dW$$

Untuk proses adiabatik dimana tidak ada panas yang diserap dan tidak ada panas yang dilepaskan maka $dU = -dW$ dimana $dQ = 0$.

Jika proses hanya menunjukkan volume konstan dan sistem hanya memperlihatkan kerja ekspansi maka $W = P_{\text{eks}} \cdot \Delta V$ karena $\Delta V = 0$, dalam hal ini proses disebut isokorik, maka hukum Termodinamika I menjadi:

$$\Delta U = dQ$$

Yaitu panas yang diserap atau dilepaskan sistem pada volume konstan merupakan ukuran langsung dari perubahan energi dalam (Internal Energi). Sistem contoh proses ini adalah reaksi yang berlangsung dalam kalorimeter bomb, Q_v .

2. Tekanan tetap

Dalam kalorimeter tekanan tetap, kerja yang dilakukan sedemikian rupa sehingga kalor yang diabsorpsi sama dengan pertambahan entalphy (ΔH)

Nilai kalor (*calorific value*) dalam dunia industri dikenal ada dua macam yaitu:

- Gross Calorific Value
- Net Calorific Value

B. Gross Calorific Value (Nilai Kalor Kotor)

Gross calorific value (panas pembakaran kotor pada volume konstan), Q_v adalah panas yang diproduksi dari pembakaran sejumlah kuantitas solid atau liquid fuel dibakar pada volume konstan didalam oksigen Bomb Kalorimeter pada kondisi spesifik dimana menghasilkan air yang dikondensasikan menjadi liquid. Gross Calorific Value berhubungan dengan perubahan energi dalam

(internal energi) pembakaran suatu reaksi pada tekanan dan temperatur standar ΔU_c (pada t_c). Nilai ini merupakan nilai kalor yang dipakai sebagai laporan analisa.

Nilai kalor batubara dapat dipakai dengan menggunakan persamaan:

$$Q_v = [(tE_v) - e_1 - e_2 - e_3 - e_4]/m$$

Dimana :

Q_v = nilai kalori kotor pada volume konstan (cal/g)

E_v = kapasitas panas dari kalorimeter (cal/°C)

t = temperatur koreksi

e_1 = koreksi asam HNO_3 (cal)

e_2 = koreksi kawat (cal)

e_3 = koreksi asam H_2SO_4 (cal)

e_4 = koreksi benang katun (cal)

Koreksi yang dilakukan antara lain dilakukan terhadap kawat, benang, H_2SO_4 , dan HNO_3 . Koreksi terhadap kawat dan benang merupakan konstanta karena kawat dan benang yang digunakan telah diketahui nilai panasnya. Sedangkan koreksi terhadap H_2SO_4 dan HNO_3 harus ditentukan lebih dahulu.

Koreksi Thermodinamika:

a. Koreksi terhadap Benang dan Kawat

Panas yang dilepaskan dari benang katun dan kawat merupakan bagian dari total panas yang dilepaskan. Panas yang dilepaskan kawat dihitung dari massa perpotongan kawat sama dengan jarak antar poles bomb.

Besarnya kalor yang dilepaskan kawat sebesar 15,0 cal/gr. Koreksi benang dalam hal ini tidak ditentukan karena dalam percobaan ini alat yang digunakan tidak secara manual, sehingga koreksi benang diabaikan.

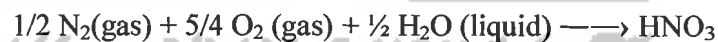
b. Energi pembentukan H_2SO_4 dan HNO_3

Koreksi ini dilakukan dengan cara analisa titrimetri pada washing bomb. Sesuai dengan definisi Gross Calorific Value (D-121 ASTM) diperoleh bahwa produk pembakaran sulfur dalam sample adalah SO_2 (gram) dimana dalam proses pembakaran actual bomb semua sulfur ditemukan sebagai H_2SO_4 dalam washing bomb. Koreksi e_3 dipakai untuk sulfur yang dikonversikan menjadi H_2SO_4 . Koreksi ini berdasarkan energi pembentukan H_2SO_4 dalam larutan yang ada pada akhir pembakaran. Jika 1 gram sample dibakar, H_2SO_4 yang dihasilkan dikondensasikan dalam air yang terbentuk pada dinding bomb, dimana 15 mol air untuk 1 mol H_2SO_4 .

Reaksi yang terjadi :



Reaksi pembentukan HNO_3 :



Rumus koreksi HNO_3 (e_1) :

$$e_1 = V, \text{ dimana } V \text{ adalah Volume } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ dalam ml}$$

Rumus koreksi H_2SO_4 (e_3) :

$$e_3 = 13,18 (\text{cal/gr}) \times \% \text{ TS} \times m (\text{gr})$$

C. Net Calorific Value (Nilai Kalori Bersih)

Net Calorific Value (panas pembakaran bersih pada tekanan konstan), Q_p adalah panas yang diproduksi atau dilepaskan pada pembakaran sejumlah kuantitas solid atau liquid fuel ketika dibakar pada tekanan konstan (1 atm / 0,1 Mpa), dimana semua air dalam produk dijaga dalam bentuk uap. Net Calorific Value berhubungan dengan perubahan entalpi pembakaran suatu reaksi pada tekanan dan temperatur standar, ΔH_c (pada t_c).

Nilai kalor ini benar-benar dimanfaatkan pada proses pembakaran batubara. Net calorific value mempunyai nilai panas yang lebih rendah dan dapat dihitung dari gross calorific value dengan membuat koreksi untuk perbedaan antara proses pada volume konstan dan pada tekanan konstan.

$$Q_{p,net} = Q_{v,gross} - 5,722 (H_{ar} \times 9)$$

Dimana :

$Q_{p,net}$ = net calorific value pada tekanan konstan

$Q_{v,gross}$ = gross calorific value pada volume konstan (cal/g)

H_{ar} = total Hidrogen, ar dimana hidrogen terdiri atas hidrogen dalam Moisture sample, %.

3.2 Persiapan Sampel

Sampel untuk pengujian adalah batubara yang telah dihaluskan dengan diameter 13 mm dan selanjutnya dihaluskan lagi menjadi 0,212 mm sesuai dengan ASTM D 346 dan atau D 2013.

3.3 Analisa Kalor Kotor Batubara

3.3.1 Alat dan Bahan Yang Digunakan

a. Bahan

- Sampel batubara (semua jenis)
- Oksigen murni

b. Alat yang digunakan

- Bomb kalorimeter
- Kawat Ni-Crom (telah diketahui nilai panasnya)
- Benang katun (telah diketahui nilai panas pembakarannya, dalam hal ini = 0)
- Timbangan analitik
- Timer
- Crucible

3.3.2 Prosedur Analisa

- a. Timbang crucible kosong dalam keadaan bersih
- b. Timbang 1 gram sampel berdiameter 0,212 mm ke dalam crucible
- c. Hubungkan kedua kutub elektroda bomb dengan kawat Ni-Cr sepanjang 10 cm sehingga menyentuh sampel batubara dalam cawan.
- d. Isi bomb vessel dengan air suling ± 10 ml, lalu bomb ditutup serapat mungkin
- e. Isi kedalam bomb regulator oksigen dengan tekanan 30 bar dan masukkan kedalam vessel yang berisi 2000 ml air, amati jangan sampai ada gas yang bocor dari dalam vessel.
- f. Baca kenaikan suhu setelah konstan dan catat.
- g. Cairan yang terdapat dalam bomb, dituangkan kedalam erlenmeyer untuk ditentukan faktor koreksi terhadap H_2SO_4 dan HNO_3

3.4 Analisa Koreksi Nilai Kalor H_2SO_4 dan HNO_3 pada Batubara

3.4.1 Alat dan Bahan yang Digunakan

- a. Bahan
 - Aquadest
 - Larutan Na_2CO_3
 - Indikator methyl orange

b. Alat yang digunakan

- Buret
- Statip
- Erlenmeyer
- Gelas ukur
- Labu semprot

3.4.2 Prosedur Analisa Koreksi Asam

- a. Cairan yang terdapat dalam bomb, dituangkan kedalam erlenmeyer sebagai faktor koreksi terhadap H_2SO_4 dan HNO_3
- b. Kemudian dititrasi dengan larutan Na_2CO_3
- c. Mencatat hasil volume titrasi.

Tujuan praktek kali ini tentang analisa kalor yang dilepaskan akibat pembentukan H_2SO_4 dan HNO_3 dalam 1 gram sampel batubara dengan mengetahui berapa banyak volume H_2SO_4 dan HNO_3 yang ada dalam washing Bomb, melalui cara titrasi asam basa.

Isoperibol Calorimeter adalah suatu calorimeter yang mempunyai jaket yang seragam/sama dan temperatur tetap.

Penggunaan Gross Calorific Value antara lain untuk :

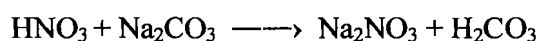
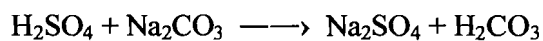
1. Menghitung total kalor yang terkandung didalam jumlah batubara yang diwakili oleh sampel untuk maksud pembayaran.

2. Menghitung nilai kalor terhadap kandungan sulfur untuk menentukan apakah batubara menemukan aturan yang diperlukan untuk industri bahan bakar.
3. Mengevaluasi efektivitas dari proses beneficiation/yang menguntungkan.
4. Mengklasifikasikan batubara sesuai classification D 388.

Nilai kalor batubara yang dihasilkan dari pembakaran terdiri dari panas pembakaran yang berasal dari material organik yang berada di dalam batubara, seperti karbon, hidrogen, nitrogen, sulfur yang merupakan material organik mayoritas dan juga mengandung sedikit chlor. Dalam penentuan nilai *Gross Calorific Value* dengan menggunakan *Isoperibol Bomb Calorimeter* maka adanya kandungan sulfur dan nitrogen akan membentuk H_2SO_4 dan HNO_3 . Dimana dalam proses pembentukan H_2SO_4 dan HNO_3 akan terjadi pelepasan kalor (eksoterm).

Pada analisa titrasi asam basa kali ini, larutan standar yang digunakan adalah Na_2CO_3 yang dikeringkan selama 24 jam pada $105^\circ C$ dan diencerkan sampai 1L dalam air. 1 mililiter larutan ini ekuivalen dengan 4,2 J (1,0 Kalori). Larutan tersebut digunakan untuk titrasi asam basa sebagai pendeteksi adanya asam sulfat sedangkan volume larutan Na_2CO_3 digunakan untuk mendeteksi adanya asam nitrat, hal ini diperkuat dengan persamaan e_1 dan e_3 .

Reaksi yang terjadi selama proses titrimetri adalah sebagai berikut :



Dalam ASTM D-5865 diperoleh bahwa produk pembakaran sulfur dalam sampel adalah SO_2 , karena dalam proses pembakaran menggunakan air (H_2O), dan oksigen (O_2) maka semua sulfur ditemukan sebagai H_2SO_4 dalam Washing Bomb. Koreksi e_3 dipakai untuk sulfur yang dikonversikan menjadi H_2SO_4 . Sedangkan Nitrogen (N_2) yang dikandung batubara pada suhu tinggi akan teroksidasi menjadi NO sehingga dalam proses pembakaran semua nitrogen akan ditemukan sebagai HNO_3 . Koreksi e_1 digunakan untuk menentukan nitrogen yang dikonversikan menjadi HNO_3 .

Nilai kalor dari analisis sampel dihitung dengan mengalikan koreksi kenaikan temperatur, yang diatur untuk efek panas dari luar, dengan kapasitas panas dan dibagi dengan massa sampel.

$$Q_v = [(tE_v) - e_1 - e_2 - e_3 - e_4]/m$$

Dimana :

Q_v = nilai kalori kotor pada volume konstan (cal/g)

E_v = kapasitas panas dari kalorimeter (cal/°C)

t = temperatur koreksi

e_1 = koreksi asam HNO_3 (cal)

e_2 = koreksi kawat (cal)

e_3 = koreksi asam H_2SO_4 (cal)

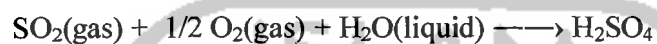
e_4 = koreksi benang katun (cal)

Koreksi benang dalam hal ini tidak ditentukan karena dalam percobaan ini alat yang digunakan tidak secara manual, sehingga koreksi benang diabaikan ($e_4 = 0$). Panas yang dilepaskan kawat dihitung dari massa perpotongan kawat

sama dengan jarak antar poles bomb. Besarnya kalor yang dilepaskan kawat sebesar 15,0 cal/gr.

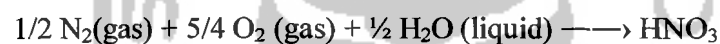
Suatu koreksi e_3 digunakan untuk sulfur yang dikonversikan menjadi H_2SO_4 . koreksi ini didasarkan atas energi dari pembentukan H_2SO_4 dalam larutan.

Reaksi yang terjadi :



$$e_3 = 13,18 (\text{cal/gr}) \times \% \text{ TS} \times m (\text{gr})$$

Sedangkan e_1 digunakan untuk pembentukan asam nitrat (HNO_3). HNO_3 terbentuk dalam calorimeter dengan reaksi :



$$e_1 = V, \text{ dimana } V \text{ adalah Volume } Na_2CO_3 \text{ dalam mililiter.}$$

Dalam menentukan faktor koreksi asam total, larutan dalam washing bomb yang diambil ditambahkan dengan indikator MO (Metil Orange) dan berubah warna menjadi merah keunguan, setelah dititrasi dengan larutan Na_2CO_3 mencapai titik ekivalen berubah menjadi warna kuning pucat.