

## I. PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Batubara banyak dimanfaatkan sebagai bahan bakar dalam bentuk padat, bentuk cair (*coal water fuel*) dan dalam bentuk gas (*coal of gas*) salah satunya di PLTU. Batubara dipilih sebagai bahan bakar PLTU karena sejauh ini masih lebih ekonomis, stabil, tak terbatas periode atau kondisi tertentu seperti cuaca, alam, dan lainnya dibandingkan bahan bakar EBT (Energi Baru Terbarukan) yang masih banyak keterbatasan. Berdasarkan data yang dihimpun dari Kementerian ESDM (2022), Kebutuhan batu bara tahun 2022 adalah sebesar 188,9 juta ton, sementara untuk tahun 2023 sebesar 195,9 juta ton, 2024 tembus di angka 209,9 juta ton. Hingga tahun 2024 itu, sektor listrik atau PLTU masih menjadi yang terbesar sebagai pengguna batu bara dalam negeri. Dengan masing-masing kebutuhan di tahun 2022 sebesar 119 juta ton 2023 sebesar 126 juta ton, 2024 sebesar 140 juta ton. Hal ini, berbanding lurus dengan peningkatan limbah hasil pembakaran batubara PLTU. Jumlah limbah abu batubara yang sangat besar apabila tidak dikelola dan dimanfaatkan dengan benar dapat menimbulkan masalah lingkungan yang serius. Pembakaran batubara akan menghasilkan limbah seperti, *flue gas* hasil pembakaran batubara yang mengandung  $\text{CO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  dan  $\text{NO}_x$  dalam jumlah yang besar (Pasymi, 2008). Limbah padat berupa abu layang (*Fly ash*) dan abu dasar (*Bottom ash*) yang termasuk ke dalam limbah kategori Bahan Beracun dan Berbahaya (B3).

Abu layang (*Fly ash*) merupakan limbah padat yang berterbangan (*suspended solid*) ke udara, secara global produksi *Fly ash* batubara diperkirakan lebih dari 500 juta ton per tahun. *Fly ash* mengandung 24 unsur terdiri dari unsur utama (mayor) yaitu Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Na dan unsur minor yaitu Se, Cs, Zn, V, Cr, Hg, Th, Sc, As, U, Co, Nd, Hf, Rb, Sb dan La. Konsentrasi unsur-unsur yang terkandung dalam abu terbang bervariasi dan secara teori mempunyai sifat toksisitas yang berbeda-beda serta mempunyai dampak negatif pada tubuh bilamana menghirup udara yang tercemar abu terbang. Dampak terhadap lingkungan adalah menyebabkan ketidak suburannya tanah sehingga tumbuh-tumbuhan tidak dapat hidup dengan normal (Wiyono dan Wahyudi, 2018). Limbah hasil pembakaran batubara *Fly ash* mengandung unsur logam oksida yang dominan, seperti  $\text{SiO}_2$  50,60%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  21,90%;  $\text{SO}_3$  12,20% dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  7,76%. *Fly ash* batubara kaya akan sumber silika dan alumina (Firman *et al.*, 2020). Bahkan hasil analisa dari riset Haryanti (2014), menyatakan bahwa *fly ash* batubara PLTU memiliki kandungan  $\text{SiO}_2$  yang relatif tinggi sekitar 74,2%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,7% dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  14,4%. Kandungan *fly ash*

tiap PLTU berbeda-beda dipengaruhi oleh jenis batubara yang digunakan, jenis boiler, suhu dan tekanan yang digunakan dalam proses pembakaran batubara. *Fly ash* mengandung silika yang dapat dimanfaatkan dalam pembuatan zeolit sintesis dengan kadar yang tinggi seperti ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21, ZSM-24.

Zeolit sintesis dapat dibuat dengan cara sintesis hidrotermal, dimulai dari gel (suspensi) yang mengandung silika, alumina, material pengatur struktur dan air. Untuk menekan biaya pembuatan zeolit sintesis dapat digunakan sumber silika dari berbagai limbah daur ulang yang ada di alam, seperti limbah biomassa, *Fly ash* batubara dan *slag* tungku. Bahkan dari beberapa riset yang berkembang bio-silika dapat dipertimbangkan sebagai sumber Si untuk mensintesis zeolit. Sumber silika yang berbeda dapat diterapkan guna menghasilkan zeolit dari gel (suspensi) prekursor yang sama berdasarkan banyaknya variabel selama kristalisasi, zeolit dengan berbagai morfologi, ukuran dan komposisi kimia yang diperoleh (Ng *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2020).

Pada beberapa penelitian telah berhasil dilakukan sintesis ZSM-5 dengan menggunakan *fly ash* sebagai bahan tambahan sumber silika dan alumina dengan berbagai kondisi. Ada berbagai metode yang dapat digunakan untuk mensintesis Zeolit khususnya ZSM-5 seperti metode sol-gel (Han *et al.*, 2007; Zahro *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2021), co-pretisipasi (Kumaran *et al.*, 2019), microwave-assistant (Ren *et al.*, 2020; Grewal *et al.*, 2013) dan metode hidrotermal (Budiman *et al.*, 2022; Feng *et al.*, 2019; Krisnandi *et al.*, 2017; Ndlovu, 2016; Nurdin *et al.*, 2018; Saputra *et al.*, 2018). Metode Hidrotermal merupakan metode yang paling banyak digunakan dan dilakukan hingga saat ini. Kelebihan dari metode ini diantara lain yaitu dapat mengurangi penggumpalan (aglomerasi) partikel, menghasilkan ukuran kristal yang relatif seragam dan dapat menghasilkan kristal yang homogen dengan suhu yang cukup rendah (di bawah 150°C). Selain itu juga metode hidrotermal lebih diminati karena dalam prosesnya berbiaya rendah, efisiensi massa, kemurnian produk yang dihasilkan tinggi, kontrol reaksi yang lebih mudah berdasarkan perbandingan stoikiometri, mudah untuk ditingkatkan dalam skala industri, lebih ramah lingkungan serta akses yang memadai untuk mengontrol distribusi ukuran, bentuk dan komposisi kimia yang kompleks (Adeleye *et al.*, 2021).

ZSM-5 yang disintesis dari *fly ash* batubara sebagai sumber silika dan alumina murni tanpa adanya penambahan sumber silika dan alumina lain, memiliki kemungkinan untuk terbentuknya interzeolit. Dikarenakan sumber silika dan alumina dari alam seperti *fly ash* batubara tidak stabil dalam mempertahankan

struktur kerangka zeolitnya sehingga sangat mudah mengalami interzeolit. Kondisi sintesis menjadi faktor yang mempengaruhi terbentuknya zeolit dari bahan alam seperti kemurnian bahan, rasio molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , suhu hidrotermal, waktu aging dan waktu hidrotermal merupakan parameter penting yang harus dikontrol. Kemurnian bahan menjadi salah satu faktor utama, dikarenakan harus melewati berbagai tahap untuk mereduksi zat-zat pengotor yang terdapat dalam *fly ash* batubara. Pada penelitian Febrianti *et al* (2022), menggunakan *fly ash* batubara sebagai sumber silika untuk mensintesis zeolit-A dengan metode alkali hidrotermal yang menghasilkan material sodalit. Riset yang dilakukan Fitria *et al* (2021), ZSM-5 yang disintesis dari *fly ash* dan natrium aluminat ternyata menghasilkan fase Analsim dan sodalit. Hasil yang hampir sama juga didapatkan oleh Liu *et al* (2018), mensintesis zeolit dari *fly ash* batubara sebagai sumber alumina dan silika menggunakan metode hidrotermal. Zeolit yang diperoleh ialah zeolite Na-P (GIS), sodalit dan zeolit-X dimana ketiganya berkerangka struktur SOD.

Riset yang dilakukan Herizal (2020), mensintesis katalis H-ZSM-5 dari zeolit alam sebagai sumber silika dan alumina untuk konversi Etanol menjadi Olefin dengan *template* pengarah struktur TPABr (*tetrapropyl ammonium bromine*). Proses sintesis H-ZSM-5 secara hidrotermal dilakukan pada suhu  $180^\circ\text{C}$  dengan variasi waktu hidrotermal 12, 24 dan 36 jam. Untuk mendapatkan bentuk asam (H-ZSM-5) dilakukan pertukaran ion dengan ditambahkan larutan ammonium klorida ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Kristal katalis zeolit H-ZSM-5 yang dihasilkan menunjukkan puncak-puncak difaksi  $2\theta = 7,9^\circ; 8,8^\circ; 23,1^\circ; 23,3^\circ; 23,7^\circ; 23,9^\circ$  dan  $24,4^\circ$  yang merupakan pola difraksi kristal dengan struktur MFI. Hasil pencitraan menggunakan SEM H-ZSM-5 hasil modifikasi zeolit alam, ketiganya memiliki bentuk morfologi kristal heksagonal yang mirip dengan morfologi Kristal H-ZSM-5 (standar). Hasil uji aktivitas katalis H-ZSM-5 nilai SAR (rasio Si/Al) menunjukkan semakin tinggi nilai SAR konversi etanol menjadi menurun, hal ini disebabkan pada nilai SAR yang lebih besar luas permukaan katalis akan menurun karena memiliki partikel dengan ukuran yang lebih besar. Dengan lebih kecilnya luas permukaan pada nilai SAR (rasio Si/Al) yang besar menyebabkan area tempat berlangsungnya reaksi menjadi kecil.

Berdasarkan riset mengenai sintesis H-ZSM-5 Shen *et al.* (2014) dan Tang *et al.* (2012), memperoleh hasil bahwa dengan meningkatkan waktu *aging* dapat memperkecil ukuran kristal katalis. Waktu *aging* juga berpengaruh terhadap persen kristalinitas. Semakin lama waktu *aging* yang diberikan selama proses sintesis, maka persentase kristalinitas yang diperoleh akan semakin besar namun waktu *aging* yang

terlalu lama juga akan menurunkan kristalinitas sampel ZSM-5 (Febriawan, 2015). Sementara waktu hidrotermal saat proses sintesis H-ZSM-5 berpengaruh terhadap konsentrasi situs asam dan luas permukaan katalis. Semakin lama waktu hidrotermal saat proses sintesis, maka semakin meningkat konsentrasi situs asam katalis H-ZSM-5 (Rutkowska *et al.*, 2016). Berbanding terbalik terhadap luas permukaan katalis yang mana semakin lama waktu hidrotermal, maka semakin kecil luas permukaan katalis (Herizal, 2020).

Pada penelitian ini dilakukan sintesis zeolit H-ZSM-5 dari *Fly ash* batubara dengan ekstrak *fly ash* batubara tersebut digunakan sebagai bahan utama dalam mensintesis katalis H-ZSM-5 tanpa adanya tambahan dari alumina dan silika murni, berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan mengenai limbah hasil pembakaran batubara yang berbahaya terhadap lingkungan masih belum optimal dalam pemanfaatannya terkhususnya *Fly ash* batubara, maka peneliti mengambil judul “**Sintesis dan Karakterisasi H-ZSM-5 Dari *Fly ash* Batubara Sebagai Sumber Silika dan Alumina**”

### **1.2 Identifikasi dan Rumusan Masalah**

Berdasarkan latar belakang diatas maka identifikasi masalah penelitian ini, yaitu Limbah padat hasil pembakaran batubara PLTU berupa *fly ash* dan *bottom ash* yang jumlahnya terus meningkat setiap tahunnya selaras dengan konsumsi energi listrik masyarakat yang tinggi. Pemanfaatan limbah B3 tersebut yang belum maksimal mendorong peneliti untuk memanfaatkannya lebih lanjut, terutama *fly ash* yang mengandung silika tinggi dapat disintesis menjadi zeolit ZSM-5 yang dapat digunakan sebagai katalis di bidang petroleum. ZSM-5 dapat disintesis dengan metode hidrotermal untuk mendapatkan hasil kristal yang tinggi, struktur kristal ini dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti waktu *aging* dan juga waktu hidrotermal. Berdasarkan identifikasi tersebut maka rumusan masalah pada penelitian ini, yaitu:

1. Bagaimana proses sintesis H-ZSM-5 dari *Fly ash* batubara?
2. Bagaimana variasi waktu hidrotermal dan waktu *aging* terhadap karakteristik H-ZSM-5 yang dihasilkan?
3. Bagaimana hasil karakterisasi ZSM-5 dari *Fly ash* batubara dengan menggunakan analisis FTIR dan XRD?

### **1.3 Tujuan Penelitian**

Adapun tujuan dari penelitian ini, antara lain:

1. Mensintesis H-ZSM-5 dari *Fly ash* batubara sebagai sumber silika dan alumina dengan menggunakan metode hidrotermal
2. Menganalisis pengaruh variasi waktu hidrotermal dan waktu *aging* terhadap karakteristik H-ZSM-5 yang dihasilkan
3. Menganalisis hasil karakterisasi H-ZSM-5 terhadap pengaruh waktu hidrotermal dan waktu *aging*

### **1.4 Manfaat Penelitian**

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan beberapa manfaat diantaranya:

1. Mengembangkan pengetahuan dalam bidang kimia khususnya kimia anorganik, fisik dan lingkungan
2. Memberikan informasi mengenai pemanfaatan limbah hasil pembakaran batubara terutama *Fly ash* dalam sintesis H-ZSM-5
3. Menjadi referensi atau perbandingan untuk penelitian lebih lanjut