

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 ANALISIS MINEROLOGI DAN KOMPOSISI KIMIA BIJIH *LIMONITE*

Tabel 4.1. Komposisi Kimia Bijih *Limonite* Awal

Sampel	Ni	Co	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	S
	%											
1	1.49	0.17	52.89	2.41	0.01	-0.35	1.47	1.21	6.40	0.05	0.01	0.38
2	1.48	0.17	52.75	2.69	0	-0.19	1.46	1.21	6.35	0.05	0.01	0.37
3	1.48	0.17	52.79	2.51	0.01	-0.14	1.47	1.22	6.36	0.05	0.01	0.38
Rata-Rata	1.48	0.17	52.81	2.54	0.01	-0.23	1.47	1.21	6.37	0.05	0.01	0.38

Hasil dari pengujian *X-Ray Fluorescence* (XRF) pada bijih limonite awal (*Raw limonite ore*) dapat dilihat pada Tabel 4.1. Berdasarkan data tersebut diketahui bahwa bijih *limonite* yang digunakan dalam penelitian ini memiliki kandungan logam-logam utama seperti Ni, Fe, Co, Cr₂O₃, Al₂O₃ dengan kadar rata-rata masing-masing unsur berurutan sebesar 1.48 %, 52.81 %, 0.17%, 1.21% dan 6.37 %. Dari Tabel 4.1 terlihat bahwa kadar yang dimiliki oleh senyawa MgO bernilai negatif, ini menandakan bahwa kadar MgO dalam bijih *limonite* dibawah batas minimal nilai yang dapat dibaca oleh mesin sehingga mesin menampilkan kadar MgO sebesar 0 atau bernilai negatif.

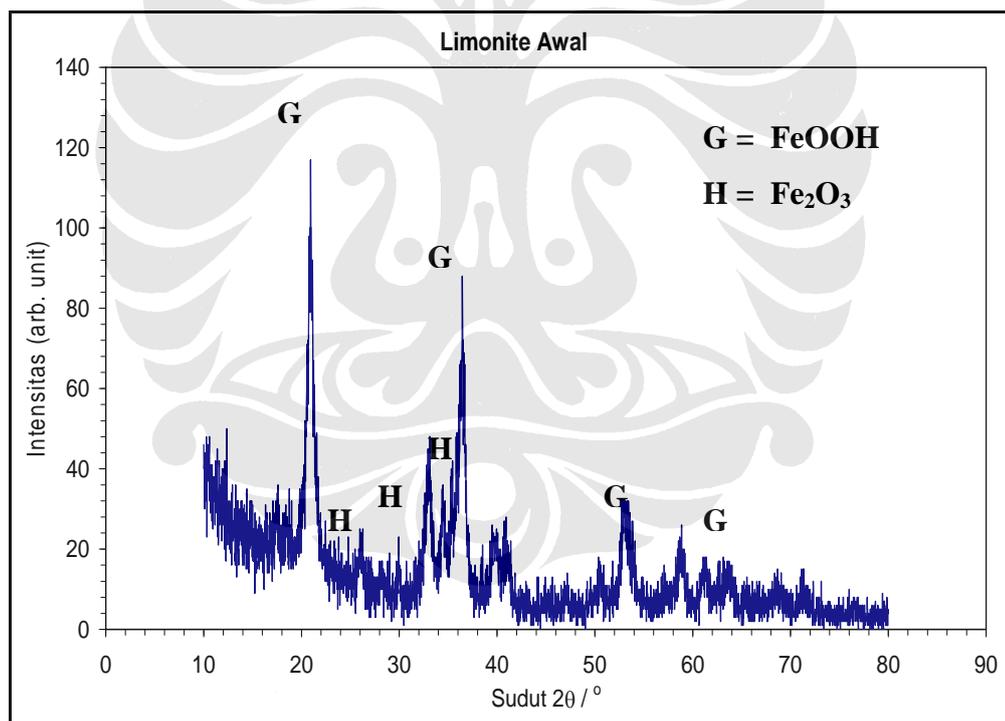
Dengan kadar Ni sebesar 1.49 % maka bijih *limonite* ini tergolong dalam bijih nikel kadar rendah (*low-grade*), karena kandungan nikelnya kurang dari 2%. Menurut Habashi, *limonite* adalah bijih nikel kadar rendah dan kaya akan kandungan besi, sehingga bijih *limonite* disebut juga dengan istilah *nickelferous*

limonite [3]. Komposisi kimia dari bijih *limonite* menurut buku *Handbook of Extractive Metallurgy* dapat dilihat pada Tabel 5.1.

Tabel 4.2. Komposisi Kimia *Limonite* Menurut Literatur [3].

Ni (%)	Fe (%)	Co (%)	Cr ₂ O ₃ (%)
0.8-1.5	40-50	0.1-0.2	2-5

Berdasarkan hasil analisis minerologi menggunakan XRD seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4.1. terlihat bahwa mineral utama penyusun *limonite* adalah *goethite* (FeOOH) dan terdapat sejumlah kecil *hematite* (Fe₂O₃). Dalam bijih *limonite*, nikel terkandung di dalam struktur *goethite* [14, 15] yang membentuk *solid solution* dengan besi oksida sehingga rumus molekul *limonite* dapat ditulis dengan formula (Fe,Ni)O(OH).nH₂O [3].

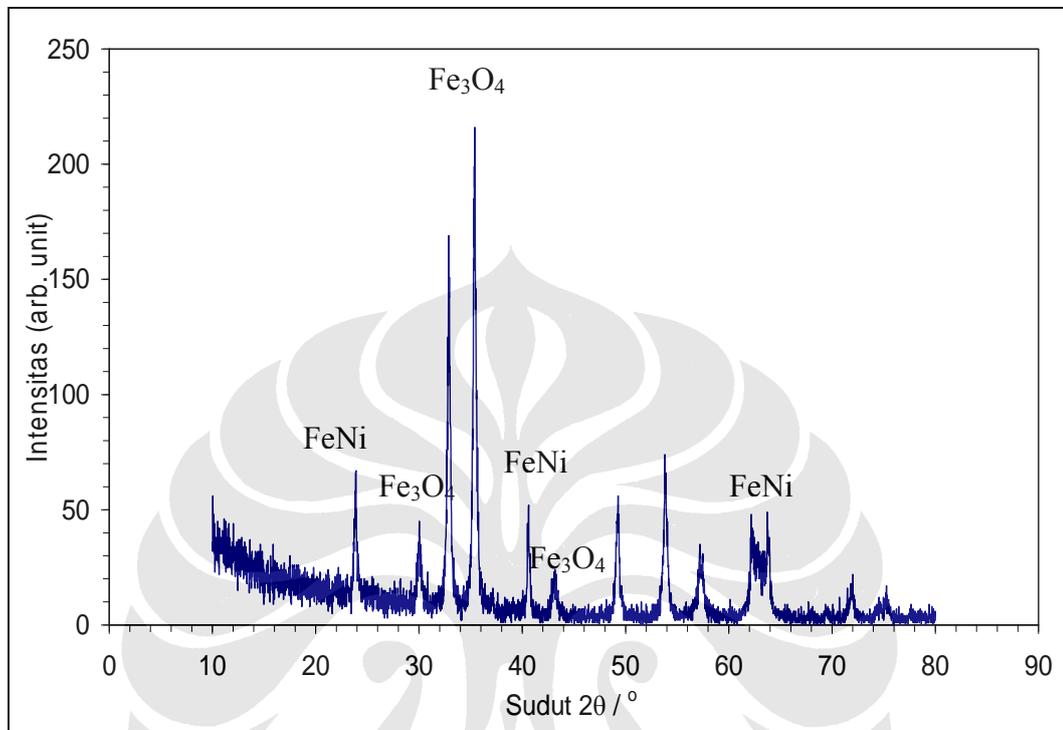


Gambar 4.1. Hasil analisis *X-Ray Diffraction* bijih *limonite*

4.2 PENGARUH REDUKSI *ROASTING* TERHADAP FASA BIJIH LIMONITE

Bijih *limonite* yang telah direduksi dengan menggunakan 20% wt reduktor briket pada temperatur 750°C selama 90 menit kemudian dianalisis jenis

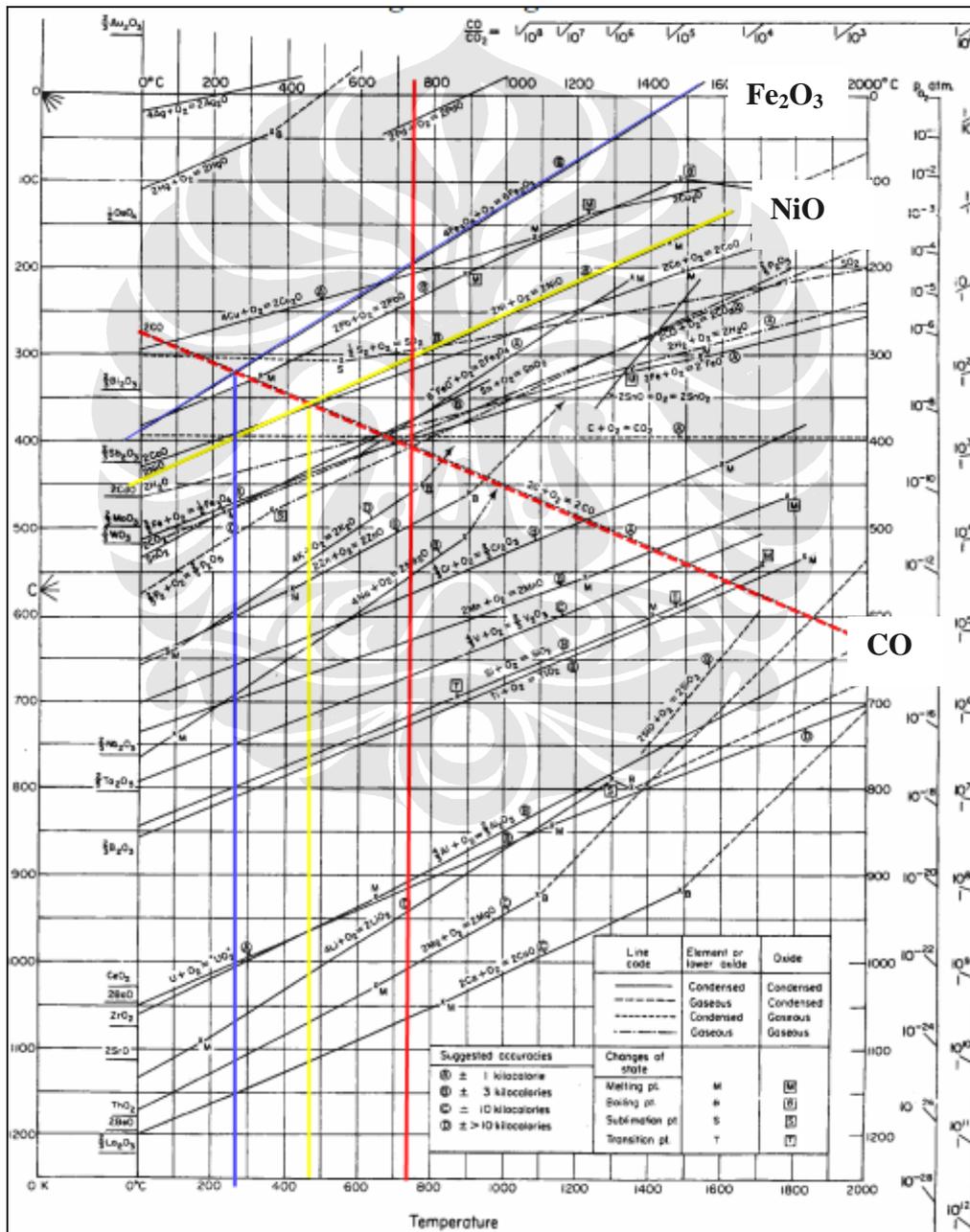
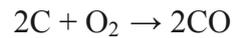
mineralnya dengan menggunakan XRD untuk mengetahui transformasi fasa / mineral yang terjadi akibat proses reduksi. Beberapa fasa baru yang terbentuk dalam bijih limonite yang direduksi dapat dilihat pada Gambar 4.2 dibawah ini.



Gambar 4.2 Hasil analisis X-Ray Difrraction bijih limonite yang direduksi

Bedasarkan analisis XRD pada bijih *limonite* yang direduksi terlihat bahwa fasa *goethite* yang sebelumnya merupakan fasa yang dominan dalam *limonite* sudah tidak terlihat lagi dalam susunan *peak* hasil XRD. Dalam kondisi ini *goethite* telah terdekomposisi dengan sempurna dan terbentuk fasa baru Fe₃O₄ (*magnetite*). Selain itu terbentuk fasa Ni metalik dalam bentuk *solid solution* dengan Fe membentuk FeNi (*taenite*). Menurut F. O' Connor,*et.al*, dekomposisi *goethite* terjadi akibat *dehydroxylation* yaitu transformasi struktur yang terjadi karena rusaknya struktur OH dan hilangnya ikatan air kristal, kondisi ini biasa terjadi secara alami dalam proses reduksi sebagai hasil dari proses pemanasan, setelah terjadi proses *dehydroxylation* kemudian diikuti dengan rekristalisasi struktur kristal [16]. Pada bijih limonite *dehydroxylation* diikuti pembentukan *hematite* (Fe₂O₃) yang terjadi pada temperatur 300°C [16], sedangkan menurut Chander S *goethite* terdekomposisi pada temperatur 312°C [17], dan menurut

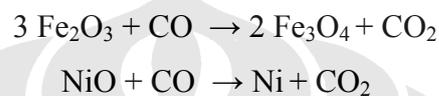
Swamy *et al* dekomposisi terjadi pada temperatur 337°C [20], temperatur dari dekomposisi geothite dipengaruhi oleh kristalinitas struktur *geothite*, semakin kristalin struktur geothite, maka temperatur dekomposisi *geothite* akan semakin tinggi [16]. Pembentukan fasa Fe₃O₄ pada bijih *limonite* terjadi akibat reaksi reduksi Fe₂O₃ oleh gas CO. Gas CO terbentuk akibat reaksi antara karbon yang berasal dari briket dengan oksigen, reaksinya dapat dilihat pada persamaan dibawah ini:



Gambar 4.3. Diagram Ellingham

Diagram Ellingham pada Gambar 4.3 dapat menjelaskan secara termodinamika terjadinya reaksi reduksi pada bijih *limonite*. Perpotongan antara garis pembentukan oksida logam dengan garis pembentukan CO menjadi dasar untuk mengetahui temperatur yang dibutuhkan untuk mereduksi oksida logam menjadi logam. Pada garis NiO memotong garis C pada temperatur 500°C, sehingga NiO akan mulai tereduksi menjadi Ni pada temperatur 500°C. Sedangkan Fe₂O₃ akan mulai tereduksi menjadi Fe₃O₄ pada temperatur 275°C.

Reaksi reduksi Fe₂O₃ dan Nikel oksida (NiO) dapat dilihat pada persamaan dibawah ini



Namun demikian logam nikel yang terbentuk dari reaksi reduksi nikel oksida tidak berada dalam bentuk logam bebas namun berada dalam bentuk *solid solution* dengan logam Fe membentuk FeNi [18], hal ini juga terjadi pada reaksi reduksi yang dilakukan pada percobaan ini, yaitu terlihat terdapatnya fasa FeNi pada pola-pola *peak* yang terbentuk dari analisis XRD dan tidak terlihatnya logam Ni pada *peak* tersebut. Terbentuknya senyawa FeNi disebabkan karena nikel memiliki karakteristik yang hampir sama dengan Fe seperti ukuran jari-jari atom yang hampir sama dan muatan yang sama, sehingga logam nikel mampu untuk berdifusi kedalam matrik Fe membentuk *substitution solid solution*.

Transformasi fasa yang terjadi pada penelitian ini sesuai dengan yang diharapkan secara termodinamika yaitu terbentuknya *magnetite* dan nikel metalik. Nikel yang berada dalam bentuk metalik lebih mudah untuk direcovery oleh proses selanjutnya yaitu *leaching* amonium bikarbonat, sedangkan terbentuknya logam Fe dihindari karena dapat menyebabkan Ni yang berdifusi kedalam Fe membentuk FeNi semakin banyak, sehingga recovery nikel sulit didapat.

Hasil dari percobaan ini juga sesuai dengan penelitian Hallet, yaitu dalam proses reduksi, air hidrat (-OH) pada mineral *gothite* pertama menghilang kemudian dehydrated mineral tersebut berubah menjadi *magnetite* (Fe₃O₄ atau FeO. Fe₂O₃), disebutkan juga bahwa tidak ada mineral nikel dalam keadaan bebas dalam bijih *limonite*, nikel yang ditemukan dalam bijih bergabung dengan matrik *hematite* membentuk *trevorsite* (NiO. Fe₂O₃). Campuran antara *magnetite* dan

trevorite saat reduksi menghasilkan solid solution tipe *spinel* ((Fe,Ni)O. Fe₂O₃). Reduksi selanjutnya terhadap fasa ini dapat membentuk fasa yang meliputi *wustite solid solution* ((Fe,Ni)_{1-y}O), *ferro-nickel alloy* (Ni-Fe) dan *spinel* ((Fe,Ni)O. Fe₂O₃) [21].

Menurut F.O'Connor, *et al*, untuk meningkatkan pembentukan nikel metalik dapat dilakukan proses pre-kalsinasi pada bijih *limonite* sebelum direduksi. Hal ini disebabkan proses pre-kalsinasi pada bijih akan membuka struktur dari *gangue* mineral, *goethite*, sehingga dapat meningkatkan interaksi antara gas reduktor dengan nikel spesies selama proses reduksi [16].

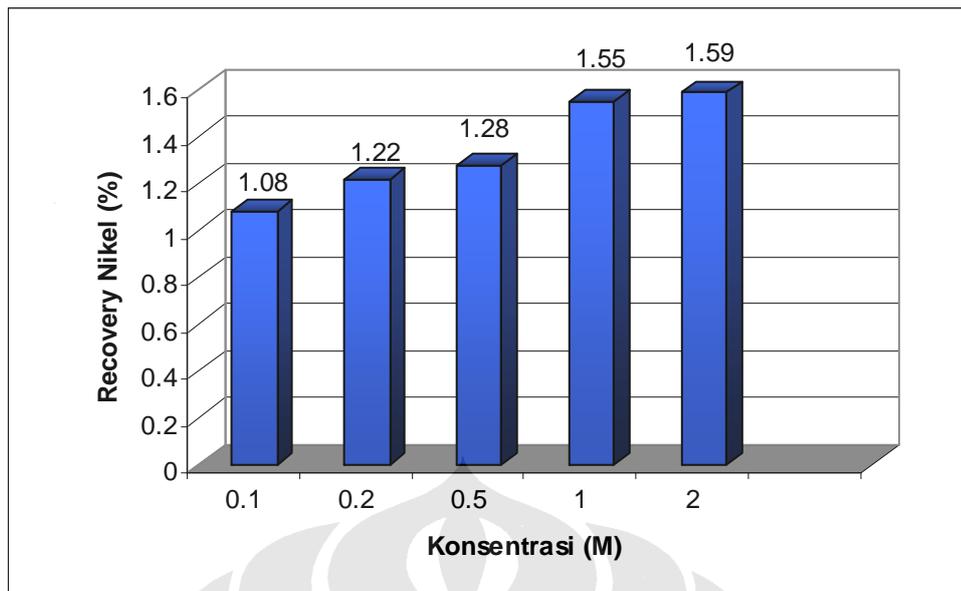
4.3 RECOVERY NIKEL BIJAH LIMONITE TEREDUKSI OLEH LEACHING AMONIUM BIKARBONAT

Tabel 4.3. Ekstraksi Nikel dari Bijih *Limonite* Tereduksi oleh *Leaching* Amonium Bikarbonat

Konsentrasi NH ₄ HCO ₃ (M)	Pulp Density (mg/l)	Konsentrasi Ni dalam Filtrat (mg/l)	Recovery Nikel (%)
2	200	0.47	1.59
1	200	0.46	1.55
0.5	200	0.38	1.28
0.2	200	0.36	1.22
0.1	200	0.32	1.08

Tabel 4.4. Ekstraksi Nikel dari Bijih *Limonite* oleh *Leaching* Amonium Bikarbonat

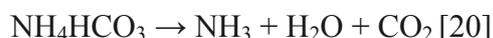
Konsentrasi NH ₄ HCO ₃ (M)	Pulp Density (g/l)	Konsentrasi Ni dalam Filtrat (mg/l)	Recovery Nikel (%)
1	2	0.14	0.47
0.5	2	0.14	0.47
0.2	2	0.12	0.41



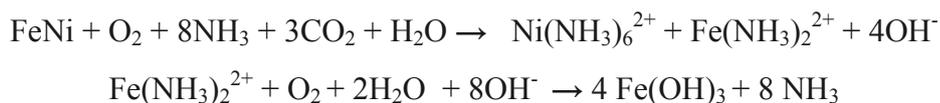
Gambar 4.4 Ekstraksi nikel dari bijih limonite tereduksi oleh leaching amonium bikarbonat.

Hasil dari leaching larutan amonium bikarbonat pada bijih *limonite* yang direduksi ditunjukkan Tabel 4.3. dan Gambar 4.4. Dari data tersebut terlihat bahwa pada penggunaan amonium bikarbonat sebagai media pelarut jumlah nikel yang larut pada konsentrasi 1 M adalah sebesar 0.46 mg/l, sehingga banyaknya logam nikel yang mampu diekstraksi oleh amonium bikarbonat hanya sebesar 1.55 % massa dari total nikel yang terdapat dalam bijih.

Secara teoritis logam nikel dapat larut dalam larutan amonium dengan membentuk ion kompleks seperti $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ atau $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4^{2+}$ [3]. Larutan amonium bikarbonat (NH_4HCO_3) mampu bereaksi membentuk amonia dan gas karbondioksida menurut reaksi:



Pada proses leaching menggunakan amonium bikarbonat ini maka besi nikel metalik (FeNi) yang terbentuk dari proses reduksi akan membentuk ion nikel amina kompleks yang dapat larut, sedangkan besi awalnya akan larut dalam bentuk *ferrous amine complexes*, yang kemudian akan teroksidasi dengan cepat menjadi *ferric* (Fe^{3+}) lalu terhidrolisis dan mengendap sebagai *ferric hydroxide* (besi hidroksida) [13]. Reaksi leaching oleh amonium bikarbonat pada bijih *limonite* ditunjukkan oleh persamaan dibawah ini [13]:



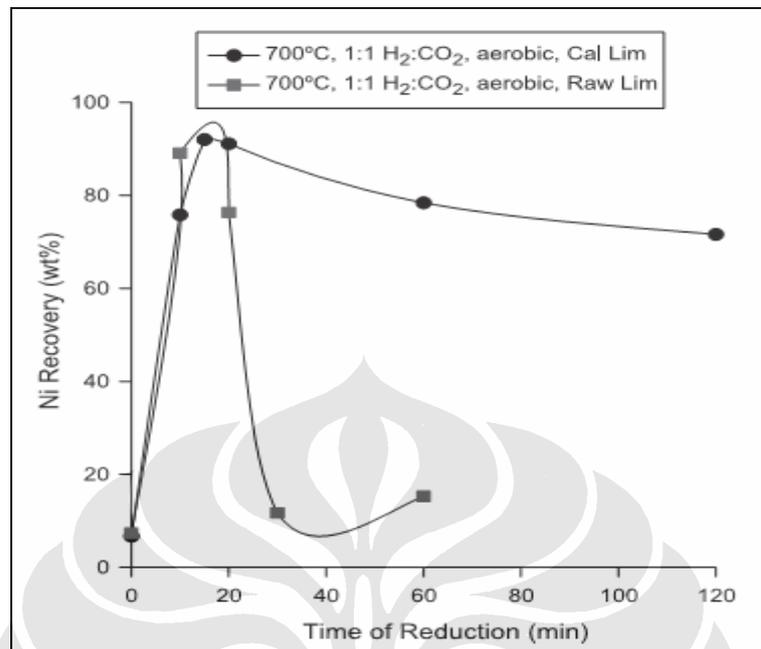
Pada penelitian ini ekstraksi logam nikel yang didapat dari hasil leaching larutan NH_4HCO_3 1 M sangat rendah yaitu hanya 1.55 %, dan berarti sisanya sebesar 98.45 % dari jumlah total nikel yang terdapat dalam bijih masih tertinggal didalam bijih. Pada penelitian yang dilakukan oleh Chander S dan V.N Sharma yang hasilnya dapat dilihat pada Tabel 4.5 disebutkan bahwa pada bijih limonite yang direduksi pada temperatur 700°C dan didinginkan di udara terbuka maka besarnya recovery nikel oleh leaching larutan amonium karbonat adalah sebesar 3.8 %, sedangkan pada bijih yang didinginkan secara perlahan dan dalam atmosfer N_2 maka ekstraksi nikel yang dihasilkan adalah 72.0% . Sehingga dapat dikatakan bahwa proses leaching *limonite* oleh larutan amonium sangat dipengaruhi oleh proses *pretreatment* sebelumnya yaitu proses reduksi roasting dan kondisi pendinginan sampel hasil reduksi yang meliputi waktu dan atmosfer pendinginan. Kondisi pendinginan berpengaruh terhadap recovery nikel karena selama proses pendinginan terjadi reoksidasi dari nikel metalik kembali menjadi nikel oksida, sehingga nikel menjadi lebih sulit untuk diekstraksi, ini dibuktikan dengan hasil percobaan oleh S Chander yang dapat dilihat pada Tabel 4.5. [17].

Tabel 4.5 Pengaruh kondisi pendinginan terhadap recovery nikel menurut Chander S [17]

Kondisi pendinginan	Temperatur Roasting., $^\circ\text{C}$	Atmosfir pendinginan (time dalam menit)	Nikel ekstraksi , %
Air-Cooled	700	Air (60)	3.8
Inadequately-cooled	700	N_2 (60)	3.8
Adequately-cooled	700	N_2 (75)	72.0

Rendahnya recovery nikel yang didapat pada penelitian ini juga mungkin disebabkan oleh proses reduksi roasting yang terlalu lama. Proses reduksi yang terlalu lama menyebabkan nikel yang berdifusi kedalam besi membentuk solid solution semakin banyak sehingga nikel yang berada dalam bentuk *alloys* menjadi lebih sulit untuk direcovery. Pernyataan ini didukung oleh hasil

penelitian yang dilakukan oleh F.O'Connor,*et al*, yang dapat dilihat pada Gambar 4.5. dibawah ini



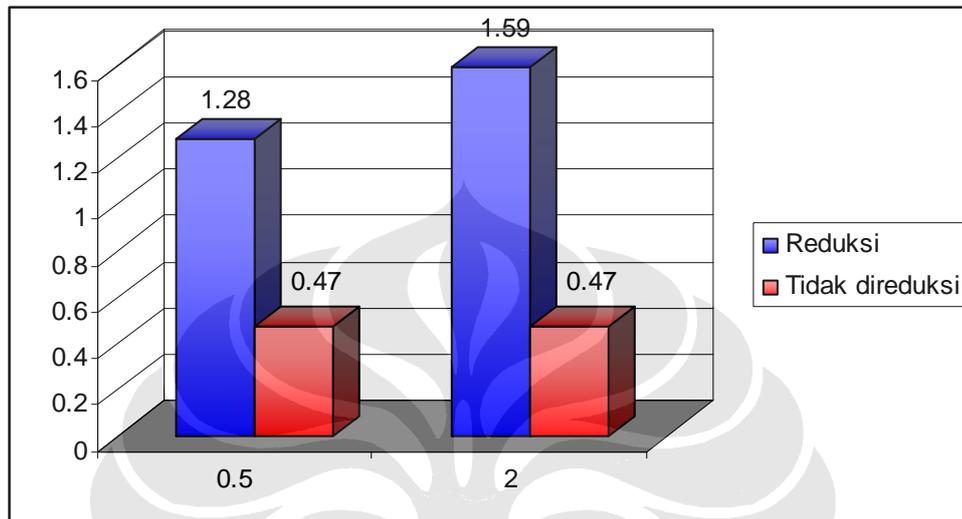
Gambar 4.5. Pengaruh waktu reduksi terhadap nikel recovery menurut penelitian F.O'Connor. [16]

Menurut F.O'Connor dijelaskan bahwa recovery nikel oleh *leaching* amonium karbonat mencapai nilai optimal ketika proses reduksi dilakukan selama 20 menit dan ketika waktu reduksi lebih dari 20 menit maka recovery nikel akan turun dengan drastis. Hal ini disebabkan karena jumlah nikel yang berdifusi kedalam matrik Fe semakin banyak sehingga FeNi yang terbentuk juga semakin tinggi. Nikel yang berada dalam bentuk *solid solution* lebih sulit untuk diekstraksi sehingga dengan semakin banyaknya nikel dalam bentuk alloys maka recovery nikel akan semakin sedikit. [16]. Sehingga untuk mendapatkan recovery nikel yang optimal oleh *leaching* ammonium bikarbonat dipengaruhi oleh proses pretreatment sebelumnya yaitu proses reduksi, yang meliputi temperatur dan waktu reduksi yang tepat, dan kondisi pendinginan bijih hasil reduksi yang meliputi atmosfer pendinginan dan waktu pendinginan.

Jadi kemampuan mengekstraksi logam nikel pada bijih *limonite* melalui proses reduksi *roasting* dan *leaching* amonium bikarbonat ini sangat rendah dan tidak efektif yaitu hanya mampu merecovery nikel sebesar 1.55 %. Rendahnya

recovery nikel yang didapat pada penelitian ini disebabkan oleh waktu reduksi yang terlalu lama, dan kondisi pendinginan sampel yang dilakukan pada udara terbuka.

4.2.3 Pengaruh Reduksi *Roasting* terhadap Recovery Nikel Bijih Limonite



Gambar 4.6. Pengaruh reduksi *roasting* terhadap recovery nikel

Gambar 4.6 diatas adalah hasil dari pengujian leaching oleh larutan amonium bikarbonat dengan variasi konsentrasi pada bijih *limonite* yang direduksi (ditunjukkan oleh warna biru) dan bijih *limonite* yang tidak direduksi (ditunjukkan oleh warna merah). Dari Gambar 4.6 dapat dilihat pengaruh dari reduksi *roasting* terhadap ekstraksi nikel hasil dari leaching, tampak bahwa recovery nikel pada bijih limonite yang direduksi jauh lebih tinggi daripada recovery nikel pada bijih limonite yang tidak direduksi, hal ini terjadi pada setiap konsentrasi pelarut amonium bikarbonat. Pada konsentrasi *lixiviant* 0.5 M recovery nikel pada bijih yang direduksi adalah 1.28 % sedangkan recovery pada bijih yang tidak direduksi adalah 0.47 % sehingga perbedaan antara recovery nikel dari bijih yang direduksi mencapai 2.7 kalinya recovery nikel pada bijih yang tidak direduksi, dan dengan semakin meningkatnya konsentrasi *lixiviant* yaitu pada konsentrasi 2 M perbedaan recovery nikel antara bijih yang direduksi dan tidak direduksi semakin besar yaitu mencapai 3.3 kalinya, dengan recovery sebesar 1.59 % untuk bijih yang direduksi dan 0.47 % untuk bijih yang tidak

direduksi. Hasil pada percobaan ini juga hampir sama dengan hasil percobaan yang dilakukan oleh Hadi Purwanto yaitu dijelaskan bahwa laju ekstraksi pada bijih yang direduksi lebih cepat daripada laju ekstraksi pada bijih yang tidak direduksi [1].

Recovery nikel pada bijih yang direduksi lebih tinggi daripada bijih yang tidak direduksi disebabkan karena pada bijih yang direduksi nikel berada dalam fasa metalik, nikel dalam fasa metalik lebih mudah untuk larut dalam larutan amonium. Sedangkan pada bijih yang tidak direduksi logam nikel masih berada dalam fasa oksida dan terperangkap dalam struktur *geothite*, sehingga nikel susah untuk larut dalam amonium bikarbonat. Kontrol yang tepat pada reaksi reduksi untuk mendapatkan nikel metalik menjadi kunci dalam mendapatkan recovery nikel yang optimal [3].

Menurut F.O'Connor, *et al*, proses *precalcination* sebelum proses reduksi dapat meningkatkan recovery nikel. Pembentukan nikel metalik terbesar dicapai pada proses reduksi yang didahului oleh *precalcination* sehingga dapat menghasilkan recovery nikel yang tinggi, sedangkan pada bijih limonite yang hanya direduksi tanpa kalsinasi menghasilkan recovery nikel yang lebih rendah. Reduksi dari mineral logam juga menyebabkan terjadinya difusi nikel kedalam matrik Fe yang membentuk *ferro-nicel alloy* (Ni_3Fe), pembentukan solid solution ini menunjukkan kemampuan leaching nikel yang rendah dalam larutan ammonia. Proses *precalcination* menghasilkan pembentukan Ni_3Fe yang rendah sehingga menghasilkan recovery nikel yang tinggi [16].

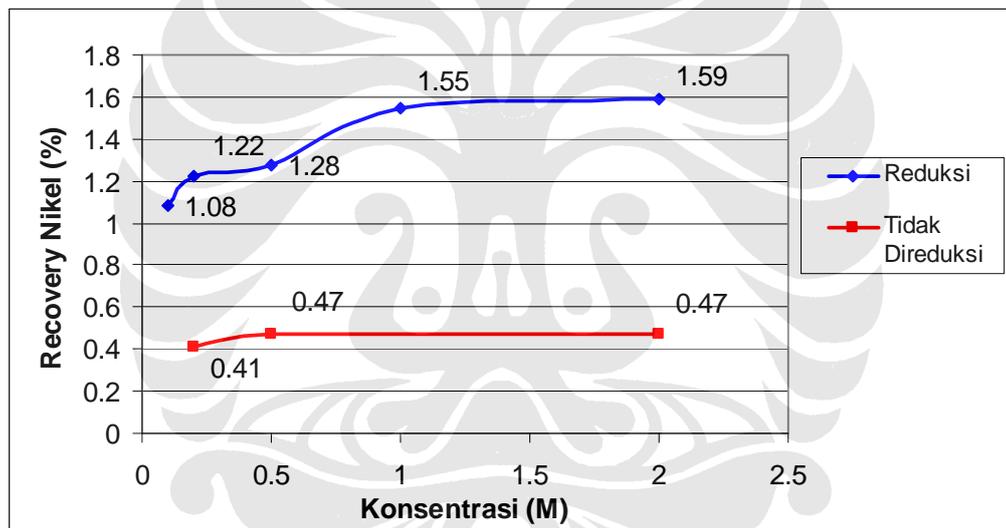
S Chander telah meneliti bahwa proses ekstraksi nikel pada bijih *limonite* oleh amonium karbonat sangat sensitif terhadap kondisi reduksi terutama proses pendinginan. Dalam penelitiannya disebutkan bahwa ekstraksi nikel yang optimal terjadi pada temperatur reduksi 700°C dengan kondisi pendinginan dilakukan di dalam furnace (*adequately cooled*) selama 70 menit dengan atmosfer N_2 , ekstraksi nikel yang dihasilkan pada kondisi ini sebesar 72.0 %. Jika temperatur reduksi terlalu tinggi maka laju ekstraksi nikel pada bijih ini akan rendah, hal ini mungkin disebabkan karena terjebakannya nikel di dalam matrik Fe dan juga karena sintering.

Untuk mendapatkan ekstraksi nikel yang optimal, lamanya waktu reduksi juga berpengaruh. Waktu reduksi yang terlalu lama atau over reduksi menyebabkan

menurunnya jumlah recovery nikel, hal ini mungkin disebabkan oleh inklusi Ni dalam besi oksida [16, 22]. Caterford mengusulkan bahwa matrik besi yang mengandung nikel semuanya harus dilarutkan agar dapat melepaskan nikel secara menyeluruh [23].

Jadi proses reduksi *roasting* merupakan proses *pretreatment* yang sangat penting dalam *leaching* amonium bikarbonat pada bijih *limonite*. Untuk mendapatkan recovery nikel yang optimal maka proses reduksi *roasting* juga harus optimal dan terkontrol. Proses reduksi yang terkontrol meliputi penggunaan temperatur dan waktu reduksi yang tepat dan pengaturan kondisi pendinginan yang tepat.

5.3.4 Pengaruh Konsentrasi *Lixiviant* Terhadap Recovery Nikel



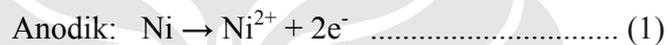
Gambar 4.7. Pengaruh konsentrasi *lixiviant* terhadap recovery nikel.

Pada gambar diatas 4.7 menunjukkan pengaruh konsentrasi pelarut terhadap recovery yang dihasilkan terhadap bijih yang direduksi dan bijih yang tidak direduksi. Pada bijih yang direduksi terlihat bahwa dengan semakin meningkatnya konsentrasi pelarut amonium bikarbonat maka recovery nikel yang didapat akan semakin tinggi. Pada konsentrasi pelarut 0.1 M terlihat bahwa recovery nikel hanya sebesar 1.08 %, ketika konsentrasi dinaikan menjadi 0.5 M terlihat recovery nikel menjadi 1.28 % atau terjadi peningkatan sebesar 18.5 %. Recovery nikel mencapai nilai optimal pada konsentrasi pelarut 1 M dengan persen recovery

sebesar 1.55 % atau terjadi peningkatan recovery nikel sebesar 43.5% dan ketika konsentrasi pelarut dinaikan lagi hingga mencapai 2 M, tampak bahwa besarnya recovery nikel yang didapat tidak terlalu jauh dengan recovery nikel pada konsentrasi 1M yaitu sebesar 1.59 %.

Sedangkan pada bijih *limonite* yang tidak direduksi besarnya recovery nikel cenderung sama untuk setiap konsentrasi *lixiviant* yaitu antara 1.41 % - 1.47 %.

Proses leaching dari logam nikel dalam larutan alkalin dapat dianggap sebagai reaksi elektrokimia. Proses ini dapat disederhanakan melalui reaksi setengah sel. Dalam proses ini, anodik metal melepaskan elektron, elektron tersebut digunakan untuk reaksi reduksi katodik. Sehingga proses pelarutan logam nikel selama leaching dapat diasumsikan menurut reaksi berikut ini:

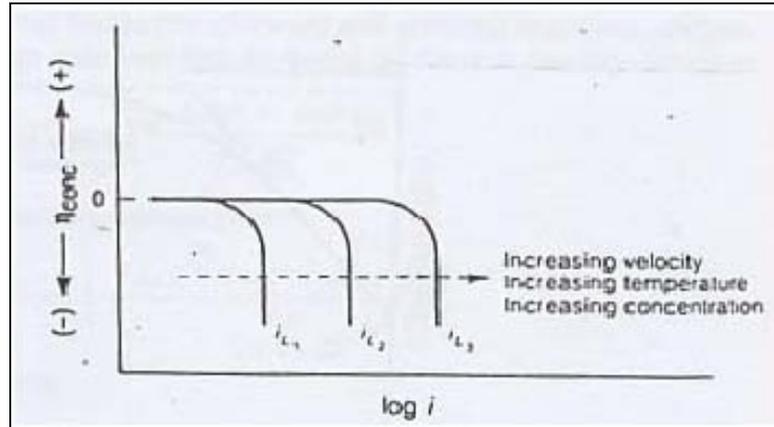


Exchange current density dari reaksi (2) mungkin akan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi larutan basa amonium bikarbonat. Sehingga dengan semakin meningkatnya konsentrasi amonium bikarbonat maka laju reaksi pelarutan akan meningkat sehingga menyebabkan logam nikel yang larut menjadi semakin bertambah. Hal ini juga dapat ditunjukkan oleh persamaan dibawah ini

$$i_L = \frac{D_Z n F C_B}{\delta} \dots\dots\dots (3)$$

- Dimana:
- i_L = Rapat arus limit
 - n = jumlah elektron
 - F = Bilangan faraday (96.486 Coulomb)
 - D_Z = koefisien difusi (cm^2)
 - C_B = konsentrasi ion logam dalam larutan ruah (gr.ion/l)

Berdasarkan persamaan 3 dan Gambar 4.8 terlihat bahwa *current density* akan meningkat dengan semakin meningkatnya konsentrasi larutan. Dengan semakin meningkatnya *current density* maka laju reaksi akan semakin cepat sehingga jumlah nikel yang larut juga akan semakin besar.



Gambar 4.8. Pengaruh kondisi larutan terhadap *current density*. [24]

Pada bijih yang tidak direduksi besarnya recovery nikel cenderung konstan karena nikel masih berada dalam fasa oksida dan didalam struktur goethite yang susah untuk larut dalam larutan amonium, sehingga walaupun dilakukan peningkatan konsentrasi pelarut, hal tersebut tidak dapat membantu dalam menaikkan recovery nikel pada bijih yang tidak direduksi.