

BAB II

LANDASAN TEORI

2.1 MINERAL

2.1.1 Pendahuluan

Mineral dan bijih logam banyak ditemukan di dalam kulit bumi. Kulit bumi merupakan lapisan terluar dari bumi yang memiliki ketebalan hingga mencapai 1200 km [2], lapisan ini sering juga disebut dengan lithosfir (*lithosphere*). Definisi dari mineral itu sendiri adalah zat anorganik yang terbentuk secara alami yang memiliki komposisi kimia dan struktur kristal tertentu, contoh dari mineral adalah *galena* (PbS), *chalcopyrite* (CuFeS₂), dan lain sebagainya. Mineral terdapat pada batu-batuan (*rocks*) di kulit bumi yang dapat tersusun sebagai monomineral atau gabungan dari beberapa jenis mineral lain. Sedangkan definisi dari bijih adalah deposit mineral yang mengandung satu atau lebih jenis logam yang dapat diekstrak atau diolah menjadi logam secara ekonomis.

Mineral dapat dikategorikan kedalam beberapa kelas yang disusun berdasarkan komposisi kimia (anion) dari mineral yaitu kelas silikat, karbonat, sulfat, halida, oksida, fosfat, *native element*, sulfida, *borates*, *nitrate*, *molybdates* [2]. Kebanyakan dari bijih yang diolah berasal dari kelas oksida dan sulfida.

2.1.1 Bijih Nikel

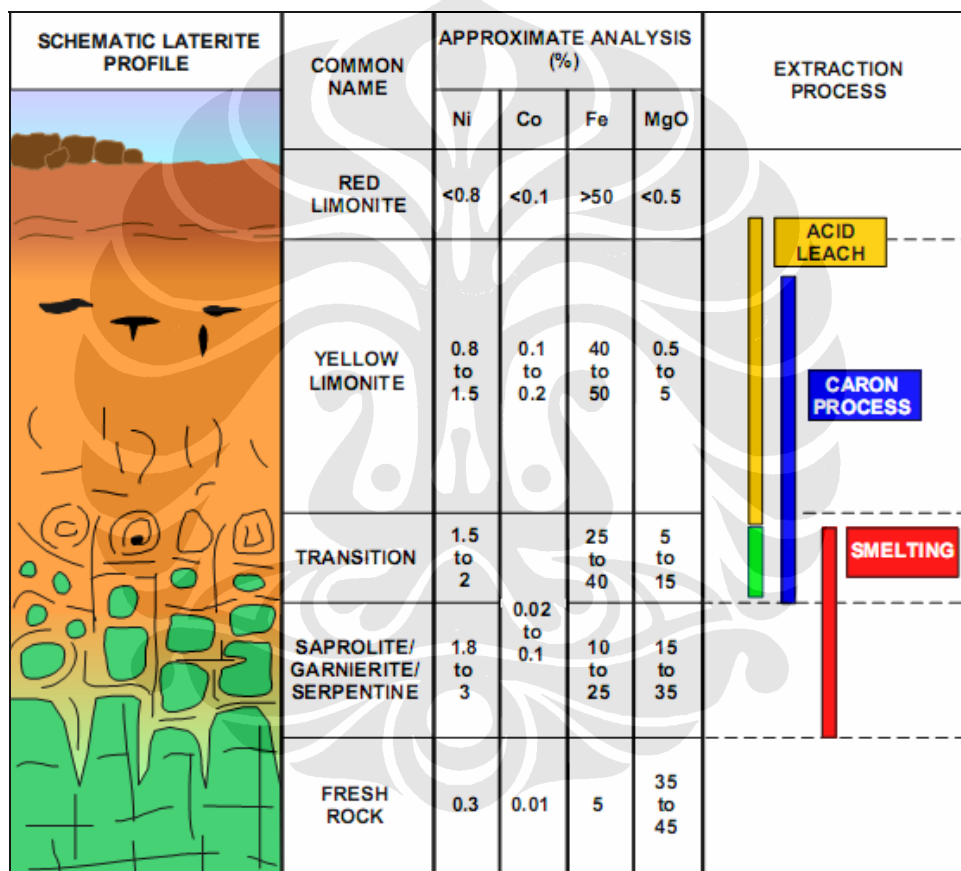
Kandungan nikel yang terdapat pada kulit bumi diperkirakan sekitar 0.008 % dan menempati urutan ke 24 dalam urutan kelimpahan logam di kulit bumi [3]. Diperkirakan jumlah cadangan nikel di dunia berdasarkan data mineral *commodity summary* tahun 2004 sebesar 140000000 ton dan Indonesia memiliki cadangan nikel sekitar 13000000 ton [6]. Jenis bijih nikel terpenting dan bernilai

ekonomis yang sudah diproduksi secara komersial adalah bijih nikel sulfida dan bijih nikel oksida. Contoh bijih nikel sulfida yang biasa diolah adalah *pentlandite* $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, dan *pyrhotite* (Fe_7S_8) . Biasanya pengolahan bijih nikel sulfida dilakukan dengan menggunakan proses *pyrometallurgy* yang menghasilkan nikel dalam bentuk nikel *matte*. Sedangkan contoh bijih nikel oksida yaitu *laterite*.

Deposit dari nikel *laterite* pada dasarnya merupakan campuran heterogen antara *hydrated iron oxides* dan *hydrous magnesium silicate*, yang mengandung sejumlah nikel dan kobalt dalam konsentrasi yang rendah. Deposit ini terbentuk sebagai akibat dari pembasahan (*weathering*) batuan basa seperti *peridotite* dan *serpentine*. Unsur pokok penyusun batu *peridotite* adalah *olivine* $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$ yang mengandung nikel hingga 0.3 %. Batuan *peridotite* berubah menjadi *serpentine* yang merupakan *hydrated* magnesium silikat akibat tereksposnya *peridotite* oleh cuaca. *Olivine* dan *serpentine* terdekomposisi oleh air tanah yang mengandung karbondioksida membentuk magnesium, besi, nikel dan koloid silika yang dapat larut. Kemudian besi dengan cepat teroksidasi akibat kontak dengan udara dan mengendap oleh proses hidrolisis dalam bentuk *goethite* dan *hematite*. Nikel, magnesium dan silika koloid yang terurai kemudian turun kebawah didalam deposit *laterite* dan tetap berada dalam larutan selama larutan tersebut masih bersifat asam. Ketika larutan tersebut dinetralkan oleh reaksi dengan batu dan tanah, nikel silika dan beberapa magnesium mengendap sebagai *hydrates silicates*. Pada mineral *feric oxide* pemisahan sempurna antara besi dan nikel kedalam area yang berbeda tidak pernah tercapai, beberapa atau bahkan sebagian besar nikel mungkin tetap berada dalam lapisan atas tanah, sehingga pada bagian ini mengandung nikel yang kaya akan besi namun mengandung magnesium dan silika dengan kadar yang rendah. Sedangkan pada mineral silikat pemisahan antara nikel dan besi lebih sempurna, dan nikel muncul dalam bentuk mineral silikat yang kaya akan kandungan magnesium. Kedua jenis material ini dapat ditemukan dalam deposit *laterite* [3].

Bijih nikel *laterite* terbagi dalam 3 jenis mineral, skema dari profil laterite dapat dilihat pada Gambar 2.1. Mineral pertama dalam deposit bijih *laterite* adalah *nikelferous-limonite* $(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ yang mengandung 0.8- 1.5 % nikel yang terasosiasi dengan mineral *goethite* (besi oksid-hidroksil FeOOH).

Limonite terletak pada daerah dekat dengan permukaan. Kedua adalah *garnierite* ($(\text{Ni},\text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) dapat ditemukan pada bagian paling bawah atau tepat diatas lapisan batuan dasar (*bed rock*), *garnierite* memiliki rumus kimia $(\text{Ni},\text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Sedangkan yang ketiga adalah daerah antara limonite dan *garnierite* disebut daerah transisi atau *saprolite*, mineral ini terdiri dari beberapa magnesium silikat. Pada profil lapisan deposit tersebut dengan semakin meningkatnya kedalaman maka kandungan besi dan kobalt akan semakin berkurang sedangkan kandungan magnesia, silika dan nikel akan semakin meningkat.



Gambar 2.1. Profil deposit *laterite* dan kandungan logamnya [7].

2.2 PROSES PERLAKUAN AWAL

Bijih tidak selalu berada dalam kondisi fisik dan kimia yang optimal untuk dapat langsung dikonversi menjadi logam. Oleh karena harus dilakukan proses perlakuan awal terlebih dahulu agar bijih siap untuk menjalani proses selanjutnya. Proses perlakuan awal ini sangat berpengaruh terhadap kualitas, efisiensi dan nilai ekonomis proses ekstraksi logam. Proses perlakuan awal pada bijih yang biasa

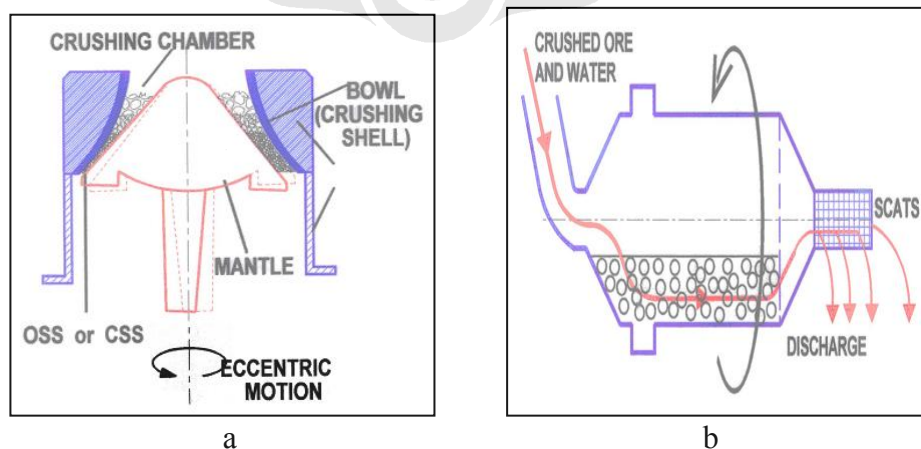
dilakukan adalah pengolahan mineral atau pengayaan bijih (*beneficiation*), pengeringan, kalsinasi, dan pemanggangan (*roasting*).

2.2.1 Pengolahan Mineral

Proses pertama yang dilakukan pada bijih logam setelah ditambang adalah pengolahan mineral, sering juga disebut dengan istilah *mineral dressing*, *beneficiation* atau pengayaan bijih. Proses ini bertujuan untuk memisahkan bijih dari zat pengotor (*gangue materials*) sehingga dihasilkan konsentrat yang memiliki kadar mineral berharga yang lebih tinggi. Proses pengolahan mineral terdiri dari tiga proses utama yaitu:

1. Kominusi (*comminution*).

Kominusi didefinisikan sebagai proses reduksi ukuran bijih mineral ke ukuran yang lebih kecil. Tujuan dari proses ini adalah untuk membebaskan ikatan mekanis antara mineral berharga dan kotorannya sehingga didapat derajat kebebasan (*degree of liberation*) yang tepat. Tujuan yang lain adalah untuk meningkatkan luas permukaan dari mineral berharga agar dapat digunakan dalam proses selanjutnya secara maksimal, contohnya proses *hydrometallurgy* (pelindian). Kominusi dibagi kedalam dua tahapan yaitu *crushing* dan *grinding*. Pada pada proses *crushing* reduksi ukuran dilakukan secara bertahap yang terdiri dari *primary*, *secondary* dan *tertiary crusing*. Pada proses *crushing* umpan berukuran 1 m direduksi hingga berukuran 0.5 cm, alat yang digunakan adalah *jaw crusher*, *gyratory crusher*, dll. Sedangkan pada proses *grinding* mampu mereduksi umpan dari ukuran 50 mm menjadi berukuran 100 μm , alat yang digunakan adalah *ball mill*.



Gambar 2.2. Skema dan prinsip kerja (a) gyratory crusher (b) ball mill

2. Klasifikasi (*classification*).

Klasifikasi didefinisikan sebagai metode pemisahan campuran partikel mineral kedalam dua atau lebih produk berdasarkan ukuran partikel. Tujuannya adalah untuk mendapatkan distribusi ukuran partikel yang sesuai. Alat yang digunakan dalam klasifikasi adalah *cyclone* dan ayakan.

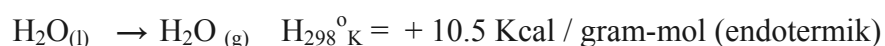
3. Konsentrasi (*concentration*).

Setelah membebaskan mineral berharga dari pengotornya langkah selanjutnya adalah memisahkan mineral berharga dari pengotornya. Konsentrasi biasanya dilakukan dengan menggunakan perbedaan sifat fisika atau kimia antar mineral berharga dengan pengotornya. Contohnya adalah pemisahan grafitasi yang memanfaatkan perbedaan berat jenis, *froth flotation* memanfaatkan perbedaan sifat permukaan material, pemisahan magnetik yang memanfaatkan perbedaan sifat magnetik pada mineral.

Pada pengolahan mineral bijih *laterite*, bijih ini tidak bisa diproses dengan metode standar pengolahan mineral yang ada. Ini disebabkan karena penyebaran secara kimia dari nikel yang berada dalam mineral oksida, pada bijih ini nikel oksida membentuk *solid solution* dengan besi oksida. Sehingga biasanya pada bijih *laterite* langsung dilakukan proses *pyrometallurgy* atau *hydrometallurgy* tanpa melalui proses *beneficiation* (pengayaan bijih). Namun demikian ada teknik yang telah dikembangkan yaitu nikel terlebih dahulu dikonversi menjadi nikel metalik melalui perlakuan pada temperatur tinggi, setelah itu nikel dapat dipisahkan dari bijihnya menggunakan teknik standar pengolahan mineral [3].

2.2.2 Pengerinan

Pengerinan bertujuan untuk menghilangkan kandungan uap air (*moisture*) yang terdapat pada bijih atau konsentrat. Pengerinan dapat dilakukan pada tekanan atmosfer dengan memanaskan bijih atau konsentrat pada temperatur diatas titik penguapan air, biasanya dilakukan pada 105°C.



Alasan dilakukan pengerinan adalah mengurangi berat bijih, mencegah terjadinya ledakan akibat pelepasan air yang mendadak pada material saat

diumpangkan kedalam *electric furnace*, material menjadi lebih reaktif dengan hilangnya air.

2.3 ASPEK TERMODINAMIKA

2.3.1 Diagram Ellingham

Diagram Ellingham adalah diagram yang menyajikan data-data termodinamika suatu logam yang mengalami proses pembentukan oksida, sulfida, ataupun klorida. Konstruksi dari diagram Ellingham berupa plot garis antara energi bebas Gibbs (ΔG) dan temperatur (T). Energi bebas Gibbs adalah suatu ukuran dari *driving force* yang dapat membuat suatu reaksi terjadi. ΔG yang bernilai negatif menunjukkan bahwa suatu reaksi dapat terjadi secara spontan tanpa energi dari luar. Sementara itu reaksi yang memiliki ΔG positif menunjukkan reaksi tersebut tidak akan terjadi secara spontan. Persamaan dari energi bebas Gibbs adalah sebagai berikut:

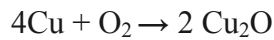
$$\Delta G = -T \Delta S + \Delta H$$

ΔH adalah entalpi, T adalah temperatur absolut dan ΔS adalah entropi. Entalpi adalah besaran dari energi aktual yang dilepaskan ketika suatu reaksi berlangsung (panas dari suatu reaksi). Jika entalpinya bernilai negatif maka reaksi tersebut memberikan energi (eksotermis), sedangkan jika bernilai positif maka reaksi tersebut membutuhkan energi (endotermis). Entropi adalah suatu ukuran dari derajat ketidakteraturan suatu reaksi. Padatan memiliki bentuk yang teratur, cairan memiliki bentuk yang kurang teratur dan gas memiliki bentuk ketidakteraturan yang sangat tinggi.

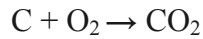
Berdasarkan persamaan energi bebas (ΔG) dapat dibuat diagram Ellingham seperti yang ditampilkan pada Gambar 2.3. Konstruksi dari diagram ini yaitu sumbu y sebagai energi bebas (ΔG), temperatur (T) sebagai sumbu x, kemiringan garis sebagai perubahan entropi (ΔS) dan ΔH adalah perpotongan garis pada sumbu y. Dalam diagram Ellingham terdapat tiga jenis gradien kemiringan garis yaitu gradien yang bernilai positif, mendekati nol dan gradien yang bernilai negatif.

Sebagian besar reaksi pembentukan oksida mempunyai gradien garis positif ini disebabkan karena logam dan oksida mempunyai fasa terkondensasi

(padatan atau cairan), sehingga ketika logam bereaksi dengan gas menghasilkan oksida maka entropinya akan turun, salah satu contohnya adalah

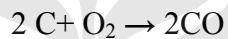


Gradien garis akan mendekati horizontal jika nilai ΔS mendekati 0, contohnya adalah pada reaksi



Pada reaksi diatas terjadi reaksi antara karbon padat dengan 1 mol gas untuk menghasilkan produk berupa 1 mol gas lagi, sehingga hanya ada sedikit terjadi perubahan entropi ($\Delta S \sim 0$), maka garisnya mendekati horizontal.

Gradien garis akan bernilai negatif jika perubahan entropinya bernilai positif. Contoh reaksi yang mempunyai gradien garis negatif adalah



Pada reaksi tersebut terjadi reaksi antara fasa padat dengan gas kemudian menghasilkan 2 mol fasa gas, sehingga terjadi peningkatan nilai entropi (ΣS produk $>$ ΣS reaktan), maka ΔS bernilai positif, karena ΔS bernilai positif maka gradien kemiringan garisnya bernilai negatif.

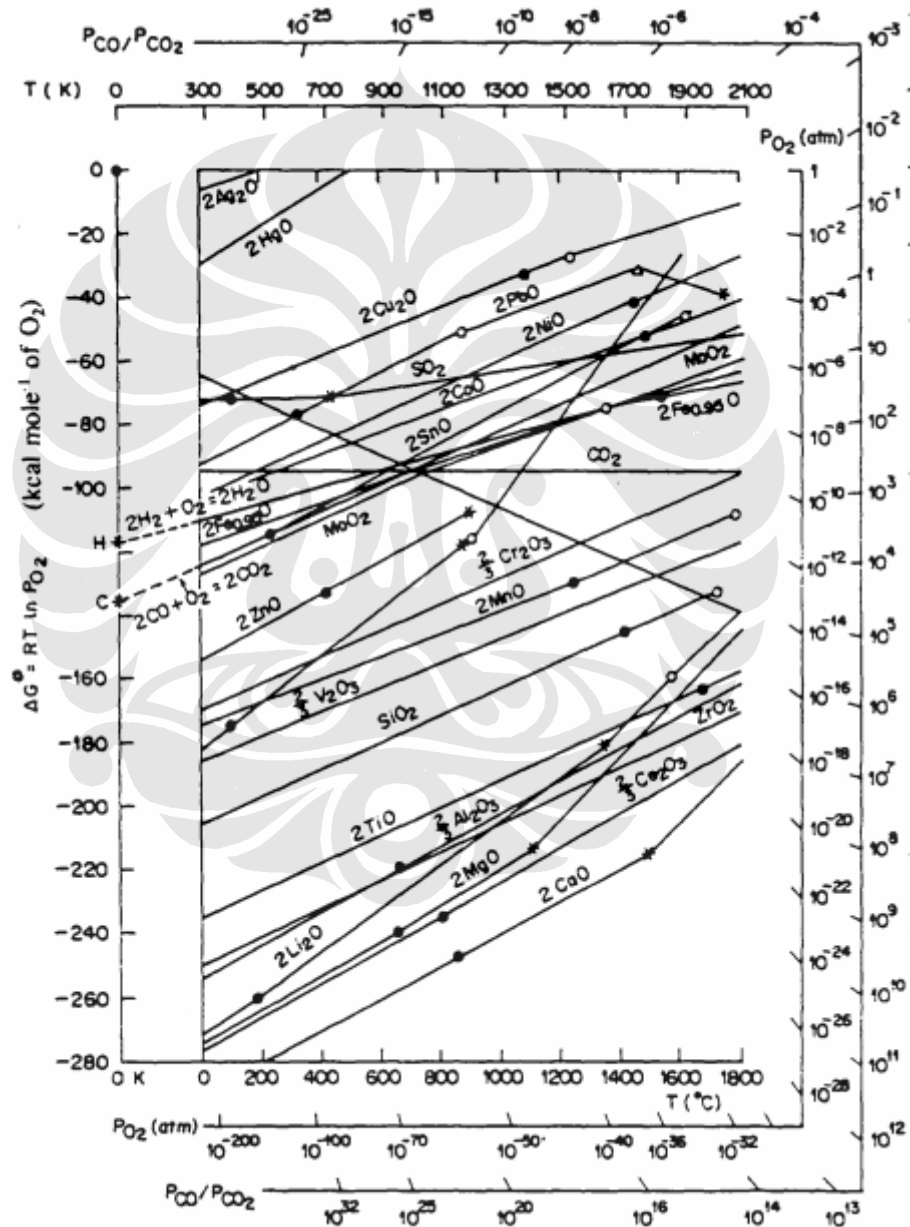
Posisi garis dari suatu reaksi pada diagram Ellingham menunjukkan kestabilan oksida sebagai fungsi dari temperatur. Reaksi yang berada pada bagian atas diagram adalah logam yang bersifat mulia (contohnya emas dan platina), dan oksida dari logam ini bersifat tidak stabil dan mudah tereduksi. Semakin kebawah posisi garis reaksi maka logam bersifat semakin reaktif dan oksida menjadi semakin susah untuk direduksi.

Suatu logam dapat digunakan untuk mereduksi oksida jika garis oksida yang akan direduksi terletak diatas garis logam yang digunakan sebagai reduktor. Contoh, garis $2 \text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$ terletak dibawah garis $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$, maka magnesium dapat digunakan untuk mereduksi titanium oksida menjadi logam titanium.

Karbon merupakan bahan yang paling sering digunakan sebagai reduktor untuk mereduksi oksida menjadi logamnya. Pada diagram Ellingham garis reaksi $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ mempunyai gradien yang negatif, sehingga data yang didapat dari perpotongan garis ini dengan garis pembentukan oksida lainnya dapat dijadikan

acuan untuk mereduksi oksida. Contoh karbon dapat mereduksi kromium oksida menjadi kromium pada temperatur lebih dari 1225°C.

Diagram Ellingham juga dapat digunakan untuk menentukan rasio antara CO dan CO₂ yang dibutuhkan untuk dapat mereduksi logam oksida menjadi logam. Selain itu diagram ini dapat digunakan untuk mengetahui kesetimbangan dari tekanan partial oksigen dari logam atau oksida saat temperatur tertentu.

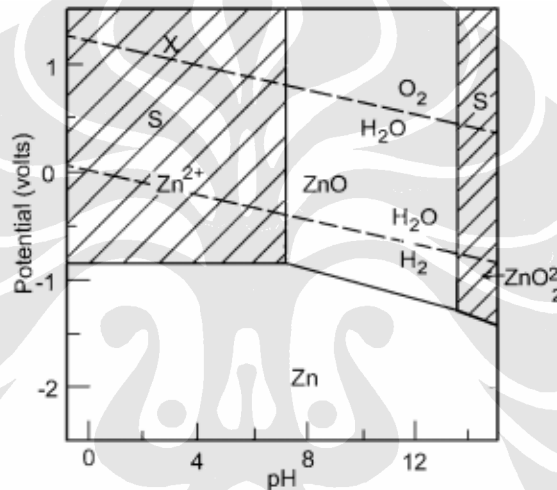


Gambar 2.3. Diagram Ellingham pembentukan oksida [8].

2.3.2 Diagram Pourbaix

Diagram Pourbaix merupakan diagram yang menyajikan data-data termodinamik dalam suatu sistem larutan. Oleh karena itu diagram Pourbaix dapat juga digunakan dalam bidang *hydrometallurgy* terutama dalam proses *leaching* yaitu untuk mendapatkan data mengenai kondisi pelarutan yang sesuai untuk logam tertentu sehingga dapat dipilih kombinasi zat pereaksi dan konsentrasi yang tepat untuk mendapat perubahan energi bebas yang sesuai pada reaksi tersebut.

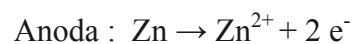
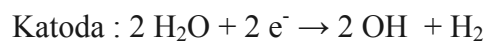
Diagram Pourbaix disajikan dalam grafik potensial versus pH dan terbagi kedalam beberapa daerah yaitu logam, oksida dan ion. Pada Gambar 2.4 dibawah ini adalah contoh diagram Pourbaix dari sistem Zn-air yang dilakukan pada temperatur 25°C.



Gambar 2.4 Diagram Pourbaix untuk sistem Zn-air [2].

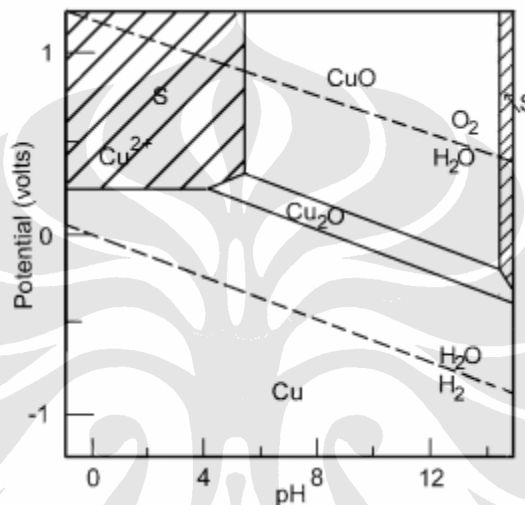
Pada Gambar 2.4. dalam daerah x tampak bahwa ion Zn^{2+} secara termodinamik berada dalam kondisi yang stabil. Sehingga jika ada suatu bahan dari Zn diekspos dalam kondisi potensial dan pH yang sama dengan daerah x maka logam Zn tersebut akan diubah kedalam bentuk ion Zn^{2+} .

Pada diagram Pourbaix Zn diatas dapat digunakan untuk mengetahui kondisi pelarutan dari logam Zn.. Berdasarkan Gambar 2.4. diketahui bahwa reaksi pelarutan memiliki potensial yang lebih negatif dari pada kedua garis kesetimbangan air (garis putus-putus), salah satu dari garis kesetimbangan air tersebut dapat bertindak sebagai reaksi katoda untuk mendukung pelarutan anodik Zn. Reaksinya adalah sebagai berikut:



Proses pelarutan sebaiknya diatur pada pH 6.9 untuk menghasilkan ion Zn^{2+} dan diatas pH 13.4 untuk menghasilkan ion ZnO_2^{2-} .

Contoh lainnya adalah reaksi pelarutan logam Cu. Dalam Gambar 2.5. terlihat bahwa reaksi pelarutan Cu lebih positif dibandingkan dengan reaksi evolusi hidrogen, tetapi lebih negatif daripada reaksi reduksi oksigen. Sehingga logam Cu tidak dapat dilarutkan oleh reaksi evolusi hidrogen sebagai katoda, tetapi Cu bisa dilarutkan oleh reduksi oksigen dan bahan reduktor lainnya. Kondisi pH juga diatur agar besarnya kurang dari 6.

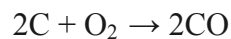
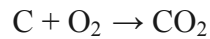


Gambar 2.5. Diagram Pourbaix untuk sistem Cu-air [2].

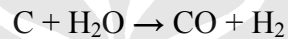
2.4 REDUKSI ROASTING

Reduksi *roasting* adalah proses mereduksi logam oksida menjadi logam menggunakan reduktor tertentu dan dilakukan pada temperatur dibawah temperatur lebur oksida yang direduksi ($<1000^{\circ}C$). Reduktor yang digunakan biasanya adalah C, gas CO dan gas H_2 . reduktor tersebut dapat diperoleh dari kokas (*cooking coal*), briket *anthrasite* (*coal briquette*), serbuk batu bara (*pulverized coal*) maupun potongan kayu. Gas alam dan minyak bumi (hidrokarbon) juga dapat menjadi sumber gas CO dan gas H_2 . Reduksi *roasting* sering juga disebut dengan istilah reduksi selektif dan reduksi karbotermik. Pada reduksi karbotermik digunakan reduktor yang berbasis karbon (C-CO-CO₂), sedangkan reduksi selektif secara terminologi berarti mereduksi logam oksida secara selektif dan mencegah tereduksinya senyawa oksida lain yang tidak diinginkan, contohnya mencegah terbentuknya ferite dalam reduksi bijih *limonite*.

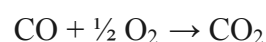
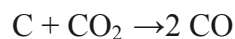
Karbon merupakan reduktor yang paling sering digunakan karena memiliki harga yang murah dan merupakan reduktor yang efektif. Kemampuan karbon untuk berfungsi sebagai reduktor yang efektif didasarkan pada sifat unik dari karbon yang membentuk dua gas oksida yaitu karbonmonoksida (CO) dan karbondioksida (CO₂) yang memiliki stabilitas termodinamika yang sangat baik. Reaksi pembentukan gas CO dan CO₂ adalah sebagai berikut:



Dengan adanya kandungan air pada bijih maupun udara yang kemudian bereaksi dengan karbon, dapat terjadi reaksi yang menghasilkan gas karbon monoksida dan gas hidrogen.



Posisi garis CO dan CO₂ pada diagram Ellingham sangat penting dalam proses reduksi oksida. Garis Ellingham dari CO₂ paralel dengan sumbu x, ini berarti hanya terjadi sedikit perubahan stabilitas dari gas CO₂ dengan semakin bertambahnya temperatur. Sedangkan garis Ellingham CO mempunyai gradien garis negatif yang sangat besar, hal ini menandakan bahwa kestabilan dari gas CO semakin bertambah dengan meningkatnya temperatur. Sehingga dapat disimpulkan bahwa pada temperatur rendah gas CO₂ bersifat lebih stabil daripada gas CO sedangkan pada temperatur tinggi gas CO bersifat lebih stabil daripada gas CO₂. Fase gas pada kesetimbangan dengan menggunakan karbon sebagai reduktor pada setiap temperatur adalah campuran antara gas CO dan CO₂. Pada $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ dan temperatur dibawah 400°C, kesetimbangan gas mengandung kurang dari 1% CO. Sedangkan pada temperatur diatas 980°C mengandung kurang dari 1% CO₂. Campuran gas akan sama ketika berada pada suhu 674° C. Rasio antara $P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2}$ pada garis karbon akan selalu tetap pada setiap temperatur karena terjadi kesetimbangan oleh reaksi:

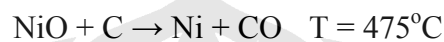


Berdasarkan posisi dari garis karbon terhadap garis pembentukan oksida logam maka dapat diketahui kemampuan dari karbon untuk mereduksi oksida menjadi logam. Jika garis karbon berada dibawah garis oksida maka karbon dapat

digunakan untuk mereduksi oksida tersebut menjadi logam. Sedangkan jika garis oksida berada dibawah garis karbon maka karbon tidak dapat digunakan untuk mereduksi oksida tersebut. Perpotongan antara garis karbon dengan garis oksida dapat dijadikan sebagai acuan untuk menentukan temperatur minimum yang dibutuhkan untuk mereduksi oksida menjadi logamnya. Contoh pada reduksi *hematite* menjadi *magnetite* dapat direduksi oleh karbon pada temperatur 275°.



Contoh lainnya adalah nikel oksida dapat direduksi oleh karbon pada temperatur 475°C, dengan reaksi sebagai berikut:



2.5 PROSES HYDROMETALLURGY

2.5.1. Pendahuluan

Proses *hydrometallurgy* dapat dibagi ke dalam dua proses utama yaitu:

1. Mendapatkan mineral yang diinginkan dari bijih atau konsentrat dengan melarutkannya kedalam larutan. Contohnya adalah *leaching* (pelindian).
2. Mendapatkan mineral yang diinginkan dengan cara mengeluarkannya dari larutan. Contohnya adalah *solvent extracton*, *ion exchange*, *adsorption* dan *precipitation* [9].

Proses tambahan yang dilakukan sebelum mendapatkan mineral dari larutan *leaching* adalah penyaringan (*filtration*) yang bertujuan untuk memisahkan *pregnant solution* (larutan *leaching* yang mengandung logam yang larut) dengan residu (zat yang tidak larut).

Proses ekstraksi logam menggunakan metode *hydrometallurgy* pada saat ini terus berkembang dan bersaing dengan proses *pyrometallurgy*. Keuntungan dari proses *hydrometallurgy* adalah:

1. Logam dapat langsung diperoleh dalam bentuk murni dari larutan.
2. Pengotor silikon yang terkandung dalam ore tidak mempengaruhi proses *leaching*, sedangkan pada proses *smelting* silikon harus dibuang menjadi slag.
3. Proses ini cocok untuk mengolah bijih berkadar rendah.
4. Penanganan produk *leaching* lebih murah dan mudah dibandingkan dengan penanganan *molten mattes*, *slag* dan logam.

5. Masalah korosi yang ditimbulkan pada proses ini relatif rendah jika dibandingkan dengan kerusakan yang terjadi pada refraktori di furnace.
6. Konsumsi bahan bakar kecil.
7. Masalah lingkungan yang ditimbulkan sangat kecil.

Namun demikian pengolahan bijih menggunakan metode *hydrometallurgy* memiliki hambatan juga seperti sulit untuk memisahkan pengotor yang tidak larut dalam larutan, proses *hydrometallurgy* relatif lebih lambat karena biasanya dilakukan pada temperatur ruang.

2.5.2 *Leaching* (Pelindian)

Leaching adalah proses mengekstraksi suatu bahan yang dapat larut dari suatu padatan dengan menggunakan pelarut. Dalam metalurgi ekstraksi, *leaching* adalah proses melarutkan satu atau lebih mineral tertentu dari suatu bijih, konsentrat atau produk metalurgi lainnya (*kalsin, matte, scrap alloys, anodic slimes*, dll)[8].

Laju proses *leaching* dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu [8]

1. Laju *leaching* akan meningkat dengan berkurangnya ukuran dari bijih, karena semakin kecil partikel maka luas permukaan per unit berat semakin besar.
2. Jika proses *leaching* dikontrol oleh mekanisme difusi maka proses *leaching* sangat dipengaruhi oleh kecepatan agitasi. Sedangkan jika proses *leaching* dikontrol oleh mekanisme kimia maka *leaching* tidak dipengaruhi oleh agitasi, agitasi dilakukan untuk mencegah padatan menggumpal.
3. Laju *leaching* meningkat dengan meningkatnya temperatur. Namun demikian peningkatan ini sedikit banyak berpengaruh untuk proses yang dikontrol oleh mekanisme difusi dibandingkan dengan proses yang dikontrol oleh mekanisme kimia.
4. Laju *leaching* meningkat dengan meningkatnya konsentrasi dari zat *leaching*.
5. Laju *leaching* meningkat dengan berkurangnya massa jenis *pulp* (campuran bijih dengan air).
6. Jika terbentuk suatu produk yang tidak dapat larut selama *leaching*, maka lajunya akan dipengaruhi oleh sifat dari produk itu sendiri. Jika terbentuk lapisan yang nonporous maka laju *leaching* akan menurun drastis. Tetapi jika

produk padatan yang terbentuk adalah porous maka produk tersebut tidak mempengaruhi laju *leaching*.

2.5.2.1 Zat Leaching

Pemilihan dari zat leaching yang digunakan dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu:

1. Sifat fisika dan kimia dari material yang akan di *leaching*.
2. Besarnya biaya reagen.
3. Korosi yang mungkin disebabkan oleh reagen dan konsekuensinya terhadap konstruksi material.
4. Kemampuan menyeleksi unsur yang diinginkan untuk dilarutkan.

Kemampuan menyeleksi dari zat *leaching* terhadap suatu mineral tertentu yang ada didalam bijih sangat dipengaruhi oleh:

1. Konsentrasi dari zat *leaching*.

Semakin meningkatnya konsentrasi zat leaching maka jumlah dari mineral berharga yang larut akan semakin bertambah.

2. Temperatur.

Kadang-kadang peningkatan temperatur memberikan sedikit pengaruh terhadap efisiensi leaching mineral berharga, tetapi berpengaruh terhadap peningkatan level pengotor dalam larutan.

3. Waktu kontak.

Waktu kontak yang berlebihan antara pelarut dengan bijih dapat menyebabkan peningkatan persentase pengotor yang ada dalam larutan. Sehingga harus diketahui waktu kontak yang optimum agar dapat memaksimalkan *recovery* logam berharga dan meminimalkan pengotor yang larut.

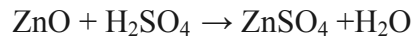
Zat-zat *leaching* yang umum digunakan adalah sebagai berikut:

1. Air

Air digunakan untuk melarutkan kalsin hasil *sulfating* dan *chloridizing* saat *roasting*. Kebanyakan senyawa sulfat dapat larut dalam air, contohnya *leaching zinc sulfate*.

2. Asam

Asam sulfat merupakan zat yang banyak digunakan dalam proses *leaching*. Hal ini disebabkan karena mempunyai harga yang murah dan efektif dalam melarutkan mineral berharga dalam bijih. Bijih yang biasa dileaching menggunakan asam sulfat adalah bijih oksida, karena bijih oksida mudah larut dalam asam sulfat, contoh ZnO.

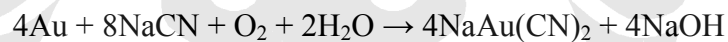


3. Basa

Contoh basa yang biasa digunakan sebagai zat pelarut adalah natrium hidroksida (NaOH) yang digunakan untuk melarutkan aluminium dari bauksit, basa lainnya yaitu ammonium hidroksida (NH₄OH) biasa digunakan dalam ekstraksi tembaga dan nikel. Keuntungan dengan menggunakan basa sebagai zat *leaching* adalah masalah korosi dapat diabaikan, cocok untuk bijih yang mengandung banyak pengotor (*gangue*) silikat dan mempunyai kemampuan menyeleksi yang lebih baik karena mampu membuat besi oksida tidak ikut larut.

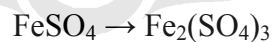
4. Larutan garam

Natrium sianida (NaCN) dan Kalium sianida (KCN) adalah garam yang dapat digunakan untuk melarutkan emas dan perak. Reaksinya adalah



5. *Bacterial leaching*.

Jenis bakteri yang dapat digunakan sebagai zat pelarut adalah *Thio Bacillus Thiooxidans* atau *Thio Bacillus Ferrooxidans*. Contoh penggunaannya adalah pelarutan FeSO₄.



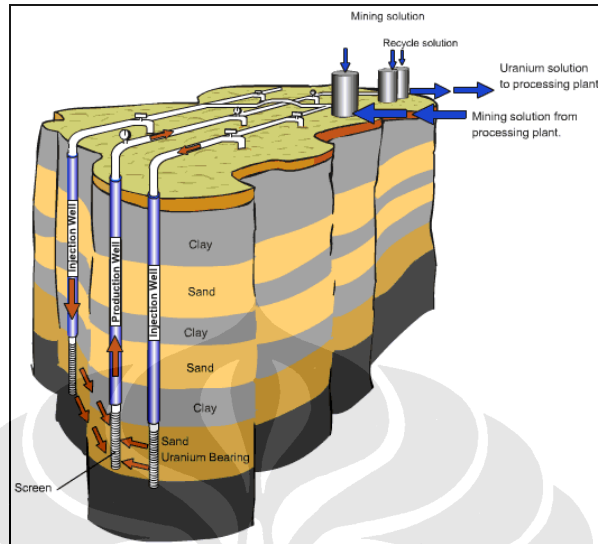
2.5.2.2 Metode *Leaching*

Kualitas bijih dan penggunaan reagen tertentu untuk melarutkan mineral merupakan faktor yang menentukan dalam pemilihan metode *leaching*. Metode-metode *leaching* yang ada adalah sebagai berikut:

1. *Leaching in place (in situ)*

Metode ini terutama digunakan untuk bijih tembaga kadar rendah. Pada metode ini bijih dihancurkan dan di *leaching* ditempat dengan waktu yang sangat

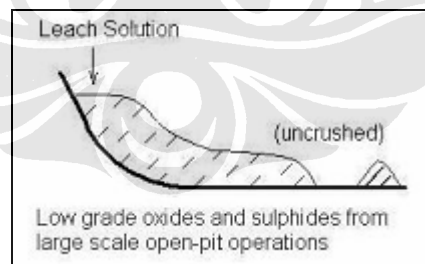
lama. Leaching untuk uranium dan logam jarang lainnya dapat menggunakan metode in situ dengan air karbonat pada tekanan 600 psi.



Gambar 2.6 Metode *leaching* in situ [10].

2. *Heap leaching*

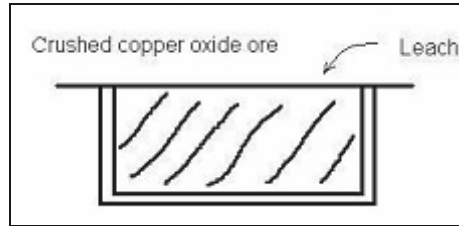
Heap leaching digunakan dalam skala besar di Rio Tinto, Spanyol, yang digunakan untuk *leaching* tembaga dan seng dari bijih *pyrite*. Tahapan dalam metode ini adalah timbunan bijih disiram dengan air kemudian ditinggalkan dalam jangka waktu yang lama agar bijih bereaksi dengan udara, air, dan *ferric salt*, sampai sebagian besar tembaga berubah menjadi tembaga sulfat[9].



Gambar 2.7. Metode *heap leaching* [11].

3. *Percolation* atau *vat leaching*.

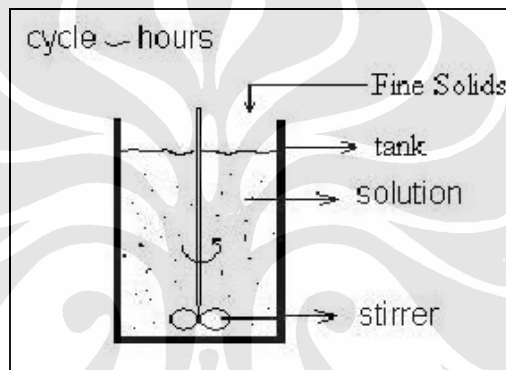
Bijih yang akan *dileaching* ditempatkan dalam suatu tangki yang dilengkapi dengan dasar tangki buatan yang ditutup dengan saringan. Pelarut kemudian ditambahkan dari atas tangki dan mulai untuk melarutkan bijih. Bentuk dari metode *percolation leaching* dapat dilihat pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8. Metode *percolation leaching* [11].

4. *Leaching* agitasi.

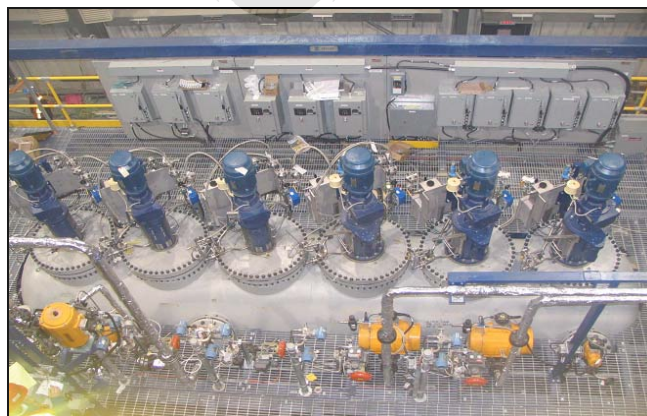
Pada metode ini larutan *leaching* diaduk baik secara mekanik atau dengan menggunakan tekanan udara. Umpan bijih yang akan *dileaching* dengan metode ini harus dihaluskan (*grinding*) terlebih dahulu. Skema dari agitasi *leaching* dapat dilihat pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9. Metode agitasi *leaching* [11].

5. *Pressure leaching*.

Pada metode ini proses *leaching* dibantu dengan menggunakan tekanan yang berasal dari tekanan udara atau dari tekanan larutan dan biasanya ditambah dengan pemanasan dengan suhu sekitar 300°C. Untuk menghasilkan tekanan maka bijih diletakkan kedalam suatu bejana tertutup atau *autoclave*.

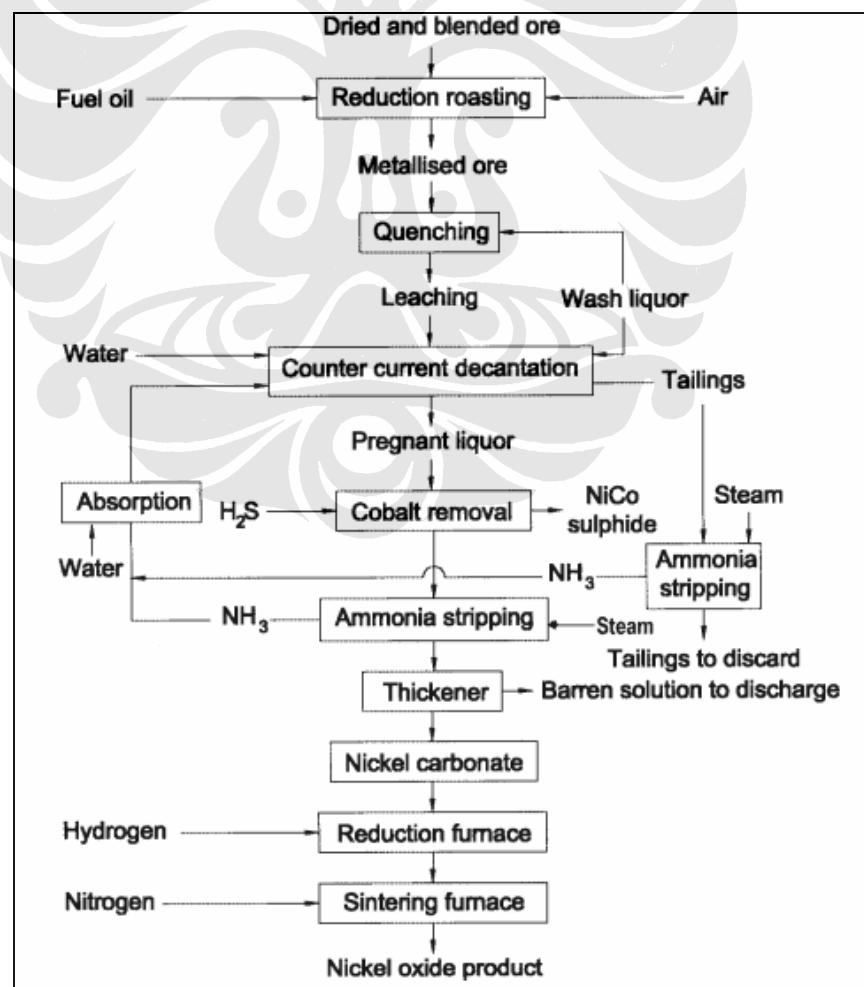


Gambar 2.10. *autoclave* untuk *pressure leaching* [12].

2.5.3 Proses *Hydrometallurgy* Bijih *Limonite*

Bijih nikel *limonite* merupakan bijih yang bersifat homogen baik secara kimia dan mineralogi. Selain itu *limonite* juga mengandung *by-product* yang mempunyai nilai ekonomis tinggi seperti kobalt, kromium dan besi. Oleh karena itu bijih *limonite* merupakan umpan yang ideal untuk proses *hydrometallurgy*. Salah satu proses *hydrometallurgy* yang secara komersial telah diterapkan untuk mendapatkan logam nikel dan kobalt dari bijih *limonite* adalah proses Caron. Pada proses ini bijih *limonite* direduksi terlebih dahulu kemudian *dileaching* menggunakan larutan amonia.

Proses Caron terdiri dari empat tahapan utama yaitu pengeringan dan *grinding*, reduksi *roasting*, *leaching* dengan menggunakan larutan amonium karbonat, dan yang terakhir adalah recovery logam dari larutan. Detail dari proses Caron dapat dilihat pada Gambar 2.11 dibawah ini.



Gambar 2.6 Alur Kerja Proses Caron [13]

1. Pengeringan dan grinding

Bijih *limonite* cukup banyak mengandung uap air (*moisture*) biasanya sekitar 30-50% wt, oleh karena itu harus dikeringkan terlebih dahulu sebelum dilanjutkan ke proses berikutnya. Pengeringan dapat dilakukan *rotary kiln* atau *rotary dryer* hingga kandungan air didalamnya menjadi sekitar 2-3 % wt. Bijih kemudian dihaluskan dengan ukuran mencapai kurang dari 200 mesh.

2. Reduksi *roasting*.

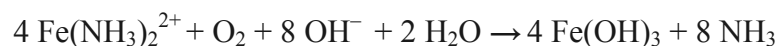
Proses ini dilakukan untuk mereduksi senyawa nikel oksida menjadi nikel metalik dan meminimalkan tereduksinya besi. Reaksinya yang terjadi selama proses reduksi adalah sebagai berikut:



Proses reduksi dilakukan pada suhu 700 – 760°C selama 90 menit. Reduktor yang digunakan dapat berupa gas CO atau H₂.

3. Leaching menggunakan amonia karbonat.

Bijih yang telah direduksi kemudian dimasukkan kedalam tangki yang berisi larutan *leaching* amonia karbonat. Proses *leaching* dibantu dengan agitasi dan ditambah dengan udara untuk mengoksidasi dan mengurai paduan Fe-Ni. Hidrolisis dari nikel dan kobalt dicegah oleh afinitas yang kuat untuk mengurai amonia, yang menghasilkan ion kompleks amina kobalt dan nikel yang mudah larut. Besi pada awalnya juga larut membentuk *ferrous amine complexes* namun dengan cepat teroksidasi membentuk *ferric* kemudian mengendap sebagai besi hidroksida. Reaksi proses *leaching* bijih limonite oleh amonia karbonat adalah sebagai berikut:



selanjutnya cairan *pregnant leach* dipisahkan dari residu yang tidak larut dengan menggunakan *concurrent decantation thickener* dengan menggunakan amonia karbonat sebagai media pembilas.

4. Recovery nikel dan kobalt.

Untuk mendapatkan kobalt maka *pregnant liquor* ditretment menggunakan H₂S sehingga terbentuk endapan kobalt. Sedangkan untuk mendapatkan nikel

larutan pregnant liquor dialiri uap sehingga amonia menguap dan nikel mengendap dalam bentuk nikel karbonat. Reaksinya dapat dilihat dibawah ini



Nikel karbonat kemudian direduksi dan disinter untuk menghasilkan nikel oksida dengan kadar Ni sekitar 85 – 90%. Reaksi yang terjadi saat kalsinasi dan reduksi adalah sebagai berikut.

