

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Nikel Laterite

Laterit adalah produk hasil pelapukan batuan secara kimiawi yang berlangsung dalam waktu yang panjang pada kondisi iklim yang basah/lembab. Proses laterisasi melibatkan pemecahan mineral induk/primer yang tidak stabil pada kondisi lingkungan basah/lembab dan pelepasan unsur-unsur kimianya ke dalam air tanah, pelarutan komponen-komponen yang mudah larut, menyisakan komponen-komponen yang tidak mudah larut, dan pembentukan mineral baru yang stabil pada kondisi lingkungan tersebut. Nikel laterit adalah hasil laterisasi batuan *ultramafic* yang mengandung nikel seperti peridotite dan serpentine (Golight, 1981, Krause et.al, 1998). Hal ini dapat berlangsung dengan adanya air permukaan yang bersifat asam sehingga melarutkan besi, nikel, magnesium dan silika di dalam *bedrock*. Berbeda dengan nikel sulfida yang ditemukan dalam kedalaman ratusan meter di bawah permukaan tanah, nikel laterit ditemukan pada tempat yang relatif lebih dangkal yaitu sekitar 15-20 meter di bawah permukaan tanah. Sebagaimana telah disebutkan, sekitar 70%-80% nikel yang ada di alam berada dalam bentuk senyawa laterit yang tersebar di daerah-daerah tropis dan subtropis yaitu pada daerah di sekitar 22° lintang utara sampai 22° lintang selatan, seperti Indonesia, New Caledonia, Australia dan Philipina.

Secara umum endapan nikel laterite dapat dibagi dalam 3 (tiga) zona utama yaitu zona ferricrete, zona limonit, dan zona saprolit. Diantara zona limonit dan saprolite diklasifikasikan sebagai zona *low grade saprolite* (nontronite). Komponen utama dalam zona ferricrete adalah hematite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) dengan kandungan Fe sekitar 60% dan hanya mengandung sekitar 0,5% nikel. Zona fericrete merupakan lapisan paling atas dari bijih laterite yang saat bijih ditambang akan menjadi overburden (tanah kupasan). Zona limonit mengandung 40-50%Fe, 0,8-1,5% Ni dan 0,1-0,2%Co. Zona ini umumnya mempunyai kandungan magnesia yang rendah serta merupakan lapisan tengah dari lapisan bijih nikel laterit. Zona saprolit merupakan zona paling bawah dari lapisan bijih nikel laterit yang mengandung sekitar 10-25% Fe, 15-35%MgO, 1,5-3% Ni dan 0,02-0,1%Co. Mineral utama dalam zona ini adalah $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

Bijih saprolit dan limonit masing-masing memiliki karakter yang berbeda dan bervariasi dari satu tempat ketempat lain. Karena perbedaan karakter ini (kadar nikel, komposisi mineral dan *carrier* nikel dalam bijih), maka kedua jenis bijih ini memerlukan perlakuan yang berbeda dalam pengolahannya. Profil (stratifikasi) bijih nikel laterit dan korelasinya dengan teknik-teknik pengolahannya ditunjukkan pada Gambar 2.1.

Idealised Laterite	Approximate Analysis - %					Extraction Procedure
	Ni	Co	Fe	Cr ₂ O ₃	MgO	
Ferricrete Caprock	<0.8	<0.1	>50	>1	<0.5	Overburden to stockpile
Limonite	0.8 to 1.5	0.1 to 0.2	40 to 50	2 to 5	0.5 to 5	Hydrometallurgy
Nontronite						
Saprolite	1.5 to 1.8	0.02 to 0.1	25 to 40	1 to 2	5 to 15	Hydrometallurgy or Pyrometallurgy
	1.8 to 3		10 to 25		15 to 35	Pyrometallurgy
Unaltered Bedrock	0.25	0.01 to 0.02	5	0.2 to 1	35 to 45	Not recovered

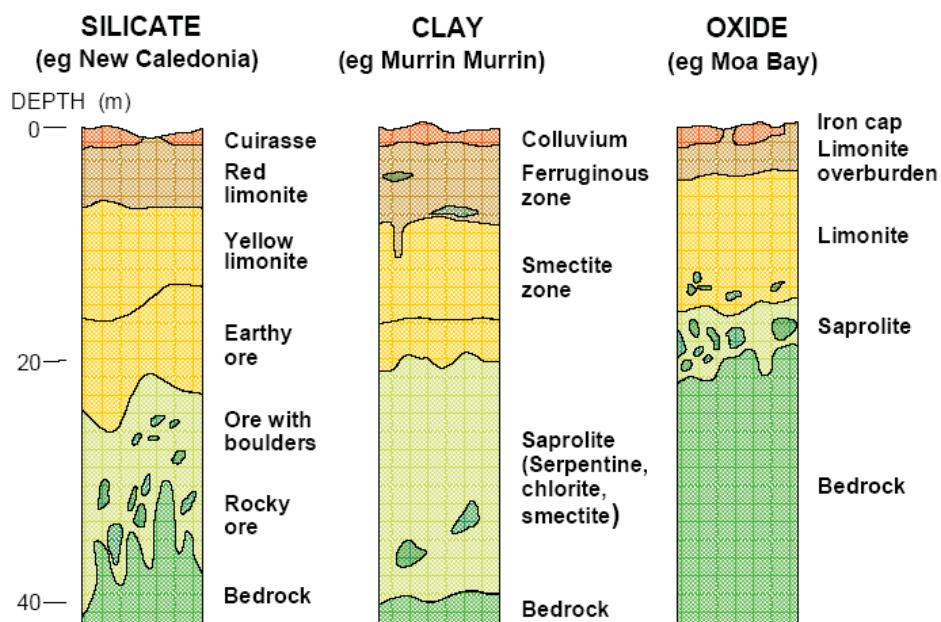
Gambar 2.1. Profil (stratifikasi) bijih nikel laterit, komposisi kimia dan korelasinya dengan teknik-teknik pengolahannya [2]

Menurut kandungan mineral utamanya, secara umum bijih nikel laterit digolongkan kedalam 3 jenis yaitu:

- laterit oksida (oxide laterites). Laterite oksida merupakan produk yang paling umum dari proses laterisasi, terbentuk terutama dari olivine atau serpentine pada kondisi lingkungan yang basa/lembab membentuk *ferric hydroxide* kemudian goethite. Contoh deposit oksida adalah bijih nikel laterit di Moa Bay dan Pinares (Cuba).
- Laterit Clay: termasuk dalam kelompok ini adalah *smectic clay* pada bagian atas profile. Clay laterite terbentuk pada kondisi lingkungan yang lebih sejuk atau kering. Pada kondisi lingkungan yang lebih sejuk atau kering, silica tidak larut melainkan bergabung dengan Fe dan sedikit Al membentuk zona yang didominasi oleh smectic clay nontronite. Sama seperti goethite, smectic juga dapat mengakomodasi ion nikel dalam

kisi-kisi kristalnya sebagai pengganti ion Fe^{2+} . Umumnya nontronite mengandung nikel sekitar 1-1,5%. Clay laterite juga terbentuk pada daerah-daerah yang pergerakan air tanahnya terbatas seperti pada daerah dataran rendah yang luas. Contoh endapan clay laterite adalah di Australia (Murrin-Murrin, Bulong, Malborough) dan di Brazil.

- Laterit Silika: terbentuk pada bagian yang lebih dalam dan mungkin dilapisi oleh laterites oksida. Terbentuk pada daerah-daerah dimana terdapat pergerakan tektonik secara lambat ke atas dan muka air tanah relatif dalam. Pada kondisi ini, pelapukan pada periode yang panjang dapat menghasilkan zona saprolit yang relatif tebal yang dilapisi oleh zona limonit yang tipis, tergantung pada tingkat pelapukan yang terjadi dibagian atas lapisan. Dalam laterit silika terjadi pengayaan konsentrasi Ni pada zona saprolit termasuk mineral primer yang teralterasi seperti *secondary serpentine* dan garnierit. Ni dari mineral primer terendapkan kembali didalam saprolite dengan menggantikan posisi Mg pada *secondary serpentine* yang dapat mengandung Ni sampai sekitar 5% dan pada garnierit dapat mencapai 20%. Laterite Silika rata-rata mengandung Ni sekitar 2-3%. Contoh endapan silica laterite adalah yang terdapat di New Caledonia. Skematik profil laterit tipe silika, laterit tipe clay dan laterite tipe oksida diilustrasikan pada Gambar 2.2. Mineral-mineral yang mungkin terdapat dalam bijih nikel laterit ditunjukkan dalam Tabel 2.1.



Gambar 2.2. Skematik profil laterit tipe silika, laterit tipe Clay dan laterit tipe oksida [2]

Tabel 2.1. Mineral-Mineral yang Mungkin Terdapat Dalam Bijih Nikel Laterit [6]

Nama mineral	Formula
Alunite/Jarosite (X, Y = Na, NH ₄ , H ₃ O, K)	(X,Y)(Al, Fe) ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Chlorite (chlorite group mineral; 2:1 clay)	Na _{0.5} (Al,Mg) ₆ (Si,Al) ₈ O ₁₈ (OH) ₁₂ ·5H ₂ O
Garnierite (general term for hydrous nickel silicates)	(e.g. falcondoite, (Ni,Mg) ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ ·6H ₂ O)
Goethite	α-FeOOH
Hematite	α-Fe ₂ O ₃
Maghemite	γ-Fe ₂ O ₃
Magnesite	MgCO ₃
Nontronite (smectite group mineral; 2:1 clay)	(Na) _{0.3} (Fe ³⁺) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O
Saponite (smectite group mineral; 2:1 clay)	(Ca/2,Na) _{0.3} (Mg,Fe ²⁺) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O
Saprolite (common name for serpentine group clay minerals)	
Serpentine group minerals (1:1 clay) — include antigorite, lizardite, chrysotile	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Talc (talc group mineral; 2:1 clay)	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂

2.2 Pengolahan Bijih Nikel Laterit

Sebagaimana telah dikemukakan pada Bab I, pengolahan bijih nikel laterit dapat dilakukan baik dengan jalur pirometalurgi, hidrometalurgi maupun gabungan antara keduanya. Faktor-faktor utama yang menentukan teknologi pengolahan bijih nikel laterit adalah kandungan nikel di dalam bijih, komposisi mineral bijih, ketersediaan energi, reduktor dan reagen kimia yang dibutuhkan untuk proses pengolahan. Pada dasarnya proses pirometalurgi diaplikasikan untuk bijih saprolit yang mempunyai kandungan nikel relatif tinggi serta kandungan FeO yang rendah. Sementara itu, proses hidrometalurgi lebih sesuai untuk bijih limonitic yang kandungan MgOnya rendah.

Berikut ini adalah teknologi-teknologi yang telah dan sedang dikembangkan untuk mengekstraksi nikel dari bijih nikel laterite:

1. Ferronickel and matte smelting (proses pirometalurgi)
2. Proses Caron

3. PAL (Pressure Acid Leaching), HPAL (High Pressure Acid Leaching)
4. Atmospheric Leaching in Tank (Atmospheric Agitation Leaching)
5. Enhanced Pressure Acid Leaching (EPAL) yaitu kombinasi PAL dan AL
6. Pelindian Tumpukan (Heap Leaching)

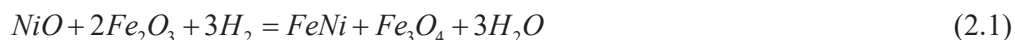
Proses pirometalurgi untuk menghasilkan ferronikel dan nikel matte tidak akan dibahas di dalam tinjauan pustaka Tugas Akhir ini.

2.2.1 Proses Caron

Proses Caron adalah proses ekstraksi nikel dari bijih laterite dengan cara pemanggangan reduksi (*reduction roasting*) yang diikuti dengan proses pelindian (*leaching*) dalam larutan amoniak. Proses ini pada umumnya diaplikasikan pada bijih laterit dengan kandungan besi yang tinggi. Selain itu, metoda ini juga melibatkan proses pengeringan dan penggerusan bijih sebelum dilakukan proses pemanggangan reduksi. Diagram alir proses Caron diberikan pada Gambar 2.3. Contoh pabrik yang menerapkan proses Caron adalah Queensland Nickel Industries (QNI) in Yabulu, Queensland, Australia.

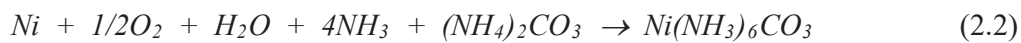
Bijih dikeringkan dalam *direct fire rotary kiln* untuk mengurangi kandungan air dari 30-50% sampai 2-3% , kemudian dilakukan penggerusan untuk mereduksi ukuran partikelnya menjadi -74 μm . Pemanggangan reduksi dilakukan dengan menggunakan gas atau minyak reduktan pada temperatur kira-kira 850 °C dimana pada temperatur tersebut hampir semua nikel dan sekitar 10% besi direduksi menjadi logamnya.

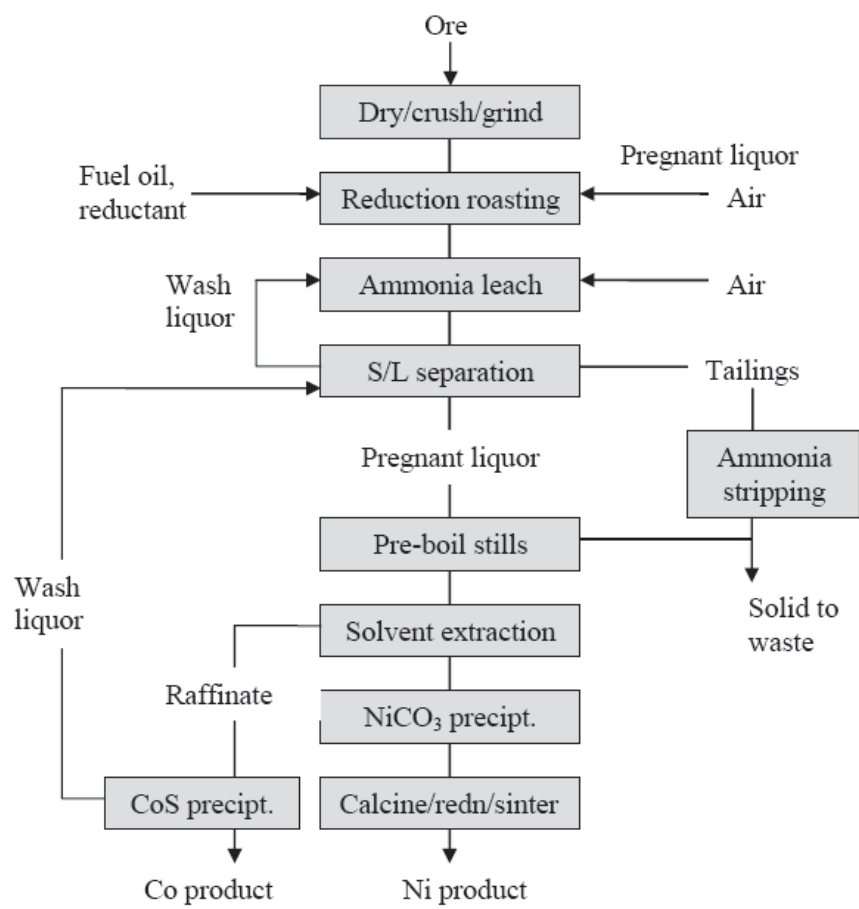
Reaksi kimia pemanggangan reduksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Setelah proses pemanggangan, bijih didinginkan hingga 150-200 °C, kemudian bijih dilindi dengan menggunakan larutan ammonia atau larutan ammonium karbonat. Di dalam larutan, nikel dan kobal akan membentuk kompleks dengan ammonia dan tetap dalam keadaan stabil sementara besi teroksidasi menjadi Fe^{3+} yang kemudian mengendap sebagai besi hidroksida.

Reaksi pelindian nikel dalam larutan ammonia adalah sebagai berikut:





Gambar 2.3. Diagram alir proses Caron [28]

Larutan kaya hasil pelindian dipisahkan dari fraksi padatnya didalam *slurry* melalui serangkaian tahapan pencucian *counter current decantation* (CCD). Kobal kemudian direcover dengan mengendapkannya sebagai sulfida, sementara nikel direcover sebagai nikel karbonat dengan cara *steam stripping*.

Kelebihan proses Caron adalah biaya reagen yang digunakan murah dan proses ini dapat digunakan untuk mengolah campuran antara limonit dan saprolit. Selain itu proses ini dapat memproduksi kobal sebagai produk yang terpisah walaupun recoverinya rendah. Permasalahan korosi di dalam pabrik minimal dan material konstruksi yang standar dapat digunakan. Kelemahan proses ini adalah kebutuhan energi yang tinggi untuk proses pengeringan dan pemangangan reduksi, recoveri logam secara keseluruhan yang relatif rendah ($\pm 80\%$ untuk Ni dan $\pm 50\%$ untuk Co) dengan kehilangan kobal yang signifikan yang ikut terpresipitasi bersama *ferric hydroxide*. Dengan dikembangkannya Pressure Acid Leaching (PAL, HPAL) dan Atmospheric Leaching (AL), tidak ada lagi pabrik-pabrik baru yang mengaplikasikan proses Caron.

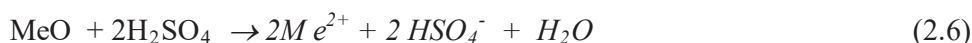
2.2.2 Pressure Acid Leaching (PAL/HPAL)

Pelindian pada tekanan tinggi dalam larutan asam (pressure acid leaching) telah digunakan untuk mengekstraksi bijih nikel laterit dengan kandungan magnesium rendah di Moa Bay, Kuba sejak tahun 1959. Pabrik di Moa Bay beroperasi dengan sukses selama lebih dari 30 tahun. Pabrik ini mengolah bijih dengan komposisi mineral 70% goethite, 10% gibbsite dan 20% serpentine dan quartz. Bijih digerus dan dicampur dengan air untuk mendapatkan *slurry* dengan persen solid 20-30%. *Slurry* kemudian dimasukkan ke dalam *thickener* dengan diameter 99 m untuk menaikkan persen solid *slurry* menjadi kurang lebih 45%. *Slurry* yang telah dikentalkan tersebut kemudian dipanaskan hingga 70-80°C dan kemudian diumpahkan ke dalam *autoclave*. Di dalam *autoclave*, *slurry* dipanaskan hingga 246°C menggunakan uap air bertekanan tinggi. Setelah itu, asam sulfat 98% umpan diinjeksikan ke dalam *autoclave* dengan nisbah terhadap bijih 0.22-0.23 t/t.

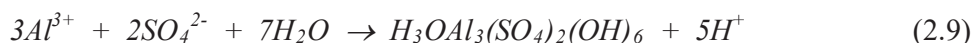
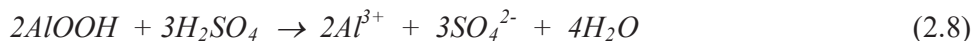
Selama proses pelindian, goethite dikonversi menjadi hematite berdasarkan reaksi-reaksi berikut:



Nikel dan oksida logam divalen lainnya larut sebagaimana ditunjukkan oleh reaksi berikut:



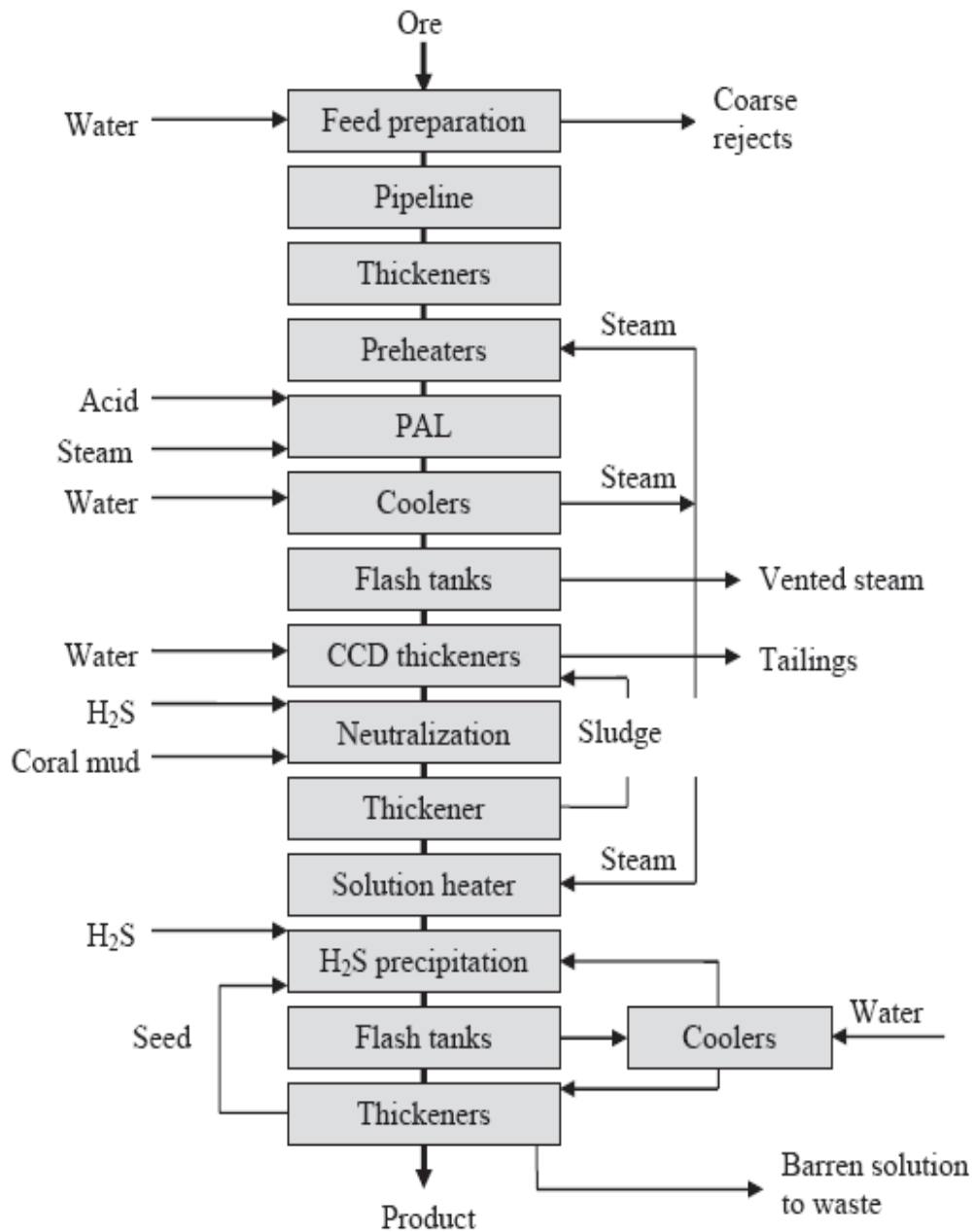
Aluminium dalam bentuk gibbsite, $Al(OH)_3$, terkonversi menjadi boehmite, $AlOOH$, selama proses pemanasan sebelum pelindian dan kemudian larut dan terendapkan kembali sebagai alunite selama pelindian sebagaimana ditunjukkan oleh reaksi-reaksi berikut:



Persen ekstraksi nikel yang diperoleh sekitar 94-95% dimana kobal, mangan dan magnesium larut bersama nikel sedangkan silika, kromium, besi dan aluminium tetap berada dalam fasa solid.

Larutan kaya hasil pelindian dipisahkan dari residu padat melalui 7 tahap pencucian *counter current decantation* (CCD). Setelah melalui tahap-tahap reduksi dan netralisasi, larutan hasil pelindian dimurnikan dengan cara menghilangkan besi (III) dan krom (III). Nikel dan kobal diendapkan secara selektif sebagai sulfida dengan penambahan H_2S pada pH 2.3 dalam selang temperatur 60-70 °C. Produk sulfida ini kemudian dicuci, dikeringkan

dan dikirimkan ke Coreco Refinery di Kanada. Diagram alir proses di Moa Bay diberikan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Diagram alir proses PAL yang diaplikasikan di Moa Bay, Kolumbia [29]

Hampir 40 puluh tahun sesudah dimulainya penggunaan proses PAL di Moa Bay, tepatnya pada akhir tahun 1998, generasi berikut dari pabrik-pabrik PAL sesudah Moa Bay mulai

beroperasi di Cawse, Bulong dan Murin-Murin, Western Australia. Pada dasarnya proses di Cawse, Bulong dan Murin-Murin mirip dengan proses di Moa Bay pada tahap pelindian dan berbeda pada tahap recovery logam dari *pregnant solution* hasil pelindian dengan peningkatan-peningkatan pada material konstruksi yang digunakan dan desain peralatan.

Setelah 10 tahun beroperasi, 3 pabrik PAL di Australia Barat tersebut mengalami banyak permasalahan. Diantara permasalahan-permasalahan tersebut antara lain adalah masalah korosi dan *scaling*:

- Terjadi retakan (cracks) pada lasan-lasan titanium pelapis dinding *autoclave*
- Terjadi korosi, retakan dan kegagalan peralatan (equipment failures) yang digunakan dalam proses pelindian seperti agitator pompa, *valve* dan pipa.
- Terjadi masalah-masalah pembentukan kerak (*scaling*) di *autoclave*, *pipeline* dan peralatan-peralatan untuk presipitasi sulfida dan ekstraksi pelarut.

Pabrik-pabrik tersebut beberapa kali harus mengalami *shut down* dan untuk proses pengadaan (procurement) material, membutuhkan waktu yang tidak pendek.

2.2.3 Atmospheric Leaching in Tank (AL)

Pelindian dalam tekanan atmosfer yang dilakukan pada tangki yang terbuka (Atmospheric Leaching in Tank) pada temperatur di bawah titik didih air meminimalkan biaya investasi untuk pengadaan *autoclave* yang mahal. Namun ada kelemahan-kelemahan proses ini dibandingkan dengan proses PAL yaitu tingkat recovery Ni dan Co yang lebih rendah, kinetika reaksi dan selektivitas pelindian. Secara umum larutan hasil pelindian AL mempunyai kandungan Fe dan Al yang besar dan dalam hal ini konsumsi asam menjadi cukup tinggi.

Penelitian-penelitian terus dilakukan untuk meningkatkan persen ekstraksi nikel dan kobal dalam proses *atmospheric leaching leaching in tank* dan memperbaiki selektivitas pelindian terhadap besi dan aluminium sehingga konsumsi asam dapat diturunkan. Diantara upaya-upaya tersebut ialah sebagai berikut:

a. Peningkatan temperatur dan waktu pelindian

Secara umum peningkatan temperatur meningkatkan kinetika reaksi pelindian. Hasil-hasil penelitian menunjukkan persen ekstraksi yang maksimum diperoleh pada temperatur sekitar 95 °C. Akan tetapi, peningkatan persen ekstraksi nikel dengan naiknya temperatur tidak lagi signifikan setelah waktu tertentu. Oleh karenanya, secara tekno-ekonomis pemilihan temperatur proses dan lamanya waktu pelindian harus dioptimalkan untuk mendapatkan persen ekstraksi nikel yang tinggi dengan biaya yang lebih kecil.

b. Penambahan *reducing agent*

Reducing agent yang digunakan misalnya adalah gas SO₂ yang ditambahkan ke dalam larutan pelindian. Senayake dan Das (2004) melaporkan bahwa injeksi gas SO₂ ke dalam larutan pelindian pada 90 °C menurunkan potensial redok (E_h) hingga 840 mV – 560 mV (vs Ag/AgCl) dan menaikkan persen ekstraksi nikel dari sekitar 40% menjadi 85% [7].

c. Penambahan garam

Penambahan garam-garam klorida dan sulfat (misalnya NaCl dan Na₂SO₄) dilaporkan meningkatkan persen ekstraksi nikel dan menurunkan konsumsi asam [7]. Penambahan garam klorida ke dalam larutan pelindian limonit menurunkan persen besi yang terlarut (meningkatkan selektivitas pelindian) dengan pembentukan kompleks besi klorida.

d. Reduksi ukuran partikel bijih

Hasil-hasil penelitian menunjukkan bahwa laju pelarutan Ni dan Co dari bijih limonitic dalam larutan asam pada temperatur 80 °C meningkat signifikan jika ukuran partikel bijih diturunkan menjadi -5 µm [7]. Pada dasarnya reduksi ukuran akan meningkatkan luas permukaan partikel bijih yang kontak dengan reagen pelarut sehingga laju reaksinya meningkat. Namun demikian, reduksi ukuran bijih harus memperhitungkan proses sesudah pelindian. Reduksi ukuran yang berlebihan akan menyulitkan dalam proses pemisahan solid liquid sesudah pelindian. Untuk bijih yang mineral utamanya serpentin disarankan untuk mempertahankan ukuran partikel bijih lebih kasar dari 100 µm agar pulp dari proses pelindian mudah dicuci.

e. Sulfatisasi Bijih

Sulfatisasi dilakukan dengan mencampur bijih dengan asam sulfat pekat yang diikuti pemanggangan campuran bijih yang disulfatisasi tersebut pada 500 °C – 725 °C untuk mengkonversi *ferric sulphate* menjadi hematit. Konsentrasi asam sulfat untuk sulfatisasi bergantung pada komposisi bijih khususnya kandungan besi dan magnesium. Kalsin kemudian dilindi dalam air. Dengan metoda ini konsumsi asam diharapkan dapat diminimalkan karena besi sudah dikonversi terlebih dahulu menjadi bentuk yang tidak larut dalam proses pelindian.

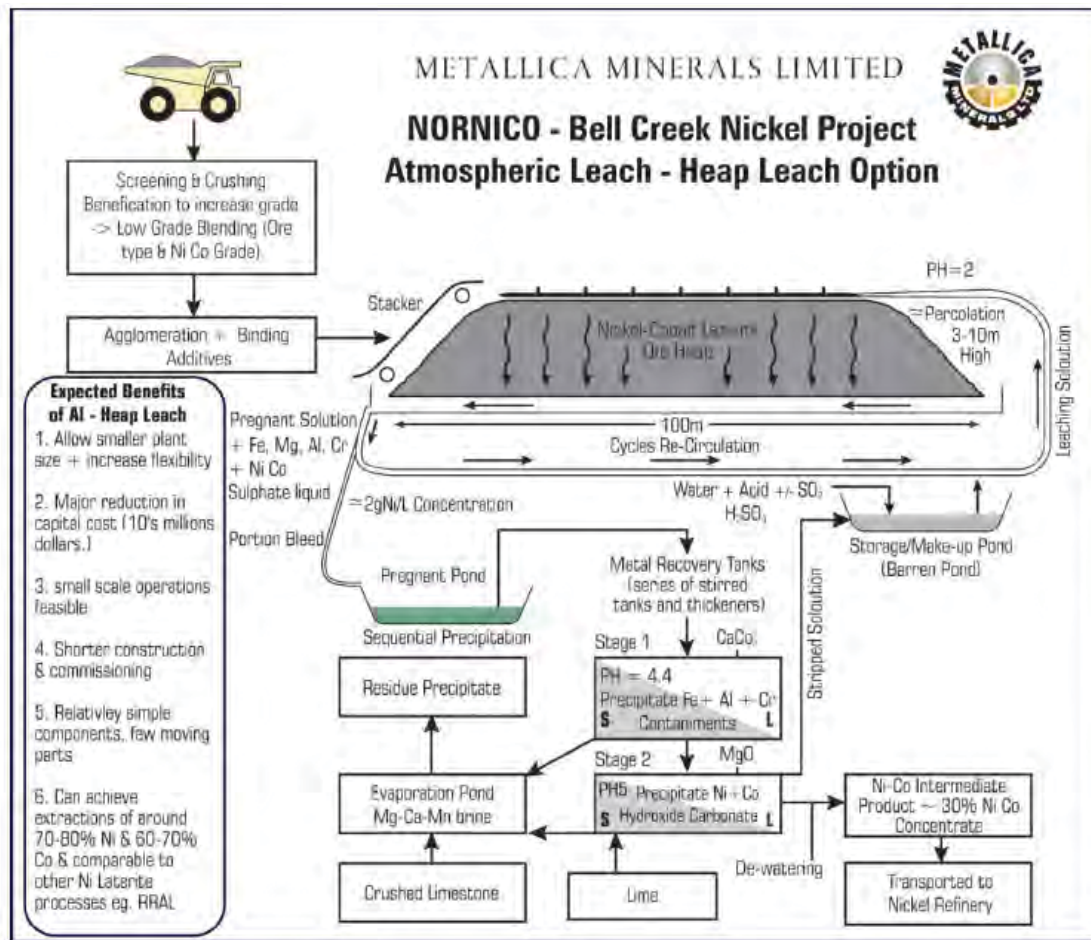
f. Pelindian Dua Tahap dan Netralisasi (Proses AMAX, EPAL)

Bijih dengan kandungan magnesia yang tinggi dapat digunakan untuk menetralkan liquor hasil pelindian pada proses AL dan PAL yang mengolah bijih dengan kandungan magnesia rendah. Alternatif lain adalah pelindian dilakukan dua tahap, dimana tahap pertama dilakukan pada tekanan atmosfer untuk melarutkan magnesia dan diikuti tahap kedua dengan proses PAL. Salah satu proses terkenal yang mengaplikasikan pelindian dua tahap ini adalah proses AMAX dan proses EPAL (Enhanced Pressure Acid Leaching) yang dikembangkan oleh BHP Biliton. Pada proses AMAX pada dasarnya digunakan campuran bijih limonit dan saprolit. Setelah magnesia dilarutkan dengan proses AL, *liquor* kemudian diolah lebih lanjut dengan HPAL. Proses penetralan liquor dari HPAL dilakukan dengan bijih dengan kandungan magnesia tinggi (saprolite). Residu dari proses HPAL diolah dalam proses AL untuk mengekstraksi nikel dan kobalt yang ikut terpresipitasi dalam residu. Proses AMAX telah dicoba di dalam percobaan skala pilot dengan berbagai komposisi bijih. Kelemahan proses AMAX adalah masih tingginya kandungan besi sesudah proses AL dan terdapat masalah dalam pemisahan endapan besi sesudah proses presipitasi.

2.2.4 Heap Leaching

Pelindian tumpukan (heap leaching) dapat diaplikasikan untuk mengekstraksi bijih nikel laterit berkadar rendah yang seringkali sebelumnya tidak dianggap sebagai *resources*. Dalam hal ini bijih ditumpuk di atas lapisan yang *impermeable* (plastik atau aspal) dan disemprot dengan larutan asam sulfat dari atas. Permeabilitas tumpukan bijih menjadi faktor yang krusial. Untuk menghindari proses penyumbatan di dalam tumpukan,

seringkali bijih harus diagglomerasi terlebih dahulu. Pada proses agglomerasi untuk membuat pellet biasanya asam sudah ditambahkan bersama-sama dengan air. Proses dilakukan pada temperatur kamar dan berlangsung hingga berbulan-bulan (3 – 6 bulan). Contoh flowsheet proses heap leaching yang dilakukan pada Nornico Project di Australia ditunjukkan pada Gambar 2.5



Gambar 2.5. Diagram alir proses yang dilakukan pada Nornico Project, Metallica Minerals, Australia, [14]

Larutan yang mengandung nikel dan logam-logam lain yang terlarut, terperkolasi secara alami melalui tumpukan bijih dan kemudian dialirkan dengan pipa-pipa ke dalam kolam penampungan hasil pelindian. Proses *heap leaching* ini tidak memerlukan prosedur pemisahan solid liquid seperti CCD sebagaimana pada proses PAL. Larutan kaya nikel dapat diolah lebih lanjut sebagaimana prosedur-prosedur yang biasa diterapkan pada PAL

dan AL, misalnya presipitasi dengan pengaturan pH, ekstraksi pelarut, aplikasi resin penukar ion dan electrowinning. Beberapa *heap leaching project* nikel laterite sedang dikembangkan diantaranya adalah proyek Caldag (Turki) dan beberapa di Australia seperti Minara, Metallica Minerals (Nornico Project) dan Heron Resources (Jump-Up Dump Project). Nornico direncanakan berproduksi pada akhir 2009 atau awal 2010 dengan kapasitas 10,000 ton Ni+Co produk per tahun dalam bentuk *mixed hydroxide precipitate* (MHP).

Recoveri dari proses heap leaching ini tidak setinggi proses PAL dan *Atmospheric Leaching in Tank*. Recoveri dan selektivitas proses heap leaching terhadap besi sangat bergantung pada tipe bijih (komposisi mineralnya). Untuk mengetahui tingkat recoveri dan selektivitas suatu heap leaching, perlu dilakukan *column leach test*. Sebagaimana proses heap leachingnya sendiri, *column leach test* ini dapat dilakukan selama berbulan-bulan sehingga diperoleh persen recoveri nikel dan kobal tertentu.

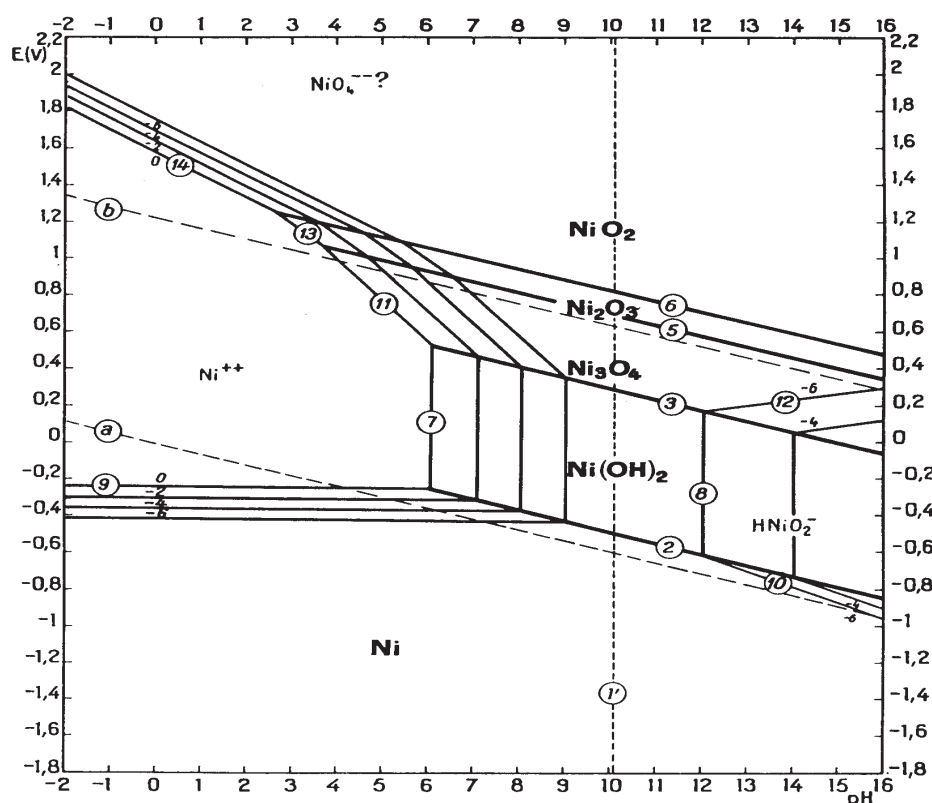
2.3 Tinjauan Termodinamika Proses Pelindian Bijih Nikel Laterit

Pelindian (*leaching*) adalah proses pelarutan secara selektif mineral yang mengandung logam-logam berharga kedalam larutan pelindi tertentu. Di dalam proses pelindian, logam-logam berharga di dalam mineral diharapkan sebanyak mungkin dapat dilarutkan sedangkan mineral-mineral pengotornya tetap berada di dalam fasa solid dan masuk ke dalam residu. Larutan pelindi dapat berupa larutan asam, larutan garam maupun larutan basa dengan atau tanpa adanya penambahan reagen-reagen lain misalnya oksigen sebagai oksidator dan kapur untuk pengatur pH. Beberapa hal yang harus dipertimbangkan dalam memilih larutan pelindi adalah kecepatannya dalam melarutkan logam-logam berharga di dalam mineral yang dilindi, selektivitasnya terhadap logam-logam lain di dalam mineral yang dilindi, kemampuannya diregenerasi, ketersediaan dan harganya serta tingkat bahayanya terhadap kesehatan pekerja dan lingkungan.

Larut tidaknya suatu logam dalam pelarut tertentu dapat diprediksi dari diagram potensial-pH (diagram Pourbaix) logam tersebut. Diagram potensial-pH merupakan suatu diagram yang memperlihatkan daerah dimana logam stabil sebagai logamnya, ionnya atau

oksida/hidroksidanya sebagai fungsi potensial reduksi setengah sel dan pH larutan. Untuk proses pelindian bijih nikel laterit, larutan harus diatur sedemikian rupa sehingga spesi yang stabil dalam larutan adalah Ni^{2+} . Prinsip yang sama juga berlaku untuk proses pemurnian larutan hasil pelindian dengan cara pengendapan selektif oksida atau hidroksida logam-logam pengotor seperti besi dan aluminium.

Diagram potensial-pH sistem Ni-H₂O pada temperatur kamar ditunjukkan pada Gambar 2.6. Sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 2.6, Ni^{2+} stabil pada rentang pH -2 hingga ± 6 dan selang potensial $> -0,2$ V sehingga proses pelindian dapat dilakukan pada selang pH dan potensial tersebut. Walaupun dari diagram potensial-pH ini kita dapat mengetahui kondisi padamana pelindian dapat dilakukan, namun seberapa cepat reaksi berlangsung tidak dapat diprediksi. Untuk mengetahui apakah reaksi berlangsung cukup cepat atau tidak harus ditinjau pula faktor-faktor lain yang mempengaruhi kinetika reaksi.



Gambar 2.6. Diagram EH-pH sistem Ni-H₂O pada temperatur kamar [11]

Di dalam larutan asam pelarutan NiO berlangsung menurut reaksi berikut:



Reaksi tersebut merupakan reaksi kimia yang disertai oleh perubahan energi sebagai berikut:

$$\Delta G_{reaksi,298}^0 = [\mu_{298}^0 Ni^{2+} + \mu_{298}^0 H_2O] - [\mu_{298}^0 NiO + 2\mu_{298}^0 H^+] \quad (2.11)$$

$$\Delta G_{reaksi,298}^0 = (-11.530 - 56.690) - (-51.300 + 2 \times 0)$$

$$\Delta G_{reaksi,298}^0 = -16.92 \text{ kal}$$

Dalam keadaan setimbang,

$$\Delta G_{reaksi,298}^0 = -RT \ln \left[\frac{(a_{Ni^{2+}})(a_{H_2O})}{(a_{NiO})(a_{H^+})^2} \right]_{eq} \quad (2.12)$$

Pada kondisi aktifitas Ni^{2+} dan NiO masing-masing 1, pH larutan dapat ditentukan sebagai berikut:

$$\Delta G_{reaksi,298}^0 = 2(2.303)RT \log(a_{H^+}) \quad (2.13)$$

$$\Delta G_{reaksi,298}^0 = -2(2.303)RT(pH) \quad (2.14)$$

Dengan memasukkan nilai ΔG^0 reaksi pada temperatur 25°C, maka akan diperoleh pH kesetimbangan NiO/ Ni^{2+} sebesar 6.21. Hasil perhitungan ini menunjukkan bahwa secara termodinamika pelindian NiO pada suhu kamar di dalam larutan asam dapat berlangsung pada pH kurang dari 6.21.

Pada suhu yang lebih tinggi, ΔG^0 dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (2.15)$$

$$= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \left\{ \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \left(\frac{\Delta C_p}{T} \right) dT \right\} \quad (2.16)$$

Dengan menyelesaikan persamaan di atas, maka akan diperoleh persamaan berikut:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \left[\Delta T - T \ln \frac{T}{298} \right] \Delta C_p \Big|_{298}^T \quad (2.17)$$

Dimana $\Delta C_p \Big|_{298}^T$ adalah nilai rata-rata perubahan C_p pada rentang temperatur 298 sampai temperatur T. Data C_p sebagai fungsi temperatur untuk ion tidak tersedia, namun nilai ini dapat didekati dengan persamaan:

$$C_p]_{298}^T = \frac{\bar{S}_T^0 - \bar{S}_{298}^0}{\ln\left(\frac{T}{298}\right)} \quad (2.18)$$

Menurut Criss-Cobble hubungan antara entropi absolut dengan temperatur adalah linear[19], atau dapat ditulis dalam bentuk persamaan matematika sebagai berikut:

$$S_{absolut,T}^0 = a_T + b_T S_{absolut,298}^0 \quad (19)$$

$$\bar{S}_{298,absolut}^0 = \bar{S}_{298,conventional}^0 - 5.0Z \quad (20)$$

dimana a dan b adalah koefisien yang nilainya bergantung pada temperatur dan jenis ion, sedangkan Z adalah muatan ion yang bersangkutan. Dengan demikian Persamaan (2.18) dapat ditulis kembali sebagai berikut:

$$C_{p,298}^T] = \frac{\bar{S}_{absolut,T}^0 - \bar{S}_{absolut,298}^0}{\ln\left(\frac{T}{298}\right)} \quad (2.21)$$

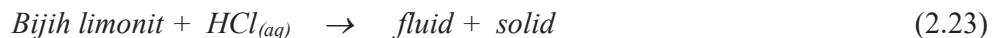
Diagram potensial-pH system Ni-H₂O pada temperatur diatas 25 °C yang ditentukan dari perhitungan dengan menggunakan formula Criss Coble disajikan dalam Lampiran 2. Diagram tersebut dibuat karena percobaan pelindian dilakukan pada temperatur diatas temperatur kamar.

2.4 Tinjauan Kinetika Proses Pelindian Bijih Nikel Laterit

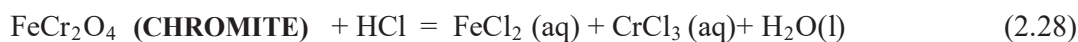
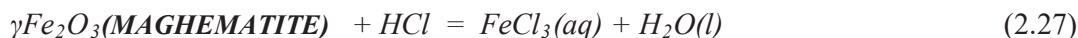
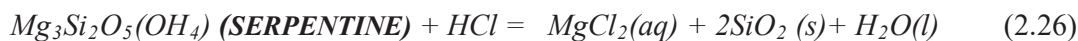
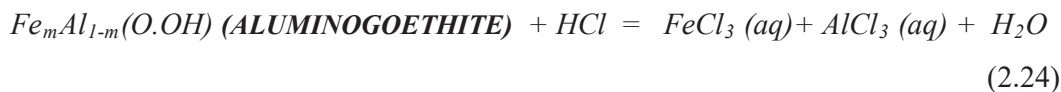
Reaksi pelindian bijih limonit merupakan reaksi heterogen, karena melibatkan lebih dari satu fasa yaitu fasa padat dan cair. Secara umum, reaksi heterogen padat-cair dalam pelindian bijih limonit ini dapat dituliskan sebagai berikut:



Apabila digunakan HCl sebagai reagen pelindi, maka reaksinya dapat dituliskan sebagai berikut:



Mineral-mineral yang terdapat di dalam bijih laterit akan larut dalam larutan pelindi asam klorida menurut reaksi berikut:



Untuk memahami mekanisme terjadinya reaksi, maka permukaan bijih limonit diasumsikan berbentuk bola. Untuk reaksi padat-cair seperti ini, maka ada dua kemungkinan yang terjadi yaitu:

1. Ukuran partikel padat tidak berubah terhadap waktu selama reaksi berlangsung yang bisa terjadi jika partikel mengandung pengotor dalam jumlah yang cukup besar dan partikel tidak terpecah menjadi lebih halus.
2. Ukuran partikel mengecil terhadap waktu selama berlangsungnya reaksi yang terjadi bila bagian yang telah bereaksi membentuk *flake ash* atau jika yang direaksikan berupa material yang murni.

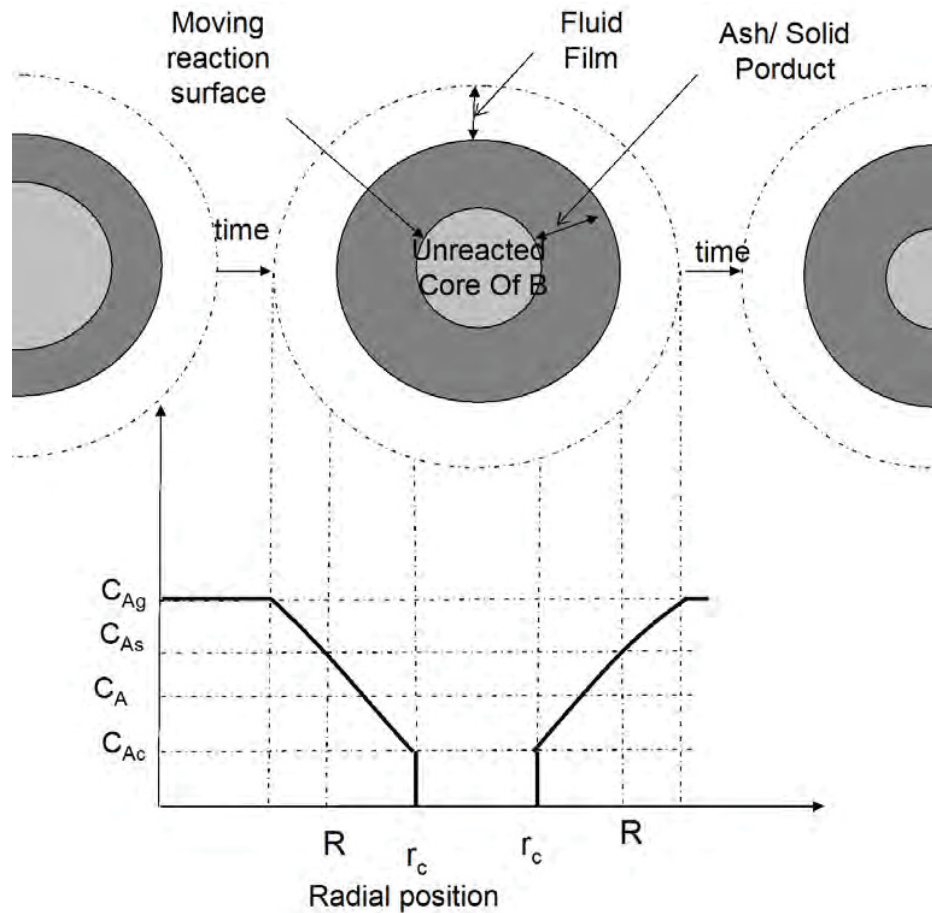
Mengingat bijih limonit mengandung banyak pengotor, maka mekanisme terjadinya reaksi pada pelindian bijih limonit akan lebih tepat didekati dengan model inti bulat yang menyusut dengan waktu (*shrinking spherical core model*) dengan ukuran partikel dianggap tidak berubah [14].

Model *shrinking core* ini mengasumsikan bahwa reaksi berlangsung pertama kali pada kulit luar partikel, sehingga sisa inti yang tidak bereaksi akan mengecil dengan bertambahnya waktu pelindian. Ukuran partikel tidak berubah oleh karena adanya produk reaksi dalam bentuk padat atau produk sisa reaksi. Mekanisme terjadinya reaksi yang didekati dengan model ini dapat berlangsung melalui beberapa tahap berikut:

1. Difusi HCl dari larutan ke permukaan partikel melalui lapis difusi pada permukaan partikel.
2. Penetrasi dan difusi HCl melalui produk padat atau lapisan padatan sisa reaksi ke permukaan inti yang belum bereaksi.
3. Reaksi antara HCl dan limonit pada permukaan inti yang belum bereaksi

4. Difusi produk cair (liquid) ke dalam larutan melalui lapis lapis difusi pada permukaan partikel.

Tahap-tahap reaksi ini diperlihatkan secara skematik pada Gambar 2.7.

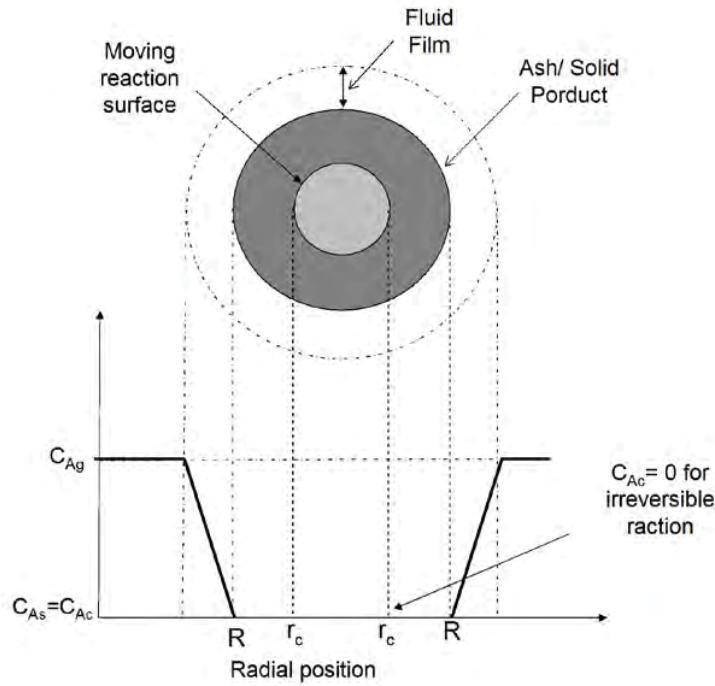


Gambar 2.7. Skematik tahap-tahap proses pelindian bijih limonit yang didekati dengan model *shrinking core* [15]

Laju reaksi secara keseluruhan ditentukan oleh tahap proses yang paling lambat. Umumnya reaksi padat-cair dapat dikendalikan oleh salah satu dari tiga tahap tersebut di atas, yaitu reaksi pada antarmuka, difusi reaktan melalui lapis difusi, dan difusi reaktan melalui produk padat (produk sisa)

2.4.1 Proses yang Terkendali oleh Laju Difusi Melalui Lapis Difusi pada Permukaan Partikel

Suatu proses akan terkendali oleh laju difusi melalui lapis difusi pada permukaan partikel padat apabila laju difusi melalui lapis difusi tersebut merupakan proses yang paling lambat. Profil konsentrasi pereaksi untuk proses yang terkendali oleh difusi melalui lapis difusi ini ditunjukkan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8. Profil konsentrasi pereaksi pada proses yang terkendali oleh difusi melalui lapis difusi [15]

Laju pelindian bijih limonit yang terkendali oleh difusi melalui lapis difusi pada permukaan partikel padat dapat dituliskan sebagai berikut:

$$-\frac{dN_{(NiO, FeO, MgCO_3, Al_2O_3)}}{dt} = -\frac{dN_{HCl}}{dt} \quad (2.29)$$

$$-\frac{dN_T}{dt} = -\frac{dN_{HCl}}{dt}, \text{ dimana } dN_T = dN_{(NiO, FeO, MgCO_3, Al_2O_3)} \quad (2.30)$$

Dengan asumsi bahwa reaksi pelindian adalah reaksi orde satu, maka laju difusi melalui lapis difusi dapat dituliskan sebagai berikut:

$$r_{HCl} = k_g C_{HCl} \quad (2.31)$$

dimana k_g adalah koefisien transfer massa melalui lapisan film ($\text{mol/m}^2 \text{ Pa s}$) dan C_{HCl} adalah konsentrasi asam klorida dalam larutan pelindi (mol/m^3).

Laju pengurangan konsentrasi asam klorida dapat dinyatakan dengan persamaan berikut:

$$r_{HCl} = -\frac{1}{S} \frac{dN_{HCl}}{dt} \quad (2.32)$$

dimana S adalah luas permukaan bola $= 4\pi R^2$.

Apabila persamaan-persamaan di atas diselesaikan, maka akan diperoleh persamaan baru sebagai berikut:

$$-\frac{dN_T}{dt} = 4\pi R^2 k_g C_{HCl} \quad (2.33)$$

Dengan mendefinisikan $\rho_T = \frac{\text{mol total}}{\text{volume total}}$, maka akan diperoleh hubungan:

$$dN_T = \rho_T dV_T = \rho_T 4\pi r^2 dr \quad (2.34)$$

Jika persamaan (2.34) dimasukkan ke dalam persamaan (2.30), kemudian dilakukan integrasi terhadap r dan t maka akan diperoleh hubungan antara waktu pelindian dengan jari-jari inti partikel yang belum bereaksi sebagai berikut:

$$t = \frac{\rho_T R}{3C_{HCl} k_g} \left(1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right) \quad (2.35)$$

Modifikasi persamaan terakhir ini akan menghasilkan persamaan:

$$t = kX_T \quad (2.36)$$

dimana X_T adalah fraksi mol total oksida yang sudah bereaksi.

Koefisien transfer massa (k_g) dapat diperoleh dengan mengalurkan $\left(1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right)$ terhadap t ,

sehingga diperoleh persamaan garis lurus dengan kemiringan sebesar $\frac{3C_{HCl} k_g}{\rho_T R}$.

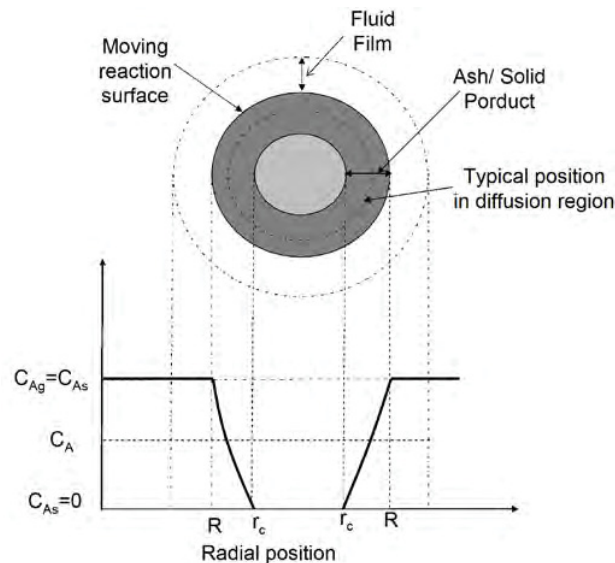
Agar suatu proses dapat berlangsung, maka diperlukan energi aktivasi tertentu. Besarnya energi aktivasi untuk proses difusi melalui lapis difusi pada permukaan partikel padat ini dapat diperoleh dari persamaan Arrhenius:

$$k_g = A_g \exp^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ atau } \ln k_g = \ln A_g - \frac{E_a}{RT} \quad (2.37)$$

Nilai E_a dapat diperoleh dengan cara mengkalurkan $\ln k_g$ terhadap $(1/T)$ yang akan memberikan persamaan garis lurus dengan kemiringan sebesar $(-E_a/R)$. Dari Persamaan (2.37), dapat dilihat bahwa nilai k_g akan meningkat secara eksponensial terhadap peningkatan temperatur, sehingga laju difusi dapat dipercepat dengan cara menaikkan temperatur sistem. Selain itu, laju difusi melalui lapis difusi juga dapat dipercepat dengan cara mengurangi ketebalan lapis difusi, misalnya dengan pengadukan.

2.4.2 Proses yang Terkendali oleh Laju Difusi Melalui Produk Padat

Suatu proses akan terkendali oleh laju difusi melalui produk padat atau padatan sisa reaksi apabila laju difusi melalui produk padat tersebut jauh lebih lambat jika dibandingkan dengan laju proses pada tahap proses lainnya. Profil konsentrasi asam klorida untuk proses yang terkendali oleh difusi melalui produk padat atau padatan sisa reaksi ditunjukkan secara skematik pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9. Profil konsentrasi pereaksi proses yang terkendali oleh difusi melalui produk padat [15]

Laju reaksi pelindian yang terkendali oleh difusi melalui produk padat dapat dituliskan sebagai berikut:

$$-\frac{dN_{(NiO, FeO, MgCO_3, Al_2O_3)}}{dt} = -\frac{dN_{HCl}}{dt} \quad (2.38)$$

$$-\frac{dN_T}{dt} = -\frac{dN_{HCl}}{dt} \quad (2.39)$$

Laju difusi asam klorida melalui produk padat dapat ditentukan dari Hukum Ficks I:

$$J_{HCl} = -D_{HCl} \frac{dC_{HCl}}{dr} \quad (2.40)$$

$$J_{HCl} = \frac{1}{A} \frac{dN_{HCl}}{dt} \quad (2.41)$$

dimana D_{HCl} adalah koefisien difusi HCl melalui produk padat atau padatan sisa reaksi dan A adalah luas permukaan bola.

Dengan mengkombinasikan Persamaan (2.39), (2.40) dan (2.41) dan kemudian dilakukan integrasi terhadap r dan C_{HCl} , maka akan diperoleh persamaan berikut:

$$-\frac{dN_T}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D_{HCl} C_{HCl} \quad (2.42)$$

N_T dapat dinyatakan sebagai fungsi jari-jari bola, sehingga akan diperoleh dN_T sebagai berikut:

$$dN_T = 4\pi r^2 \rho_T \frac{dr}{r_c} \quad (2.43)$$

Dengan mengganti dN_T pada Persamaan (2.42) dengan Persamaan (2.43) kemudian diintegrasikan terhadap r dan t , maka akan diperoleh persamaan berikut:

$$t = \frac{\rho_T R^2}{6D_{HCl} C_{HCl}} \left(1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^{2/3} + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right) \quad (2.44)$$

Persamaan (2.44) ini bisa dimodifikasi menjadi:

$$t = k \left(1 - 3(1 - X_T)^{2/3} + 2(1 - X_T) \right) \quad (2.45)$$

Koefisien difusi dapat diperoleh dengan cara mengalurkan $\left(1 - 3(1 - X_T)^{2/3} + 2(1 - X_T) \right)$ terhadap t yang akan memberikan persamaan garis lurus dengan kemiringan sebesar $\frac{6D_{HCl} C_{HCl}}{\rho_T R^2}$.

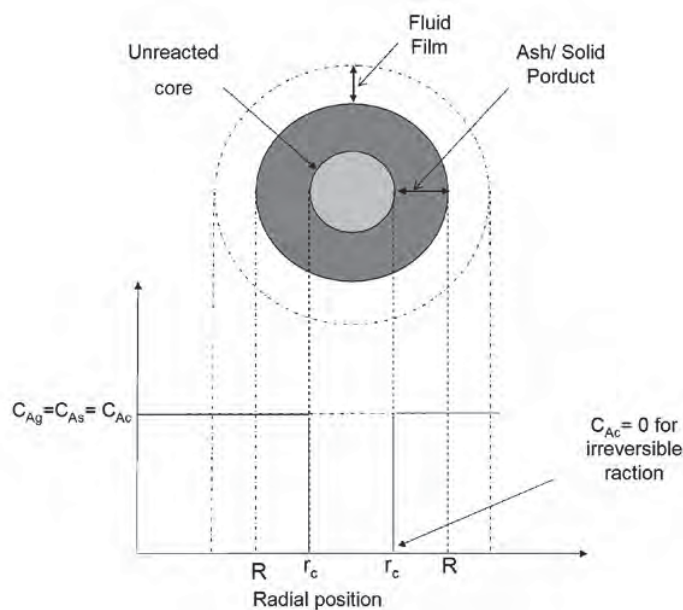
Energi aktivasi untuk proses difusi melalui produk padat diperoleh dari persamaan Arrhenius sebagai berikut:

$$D_{eff} = D_0 \exp^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ atau } \ln D_{eff} = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2.46)$$

Dengan cara yang sama, nilai E_a dapat diperoleh dengan cara mengalurkan nilai $\ln D$ terhadap $(1/T)$ yang akan memberikan persamaan garis lurus dengan kemiringan sebesar $(-E_a/R)$. Dari persamaan (2.46) dapat dilihat bahwa nilai D akan meningkat secara eksponensial terhadap peningkatan temperatur.

2.4.3 Proses yang Terkendali oleh Reaksi Antarmuka

Suatu proses akan dikendalikan oleh reaksi antarmuka padat-cair jika reaksi antarmuka tersebut merupakan tahap proses yang paling lambat. Karena laju reaksi pada antarmuka lebih lambat dibandingkan dengan laju tahap proses yang lain, maka konsentrasi asam klorida pada daerah antarmuka dapat dianggap sama dengan konsentrasi asam klorida dalam fasa ruah larutan. Profil konsentrasi pereaksi pada proses yang terkendali oleh reaksi antarmuka ini secara skematik diperlihatkan pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10. Profil konsentrasi pereaksi pada proses yang terkendali reaksi antarmuka [15]

Dari persamaan stoikiometri reaksi, laju reaksi dapat dinyatakan dalam persamaan berikut:

$$-\frac{dN_T}{dt} = -\frac{dN_{HCl}}{dt} \quad (2.47)$$

Untuk reaksi orde satu, maka laju reaksi antarmuka dapat dituliskan:

$$r_{HCl} = k_s C_{HCl} \quad (2.48)$$

Sedangkan laju pengurangan asam klorida,

$$r_{HCl} = -\frac{1}{S} \frac{d_{HCl}}{dt} \quad (2.49)$$

Untuk partikel berbentuk bola, kombinasi Persamaan (2.47), (2.48) dan (2.49) akan menghasilkan persamaan berikut:

$$-\frac{\rho_T dr}{dt} = k_s C_{HCl} \quad (2.50)$$

Dengan mengintegrasikan Persamaan (2.50) ini terhadap r dan t , maka akan diperoleh:

$$t = \frac{\rho_T (R - r_c)}{k_s C_{HCl}} = \frac{\rho_T R}{k_s C_{HCl}} \left(1 - \frac{r_c}{R}\right) \quad (2.51)$$

Persamaan terakhir ini dapat dimodifikasi menjadi:

$$t = k \left[1 - (1 - X_T)^{1/3} \right] \quad (2.52)$$

Untuk suatu proses yang terkendali oleh laju reaksi kimia pada antarmuka, maka pengaluran antara $\left[1 - (1 - X_T)^{1/3} \right]$ terhadap t akan menghasilkan persamaan garis lurus dengan kemiringan sebesar $\frac{k_s C_{HCl}}{\rho_T (R - r_c)}$.

Dengan cara yang sama dengan 2 pengendali proses yang lain, energi aktivasi untuk proses yang terkendali oleh reaksi antarmuka didapat dari persamaan Arrhenius sebagai berikut:

$$k_s = A_s \exp^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{atau} \quad \ln k_s = \ln A_s - \frac{E_a}{RT} \quad (2.53)$$

Dengan mengkalurkan nilai k_s terhadap $(1/T)$, maka akan diperoleh persamaan garis lurus dengan kemiringan sebesar $(-E_a/R)$ sehingga energi aktifasinya dapat ditentukan.

2.4.4 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Kinetika Pelindian

Dari persamaan umum laju reaksi orde pertama dapat diketahui bahwa untuk setiap proses, apapun pengendalinya, selalu ada korelasi antara laju reaksi dengan konstanta laju reaksi, konsentrasi reaktan dan luas permukaan partikel. Persamaan umum laju reaksi orde pertama dapat dituliskan sebagai berikut:

$$V = S k C \quad (2.54)$$

dimana V = laju reaksi orde pertama (mol/s), S = luas permukaan total partikel (m^2), dan k = konstanta laju reaksi secara umum yang dapat berupa koefisien laju difusi melalui lapisan difusi (k_g), koefisien transfer massa melalui produk padat (D) atau konstanta laju reaksi antarmuka (k_s) dan C = konsentrasi reaktan.

Berdasarkan Persamaan (2.54) di atas, faktor-faktor yang mempengaruhi laju reaksi adalah sebagai berikut:

1. Ukuran butiran material. Semakin halus butiran material maka laju reaksi pelindian akan semakin cepat karena untuk berat total yang sama, material dengan butiran yang lebih halus akan memiliki permukaan yang lebih luas jika dibandingkan dengan butiran yang berukuran lebih besar.
2. Temperatur. Semakin tinggi temperatur maka laju reaksi akan semakin besar. Hal ini sesuai dengan Persamaan Arrhenius yang menunjukkan bahwa nilai k meningkat secara eksponensial terhadap peningkatan temperatur.
3. Konsentrasi reaktan (asam klorida). Semakin besar konsentrasi pereaksi maka semakin cepat pula laju reaksi pelindian.
4. Khusus untuk proses yang terkendali oleh laju difusi melalui lapis difusi pada permukaan partikel padat, nilai k juga dapat diperbesar dengan cara menurunkan ketebalan lapis difusi. Hal ini dapat dilakukan misalnya dengan cara pengadukan. Semakin cepat laju pengadukan maka laju reaksi akan semakin besar. Akan tetapi hal ini hanya berlaku selama proses masih dikendalikan oleh laju difusi melalui lapis difusi. Apabila pengadukan terus ditingkatkan maka suatu saat pengendali proses akan beralih dari difusi melalui lapis difusi pada permukaan partikel padat menjadi reaksi antarmuka atau difusi melalui produk reaksi.

5. Persen padatan. Semakin besar persen padatan maka peluang asam klorida untuk bereaksi dengan nikel oksida semakin mengecil, sehingga laju reaksi akan cenderung semakin lambat dengan meningkatnya persen solid.
6. Waktu pelindian. Semakin lama waktu pelindian maka persen nikel yang dilarutkan oleh asam klorida akan semakin besar pula. Namun demikian, laju reaksi akan semakin lambat seiring dengan bertambahnya waktu karena semakin berkurangnya konsentrasi pereaksi dan semakin bertambah tebalnya lapisan sisa padatan yang tidak bereaksi.

2.5. Pemurnian Larutan Hasil Pelindian Bijih Limonit

Selain nikel, larutan hasil pelindian bijih limonit juga mengandung ion-ion logam yang lain terutama ion besi, aluminium dan magnesium. Karena kandungan Fe dalam bijih cukup besar dibandingkan Ni, maka konsentrasi Fe terlarut dalam larutan hasil pelindian pada tekanan atmosfer umumnya jauh lebih besar jika dibandingkan dengan konsentrasi nikel itu sendiri. Oleh sebab itu, sebelum dilakukan recoveri nikel, ion besi harus dihilangkan terlebih dahulu dari larutan hasil pelindian. Salah satu cara paling sederhana untuk memisahkan Ni dengan Fe adalah dengan cara pengendapan selektif ion besi dalam bentuk besi hidrosida ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) atau besi oksida (hematite/goethite). Agar pengendapan ini dapat berlangsung secara selektif, maka kondisi larutan harus diatur sedemikian rupa sehingga besi stabil sebagai oksida atau hidrosidanya dalam fasa padat, sementara nikel tetap berada dalam bentuk ionnya dalam fasa larutan (liquid). Kondisi tersebut dapat dilihat pada diagram potensial-pH sistem Fe- H_2O dan Ni- H_2O . Diagram potensial-pH sistem Ni- H_2O dan Fe- H_2O pada 25 °C dapat dilihat pada Gambar 2.6 dan Gambar L-1.1.

Di dalam bijih limonit, besi dapat memiliki bilangan oksidasi +3 seperti dalam senyawa goethite, aluminogoethite, hematite/maghemite, maupun +2 seperti dalam senyawa wusthite dan chromite. Oleh sebab itu, di dalam larutan pelindi asam, ion besi dapat terlarut sebagai Fe^{3+} dan Fe^{2+} . Ion Fe^{3+} lebih mudah mengendap membentuk besi oksida atau besi hidroksida pada selang pH yang relatif lebih rendah jika dibandingkan dengan Fe^{2+} . Oleh karena itu, agar konsentrasi besi yang ada di dalam larutan dapat diturunkan

seminimal mungkin, ion Fe^{2+} perlu dioksidasi terlebih dahulu membentuk ion Fe^{3+} . Proses oksidasi ion Fe^{2+} menjadi Fe^{3+} ini bisa dilakukan dengan cara mengaerasi larutan atau dengan penambahan oksidator lain seperti H_2O_2 atau KMnO_4 kedalam larutan. Karena pH larutan hasil pelindian bijih limonit sekitar 1 bahkan kurang, maka pH larutan perlu diatur sedemikian rupa agar ion Fe^{3+} mengendap membentuk oksida atau hidroksidanya, sementara nikel tetap stabil sebagai Ni^{2+} . Berdasarkan perbandingan diagram potensial-pH sistem $\text{Ni-H}_2\text{O}$ dan $\text{Fe-H}_2\text{O}$; kondisi tersebut terpenuhi pada pH sekitar 3-5. Sebagaimana besi, aluminium juga dapat diendapkan dengan cara yang sama, sehingga besi dan aluminium dapat dihilangkan secara serempak dari larutan hasil pelindian.

2.6 Recoveri Logam dari Larutan dengan Resin Penukar Ion

Pertukaran ion merupakan fenomena alam yang dapat terjadi antara fasa padat (penukar ion) dengan fasa cair. Fenomena ini merupakan hal yang umum ditemukan pada tanah, mineral, tumbuh-tumbuhan dan hewan. Material-material penukar ion alamiah seperti zeolit dan *clay* sudah lama digunakan pada proses pengolahan air minum. Resin penukar ion merupakan penukar ion organik yang diproduksi oleh manusia untuk berbagai keperluan. Di bidang hidrometalurgi, resin penukar ion pertama kali digunakan sekitar tahun 1950 di Rusia untuk merecover uranium dari larutan hasil pelindian. Saat ini sudah banyak resin penukar ion komersial yang tersedia dipasaran untuk berbagai keperluan antara lain untuk pengolahan air, ekstraksi logam dengan jalur hidrometalurgi, industri makanan dan obat-obatan.

Dalam industri ekstraksi logam, resin penukar ion telah digunakan misalnya dalam industri pengolahan emas, logam grup platina dan tembaga. Kemungkinan penggunaan resin penukar ion untuk ekstraksi nikel dan kobalt dari bijih laterit terus diteliti. Keunggulan resin penukar ion dibandingkan dengan penukar ion non organik antara lain adalah kapasitasnya (exchange capacity) yang jauh lebih besar, reaksi pertukaran ion yang berlangsung lebih cepat, risiko *organic poisoning* lebih minimal dan tidak membutuhkan proses *thermal* untuk regenerasinya.

2.6.1 Resin Penukar Ion untuk Nikel dan Kobal

Nikel dan kobal larut dalam larutan dalam bentuk ion dengan valensi +2. Oleh karena itu, resin penukar ion yang disarankan untuk merecover nikel dan kobal adalah resin penukar kation (cation ion exchange resin) dan resin yang bersifat asam lemah (*weakly acidic resin*). *Weakly acidic resin* dari grup *carboxyl* menawarkan kapasitas pemuatan (loading) yang tinggi, namun pemakaiannya terbatas karena selektifitasnya yang rendah terhadap logam-logam alkali tanah dan hanya cocok digunakan di dalam larutan yang basa. Resin penukar kation dengan grup fungsional *phosphoric acid* dapat digunakan pada lingkungan yang sedikit asam, namun kurang selektif terhadap tembaga, seng dan cadmium, sehingga sulit untuk memisahkan logam nikel dan kobal dari logam-logam tersebut.

Chelating resin yang membawa grup fungsional *iminodiacetic acid* telah lama dikenal untuk merecover nikel dan kobalt secara selektif. Afinitas resin ini terhadap nikel termasuk tinggi dan dapat digunakan dalam lingkungan yang asam (selang pH 2-6). Perbandingan selektifitas ketiga tipe resin tersebut terhadap ion-ion logam dapat dilihat dalam Tabel 2.2

Tabel 2.2 Perbandingan Selektifitas Resin Tipe Carboxylic, Phosphoric dan Iminodiacetic Acid Chelating Resins Terhadap Berbagai Ion Logam [25]

Resin Type	Selectivity Order
Carboxylic resins	$\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$
Phosphoric resins	$\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$
Iminodiacetic acid chelating resins	$\text{Cr}^{3+} > \text{In}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Hg}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{+2}$

Resin lain yang telah ditemukan dan mungkin cocok untuk merecover nikel dan kobalt secara selektif adalah resin tipe bispicolylamine, aminophosphonic acid dan amidoxime.

2.6.2 Kapasitas Resin Penukar Ion (Exchange Capacity)

Kapasitas resin adalah salah satu sifat yang paling penting dari resin karena menunjukkan ukuran kemampuan resin untuk proses pertukaran ion. Kapasitas resin didefinisikan

sebagai jumlah ekuivalen ion yang dapat dipertukarkan per satuan massa atau volume resin. Kapasitas resin umumnya dinyatakan dalam satuan eq/kg atau eq/liter. Kapasitas resin umumnya dihitung dari jumlah gugus fungsi (grup fungsional) yang dimiliki oleh resin tersebut dan secara teknik dapat diukur dengan cara titrasi. Kapasitas resin dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

$$\text{Kapasitas resin } (Q_r) = \frac{V_t \times C_t}{M_r \text{ or } V_r} \quad (2.55)$$

dimana:

Q_r = kapasitas resin (kapasitas total) (eq/l atau eq/kg)

V_t = volume titran (l)

C_t = konsentrasi titran (mol/liter)

M_r = massa resin (kg)

V_r = volume resin (l)

2.6.3 *Equilibrium loading dan equilibrium adsorption isotherm*

Dalam prakteknya pada proses hidrometalurgi sangat jarang resin bekerja hingga kapasitas totalnya. Oleh karenanya lebih relevan untuk menggunakan *equilibrium loading* ion logam tertentu sebagai ukuran kapasitas yang dapat dicapai oleh resin. *Equilibrium loading* adalah ekuivalen maksimum ion logam tertentu yang dapat diserap oleh resin pada kondisi larutan yang spesifik (tertentu) dalam keadaan setimbang. Keadaan setimbang adalah keadaan pada saat potensial kimia ion logam tertentu di dalam fasa resin sama dengan potensial kimia ion logam tersebut di dalam fasa larutan. Tipikal hubungan antara konsentrasi ion dalam larutan dan *equilibrium loading* ditunjukkan oleh Gambar 2.11

Equilibrium adsorption isotherms penting untuk memperkirakan loading maksimum yang dapat dicapai oleh suatu resin. *Equilibrium adsorption isotherms* merupakan ukuran selektifitas resin terhadap ion tertentu pada lingkungan yang spesifik. Ada berbagai model yang dikemukakan oleh para ahli sebagai pendekatan terhadap *equilibrium adsorption isotherms*. Dua diantaranya yang paling sering digunakan adalah Persamaan Langmuir (Persamaan 2.56) dan Persamaan Freundlich (Persamaan 2.57).

$$(R_r) = \frac{KR_{\max}C_e}{1 + KC_e} \quad (2.56)$$

$$(R_r) = a(C_e)^b \quad (2.57)$$

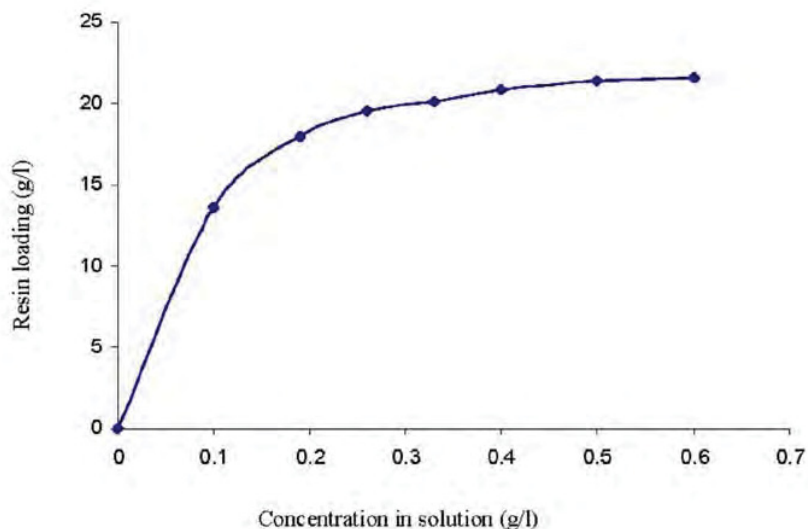
dimana:

(R_r) = resin loading pada keadaan setimbang (mol/l)

$R_{\max}$ = maksimum resin loading secara theoretic

C_e = konsentrasi ion dalam larutan pada keadaan setimbang (mol/l)

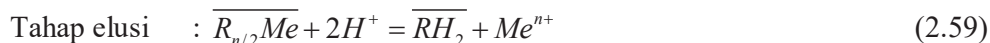
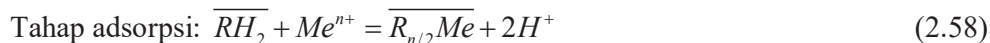
K, a dan b = konstanta



Grafik 2.11. Tipikal hubungan antara konsentrasi ion dalam larutan dan *equilibrium loading* (equilibrium adsorption isotherm) [25]

2.6.4 Kinetika Proses Pertukaran Ion

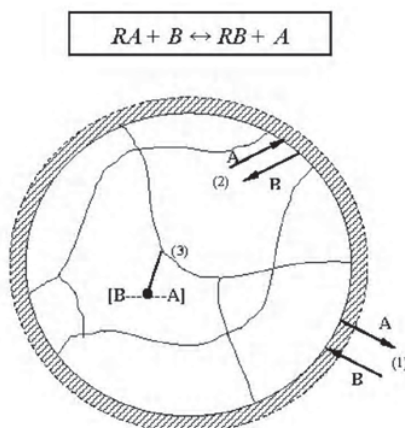
Proses pertukaran ion terdiri dari dua tahap yaitu tahap adsorpsi (sorption atau loading) dan tahap elusi. Tahap adsorpsi merupakan tahap dimana ion logam yang akan direcover dari larutan diadsorpsi oleh resin (memasuki fasa resin), sementara tahap elusi adalah tahap dimana ion logam yang ada dalam fasa resin dilepaskan kembali kedalam larutan. Reaksi untuk kedua tahap tersebut dapat dituliskan sebagai berikut:



Kinetika pertukaran ion penting untuk memahami mekanisme reaksi yang mengendalikan keseluruhan proses pertukaran ion. Dua tahap proses tersebut di atas merupakan reaksi yang berkebalikan, sehingga tinjauan kinetiknya akan sama. Laju proses pertukaran ion, baik tahap adsorpsi maupun tahap elusi dapat dikendalikan oleh:

1. Laju difusi melalui film larutan yang mengelilingi resin
2. Laju difusi di dalam utiran resin/difusi dalam partikel
3. Laju reaksi kimia pada tempat-tempat pertukaran (exchange sites)

Secara skematik ketiga tahap proses tersebut ditunjukkan pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12. Skematik tahap-tahap dalam proses pertukaran ion [Harland, 1991]

Proses umumnya dikendalikan oleh difusi melalui film larutan yang mengelilingi resin apabila konsentrasi larutan yang digunakan cukup encer dan apabila ukuran butiran resin cukup kecil. Sementara proses diperkirakan akan terkendali oleh laju difusi di dalam butiran resin (partikel resin) apabila digunakan resin dengan ukuran butiran yang besar dan konsentrasi larutan yang tinggi. Reaksi kimia umumnya menjadi pengendali proses pertukaran ion pada *chelating resin* karena struktur matriksnya memiliki pori-pori yang besar sehingga difusi di dalam butiran resin berlangsung dengan cepat. Namun fakta yang didapat dari percobaan tidak selamanya seperti tersebut diatas. Beberapa penelitian adsorpsi ion dengan resin *iminodiacetic acid* menunjukkan bahwa difusi melalui partikel sebagai pengendali proses pertukaran ion. Kecenderungan suatu reaksi untuk terkendali

oleh reaksi kimia bergantung pada stabilitas ion logam yang diadsorpsi. Semakin stabil (inert) kompleks ion logam-resin yang terbentuk, maka kecenderungan proses untuk dikendalikan oleh reaksi kimia akan semakin besar.

Ada beberapa model kinetika yang dikembangkan untuk proses pertukaran ion, namun pada umumnya rumit dan tidak bisa diselesaikan dengan perhitungan sederhana. Beberapa diantaranya telah disederhanakan, sehingga sangat berguna untuk menentukan pengendali proses pertukaran ion. Model-model tersebut antara lain: model *linear driving force*, model *quadratic driving force* dan *model shell progressive*. Berikut ini akan diuraikan secara singkat masing-masing model tersebut.

1. *Linear Driving Force Model*

Model ini mengasumsikan bahwa laju proses berbanding lurus dengan perbedaan konsentrasi ion logam dalam fasa resin pada keadaan setimbang dengan konsentrasi pada keadaan tidak setimbang. Dengan demikian untuk proses yang terkendali oleh difusi melalui partikel resin, persamaan kinetiknya dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{dR_t}{dt} = k_r (R_e - R_t) \quad (2.60)$$

Hasil integrasi persamaan di atas adalah sebagai berikut:

$$\ln\left(\frac{R_e - R_t}{R_e - R_0}\right) = -k_r t \quad (2.61)$$

dimana R_e adalah konsentrasi ion logam dalam fasa resin pada keadaan setimbang R_t dan R_0 adalah konsentrasi ion logam dalam fasa resin masing-masing pada saat reaksi telah berjalan selama $t = t$ dan $t = 0$.

Jika proses dikendalikan oleh difusi melalui film larutan yang mengelilingi resin, persamaan kinetiknya dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{dR_t}{dt} = k_s (C_s - C_s^s) \quad (2.62)$$

dimana C_s^s adalah konsentrasi ion logam pada permukaan butiran, dan C_s adalah konsentrasi ion logam dalam ruah larutan.

2. Quadratic Driving Force Model (Vermaulen's Model)

Model ini dikembangkan untuk melakukan pendekatan terhadap proses yang dikendalikan oleh laju difusi di dalam partikel resin. Model *quadratic driving force* dirumuskan oleh persamaan berikut:

$$\frac{dR_t}{dt} = \frac{D\pi^2}{r^2} \left(\frac{R_e^2 - R_t^2}{2R_t - R_0} \right) \quad (2.63)$$

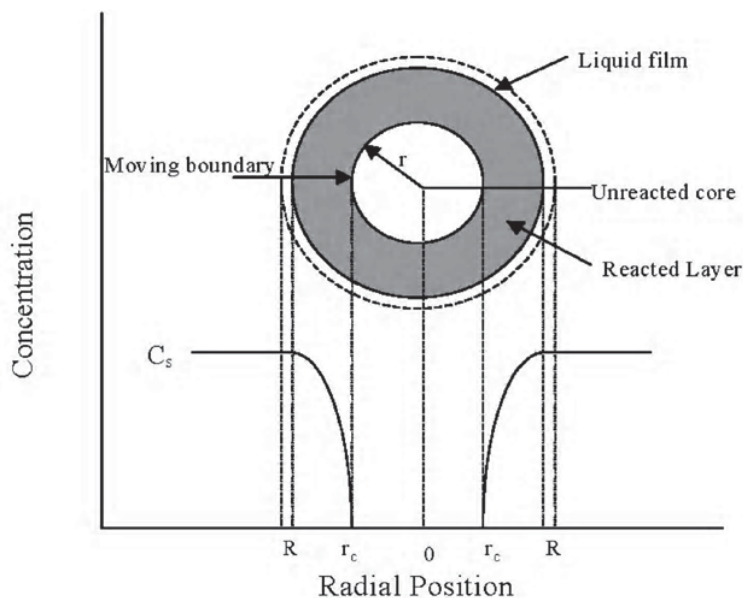
Apabila persamaan di atas diintegrasikan, maka akan diperoleh persamaan berikut:

$$\log(R_e^2 - R_t^2) = \frac{D\pi^2 t}{r^2} + \log(R_e^2) \quad (2.64)$$

dimana D adalah koefisien interdifusi rata-rata di dalam partikel resin dan R adalah jari-jari partikel resin (bead).

3. Shell Progressive Model (Unreacted Core Model)

Model ini mengasumsikan bahwa reaksi bergerak dari permukaan partikel ke bagian dalamnya. Profil konsentrasi ion pada model ini diilustrasikan pada Gambar 2.13.



Gambar 2.13. Profil konsentrasi ion pada model *shell progressive* [slatter, 1991]

Persamaan yang relevan untuk difusi melalui *shell* yang telah bereaksi dinyatakan sebagai berikut:

$$t = \frac{r^2 Q_r}{6DC_s} (1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)) \quad (2.65)$$

$$1 - X = \left(\frac{r_t}{r_e}\right)^3 \quad (2.66)$$

dimana D = koefisien difusi, Q_r = kapasitas resin dan C_s = konsentrasi larutan.

2.6.5 *Chelating Resin*

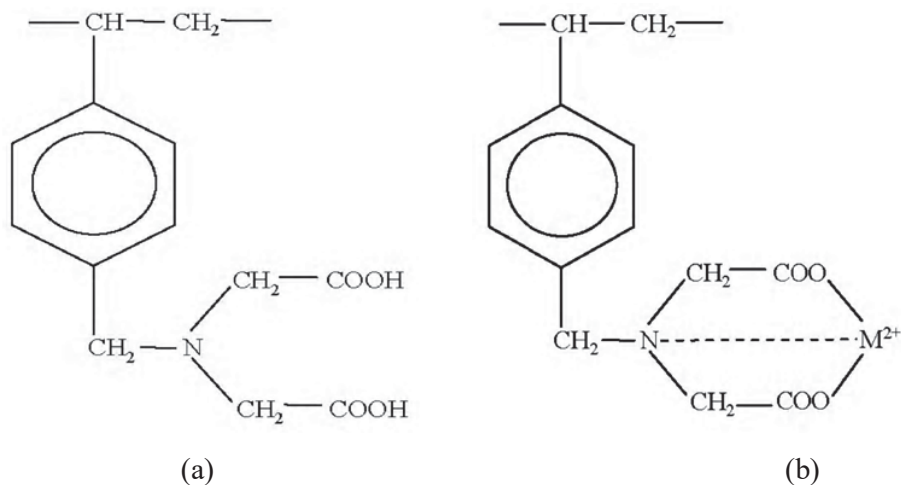
Chelating resin atau juga dikenal sebagai *complexing* atau *specific ion resin* didesain agar dapat digunakan secara spesifik dan bersifat selektif untuk ion-ion tertentu dengan kapasitas yang tinggi. Tipe resin ini menyerap ion melalui kombinasi antara ikatan ion dan kovalen. Dibandingkan dengan resin penukar ion konvensional (tipe gel) yang hanya mengandalkan interaksi gaya elektrostatis, *chelating resin* memiliki selektifitas yang lebih tinggi. Penyerapan ion-ion oleh *chelating resin* dipengaruhi oleh gugus fungsi resin (senyawa kimia yang bersifat aktif pada resin), sifat-sifat fisik matriksnya dan kondisi larutan pada saat penyerapan.

Salah satu pertimbangan utama pada penggunaan resin penukar ion di bidang hidrometalurgi adalah ketahanan fisik resin. Perlakuan pada larutan (khususnya pada proses Resin in Pulp) pada tahap adsorpsi dan elusi seperti pengadukan, penyaringan, pemompaan dan abrasi yang terjadi secara periodik menyebabkan degradasi pada butiran-butiran resin resin. *Chelating resin* memiliki pori-pori yang besar, sehingga resin ini lebih stabil terhadap *swelling* dan penyusutan, karenanya dapat meminimalisasi struktur yang rusak akibat *osmotic shock*. Struktur pori-pori makronya juga meningkatkan kinetika proses pertukaran ion karena difusi ion dan molekul dapat berlangsung lebih cepat di dalam fasa resin ini dibandingkan dengan proses yang sama di dalam resin konvensional. Selain itu *chelating resin* juga lebih tahan terhadap *organic fouling*. Namun demikian, volume pori-pori yang besar menyebabkan kapasitas *chelating resin* lebih kecil jika dibandingkan dengan *gel resin*.

2.6.6 Resin Iminodiacetic Acid (Lewatit TP 207)

Chelating resin dengan grup fungsional *iminodiacetic acid* memiliki afinitas terhadap berbagai kation bervalensi banyak dan ion-ion logam transisi. Gugus fungsionalnya terdiri dari satu gugus amino dan dua grup *carboxylic*. Struktur molekul *chelating resin iminodiacetic acid* dapat dilihat pada Gambar 2.14.

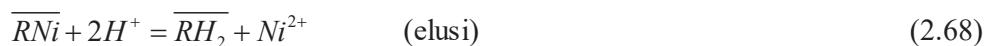
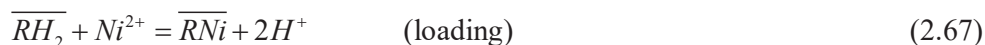
Tingkat selektifitas tipe resin ini bisa bervariasi, tergantung pada metode, material dan matriks yang digunakan pada proses sintesisnya. Oleh sebab itu, produk suatu perusahaan dapat berbeda dengan produk perusahaan yang lain.



Gambar 2.14. Struktur iminodiacetic acid (a) sebelum *loading* dan (b) sesudah *loading*

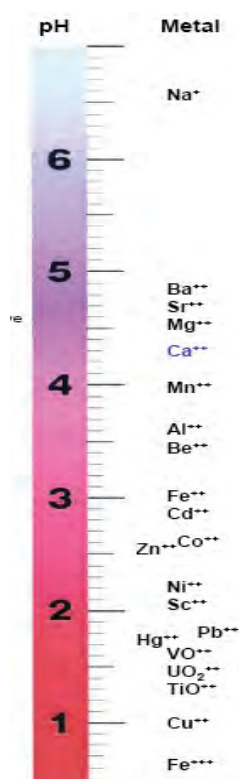
Sifat asam lemah yang dibawa oleh grup asam *carboxylic* pada *iminodiacetic acid resin* menyebabkan resin ini kurang efisien digunakan pada rentang pH rendah. Kapasitas pertukaran ion yang sesungguhnya baru bisa dicapai pada rentang pH sekitar 2-6, tergantung pada jenis ion logam yang akan diserap. Semakin tinggi pH, maka penyerapan ion logam oleh resin semakin efektif.

Dalam hal penggunaan resin *iminodiacetic acid* untuk recoveri nikel, maka reaksi pertukaran ion akan berlangsung sebagai berikut:



Dari stoikiometri reaksi, dapat dilihat bahwa untuk adsorpsi satu mol ion nikel, maka resin akan melepaskan dua mol proton (H^+). Hal ini berakibat pada turunnya pH larutan yang akan berimbas pada kinetika reaksi. Untuk recoveri nikel dan kobal, sangat penting untuk menjaga pH setinggi mungkin agar penyerapan nikel dan kobal berlangsung maksimal sementara kelarutan Fe^{3+} , Al^{3+} dan Cr^{3+} seminimal mungkin, namun nilai pH tidak boleh terlalu tinggi agar tidak terjadi pengendapan nikel. Konsentrasi ion-ion Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} di dalam larutan harus seminimal mungkin karena afinitas resin terhadap ion-ion ini lebih tinggi jika dibandingkan dengan afinitasnya terhadap nikel. Disamping itu, ion-ion logam tersebut sulit dielusi dan dapat membentuk ikatan yang kuat dengan resin, sehingga akan mengurangi siklus penggunaan resin.

Resin penukar ion Lewatit TP 207 merupakan salah satu tipe resin *iminodiacetic acid* (IDA) yang didesain untuk digunakan pada kolom adsorpsi (resin in column method). Selektifitas Lewatit TP 207 ini terhadap ion-ion logam dalam larutan bergantung pada pH larutan. Urutan selektifitas resin Lewatit TP 207 terhadap berbagai ion logam sebagai fungsi pH ditunjukkan pada Gambar 2.15.



Gambar 2.15. Urutan selektifitas resin Lewatit TP 207 terhadap berbagai ion logam sebagai fungsi pH[31]

Agar suatu ion logam dapat diserap oleh resin, maka pH larutan harus di atas dari pH dekompleksi (decomplexing pH) ion tersebut. pH dekompleksi (DpH) adalah pH saat laju reaksi pembentukan kompleks resin-ion sama dengan laju reaksi penguraian kompleks resin-ion tersebut pada nilai aktifitas ion logam yang tertentu. Oleh karenanya, selektifitas resin Lewatit TP 207 terhadap ion-ion yang ada di dalam larutan hasil pelindian akan sangat tergantung pada DpH dan konsentrasi ion-ion tersebut di dalam larutan. Sifat-sifat fisik dan kimia chelating resin Lewatit TP 207 disajikan dalam Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Sifat-Sifat Kimia dan Fisik *Chelating Resin* Lewatit TP 207 [30]

		metric units	
Total capacity*	H-Form	min. eq/l	2.2
Uniformity Coefficient*		max.	1.7
Bead size*	> 90 %	mm	0.4 - 1.25
Effective size*		mm	0.55 (+/- 0.05)
Bulk density	(+/- 5 %)	g/l	720
Density		approx. g/ml	1.17
Water retention		wt. %	53 - 58
Volume change	Na ⁺ --> H ⁺	max. vol. %	-30
Stability	at pH-range		0 - 14
Storability	of the product	max. years	2
Storability	temperature range	°C	-20 - 40

Parameter-parameter lain dalam penggunaan resin penukar ion yang perlu diperhatikan antara lain adalah sebagai berikut:

- **Total Capacity (TC)**, yaitu jumlah keseluruhan gugus fungsi yang ada dalam resin per satuan berat/volume absolut resin.
- **Operational Capacity (OC)**, yaitu jumlah gugus fungsi yang efektif dapat diisi dengan ion tertentu. *Operational capacity* selalu lebih kecil dari *total capacity* dan sangat bergantung pada kondisi operasional.
- **Bed Volume (BV)**, yaitu volume absolut resin yang berada di dalam *bed*.
- **Specific Velocity (SV)**, yaitu debit aliran umpan yang dinyatakan dalam satuan volume bed(BV)/waktu.
- **Linear Velocity (LV)**, yaitu kecepatan aliran umpan persatuan waktu
- **Break Through Point (BTP)**, yaitu titik dimana suatu resin tidak sanggup lagi menerima umpan karena gugus fungsinya sudah jenuh.