



## STUDI KINETIKA PELINDIAN BIJIH NIKEL LIMONIT DARI PULAU HALMAHERA DALAM LARUTAN ASAM NITRAT

M. Zaki Mubarak\* dan Muhammad Wildanil Fathoni

Program Studi Teknik Metalurgi, FTTM ITB

Jl Ganesha 10 Bandung 40312

E-Mail: \* zaki@mining.itb.ac.id

Masuk Tanggal : 09-04-2016, revisi tanggal : 26-04-2016, diterima untuk diterbitkan tanggal 30-04-2016

### Intisari

Salah satu perkembangan terkini proses ekstraksi nikel dari bijih laterit dengan jalur hidrometalurgi adalah dengan menggunakan reagen pelindi yang dapat diregenerasi, seperti asam klorida dan asam nitrat. Meskipun keberhasilan proses pelindian bijih nikel laterit dalam asam nitrat telah dilaporkan, studi kinetika pelindian bijih nikel laterit dalam asam nitrat sedikit dipublikasikan. Dalam paper ini dipresentasikan hasil analisis kinetika pelindian bijih nikel laterit tipe limonit dari Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat pada tekanan atmosfer. Studi kinetika pelindian bertujuan untuk mengetahui pengendali laju reaksi, parameter kinetika (konstanta laju reaksi atau koefisien difusi), energi aktivasi reaksi dan persamaan kinetiknya. Kinetika pelindian dipelajari dengan menggunakan model *shrinking core* (SCM). Hasil analisis menunjukkan bahwa pengendali laju reaksi pada pelindian bijih limonit dari Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat adalah difusi melalui lapisan produk padat dengan koefisien difusi efektif ( $D_e$ ) sebesar  $2,1- 8,55 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  pada rentang suhu  $65-95 \text{ }^\circ\text{C}$  serta energi aktivasi sebesar  $46,78 \text{ kJ/mol}$ .

**Kata Kunci:** Pelindian, Limonit, Nikel, Asam nitrat, Kinetika

### Abstract

One of the recent developments in the extraction of nickel from laterite ore by hydrometallurgical route is to use leaching reagent which can be regenerated, such as hydrochloric and nitric acids. Although the success of leaching of laterite ore has been reported, leaching kinetics study of laterite ore in nitric acid is still poorly published. In this paper, the results of leaching kinetics analysis of nickel laterite ore of limonite type from Halmahera Island in nitric acid solution at atmospheric pressure is discussed. The purposes of the kinetics study are to determine rate-determining step, kinetic parameters (i.e. reaction rate constant or diffusion coefficient), activation energy and the kinetics model. Leaching kinetics was studied by adopting shrinking core models (SCM). The analysis results reveal that the leaching rate of Halmahera limonite ore from Halmahera Island in nitric acid is controlled by diffusion through solid layer product with effective diffusion coefficient ( $D_e$ ) of  $2.1- 8.55 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  at the temperature range of  $65-95 \text{ }^\circ\text{C}$  and activation energy of  $46.78 \text{ kJ/mol}$ .

**Keywords:** Leaching, Limonite, Nickel, Nitric acid, Kinetics

## 1. PENDAHULUAN

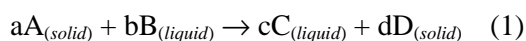
Ekstraksi nikel dari bijih nikel laterit berkadar rendah umumnya dilakukan dengan jalur hidrometalurgi. Nikel dipresipitasi dari larutan hasil pelindian yang telah dipisahkan pengotornya (besi, aluminium, mangan) sebagai *intermediate products* seperti MHP (*mixed hydroxide precipitate*), MSP (*mixed sulphide precipitate*) atau sebagai logam murni melalui proses ekstraksi pelarut-*electrowinning*. Pelindian dilakukan baik pada tekanan tinggi

maupun pada tekanan atmosfer dalam beberapa larutan pelindi seperti asam sulfat, asam klorida, asam nitrat dan *ammonia*<sup>[1,2,3,4]</sup>. Dalam beberapa tahun terakhir, pelindian bijih nikel laterit dalam asam nitrat dikembangkan karena asam nitrat yang telah terpakai dalam proses pelindian dapat diregenerasi kembali secara efektif dengan teknologi piroidrolisis. Asam nitrat dapat diregenerasi kembali pada tahap pemisahan besi dan aluminium terlarut dari larutan hasil pelindian secara simultan dengan

presipitasi besi dan aluminium masing-masing sebagai *hematite* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dan alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) serta dari tahap pirohidrolisis *spent solution* secara simultan dengan proses *recovery* Mg terlarut sebagai serbuk  $\text{MgO}$ <sup>[5]</sup>. Fathoni dan Mubarak<sup>[6]</sup> telah membahas pengaruh beberapa variabel (konsentrasi asam nitrat, temperatur, dan persen padatan) pada proses pelindian bijih nikel limonit dari Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat terhadap persen ekstraksi nikel dan selektivitas pelindian Ni terhadap Fe dan Mg. Hasil percobaan menunjukkan bahwa ekstraksi Ni tertinggi yaitu 94% diperoleh pada pelindian selama 8 jam dengan konsentrasi asam 6M (3 kali perhitungan stoikiometri), 10% padatan dan temperatur 95 °C. Berdasarkan analisis eksperimental faktorial desain  $2^3$ , dilaporkan bahwa variabel yang paling berpengaruh pada persen ekstraksi Ni adalah temperatur diikuti oleh interaksi antara temperatur, konsentrasi asam nitrat dan persen padatan<sup>[6]</sup>. Pada paper ini dibahas hasil analisis kinetika pelindian nikel dari bijih limonit yang berasal dari Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat pada tekanan atmosfer.

Studi kinetika pelindian dilakukan untuk menentukan persamaan laju pelindian, mengetahui pengendali laju reaksi, menentukan parameter kinetika pelindian (konstanta laju reaksi atau koefisien difusi), energi aktivasi reaksi dan model kinetiknya. Pengendali laju reaksi adalah tahap proses yang memiliki laju yang paling lambat dan menjadi penentu laju proses secara keseluruhan. Pengendali laju reaksi penting untuk diketahui karena dengan mengetahui pengendali laju dapat diketahui upaya apa saja yang dapat dilakukan untuk meningkatkan laju proses pelindian, misalnya peningkatan pengadukan, peningkatan suhu atau konsentrasi reagen pelindi. Selain itu, dengan model kinetika yang diperoleh dapat diprediksi laju pelindian bijih yang sejenis dalam larutan pelindian yang sama pada kondisi yang bervariasi tanpa secara terus menerus melakukan percobaan.

Reaksi pelindian bijih nikel laterit merupakan reaksi heterogen karena melibatkan lebih dari satu fasa, yaitu fasa padat berupa bijih dan fasa cair yaitu reagen pelindi. Reaksi pelindian bijih nikel limonit dalam larutan asam nitrat secara umum dapat dituliskan sebagai berikut:

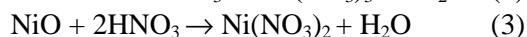
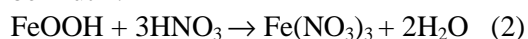


Untuk pelindian bijih limonit dalam larutan asam nitrat ( $\text{HNO}_3$ ), A adalah mineral-mineral oksida basa dalam bijih seperti NiO, CoO,

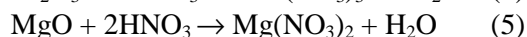
FeOOH dan MgO, B adalah  $\text{HNO}_3$ , C logam-logam yang terlarut dalam pelindian dalam bentuk ion-ionnya seperti  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  dan  $\text{Mg}^{2+}$  dan D mineral yang tidak terlarut dalam pelindian seperti silika dan silikat.

Mineral pembawa nikel (*host mineral*) yang dominan dalam bijih laterit tipe limonit umumnya adalah *goethite* ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Berdasarkan studi-studi yang telah dilakukan sebelumnya, sebagian besar nikel oksida (NiO) berada dalam kisi kristal *goethite* tersebut dalam bentuk larutan padat (*solid solution*). Olehkarenanya, untuk melarutkan nikel diperlukan pelarutan besi dari mineral *goethite* secara simultan<sup>[2]</sup>.

Pelarutan *goethite* dan nikel oksida dalam asam nitrat berlangsung melalui reaksi-reaksi kimia berikut<sup>[6]</sup>:



Selain *goethite* dan nikel oksida, senyawa lain yang kemungkinan larut adalah *hematite* dan magnesium oksida dan senyawa-senyawa logam pengotor dalam kadar yang lebih rendah seperti oksida kromium, aluminium dan mangan. Pelarutan *hematite* dan magnesita dengan larutan asam nitrat berlangsung melalui reaksi berikut<sup>[6]</sup>:



Selain *goethite*, komponen utama dalam bijih limonit adalah kuarsa ( $\text{SiO}_2$ ). Selama proses pelindian dalam larutan asam, mineral kuarsa yang merupakan oksida asam ini tidak ikut terlarut bersama nikel, besi dan magnesium dan membentuk lapisan padat pada permukaan oksida-oksida/hidroksida logam yang larut tersebut. Hasil analisis XRD (*x-ray diffraction*) terhadap residu pelindian pada penelitian ini menunjukkan bahwa  $\text{SiO}_2$  merupakan komponen utama dalam residu pelindian dengan puncak difraksi paling dominan yang mengindikasikan bahwa  $\text{SiO}_2$  tidak terlarut selama pelindian. Berdasarkan perilaku pelindian mineral-mineral dalam bijih tersebut, kinetika proses pelindian bijih limonit dalam larutan asam nitrat dapat didekati dengan model kinetika inti yang menyusut (*shrinking core model* atau disingkat SCM). Penggunaan model *shrinking core* untuk analisis kinetika pelindian bijih limonit dalam asam nitrat dilandasi asumsi-asumsi sebagai berikut:

a) Partikel bijih berbentuk bulat

- b) Terdapat mineral dominan yang tidak ikut terlarut (yaitu silika) yang membentuk lapisan padat yang *porous* pada permukaan inti yang bereaksi.
- c) Terbentuk lapisan (film) fluida tipis pada permukaan mineral
- d) Konsentrasi asam nitrat dianggap cukup tinggi sehingga tidak berubah secara signifikan dengan berjalannya waktu
- e) Ukuran partikel bijih tidak berubah (hanya inti yang bereaksi yang ukurannya menyusut terhadap waktu)

Menurut Levenspiel<sup>[7]</sup>, model-model matematika untuk setiap jenis pengendali laju reaksi sesuai *shrinking core model* dapat dirumuskan sebagai berikut:

1. Difusi melalui lapisan film fluida (NBL: *Nernst Boundary Layer*) pada permukaan bijih,

$$\frac{t}{\tau} = X_T \quad (6)$$

$$\tau = \frac{\rho_T R}{3bkC} \quad (7)$$

2. Difusi melalui lapisan produk padat yang tidak bereaksi,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_T)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_T) \quad (8)$$

$$\tau = \frac{\rho_T R^2}{6bD_e C_{HNO_3}} \quad (9)$$

3. Reaksi antarmuka,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_T)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

$$\tau = \frac{\rho_T R}{bk'C} \quad (11)$$

padamana  $t$  adalah waktu pelindian (detik),  $\tau$  adalah waktu pelindian hingga oksida reaktif dalam bijih nikel laterit dianggap habis bereaksi (menit),  $X_T$  adalah fraksi oksida yang terkonversi (mol) pada waktu  $t$  (detik),  $R$  adalah nilai rata-rata dari jari-jari partikel (meter),  $\rho_T$  adalah densitas molar bijih ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ),  $b$  perbandingan mol reagen pelindi terhadap mol oksida yang bereaksi sesuai persamaan reaksi (1),  $C_{HNO_3}$  adalah konsentrasi asam nitrat yang digunakan ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ),  $k_1$  adalah konstanta difusi melalui film fluida pada permukaan bijih ( $\text{m}^2/\text{detik}$ ),  $D_e$  adalah koefisien difusi pada lapisan padat yang tidak bereaksi ( $\text{m}^2/\text{detik}$ ), dan  $k''$  adalah konstanta laju reaksi orde pertama ( $\text{detik}^{-1}$ ).

Nilai  $X_T$  yang digunakan adalah fraksi terlarut total dari oksida-oksida nikel, magnesium dan besi. Nilai  $b$  dihitung dari nilai koefisien reaksi untuk setiap oksida yang larut sesuai dengan Persamaan (2) sampai dengan Persamaan (5) dengan  $b$  untuk setiap reaksi

yang melibatkan oksida tertentu dikalikan fraksi mol oksida tersebut dalam total oksida yang terlarut.

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

### A. Preparasi dan Karakterisasi Bijih

Bijih nikel laterit yang digunakan adalah bijih tipe limonit yang berasal dari Pulau Halmahera. Sebelum digunakan dalam proses pelindian, sampel bijih dipreparasi yang meliputi penggerusan dengan *ball mill*, pengayakan (*sieving*) dengan mesin ayak getar untuk mendapatkan fraksi ukuran -65+100 mesh. Fraksi ukuran bijih -65+100 mesh ini dipilih karena berdasarkan hasil analisis ayak, fraksi ukuran -65+100 mesh ini merupakan fraksi ukuran yang paling banyak dalam bijih limonit dari Pulau Halmahera yang sudah berukuran halus. Studi kinetika pelindian dilakukan pada ukuran partikel tertentu yang dianggap sebagai rata-rata partikel yang lolos ayakan 65 mesh (0,210 mm) dan tertampung pada ayakan 100 mesh (0,149 mm). Selanjutnya, bijih dengan fraksi ukuran -65+100 mesh ini dilakukan proses *sampling* dengan metode *coning-quartering* untuk kemudian dari sampel-sampel yang diperoleh dilakukan analisis komposisi kimia dengan XRF (*x-ray fluorescence*) dan AAS (*atomic absorption spectrophotometer*), analisis mineral yang dominan dalam bijih dengan XRD (*x-ray diffraction*) dan disiapkan sampel-sampel yang akan digunakan untuk percobaan pelindian.

Tabel 1. Hasil analisa XRF sampel bijih

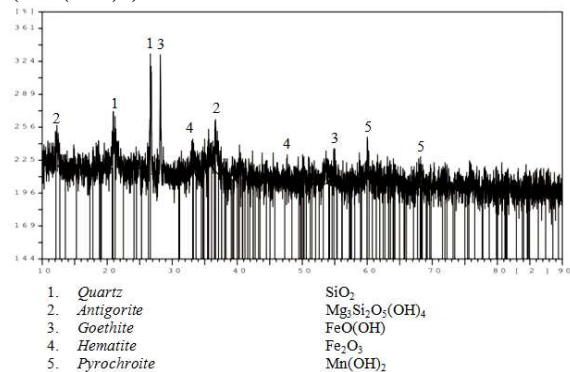
Senyawa	%	Unsur	%
SiO <sub>2</sub>	39,31	Si	18,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,27	Al	2,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T	37,01	Fe	25,91
MnO	0,54	Mn	0,42
MgO	7,68	Mg	4,63
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	Cr	1,09
NiO	1,37	Ni	1,08
CaO	0,27	Ca	0,19
K <sub>2</sub> O	0,011	K	0,009
TiO <sub>2</sub>	0,063	Ti	0,038
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,022	P	0,010
CuO	0,009	Cu	0,007
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,037	V	0,021
ZnO	0,023	Zn	0,018
LOI	6,78		

Hasil analisis XRF disajikan pada Tabel 1, sementara dan hasil analisis AAS disajikan pada Tabel 2. Hasil analisis komposisi kimia bijih menunjukkan bahwa kadar Ni, Fe dan Mg dalam sampel bijih yang dianalisa dengan XRF tidak jauh berbeda dengan hasil analisis dengan AAS.

Tabel 2. Hasil kadar Ni, Fe dan Mg dalam sampel bijih dengan AAS

Unsur	%
Ni	1,02
Fe	27,37
Mg	4,81

Hasil analisis XRD terhadap sampel bijih disajikan pada Gambar 1. Hasil analisis XRD menunjukkan mineral dominan yang terdapat dalam sampel bijih adalah *quartz* ( $\text{SiO}_2$ ), *antigorite* ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), *goethite* ( $\text{FeOOH}$ ), *hematite* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dan *pyrochroite* ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ).



Gambar 1. Hasil analisis XRD sampel bijih limonit dari Pulau Halmahera

## B. Percobaan Pelindian

Percobaan pelindian dilakukan dalam reaktor berleher lima dengan volume 1 L yang dilengkapi dengan kondensor untuk mengembunkan kembali pelarut (air) yang menguap sehingga volume larutan dapat dijaga tetap. Volume asam nitrat yang digunakan adalah 500 ml. Agar dicapai temperatur sesuai dengan parameter yang ditetapkan, pemanasan dilakukan dengan menggunakan sebuah *hot plate* yang dapat diatur temperaturnya. *Hot plate* ini terintegrasi dengan *magnetic stirrer*. Kecepatan pengadukan yang digunakan diatur tetap sebesar 400 rpm. Selama percobaan pelindian, dilakukan pengambilan sampel larutan pada menit ke- 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dan 720 untuk dilakukan pengukuran konsentrasi Ni, Fe dan Mg terlarut dengan AAS. Pemilihan waktu pengambilan sampel ini dilakukan berdasarkan hasil percobaan

sebelumnya<sup>[6]</sup>, padamana ekstraksi logam Ni, Fe dan Mg berangsung dengan cepat pada 2 jam awal dan cenderung melambat setelahnya, sehingga frekuensi pengambilan sampel diperbanyak pada 2 jam awal. Percobaan dilakukan pada temperatur 65, 75, 85 dan 95 °C, 10% padatan dan konsentrasi asam nitrat 6M.

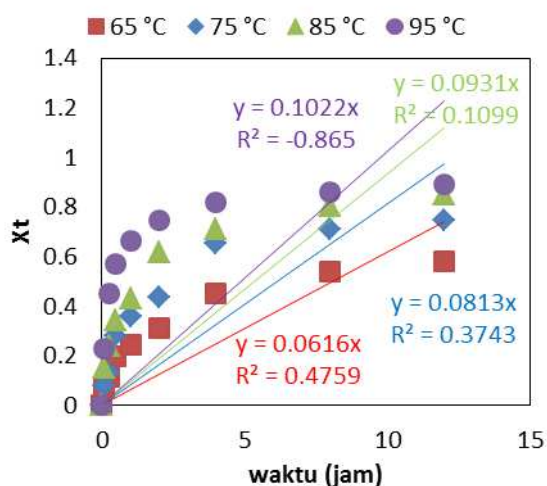
Konsentrasi asam nitrat dipilih 6M yaitu 3x perhitungan stoikiometri reaksi antara NiO, FeOOH dan MgO dalam bijih dengan HNO<sub>3</sub> sedemikian rupa sehingga perubahan konsentrasi HNO<sub>3</sub> selama pelindian dapat dianggap tidak ada (konsentrasi reagen pelindi dapat dijaga tetap selama pelindian). Dalam analisis kinetika pelindian bijih nikel limonit Halmahera dengan menggunakan model *shrinking core* ini, parameter yang berubah adalah fraksi terkonversi oksida (NiO, FeOOH dan MgO), sementara parameter-parameter lain dijaga tetap, yaitu ukuran awal partikel (-65+100 mesh), kecepatan pengadukan, persen padatan dan konsentrasi HNO<sub>3</sub>. Parameter konsentrasi HNO<sub>3</sub> dijaga tetap dengan menggunakan konsentrasi asam yang signifikan lebih tinggi dari perhitungan stoikiometrinya dan menggunakan persen padatan yang relatif rendah. Dengan menjaga parameter-parameter tersebut tetap, maka kinetika pelindian semata-mata dapat dievaluasi dari perubahan fraksi terkonversi total oksida ( $X_T$ ) terhadap waktu  $t$  tanpa dipengaruhi oleh perubahan-perubahan konsentrasi reagen pelindi, luas permukaan reaksi (yang ditentukan oleh ukuran partikel), persen padatan dan temperatur. Variasi temperatur dilakukan untuk menentukan energi aktivasi pelindian dengan Persamaan Arrhenius. Temperatur yang dipilih adalah 65, 75, 85 dan 95 °C karena pelindian dilakukan pada tekanan atmosfer sehingga temperatur maksimal yang dapat digunakan adalah sekitar temperatur didih air (100 °C). Hasil percobaan sebelumnya menunjukkan bahwa pada temperatur 95 °C, persen ekstraksi nikel mencapai 94%<sup>[6]</sup>.

## 3. HASIL DAN DISKUSI

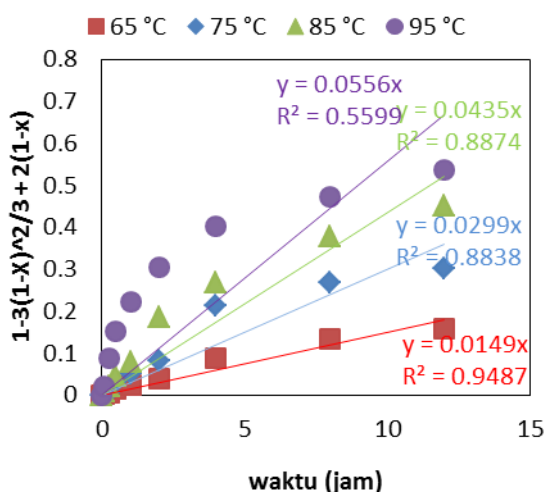
### A. Pengendali Laju Reaksi

Untuk melakukan analisis kinetika pelindian dengan model *shrinking core*, inti yang menyusut diasumsikan hanya karena proses pelarutan NiO, FeOOH dan MgO yang merupakan komponen utama bijih nikel limonit dari Pulau Halmahera. Oleh karenanya, harga  $X_T$  ditentukan dari mol terlarut oksida-oksida tersebut dibandingkan terhadap dengan mol awal oksida tersebut dalam sampel bijih.

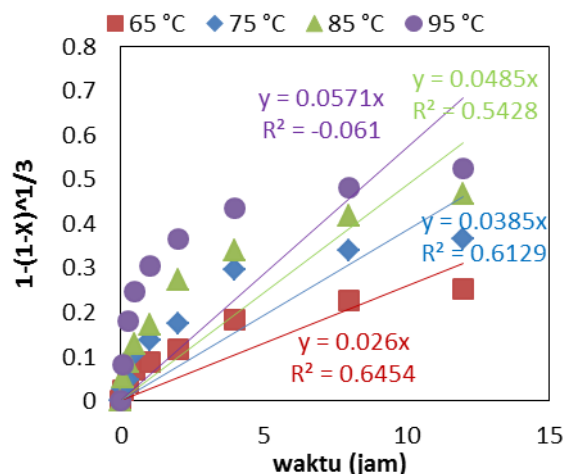
Penentuan pengendali laju reaksi dilakukan dengan mengevaluasi kelinieran kurva regresi linier hasil percobaan pada 3 model kinetika yang ditinjau, sesuai dengan Persamaan (6), (8), dan (10). Kelinieran regresi linier yang dilakukan dievaluasi dari nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ) yang paling mendekati 1. Pengaluran hasil percobaan pada 4 temperatur yang berbeda terhadap 3 model kinetika *shrinking core model* yang digunakan ditunjukkan pada Gambar 2, 3 dan Gambar 4, sementara nilai-nilai  $R^2$  dari regresi linier yang diperoleh ditunjukkan pada Tabel 3. Berdasarkan harga-harga  $R^2$  regresi linier data percobaan pada 4 temperatur dengan 3 model kinetika yang digunakan, diindikasikan bahwa pengendali laju reaksi pelindian adalah difusi melalui lapisan produk padat yang tidak bereaksi.



Gambar 2. Pengaluran hasil percobaan pada model kinetika terkendali oleh laju difusi melalui lapisan film fluida



Gambar 3. Pengaluran hasil percobaan pada model kinetika terkendali oleh laju difusi melalui lapisan padat yang tidak bereaksi



Gambar 4. Pengaluran hasil percobaan pada model kinetika terkendali oleh laju reaksi antarmuka

Tabel 3 Nilai-nilai  $R^2$  regresi linier hasil percobaan pada 4 temperatur terhadap 3 model kinetika yang digunakan

Temperatur	Nilai $R^2$ untuk Setiap Model Pengendali Laju		
	Difusi Film Tipis	Difusi Lapisan Produk	Reaksi Antarmuka
95 °C	-0,86	0,559	-0,06
85 °C	0,109	0,887	0,542
75 °C	-0,86	0,883	0,612
65 °C	0,475	0,948	0,645

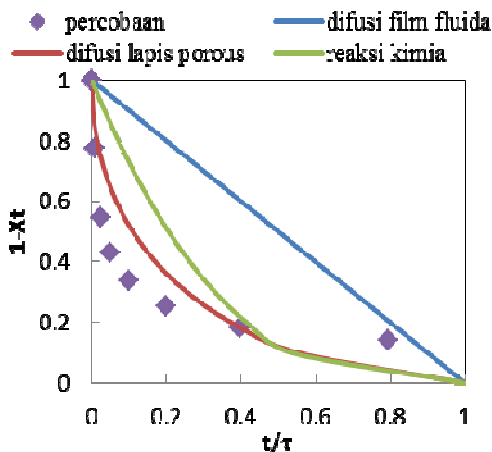
Selain dengan mengevaluasi kelinieran kurva regresi linier hasil percobaan terhadap kinetika *shrinking core model*, pengendali laju reaksi juga ditentukan dengan metode pencocokan kurva (*curve fitting*) antara kurva *dummy* model dengan data percobaan. Kurva yang dicocokkan adalah kurva hubungan antara  $(1-X_t)$  terhadap  $t/\tau$ , padamana  $t$  percobaan adalah waktu pengambilan sampel larutan untuk analisis konsentrasi Fe, Ni, dan Mg terlarut. Untuk pembuatan kurva *dummy*, perlu ditentukan harga  $\tau$ , sehingga pada harga-harga  $X_t$  *dummy* (0 hingga 1 dengan kenaikan teratur tiap 0,1) dapat ditentukan harga  $t$  *dummy* yang berkesesuaian. Berdasarkan Persamaan (6), (8), dan (10), nilai  $\tau$  dapat diperoleh dari persamaan regresi linier model pengendali laju terhadap waktu, padamana gradien yang dihasilkan dari persamaan regresinya adalah nilai dari  $1/\tau$ . Berdasarkan uji kelinieran, nilai  $R^2$  yang paling mendekati 1 adalah regresi dengan model kinetika yang terkendali oleh difusi melalui produk padat yang tidak bereaksi. Oleh karena itu, untuk menentukan nilai  $\tau$ , yang dilakukan adalah menentukan gradien dari pengaluran nilai-nilai  $(1-3(1-X_t)^{2/3}+2(1-X_t))$  terhadap  $t$  (Persamaan 8), padamana nilai gradien tersebut sama dengan nilai  $1/\tau$ . Pada Tabel 4 disajikan persamaan regresi linier data percobaan

terhadap model kinetika yang terkendali oleh difusi melalui lapisan padat yang tidak bereaksi ( $1-3(1-X_t)^{2/3}+2(1-X_t)$ ) terhadap waktu ( $t$ ) beserta harga gradien ( $1/\tau$ ) dan  $\tau$  yang didapat.

Tabel 4 Hasil perhitungan nilai  $\tau$

Temperatur	Persamaan	Gradien	$\tau$ (jam)
95°C	$y=0,055x$	0,055	18,18
85°C	$y=0,043x$	0,043	23,26
75°C	$y=0,029x$	0,029	34,48
65°C	$y=0,014x$	0,014	71,43

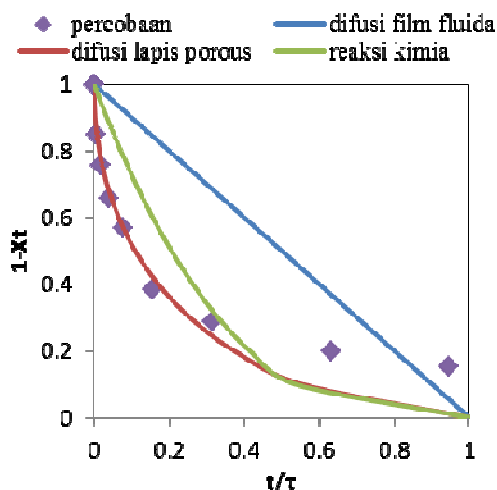
Gambar 5 - 8 menyajikan hasil pencocokan kurva (*curve fitting*) antara kurva *dummy* yang telah dibuat dengan kurva hasil percobaan. Hasil pencocokan kurva hasil percobaan dan kurva *dummy* menunjukkan bahwa model kinetika yang paling cocok dengan hasil percobaan adalah model kinetika yang terkendali oleh proses difusi melalui lapisan produk padat yang tidak bereaksi. Lapisan produk padat ini terbentuk karena terdapat mineral yang tidak terlarut atau produk reaksi yang mengendap kembali. Hasil XRD residu pelindian yang disajikan pada Gambar 9 menunjukkan mineral yang dominan pada residu pelindian adalah silika, *hematite*, *antigorite*, dan *pyrochroite*.



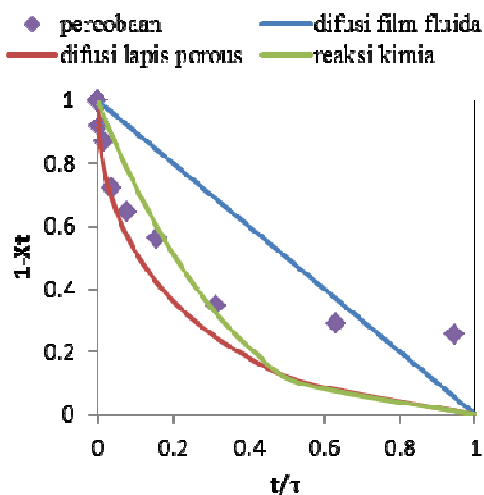
Gambar 5. Hasil *fitting* data percobaan pada temperatur 95 °C terhadap kurva *dummy* model

Berdasarkan hasil analisis kinetika dengan kedua metode tersebut dapat disimpulkan bahwa pengendali laju reaksi pelindian bijih limonit Halmahera dalam larutan asam nitrat adalah difusi melalui lapisan produk padat yang tidak bereaksi. Hasil analisis kinetika ini berkesesuaian dengan hasil studi kinetika pelindian bijih nikel laterit dalam asam nitrat yang dilakukan oleh Agacayak dkk.<sup>[4]</sup> dan Ayanda dkk.<sup>[8]</sup> yang menggunakan bijih nikel

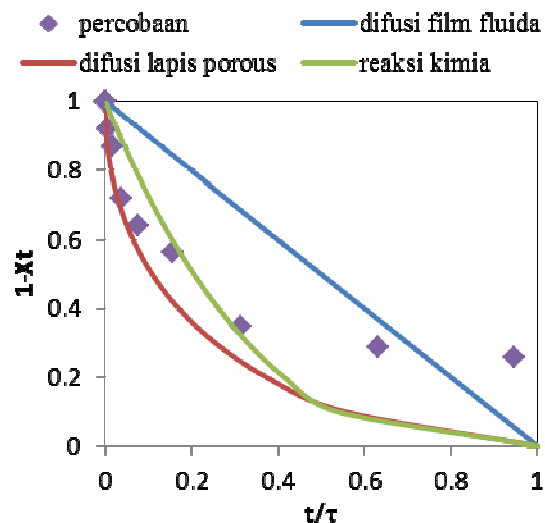
laterit masing-masing dari daerah Karacam Turki dan dari Nigeria.



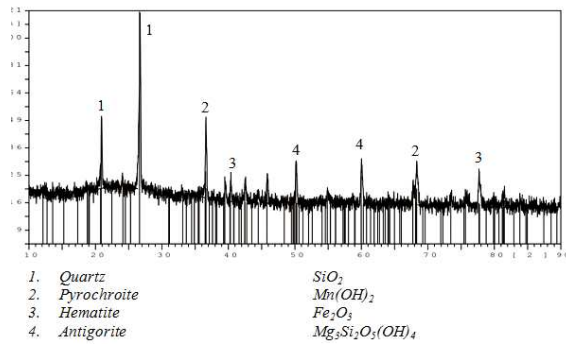
Gambar 6. Hasil *fitting* data percobaan pada temperatur 85 °C terhadap kurva *dummy* model



Gambar 7. Hasil *fitting* data percobaan pada temperatur 75 °C terhadap kurva *dummy* model



Gambar 8. Hasil *fitting* data percobaan pada temperatur 65 °C terhadap kurva *dummy* model



Gambar 9. Hasil analisis XRD residu pelindian pada suhu 95 °C

Peningkatan laju reaksi dapat dilakukan dengan meningkatkan intensitas pengadukan sehingga ketebalan lapisan padat yang tidak bereaksi ini menjadi lebih tipis. Laju proses juga dapat ditingkatkan dengan meningkatkan temperatur, karena pada temperatur yang lebih tinggi laju difusi spesi yang bereaksi semakin meningkat.

### B. Penentuan Energi Aktivasi Pelindian

Penentuan energi aktivasi ( $E_a$ ) untuk proses pelindian dilakukan dengan menggunakan persamaan Arrhenius  $D_e = D_o e^{(-E_a/RT)}$ , padamana  $D_e$  adalah harga koefisien difusi efektif melalui lapisan padat yang tidak bereaksi,  $D_o =$  konstanta,  $T$  temperatur pelindian (K) dan  $R$  konstanta gas ideal (8,314 J/K.mol).

Nilai  $D_e$  dihitung dengan persamaan:

$$D_e = m \frac{\rho_T R^2}{6b C_{HNO_3}} \quad (12)$$

dengan  $m$  adalah nilai gradien garis lurus yang dibentuk dari pengaluran  $(1-3(1-X_t)^{2/3}+2(1-X_t))$  terhadap waktu ( $t$ ),  $\rho_T =$  densitas molar total oksida,  $R =$  jari-jari partikel,  $C_{HNO_3} =$  konsentrasi asam nitrat dan  $b =$  perbandingan mol reagen pelindi terhadap mol oksida yang bereaksi sesuai Persamaan (1). Hasil perhitungan nilai  $b$  dan  $D_e$  disajikan masing-masing pada Tabel 5 dan Tabel 6.

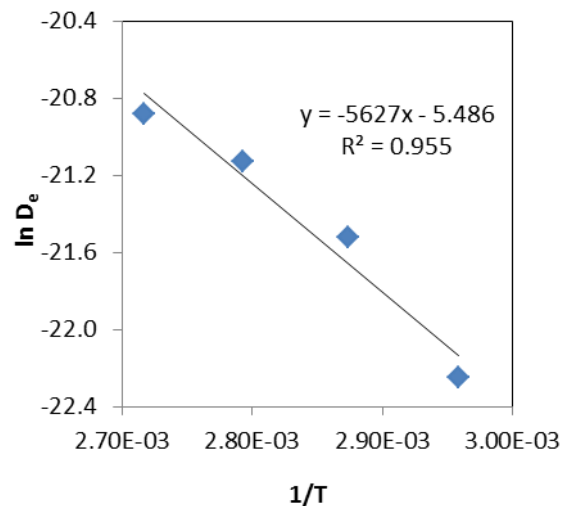
Tabel 5. Hasil perhitungan nilai  $b$

Oksida	fraksi mol	b	b.X
NiO	0,02	0,5	0,01
FeOOH	0,70	0,33	0,23
MgO	0,28	0,5	0,14
Total	1		0,38

Tabel 6. Hasil perhitungan nilai  $D_e$

Temperatur (K)	Slope (m)	$D_e$ (m <sup>2</sup> /s)	$\ln D_e$
368	0,055	8,55E-10	-20,88
358	0,043	6,69E-10	-21,13
348	0,029	4,51E-10	-21,52
338	0,014	2,18E-10	-22,25

Nilai  $E_a$  dapat diperoleh dengan cara mengalurkan  $\ln D_e$  terhadap  $(1/T)$  yang akan memberikan persamaan garis lurus dengan kemiringan sebesar  $-\frac{E_a}{R}$  seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10. Dari kemiringan kurva pada Gambar 10 diperoleh harga energi aktivasi untuk pelindian bijih nikel limonit Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat yaitu sebesar 46,78 kJ/mol.



Gambar 10. Pengaluran  $\ln D_e$  terhadap  $1/T$

Harga energi aktivasi ini lebih rendah dari energi aktivasi pelindian nikel dari bijih laterit dalam asam nitrat yang dilaporkan oleh Agacayak dkk.<sup>[4]</sup> dan Ayanda dkk.<sup>[8]</sup> yaitu masing-masing 64,31 kJ/mol dan 79,52 kJ/mol. Hal ini mengindikasikan bahwa bijih nikel laterit dari Halmahera cenderung lebih mudah dilarutkan dibandingkan bijih yang digunakan peneliti-peneliti tersebut yang berasal dari Turki dan Nigeria. Tingginya harga energi aktivasi pelindian bijih nikel laterit dikontribusi oleh keberadaan mineral yang belum dan tidak bereaksi pada proses pelindian bijih limonit seperti silika dan hematite dan senyawa silikat seperti antigorite yang cenderung bersifat refraktori (sulit larut sempurna dalam larutan asam)<sup>[9,10]</sup>. Hasil XRD terhadap residu pelindian menunjukkan bahwa komponen utama residu adalah silika, hematite, antigorite, dan pyrochroite seperti ditunjukkan pada Gambar 9. Harga energi aktivasi yang

diperoleh lebih rendah dibandingkan dengan energi aktivasi pelindian bijih nikel laterit tipe limonit dari Pomalaa dalam larutan asam klorida pada tekanan atmosfer yang dilaporkan oleh Karurung<sup>[11]</sup>, yaitu 77,6 kJ/mol, namun lebih tinggi dari harga yang dilaporkan oleh Girgin dkk.<sup>[12]</sup>, yaitu 30,36 kJ/mol dari percobaan pelindian nikel dari bijih limonit yang berasal dari daerah Adatepe Turki dalam larutan asam sulfat pada tekanan atmosfer.

Menurut Havlik<sup>[13]</sup>, kinetika proses yang terkendali oleh difusi cenderung mempunyai energi aktivasi yang rendah, yaitu dalam rentang 4-13 kJ/mol, sementara kinetika proses yang terkendali oleh reaksi kimia mempunyai energi aktivasi yang lebih tinggi, yaitu >42 kJ/mol and terkendali baik oleh difusi dan reaksi kimia (*mixed controlled*) bila energi aktivasinya diantara kedua rentang tersebut. Bila mengacu pada rentang energi aktivasi yang dikemukakan oleh Havlik ini, energi aktivasi yang diperoleh dari penelitian ini seharusnya berada dalam rentang dimana proses terkendali oleh reaksi kimia. Namun demikian, karena terbentuk komponen yang sulit larut dalam lapisan produk padat yang tidak bereaksi sebagaimana telah dikemukakan diatas, maka meskipun kinetika pelindian bijih limonit Hamahera dalam larutan asam nitrat yang terkendali oleh difusi melalui lapisan produk, namun mempunyai energi aktivasi yang tinggi. Kinetika pelindian bijih nikel laterit dalam larutan asam dengan pengendali laju difusi melalui lapisan produk namun mempunyai energi aktivasi yang tinggi (>42 kJ/mol) juga dilaporkan oleh peneliti-peneliti lain seperti Agacayak dkk.<sup>[4]</sup>, Ayanda, dkk.<sup>[8]</sup>, Karurung<sup>[11]</sup> dan Girkin, dkk.<sup>[12]</sup>.

### C. Penentuan Persamaan Laju Kinetika

Setelah diketahui pengendali laju proses pelindian (yaitu difusi melalui lapisan padat yang tidak bereaksi), persamaan laju pelindian dapat dituliskan sebagai berikut:

$$-r = -\frac{d(1-X_T)^{1/3}}{dt} = \frac{bC_H + D_0 \exp(E_a/RT)}{R^2[(1-X_T)^{2/3} - (1-X_T)^{1/3}]} \quad (13)$$

Persamaan (13) merupakan pengembangan dari persamaan dasar untuk model kinetika yang terkendali oleh difusi melalui lapisan produk padat yang tidak bereaksi (Persamaan 8). Hasil integrasi dari persamaan tersebut terhadap  $t$  dan  $(1-X_T)^{1/3}$  adalah sebagai berikut:

$$t = \frac{R^2}{6bD_0 \exp(E_a/RT)C_H} \left[ 1 - 3(1-X_T)^{2/3} + 2(1-X_T) \right] \quad (14)$$

Dengan memasukkan nilai konstanta,  $b$ ,  $\rho_T$  dan  $E_a$  yang telah didapat dari hasil percobaan, maka persamaan laju kinetika untuk pelindian bijih limonit Halmahera dalam asam nitrat yang diperoleh dapat dituliskan sebagai berikut:

$$-r = -\frac{d(1-X_T)^{1/3}}{dt} = \frac{5,83 \cdot 10^{-2} C_H + \exp(5,626 \cdot 10^3 / T)}{R^2[(1-X_T)^{2/3} - (1-X_T)^{1/3}]} \quad (15)$$

padamana:

- $C_{H^+}$  = konsentrasi asam (mol/m<sup>3</sup>)
- $T$  = temperatur operasi (K)
- $R$  = jari-jari rata-rata bijih (m)
- $X_T$  = fraksi oksida terlarut

Waktu yang dibutuhkan untuk mendapatkan fraksi terlarut tertentu dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$t = \frac{2,83 \cdot 10^4 R^2}{C_H^+ \exp(5,626 \cdot 10^3 / T)} \left[ 1 - 3(1-X_T)^{2/3} + 2(1-X_T) \right] \quad (16)$$

padamana  $t$  adalah waktu pelindian dalam detik. Dengan model kinetika yang diperoleh (Persamaan (15) dan Persamaan (16)), dapat diprediksi laju pelindian bijih dengan tipe sejenis dalam larutan pelindi yang sama, dalam rentang temperatur 65-95 °C dengan konsentrasi asam nitrat dan ukuran partikel bijih yang bervariasi.

## 4. KESIMPULAN

Kinetika pelindian bijih limonit dari Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat pada tekanan atmosfer telah dipelajari dengan model kinetika *shrinking core*. Hasil analisis menunjukkan bawah pengendali laju reaksi adalah difusi melalui lapisan produk padat yang tidak/belum bereaksi dengan energi aktivasi sebesar 46,78 kJ/mol. Korelasi antara fraksi terkonversi oksida (oksida Fe, Ni dan Mg) terhadap waktu  $t$  mengikuti persamaan berikut:

$$t = \frac{2,83 \cdot 10^4 R^2}{C_H^+ \exp(5,626 \cdot 10^3 / T)} \left[ 1 - 3(1-X_T)^{2/3} + 2(1-X_T) \right]$$

padamana dengan model laju reaksi yang diperoleh dapat ditentukan waktu yang dibutuhkan untuk mendapatkan fraksi terkonversi oksida NiO, FeOOH dan MgO tertentu dalam proses pelindian bijih limonit dalam larutan asam nitrat pada tekanan atmosfer.



## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada PT. Antam, Tbk. yang telah memberikan sampel bijih nikel laterit yang digunakan pada penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Dalvi AD, Bacon W, Osborne RC, “*The past and the future of nickel laterites*,” *PDAC 2004 International Convention*, Toronto, 2004.
- [2] Mc. Donald, R.G Whittington, B.I, “Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies,” *Hydrometallurgy*, vol. 91, Issues 1–4, pp. 35–55, 2008.
- [3] Mc. Donald, R.G Whittington, B.I, “Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and biotechnologies,” *Hydrometallurgy*, vol. 91, Issues 1–4, March 2008, 56-59, 2008.
- [4] Agacayak, T., Zedef, V, Aras, A, “*Kinetics study on leaching of nickel from Turkish lateritic ore in nitric acid solution*,” *J. Cent. South Univ.*, Vol. 23: pp. 39–43, Springer, 2016.
- [5] <http://www.directnickel.com/our-process/>
- [6] Muhammad Wildanil Fathoni dan M. Zaki Mubarak, “Studi perilaku pelindian bijih nikel limonit dari pulau halmahera dalam larutan asam nitrat,” *Metalurgi*, vol. 30 No.3, pp. 115-124, 2015.
- [7] Levenspiel, O., “*Chemical reaction engineering 3<sup>rd</sup> edition*,” *John Wiley & Sons.*, 1999.
- [8] Ayanda, O.S., dkk, “Comparative study of the kinetics of dissolution of laterite in some acidic media,” *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering.*, vol. 10, No.15, pp.1457-1472, 2011.
- [9] Olanipekun, E. O., “Kinetics of leaching laterite,” *International Journal of Minerals Processing.*, vol. 60, pp. 9-14, 2000.
- [10] Luo, W. Feng, Q., Ou, L., Zhang, G., Chen, Y, “Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure,” *Minerals Engineering.*, vol. 23, Issue 6, pp. 458–462, 2010.
- [11] Alex Salle Karurung, “Studi pendahuluan pelindian bijih limonit dalam asam klorida dan recovery nikel dari larutan hasil pelindian dengan resin penukar ion lewati TP 207,” *Tugas Akhir, Program Studi Sarjana Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik Pertambangan dan Perminyakan, Institut Teknologi Bandung.*, Bandung, 2009.
- [12] Girgin, I., Obut, A., Ucydiz, A., “Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore,” *Minerals Engineering*, vol. 24, pp. 603–609, 2010.
- [13] Havlik, T., “*Hydrometallurgy principles and application*,” *Cambridge Scientific publishing Limited, first edition.*, pp. 207, 2008.

