

PELARUTAN TERAK TIMAH BANGKA MENGGUNAKAN LARUTAN NaOH

Ariyo Suharyanto*, Eko Sulistiyono dan F.Firdiyono
Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI
Gedung 470, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan 15314
E-mail: *ariyo.suharyanto@lipi.go.id

Masuk tanggal : 22-09-2014, revisi tanggal : 25-11-2014, diterima untuk diterbitkan tanggal : 28-11-2014

Intisari

PELARUTAN TERAK TIMAH BANGKA MENGGUNAKAN LARUTAN NaOH. Terak timah hasil dari proses peleburan konsentrat bijih timah logam timah merupakan produk yang memiliki potensi untuk dikembangkan, terutama unsur logam tanah jarang (LTJ). Oleh karena itu, tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kelarutan mineral sekunder terak timah dalam larutan NaOH. Terak timah diambil dari dua tanur yaitu terak timah I dan terak timah II yang diperoleh dari proses peleburan timah tahap I dan peleburan timah tahap II yang ada di Pulau Bangka. Pada penelitian ini bahan baku yang digunakan adalah terak timah I dan II yang telah mengalami pemanasan pada temperatur 700°C dan 900°C, dan kemudian dilarutkan dengan menggunakan larutan NaOH. Padatan (residu) yang diperoleh dari percobaan pelarutan dengan NaOH kemudian dianalisa dengan XRD (*x-ray diffraction*) dan XRF (*x-ray fluorescence*). Hasil pelarutan menunjukkan kandungan terak timah yang terlarut sekitar 10% berat diperoleh dari Terak II, sedangkan dari Terak I terlarut sekitar 5% berat. Hasil XRF mengidentifikasi bahwa unsur dalam terak timah yang larut dalam larutan NaOH adalah unsur yang bersifat amfoter seperti timah, silika, alumina, titania dan zirkonia.

Kata kunci : Mineral sekunder, Terak timah, Pelarutan, Larutan NaOH, Logam tanah jarang

Abstract

DISSOLUTION OF TIN SLAG BANGKA USING NaOH SOLUTION. Tin slag from tin ore concentrate smelting process is a product that has the potential to be developed, especially rare earth elements (REE). Therefore, the purpose of this study is to determine the solubility of tin slag secondary minerals in NaOH solution. Tin slag taken from two tin slag furnaces such as tin slag I and II that were obtained from lead smelting process of phase I and II in Bangka Island. In this study, the raw material used was tin slag I and II, which has been roasted at a temperature of 700°C and 900°C, and then dissolved in NaOH solution. The solids (residue) obtained from dissolution experiments with NaOH were analyzed by XRD (X-ray diffraction) and XRF (x-ray fluorescence). Dissolution results showed that the solubility of tin slag was about 10% and 5 % for tin slag II and I, respectively. XRF results indicated that elements in the tin slag dissolved in NaOH solution were amphoteric elements such as tin, silica, alumina, titania and zirconia.

Keywords : Secondary minerals, Tin slag, Dissolution, NaOH solution, Rare earth elements

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu negara dengan sumber daya dan penghasil timah terbesar di dunia dengan cadangan timah sekitar 0,9 juta ton pada tahun 2008^[1]. Endapan timah Indonesia termasuk jalur timah terkaya di dunia yang dikenal sebagai jalur Asia Tenggara yang terbentang dari Cina, Myanmar, Thailand, Malaysia dan berlanjut ke Indonesia. Bijih

timah mengandung mineral utama kasiterit (SnO_2) dan mineral ikutan seperti kolumbit-tantalit $[(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6]$, zirkon (ZrSiO_4), ilmenit (FeTiO_3), rutil (TiO_2), kwarsa (SiO_2), pirit (FeS_2), xenotim (YPO_4), dan monasit $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th})\text{PO}_4$ ^[2]. Pada umumnya, mineral ikutan tersebut berasosiasi dengan mineral lain atau sebagai mineral ikutan dalam mineral bijih atau konsentrat pada industri pertambangan bijih timah di

Indonesia. Mineral-mineral ikutan dalam bijih timah mengandung unsur/logam bernilai ekonomi tinggi yang belum dimasukkan sebagai logam yang diperhitungkan dan dibuang sebagai *tailing* (bijih atau terak peleburan) atau ikut dalam konsentrat bijih. PT. Timah sebagai perusahaan pertambangan timah di Indonesia dengan produk akhir logam timah belum memanfaatkan secara optimal produk sampingannya seperti konsentrat ilmenit, xenotim, monasit dan zirkon serta *tailing* seperti kuarsa dan kolumbit-tantalit [(Fe, Mn)(Ta, Nb)₂O₆] dan terak hasil peleburannya^[3].

Salah satu hasil samping dari proses peleburan bijih timah menjadi logam timah adalah terak timah. Terak timah dihasilkan dari proses reduksi bijih timah dalam tanur peleburan bijih timah, sehingga diperoleh produk timah cair dan terak timah. Bijih timah (kasiterit) adalah bijih dalam bentuk oksida hasil dari proses pemisahan unsur pengotor seperti mineral ilmenit, xenotim, monasit, spedumen dan kuarsa. Hasil dari proses pemurnian ini diperoleh konsentrat timah oksida dengan kadar SnO₂ di atas 90 % dan tidak terdapat unsur pengotor radioaktif. Konsentrat bijih timah selanjutnya direduksi sehingga terbentuk timah cair dan sisa berupa slag berwarna coklat kehitaman yang akan mengendap di bawah. Proses peleburan slag dilakukan pada temperatur sekitar 900 °C dimana pada temperatur tersebut timah mudah mengalir ke tempat lain yang telah disediakan^[3]. Diperkirakan slag hasil proses peleburan bijih timah mengandung sisa timah oksida, unsur pengikat dari sisa mineral seperti Ca, Zr, Si, Ti dan Fe. Kemudian dalam jumlah yang sangat sedikit adalah logam tanah jarang yang berasal dari sisa mineral xenotime dan monasite serta ilmenit.

Terak timah yang dihasilkan dari proses peleburan timah ini sudah terbebas dari unsur radioaktif sehingga dapat dimanfaatkan untuk beragam keperluan. Hingga saat ini terak timah yang dihasilkan dari hasil peleburan konsentrat bijih timah

belum dimanfaatkan sama sekali^[3], baik sebagai bahan pengisi pada konstruksi, bahan refraktori dan lain-lain.

Oleh karena itu, tujuan dari penelitian ini adalah melakukan pemanfaatan mineral sekunder (daur ulang), yang berupa terak timah untuk diambil tanah jarangnya dengan menggunakan proses pelarutan NaOH. Terak timah diambil dari dua tanur yaitu terak timah I dan terak timah II yang diperoleh dari proses peleburan timah tahap I dan peleburan timah tahap II yang ada di Pulau Bangka.

PROSEDUR PERCOBAAN

Terak timah yang digunakan dalam penelitian ini adalah terak timah hasil proses peleburan bijih timah yang diambil dari PT. Timah Bangka. Terak timah kemudian diberi penamaan terak I dan II karena diambil dari dua tanur yaitu tanur dari proses peleburan timah tahap I dan II. Terak timah I dan II kemudian dihancurkan dengan *disk mill* sampai halus kemudian disaring dengan ayakan 100 mesh.

Padatan yang diperoleh selanjutnya dipanaskan dalam tungku (*muffle furnace*) dalam krusibel berpenutup selama dua jam. Proses pemanasan dilakukan pada temperatur 700°C dengan nama sampel TR-701 untuk terak timah I, TR-702 untuk terak timah II, dan pada temperatur 900°C dengan nama sampel TR-901 untuk terak timah I dan TR-902 untuk terak timah II, sehingga diperoleh masing-masing empat sampel dengan pengkodean TR-701, TR-702, TR-901 dan TR-902.

Terak timah I dan II hasil dari proses pemanasan 700 dan 900°C selanjutnya dianalisa dengan XRD (*x-ray diffraction*) untuk melihat perubahan struktur pada terak I dan II sebelum dan sesudah dipanaskan.

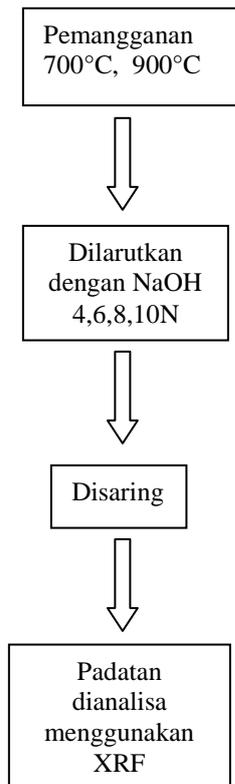
Dari masing-masing sampel tersebut kemudian ditimbang sebanyak 20 g untuk dilarutkan dalam larutan NaOH dengan konsentrasi 2, 4, 6, 8 dan 10 N. Proses pelarutan dilakukan pada temperatur dididih

selama dua jam dalam erlenmeyer 500 ml kondisi tertutup.

Setelah dilakukan proses pelarutan dengan NaOH maka masing-masing sampel disaring menggunakan saringan *whatman* untuk dipisahkan dengan padatnya. Padatan yang diperoleh dicuci dengan air bersih kemudian dikeringkan selama enam jam pada temperatur sekitar 100°C.

Pada padatan yang telah diperoleh dari hasil pengeringan selanjutnya ditimbang untuk dihitung penurunan beratnya dibandingkan dengan pada saat sebelum pelarutan yaitu sebanyak 20 g setiap proses.

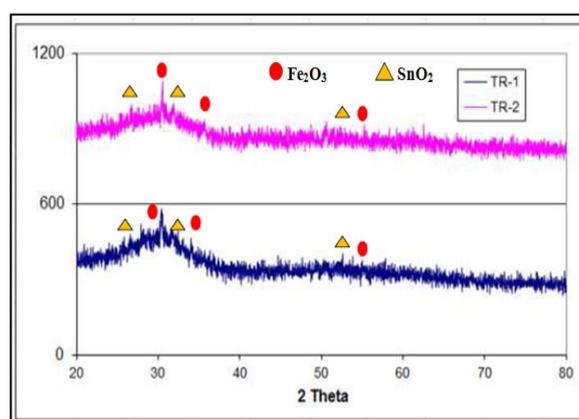
Setelah dilakukan proses pelarutan pada seluruh normalitas NaOH maka dipilih kondisi terbaik untuk selanjutnya padatan dianalisa dengan XRF (*x-ray fluorescence*) untuk dibandingkan dengan hasil analisa XRF bahan baku yaitu Terak I dan II. Gambar 1 menunjukkan diagram alir dari penelitian ini.



Gambar 1. Diagram alir penelitian pelarutan terak timah dengan NaOH

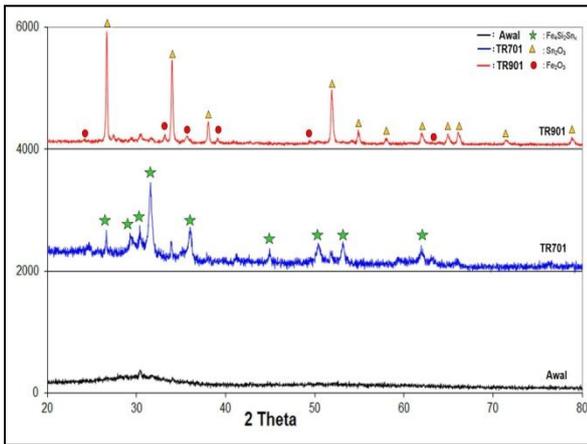
HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 2 menunjukkan grafik hasil uji XRD pada terak awal I dan II sebelum proses dilakukan. Dari grafik tersebut terlihat puncak yang muncul adalah puncak SnO₂ dan Fe₂O₃. Sementara itu puncak yang lain seperti TiO₂, ilmenit atau senyawa kompleks yang lain tidak terlihat. Dari hasil analisis XRD tersebut dapat diketahui bahwa pada terak timah I dan II mineral ilmenit yang berupa FeTiO₃ telah pecah menjadi Fe₃O₄ yang berupa senyawa besi oksida dengan warna hitam.



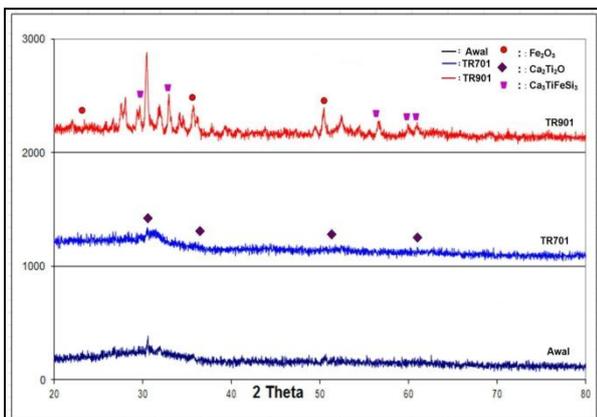
Gambar 2. Hasil analisis XRD pada terak awal I dan II

Gambar 3 menunjukkan grafik hasil XRD pada terak timah I, yang merupakan hasil pemanasan pada temperatur 700 dan 900°C (TR-701 dan TR-901). Dari gambar tersebut terlihat bahwa setelah proses pemanasan pada kedua temperatur, puncak SnO₂ dan Fe₂O₃ muncul secara bersamaan. Pada pemanasan 700°C puncak SnO₂ dan Fe₂O₃ tidak menonjol, akan tetapi berubah fasa menjadi Fe₄Si₂Sn_x, namun ketika dipanaskan pada temperatur 900°C puncak SnO₂ memiliki intensitas yang lebih tinggi dibandingkan pada temperatur pemanasan 700°C, sedangkan puncak Fe₂O₃ relatif tetap. Hal ini memberikan indikasi bahwa pada pemanasan 900°C bentuk senyawa SnO₂ dan Fe₂O₃ tidak mengalami perubahan fasa justru malah semakin menonjol.



Gambar 3. Hasil analisa XRD pada Terak I setelah pemanasan $T=700$ dan 900°C

Sedangkan pada pemanasan terak timah II (TR-702 dan TR-902) berdasarkan analisis XRD didominasi oleh puncak-puncak Fe_2O_3 , sementara itu puncak SnO_2 tidak terdeteksi (Gambar 4). Berdasarkan analisis XRF pada Tabel 1 terlihat bahwa kadar SnO_2 dalam terak timah hanya sekitar 2 %, sehingga ketika dipanaskan intensitas puncak Fe_2O_3 meningkat sedangkan puncak SnO_2 cenderung tetap. Berdasarkan analisis XRD pada Gambar 4 terlihat bahwa pada proses pemanasan 900°C masih memiliki puncak SnO_2 yang lebih baik dibandingkan pada temperatur 700°C . Berdasarkan pola XRD pada Gambar 4 juga terlihat bahwa dengan pemanasan 900°C mulai terbentuk puncak-puncak baru dibandingkan dengan pemanasan 700°C , hal ini memberikan indikasi adanya senyawa baru hasil interaksi antar unsur dalam terak.

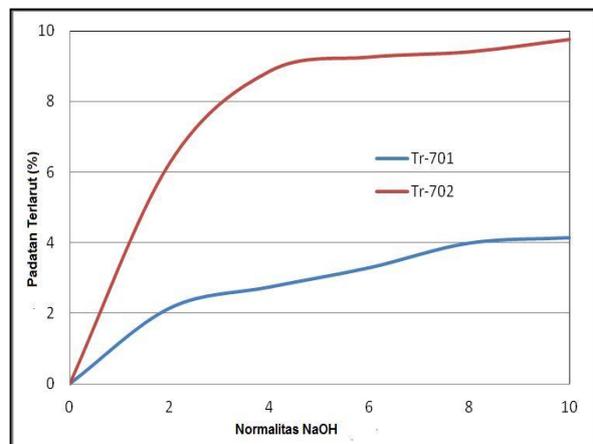


Gambar 4. Hasil analisis XRD pada Terak II setelah pemanasan pada $T=700$ dan 900°C

Secara garis besar proses pemanasan pada terak timah I dan II mampu merubah bentuk kristal dari amorf menjadi kristalin. Semakin tinggi temperatur pemanasan memberikan indikasi terbentuknya senyawa baru ditandai dengan munculnya puncak-puncak pada sudut tertentu (Gambar 3 dan 4) hasil interaksi antar unsur dalam material terak timah. Diharapkan dengan terbentuknya struktur kristal baru pada proses pemanasan terak timah tersebut ada kemungkinan akan mempermudah dalam proses pelarutan terak timah tahap berikutnya dengan menggunakan larutan NaOH.

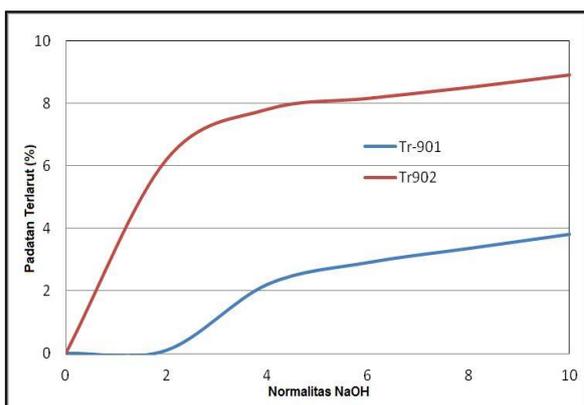
Hasil Pelarutan

Dari percobaan pelarutan dengan menggunakan larutan NaOH pada variabel konsentrasi larutan NaOH 2, 4, 6, 8, dan 10 N, terak timah dengan pemanasan 700°C (Gambar 5) dapat diketahui bahwa semakin besar konsentrasi NaOH maka semakin banyak terak yang terlarut. Pada normalitas NaOH 8 N menunjukkan padatan yang terlarut semakin stabil/mendatar, sehingga larutan NaOH hanya mampu melarutkan kurang lebih 10% terak. Dari hasil percobaan ini juga diketahui bahwa terak I lebih sulit larut dalam larutan NaOH dibandingkan dengan terak II.



Gambar 5. Proses pelarutan terak I dan II dalam NaOH setelah dipanaskan pada $T=700^{\circ}\text{C}$

Hasil proses pelarutan dengan menggunakan larutan NaOH pada pemanasan terak 900°C ditunjukkan pada Gambar 6. Pada gambar tersebut terlihat bahwa proses pemanasan ini justru menurunkan daya larut dari pada terak. Hal ini dapat dilihat dari hasil pelarutan menggunakan normalitas NaOH yang sama yaitu 2, 4, 6, 8 dan 10 N. Hal ini menunjukkan angka kelarutan jauh di bawah 10% pada terak I. Sedangkan pada terak II menunjukkan hasil kelarutan yang sedikit lebih rendah dari pada temperatur pemanasan 700°C.



Gambar 6. Proses pelarutan terak I dan II dalam NaOH setelah dipanaskan pada T = 900°C

Dengan melihat hasil tersebut dapat diketahui bahwa dengan pemanasan yang semakin tinggi ada kemungkinan terbentuk senyawa kompleks baru hasil dari ikatan interaksi antar unsur dalam terak. Senyawa yang membentuk ikatan kompleks pada umumnya cenderung bersifat stabil, terlebih senyawa yang terdapat dalam terak adalah senyawa oksida.

Analisis XRF

Setelah dihitung padatan yang terlarut dengan larutan NaOH, maka pada padatan endapan yang diperoleh selanjutnya dilakukan proses analisis kimia dengan analisis XRF. Pada penelitian ini dari hasil percobaan pelarutan dengan NaOH diperoleh titik optimal pelarutan 8 N, hal ini dapat diketahui dari titik optimum kelarutannya, dimana pada normalitas

NaOH 8 N menunjukkan padatan yang terlarut semakin mendarat. Oleh karena itu endapan hasil pelarutan 8 N NaOH selanjutnya diambil untuk dianalisa XRF.

Hasil analisis XRF ditunjukkan pada Tabel 1 bahwa senyawa yang larut dalam larutan NaOH adalah senyawa amfoter dalam unsur mayor seperti unsur timah, silika dan alumina, sementara itu unsur titanium dan zirkonium menunjukkan peningkatan sedikit. Hal ini berlaku pada pemanasan 700°C dan 900°C. Pada pemanasan 900°C terjadi penurunan kelarutan dari unsur amfoter seperti unsur timah, silika dan alumina dibandingkan dengan pemanasan 700°C.

Sehingga dapat disimpulkan bahwa pada terak timah I dan terak timah II penambahan temperatur justru menurunkan kelarutan terak timah dalam larutan NaOH. Hal ini dapat terjadi karena semakin tinggi pemanasan dapat membentuk senyawa baru yang lebih kompleks, yaitu : Ti, Fe, Sn, dan Ca.

Pada terak timah II (Tabel 1) terjadi proses kelarutan yang lebih banyak, dimana unsur yang larut adalah unsur titanium, zirkonium, silika, alumina dan sisa timah. Pada terak timah II juga terdapat kecenderungan yang sama dengan terak I, yaitu semakin tinggi temperatur akan menurunkan kelarutan terak timah II dalam larutan NaOH.

Semua unsur logam tanah jarang dalam terak ternyata tidak mudah larut dalam larutan NaOH, terkecuali apabila unsur yang sulit berinteraksi dengan NaOH seperti kalsium dan besi telah diambil terlebih dahulu.

Tabel 1. Hasil analisis padatan endapan terak I dan II pada proses pelarutan 8 N NaOH

Oksida	Terak I / Pemanasan			Terak II/ Pemanasan		
	Awal	700°C	900°C	Awal	700°C	900°C
SnO ₂	34,18	32,36	32,62	2,37	1,39	2,15
CaO	8,96	9,32	9,27	20,07	21,98	21,78
Fe ₂ O ₃	15,24	15,85	15,77	12,71	13,92	15,11
TiO ₂	8,97	9,33	9,28	17,64	14,86	15,10
ZrO ₂	7,79	8,11	8,03	12,01	9,49	9,89
SiO ₂	7,68	6,53	6,60	13,65	10,75	10,79
Al ₂ O ₃	3,10	2,07	2,24	6,32	5,44	5,56
CeO ₂	1,08	1,23	1,12	2,18	2,38	2,36
La ₂ O ₃	1,72	1,79	1,78	2,14	2,34	2,32
Nd ₂ O ₃	0,30	0,31	0,31	1,75	1,92	1,90
Y ₂ O ₃	0,68	0,71	0,70	1,55	1,70	1,68
Nb ₂ O ₅	0,62	0,64	0,64	1,53	1,68	1,66
WO ₃	0,94	0,94	0,97	1,47	1,61	1,59
LOI	8,74	9,09	10,67	4,61	10,54	8,11

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian pelarutan terak timah I dan II dengan menggunakan NaOH maka didapatkan beberapa kesimpulan, yaitu :

1. Terak timah baik terak timah I dan II merupakan senyawa campuran beragam unsur yang memiliki bentuk amorf, oleh karena itu perlu dilakukan proses pendahuluan seperti pemanasan untuk merubah bentuk amorf menjadi kristal.
2. Temperatur pemanasan yang optimal pada terak timah I dan II adalah pada temperatur 700°C dibandingkan temperatur 900°C, karena daya larut terak terhadap larutan NaOH lebih baik saat proses pemanasan pada temperatur 700°C.
3. Terak timah II cenderung lebih mudah larut dalam larutan NaOH encer dari pada Terak I, hal ini berlaku pada proses pemanasan dengan temperatur 700°C dari pada 900°C.
4. Proses pelarutan terak timah dengan tujuan untuk mengambil logam tanah jarang menggunakan pelarut NaOH adalah kurang efektif. Dalam penelitian ini proses pelarutan terak timah I dan II dalam pelarut NaOH encer menghasilkan

daya larut maksimal hanya 10 %berat untuk terak II dan 5 %berat untuk Terak I.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Suzette M. Kimbal and Ken Zalazar. 2009., „Mineral Commodity Summaries”. *U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey*, United States Government Printing Office, Washington.
- [2] Endang Suwargi, Bambang Pardiarto, Teuku Ishlah. 2010. „Potensi Logam Tanah Jarang di Indonesia”, *Buletin Sumber Daya Geologi 140 Volume 5 Nomor 3*. Pusat Sumberdaya Geologi, Jln. Soekarno Hatta no 444 Bandung.
- [3] PT. Timah (Persero) Tbk. 2008. „Membangun Kemandirian di tengah krisis”. *Laporan keberlanjutan kegiatan penambangan*.
- [4] Bin Li, Shen-GenZang, Kun Zahan, De-An Pan, Jian-Jun Tian, Duan-Ting Zhang. 2014. „Preparation of pure SnO₂ powder from tin slag of printed circuit board waste”. *The Non Ferrous Metal Society of China and Springer-Verlag Berlin Heidelberg*.
- [5] Odu, JU, Okafor, WC, Ekpe, SO and Nwogbu CC. 2014. „Extraction of Niobium from Tin Slag”. *International Journal of scientific and research publication*, volume 4 Issue 11.

PROSES PELARUTAN ASAM SULFAT DAN ASAM KLOORIDA TERHADAP HASIL REDUKSI TERAK TIMAH

Eko Sulistiyono*, F.Firdiyono dan Ariyo Suharyanto
Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI
Gedung 470, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan
E mail : *eko221068@gmail.com

Masuk tanggal : 22-09-2014, revisi tanggal : 25-11-2014, diterima untuk diterbitkan tanggal : 28-11-2014

Intisari

PROSES PELARUTAN ASAM SULFAT DAN ASAM KLOORIDA TERHADAP HASIL REDUKSI TERAK TIMAH. Pada penelitian ini dilakukan uji pelarutan asam kuat terhadap terak timah yang telah direduksi dengan menggunakan karbon pada temperatur 700°C selama dua jam. Variabel percobaan yang digunakan adalah jenis terak, konsentrasi asam dan jenis asam. Bahan percobaan yang digunakan pada penelitian ini adalah terak I yang berasal dari proses peleburan timah tahap pertama dalam tanur I dan terak II berasal dari proses peleburan timah dari terak tanur I yang dilebur dalam tanur II. Pada terak I unsur yang terbanyak adalah timah dan besi dan terak II unsur yang paling banyak adalah kalsium dan titanium. Proses pelarutan dengan asam klorida maupun asam sulfat belum mampu mengambil unsur logam tanah jarang pada terak timah, baik terak I dan terak II. Oleh karena itu untuk mengambil logam tanah jarang dari terak timah diusulkan menggunakan pelarut asam yang lain seperti asam nitrat.

Kata kunci : Terak timah, Logam tanah jarang, Reduksi, Pelarutan, Asam sulfat, Asam Klorida

Abstract

DISSOLUTION PROCESS OF SULPHATE ACID AND HYDROCHLORIDE ACID IN REDUCTION TIN SLAG. In this research work a strong acid leaching test has been done for tin slag which has been reduced with the use of carbon at temperature of 700°C for two hours. Experimental variables are the type of slag, acid concentration and type of acid. Material experiments which are used in this study are the slag of the first stage of tin smelting process (slag I) and slag II derived from re smelting process of slag I in the second stage furnace. The most elements content in slag I are tin and iron otherwise the most element content in slag II are calcium and titanium. Hydrochloric and sulfuric acid leaching process can't extract a rare earth metal element from both of slag I and slag II. Therefore, to extract rare earth metals from tin slag proposed using the other acid such as nitric acid.

Keywords : Tin slag, Rare earth, Reduction, Dilution , Sulphate acid, Hydrochloride acid

PENDAHULUAN

Salah satu produk samping dari pengolahan bijih timah menjadi produk logam timah di pabrik peleburan timah PT. Timah Tbk adalah terak timah. Hingga saat ini produk samping terak timah belum dimanfaatkan oleh PT. Timah Tbk, hal ini karena saat ini belum ditemukannya teknologi yang tepat untuk mengolah bahan tersebut menjadi produk yang memiliki nilai ekonomi yang lebih tinggi^[1]. Padahal dalam terak timah terdapat unsur logam tanah jarang yang

memiliki potensi untuk diolah meskipun kandungan logam tanah jarang secara keseluruhan tidak lebih dari 6%^[2]. Kendala pemanfaatan logam tanah jarang dari hasil samping pengolahan bijih timah yang lain, seperti xenotime dan monasite adalah adanya unsur radioaktif yang cukup berbahaya seperti uranium dan thorium^[3]. Unsur radioaktif yang terdapat dalam tanah jarang tersebut yaitu uranium dan thorium telah berhasil dipisahkan oleh para peneliti dari Badan Tenaga Atom Nasional (BATAN) melalui beberapa jenis proses^[4]. Saat ini proses pengambilan unsur