

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Nikel Saprolit**

Endapan nikel laterit di Indonesia tersebar di beberapa wilayah timur, antara lain pulau Sulawesi, Maluku Utara, dan Papua (Isjudarto, 2013). Nikel saprolit yang digunakan pada penelitian ini berasal dari Pulau Gebe, Halmahera. Berdasarkan data Kementerian Energi Sumber Daya Mineral (ESDM), sumber daya nikel saprolit mencapai 3,93 miliar ton (ESDM, 2022). Dari data yang dikutip dalam laporan Badan Survei Geologi Amerika Serikat, Indonesia diperkirakan memiliki cadangan nikel sebanyak 21 juta metrik ton pada tahun 2022 (USGS, 2023). Jumlah ini setara dengan Australia pada periode tersebut. Indonesia dan Australia masing-masing menyumbang 21% dari total cadangan nikel global sepanjang tahun lalu. Tidak hanya memiliki cadangan terbesar, Indonesia juga unggul sebagai produsen nikel terbesar di dunia pada tahun 2022, yakni mencapai 1,6 juta ton, diikuti oleh Filipina dan Rusia masing-masing 330 ribu dan 220 ribu metrik ton.

Bijih nikel saprolit merupakan salah satu tipe nikel laterit yang terletak pada lapisan yang lebih dalam. Zona saprolit terletak di atas batuan dasar (*bedrock*). Zona saprolit merupakan zona yang kaya akan nikel yang memiliki komposisi mineral penyusun berupa kuarsa, garnierit, antigorit, enstatit, dan lisardit. Kedalaman zona saprolit sekitar 3 – 9 meter dengan kandungan Ni sekitar 1,79 – 2,98%, Fe sekitar 10,27 – 34,52%, SiO<sub>2</sub> sekitar 22,0 – 49,63% (Lintjewas, 2019).

Zona saprolitik yang terletak di dasar endapan sebagian besar terdiri dari

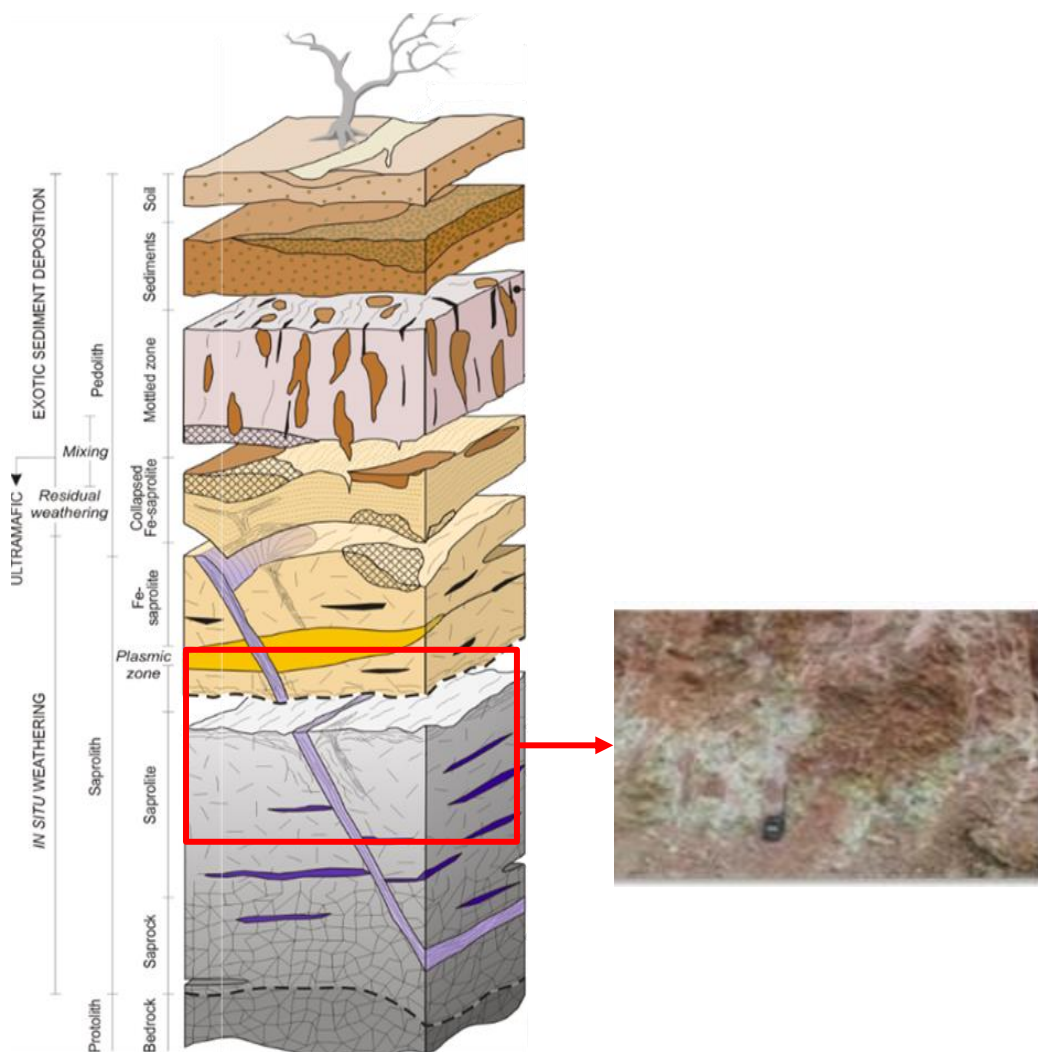
serpentin tersubstitusi Ni atau magnesium silikat hidroksida (Kyle, 2010). Antara batuan dasar (atau lapisan garnierit) dan limonit (atau lapisan tanah liat), adalah zona transisi yang terdiri dari bahan magnesium silikat yang sangat bervariasi, inilah yang disebut zona saprolit (Steyl, 2008). Tabel 2.1 menunjukkan hasil XRF komposisi kimia bijih nikel.

**Tabel 2.1** Hasil XRF Bijih Nikel Saprolit

<i>Element</i>	<i>Certified value</i>	<i>Average of 20 measurements</i>	<i>Std. dev.</i>	<i>RSD%</i>
NiO	2,67	2,69	0,002	0,085
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0597	0,0588	0,001	1,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,42	16,42	0,01	0,063
MgO	22,77	22,62	0,04	0,18
Na <sub>2</sub> O	0,027	0,041	0,006	14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,73	2,71	0,008	0,30
SiO <sub>2</sub>	42,90	42,48	0,03	0,061
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,0043	0,0004	8,9
SO <sub>3</sub>	-	0,0054	0,0008	14
K <sub>2</sub> O	-	0,011	0,0003	2,9
CaO	0,32	0,31	0,0009	0,28
TiO <sub>2</sub>	0,033	0,036	0,002	6,1
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,0099	0,0007	7,2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,814	0,813	0,003	0,34
MnO	0,262	0,265	0,001	0,40
CuO	0,0051	0,0026	0,0001	4,1
ZnO	0,0229	0,0212	0,0003	1,4

Profil vertikal nikel laterit dan lapisan nikel saprolit dapat dilihat pada Gambar 2.1. Pada zona saprolit Ni merupakan produk residual, namun umumnya merupakan hasil proses pengayaan sekunder atau pengayaan yang kedua. Pada zona saprolit, nikel tersisa sebagian tapi kebanyakan dari pengayaan sekunder. Hal ini disebabkan ketika alkanitas muka air tanah yang bersifat asam pada bagian atas tiba-tiba meningkat menyebabkan terpisahnya olivin dan terlepasnya magnesia, sehingga Ni pada bagian atas terlarutkan dan diendapkan pada zona saprolit.

Keterdapatn mineral garnierit umumnya pada zona saprolit, merupakan zona silika sebagai tempat terdapatnya *vein*. Bijih nikel umumnya terdapat pada zona saprolit dan tidak semua lapisan memiliki kadar Ni yang relatif merata (Hernandi *et al.*, 2017). Saprolit adalah bijih laterit yang paling reaktif dengan variasi mineral pembentuk yang menyebabkan proses pelindiannya berbeda dengan nikel limonit (Kyle, 2010).



**Gambar 2.1** Profil Vertikal Nikel Laterit dan Lapisan Nikel Saprolit

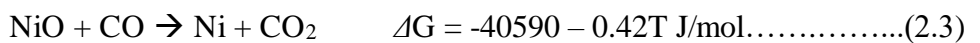
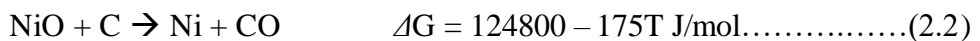
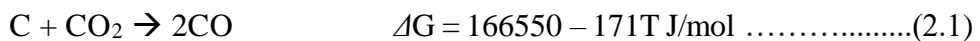
(Brand, 1997 dan Lintjewas *et al.*, 2019)

## 2.2 *Leaching* Bijih Nikel Saprolit

*Leaching* atau pelindian adalah pelarutan bijih secara selektif sehingga mineral berharga akan larut, sedangkan mineral pengotor tidak larut. Untuk melakukan pelindian, diperlukan pelarut yang berupa larutan air misalnya asam, basa, atau garam. Sebelum pelindian dilakukan, biasanya bijih dikenakan proses *pretreatment* seperti reduksi yang bertujuan agar proses pelindian dapat berlangsung lebih efisien dan efektif.

### 2.2.1 Reduksi

Proses reduksi bijih biasanya menggunakan media gas berbasis karbon yang sumber gasnya bisa berasal dari batu bara, grafit, serbuk arang, maupun kokas. Dalam proses reduksi nikel dari bijih laterit, reaksi utama reduksi nikel oksida menjadi nikel logam dapat dilihat pada persamaan (2.1), persamaan (2.2), dan persamaan (2.3). Reaksi yang terjadi pada saat reduksi bijih nikel adalah sebagai berikut (Li *et al.*, 2018):

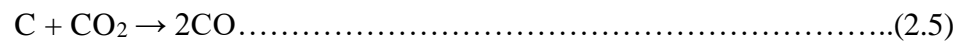


Kualitas karbon sangat berpengaruh terhadap jalannya proses reduksi bijih nikel. Karbon yang memiliki kadar karbon yang rendah urutan reaksi reduksinya yaitu  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ , sedangkan pada karbon yang tinggi urutan reaksinya adalah  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ . Hal ini dapat terjadi suatu kesetimbangan reaksi FeO yang terbentuk langsung direduksi menjadi Fe (Bangalino, 2009).

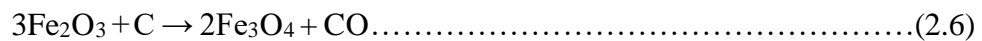
Mekanisme reduksi bijih laterit dengan penambahan karbon padat telah diteliti oleh beberapa peneliti. Proses reduksi nikel laterit menggunakan reduktor batubara dibagi menjadi reduksi besi oksida, reduksi nikel oksida, dan gasifikasi karbon (Zevgolis, Zografidis and Halikia, 2010). Reduksi nikel oksida terjadi melalui reaksi:



*Carbon gasification* berlangsung melalui reaksi Boudouard:

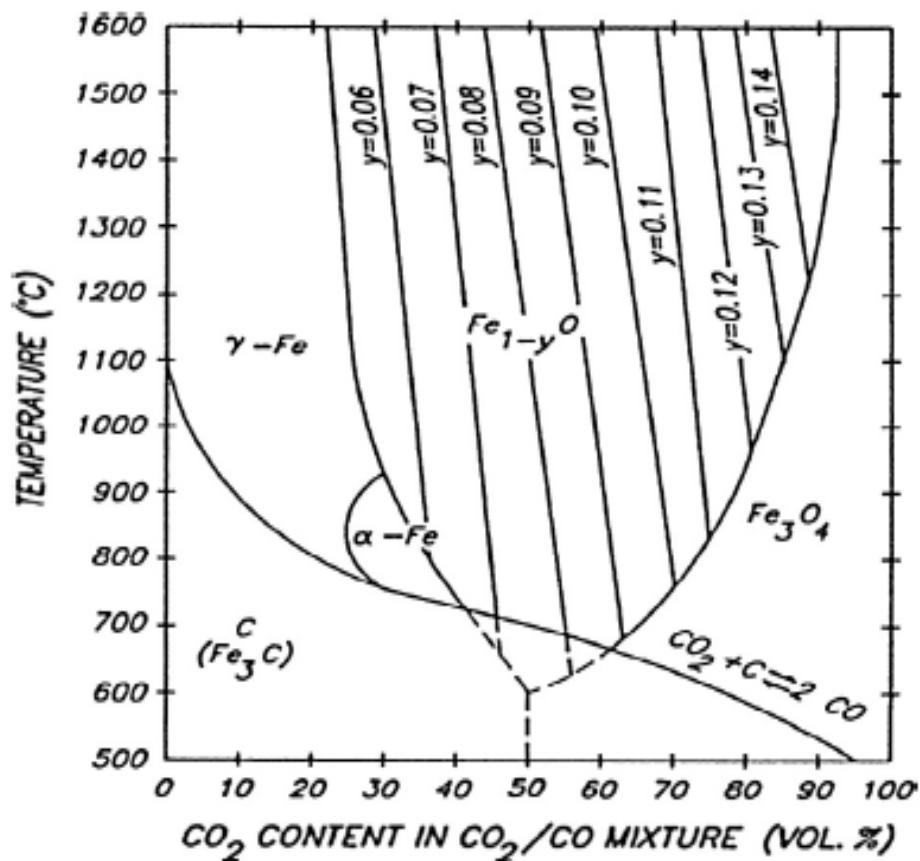


Mekanisme reduksi padat berlangsung karena adanya gas antara yang terbentuk melalui reaksi Boudouard yang menjaga atmosfer dalam keadaan reduktif. CO initial terbentuk pada tahap-tahap awal melalui kontak langsung antara partikel karbon dan bijih dengan reaksi berikut:



Meskipun terdapat banyak pilihan reduktor, campuran antara karbon monoksida dan karbon dioksida lebih umum digunakan dalam studi skala kecil karena faktor biaya dan keamanannya yang lebih baik. Proses pemanasan reaktan dibutuhkan hingga temperatur karbon monoksida lebih stabil dibandingkan oksida logam. Berdasarkan prinsip ini, ketika campuran CO/CO<sub>2</sub> digunakan untuk mereduksi oksida besi, maka dibutuhkan sejumlah panas untuk meningkatkan temperatur hingga titik CO<sub>2</sub> lebih stabil daripada oksida besi. Selain itu, kandungan CO dalam campuran gas CO<sub>2</sub>/CO menjadi parameter yang cukup signifikan saat mengontrol

transformasi fasa yang tepat dari oksida besi, sehingga transformasi oksida besi yang tidak diinginkan dapat dicegah. Rasio gas tersebut dapat ditentukan berdasarkan prinsip-prinsip termodinamika dan diagram Baur-Glaessner seperti pada Gambar 2.2.



**Gambar 2.2** Diagram Baur-Glaessner pada total tekanan partial

$$P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm (Hayes, 2011)}$$

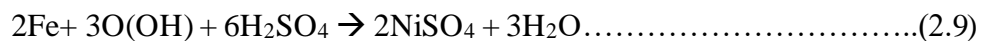
Berdasarkan perhitungan termodinamika dapat diperkirakan reaksi-reaksi yang mungkin terjadi dalam suatu lingkungan reduksi menggunakan karbon sebagai reduktor dengan keberadaan oksida-oksida nikel dan besi (Roine, 2011).

### 2.2.2 *Atmospheric Leaching* (AL)

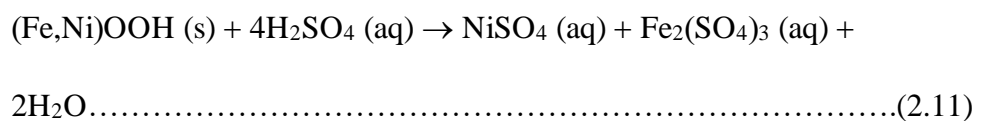
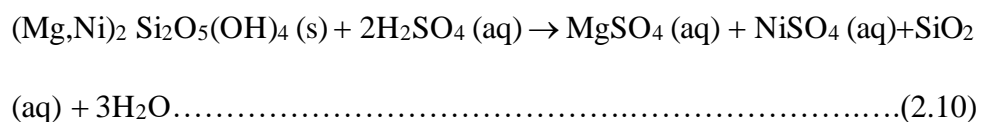
Di antara semua metode *leaching*, *atmospheric leaching* (pelindian atmosfer) bijih laterit baru-baru ini banyak menarik perhatian karena biaya operasinya yang rendah. Beberapa peneliti telah melaporkan penerapan pelindian atmosfer untuk bijih laterit (Liu, 2013). *Atmospheric leaching* (AL) dalam bejana yang diaduk adalah metode pemrosesan yang dipilih untuk nikel laterit kadar rendah. Kondisi *atmospheric leaching* yang khas (misalnya, waktu tetap selama 1-6 jam dan temperatur sebesar 70-95°C) akan menghasilkan ekstraksi Ni lebih besar dari 90% dan nilai konsumsi asam yang tinggi (>500 kg/t bijih kering) (McDonald *et al.*, 2008). Proses *atmospheric leaching* (AL) melibatkan pelindian langsung bijih nikel laterit dengan asam anorganik dan/atau organik baik dengan agitasi atau *heap leaching*. Dalam proses ini logam dalam bijih diliberasi dalam lingkungan asam, kemudian larutan pelindian yang kaya akan logam diendapkan secara selektif untuk *recovery* logam dengan berbagai metode termasuk pengendapan hidroksida, pengendapan sulfida atau metode hibrida. Studi sebelumnya menunjukkan bahwa ekstraksi nikel laterit sangat tergantung pada jenis mineral nikel, temperatur pelindian dan konsentrasi asam sulfat. Hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Wei Luo pada tahun 2010 mengenai *atmospheric leaching*, menunjukkan sebanyak 84,8% nikel didapat dari hasil pelindian pada temperatur 90°C, dalam waktu 5 menit, dengan ukuran partikel  $d_{50}=25\ \mu\text{m}$ , kecepatan pengadukan sebesar 500 rpm dan perbandingan cair dan padat 3:1. Energi aktivasi ditentukan sebesar

53,9 kJ mol<sup>-1</sup> untuk nikel (Luo *et al.*, 2010). Berdasarkan studi yang telah dilakukan oleh C. K. Thubakgale, R. K.K. Mbaya, dan K. Kabongo, menunjukkan bahwa bijih nikel dan kobalt dapat berhasil melalui proses pelindian menggunakan *atmospheric leaching*. Nikel ditemukan lebih mudah larut dari fraksi -106 + 75 µm yang lebih kasar, pada temperatur 90°C setelah 480 menit didapatkan persen ekstraksi Ni sebesar 98% (Thubakgale, 2013).

Sebelumnya sudah ada peneliti menyelidiki pelindian laterit saprolitik menggunakan asam sulfat pada tekanan atmosfer untuk menentukan kinetika proses (Mohammadreza *et al.*, 2014). Reaksi utama nikel dengan asam sulfat dapat dilihat pada reaksi 2.8 dan 2.9 (Mohammadreza *et al.*, 2014):



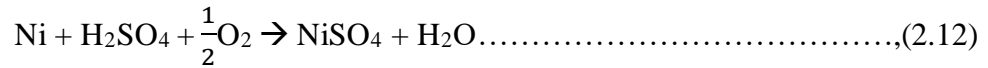
Reaksi kimia penting yang terjadi selama pelindian berbasis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dari partikel serpentinisasi dan goetit tersubstitusi-Ni pada bijih laterit dirangkum dalam persamaan 2.10 dan 2.11 masing-masing (MacCarthy *et al.*, 2016):



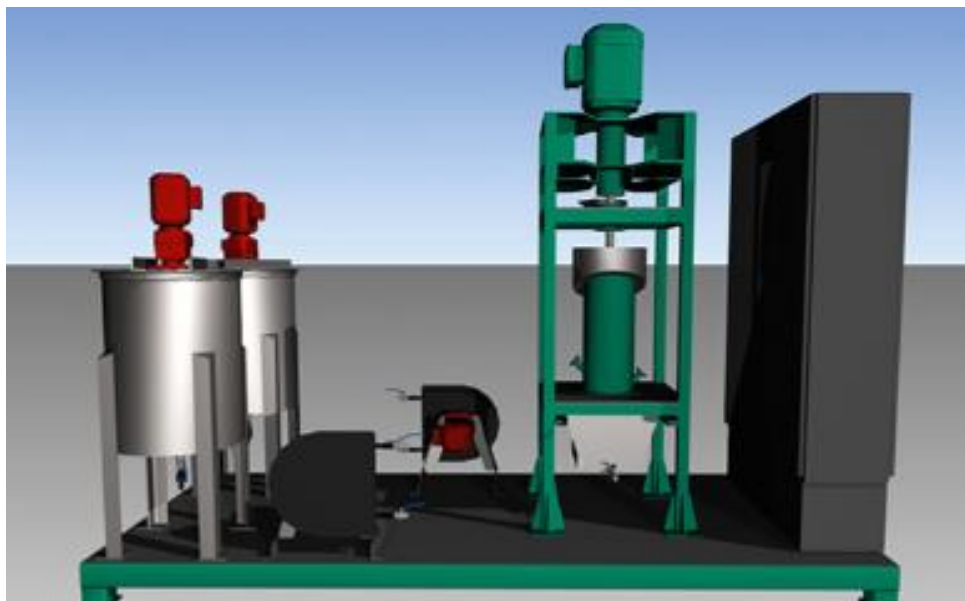
Proses pelindian dilakukan dengan menggunakan larutan asam sulfat, reaksi



yang terjadi ditunjukkan pada persamaan sebagai berikut (Habashi, 1997):



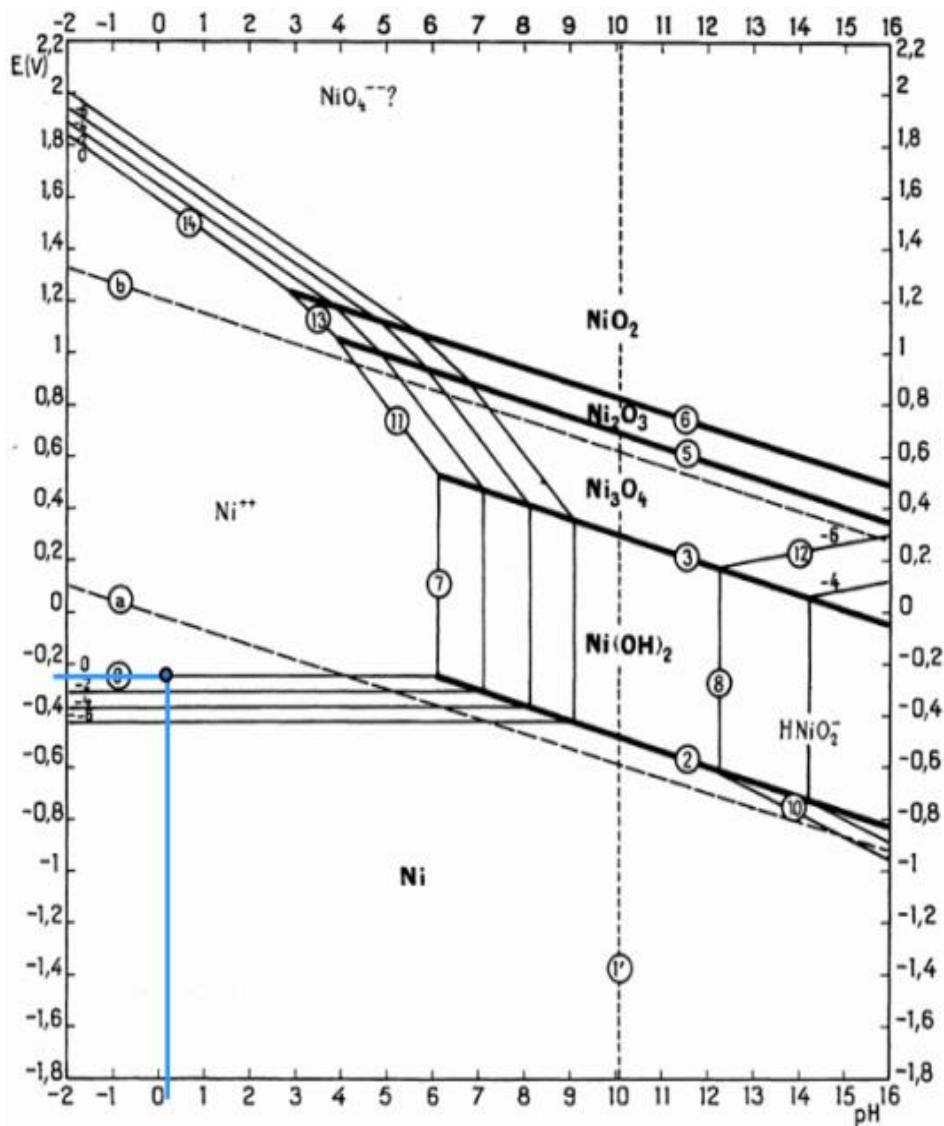
Gambar 2.3 merupakan contoh proses *Atmospheric Leaching* dalam skala pabrik.



**Gambar 2.3** *Atmospheric Leaching* skala Pabrik

### 2.3 Termodinamika *Leaching* Bijih Nikel Saprolit

Termodinamika menjelaskan apakah suatu reaksi dapat terjadi atau tidak. Gambar 2.4 merupakan diagram Pourbaix untuk nikel pada sistem Nikel-H<sub>2</sub>O temperatur 25°C. Berdasarkan diagram ini, terlihat bahwa perubahan Ni menjadi Ni<sup>2+</sup> terjadi pada garis yang dipengaruhi oleh nilai potensial. Nilai potensial  $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$  adalah -0,27 V dan proses *Atmospheric Acid Leaching* berlangsung pada pH 0,2. Pada diagram Pourbaix, titik ini berada pada zona korosi yang membuat Ni bereaksi dengan asam (Muntaqin *et al.*, 2022).



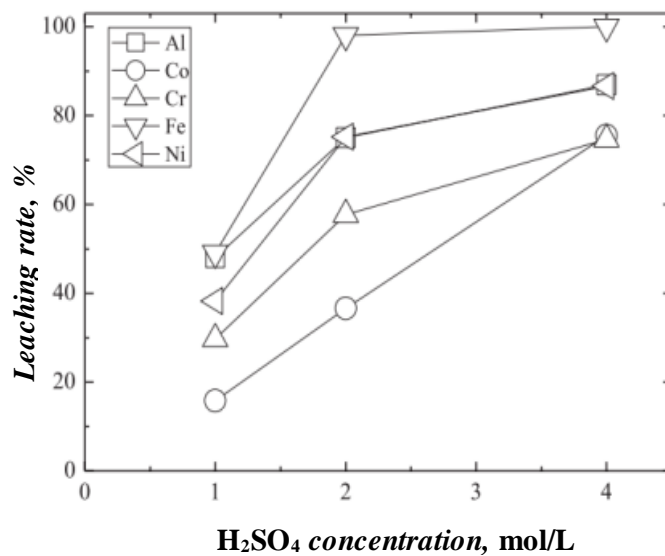
Gambar 2.4 Diagram Pourbaix pada Suhu 25°C (Muntaqin *et al.*, 2022)

## 2.4 Faktor-faktor yang Mempengaruhi *Leaching* Bijih Nikel Saprolit

### 2.4.1 Pengaruh Konsentrasi $H_2SO_4$

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Ade Yanti Nurfaidah tahun 2020 mengenai Kajian Pustaka Pengaruh Suhu dan Konsentrasi terhadap Proses Pemisahan Nikel dari Logam Pengotor

Menggunakan Metode *Leaching*, dapat diketahui pengaruh variasi konsentrasi asam sulfat terhadap persen ekstraksi nikel (Nurfaidah *et al.*, 2020). Gambar 2.5 menunjukkan variasi konsentrasi yaitu (1 M, 2 M, dan 4 M) dengan kondisi temperatur pelindian 80°C, waktu 120 menit dan kecepatan pengadukan 500 rpm.



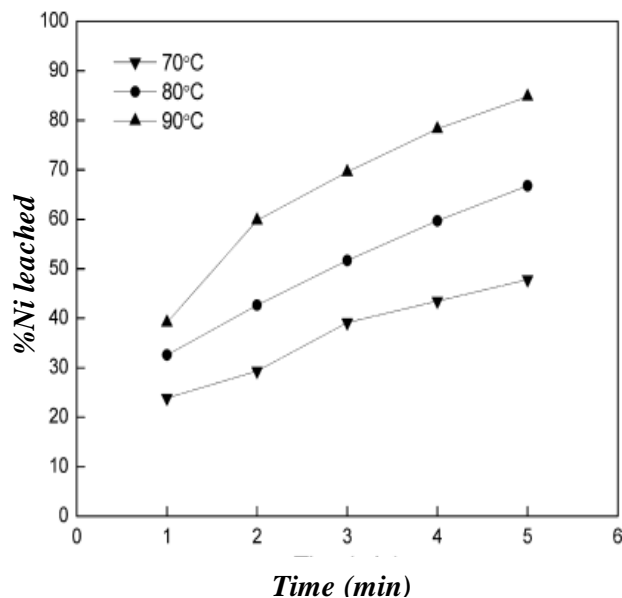
**Gambar 2.5** Pengaruh Konsentrasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> terhadap %Ekstraksi  
(Nurfaidah *et al.*, 2020)

Ekstraksi nikel yang dihasilkan meningkat seiring kenaikan konsentrasi asam sulfat yang awalnya 38% menjadi 75% dan pada saat 4 M menjadi 85%. Pernyataan tersebut didukung oleh hasil penelitian yang menyebutkan bahwa pada temperatur 95°C dengan variasi konsentrasi pelarut 3, 4, dan 5 M ekstraksi nikel tertinggi diperoleh pada konsentrasi asam sulfat 5 M sebesar 93,88%. Pengaruh konsentrasi asam sulfat terhadap persentase ekstraksi nikel berkaitan dengan banyaknya ion H<sup>+</sup> di dalam larutan yang

bereaksi dengan bijih nikel (Nurfaidah *et al.*, 2020).

#### 2.4.2 Pengaruh Temperatur *Leaching*

Pengaruh temperatur pada ekstraksi dari bijih saprolit dapat dilihat berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Luo tahun 2010. Serangkaian percobaan pelindian dilakukan di bawah kondisi percobaan ukuran partikel  $d_{50} = 550$  mesh ( $25\mu\text{m}$ ), pengadukan pada 500 rpm dan cair menjadi padat  $3 \text{ mL g}^{-1}$  (Luo *et al.*, 2010).



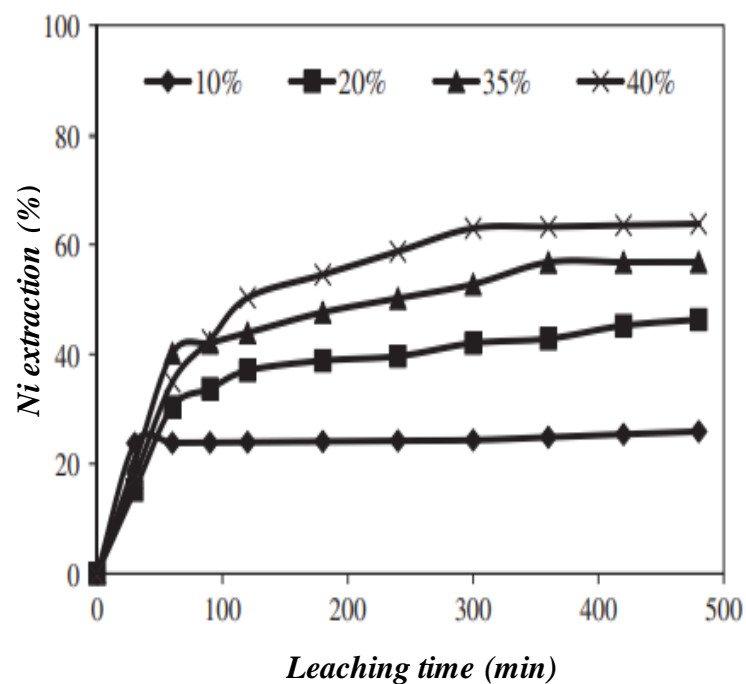
**Gambar 2.6** Pengaruh Waktu & Suhu Reaksi terhadap Pelindian Nikel (Luo, 2010)

Gambar 2.6 menunjukkan pengaruh temperatur pada ekstraksi nikel dari bijih nikel saprolit dilakukan pada variasi 70, 80 dan 90°C. Hasilnya menunjukkan bahwa temperatur reaksi memiliki efek nyata pada ekstraksi nikel. Kenaikan temperatur memiliki pengaruh yang baik untuk Ni, terlihat dari kenaikan persen pelindiannya yang berbanding lurus dengan kenaikan

temperatur. Laju pelindian nikel meningkat dengan meningkatnya temperatur reaksi pada waktu reaksi yang sama dan persen ekstraksi Ni tertinggi dicapai pada temperatur 90°C (Luo *et al.*, 2010).

### 2.4.3 Pengaruh Persen S/L

Pada penelitian yang dilakukan C.K. Thubakgale dilakukan variasi pengaruh persen S/L pada 10, 20, 35 dan 40% pada temperatur 25°C.



**Gambar 2.7** Pengaruh %S/L Reaksi terhadap %Ekstraksi

Ukuran partikel dijaga konstan pada 45  $\mu\text{m}$ . Gambar 2.7 menunjukkan hasil ekstraksi nikel meningkat dengan meningkatnya persen S/L. Nilai ekstraksi nikel terbaik, 63,79%, diperoleh pada padatan 40%. Ketika temperatur pelindian dinaikkan menjadi 90°C, ekstraksi nikel pada padatan 40% menurun menjadi 26,25%, karena silika koloid menciptakan lapisan difusi pada permukaan partikel (Thubakgale, 2013).

## 2.5 Aspek Kinetika Pelindian Bijih Nikel Saprolit

Untuk menemukan model yang tepat pada pelindian sampel Ni laterit, ekstraksi Ni dipasangkan ke *Shrinking core model*. *Shrinking core model* umumnya disarankan untuk nikel laterit. Partikel padat melindungi bagian besar ukurannya karena inti partikel yang tidak bereaksi menyusut secara bertahap seiring dengan berlangsungnya pelindian yang menghasilkan pembentukan lapisan berpori peripheral (Basturkcu *et al.*, 2018).

Pada proses pelindian sangat penting untuk menetapkan pengukuran kuantitatif kinetika dan mekanisme pelindian untuk memiliki kontrol yang lebih baik pada proses *leaching*. Hal ini dicapai dengan menentukan langkah pengendalian laju pelindian dari reaksi pelindian menggunakan persamaan *Shrinking core model* (MacCarthy *et al.*, 2016).

$$x = kt \dots \dots \dots (2.12)$$

$$1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) = kt \dots \dots \dots (2.13)$$

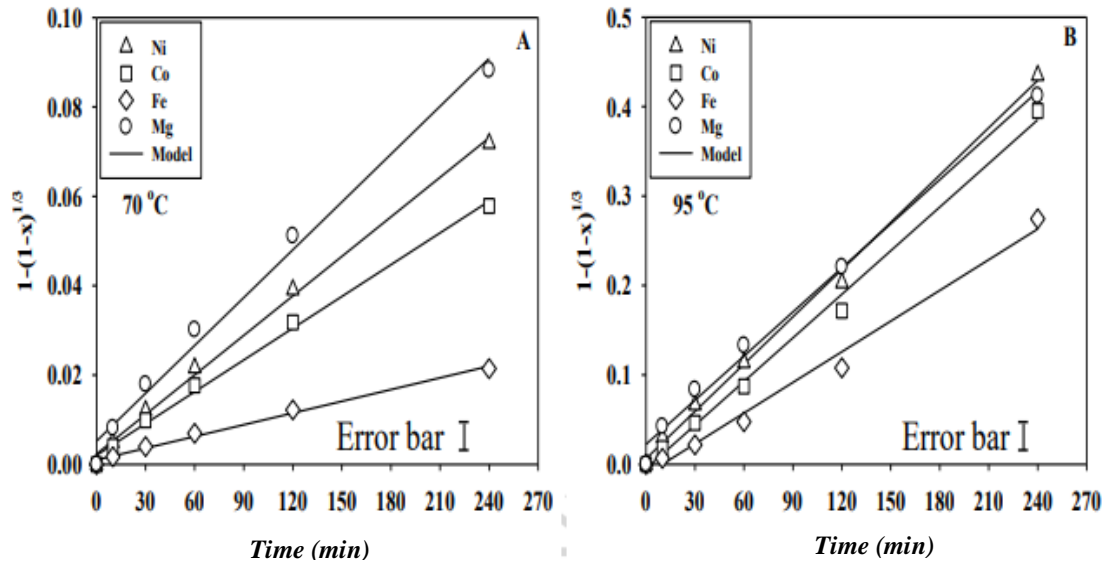
$$1 - (1 - x)^{1/3} = kt \dots \dots \dots (2.14)$$

Dengan x adalah fraksi yang bereaksi, k adalah konstanta laju reaksi dan t adalah waktu pelindian. Persamaan 2.11 mengasumsikan bahwa pelindian dikendalikan oleh difusi lapisan berpori dan persamaan 2.12 mengasumsikan langkah pengendalian adalah reaksi kimia pada permukaan inti yang tidak bereaksi. Berdasarkan konstanta laju, energi aktivasi ( $E_a$ ) untuk reaksi dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan Arrhenius (Basturkcu *et al.*, 2018):

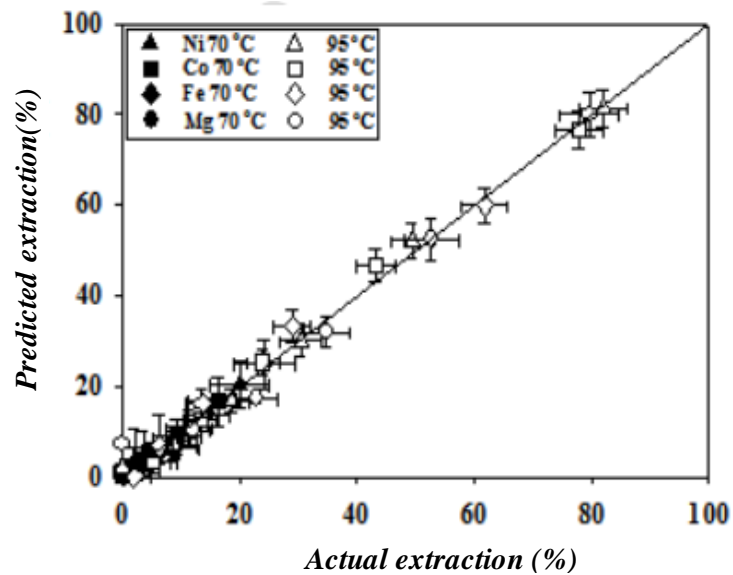
$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \dots \dots \dots (2.15)$$

$E_a$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) adalah energi aktivasi, R ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) adalah konstanta gas

ideal,  $k_0$  ( $\text{min}^{-1}$ ) adalah faktor pra-eksponensial dan  $T$  (K) adalah temperatur (Petrovski *et al.*, 2019).



**Gambar 2.8** Plot Kinetika yang Dikendalikan Reaksi Kimia



**Gambar 2.9** Percent predicted vs. Actual extractions

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan Apostolidis dan Distin tahun 1978, untuk menentukan mekanisme yang paling memungkinkan pada pelindian

bijih saprolit, data pelindian yang diperoleh disesuaikan dengan model *Shrinking Core* (SC) (Persamaan 2.10-2.12) dan hasilnya diringkas dalam Gambar 2.8 dan 2.9 dan Tabel 2.2. Dengan menyesuaikan konstanta laju semu yang diperoleh pada temperatur 70 dan 95°C dari data pada Gambar 2.8 ke dalam persamaan Arrhenius (Persamaan 2.13),  $E_a$  semu untuk pelindian Ni, Co, Fe dan Mg ditentukan sebesar 75,5, 81,2, 110 dan 64,4 kJ/mol, (Tabel 2.2).  $E_{a_{Fe}}$  yang jauh lebih tinggi (~110 kJ/mol) dibandingkan dengan Ni, Co, dan Mg dikaitkan dengan pelindiannya dari struktur oksida besi. Secara umum, energi aktivasi pelindian Ni dan Mg yang diamati dalam pekerjaan ini relatif lebih tinggi dibandingkan dalam literatur. Misalnya, masing-masing 54/46 dan 59/50 kJ/mol untuk Ni dan Mg, untuk pelindian asam dari bijih laterit saprolit. Nilai-nilai ini, sesuai dengan energi aktivasi yang diharapkan untuk proses yang dikontrol reaksi kimia yang kuat (>40 kJ/mol) (MacCarthy *et al.*, 2016).

**Tabel 2.2** Konstanta Laju Semu dan Energi Aktivasi yang sesuai untuk *Shrinking Core* Model dengan reaksi kimia terkontrol (MacCarthy *et al.*, 2016)

Elemen	70°C	95°C	Ea (kJ/mol)
	$10^4k(\text{min}^{-1})$	$10^3k(\text{min}^{-1})$	
Ni	$2,95 \pm 0,15$	$1,76 \pm 0,09$	$75,5 \pm 3,8$
Co	$2,37 \pm 0,19$	$1,62 \pm 0,08$	$81,2 \pm 4,1$
Fe	$0,85 \pm 0,04$	$1,14 \pm 0,06$	$109,8 \pm 5,5$
Mg	$3,57 \pm 0,18$	$1,64 \pm 0,08$	$64,4 \pm 3,2$