

Bidang: Teknik kimia mineral

Topik : Teknik dan analisis kimia mineral

KINETICS LEACHING MANGAN DARI TIPE ORE LIMONITE

Gyan Prameswara¹, Flaviana Yohanala Prista Tyassena², Monita Pasaribu³, Indhyca Novitha Febryanza⁴

^{1,2,3,4}Teknik Kimia Mineral, Politeknik ATI Makassar
gyan@atim.ac.id¹

ABSTRAK

Kebutuhan akan logam mangan semakin meningkat tiap tahun, namun cadangan primer logam ini semakin menipis. Eksplorasi pada ore yang mengandung mineral-mineral oksida dan hidroksida dapat menjawab tantangan ini. Salah satu ore yang mengandung mineral pembawa mangan adalah limonite. Terdapat mineral pembawa mangan seperti pyrolusite (MnO_2), hausmannite (Mn_2O_4) dan manganite (MnO(OH)) pada limonite ore yang berasal dari kabupaten Morowali, Sulawesi Tengah. Proses pengolahan menggunakan rute hidrometalurgi dianggap tepat untuk mengekstrak mangan dari ore tersebut. Proses *leaching* dilakukan di dalam labu leher tiga dilengkapi dengan termometer dan pendingin balik. Proses pengadukan dilakukan menggunakan magnetic stirrer. Larutan asam sulfat dimasukkan ke dalam labu leher tiga kemudian dipanaskan hingga mencapai suhu target, ore ditambahkan dengan rasio 1/10, kemudian kondisi operasi ditahan hingga waktu tertentu. Pengaruh suhu dan studi kinetika *leaching* mangan dari limonite ore dilakukan untuk mengetahui karakteristik proses. Didapatkan rekovery tertinggi logam mangan sebesar 83.16 % pada 90 oC, 240 menit, 2 M asam sulfat, 10 gr/100 mL rasio ore/pelarut dan 200 rpm. Proses difusi mengontrol jalannya *leaching*. Model kinetika yang dikembangkan oleh Zhuravlev, Templeman dan Leshokin (ZLT) sukses menggambarkan proses *leaching* mangan dari limonite ore. Nilai energi aktivasi didapatkan sebesar 5.08 kJ/mol untuk model ZLT.

Kata kunci: *Leaching*, mangan, ZLT, SCM, kinetika.

ABSTRACT

The demand for manganese grows yearly, yet the metal's primary reserves are decreasing. This problem can be addressed by exploring ore-containing oxide and hydroxide minerals. Limonite is an ore that contains manganese-carrying minerals. Manganese carrier minerals such as pyrolusite (MnO_2), hausmannite (Mn_2O_4), and manganese (MnO(OH)) are found in limonite ore from the Morowali district of Central Sulawesi. The hydrometallurgical procedure is the most effective method for extracting manganese from ore. The *leaching* process is carried out in a three-neck flask equipped with a thermometer and reflux condenser. The stirring process is carried out using a magnetic stirrer. The sulfuric acid solution was put into a three-neck flask and then heated to the target temperature. Ore was added in a ratio of 1/10, then the operating conditions were held for a specific time. Investigations of *leaching* manganese from limonite ore were performed to assess the process's properties, temperature, and kinetics. At 90 °C, 240 minutes, 2 M sulfuric acid, 10 gr/100 mL ore/solvent ratio, and 200 rpm, the highest manganese recovery was 83.16%. The *diffusion process controls the leaching* process. Zhuravlev, Templeman, and Leshokin's (ZLT) kinetic model accurately represented the manganese *leaching* process from limonite ore. The activation energy value for the ZLT model is 5.08 kJ/mol.

Keywords: *Leaching*, manganese, ZLT, SCM, kinetics.

PENDAHULUAN

Mangan merupakan salah satu logam yang banyak digunakan di berbagai bidang industri salah satunya sebagai *alloy*. Pelapisan baja menggunakan mangan memiliki banyak keuntungan seperti tahan karat, tahan suhu dan tekanan tinggi [1]–[3]. Oleh karena itu, logam mangan masih sangat dibutuhkan sampai saat ini. Kemunculan kendaraan listrik juga meningkatkan kebutuhan akan logam ini sebagai prekursor baterai [4]–[6].

Tingginya permintaan akan logam mangan mengakibatkan berkurangnya ketersediaan mangan pada sumber ore primernya. Eksplorasi untuk menemukan sumber mangan dilakukan pada berbagai ore, salah satunya pada laterite ore [7]. Pada laterite ore terdapat sejumlah mineral pirolusite yang merupakan sumber mangan oksida (MnO_2) pada jumlah kecil. Dengan melimpahnya sumber laterite ore di Indonesia menjadikan sumber utama tidak hanya untuk logam besi dan nikel tapi juga sebagai sumber sekunder logam mangan [8].

Ekstraksi logam mangan pada laterite ore dapat dilakukan menggunakan dua cara yaitu pirometalurgi atau hidrometalurgi. Proses pirometalurgi memerlukan energi tinggi serta unit operasi yang memiliki biaya tinggi seperti tanur. Proses pirometalurgi juga menimbulkan polutan seperti gas karbon monoksida pada proses ikutan pengolahan besi. Pada saat ini proses hidrometalurgi lebih banyak digunakan untuk pengolahan mangan dikarenakan biaya proses yang rendah serta reduksi polutan gas. Proses hidrometalurgi diawali dengan melakukan proses *leaching* untuk melindih logam-logam yang terdapat pada *laterite ore*. Logam-logam tersebut kemudian dipisahkan menggunakan presipitasi bertingkat untuk memperoleh logam dengan kemurnian lebih tinggi. Proses *leaching* mangan dari laterite ore membutuhkan agen pereduksi, seperti gas SO_2 , ion besi dan lignin. Rekoveri mangan pada *leaching* menggunakan agen pereduksi gas SO_2 pada media asam mencapai 92% [9], sedangkan menggunakan agen pereduksi ion besi yang disuplai menggunakan mineral *pyrite* mencapai 80% [8].

Diketahui bahwa *laterite* merupakan sumber utama bijih besi, hal ini menjadi menarik dikarenakan ion besi sudah tersedia pada *raw material*. Oleh karena itu, tidak diperlukan agen pereduksi tambahan untuk mengekstrak mangan dari laterite ore. Masih belum banyak yang membahas ekstraksi langsung mangan dari *laterite ore*, sehingga diperlukan pembahasan mendalam untuk mengetahui karakter proses *leaching* langsung (*direct leaching*) logam mangan dari laterite ore. Salah satu parameter utama dalam penentuan karakteristik proses *leaching* adalah dengan melakukan studi kinetika untuk menentukan proses yang mengontrol pada *leaching*. Menggunakan *Shrinking core model*, karakter proses *leaching* dapat diidentifikasi menjadi tiga kategori yaitu dikontrol oleh difusi melalui lapisan film, difusi melalui lapisan abu atau reaksi pada permukaan inti. Diketahui bahwa proses *leaching* dikontrol oleh difusi melalui lapisan abu pada *leaching* menggunakan agen pereduksi ion besi yang terdapat pada mineral *pyrite*, serta diketahui energi aktivasi sebesar 30.95 kJ/mol [8]. Pada penelitian lain, dilaporkan bahwa proses *leaching* mangan dari ore yang kaya akan sumber besi menggunakan agen pereduksi ampas tebu dikontrol oleh reaksi pada permukaan inti dengan energi aktivasi sebesar 50.53 kJ/mol [10]. [11] Menjelaskan bahwa kinetika *leaching* mangan oksida menggunakan agen pereduksi metanol dalam pelarut asam sulfat dikontrol oleh dua proses yaitu proses adsorpsi pada 30 menit pertama dan difusi melalui lapisan abu setelah 30 menit dengan energi aktivasi sebesar 36.1 kJ/mol.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh temperatur terhadap rekoveri mangan dan mengetahui model kinetika yang mengontrol jalannya *leaching* mangan dari *laterite ore* menggunakan asam sulfat.

METODE PENELITIAN

Limonite ore tipe *laterite* didapatkan dari Kabupaten Morowali, Sulawesi Tengah. Proses kominusi menggunakan ball mill skala laboratorium dilakukan untuk mendapatkan 100 % ukuran partikel < 180 μm . Karakterisasi awal dilakukan dengan analisis komposisi elemen dan mineral menggunakan spektrometri X-ray fluorescence (Epsilon 1, Palalytical) dan *X-ray diffraction* (SmartLab) dengan radiasi Cu-K α pada rentang 2theta 3-90 o. Kadar Mn pada ore sebesar 2.56%. Reagen asam sulfat grade p.a. (Merck) serta aquadest dipakai untuk setiap proses *leaching*.

Proses *leaching* dilakukan di dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan refluks kondenser dan termometer serta pemanas eksternal hotplate. Proses pengadukan dilakukan menggunakan *stirrer*. Larutan asam sulfat 2 M dipanaskan hingga temperatur eksperimen (30, 60 dan 90°C) kemudian dimasukkan 10 gr ore. Rasio ore/pelarut sebesar 10 gr/100 mL dan durasi *leaching* dari 0-240 menit. Residu *leaching* kemudian dicuci menggunakan aquadest pada temperatur 80°C selama 30 menit. Pemisahan residu *leaching* dan pencucian dilakukan menggunakan filtrasi vakum. Residu hasil pencucian kemudian dianalisis menggunakan XRF untuk menentukan kadar logam tersisa pada residu.

Rekoveri dan fraksi mangan dihitung menggunakan persamaan (1) dan (2) seperti berikut .

$$R_{Mn} = \frac{m_0.C_0 - m_i.C_i}{m_0.C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_{Mn} = \frac{R_{Mn}}{100} \quad (2)$$

Dimana R_{Mn} merupakan rekoveri logam mangan (%), m_0 dan m_i merupakan massa umpan total (gr) dan massa residu (gr), C_0 dan C_i merupakan konsentrasi Mn pada umpan (%) dan konsentrasi Mn pada residu (%) serta X_{Mn} merupakan fraksi mangan.

Studi kinetika dilakukan menggunakan *shrinking core model* dan model difusi yang dikembangkan oleh Zhuravlev, Leshokin dan Templeman dikenal sebagai model difusi ZLT. Model-model kinetika tersebut disajikan pada persamaan (3)-(5) [12], [13].

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = k_r \cdot t \quad (3)$$

$$1 - 2(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 3(1 - X) = k_d \cdot t \quad (4)$$

$$\left(1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}\right)^2 = k_{zlt} \cdot t \quad (5)$$

Dimana X adalah fraksi mangan yang ter ekstraksi, k_r , k_d dan k_{zlt} merupakan konstanta kecepatan reaksi dari masing-masing model reaksi pada permukaan inti (SCM), difusi melalui lapisan abu (SCM) dan model ZLT, dan t adalah durasi *leaching* (menit).

Kecocokan model kinetika dilakukan menggunakan regresi linear dari masing-masing data plot model di masing-masing temperatur eksperimen yang ditentukan menggunakan koefisien determinasinya (R^2). Nilai energi aktivasi (EA) dari masing-masing model kemudian ditentukan melalui plot Arrhenius seperti pada persamaan (6) dan (7).

$$k = y_0 \exp\left(\frac{-EA}{RT}\right) \quad (6)$$

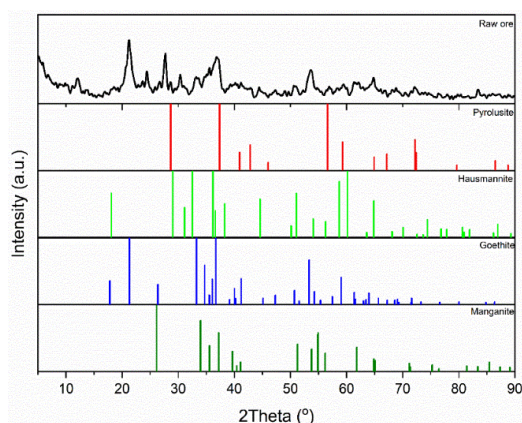
$$\ln k = \ln y_0 - \frac{EA}{R} \frac{1}{T} \quad (7)$$

Dimana k merupakan konstanta kecepatan reaksi masing-masing model kinetika, y_0 adalah faktor frekuensi (menit^{-1}), EA adalah energi aktivasi (kJ/mol), R adalah tetapan gas (8.3145 J/mol.K) dan T adalah temperatur *leaching* (K).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Mineralogi

Raw ore didapatkan dari pertambangan bijih limonite di Kabupaten Morowali, Sulawesi Tengah. Pola XRD dari raw ore tersebut disajikan pada Gambar 1. Perbandingan dengan standar pola XRD dari mineral-mineral pembawa besi (goethite) dan mangan seperti pyrolusite (MnO_2), hausmannite (Mn_2O_4) dan manganite (MnO(OH)) terlihat pada hasil analisis XRD. Dapat dikonfirmasi bahwa pada raw ore memang terdapat mineral pembawa mangan.



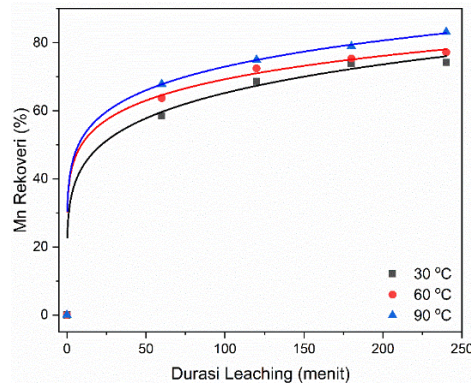
Gambar 1. Pola XRD *raw material* dan perbandingan *peak* dengan *database* referensi *pyrolusite*, *hausmannite*, *goethite* dan *manganite*

Hal ini dilaporkan pada oleh penelitian [14], bahwa terdapat mineral pembawa mangan dalam porsi kecil pada *laterite ore*. Lapisan bawah laterite mengandung Fe, Mn dan Co. [15] juga menyebutkan bahwa dari pelapukan batuan induk yang mengandung mangan menyebabkan mineral-mineral pembawa nya terkonsentrasi dalam bentuk oksida (*pyrolusite* dan *hausmannite*) dan hidroksida (*manganite*). Oleh karena itu, sumber mangan didapatkan dalam bentuk MnO_2 dan akan dipakai menjadi formula reagen solid pada proses *leaching*.

Pengaruh suhu

Pengaruh berbagai suhu eksperimen pada durasi *leaching* yang berbeda disajikan pada Gambar 2. Terlihat bahwa semakin tinggi maka semakin tinggi rekoveri Mn. Rekoveri Mn tertinggi diperlihatkan pada suhu 90 oC dengan durasi *leaching* 240 menit, rekoveri Mn mencapai 83.16 %. Hasil ini lebih kecil dibandingkan dengan rekoveri Mn pada penelitian yang dilaporkan

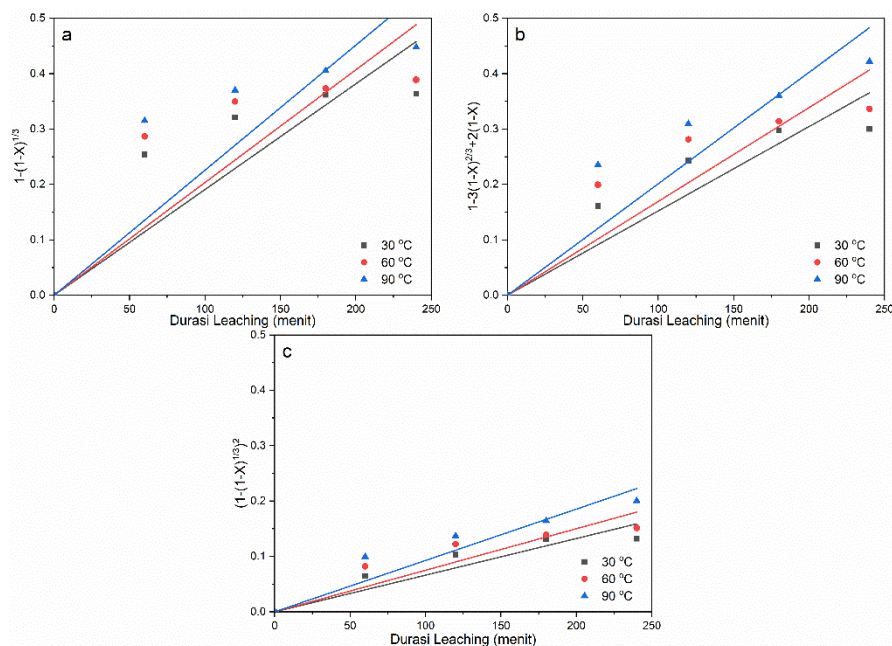
[10] yang mencapai 96.28 % menggunakan pereduksi ampas tebu (4 M H₂SO₄, 700 rpm, 150 menit, ore:pereduksi sebesar 10:5 rasio). Terlihat bahwa rekoveri mangan tidak jauh berbeda dengan konsentrasi 50 % lebih kecil. Peningkatan temperatur akan mengakibatkan frekuensi tumbukan antar partikel dengan reagen semakin tinggi dan viskositas larutan semakin rendah sehingga meningkatkan ion H⁺ dan SO₄⁻ untuk melakukan penetrasi ke dalam partikel. Peningkatan rekoveri signifikan terjadi pada rentang durasi *leaching* 0-60 menit. Hal serupa disampaikan [11] pada *leaching* mangan pelarut campuran sulfat-metanol, dilaporkan bahwa rekoveri naik signifikan mencapai 75 % pada durasi *leaching* 0-30 menit. Hal ini dikarenakan kelarutan Mn lebih besar dibanding logam-logam lain yang terdapat pada laterite ore.



Gambar 2. Rekoveri logam mangan pada berbagai temperatur eksperimen (konsentrasi asam sulfat 2 M, 200 rpm, rasio ore/pelarut = 10 gr/100 mL, ukuran partikel ore < 180 μ m)

Kinetika *leaching*

Plot durasi *leaching* vs masing-masing persamaan model kinetika yang diuji disajikan pada Gambar 3. Pengaturan *intercept* = 0 digunakan untuk mencerminkan persamaan (3)-(5) yang hanya terdapat slope yaitu nilai konstanta kecepatan reaksi masing-masing model kinetika (k_r , k_d dan k_{ZLT}). Terlihat bahwa regresi linear dari plot model kinetika paling cocok adalah model ZLT (Gambar 3c). [2] Menyebutkan bahwa *leaching* mineral pirolusite menggunakan asam sulfat dengan agen pereduksi asam peroksida dikontrol oleh difusi melalui lapisan produk, dimana elemen yang tidak terlarut seperti silika berperan penting. Pada penelitian ini dikonfirmasi bahwa model kinetika yang berbasis difusi lebih baik dibandingkan model reaksi. Model ZLT mengasumsikan bahwa proses difusi mengontrol jalannya *leaching* dengan konsentrasi pelarut berkurang sepanjang proses difusi.



Gambar 3. Plot durasi *leaching* vs. (a) $1-(1-X)^{1/3}$, (b) $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ dan (c) $(1-(1-X)^{1/3})^2$

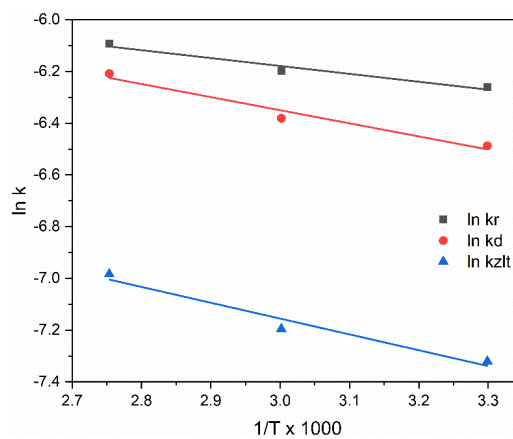
Nilai konstanta kecepatan reaksi dari masing-masing model kinetika disajikan pada Tabel 1. Nilai konstanta kecepatan reaksi didapatkan dari nilai *slope* pada Gambar 3. Terlihat bahwa nilai koefisien determinasi (R^2) model ZLT menunjukkan nilai

paling tinggi. Oleh karena itu, dipilih model kinetika ZLT dengan proses difusi mengontrol jalannya *leaching* mangan dari *limonite ore* tipe *laterite*.

Tabel 1. Konstanta kecepatan reaksi dan kofisien determinasi (R^2) untuk masing-masing model kinetika

Temperatur (K)	Konstanta kecepatan reaksi			R^2		
	k_r	k_d	k_{zlt}	Reaksi pada permukaan inti	Difusi melalui lapisan abu	Model ZLT
303.15	0.00191	0.00152	6.62E-04	0.9135	0.9496	0.9589
333.15	0.00203	0.00169	7.50E-04	0.9027	0.9373	0.9489
363.15	0.00226	0.00201	9.27E-04	0.9152	0.9532	0.9681

Plot Arrhenius dari persamaan (7) disajikan pada Gambar 4 dan nilai faktor frekuensi (y_0) dan energi aktivasi (EA) ditunjukkan pada Tabel 2. Terlihat bahwa nilai EA dari masing-masing model kinetika menunjukkan nilai < 20 kJ/mol yang merupakan ciri-ciri bahwa proses tersebut dikontrol oleh proses difusi.



Gambar 4. Plot Arrhenius dari model-model kinetika yang dipakai

Tabel 2. Perbandingan nilai konstanta Arrhenius dan nilai energi aktivasi (EA) dari masing-masing model kinetika

Reaksi pada permukaan inti		Difusi melalui lapisan abu		Model ZLT	
<i>Intercept</i>	<i>Slope</i>	<i>Intercept</i>	<i>Slope</i>	<i>Intercept</i>	<i>Slope</i>
-5.26276	-0.30535	-4.82971	-0.50668	-5.31913	-0.61213
y_0	EA	y_0	EA	y_0	EA
0.00518	2.53881	0.00799	4.21277	0.0049	5.08957

Ciri-ciri lain adalah tidak signifikannya pengaruh suhu terhadap rekoveri yang ditunjukkan Gambar 2. [2] Juga menyebutkan bahwa nilai EA dari *leaching* mangan menggunakan asam sulfat dengan kehadiran asam peroksida sebesar 4.45 kJ/mol. Pada penelitian ini didapatkan nilai EA sebesar 5.08 kJ/mol untuk model ZLT dan 4.21 kJ/mol untuk model difusi melalui lapisan abu (SCM).

KESIMPULAN

Mangan terdapat dari mineral pembawa seperti *pirolusite*, *hausmannite*, dan *manganite* di dalam *limonite ore*. Rekoveri mangan dapat dilakukan dengan penambahan agen pereduksi Fe^{2+} yang terdapat secara alami pada *limonite ore*. Pengaruh suhu tidak signifikan terhadap rekoveri logam mangan dengan rekoveri tertinggi mencapai 83.16 % pada 240 menit, konsentrasi H_2SO_4 2 M, 200 rpm, rasio ore/pelarut 10 gr/100 mL pada 90°C. Model kinetika paling baik yang dapat menggambarkan proses *leaching* mangan dari *limonite ore* adalah model ZLT dengan energi aktivasi sebesar 5.08 kJ/mol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Politeknik ATI Makassar yang telah memberikan dukungan dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] F. Zheng, H. Zhu, T. Luo, H. Wang, and H. Hou, "Pure water leaching soluble manganese from electrolytic manganese residue: Leaching kinetics model analysis and characterization," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 4, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103916.
- [2] T. Jiang, Y. Yang, Z. Huang, B. Zhang, and G. Qiu, "Leaching kinetics of pyrolusite from manganese-silver ores in the presence of hydrogen peroxide," *Hydrometallurgy*, vol. 72, no. 1–2, pp. 129–138, Feb. 2004, doi: 10.1016/S0304-386X(03)00136-1.
- [3] L. Deng, B. Qu, S. Jun Su, S. Ian Ding, and W. Yi Sun, "Separation of Manganese from Iron in the SO₂ Reductive Leaching Iron-Rich Pyrolusite Ore: Leaching Mechanism and Kinetics," *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 44, no. 6, pp. 5335–5344, Jun. 2019, doi: 10.1007/s13369-018-3587-2.
- [4] J. Hu, J. Zhang, H. Li, Y. Chen, and C. Wang, "A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 351, pp. 192–199, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.093.
- [5] S. P. Barik, G. Prabakaran, and L. Kumar, "Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study," *J. Clean. Prod.*, vol. 147, pp. 37–43, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.01.095.
- [6] R. Dewi Anggraeni, A. Prasetya, D. Rochim, and B. Cahyono, "Selectivity of Leaching From Kulonprogo's Lowgrade Manganese Ore with Organic Acid : Oxalic Acid, Acetic Acid and Citric Acid," in *PROSIDING SNTKK 2018*, 2018, p. A7. Accessed: Sep. 08, 2022. [Online]. Available: <http://jurnal.upnyk.ac.id/index.php/keuangan/article/view/2305>
- [7] R. D. Anggraeni, A. Prasetya, and B. Cahyono, "Selectivity of Leaching From Kulonprogo' s Lowgrade Manganese Ore with Organic Acid : Oxalic Acid , Acetic Acid and Citric Acid," no. April. pp. 1–7, 2018.
- [8] G. Chen et al., "Leaching kinetics of manganese from pyrolusite using pyrite as a reductant under microwave heating," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 277, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119472.
- [9] J. N. D. Miller and R. Y. Wan, "Reaction kinetics for the leaching of MnO₂ by sulfur dioxide," *Hydrometallurgy*, vol. 10, no. 2, pp. 219–242, 1983, doi: 10.1016/0304-386X(83)90007-5.
- [10] J. Gan, J. Cui, X. Li, Y. Muhammad, Y. Wang, and H. Su, "Kinetics of manganese leaching from an iron-rich manganese dioxide ore with bagasse pith as a reductant," *New J. Chem.*, vol. 42, no. 24, pp. 20144–20151, 2018, doi: 10.1039/c8nj03875a.
- [11] F. W. Y. Momade and Z. G. Momade, "A study of the kinetics of reductive leaching of manganese oxide ore in aqueous methanol-sulphuric acid medium," *Hydrometallurgy*, vol. 54, no. 1. pp. 25–39, 1999. doi: 10.1016/S0304-386X(99)00048-1.
- [12] I. Trisnawati, G. Prameswara, P. Mulyono, A. Prasetya, and H. T. B. M. Petrus, "Sulfuric Acid Leaching of Heavy Rare Earth Elements (HREEs) from Indonesian Zircon Tailing," *Int. J. Technol.*, vol. 11, no. 4, pp. 804–816, Oct. 2020, doi: 10.14716/ijtech.v11i4.4037.
- [13] G. Prameswara, I. Trisnawati, P. Mulyono, A. Prasetya, and H. T. B. M. Petrus, "Leaching Behaviour and Kinetic of Light and Heavy Rare Earth Elements (REE) from Zircon Tailings in Indonesia," *JOM*, vol. 73, no. 4, pp. 988–998, Apr. 2021, doi: 10.1007/s11837-021-04584-3.
- [14] S. Saputro, N. Hadipranoto, and A. Kuncaka, "Study on the Interference of Iron, Aluminium and Silicon on the Atomic Absorption Spectrometric Determination of Mangan in Laterite Mineral," *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 1, no. 2. pp. 98–104, 2010. doi: 10.22146/ijc.21950.
- [15] D. Nahon and S. Parc, "Lateritic concentrations of manganese oxyhydroxides and oxides," *Geol. Rundschau*, vol. 79, no. 2, pp. 319–326, 1990, doi: 10.1007/BF01830628.