

# ELIMINASI SENYAWA SILIKA DARI TERAK PELEBURAN TIMAH MENGGUNAKAN ASAM FLURO-SILIKAT

## *Silica Elimination from Tin Slags by Fluoro-Silicic Acid Leaching*

NURYADI SALEH, ISYATUN RODLIYAH dan SITI ROCHANI

Puslitbang Teknologi Mineral dan Batubara  
Jalan Jenderal Sudirman 623, Bandung 40211  
Telp. 022 6030483, Fax. 022 6003373  
e-mail: nuryadi@tekmira.esdm.go.id

### SARI

Terak merupakan produk samping proses peleburan timah yang masih mempunyai nilai ekonomi karena mengandung unsur-unsur logam berharga seperti titanium, tantalum, niobium, wolfram dan sekelumit unsur logam tanah jarang. Logam-logam tersebut diperlukan untuk bahan material maju seperti magnet permanen, baterai hibrid, katalis, generator, telepon, komputer, TV dan serat optik. Terak tersebut mengandung silika cukup tinggi yang sangat mengganggu proses ekstraksi logam berharganya apabila tidak dipisahkan terlebih dahulu. Penelitian ini bertujuan mengeliminasi silika dari terak timah, dengan proses dekomposisi basah yaitu melarutkannya di dalam asam fluoro-silikat dengan variasi konsentrasi asam, suhu dan waktu pemanasan. Hasil yang diperoleh dari penelitian ini adalah persen keterlarutan silika tertinggi hanya 34,55% pada kondisi optimum konsentrasi asam  $H_2SiF_6 : H_2O = 2:1$ , waktu pelarutan 0,5 jam pada suhu 90°C. Persen keterlarutan silika masih rendah, namun kecenderungan silika tereliminasi dari terak akan memudahkan proses ekstraksi unsur-unsur berharganya yang ditandai dengan kenaikan senyawa-senyawa  $ThO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$  dan  $Y_2O_3$  di dalam residu terak.

Kata kunci : asam fluoro-silikat, pelarutan, silika, terak timah

### ABSTRACT

*Slag is a by product of tin smelting industry that has economic value due to precious metal elements content such as titanium, tantalum, niobium, wolfram and rare-earth elements. These metals are required as raw materials for advanced materials of permanent magnets, hybrid batteries, catalysts, generators, phones, computers, TVs, and fiber optics. The slag contains high silica that must be eliminated prior to the extraction of the valuable metals. Aim of this study is to remove the silica from the slag by dissolving it into fluoro-silicic acid and employing such test variations of acid concentration, temperature and leaching time. The best results obtained from this study for the silica elimination is that its solvability is 34.55 % at the acid concentration of  $H_2SiF_6 : H_2O = 2:1$ , temperature 90 °C, and was leached within 0.5 hours. Even though the silica solvability found is relatively low, it is still valuable since silica removal will assist extraction as shown by the increase of precious elements of  $ThO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$  and  $Y_2O_3$  in the residual tin slag.*

*Keywords : fluoro-silicic acid, dissolution, silica, tin slag*

### PENDAHULUAN

Indonesia, khususnya di Kepulauan Bangka Belitung merupakan salah satu penghasil timah terbesar kedua di dunia setelah Cina. Bijih timah yang ditambang berupa mineral kasiterit ( $SnO_2$ ) berasosiasi

dengan mineral ikutannya seperti ilmenit ( $FeTiO_3$ ), senotim ( $YPO_4$ ), monasit ( $(Ce,La,Y,Th)PO_3$ ), rutil ( $TiO_2$ ) dan zirkon ( $ZrSiO_4$ ). Mineral-mineral ikutan tersebut mengandung unsur jarang yang bernilai ekonomi tinggi, seperti tantalum (Ta), niobium (Nb) dan wolfram (W), di samping itu terdapat juga

unsur tanah jarang yang terletak dalam golongan lantanida (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu dan Sc) (Maryono dkk., 2010). PT. Timah melebur konsentrat timah menjadi logam timah. Di dalam konsentrat timah yang dilebur menjadi logam timah, masih terdapat unsur-unsur jarang yang akan masuk ke dalam terak peleburan, sehingga di dalam terak terkandung unsur-unsur berharga sekitar 16% Ti; 500 ppm U dan Th; 8% LTJ dan 22% Si. Unsur-unsur bernilai ekonomi tinggi yang terdapat dalam terak peleburan ini bermanfaat untuk aplikasi di sejumlah peralatan teknologi modern seperti magnet permanen, baterai hibrid, katalis, generator, telepon, komputer, TV, dan serat optik. Unsur-unsur tersebut juga digunakan dalam transmisi data, layar sentuh definisi tinggi dan perangkat pencitraan yang memfasilitasi kehidupan modern. Unsur-unsur tersebut mempunyai nilai ekonomi tinggi, karena keberadaannya yang jarang (kebanyakan sebagai mineral ikutan) dan mempunyai karakteristik yang hampir sama, sehingga sulit dipisahkan antara logam satunya dengan logam lainnya (Bahti dkk, 2011).

Saat ini, PT Timah belum mengolah terak peleburannya dan masih ditimbun dalam unggun persediaan (*stockpile*). Untuk memanfaatkan terak tersebut perlu dilakukan penelitian pengolahan sehingga logam-logam berharganya dapat diekstrak. Hal ini akan sejalan dengan pengembangan konsep tanpa limbah (*zero waste*) yang dapat memanfaatkan semua produk yang dihasilkan oleh industri pengolahan dan pemurnian mineral. Selain itu ekstraksi logam jarang dan tanah jarang ini dapat menunjang pengembangan teknologi maju dengan tersedianya bahan baku dalam negeri.

Untuk mengolah terak peleburan tersebut membutuhkan teknologi yang tepat dan efisien. Sehubungan dengan terak yang mengandung unsur pengotor berupa senyawa silika yang terikat kuat, maka pemisahan silika perlu dilakukan melalui dekomposisi kering atau basah, sebelum unsur berharga tersebut diekstrak. Dekomposisi kering dilakukan dengan memanaskan terak pada suhu tinggi (600 °C) selama waktu tertentu, sehingga terak berubah menjadi abu yang berwarna putih. Teknik dekomposisi ini menggunakan garam alkali, namun memiliki kelemahan apabila dibandingkan dengan metode basah. Pada metode kering ini membutuhkan konsumsi energi yang lebih tinggi (Liu dkk., 2013), karena dekomposisi dilakukan pada suhu 600 °C. Selain itu, apabila hasil proses dianalisis dengan metoda spektrometri (AAS atau ICP-AES), akan sulit karena mengandung garam

yang sangat tinggi. Analisis percontohan dengan kandungan garam yang tinggi dengan metode AAS atau ICP-AES menyebabkan ketidakteraturan kerja nebulizer, penyumbatan peralatan pembakar pada AAS, timbul sinyal latar belakang dan efek penghamburan cahaya (Raimon, 1993).

Dekomposisi basah adalah dekomposisi yang dilakukan dengan menambahkan asam atau basa terlebih dahulu kemudian dipanaskan pada suhu dan waktu tertentu. Dekomposisi dengan menggunakan asam adalah metode pelarutan yang paling umum digunakan (Kopunec dan Benitiz, 1991). Penelitian pemisahan silika telah dilakukan dengan dekomposisi menggunakan asam fluorida yang kemudian dilarutkan kembali menggunakan asam sulfat atau asam klorida (Kheloufi dkk., 2006). Konsentrasi asam fluorida yang digunakan 20%, karena jika kurang hasilnya menjadi tidak maksimal. Dengan menggunakan asam fluorida 20% maka ada peningkatan silika yang terlarutkan. Selain itu, Heegn dkk. (2003) telah melakukan penelitian pelarutan silika dari terak menggunakan asam sulfat dengan parameter konsentrasi pelarut, rasio padatan/cairan, suhu, dan waktu pelarutan. Namun pada penelitian ini tidak dijelaskan persen unsur tanah jarang yang dihasilkan. Di lain pihak, Odo dkk. (2014) telah melakukan penelitian ekstraksi niobium yang melarutkan percontohan terak menggunakan asam klorida dan asam sulfat, dilanjutkan dengan proses klorokarbonasi, menghasilkan kemurnian 95% Nb. Berbeda dengan Gaballah dkk. (1997), mengekstrak niobium dari terak timah langsung dengan proses klorinasi dan karboklorinasi. Pemisahan silika dari terak menggunakan 20 N HF diperoleh hasil bahwa 18,4% silika dapat larut, pemisahan silika ini lebih rendah dibandingkan dengan dekomposisi kering karena menggunakan metode *alkali fusion* (peleburan dengan natrium hidroksida), silika yang hilang sebanyak 37% dengan perbandingan terak : natrium hidroksida = 1:1 (Subramanian dan Suri, 1998). Sementara penelitian dilakukan oleh Zhang dkk. (2010), melarutkan terak tembaga menggunakan asam sulfat dan natrium klorat untuk mengekstrak logam-logam yang terkandung dalam terak tersebut. Perolehan untuk logam Co, Zn dan Cu masing masing adalah 98%, 97%, and 89% , sedangkan untuk silika hanya mencapai 3,2%. Dalam ekstraksi silika dari terak, Xiao dkk (2010), telah berhasil dengan baik mengekstrak silika dari *vanadium bearing steel slag* dengan kandungan SiO<sub>2</sub> yang tersisa adalah 4,28%. Sementara Zhang dkk. (2015), mengekstrak vanadium dari *vanadium-slag* dengan cara pelarutan bertekanan, menggunakan asam sulfat untuk memisahkan silika dan titanium.

Berdasarkan beberapa metode dekomposisi terak yang telah dilakukan untuk memisahkan silika dari terak peleburan timah oleh beberapa peneliti tersebut di atas, maka penelitian ini bertujuan untuk melakukan studi pengembangan pemisahan silika dari terak peleburan timah dengan cara pelarutan menggunakan asam kuat fluoro-silika yang belum dilakukan oleh peneliti lainnya. Asam kuat fluoro-silika akan melepaskan asam fluorida apabila diuapkan dan asam fluorida ini yang akan bereaksi dengan silika yang ada dalam terak, sehingga menghasilkan senyawa  $\text{SiF}_4$  dalam bentuk larutan. Hasil penelitian ini diharapkan dapat digunakan sebagai proses awal, sebelum dilanjutkan ke proses ekstraksi logam-logam berharga yang terkandung dalam terak peleburan timah.

## METODOLOGI

Percontoh terak berasal dari PT Timah (Persero), digerus hingga berukuran -200 mesh, kemudian dianalisis menggunakan XRF dan XRD untuk karakterisasi bahan baku awal. Selanjutnya percontoh dilarutkan dalam asam fluoro-silikat kemudian disaring, endapannya dianalisis menggunakan XRF dan XRD, sedangkan silika dalam larutan dianalisis menggunakan metode gravimetri dan unsur-unsur lainnya dianalisis menggunakan AAS.

Parameter yang digunakan dalam percobaan pelarutan adalah konsentrasi asam dengan perbandingan

antara asam fluoro-silikat dan air ( $\text{H}_2\text{SiF}_6 : \text{H}_2\text{O}$ ) = 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1, suhu pelarutan 70, 80, 90 dan 100°C, lama waktu pelarutan 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; dan 3 jam. Pada saat pelarutan ditambahkan hidrogen peroksida tetes demi tetes. Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven lalu ditimbang dan dianalisis untuk mengetahui kadar silika. Diagram alir penelitian dapat dilihat pada Gambar 1. Persentase silika terlarut dihitung dengan rumus keterlarutan:

$$R = 100[c(f-t)]/[f(c-t)]\%;$$

c = kadar silika dalam larutan,

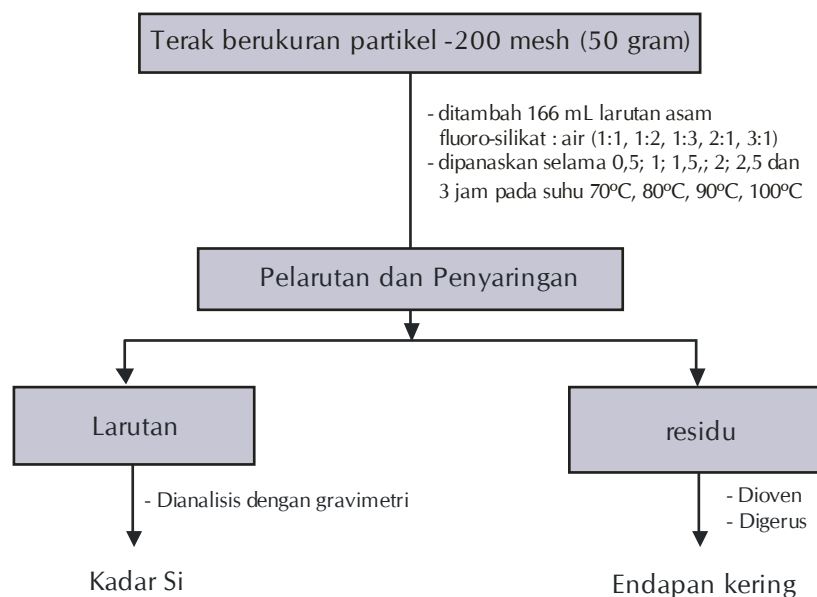
f = kadar silika dalam percontoh, dan

t = kadar silika dalam ampas atau residu hasil reaksi.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah cawan porselen, corong *Buchner*, kertas saring Whatman 42, neraca analitis, oven, *hot plate* dan pengaduk magnet.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Sebelum dilakukan pelarutan, percontoh terak awal dianalisis terlebih dahulu menggunakan *X-ray Fluorescence* (XRF) untuk mengetahui komposisi unsur yang terkandung di dalamnya, kemudian dilakukan pelarutan dengan asam fluoro-silikat, padatan terak dipisahkan dari larutan dan dianalisis. Hasil analisis



Gambar 1. Bagan alir percobaan pelarutan terak dengan asam fluoro-silikat

terak dan residu terak hasil pelarutan menggunakan XRF dapat dilihat pada Tabel 1.

Hasil analisis menunjukkan bahwa terak mengandung senyawa oksida yang didominasi oleh oksida-oksida silika, titan, besi, kalsium dan aluminium. Hal ini disebabkan karena dalam konsentrat timah yang dilebur terdapat mineral-mineral kuarsa (silika), ilmenit (besi dan titanium), rutil (titanium), penambahan kapur (kalsium sebagai fluks peleburan) dan aluminium. Dari kelima senyawa yang

dominan tersebut ternyata silika ( $\text{SiO}_2$ ) tercatat yang paling besar kandungannya yaitu 27,26 %. Senyawa lainnya berasal dari mineral tanah jarang (monasit dan senotim) dan mineral jarang. Untuk mengekstrak logam-logam tersebut, terlebih dahulu perlu dilakukan pemisahan unsur/senyawa dominan dalam terak tersebut terutama silika. Dalam penelitian ini eliminasi silika dilakukan dengan cara dekomposisi (pelarutan) menggunakan pelarut asam fluoro-silikat.

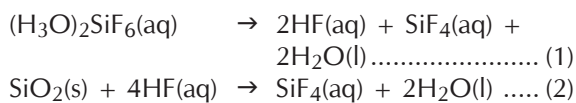
Tabel 1. Komposisi senyawa hasil analisis terak dan produk hasil pelarutan silika

No.	Oksida	Komposisi terak (%)	Komposisi terak hasil pelarutan silika (%) (Residu)	Kehilangan kadar (%)	Presentase kehilangan kadar (%)
1	$\text{SiO}_2$	27,26	15,64	-11,62	-42,63
2	$\text{TiO}_2^*$	17,38	19,22	1,84	10,59
3	$\text{Al}_2\text{O}_3^*$	10,26	10,38	0,12	1,17
4	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	16,56	11,24	-5,32	-32,13
5	$\text{MnO}$	0,734	0,549	-0,185	-25,2
6	$\text{CaO}$	15,36	10,81	-4,55	-29,62
7	$\text{MgO}$	0,688	0,671	-0,017	-2,47
8	$\text{Na}_2\text{O}$	0,381	0,127	-0,254	-66,67
9	$\text{K}_2\text{O}$	0,407	0,547	0,14	34,4
10	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,413	0,504	0,091	22,03
11	$\text{SO}_3$	0,0732	0,063	-0,0102	-13,93
12	LOI	-	-	0	0
13	$\text{ZrO}_2^*$	2,48	2,29	-0,19	-7,66
14	$\text{HfO}_2$	0,0462	0,071	0,0248	53,68
15	$\text{SrO}$	0,0128	0,0069	-0,0059	-46,09
16	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0,0055	0,0101	0,0046	83,64
17	$\text{Nb}_2\text{O}_5^*$	1,3	2,71	1,41	108,46
18	$\text{Ta}_2\text{O}_5^*$	0,869	1,73	0,861	99,08
19	$\text{ThO}_2^*$	0,0772	0,0924	0,0152	19,69
20	$\text{U}_3\text{O}_8^*$	0,0276	0,0306	0,003	10,87
21	$\text{Sc}_2\text{O}_3^*$	0,1	0,0621	-0,0379	-37,9
22	$\text{MoO}_3$	0,015	-	0	0
23	$\text{WO}_3$	0,384	0,94	0,556	144,79
24	$\text{Y}_2\text{O}_3^*$	0,0999	0,226	0,1261	126,23
25	$\text{V}_2\text{O}_5^*$	0,125	0,17	0,045	36
26	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,0856	0,108	0,0224	26,17
27	$\text{CeO}_2^*$	0,235	0,192	-0,043	-18,3
28	$\text{Nd}_2\text{O}_3^*$	0,0859	0,0823	-0,0036	-4,19
29	$\text{SnO}_2$	4,55	21,23	16,68	366,59

\* = unsur yang bernilai ekonomi dalam terak peleburan timah

Percontohan yang telah digerus berukuran 80%, -200 mesh dilarutkan dalam asam fluoro-silikat. Walaupun ada beberapa jenis pelarut asam yang baik untuk pelarutan silika di antaranya asam klorida, asam nitrat, asam sulfat, asam fluorida, dan asam perklorat, namun asam fluorida adalah pelarut yang paling baik untuk melarutkan tipe mineral silikat, besi sulfida, karbonat dan fosfat. Dengan menggunakan pelarut asam fluorida, maka SiO<sub>2</sub> akan terpisah sedangkan unsur-unsur mayor (Fe, Ti, Al, Ca, Mn, P, Na, dan K) dan minor (Sr, V, Cr, Co, Cu, Cd, Ag, Pb, Th, dll) akan berada pada endapan (Wahyudi dkk., 2012). Penggunaan pelarut asam dalam proses dekomposisi lebih baik dibandingkan dengan dekomposisi basa menggunakan natrium hidroksida, karena pada proses dekomposisi basa membutuhkan proses penggerusan hingga mencapai kehalusan 100% lolos 200 mesh, demikian pula saat pemisahan antara unsur thorium dengan unsur tanah jarang dilakukan melalui pengaturan pH yang cenderung menyebabkan kehilangan 10-20% kadar ytrium (Vijayalakshmi dkk., 2001).

Pemilihan penggunaan asam fluoro-silikat sebagai pelarut dalam dekomposisi basah disebabkan karena asam fluorida sulit diperoleh bahkan lebih mahal harganya, sehingga diganti dengan turunannya yaitu asam fluoro-silikat yang masih memiliki fungsi yang sama yaitu melarutkan silika. Selain itu keuntungan menggunakan pelarut asam dibandingkan dengan dekomposisi kering adalah suhu yang digunakan tidak melebihi titik didih pelarutnya dan umumnya karbon lebih cepat hancur dibandingkan dengan dekomposisi kering. Adapun reaksi yang terjadi ketika pelarutan menggunakan asam fluoro-silikat sbb (Damanhuri, 2008):

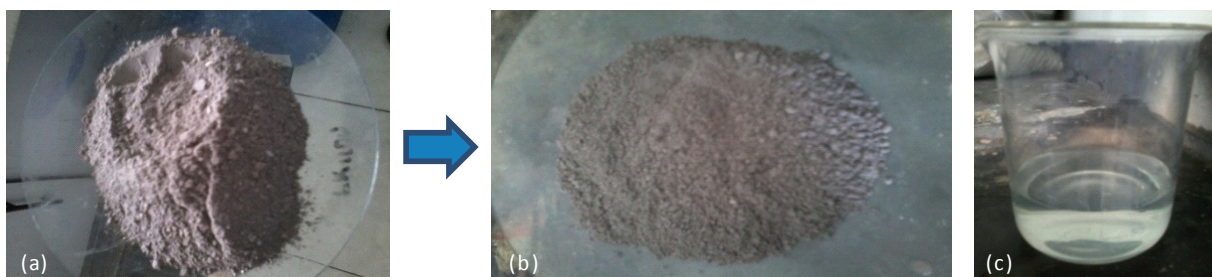


Kondisi proses pelarutan didasarkan pada variasi konsentrasi pelarut H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> : H<sub>2</sub>O, suhu dan waktu, sedangkan komposisi rasio padatan/luluhan terak sebesar 30%. Nilai persen padatan telah ditentukan berdasarkan pertimbangan dari hasil para peneliti sebelumnya (Arief, 2014). Pengujian variasi konsentrasi asam, waktu dan suhu dilakukan dalam percobaan ini agar diketahui kondisi proses dekomposisi yang paling baik.

Percontohan yang telah dilarutkan dengan asam fluoro-silikat kemudian ditambahkan akuades panas, hal ini bertujuan agar pelarutan silika menjadi lebih sempurna serta membantu pelarutan pengotor yang belum terlarut seluruhnya. Kemudian campuran disaring dengan kertas saring untuk memisahkan unsur yang bernilai ekonomi tinggi dalam bentuk endapan dengan larutan silika beserta unsur lainnya. Pada Tabel 1 tergambar persentase kehilangan kadar dengan nilai negatif (seperti SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, dll) yang berarti senyawa-senyawa tersebut dapat larut, sedangkan sebaliknya senyawa dengan nilai persentase kehilangan kadar positif (seperti NbO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ThO<sub>3</sub> dll.) menandakan senyawa tersebut tidak larut. Gambar 2 menunjukkan foto terak, endapan dan filtrat hasil penyaringan.

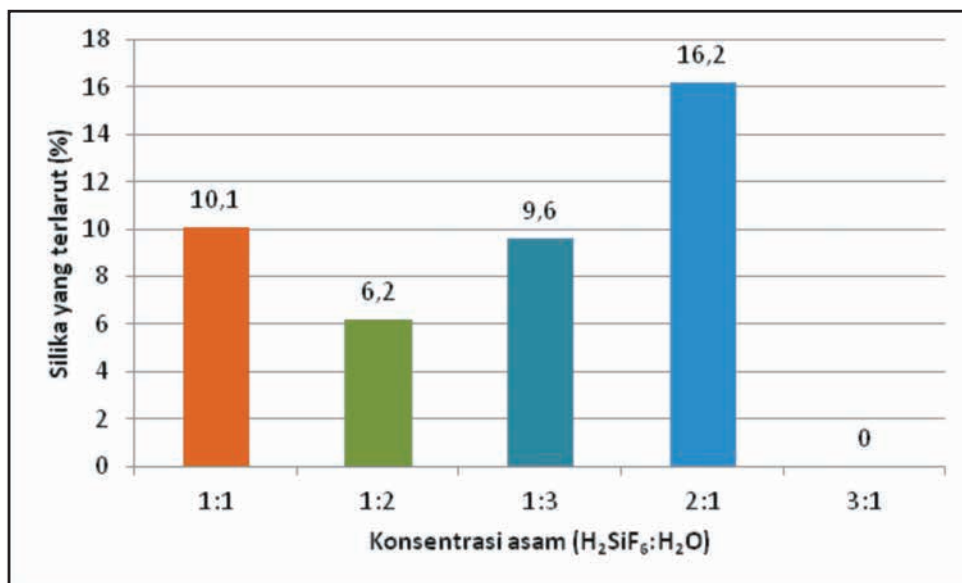
Hasil-hasil percobaan variasi konsentrasi dengan parameter tetap (suhu 80°C dan waktu 1 jam) ditunjukkan oleh Gambar 3.

Dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa pelarutan terak pada variasi konsentrasi asam (1:1, 1:2 dan 1:3) atau penurunan konsentrasi asam tidak diperoleh suatu pola signifikan bahwa dengan penurunan konsentrasi asam, seharusnya turun pula keterlarutan silika, akan tetapi polanya relatif tetap (6–10%). Namun jika ditinjau dari kandungan SiO<sub>2</sub> awal adalah 27,26% maka terlihat jelas bahwa turunnya konsentrasi asam diperoleh dari nilai keterlarutan



Gambar 2. Foto terak (a), residu proses pelarutan (b) dan larutan hasil penyaringan (c)





Gambar 3. Hubungan antara persentase silika yang terlarut dengan variasi konsentrasi asam fluoro-silikat : akuades

silika 10,1% pada konsentrasi asam 1:1. Hasil ini ditunjang oleh hasil percobaan yang menggunakan konsentrasi asam 2:1, yaitu keterlarutan silika naik mencapai nilai tertinggi, 16,2%. Namun dengan meningkatkan kepekatan asam menjadi 3:1, ternyata nilai keterlarutan silika turun menjadi 0%, berarti dalam proses pelarutan tidak terjadi dekomposisi. Hal ini dapat dimungkinkan karena jika pelarut terlalu pekat kemungkinan asam fluoro-silikat sulit terurai menjadi asam fluorida (reaksi 1) sebelum proses pelarutan, sehingga fungsi asam untuk mendekomposisi terak tidak dapat berlangsung atau asam fluorida itu sendiri tidak berfungsi sebagai reaktan terhadap silika karena mempunyai kepekatan yang tinggi.

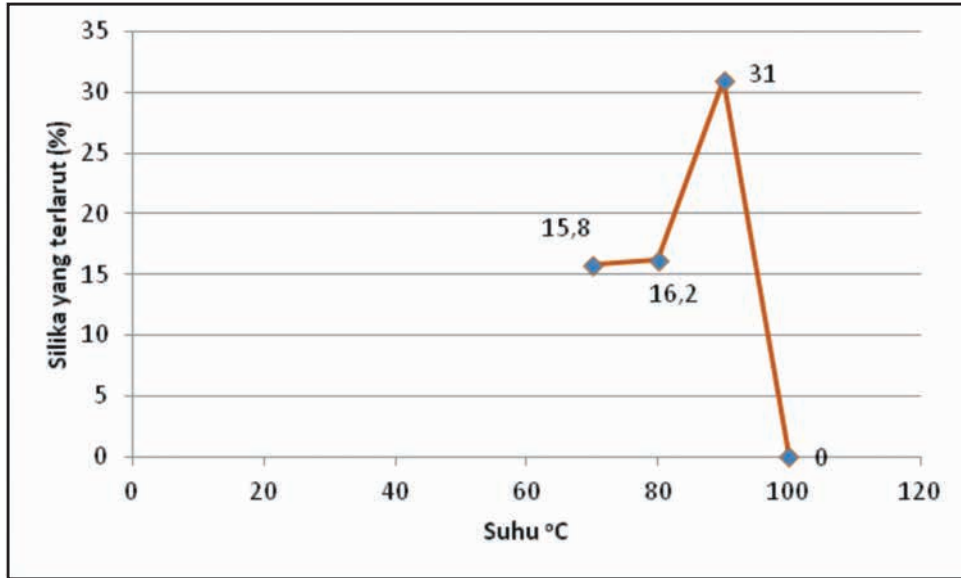
Setelah diperoleh variasi konsentrasi (perbandingan pelarut dengan air) yang optimal, percobaan selanjutnya dilakukan dengan melakukan variasi suhu pada konsentrasi pelarut 2:1 dan waktu pelarutan 1 jam. Hasil-hasil percobaan dapat dilihat pada Gambar 4.

Dari Gambar 4 dapat dilihat pelarutan silika pada variasi suhu tidak memperlihatkan pola yang diharapkan bahwa dengan naiknya suhu akan naik pula nilai keterlarutan silika. Pada suhu 70°C nilai keterlarutan 15,8%, kemudian naik 16,2% (suhu 80°C), dan sesuai dengan yang diharapkan nilai keterlarutan naik mencapai 31% pada suhu 90°C. Namun nilai keterlarutan silika menurun sampai 0% (tidak terjadi dekomposisi) pada pemanasan 100°C.

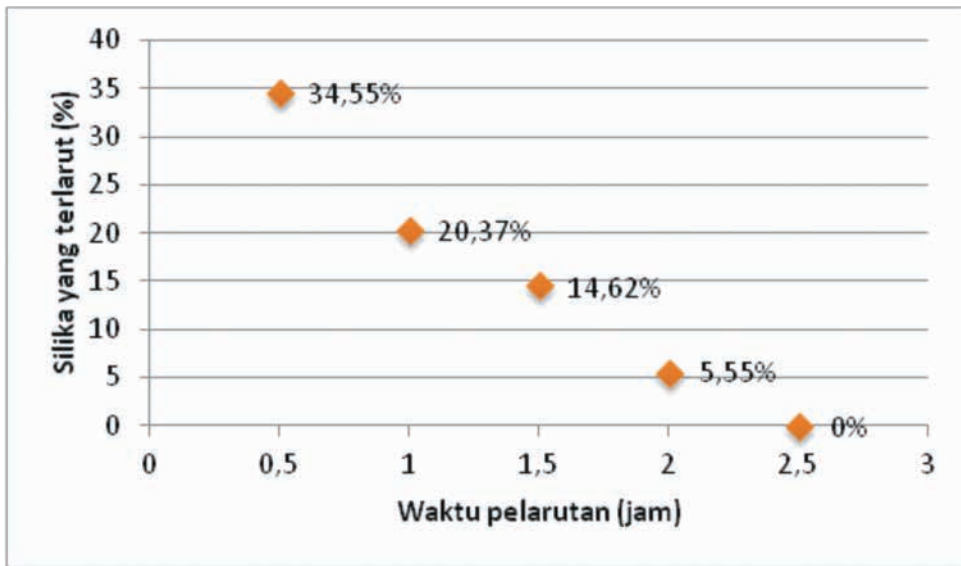
Hal ini dimungkinkan karena pada pemanasan suhu 100°C, asam fluoro-silikat mulai terdekomposisi karena mendekati nilai titik didih dari asam fluoro-silikat yaitu 108,5°C (Anonim, 2015). Selain itu, pemanasan dilakukan dalam waktu yang cukup lama yaitu 1 jam. Asam fluoro-silikat ini dapat terdekomposisi secara reversibel menjadi hanya sedikit hidrogen fluorida, tetra fluoro-silikat dan senyawa lainnya. Dari hasil percobaan variasi suhu diperoleh konsentrasi optimum yaitu pada suhu 90°C dengan presentase silika yang terlarut sebanyak 31%. Hal ini dapat dibandingkan dengan hasil penelitian Gaballah dkk. (1997) yang mengekstrak niobium dari terak timah dan dapat memisahkan 18,4 % silika dengan menggunakan 20 N HF.

Percobaan selanjutnya adalah dengan melakukan variasi waktu pada konsentrasi 2:1 dan suhu 90°C. Hasil-hasil percobaan dapat dilihat pada Gambar 5.

Dari Gambar 5 dapat dilihat bahwa pelarutan silika dari terak peleburan timah berdasarkan variasi waktu, diperoleh waktu optimum pelarutan 0,5 jam dengan % silika yang terlarut sebanyak 34,55%. Hasil percobaan menunjukkan bahwa waktu pemanasan yang lebih lama akan menurunkan persentase silika terlarut, karena kemampuan asam fluoro-silikat untuk mendekomposisi terak menurun. Penurunan kemampuan mendekomposisi terak disebabkan karena terjadinya dekomposisi asam fluoro-silikat itu sendiri, yang salah satunya diakibatkan oleh penguapan selama proses pelarutan berlangsung.



Gambar 4. Hubungan antara persentase keterlarutan silika dengan variasi suhu pada konsentrasi pelarut 2:1, waktu pelarutan 1 jam



Gambar 5. Hubungan antara % silika yang terlarut dengan variasi waktu

Dari seluruh percobaan pelarutan silika dari terak timah ini berdasarkan variasi konsentrasi, suhu dan waktu, ternyata diperoleh hasil yang paling baik yaitu perbandingan asam fluoro-silikat : akuades = 2:1, suhu 90°C dan waktu reaksi 0,5 jam dengan kemampuan silika terlarut atau tereliminasi sebanyak 34,55%. Dari hasil tersebut, dekomposisi silika dari terak peleburan timah menggunakan asam fluoro-silikat ini masih rendah. Hal ini disebabkan karena ikatan senyawa silikat dalam terak yang kuat. Menu-

rut Dash (2013), silika dalam terak kebanyakan terikat dalam bentuk kovalen dan elektrovalen yang kuat karena kation yang kecil, memuat *charge* yang besar dengan bilangan koordinasi 4. Kombinasi ion yang membentuk  $\text{SiO}_4^{4-}$  berbentuk *hexagonal network* dalam terak dan biasanya dikategorikan sebagai oksida asam dengan reaksi  $\text{SiO}_2 + 2\text{O}^{2-} = \text{SiO}_4^{4-}$ . Ikatan yang kuat ini, mengakibatkan silika dalam terak sulit dilarutkan. Di lain pihak, pencapaian persen keterlarutan hanya 34,55% dapat me-

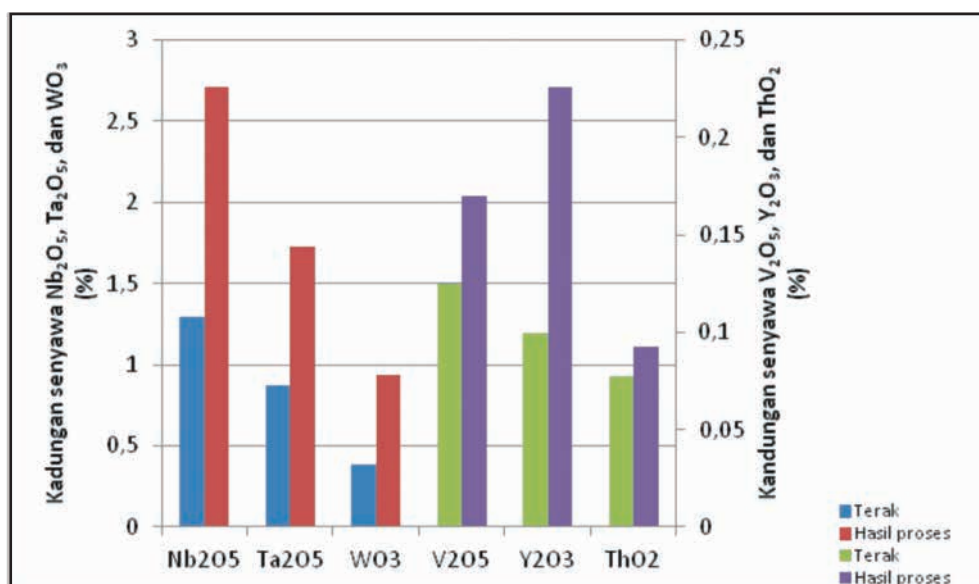
nyamai persen silika terlarut dengan metode kering alkali fusion atau peleburan menggunakan natrium hidroksida (Subramanian dan Suri, 1998).

Dalam percobaan ini, endapan terak dianalisis untuk melihat kenaikan konsentrasi senyawa berharganya (Tabel 1). Dapat dilihat bahwa kadar silika turun dari 27,26 % menjadi 15,24%, yang menandakan sebagian silika sudah larut dalam asam fluoro-silikat. Di lain pihak kadar  $\text{SnO}_2$  naik secara signifikan yaitu dari 4,55 % menjadi 21,23% yang menandakan timah oksida tidak ikut larut dalam proses dekomposisi. Sesuai yang diharapkan, beberapa unsur tanah jarang dalam endapan seperti  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , dan  $\text{V}_2\text{O}_5$  juga meningkat kadarnya. Namun ada beberapa senyawa yang turun kadarnya seperti  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  dan  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Penurunan kandungan unsur-unsur tersebut di atas, disebabkan karena titan (Ti), aluminium (Al), kalsium (Ca) dan besi (Fe) ikut larut selama proses dekomposisi eliminasi silika. Pada kondisi % keterlarutan silika tertinggi (34,55%), ternyata masih ada unsur-unsur lain yang ikut larut yaitu ; 5,5% Ti; 6% Al; 24,92% Ca dan 36,23% Fe. Kenaikan unsur-unsur tersebut tidak berbanding lurus satu dengan yang lainnya, seperti kenaikan  $\text{ThO}_2$  dan  $\text{V}_2\text{O}_5$  yang relatif rendah dibandingkan dengan kenaikan  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  dan  $\text{Y}_2\text{O}_5$  (lihat Gambar 6). Hal ini kemungkinan disebabkan karena unsur-unsur tersebut berasosiasi dengan beberapa mineral yang berbeda

yang memiliki kelarutan unsur unsur yang berbeda. Di samping itu nilai kadar yang rendah biasanya akan memberikan bias yang lebih besar dalam perhitungan persentase kenaikan kadar.

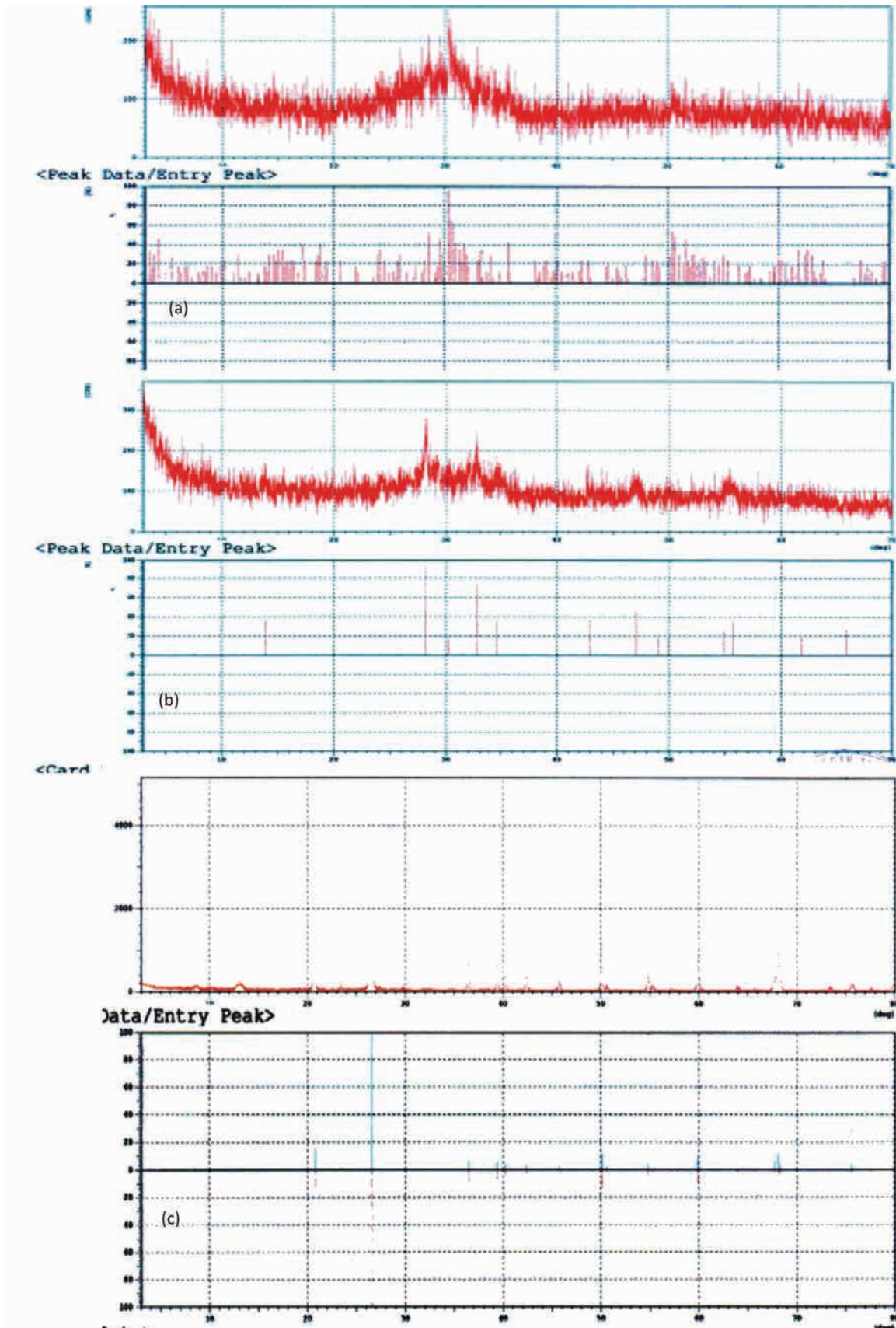
Apabila dihitung nilai persentase keterlarutan silika berdasarkan kadar silika pada residu dibagi dengan kadar silika terak awal, maka perolehannya menjadi 42,63%. Nilai ini berbeda dengan nilai perolehan dari larutan. Perbedaan nilai ini kemungkinan disebabkan karena ada penambahan kadar silika pada residu (padatan) yang berasal dari asam fluoro-silikat yang digunakan selama proses dekomposisi terak. Asumsi ini diharapkan dapat diperkuat oleh analisis terak dan endapan terak hasil proses menggunakan XRD, namun hasil analisis terak dan residu hasil proses (Gambar 7) menunjukkan bahwa tidak ada senyawa termasuk silika yang dapat dideteksi mengingat terak adalah produk samping peleburan, yaitu proses mineral yang sudah melalui proses reduksi dengan pemanasan temperatur tinggi. Bentuk amorf baik pada terak maupun residu dapat dibandingkan dengan hasil analisis XRD pada silika murni berkadar 99,99%. Pada difraktogram silika murni, puncak puncak dapat terlihat dengan jelas, sedangkan difraktogram terak dan residu tidak terlihat puncak puncak yang ada di silika murni tersebut.

Data pada Tabel 1 dan Gambar 6 dapat memberikan gambaran bahwa keterlarutan silika dengan asam fluoro-silikat akan menaikkan kandungan logam



Gambar 6. Perbandingan kenaikan kandungan beberapa senyawa terak awal dengan residu proses pelarutan silika





Gambar 7. XRD difraktogram (a) terak dan (b) residu hasil proses (c) silika murni (99,99%  $\text{SiO}_2$ )

berharganya dan akan bermanfaat apabila logam-logam tersebut diekstrak lebih lanjut.

## KESIMPULAN

Dekomposisi basah atau pelarutan dengan menggunakan asam fluoro-silikat diharapkan dapat menggantikan metode alkali fusion (peleburan dengan natrium hidroksida) dalam upaya mengeliminasi silika dari terak. Hasil percobaan eliminasi silika dari terak timah menggunakan larutan asam fluoro-silikat menunjukkan persentase keterlarutan sebesar 34,55% SiO<sub>2</sub> pada kondisi konsentrasi 2:1 (perbandingan H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> : H<sub>2</sub>O), suhu 90°C dan waktu pelarutan 0,5 jam. Pencapaian keterlarutan silika ini lebih tinggi dibandingkan dengan keterlarutan silika jika menggunakan asam fluorida 20N yaitu 18,4% dan hampir menyamai ekstraksi silika dengan metode alkali fusion (37%). Ikatan silika dalam terak sangat kuat yang menyebabkan persentase keterlarutan silika masih relatif rendah, walaupun sudah menggunakan asam kuat. Hal ini disebabkan karena silika di dalam terak berbetuk SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup>, membentuk *hexagonal network*, yang sulit dipecahkan ikatannya. Dalam kondisi ini peleburan dengan basa mungkin akan lebih efektif, dan untuk mencapai hasil eliminasi silika yang maksimal, perlu dilakukan proses destruksi bertingkat (berulang kali), namun hal ini akan menambah biaya pemrosesan.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada PT. Timah atas kerjasama penelitian khususnya dalam penyediaan bahan baku terak peleburan timah yang kami gunakan untuk penelitian di Lab. tekMIRA. Tidak lupa penulis mengucapkan terima kasih kepada KESDM untuk dana penelitian yang diberikan dan juga terima kasih kepada rekan-rekan yang telah membantu penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

Anonim, [http://en.wikipedia.org/wiki/Hexafluorosilicic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Hexafluorosilicic_acid), diunduh 13 Mei 2015

Arief, E. R., (PTBGN, BATAN), Personal komunikasi, 2014

Bahti, H. H., Mulyasih, Y and Anggraeni, A. 2011. Extraction and chromatographic studies on rare-earth elements (REEs) from their minerals: the prospect of REEs production in Indonesia. *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Seminar on Chemistry 2011*. p. 421-430.

Damanhuri, E. 2008. Sifat dan karakteristik bahan kimia berbahaya. ITB. Bandung.

Dash, A., 2013, *Structure and properties of metallurgical slag*, Department of Metallurgical and Materials Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, Published on Jan 27, 2013, <http://www.slideshare.net/abhijeetdash96/structure-and-properties-of-metallurgical-slag-ss>, diunduh 5 Mei 2015.

Gaballah, I., Allain, E., and Djona, M. 1997. Extraction of tantalum and niobium from tin slags by chlorination and carbochlorination. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Volume 28, Issue 3, p. 359-369.

Heegn, H., Friedrich, B., Muller. T. And Weyhe, R. 2003. Closed - loop recycling of nickel, cobalt and rare earth metals from spent nickel-metal hydride-batteries. *Paper 36 OP39B*, Germany.

Kheloufi, A., Berbar, Y. Kefaifi, A., Medjahed, S. A. and Kerkar, F. 2006. *Improvement of impurities removal from silica sand by using a leaching process*. Silicon Technology Development Unit, UDTs. Algeria. <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/pres2011-and icheap10/ICheaP10/222Kheloufi.pdf>, diunduh 4 Mei 2015

Kopunec, R., and Benitz. J.C. 1991. Extraction of rare earth elements with organophosphorus extractants as carrier in supported liquid membranes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 150 (2), 269-280.

Liu, H., Du, H., Wang, D., Wang, S., Zheng, S. and Zhang, Y., 2013. Kinetics analysis of decomposition of vanadium slag by koh sub-molten salt method, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 23, 1489.

Maryono, Suratman, Handayani, S. Subiantoro, Amiruddin, D. dan Sulistiani, L. 2010. Ekstraksi unsur tanah jarang dari mineral ikutan bijih timah dan terak peleburan timah. Laporan internal hasil penelitian, Puslitbang Teknologi Mineral dan Batubara.

Odo, J. U., Okafor, W. C., Ekpe, S.O. and Nwogbu, C. C. 2014. Extraction of niobium from tin slag, *International Journal of Scientific and Research Publications*. Volume 4, Issue 11. November 2014. p. 1-7.

- Raimon, 1993. Perbandingan metode destruksi basah dan kering secara spektrofotometri serapan atom. *Lokakarya Nasional. Jaringan Kerjasama Kimia Analitik Indonesia*. Yogyakarta.
- Subramanian, C. dan Suri, A.K. 1998. *Recovery of niobium and tantalum from low grade tin slag – A hydrometallurgical approach*. Bhabha Atomic Research Centre. Mumbai.
- Vijayalakshmi, R., Mishra S. L., Singh, H. and Gupta. C. K. 2001. Processing of xenotime concentrate by sulphuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths. *Hydrometallurgy*. Volume 61. p. 75-80.
- Wahyudi, T., Suryanti, E., Purnomo, H. 2012, *Logam tanah jarang – “minyak bumi abad ke-21”*. Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral. Bandung. p. 111-123.
- Xiao, Q., Chen, Y., Gao, Y., Xu, H., and Zhang, Y. 2010. Leaching of silica from vanadium-bearing steel slag in sodium hydroxide solution. *Hydrometallurgy*. Volume 104, Issue 2, p. 216–221.
- Zhang, Y., Man, R., Ni, W., and Wang, H. 2010. Selective leaching of base metals from copper smelter slag. *Hydrometallurgy*. Volume 103, Issues 1–4, p. 25–29.
- Zhang, G., Zhang, T., Lü, G., Zhang, Y., Liu, Y., and Liu, Z., 2015. Extraction of vanadium from vanadium slag by high pressure oxidative acid leaching, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, Volume 22, Issue 1, p. 21-26.