Pengolahan Bijih Mangan Menjadi Mangan Sulfat Melalui Pelindian Reduktif Menggunakan Asam Oksalat Dalam Suasana Asam

Slamet Sumardi[1,], Mohammad Zaki Mubarok[2], Nuryadi Saleh[3]

[1]UPT. Balai Pengolahan Mineral Lampung-LIPI [2]Jurusan Metalurgi ITB, [3]Teknologi Mineral dan batubara

Email: slumuth@yahoo.com

Abstrak. Peningkatan nilai tambah mineral melalui kegiatan pengolahan dan pemurnian telah diatur oleh pemerintah. Untuk mineral mangan, batasan minimum pengolahan pemurnian sesuai dengan Permen ESDM No. 7 Tahun 2012 adalah Mn > 60% (untuk paduan Mn) dan MnO_2 > 98%. Pengolahan bijih mangan melalui jalur hidrometalurgi sedang berkembang terutama penggunaan reduktor dalam pelindian. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan pengolahan bijih mangan dengan menggunakan asam oksalat sebagai agen pereduksi dalam suasana asam sulfat. Serangkaian percobaan telah dilakukan untuk mempelajari proses pengolahan bijih mangan menjadi mangan sulfat melalui tahap pelindian, purifikasi dan kristalisasi. Pada tahap pelindian dipelajari pengaruh variasi konsentrasi asam sulfat, suhu pelindian dan persen solid terhadap persen ekstraksi mangan dan persen keterlarutan besi. Percobaan diawali dengan melalukan preparasi bijih mangan dari Nusa Tenggara Timur yaitu dengan mereduksi ukuran hingga diperoleh -140 mesh. Sampel kemudian dimasukkan kedalam reaktor yang telah berisi Reagen pelindi berupa asam sulfat dan asam oksalat sebagai agen pereduksi. Setiap selang waktu tertentu larutan diambil untuk dilakukan analisa kadar Mn dan Fe. Setelah enam jam pelindian kemudian dilakukan penyaringan. Filtrat yang diperoleh dianalisa kadar Mn dan Fe dengan menggunakan AAS sedangkan residu dianalisa dengan menggunakan SEM. Larutan hasil pelindian kemudian dilakukan purifikasi yaitu dengan mengendapkan logam pengotor. Tahap kristalisasi dilakukan untuk mendapatkan kristal mangan sulfat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa bijih mangan dapat diekstraksi dengan menggunakan asam oksalat sebagai agen pereduksi dalam suasana asam sulfat. Persen ekstraksi mangan tertinggi pada pelindian bijih mangan dengan menggunakan asam oksalat sebagai agen pereduksi dicapai pada konsentrasi asam sulfat 6%, suhu pelindian 80^{o}C, persen solid 5%, asam oksalat 30 g/L, kecepatan pengadukan 200 rpm dan waktu pelindian 6 jam dengan persen ekstraksi mangan sebesar 97,27%. Pada tahap purifikasi, Pengotor berupa besi yang dapat diendapkan mencapai 99,93%. Kondisi ini diperoleh pada temperatur 70^{o}C, pH 6 dan 200 rpm. Pada penelitian ini dihasilkan produk mangan sulfat hidrat dengan tingkat kemurnian 79,11%

Kata kunci : Bijih mangan, pelindian, reduktor, asam oksalat, purifikasi, kristalisasi

PENDAHULUAN

Mangan merupakan logam keempat setelah besi, aluminium dan tembaga yang paling banyak dikonsumsi[1]. Mangan mempunyai warna abu-abu seperti besi dengan kilap metalik sampai submetalik. Kebutuhan akan mangan meningkat seiring dengan meningkatnya kebutuhan akan baja. Sedangkan baja memegang peranan sangat penting dalam peradaban manusia. Konsumsi baja merupakan salah satu indikator tingkat kemajuan dan kemakmuran suatu negara. Salah satu *ferroalloy* yang banyak digunakan untuk pembuatan baja adalah ferromangan (Fe-Mn). Mangan ditambahkan kedalam baja agar baja menjadi lebih keras tanpa membuat baja menjadi lebih rapuh

Mangan merupakan logam yang sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari selain besi, aluminium dan tembaga. Hampir 90% mangan yang ada di dunia ini dipergunakan untuk industri besi dan baja. Mangan digunakan dalam produksi Mild steel, High carbon ferromanganese dan silicomanganese[2]. Selain itu penggunaannya untuk produksi low carbon steels, medium carbon ferromangan atau electrolitic manganese dioxide. Fungsi logam mangan ini jika dipadukan dengan baja maka baja akan memiliki keuletan sehingga tidak mudah patah. Selain untuk kepentingan metalurgi, mangan juga di gunakan untuk produksi senyawa kimia seperti $KMnO_4$[3] yang digunakan untuk desinfektan, $MnSO_4$[4] untuk pakan ternak dan manganese dioxide yang digunakan sebagai komponen baterei kering yang berfungsi untuk depolarisator[5].

Pengolahan bijih mangan dibagi menjadi dua bagian yaitu secara pirometalurgi dan hidrometalurgi. Bijih mangan dengan kadar diatas 45% atau biasa disebut dengan *metallurgical grade* diolah secara pirometalurgi menjadi logam ferromangan[6]. Sedangkan bijih mangan dengan kadar dibawah 45% digunakan untuk produksi non *metalurgical grade*. Bijih mangan jenis mineral pirolusit dapat dilakukan pelarutan selektif dalam suasana asam. Pelindian mangan bersifat reduktif, dalam pelaksanaannya dibutuhkan senyawa tertentu untuk menurunkan bilangan oksidasi Mn dari Mn(IV) menjadi Mn(II) sehingga dapat dilarutkan dengan menggunakan senyawa asam.

Studi yang dilakukan oleh Das dan kawan-kawan menunjukkan terjadinya reaksi antara MnO_2 di dalam bijih mangan kadar rendah dengan ferro sulfat. Mangan yang dapat diambil dari bijihnya ini lebih dari 90% dengan kondisi operasi meliputi temperatur diatur pada suhu 90^0C dan dengan sejumlah ferro sulfat sesuai hitungan stoikiometri dan perbandingan solid: liquid 1:10. Dalam kondisi ini *slury* yang dihasilkan menjadi susah disaring karena berbentuk gelatin. Pelindian reduktif bijih mangan dari dasar laut dan bijih mangan kadar rendah dengan aqueous SO_2 atau garam sulfit sudah mulai banyak dipublikasikan. Bahan reduktor yang sering digunakan sebagai pengawet makanan ini cukup efektif untuk bijih mangan kadar tinggi. Aqueous SO_2 sudah dilaporkan dalam perkolasi maupun agitasi leaching. Dalam proses ini SO_2 dioksidasi menjadi SO_4^{2-} dengan $S_2O_6^{2-}$ sebagai produk samping tergantung kondisi seperti pH larutan, temperatur dan potensial redoknya. Rata-rata ekstraksi mangan yang hasilkan pada penelitian itu diatas 90%.

Selain itu asam oksalat juga digunakan sebagai agen pereduksi dalam melindi bijih mangan kadar rendah[8]. Dalam penelitian ini dipelajari proses pengolahan bijih mangan menjadi mangan sulfat melalui pelindian dengan asam oksalat, purifikasi larutan hasil pelindian dan kristalisasi.

Pada proses pelindian dipelajari pengaruh konsentrasi asam sulfat, suhu pelindian dan persen solid terhadap persen ekstraksi mangan dan juga keterlarutan logam lain yaitu besi. Reaksi yang terjadi antara asam oksalat dengan bijih mangan dapat dituliskan melalui persamaan berikut[8]:

$$MnO_2 + HOOC\text{-}COOH + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O$$

Alasan penggunaan asam oksalat dalam penelitian ini adalah sebagai studi awal untuk penelitian pelindian secara *bioleaching* dimana beberapa jamur dapat meregenasi asam oksalat yang dapat dijadikan agen pereduksi dalam mereduksi Mn^{4+} menjadi Mn^{2+}.

METODE PENELITIAN

Percobaan pengolahan bijih mangan menjadi mangan sulfat ($MnSO_4$) dalam penelitian ini menggunakan bahan baku berupa bijih mangan dari daerah Kupang,

Tabel 1. Hasil Analisa XRF Bijih Mangan

Senyawa	Jumlah (% berat)	Unsur	Jumlah (% berat)
MnO_2	71,90	Mn	45,44
SiO_2	19,71	Si	9,21
Al_2O_3	0,73	Al	0,39
Fe_2O_3	1,04	Fe	0,73
TiO_2	0,26	Ti	0,22
K_2O	0,10	K	0,08
CaO	1,71	Ca	1,22
MgO	1,03	Mg	0,62
Na_2O	0,20	Na	0,15

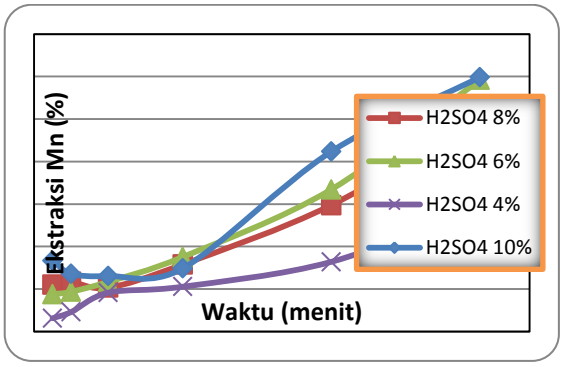
Nusa Tenggara Timur. Komposisi kimia bijih mangan yang digunakan dianalisa dengan XRF dengan komposisi kandungan logamnya disajikan pada Tabel 1.

Percobaan pengolahan bijih mangan menjadi mangan sulfat dibagi menjadi 3 tahap kegiatan yaitu pelindian bijih mangan, purifikasi/pemurnian hasil pelindian dan kristalisasi larutan hasil pelindian. Sampel terlebih dahulu dilakukan preparasi untuk mendapatkan sampel dengan ukuran 140 mesh. Pada tahap pelindian digunakan asam oksalat sebagai agen pereduksi dan pelarut berupa asam sulfat. Pada tahap ini dilakukan percobaan selama 6 jam dengan menggunakan variabel percobaan berupa Konsentrasi asam sulfat, suhu pelindian dan persen solid. Larutan hasil pelindian diambil setiap waktu tertentu untuk dianalisa kadar Mn dan Fe terlarut dengan menggunakan AAS. Hasil percobaan pelindian kemudian dilakukan pemurnian larutan yang kaya akan logam mangan dengan mengendapkan pengotornya menggunakan natrium hidroksida. Tahap terakhir berupa kristalisasi larutan hasil pelindian sehingga diperoleh kristal $MnSO_4$. Produk yang dihasilkan kemudian dianalisa dengan menggunkan XRF. Diagram alir percobaan pengolahan bijih mangan menjadi mangan sulfat pada penelitian ini ditunjukkan Gambar 1.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Percobaan Pelindian

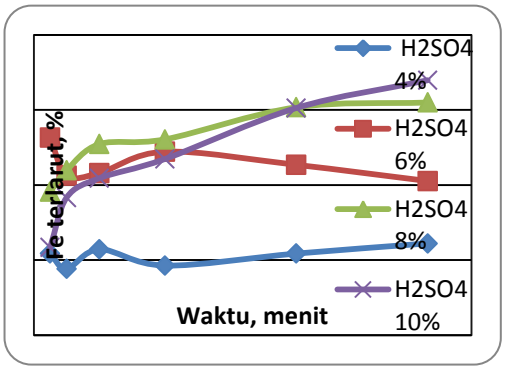
Variasi Percobaan pelindian bijih mangan pada penelitian ini adalah konsentrasi asam sulfat, temperatur pelindian dan persen solid. Pada variasi konsentrasi asam sulfat digunakan 4, 6, 8 dan 10 %(v/v). Hasil percobaan dengan variasi konsentrasi asam sulfat sebagai fungsi waktu terhadap ekstraksi mangan disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2 Pengaruh konsentrasi asam sulfat pada pelindian bijih mangan terhadap persen ekstraksi mangan (% solid 10, suhu 80^oC)

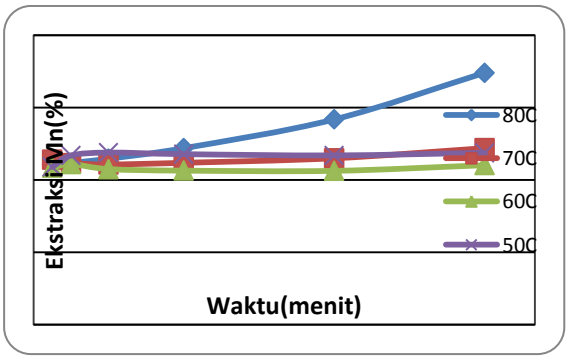
Hasil percobaan menunjukkan bahwa persen ekstraksi Mn meningkat dengan semakin meningkatnya konsentrasi asam sulfat dari 4% hingga 10%. Persen ekstraksi mangan paling tinggi dicapai pada saat konsentrasi asam sulfat 10 %. Namun demikian peningkatan konsentrasi H_2SO_4 dari 6% hingga 10% tidak meningkatkan persen ekstraksi Mn secara signifikan. Hal ini kemungkinan disebabkan viskositas larutan yang meningkat sehingga menyebabkan transport massa asam sulfat menuju permukaan bijih berkurang. Oleh karena itu, untuk percobaan selanjutnya dengan variabel suhu pelindian digunakan konsentrasi H_2SO_4 6%.

Dalam proses pelindian bijih mangan tidak hanya logam mangan yang larut. Namum ada beberapa logam lain yang ikut terlarut. Pada percobaan ini hanya unsur besi yang dianalisa karena besi merupakan pengotor yang akan mengganggu proses selanjutnya. Pengaruh asam sulfat pada pelindian bijih mangan terhadap persen keterlarutan besi terhadap fungsi waktu ditunjukkan pada Gambar 3.

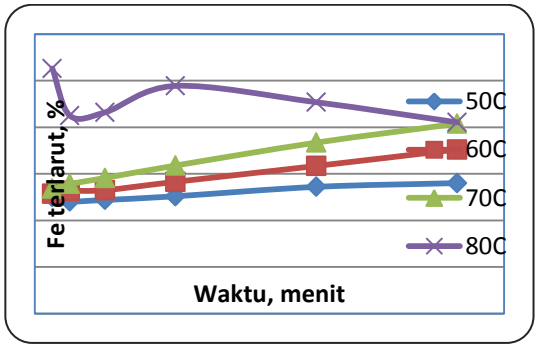


Gambar 3. Pengaruh konsentrasi asam sulfat pada pelindian bijih mangan terhadap persen keterlarutan besi.

Setelah mendapatkan konsentrasi asam sulfat yang menghasilkan persen ekstraksi Mn paling tinggi pada percobaan pelindian mangan, maka percobaan selanjutnya adalah mempelajari pengaruh suhu terhadap persen ekstraksi mangan dan keterlarutan besi. Percobaan selanjutnya dilakukan pada konsentrasi asam sulfat 6%, kecepatan pengadukan 200 rpm dan persen solid 10%. Persen ekstraksi Mn sebagai fungsi waktu pada berbagai suhu pelindian ditunjukkan pada Gambar 4. Secara umum suhu sangat berpengaruh terhadap laju reaksi. Menurut Arrhenius, peningkatan suhu akan meningkatkan laju reaksi pelindian sehingga dengan waktu pelindian yang sama dengan suhu yang lebih tinggi maka persen ekstraksi logam akan semakin tinggi.



Gambar 4. Persen ekstraksi Mangan sebagai fungsi waktu pada berbagai suhu pelindian

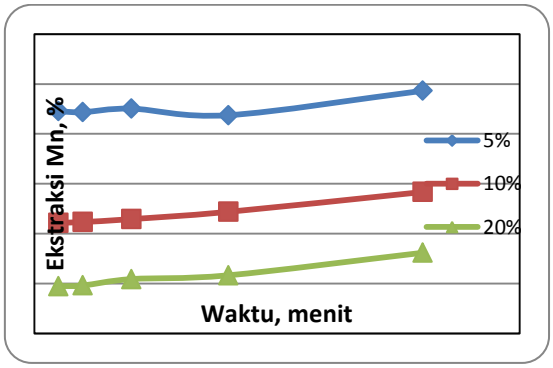


Gambar 5 Pengaruh suhu pada pelindian bijih mangan terhadap persen keterlarutan logam besi (% solid 10, 6% H_2SO_4)

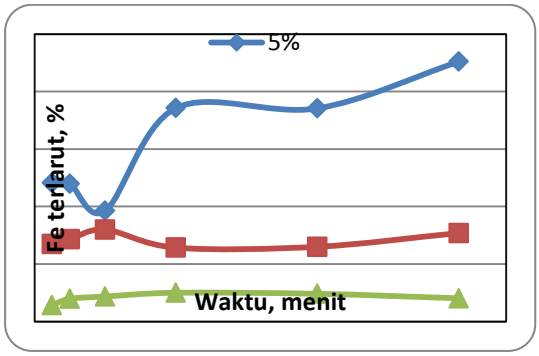
Pada suhu yang lebih tinggi ini maka akan menurunkan energi aktivasi proses pelarutan Mn, sehingga dalam selang waktu pelindian yang sama lebih banyak Mn yang dapat dilarutkan. Dari hasil percobaan dapat terlihat bahwa kenaikan suhu dari 50^{o}C hingga 70^{o}C hanya sedikit menaikan persen ekstraksi Mn yaitu kurang lebih 2% sesudah 360 menit. Kenaikan yang cukup signifikan terjadi pada suhu 70^{o}C menjadi 80^{o}C. Persen ekstraksi yang dapat dicapai pada suhu 80^{o}C tersebut adalah 69%. Hal ini disebabkan pada suhu yang tinggi akan meningkatkan difusi spesi ion sulfat menjadi lebih tinggi. Selain itu pada suhu yang tinggi akan menyebabkan larutan menjadi semakin encer, dengan demikian mobilisasi ion Mn^{2+} di dalam ruah larutan menjadi lebih cepat.

Pengaruh suhu terhadap persen keterlarutan besi disajikan pada Gambar 5. Dari hasil percobaan yang ditunjukkan pada Gambar 5 tersebut suhu juga mempengaruhi keterlarutan besi. Pada suhu 60^{o}C keterlarutan besi paling besar yaitu sekitar 70%. Persen keterlarutan besi menjadi semakin kecil terjadi pada suhu 70^{o}C dan 80^{o}C. Dalam kondisi ini besi yang terlarut malah turun menjadi sekitar 40 dan 30 %.

Hasil–hasil percobaan pengaruh persen solid terhadap persen ekstraksi Mn disajikan pada Gambar 6. Dari hasil-hasil percobaan yang ditunjukkan pada Gambar



Gambar 6. Pengaruh persen solid pada pelindian bijih mangan terhadap persen ekstraksi Mn pada Suhu 80^{o}C dan konsentrasi H_2SO_4 6%



Gambar 7. Pengaruh persen solid pada pelindian bijih mangan terhadap persen keterlarutan Fe (Suhu 80^{o}C, $H_2SO_4$6%)

6, terlihat bahwa semakin besar persen solid, persen ekstraksi mangan yang ikut terlarut di dalam larutan pelindi semakin kecil. Pada percobaan dengan persen solid 10 persen terlihat bahwa persen ekstraksi mangan yang diperoleh mencapai 69,62%. Ketika dilakukan percobaan dengan menurunkan persen solid menjadi 5 persen diperoleh peningkatan persen ekstraksi mangan hingga 97,27% pada saat menit ke 240. Sedangkan pada percobaan persen solid yang lebih tinggi yaitu 20 persen terjadi penurunan ekstraksi yang sangat signifikan dimana persen ekstraksi mangan yang diperoleh hanya 38,74%. Hal ini disebabkan karena pada persen solid yang lebih tinggi maka densitas slury lebih tinggi sehingga mobilitas ion sulfat akan turun dan transport ion Mn^{2+} ke dalam ruah larutan menjadi lambat. Penurunan persen solid akan meningkatkan nisbah konsentrasi larutan pelindi terhadap berat bijih mangan yang disediakan. Secara umum, semakin tinggi konsentrasi pereaksi maka laju reaksi juga akan semakin cepat sehingga ekstraksi mangan yang diperoleh menjadi lebih tinggi.

Sebagaimana Mn, besi yang ikut terlarut pada larutan pelindi semakin meningkat dengan semakin rendahnya persen solid yang digunakan. Semakin rendah persen solid maka nisbah konsentrasi larutan pelindi terhadap logam Fe akan semakin tinggi. Seperti dapat dilihat pada Gambar 7, pada persen solid 5% logam Fe yang ikut terlarut di dalam larutan pelindi mencapai titik tertinggi yaitu 90,39%, sementara pada saat persen solid dinaikkan menjadi 10% maka logam Fe yang ikut terlarut turun menjadi 30,79%. Penurunan yang cukup signifikan juga terjadi pada pelindian dengan kondisi persen solid 20%, dimana Fe yang ikut terlarut hanya 8,08%. Kondisi ini menguntungkan karena logam pengotor yang larut cukup sedikit dan akan memudahkan proses pemisahan pengotor dengan logam utamanya.

Percobaan Purifikasi Larutan Hasil Pelindian

Purifikasi larutan hasil pelindian dilakukan untuk memurnikan larutan hasil pelindian yang kaya akan logam Mn dengan cara mengendapkan logam pengotornya terutama besi. Proses pengendapan besi dilakukan pada pH 6 dengan tujuan mengendapkan sebanyak mungkin besi dan pengotor lain (Mg dan Al) dan menjaga seminimal mungkin Mn terlarut ikut mengendap. Proses pengendapan unsur pengotor ini dilakukan selama 2,5 jam dengan kecepatan pengadukan 200 rpm. Larutan yang awalnya berwarna coklat setelah diteteskan NaOH perlahan-lahan membentuk endapan coklat kehitaman yang mengindikasikan adanya besi yang mengendap. Setelah

Tabel 2. Data konsentrasi logam terlarut sebelum dan setelah dilakukan proses pengendapan

No	Unsur	Konsentrasi(mg/l)	
		Sebelum Pengendapan	Sesudah pengendapan
1.	Mn	31(g/L)	58,8(g/L)
2.	Fe	917	0,57
3.	Mg	731	112
4.	Al	284	0,50
5.	Ca	196	586

proses pengendapan logam pengotor dianggap selesai, larutan kemudian disaring dengan kertas saring untuk memisahkan endapan dengan filtratnya. Terlihat dengan jelas perbedaan warna sebelum dan sesudah proses pengendapan. Setelah pengotornya diendapkan dan dipisahkan, larutan filtrat yang kaya akan logam mangan berwarna merah muda dengan konsentrasi logam terlarut seperti telah disajikan pada Tabel 2.

Hasil percobaan menunjukkan bahwa pada pH 6 dan suhu 70^{o}C, besi yang berhasil diendapkan mencapai 99,93% dimana konsentrasi besi dalam larutan filtrat setelah dilakukan pengendapan tersisa 0,57 mg/L dari semula 917 mg/L. Kondisi ini berdampak positif pada konsentrasi mangan yang semakin meningkat hampir dua kali lipat bila dibandingkan dengan konsentrasi mangan sebelum pengendapan. Konsentrasi mangan meningkat dari 31 g/L menjadi 58,8 g/L. Selain Fe, logam-logam pengotor lain yang ikut terendapkan yaitu Mg, Al dan Ca. Persen pengendapan Mg 84,67% dimana konsentrasi Mg terlarut dapat diturunkan dari 731 mg/L menjadi 112 mg/L, sementara hampir semua Al terlarut mengendap (persen pengendapan 99,82%) dan konsentrasinya dapat diturunkan dari 284 mg/L menjadi 0,50 mg/L. Kalsium (Ca) tidak mengalami pengendapan dan konsentrasinya dalam larutan meningkat dari mula-mula 196 mg/L menjadi 586

Gambar 8. Endapan besi hasil proses purifikasi.

Gambar 8 menunjukkan besi yang mengendap setelah dilakukan proses purifikasi.

Percobaan Kristalisasi

Filtrat yang dihasilkan dari proses pengendapan kemudian dilakukan kristalisasi untuk memperoleh kristal $MnSO_4xH_2O$. Kristalisasi ini dilakukan dengan cara memanaskan filtrat pada suhu 90^{o}C hingga jenuh. Kristal $MnSO_4xH_2O$ yang diperoleh kemudian dilakukan penyaringan dan pengeringan. Produk $MnSO_4xH_2O$ merupakan serbuk halus berupa kristal berwarna merah muda seperti yang telah ditunjukkan pada Gambar 9. Hasil analisa XRF kristal $MnSO_4xH_2O$ yang dihasilkan dari proses kristalisasi larutan induk ditunjukkan pada Tabel 3.

Gambar 9. $MnSO_4xH_2O$ hasil percobaan

Tabel 3. Hasil analisis XRF kristal $MnSO_4xH_2O$

Komponen	Kandungan(%)
SO_3	51,55
MnO	27,56
Na_2O	15,11
CaO	1,49
MgO	1,40
P_2O_5	0,83
Al_2O_3	0,51

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil percobaan, analisa dan pembahasan yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Ekstraksi mangan dari bijih mangan dari Kupang, NTT dapat dilakukan dengan pelindian reduktif menggunakan agen pereduksi asam oksalat dalam media asam sulfat.
2. Persen ekstraksi mangan terbaik pada pelindian bijih mangan dengan menggunakan asam oksalat sebagai agen pereduksi dicapai pada konsentrasi asam sulfat 6%, suhu pelindian 80^{o}C, persen solid 5%, asam oksalat 30 g/L, kecepatan pengadukan 200 rpm dan waktu pelindian 6 jam dengan persen ekstraksi mangan sebesar 97,27%.
3. Pengotor berupa besi yang dapat diendapkan mencapai 99,93%. Kondisi ini diperoleh pada temperatur 70^{o}C, pH 6 dan 200 rpm.
4. Produk MnSO4xH20 memiliki kemurnian 79,11 %.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terimakasih kepada Litbang tekmira yang telah memberikan dukungan dana penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

Http://www.manganese.org/production/php diunduh pada tanggal 25 November 2012 pukul 14.00 WIB

Yucel Onuraip and Emin Ari M, 2001: *Carbothermic Smelting Of Tavas Manganese Ore, Turkey*, Vol 20. No 5-6

Sumardi, S., Ristiana, R., Herlina, U.,2007: Pembuatan kalium permanganat dari pasir mangan kulonprogro DIY, Proseeding Seminar Material Metalurgi

Herianto, E., 2011: Produksi Mangan Sulfat Hidrat ($MnSO_4.H_2O$) dari Bijih MnO_2 (Pirolusit) Skala Laboratorium, *Prosiding Indonesian Process Metallurgy* (IPM), pp. 160-171

Zhang, W., Cheng, C,Y., 2007: Manganese Metallurgy Review Part I: Leaching of Ore/Secondary Materials and Recovery of Electrolytic/Chemical Manganese Dioxide, *Hydrometallurgy* 89, pp. 137-159

Suere, E., Olsen, Metere Tangstad, *Production Of Manganese ferro Alloys*, Tapir Academic Press,

Das, S.C, Sahoo, P.K, Rao, P.K, 1982 : Extraction Of Manganese from Low grade Manganese Ores by Ferrous Sulfate Leaching, *Hydrometallurgy* 8 (I), pp. 35-47

Sahoo, R,N., Das, S.C., 2000: Leaching of Manganese from Low Grade Manganese Ore Using Oxalic Acid as Reductant in Sulfuric Acid Solution, *Hydrometallurgy* 62(3), pp 157-163