**PENGARUH pH, WAKTU, NISBAH VOLUME ORGANIK DAN AQUEOUS (O/A)
TERHADAP PROSES PEMISAHAN KOBALT DARI SLAG NICKEL PIG IRON
(NPI)*****THE EFFECT OF pH, TIME, VOLUME ORGANIC/AQUEOUS TOWARDS
SEPARATION OF COBALT FROM SLAG OF NICKEL PIG IRON*****Ulin Herlina¹, Sudibyo¹, E. Prasetyo¹, Donny Lesmana², dan Syafira Eka Gestya²**¹Balai Penelitian Teknologi Mineral – LIPI

Jl. Ir. Sutami Km 15 Tanjung Bintang, Lampung Selatan, Indonesia

²Fakultas Teknik, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Lampung, Indonesia^{1,*} E-mail: sudibyo@lipi.go.id

Diterima : 16-6-21 Direvisi : 1-12-21 Disetujui : 27-12-21

ABSTRAK

Nickel Pig Iron (NPI) merupakan ferronikel kualitas rendah yang mana digunakan sebagai alternatif bahan baku untuk mengembangkan pembuatan baja tahan karat. Proses pembuatan NPI menggunakan metode pirometalurgi juga menghasilkan *slag* yang masih mengandung Kobalt. Pada penelitian ini, proses pemisahan Kobalt dari slag NPI ini menggunakan metode *solvent extraction* (ekstraksi pelarut). *Slag* NPI yang telah disamakan ukurannya kemudian dileaching dengan menggunakan asam asetat. Larutan leaching kemudian diatur pH-nya dengan menggunakan NaOH, kemudian dilakukan ekstraksi cair-cair tahap pertama dengan *Versatic Acid* dan *kerosene*. Ekstraksi tahap pertama bertujuan untuk mengambil nikel dan kobalt dari larutan *leaching*. Parameter yang digunakan dalam penelitian ini adalah waktu operasi, nisbah volume (O/A) dan juga pH larutan pada ekstraksi cair-cair tahap pertama. Parameter tersebut dipelajari dan dioptimasi dengan menggunakan rancangan eksperimen Taguchi. Hasil optimum dari ekstraksi tahap pertama ini kemudian digunakan pada ekstraksi tahap kedua dengan *Cyanex 272* dan *kerosene*. Ekstraksi tahap kedua bertujuan untuk mengambil kobalt dari campuran nikel dan kobalt. Hasil analisis Taguchi menunjukkan bahwa kondisi optimum pada proses ekstraksi pelarut menggunakan *versatic acid* ialah pada waktu 20 menit, pH 6 dan nisbah volume larutan organik / *aqueous* (O/A) sebesar 0,75.

Kata kunci: *Cyanex 272*, ekstraksi pelarut, pemisahan Cobalt, slag Nickel pig iron, versatic acid**ABSTRACT**

Nickel Pig Iron (NPI) is a low-grade ferronickel used as a raw material for producing stainless steel. To produce NPI using pyrometallurgy method also produce slag which content cobalt. In this research, the process to cobalt separation from NPI slag using solvent extraction method. The powder of NPI Slag was leached using acetic acid. The pH of leaching solutions was adjusted using NaOH, the first stage of solvent extraction was conducted using versatic acid and kerosene. First stage extraction was conducted due to separate cobalt and nickel from leaching solutions. The parameters were used in this research namely were operating time, volume ratio (O / A), and the solution's pH of aqueous solution in the first stage extraction. Those parameters were studied and optimized using the design experiment of Taguchi. The optimum conditions from first stage extraction are then used in second stage extraction which uses Cyanex 272 and kerosene. The second stage extraction was conducted to separate cobalt from nickel solution. The Taguchi analysis result shows that the optimum condition of first stage extraction was at is at 20 minutes, pH 6, and a volume ratio (O / A) of 0.75.

Keywords: *slag of Nickel pig iron, cobalt separation, Cyanex 272, versatic acid, solvent extraction*

PENDAHULUAN

Kobalt adalah suatu unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki lambang Co dengan nomor atom 27 (De-qing *et al.*, 2012). Elemen ini biasanya hanya ditemukan dalam bentuk campuran di alam dalam bijih nikel laterit. Laterit diolah dengan *blast furnace* akan menghasilkan slag dari pembuatan *Nickel Pig Iron* (NPI) dimana slag masih mengandung kobalt dikarenakan suhu pada *blast furnace* yang dibawah titik lebur kobalt. Pada slag NPI ini masih banyak terdapat logam lain yang masih bercampur dengan kobalt sehingga perlu dilakukannya proses *solvent extraction* agar dapat memisahkan logam lainnya dari kobalt (Sole, 2008). Nikel dan kobalt menempati tempat yang dekat dalam seri logam transisi dalam tabel periodik yang menghasilkan sifat kimia pada fasa *aqueous* yang terlalu mirip. Ekstraksi pelarut juga memiliki tingkat pemisahan dengan *yield* yang tinggi dan kemurnian logam yang terpisah juga tinggi (Du Preez and Preston, 2004; Park and Mohapatra, 2006; Sole, 2008).

Pada Penelitian ini, slag NPI yang banyak tidak dimanfaatkan akan diolah menggunakan proses hidrometalurgi untuk mendapatkan logam kobalt. Proses hidrometalurgi yang digunakan adalah *solvent extraction* dengan menggunakan pelarut organik yang murah yaitu *kerosene* (minyak tanah). Proses ini dimulai dari proses *leaching* (pelindian) dengan asam asetat. Penggunaan asam asetat dalam proses pelindian memiliki keuntungan, yaitu tidak berbahaya dan ramah lingkungan (Astuti *et al.*, 2016). Hasil larutan pelindian tersebut diatur pH-nya dengan NaOH lalu dilanjutkan dengan ekstraksi tahap pertama dengan menggunakan solven *Versatic Acid* yang diencerkan dengan *kerosene* (Sole, 2008; Sudibyo *et al.*, 2018). Proses ekstraksi tahap pertama bertujuan untuk mengambil logam nikel dan kobalt dalam larutan hasil *leaching*. Pada ekstraksi tahap kedua dengan menggunakan solven *Cyanex 272* yang diencerkan dengan pelarut organik seperti *kerosene* (minyak tanah) (Nikam and Mohite, 2012; Sudibyo *et al.*, 2018).

Pada penelitian ini menggunakan metode Taguchi untuk menentukan kondisi optimum dan mempelajari parameter parameter yang berpengaruh pada proses ekstraksi pelarut (Amin *et al.*, 2019; Sudibyo *et al.*, 2020). Adapun parameter yang dipelajari pada penelitian ini adalah lama ekstraksi, pH larutan *aqueous* dan perbandingan volume larutan organik/aqueous (O/A). Dengan metode Taguchi, nilai persentase ekstraksi kobalt pada proses ekstraksi cair – cair pada tiap percobaan akan di analisa untuk menentukan kondisi optimum proses ekstraksi tersebut. Penggunaan metode Taguchi pada ekstraksi kobalt dari slag NPI merupakan sesuatu yang baru yang belum dilakukan pada penelitian penelitian sebelumnya.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat Penelitian

Pada penelitian ini, slag NPI (Peleburan Kupola Balai Penelitian Teknologi Mineral – LIPI) sebanyak 5 kg dilakukan pelindian dengan menggunakan Asam Asetat (Bratachem, Indonesia) 2M sebanyak 12, 5 L dan Pengatur pH dengan NaOH (Bratachem, Indonesia)

Proses ekstraksi menggunakan larutan organik *kerosene* (Pertamina, Indonesia), *Versatic Acid* (Merck, German) dan *Cyanex 272* (Merck, German). Proses ekstraksi dilakukan menggunakan labu ekstraksi atau corong pemisah seperti ditunjukkan pada Gambar 1.

Gambar 1. Larutan organik dan aqueous pada corong pemisah

Metode

Slag NPI dihaluskan menggunakan *ball mill* kemudian diayak dengan ayakan mesh 50. Serbuk slag NPI setelah diayak kemudian masuk ke proses pelindian yang dilaksanakan selama 24 jam dan diaduk dengan menggunakan *stirrer* dengan kecepatan 750 rpm. Kemudian larutan hasil pelindian dipisahkan dengan endapannya, kemudian diatur pH-nya menggunakan NaOH (Bratachem, Indonesia) sesuai dengan variasi yaitu pada pH 3, 5 dan 6. pH larutan pada proses pelindian ialah 3. sebelum dilakukan pengaturan pH dengan penambahan NaOH Tabel 1. Larutan hasil pelindian kemudian dianalisa menggunakan XRF (Panalytical Epsilon 4 Benchtop XRF, Belanda) untuk mengetahui komposisi yang terdapat didalamnya. Percobaan ini memiliki tiga parameter yaitu waktu operasi, pH dan nisbah volume pada ekstraksi tahap pertama dengan menggunakan solven *Versatic Acid* yang dioptimasi menggunakan desain eksperimen Taguchi seperti pada Tabel 1. Parameter - parameter yang terbaik hasil optimasi Taguchi di uji cobakan pada ekstraksi cair-cair tahap pertama, kemudian hasilnya digunakan pada ekstraksi cair-cair (ekstraksi pelarut) tahap kedua dengan solven *Cyanex 272*.

Persen Dispersi (%) ialah persen rasio distribusi yang sesuai dengan Hukum Distribusi Nernst dimana zat terlarut akan mendistribusikan dirinya diantara dua pelarut sehingga akan mencapai kesetimbangan (Treybal, 2013). Rasio konsentrasi zat terlarut dalam dua fasa pada waktu tertentu akan konstan, asalkan zat terlarut tidak terlibat dalam interaksi kimia dalam kedua fasa. Untuk zat terlarut seperti itu, didapatkan persamaan mengenai persen Dispersi (% D) yaitu sebagai berikut :

$$\% \text{ Dispersi Kobalt } (D) = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \quad (1)$$

Dimana V menunjukkan volume pelarut yang nilainya tetap sesuai dengan perbandingan nisbah volume antara organik dan *aqueous*.

Tabel 1. Desain Percobaan Cair-Cair Tahap Pertama menggunakan *Versatic Acid*

Run	pH	Nisbah Volume (Organik : Aqueous)	Waktu
1	3	1:4	10
2	3	1:2	20
3	3	3:4	40
4	5	1:4	20
5	5	1:2	40
6	5	3:4	10
7	6	1:4	40
8	6	1:2	10
9	6	3:4	20

Ekstraksi cair disebut dengan ekstraksi pelarut, adalah pemisahan konstituen dari larutan cair melalui kontak dengan cairan tidak larut lainnya. Jika zat yang merupakan larutan asalnya mendistribusikan diri secara berbeda antara dua fase cairan, tingkat pemisahan tertentu akan terjadi (Treybal, 2013). Pada persamaan ekstraksi ialah derajat ekstraksi dimana perbandingan antara *Co* di organik dan di *aqueous*. Persen ekstraksi dapat dicari dengan :

$$\% \text{ Ekstraksi Kobalt} = \frac{\text{massa Co (ppm)}}{\text{massa Co awal (ppm)}} \cdot 100\% \quad (2)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Slag NPI yang sudah dihaluskan dan diayak menggunakan mesh 50, kemudian dilarutkan dalam larutan asam asetat selama 24 jam. Hasil proses pelindian ini ditunjukkan pada Tabel 2. Pada Tabel ini, kadar nikel dan kobalt sebesar 0,192% dan 0,386%. Setelah diendapkan dan disaring, larutan hasil pelindian kemudian diatur pH-nya menggunakan NaOH. Larutan yang sudah diatur pH-nya kemudian diekstraksi menggunakan campuran minyak tanah dan *versatic acid*. Hasil dari proses ekstraksi tahap pertama ini ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 2. Komposisi larutan pelindian menggunakan XRF

Compound	Conc		Compound	Conc	
Mg	0,423	%	Ni	0,386	%
Al	0,276	%	Cu	94,9	ppm
S	0,175	%	Zn	564,4	ppm
Ki	0,221	%	Rb	69,7	ppm
Ca	40,868	%	Sr	689,9	ppm
V	72,6	ppm	Y	74,7	Ppm
Cr	719,7	ppm	Zr	8,5	Ppm
Mn	8,027	%	Te	110,2	Ppm
Fe	49,082	%	La	294,4	Ppm
Co	0,192	%			

Tabel 3. Persen ekstraksi kobalt dari ekstraksi tahap pertama

Run	% Dispersi Kobalt	%Ekstraksi Kobalt
1	0,0299	0,00011
2	0,0657	0,0038
3	0,0013	0,0032
4	27,6884	60,4996
5	66,7775	50,1248
6	65,3174	58,5487
7	31,8480	65,1474
8	57,9552	73,3818
9	73,6086	78,8083

Hasil penelitian ini dianalisis dengan *Means* pada metode Taguchi yang ditunjukkan pada Tabel 4. Dari tabel tersebut menunjukkan bahwa nilai delta tertinggi adalah parameter pH, oleh karena itu parameter ini adalah peringkat pertama dari parameter yang mempengaruhi jumlah persentase ekstraksi. Peringkat kedua dan ketiga adalah waktu operasi dan nisbah volume.

Tabel 4. Hasil Analisis SN Rasio *Larger is Better*

Level	pH	Org/Aq	Waktu Ekstraksi (menit)
1	0,0113	20,613	32,4791
2	44,8966	15,8825	51,5973
3	46,5408	54,9533	7,3724
Delta	46,5295	39,0708	44,2249
Rank	1	3	2

Pengaruh pH

Pada penelitian ini, variasi pH yaitu 3,5 dan 6. Tujuan adanya variasi pH ini adalah untuk mengendapkan logam-logam yang tidak diinginkan agar mempermudah pengambilan logam kobalt. Logam kobalt (Co^{3+}), titanium (Ti^{4+}) dan besi (Fe^{3+}) akan mengendap pada pH 2,5. Sedangkan logam aluminium (Al^{3+}) akan mengendap pada pH 4,2 serta logam berilium (Be^{2+}) dan kromium (Cr^{3+}) akan mengendap pada pH 5,5 (Nikam and Mohite, 2012). Gambar 1 menunjukkan pengaruh pH terhadap *means of percentage extraction* bahwa kenaikan ekstraksi kobalt tertinggi diperoleh saat pH 6. Hal ini menunjukkan bahwa pH 6 adalah pH paling sesuai untuk menarik ion kobalt pada larutan aqueous kedalam larutan organik dengan menggunakan *Versatic Acid*. Sedangkan pada pH rendah yaitu pH 1-3 tidak terjadi ekstraksi kobalt ke larutan organik dikarenakan kobalt akan tetap berada pada fasa aqueous sedangkan ion nikel yang akan masuk ke fase organik. Pada pH yg rendah pula, banyak pengotor seperti ion besi dan mangan yang masih banyak berada pada larutan aqueous (Sole, 2008). Penggunaan *Versatic Acid* pada larutan organik juga akan menghalangi masuknya ion kalsium kedalam larutan organik (Nikam and Mohite, 2012).

Gambar 1. Pengaruh pH terhadap *means of percentage extraction*

Pengaruh Waktu

Pada penelitian ini, variasi waktu operasi adalah 10, 20 dan 40 menit. Pengaruh waktu operasi terhadap *means of percentage extraction* dapat dilihat pada gambar 2 yang menunjukkan bahwa waktu operasi terbaik adalah 20 menit. Ekstraksi Co pada durasi 20 menit lebih besar dari durasi 10 menit. Kenaikan ini menunjukkan semakin lama waktu proses yang digunakan maka akan semakin tinggi nilai persen ekstraksi yang diperoleh. Hal ini disebabkan semakin lama waktu proses *solvent extraction* menandakan bahwa fasa organik memiliki waktu yang semakin lama untuk mengikat logam Co dan berpindah ke fasa organik, sehingga semakin banyak logam kobalt yang dapat terikat dan berpindah fasa. Co pada larutan organik mengalami penurunan pada waktu 40 menit. Penurunan kadar Co terjadi bila pengadukan yang terlalu lama pada proses ekstraksi. Hal ini disebabkan karena fasa *aqueous* telah banyak pelepasan ion hidrogen sehingga ada kemungkinan asam dari fasa organik mengikat kembali ion hydrogen yang terlepas di fasa *aqueous* sehingga terjadi reaksi *reversible* (Sole, 2008; Sudibyo *et al.*, 2018).

Gambar 2. Pengaruh Waktu terhadap persentase kenaikan ekstraksi kobalt

Pengaruh Nisbah Volume

Pada penelitian ini, variasi nisbah volume (O/A) adalah 0,25 ; 0,50 dan 0,75. Hasil analisa Taguchi menggunakan Metode *Means* menunjukkan bahwa nilai optimum didapat pada nisbah volume (organik/aqueous) 0,75. Sedangkan pada proses yang menggunakan nisbah volume (organik/aqueous) yang lebih kecil dari 0,75 akan mengalami penurunan. Fenomena ini terjadi karena larutan organik yang mengandung *Versatic Acid* akan menghalangi masuknya kalsium dan akan mengambil cobalt dan nikel. Semakin banyak logam nikel dan kobalt terekstraksi maka akan semakin banyak kalsium yang terlepas sehingga semakin bertambah jumlah

kalsium dalam *aqueous*. Pengaruh nisbah volume O/A dilihat pada Gambar 3 grafik hasil percobaan dengan parameter nisbah volume O/A terhadap faktor kenaikan Ca. Semakin tinggi nilai nisbah volume O/A semakin tinggi persen ekstraksi Ni sehingga diperoleh faktor kenaikan Ca yang semakin tinggi, hal ini disebabkan oleh semakin banyak jumlah kalsium yang terlepas dari ikatan nikel sehingga jumlah kalsium dalam fasa *aqueous* semakin bertambah (Sole, 2008; Sudibyo *et al.*, 2018).

Gambar 3. Pengaruh nisbah volume terhadap persentase kenaikan ekstraksi kobalt

Hasil Percobaan Ekstraksi Cair-Cair Pada Kondisi Optimum

Kondisi optimum yang didapatkan menggunakan metode Taguchi didapatkan dari Tabel 4, dengan nilai SN Ratio tertinggi didapatkan pH pada nilai 6, nisbah volume (O/A) pada nilai 0,75 dan waktu pada 20 menit operasi. Pada kondisi optimum didapatkan ekstraksi Cobalt sebanyak 19,0517 ppm.

KESIMPULAN

Pengaruh metode *Solvent Extraction* pada proses pemisahan kobalt dari *slag* NPI skala laboratorium. Parameter pH larutan, waktu operasi dan nisbah volume yang diteliti memiliki pengaruh yang signifikan terhadap persentase ekstraksi kobalt. Kondisi terbaik untuk proses *solvent extraction* diperoleh pada pH 6, nisbah volume (O/A) 0,75 dan waktu operasi 20 menit dengan menggunakan analisis Taguchi.

Daftar Pustaka

- Amin, M. *et al.* (2019) 'Process of andesite stone as the material of cement substitution in making paving block', *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 478(1). DOI: 10.1088/1757-899X/478/1/012040.
- Astuti, W. *et al.* (2016) 'Comparison of the effectiveness of citric acid and other acids in leaching of low-grade Indonesian saprolitic ores', *Minerals Engineering*. Elsevier Ltd, 85(December), pp. 1–16. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.10.001.
- De-qing, Z. H. U. *et al.* (2012) 'Mineralogy and crystal chemistry of a low-grade nickel laterite ore', 22. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61264-8.
- Du Preez, A. C., and Preston, J. S. (2004) 'Separation of nickel and cobalt from calcium, magnesium, and manganese by solvent extraction with synergistic mixtures of carboxylic acids', *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 104(6), pp. 333–338.
- Nikam, G. H., and Mohite, B. S. (2012) 'Liquid-Liquid Extraction and Separation of Cobalt (II) from Sodium Acetate media using *Cyanex 272*', 2(1), pp. 75–82.
- Park, K. H., and Mohapatra, D. (2006) 'Process for cobalt separation and recovery in the presence of nickel from sulfate solutions by *Cyanex 272*', *Metals and Materials*

- International*, 12(5), pp. 441–446. DOI: 10.1007/BF03027712.
- Sole, K. C. (2008) 'Solvent extraction in the hydrometallurgical processing and purification of metals: Process design and selected applications', *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*, (January 2008), pp. 141–200. DOI: 10.1201/9781420014112.
- Sudibyo *et al.* (2020) 'Application of artificial neural network model to predict limiting current for cobalt magneto-electrodeposition', *Proceedings of The 3RD International Seminar on Metallurgy and Materials (ISMM2019): Exploring New Innovation in Metallurgy and Materials*, 2232(April), p. 020009. DOI: 10.1063/5.0001932.
- Sudibyo, S. *et al.* (2018) 'Solvent Extraction Process for the Recovery Cobalt and Nickel From Low-Grade Laterite Using Batch Recycle System', *Widyariset*, 4(2), p. 189. DOI: 10.14203/widyariset.4.2.2018.189-196.
- Treybal, R. E. (2013) *Scilab Textbook Companion for Mass - Transfer Operations Book Description*.