

## REAKSI KINETIS PEMECAHAN MINERAL ILMENIT PADA SINTESA $\text{TiO}_2$ DENGAN $\text{H}_2\text{SO}_4$

Zuhdi Ma'sum dan Taufik Iskandar

PS. Teknik Kimia, Fak. Teknik, Universitas Tribhuwana Tunggaladewi

### Abstract

Titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) is widely used in chemical industries, especially in ceramics industries. It could be produced by destructing of the ilmenite mineral with sulfuric acid. The design process of destruction needs mathematical modeling which is similar to heterogeneous system that involves both mass transfer and chemical reaction simultaneously. The reaction between the ilmenite mineral and sulfuric acid was conducted in a stirred-batch reactor. The ilmenite mineral and sulfuric acid were mixed in the reactor then it was closed. The reactor was heated and stirred at a certain stirring rate until desired temperature was reached. Samples were withdrawn every 10 minutes. The variables studied were the reaction temperature in the range of 383 K and 403 K and the rate of stirring in the range of 60 and 125 rpm. There were two proposed models. The first model was a shrinking-core mixed chemical-dynamic regime model. The second model was a shrinking-core chemical regime model. Based on the results, the first model was the suitable model of the two models proposed for describing the kinetics phenomena of the destruction of ilmenite mineral with sulfuric acid. From this model it was obtained that the value of reaction rate constant ( $k_r$ ) could be approached by the Arrhenius equation, as the following;  $k_r = 8,59.1019.e^{-44578/(RT)}$ , in which R is the gas constant and T is the absolute temperature. It was obtained that the value of mass transfer coefficient was not significantly influenced by the rate of stirring.

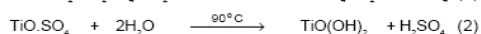
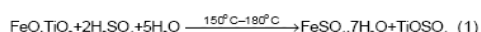
*Key words: destruction ilmenite, kinetics reaction, Shrinking Core Model*

### Pendahuluan

Penggunaan titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) sintesis baik dalam bentuk tetragonal rutile ataupun anatase sangat banyak dipakai dalam industri antara lain sebagai pigment pemutih, pigmen warna superior (warna putih), bahan utama keramik untuk elektronik ( $\text{BaTiO}_3$ ), bahan baku untuk pembuatan  $\text{TiO}_2$  *polimeric precursor* yang sangat penting untuk pembuatan bahan-bahan keramik maju, antara lain pelapisan optik (*film-optic*), bahan electro-optik dan bahan komposit polimer keramik (Ceramer). Bahan baku untuk membuat  $\text{TiO}_2$  sintesis banyak terdapat di alam, baik sebagai deposit utama /deposit batuan

keras ataupun sebagai *secondary/placer deposit* (yang pada umumnya dalam bentuk pasir pantai). Mineral-mineral yang ada dalam deposit tersebut ada yang berbentuk mineral ilmenite ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ), rutile (tetragonal  $\text{TiO}_2$ ), anatase (tetragonal  $\text{TiO}_2$ ), brookite (rhombic  $\text{TiO}_2$ ) dan perovskite ( $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ). Di Indonesia, mineral ilmenit banyak terdapat dalam hasil samping penambangan timah di Pulau Bangka dengan kandungan ilmenit hingga 90% dan juga dalam pasir besi di pantai selatan Pulau Jawa (Jawa Tengah) dengan kandungan hingga 6% (Hendratno, 2000; Sumardi, 2000).

Sampai saat ini bahan baku ilmenit tersebut belum dilakukan pengolahan/pemanfaatan yang memberikan nilai tambah yang besar, misalnya untuk membuat titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>). Padahal dengan bahan baku mineral ilmenit dan proses sulfat akan didapatkan TiO<sub>2</sub>. Reaksi yang terjadi sebagai berikut (Reed, 2003):



Titanium dioksida dapat juga diperoleh dengan mereaksikan titanium tetra khlorida (TiCl<sub>4</sub>) dengan oksigen di dalam reaktor aerosol (Kobata *et. al.*, 2001). Pada tulisan ini akan dilaporkan model kinetika reaksi yang sesuai untuk mendeskripsikan proses yang terjadi pada proses destruksi mineral ilmenit dengan asam sulfat terhadap pengaruh suhu dan proses pengadukan.

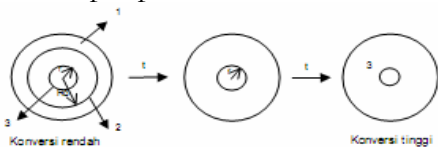
#### Pengaruh Suhu

Besar kecilnya suhu berpengaruh pada nilai konstanta kecepatan reaksi dan koefisien transfer massa yang mengikuti persamaan Arrhenius. Jika suhu dinaikkan, nilai konstanta kecepatan reaksi maupun koefisien transfer massa akan bertambah besar. Pada kondisi atmosferik, bila suhu dinaikkan sebesar 100°C mengakibatkan kenaikan harga konstanta kecepatan reaksi dua kali lipat atau lebih, maka umumnya reaksi mengontrol dan berlakuregim kimia. Jika lebih kecil dari 1,5 maka umumnya proses transfer massa mengontrol dan berlaku regim dinamik. Bilangan ini lazim dikenal dengan istilah koefisien 100°C (Johnstone dan Thring, 2007). Hubungan antara kr dengan suhu mengikuti persamaan Arhenius:  $kr = Ae^{-E/RT}$  (10)

#### Pengaruh Pengadukan

Pengaruh pengadukan disini erat sekali hubungannya dengan sistem pendispersian butir padatan ke dalam cairan. Pendispersian butir padatan ke dalam cairan dengan cara pengadukan dapat meningkatkan luas kontak dan memperbesar tumbukan antara molekul-molekul dalam cairan. Pengaruh kecepatan pengadukan (G), terhadap koefisien transfer massa (ks) menurut Johnstone dan Thring (2007), dapat dinyatakan dengan persamaan:  $ks = Gz^1$  (11) dengan adalah tetapan dan z1 adalah indeks Reynolds. Jika nilai indeks Reynolds kecil (mendekati nol) maka berlaku regim kimia dan bila indeks Reynolds antara 0,5-0,8 akan berlaku regim dinamik dengan *fixed interface* yaitu sistem padat-cair. Apabila harga koefisien 100 sebesar 1,5 (lebih kecil dari 2) dan indeks Reynolds sebesar 0,5 (lebih kecil dari 0,6), dijumpai keadaan dimana reaksi kimia dan transfer massa keduanya mempengaruhi reaksi dan berlaku regim campuran. Untuk mendeskripsikan kinetika reaksi yang terjadi pada destruksi mineral ilmenit dengan asam sulfat ini diajukan 2 model, yaitu 1) *Shrinking Core Model* dengan regim campuran mengontrol, model ini menganggap selama proses berlangsung butir mengalami penyusutan volum dengan bentuk tetap (bola) dan densitas butiran tetap. Mekanisme model ini dapat dilihat pada Gambar 1 (Levenspiel, 2005). Jika reaksi kimia dipermukaan butir padatan dan transfer massa TiOSO<sub>4</sub> (CE) sama-sama lambat, sehingga kedua langkah proses tersebut menentukan kecepatan proses keseluruhan. Dari sistem dapat dibuat neraca-neraca massa sebagai berikut. Dari neraca massa total Ilmenit (FeO.TiO<sub>2</sub>) dibutir padatan diperoleh =  $r \cdot kr \cdot \beta_1 n \cdot (\beta_0 - X)n$  (12) Dari neraca

massa TiOSO4 (E) didekat permukaan butir padatan dengan volume larutan total tetap diperoleh.



Gambar 1. Reaksi antara butir mineral ilmenit dengan asam sulfat menurut model Shrinking.

Jika reaksi kimia dipermukaan butir padatan dan transfer massa TiOSO4 (CE) sama-sama lambat, sehingga kedua langkah proses tersebut menentukan kecepatan proses keseluruhan. Dari sistem dapat dibuat neraca-neraca massa sebagai berikut. Dari neraca massa total Ilmenit (FeO.TiO2 ) di butir padatan. Diperoleh

$$\frac{dr}{dt} = \frac{BM_D}{3 \cdot \rho_D} \cdot r \cdot k_r \cdot \beta_1^n \cdot (\beta_0 - X)^n \quad (12)$$

Dari neraca massa TiOSO4 (E) didekat permukaan butir padatan dengan volume larutan total tetap diperoleh

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = \frac{4\pi r^3}{3V} = (-r_0) \cdot k_a (C_{ES} - C_E) \quad (13)$$

Dari neraca massa TiOSO4 (E) di dalam cairan dengan volume larutan total tetap diperoleh

$$\frac{dC_E}{dt} = k_a (C_{ES} - C_E) \quad (14)$$

Dari neraca massa FeO.TiO2 (B) total diperoleh

$$X = \beta_0 - \beta_0 \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (15)$$

Jika persamaan (15) disubstitusikan ke (12) akan Diperoleh

$$\frac{dr}{dt} = \frac{BM_D}{3 \cdot \rho_D} \cdot r \cdot k_r \cdot \beta_1^n \cdot \left[\beta_0 \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^3\right]^n \quad (16)$$

Jika persamaan (8), (15) disubstitusikan ke (12) akan Diperoleh

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot V} = k_r \cdot \beta_1^n \cdot \left[\beta_0 \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^3\right]^n - k_a (C_{ES} - C_E) \quad (17)$$

Model kedua yaitu Shrinking Core Model dengan regim kimia mengontrol. Pada model ini dianggap reaksi kimia berlangsung sangat lambat dibandingkan transfer massanya, maka konsentrasi TiOSO4 (CE) dipermukaan butir padatan dianggap sama dengan CES maka persamaan neraca massa E dicairan tidak perlu ditinjau. Karena CE = CES maka dengan penjabaran yang sama pada model 1 maka persamaan (17) menjadi:

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot V} \cdot k_r \cdot \beta_1^n \cdot \left[\beta_0 \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^3\right]^n \quad (18)$$

Persamaan (14), (16) dan (17) dapat diselesaikan serentak secara numerik dengan Metode Runge Kutta dengan kondisi batas t = 0, dan r = R0 maka CE = 0, CES = 0 untuk model 1 dan t = 0, dan r = R0 maka CE = 0 untuk model 2. Jika harga kr,ksas dan n ditentukan, maka dapat dihitung nilai CE dari simulasi yang dekat dengan nilai CE dari data percobaan. Nilai kr, ksas dan n yang dipilih adalah yang memberikan SSE minimal dimana

$$SSE = \sum [(C_E)_{simulasi} - (C_E)_{percobaan}]^2 \quad (19)$$

**Bahan dan Metode**

Ilmenit berasal dari bahan buangan Tambang Timah. Ilmenit berbentuk serbuk pasir dan berwarna kehitam-hitaman dengan ukuran -200+325 mesh. Hasil analisa dengan AAS: TiO2 = 42,57%, Fe2 O3= 30,99%, Na2O = 11,53%, MnO = 2,91%, SiO2 =1,48%, Al2O3 = 0,52%, MgO = 0,15%, CaO = 0,14%,K2O = 0,04%. Hasil analisa dengan XRD: FeO.TiO2=25,517%, TiO2 (amorphus) = 29, 14%. Asam sulfat, Kadar = 94%, Baume = 65,510, BJ = 1,83 gr/cc.

Proses dimulai dengan ilmenit dengan berat 200 g ke dalam autoklaf stainless steel kapasitas 2 l, kemudian secara perlahan-lahan dimasukkan asam sulfat dengan volume 1040 ml, lalu autoklaf ditutup rapat. Selanjutnya autoklaf dipanaskan dengan kawat pemanas listrik yang dililitkan pada sisi luar dinding autoklaf sampai temperatur tertentu. Setelah temperatur yang diinginkan tercapai, motor dihidupkan untuk memutar autoklaf tersebut. Kecepatan putaran dan temperatur autoklaf diatur dengan powerstat. Setelah waktu tertentu, proses dihentikan dan diambil sampel dari dalam reaktor menggunakan pipa pengambil sampel yang dilengkapi kran. Selanjutnya sampel yang diperoleh diencerkan dengan cara menambahkan aquadest dengan volume tertentu, kemudian diendapkan lalu disaring dengan kertas saring. Cairan yang diperoleh dianalisa kadar  $TiO_2$  nya dengan UV Spectrophotometer (Priyana, *et. al.*, 2005).

### Hasil dan Pembahasan

Langkah-langkah reaksi antara asam sulfat di cairan dengan ilmenit di butir padatan dengan reaksi seperti pada persamaan 1 dapat diuraikan menjadi 3 langkah:

1. Transfer massa asam sulfat dari cairan ke lapisan antara cairan dengan permukaan butir padatan yang dapat dinyatakan dengan persamaan  $-rC = k_{ss} \cdot (CC - CCS)$  (4)

Karena jumlah mol asam sulfat yang disediakan berlebihan dari kebutuhan mol asam sulfat secara stoikiometri (10 mol  $H_2SO_4$ /mol ilmenit) maka difusivitas ion sulfat yang menuju permukaan butiran dianggap besar sekali atau dengan kata lain tidak ada hambatan difusi pada transfer massa

asam sulfat dari cairan ke permukaan butir padatan sehingga tidak terjadi perbedaan konsentrasi asam sulfat di cairan dengan konsentrasi asam sulfat di permukaan butir padatan, artinya  $CC \leftrightarrow CCS$ .

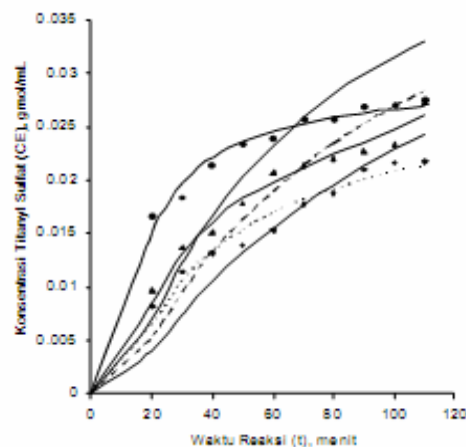
2. Reaksi antara asam sulfat dengan ilmenit pada permukaan butir padatan yang mengikuti persamaan  $-rD = k_r \cdot m \cdot n \cdot (1 - \theta \cdot X)$  (5) dengan  $m = m_0$ . (6)  $X$  adalah besarnya konversi  $Ti$  yang didefinisikan:

$$X = \frac{\text{Jumlah Ti dalam cairan}}{\text{Jumlah Ti dalam butir padatan mula-mula}}$$

Jika  $\beta_1 = m_0 \cdot \theta$  dan  $\beta_0 = 1/\theta$  maka persamaan (5) dapat juga ditulis sebagai  $-rD = k_r \cdot \beta_1 \cdot n \cdot (\beta_0 - X)^n$  (8)

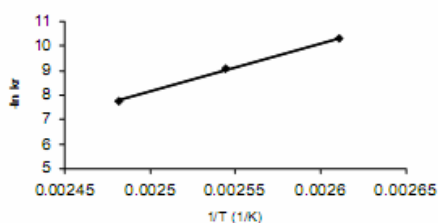
3. Langkah ini merupakan transfer massa hasil reaksi ( $TiOSO_4$ ) dari permukaan butir padatan melewati lapisan cair-padat menuju ke cairan yang dinyatakan dengan persamaan  $rE = k_{cs} \cdot (CES - CE)$  (9)

Pengaruh suhu. Pengaruh suhu reaksi yang dipelajari yaitu pada kisaran 383-403 K. Hasil pengukuran konsentrasi titanyl sulfat (CE) di cairan pada berbagai waktu dan suhu dengan hasil simulasi untuk kedua model dapat dilihat pada Gambar 2.



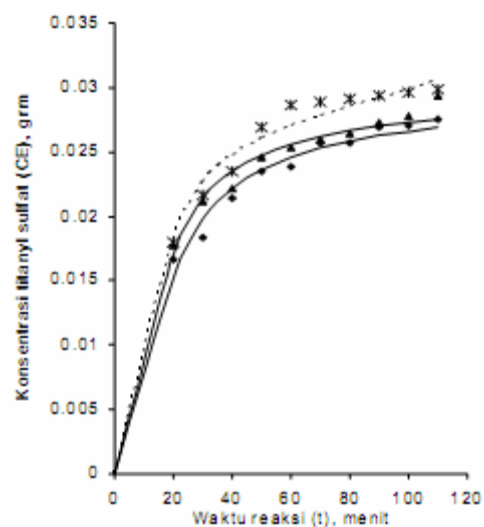
Gambar 2. Hubungan waktu reaksi(t) dengan konsentrasi Titanylsulfat ( $C_p$ ) pada berbagai suhu.

Semakin lama waktu reaksi maka konsentrasi titanyl sulfat akan semakin tinggi. Hal tersebut disebabkan karena semakin lama waktu reaksi maka akan semakin banyak butir ilmenit bereaksi dengan asam sulfat. Selain itu semakin tinggi suhu reaksi disebabkan karena semakin lama waktu reaksi maka akan semakin banyak butir ilmenit bereaksi dengan asam sulfat. Selain itu semakin tinggi suhu reaksi maka konsentrasi titanyl sulfat juga akan semakin tinggi. masih banyak molekul ilmenit yang bereaksi dengan asam sulfat. Namun ketika waktu reaksi kira-kira 100 menit maka perbedaan kenaikan konsentrasi titanyl sulfat tidak signifikan. Hal ini disebabkan karena molekul ilmenit yang bereaksi dengan asam sulfat mulai berkurang sehingga reaksi sudah mulai setimbang. Pemilihan Model. Dari perhitungan dengan memakai kedua model yang diajukan ternyata model 1 memberikan nilai SSE dan ralat rerata 1% yang paling minimum dengan  $n = 1.2$ . Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa model 1 lebih sesuai untuk mendeskripsikan proses yang terjadi. Pengaruh suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi ( $k_r$ ). Hubungan konstanta kecepatan reaksi dengan suhu jika dinyatakan dengan persamaan Arrhenius  $k_r = 8,59.1019 .e^{-44578/(RT)}$  (20) dengan ralat rerata 5%. Jika persamaan (20) dibuat grafik hubungan ( $1/T$ ) dengan  $-\ln k_r$ , maka diperoleh grafik seperti pada Gambar 3.



Gambar 3 .Hubungan  $\ln k_r$  dengan  $1/T(1/K)$ .

Pada perhitungan konstanta kecepatan reaksi ( $k_r$ ), ternyata semakin tinggi suhu akan semakin besar pula nilai  $k_r$ . Ini sesuai dengan persamaan Arrhenius. Kenaikan nilai  $k_r$  dari suhu 383 K sebesar 3,4 kali, sedangkan kenaikan  $k_r$  dari suhu 393 K ke 403 K adalah sebesar 3,6 kali sehingga kenaikan rata-rata nilai  $k_r$  terhadap kenaikan suhu 100 adalah 3,5 kali. Jika kenaikan  $k_r$  terhadap kenaikan 100 suhu reaksi lebih besar dari 2 maka regim yang berpengaruh pada sistem tersebut adalah regim kimia (Johnstone dan Thring, 2007). Pengaruh pengadukan yang dipelajari yaitu pada kisaran 60 rpm-96 rpm. Hasil pengukuran konsentrasi titanyl sulfat ( $C_E$ ) di cairan pada berbagai waktu dan kecepatan pengadukan dengan hasil simulasi untuk model 1 dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Hubungan waktu reaksi ( $t$ ) dengan konsentrasi titanyl sulfat ( $C_E$ ) pada berbagai kecepatan pengadukan ( $G$ ). Simbol \* menunjukkan hasil percobaan, garis menunjukkan hasil simulasi.

Pengaruh pengadukan terhadap koefisien perpindahan massa ( $k_s$  as). Nilai  $k_s$  as yang diperoleh dari

perhitungan antara CE percobaan dengan CE simulasi pada model 1 dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Optimasi  $k_s a_s$  pada Berbagai Kecepatan Pengadukan ( $T = 383 \text{ K}$ )

Kecepatan Pengadukan (rpm)	Koefisien Transfer Massa $k_s a_s$ 1/menit
60	19,92689
77	19,92523
96	20,01640

Terlihat bahwa kecepatan pengadukan hampir tidak mempengaruhi nilai  $k_s a_s$ . Nilai  $k_s a_s$  rata-rata adalah 19,9562 menit<sup>-1</sup> atau dengan kata lain pada pengadukan 60,77 dan 96 rpm maka kecepatan transfer massa rata-rata titanium sulfat dari permukaan ke cairan dinyatakan bahwa walaupun model yang sesuai pada proses ini adalah model 1 tetapi langkah yang menentukan proses adalah reaksi kimia di permukaan butir. Hal ini disebabkan dengan lebih kecilnya nilai  $k_s a_s$  dibandingkan dengan  $k_r$  maka kecepatan reaksi pada permukaan sangat lambat dibandingkan dengan kecepatan perpindahan massa titanium sulfat dari butir padatan ke cairan.

### Kesimpulan

Untuk kecepatan pengadukan 60 rpm, model yang lebih sesuai untuk meninjau kinetika reaksi destruksi mineral ilmenit dengan asam sulfat adalah Shrinking Core Model dan regim yang mempengaruhi adalah regim campuran dan reaksi yang terjadi di permukaan butir padatan ilmenit. Untuk kecepatan pengadukan pada kisaran 60-96 rpm, ternyata kecepatan pengadukan tidak mempengaruhi nilai koefisien transfer massa ( $k_s a_s$ ). Hubungan antara konstanta kecepatan reaksi ( $k_r$ ) terhadap

suhu ( $T$ ) pada kisaran 383-403 K mengikuti dengan persamaan Arrhenius,  $k_r = 8,59.10^{19}.e^{-44578/(RT)}$  dengan ralat rerata 5%.

### Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Dekan Fakultas Teknik, KPS Teknik Kimia dan segenap petugas Laboratorium Teknik Kimia, Universitas Tribhuwana Tunggaladewi Malang yang telah memberi bantuan dengan sungguh-sungguh sehingga penelitian dapat berjalan semestinya..

### Daftar Pustaka

- Hendratno, A. 2000. Pengembangan Industri Pertambangan di Wilayah DIY Bagian Selatan. Prosiding Lokakarya Eksploitasi, Eksplorasi dan Pengolahan Sumberdaya Mineral. Fakultas Teknik. Jurusan Teknik Geologi. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.
- Johnstone, R. E. and Thring, M. W. 2007. Pilot Plants, Models and Scale-up Method in Chemical Engineering. New York: McGrawHill.
- Kobata, A., Kusakabe, K. and Morooka, S. 2001. Growth and Transformations of TiO<sub>2</sub> Crystallites in Aerosol Reactor. AICHE Journal 3: 347-359.
- Levenspiel, O. 2005. Chemical Reaction Engineering. New York: John-Wiley & Sons.
- Priyana, Mudjiran, Narsito dan Akhmad, S. 2005. Analisa Kimia Unsur-Unsur Utama dalam Bahan-Bahan Bumi. Laporan Penelitian. Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada.
- Reed, J. S. 2003. Introduction to the Principles of Ceramic Processing. New York: John Wiley & Sons.
- Sumardi, P. C. 2000. Pembuatan Rutil (TiO<sub>2</sub>) Sintetis dari Ilmenit Hasil Samping Penambangan Timah Bangka. Prosiding.