**PROSES *ACID WASH* PADA CAKE HASIL PROSES *MERRYL CROWE* UNTUK MENGHILANGKAN KANDUNGAN TEMBAGA (CU)**

Frideni Yushandiana P.G.F, Muhammad Fauzi Rizalsyah

Jurusan Teknik Pertambangan – Fakultas Teknologi Mineral

UPN “Veteran” Yogyakarta

Jl. Padjadjaran, Condongcatur, Yogyakarta 55283

**Intisari**

 Indonesia merupakan salah satu negara tambang emas terbesar didunia, yang saat ini sedang mengembangkan industri pengolahan sampai pemurnian pada bijih tambang tersebut. Hidrometalurgi adalah salah satu metoda yang paling sering digunakan pada pemurnian emas, salah satu metode recoveri emas pada proses hidrometalurgi adalah metode *merril crowe* atau yang sering disebut *Zn presipitation*. Pada metode *merril crowe* terdapat kekurangan yaitu kadar emas yang dihasilkan proses ini cenderung rendah, hal ini disebabkan oleh kandungan tembaga yang tinggi. Proses *acid wash* adalah proses pencucian dengan asam untuk menghilangkan kadar tembaga, hal ini menjadi jawaban untuk menyelesaikan masalah pada metode *merril crowe*. Asam yang digunakan pada proses *acid wash* untuk produk *merril crowe* adalah asam sulfat (H2SO4).

**Kata Kunci : *Merril crowe*, *Acid wash*, emas, tembaga**

**1. PENDAHULUAN**

 Saat ini, Indonesia memproduksi sekitar 4% dari produksi emas global, setengahnya berasal dari pertambangan raksasa Grasberg, tambang emas terbesar di dunia, di wilayah barat Pulau Papua. Tambang ini, yang diyakini memiliki cadangan emas terbesar di dunia (67,4 juta ons), dimiliki secara mayoritas oleh perusahaan Freeport-McMoRan Copper & Gold Inc yang bermarkas di Amerika Serikat (AS) dan menjadikan perusahaan ini pembayar pajak terbesar kepada Pemerintahan Indonesia. [2]

 Produksi emas Indonesia telah menjadi agak tidak stabil selama satu dekade yang lalu:

 Saat ini banyak perusahaan yang sudah mulai mengekstraksi sendiri bijih emas didalam negeri, atas dasar Undang-undang No. 4 Tahun 2009 yang mengharuskan pihak penambang bijih logam untuk memurni kan logam didalam negeri, maka sejak beberapa tahun terakhir banyak perusahaan tambang membangun pabrik pemurnian emas sendiri.

 Metode pemurnian emas yang paling banyak digunakan saan ini adalah metode Hydrometalurgi dengan penggunakan larutan asam sianida. Proses ini biasa disebut denga sianidasi, Sianidasi Emas adalah teknik mengekstraksi emas dari bijih kadar rendah dengan mengubah emas ke kompleks koordinasi yang larut dalam air. Ini adalah proses yang paling umum digunakan untuk ekstraksi emas. Produksi reagen untuk pengolahan mineral untuk memulihkan emas, tembaga, seng dan perak mewakili sekitar 13% dari konsumsi sianida secara global, dengan 87% sisa sianida yang digunakan dalam proses industri lainnya seperti plastik, perekat, dan pestisida. Sianidasi yang dimaksud adalah merupakan proses pemisahan antara biji emas dengan partikel batu – batuan atau lumpur atau tanah sehingga kita memperoleh emas seutuhnya [3]. Proses sianidasi mengasilkan emas dalam bentuk cairan, yang kemudian harus diendapkan kembali (*recovery*).

 Proses *merril crowe* adalah proses recoveri logam berharga dari dari larutan hasil pelindian dengan metode presipitasi dengan bantuan serbuk Zn. Recoveri logam berharga dari larutan dengan pengendapan serbuk Zn sudah digunakan sejak tahun 1800an [1]. Teknologi ini diptenkan oleh Salman dan Pichard, yang diterima pada 1897 dan digunakan di *Homestake operation* di *Lead, South Dakota* oleh C.W Merril pada 1916, prosesnya dilengkapi dengan diperkenalkannya *T.B. Crowe’s Vacum* *deaerator* yang menghasilkan peningkatan efisiensi yang cukup besar [1]. Setelah itu proses ini dikenal dengan sebutan *Merril-Crowe* dan banyak digunakan untuk proses recoveri logam berharga dilarutan. Akan tetapi dalam prosesnya metode ini memiliki kekurangan dimana kandungan emas yang diekstraksi dari metode ini berkadar rendah, oleh karena itu dibutuhkan *treatment* lain setelah proses ini, *Acid Wash* adalah salah satu metode pilihan untuk meningkatkan kadar emas pada hasil *merril crowe*.

**2. MERRIL CROWE**

Merril crowe adalah salah satu metode recoveri emas dari larutan kaya hasil sianidasi menggunakan bantuan serbuk Zn. Proses Merrill-Crowe adalah proses sementasi yang melibatkan reaksi redoks klasik. Biasanya ini juga diterapkan pada solusi yang dihasilkan dari langkah pemisahan padat-cair pada pelindian dan operasi *whashing*, atau dari larutan yang berasal dari pelindian sianidasi.

 Keuntungan dari proses sementasi meliputi kesederhanaan relatif, kemudahan kontrol dan kemampuannya untuk menrecoveri logam berharga . Namun, kekurangan dari proses tersebut adalah persyaratan untuk tahap pemisahan sebelum sementasi. Larutannya harus dibersihkan dan dimasukan dalam proses deaerator untuk menghilangkan sisa padatan dan oksigen. Larutannya harus diklarifikasi menjadi sekitar 1 ppm padatan tersuspensi agar sementasi efektif terjadi. Berdasarkan Marsden larutan harus diangin-anginkan terlebih dahulu sebelum sementasi untuk mengurangi oksigen terlarut menjadi <1 ppm, dan lebih disukai <0.5 ppm [4].

**2.1 *Clarifying***

Adanya bahan partikel halus yang tersuspensi dalam larutan, terutama lempung dan silikat koloid, dapat mengurangi efisiensi pengendapan. Kemungkinan yang terjadi permukaan seng terlapisi oleh partikel-partikel halus yang ada pada larutan kaya atau dengan mengganggu penghilangan oksigen,

Sementasi dari larutan kaya emas encer hanya dapat dicapai secara efektif dari larutan umpan klarifikasi yang mengandung <10 mg / L padatan tersuspensi, dan lebih optimal <5 mg / L.

Skema representasi dari perpindahan ion saat reaksi presipitasi terjadi

Pada proses klarifikasi dimana larutan kaya di filter untuk memisahkan anatara larutan dengan padatan tersuspensi.

 Untuk menghilangkan partikel yang tidak diinginkan larutan unclarified disaring dengan press filter. Partikel akan menempel dan menggumpal pada disc filter yang terdapat DE. Kegunaan DE ini untuk menangkap partikel padat dan nantinya larutan kaya akan menjadi semakin jernih.

**2.2 Deaerator**

 Larutan juga harus diubah menjadi konsentrasi oksigen terlarut <1,0 mg / L, dan sebaiknya <0,5 mg / L, untuk menghindari reaksi samping yang tidak diinginkan yang mengurangi efisiensi pengendapan dan mengkonsumsi seng berlebih.

 Proses deaerasi dilakukan dalam vacuum deaerator untuk menghilangkan oksigen dari larutan. Proses ini bertujuan untuk mencegah pelarutan kembali presipitat Au dan Ag serta pelarutan serbuk seng oleh oksigen yang dapat meningkatkan konsumsi seng.

**2.3 Zn Presipitation**

Proses sementasi menggunakan serbuk seng dan dilakukan dalam larutan kaya. Seng ditambahkan antara 5 hingga 30 kali persyaratan stoikiometri logam mulia (Au Ag), tergantung pada komposisi larutan dan efisiensi operasi proses.

 Sementasi emas dan perak oleh serbuk seng merupakan proses elektrokimia, dilanjutkan dengan reaksi anodik dan katodik lokal. Metode ini memanfaatkan sifat keelektronegatifan unsur dalam larutan cyanide atau yang dikenal sebagai deret clennel. Pada tahap ini terjadi beberapa reaksi presipitasi/sementasi, berikut reaksinya :

2 Zn + 2 NaAu(CN)2 + 4 NaCN + 2 H2O 🡪 2 Au + 2 NaOH + 2Na2Zn(CN)4 + H2

2 Zn + 2 NaAg(CN)2 + 4 NaCN + 2 H2O 🡪 2 Ag + 2 NaOH + 2Na2Zn(CN)4 + H2



 Parameter penting yang harus diperhatikan pada proses ini antara lai :

1. Padatan yang tertahan, berbentuk seperti lender dan merupakan endapan kalsium karbonat dengan hidrat aluminium, magnesium, dan besi. Hal ini biasanya ada pada larutan kaya hal ini harus dipastikan hilang saat proses clarifying, padatan ini juga biasa disebut padatan tersuspensi.
2. Presipitat yang tertahan, benda ini merupakan padatan yang mungkin terbenntuk dalam larutan setelah proses. Presipitat ini terbentuk secara perlahan dan endapan ini juga harus dipastikan hilang pada proses clarifying.

Material Input dan Output Proses Acid Wash

1. Karbonat dan kapur sulfat yang terkandung juga harus diperhatikan
2. DO dan DCO2 pada larutan.
3. Kekuatan sianida
4. Alkalinitas [5]

 **Deret Clennel**

Proses Zn *Presipitation* dilakukan berdasarkan deret Clenel. Deret ini dituliskan sebagai berikut :

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Deret ini dibuat berdasarkan urutan aktivitas elektron logam dalam larutan sianida (cyanide), dengan urutan semakin kekiri letak logam pada deret clenel maka akan semakin mudah berikatan dengan larutan sianida.

Konsep diatas dipakai untuk melakukan proses Merryl Crowe yang menggunakan serbuk zinc(Zn) untuk menggantikan posisi emas(Au) dan perak(Ag) yang terlarut dalam larutan sianida pada proses leaching.

**2.4 *Filter Press***

Setelah dilakukan sementasi dengan bantuan serbuk Zn, menghasilkan larutan dan endapan yang kemudian dipisahkan didalam *filter press*. Dalam operasi ini, proses akan memiliki beberapa filter yang ditekan secara paralel sehingga satu filter dapat dibersihkan sementara yang lain tetap beroperasi, biasanya pada lima hingga siklus tujuh hari. Saat satu siklus selesai, cake yang merupakan produk utama dari rangkaian proses Merril crowe dipanen dan dikalsinasi untuk menghilangkan kadar airnya. Sedangkan larutan yang sudah dipisahkan dikembalikan ke proses *leaching*/ pelindian, larutan ini biasa disebut dengan *barren solution*.

**3. *ACID WASH***

Pada cake produk proses merril crowe banyak mengandung tembaga sehingga mengurangi kadar emas pada dore bullion yang dihasilkan, hal ini terjadi karena pada deret Clenel terdapat 2 logam yang dalam larutan kaya memilki kandungan cukup banyak selain emas(Au) dan perak(Ag) yang berada pada sebelah kanan unsur zinc(Zn) yang tentunya akan ikut terendapkan dalam proses Merril Crowe yang nantinya akan mengganggu kemurnian dari Bullion sebagai produk akhir proses. Logam yang disebutkan diatas adalah Tembaga(Cu) dan Besi(Fe). Treatment yang dilakukan untuk dua unsur ini sebagai berikut :

* Besi(Fe) dihilangkan dengan pengoptimalan jumlah serbuk` zinc pada proses. Terlihat pada deret clenel posisi Fe tidak jauh dari Zn berbeda dengan Au, Ag, dan Cu yang berada jauh dikanan. Hal ini menunjukan bahwa aktivitas elektron dari Fe dalam sianida tidak jauh berbeda dengan Zn oleh karena itu Fe dapat diminimalisir keberadaannya dalam cake dengan mengoptimalkan jumlah serbuk zinc pada proses Merril Crowe.
* Temaga(Cu) tidak bisa dihilangkan dengan treatment khusus pada proses Merryl Crowe, oleh karena itu harus dilakukan proses lanjutan untuk meminimalisir unsur Cu pada cake. Proses ini dinamakan Acid Wash

Proses *Acid Wash* dimaksudakan untuk menghilangkan unsur yang tidak diinginkan ada dalam cake. Dalam kasus ini unsur yang tidak diinginkan adalah tembaga(Cu).

**3.1 Pencucian Dengan asam**

Cake dari proses Merryl Crowe yang masih banyak mengandung tembaga sebelum dilakukan proses peleburan terlebih dahulu diproses dalam tangki Acid Wash. Dalam tangki ini cake akan direndam dalam larutan asam yang akan melarutkan tembaga.

 Kemudian larutan tembaga dipisahkan dengan Cu less cake yang kemudian di lebur untuk menjadi bullion.

Pemilihan asam pada proses ini didasarkan pada asam yang bisa melarutkan logam tembaga(Cu), berdasarkan hal diatas ada bebrapa pilihan asam yang bisa dipakai yaitu :

1. Asam nitrat yang sedang pekatnya (8M) dengan mudah melarutkan tembaga :

3Cu (s) + 8HNO3 (aq) → 3Cu2+ (aq) + 6NO3 - (aq) + 2NO (g) + 4H2O (aq) [6]

1. Asam sulfat pekat panas juga melarutkan tembaga :

Cu (s) + 2H2SO4 (aq) → Cu2+ (aq) + SO4 2- (aq) + SO2 (g) + 2H2O (aq) [6]

1. Tembaga mudah pula larut dalam air raja :

3Cu (s) + 6HCl (aq) + 2HNO3 (aq) → 3Cu2+ (aq) + 6Cl- (aq) + 2NO (g) + 4H2O (aq) [6]

Berdasarkan beberapa pilihan-pilihan diatas dipertimbangkan hal lain untuk proses Acid Wash dibawah ini :

1. Untuk Air Raja (6HCl + 2HNO3) tidak bisa digunakan karena tidak selektif terhadap tembaga karena juga dapat melarutkan emas dan perak, oleh karena itu pada produk hasil Merryl Crowe yang kaya terhadap emas dan perak tidak bisa digunakan asam ini.
2. Untuk asam nitrat (HNO3) juga kurang selektif terhadap tembaga.
3. Asam sulfat (H2SO4) cukup selektif terhadap tembaga dan mempunyai kelebihan bisa didaur ulang darigasnya.

Berdasarkan pertimbangan diatas dapat disimpulkan bahwa yang paling optimal dari ketiga pilihan tersebut adalah **Asam sulfat**.

 Proses ini menghasilkan Cake (Cu less) yang menjadi produk utama dari proses ini yang kemudian akan dilebur untuk menjadi bullion. Selain menghasilkan produk utama proses ini juga menghasilkan Gas CO2 dan larutan kaya tembaga yang mengandung Cu2+, SO42-,dan H2O sebagai produk samping.

**3.2 Pengolahan Gas SO2**

Gas hasil dari proses acid wash adalah gas berbahaya bila dilepaskan keudara akan tetapi dapat digunakan kembali apabila diolah dengan benar, pengolahannya dilakukan sebagai berikut :

**Step 1 : Oksidasi Katalitik SO2 Menjadi SO3 dengan Bantuan Katalis**

Gas dari ruang acid wash dialirkan kedalam Conventer. Converter ini terdiri dari

empat bed katalis V2O5. Aliran gas masuk ke setiap bed diatur pada temperature 425-440oC. Dengan bantuan katalis ini aliran gas tersebut (SO2) diubah menjadi gas SO3. Reaksi ini merupakan reaksi eksoterm sehingga gas tersebut harus didinginkan pada tahap-tahap katalis. Aliran gas keluar bed I dan bed II didinginkan dalam 1st and 2nd Heat Exchanger.Sedangkan aliran gas dari bed III langsung masuk ke bed IV karena perbedaan temperature gas keluar dan bed III dan bed IV sudah kecil [7].

SO2(g) + 1/2O2(g) → SO3(g)

Reaksi :

Dari converter aliran gas SO3 masuk ke dalam SO3 Cooler A untuk didinginkan. Kemudian didinginkan lebih lanjut ke SO3 Cooler B setelah itu aliran gas tersebut masuk ke Absorbing Tower [7].

**Step 2 : Absorbsi Gas SO3**

Di Absorbing Tower terjadi proses penyerapan gas SO3 dengan menggunakan sirkulasi asam sulfat dengan konsentrasi 98-99% yang diatur di AT Pump Tank. Asam resirkulasi tersebut kemudian diencerkan dengan menambahkan air dan setelah itu baru dialirkan kembali ke dalam AT Pump Tank. Asam sulfat yang dihasilkan pada AT Pump Tank setelah mencapai level maksimum yang ditentukan, kemudian ditransfer dan ditampung di Sulphuric Acid Storage Tank [7].

Reaksi yang terjadi di absorbing tower yaitu:

SO3(g) + H2SO4(l) → H2SO4.SO3(aq) H2SO4.SO3(aq) + H2O(l)→ 2 H2SO4(aq)

Setelah terbentuk Asam sulfat(H2SO4) maka bisa digunakan kembali untuk proses Acid Wash selanjutnya ataupun bisa menjadi produk samping dari proses ini

**4. KESIMPULAN**

 Proses *merril crowe* adalah salah satu metode recovery emas yang paling banyak digunakan saat ini, metode ini memiliki kekurangan dalam hal kadar emas yang rendah dikarenakan kandungan tembaga yang tinggi setelah proses. Kekurangan dari proses *merril crowe* ini dapat diminimalisir dengan menggunakan metode *acid wash* yang diterapkan pada *cake* hasil dari proses *merril crowe*, proses ini cukup efektif karena dapat melarutkan tembaga pada *cake*. Asam yang digunakan pada proses acid wash adalah asam sulfat (H2SO4).

**DAFTAR PUSTAKA**

[1] Chi, G., Fuerstenau, M. C., & Marsden, J. O. (1997). Study of Merrill-Crowe processing. Part I: Solubility of zinc in alkaline cyanide solution. International Journal of Mineral Processing, 49(3-4), 171–183. doi:10.1016/s0301-7516(96)00043-9

[2] https://www.indonesia-investments.com/id/bisnis/komoditas/emas/item167 diakses tanggal 10 Februari 2021

[3] http://anekatambangemas.com/product/sodium-sianida/ diakses tanggal 10 Februari 2021

[4] Mpinga, C. N., Bradshaw, S. M., Akdogan, G., Snyders, C. A., & Eksteen, J. J. (2014). Evaluation of the Merrill–Crowe process for the simultaneous removal of platinum, palladium and gold from cyanide leach solutions. Hydrometallurgy, 142, 36–46. doi:10.1016/j.hydromet.2013.11.004

[5] https://www.911metallurgist.com/blog/operate-a-merrill-crowe-precipitation-process diakses pada tanggal 03 Februari 2021

[6] https://eprints.uny.ac.id/9220/4/bab%202%20-%2007307144012.pdf diakses pada 03 Februari 2021

[7] Putri, Anisa Helmilia,dkk.2018. Preparasi Asam Sulfat Skala Industri di Indonesia. FMIPA, Universitas Negeri Padang