Pengaruh Penambahan H_2O_2 dan $Na_2S_2O_5$ pada Proses Detoksifikasi Tailing Hasil Pelindian Emas

Tiara Triana *, Mhd. Yasin Siregar

Program Studi Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Jl. Jendral Soedirman KM.3 Cilegon 42435

*e-mail: tiara_triana@untirta.ac.id

Abstrak. Proses ekstraksi emas dan perak melalui metode pelarutan selektif menggunakan reagen sianida merupakan proses pengolahan yang umum digunakan saat ini. Salah satu tantangan yang hadir dengan pemanfaatan proses pelindian adalah kontrol kandungan weak acid dissociable cyanide (WAD CN) pada tailing hasil proses pelindian guna menghindari terjadinya pencemaran lingkungan. Berdasarkan standar yang ditetapkan oleh International Cyanide Management Institute (ICMI), kandungan sianida yang diperbolehkan untuk dibuang bersama tailing ke lingkungan sebesar <50 ppm. Rangkaian proses yang harus dilakukan untuk menekan kandungan WAD CN pada tailing adalah melalui proses cyanide detoxification. Proses detoksifikasi yang dilakukan adalah dengan menambahkan oksidator berupa H_2O_2 dan kombinasi dengan $Na_2S_2O_5$ (sodium metabisulphide/SMBS) dengan rasio H_2O_2 :CN sebesar 2:1, 5:1, 10:1, dan 20:1, serta penambahan SMBS dengan rasio antara SO_2 :CN sebesar 4:1 dalam sebuah bottle roll. Penambahan SMBS bertujuan untuk menurunkan jumlah penggunaan oksidator H_2O_2 yang digunakan. Berdasarkan analisis yang dilakukan diketahui bahwa semakin besar perbandingan antara H_2O_2 :CN maka semakin rendah WAD CN yang dihasilkan, dari 84 ppm sebelum adanya penambahan oksidator menjadi 0,18 ppm pada rasio penambahan 20:1. Selain itu penambahan $Na_2S_2O_5$ juga menyebabkan penurunan kandungan WAD CN yang lebih signifikan menjadi 0,31 ppm pada rasio H_2O_2 :CN sebesar 5:1. Adapun variasi pH tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap kadar WAD CN pada saat proses detoksifikasi.

Kata kunci: sianidasi, detoksifikasi sianida, pelindian emas, pengolahan air limbah.

Abstract. The Effect of H_2O_2 and $Na_2S_2O_5$ Addition in Cyanide Detoxification from Leached-Gold Tailing. Cyanide leaching is the predominant process of gold and silver extraction in large scale mining. The most challenging part related to leaching process of cyanide is controlling the content of weak acid dissociable cyanide (WAD CN) in tailing to prevent environmental pollution. The International Cyanide Management Institute (ICMI) has determined the cyanide content allowed to be disposed of with tailings into the environment should not more than 50 ppm. Content of WAD CN in tailing can be suppressed by cyanide detoxification process. Detoxification process was conducted by adding H_2O_2 as an oxidizing agent into the tailings with varying H_2O_2 :CN ratio (2:1, 5:1, 10:1, and 20:1) and combining with the addition of $Na_2S_2O_5$ (sodium metabisulphide/SMBS) with SO_2 :CN ratio of 4:1 in a bottle roll. The study showed that the greater the ratio of H_2O_2 :CN, the lower the WAD CN remained in tailing, from 84 ppm before any addition of oxidizing agent to 0.18 ppm at ratio of 20:1. Moreover, $Na_2S_2O_5$ addition was also significantly reduced WAD CN content down to 0.31 ppm at H_2O_2 :CN ratio of 5:1. It also has been identified that pH variation has no significant impact to WAD CN content during detoxification process.

Keywords: cyanidation, cyanide detoxification, wastewater treatment, gold leaching.

Graphical Abstract

1. Pendahuluan

Sianida saat ini telah digunakan secara luas sebagai reagen untuk proses pengolahan bijih emas dan perak karena memiliki afinitas yang tinggi terhadap kedua jenis logam tersebut (Bruger dkk., 2018). Teknologi pelindian

menggunakan proses sianida telah menggantikan proses amalgamasi menggunakan merkuri selama beberapa dekade ini karena sifat merkuri yang sangat beracun dan membahayakan lingkungan hidup. Akan tetapi, proses pengolahan emas dengan sianida pun tidak dapat luput

dari masalah lingkungan hidup. Diperkirakan sejumlah 20.000 ton HCN di seluruh dunia dibuang ke atmosfer dikarenakan aktivitas pertambangan dan pengolahan emas kadar rendah (Korte dan Coulston, 1998). Sianida merupakan senyawa yang beracun karena dapat menimbulkan berbagai masalah kesehatan pada makhluk hidup, sehingga senyawa ini harus dihancurkan atau dihilangkan dalam air limbah sebelum dibuang ke lingkungan sesuai standar yang telah ditetapkan oleh *International Cyanide Management Institute* (ICMI) (Breuer dkk., 2010). ICMI telah menetapkan bahwa standar kandungan sianida yang diperbolehkan untuk dibuang bersama *tailing* ke lingkungan atau sungai adalah sebesar <50 ppm. Proses penurunan kandungan sianida pada *tailing* di industri tambang emas dikenal sebagai proses detoksifikasi. Proses detoksifikasi dengan oksidasi dapat dilakukan dengan mengubah bentuk sianida dalam larutan menjadi padatan yang stabil atau menjadi sianat (CNO^-) (Khodadadi dkk., 2008). Sianat akan terdegradasi menjadi ammonium (NH_4^+) dan CO_3^{2-} (karbonat) yang banyak dijumpai di lingkungan (Mudder dkk., 2001).

Kandungan sianida dalam *tailing* pelindian dibagi menjadi dua yaitu ion sianida bebas (*free CN⁻*) dan *weak acid dissociable cyanide* (WAD CN). *Free CN⁻* merupakan bentuk molekul (HCN) dan ion (CN^-) dari sianida yang dibebaskan melalui proses pelarutan dan disosiasi senyawa sianida (Logsdon dkk. 1999). WAD CN merupakan *weak-acid dissociable cyanide*, yaitu sianida yang belum berikatan dengan apapun (CN^-) dan sianida berikatan lemah terhadap tembaga (Cu), cadmium (Cd), nikel (Ni), seng (Zn), perak (Ag) dan logam-logam lain yang mudah terurai menjadi *free CN⁻* dengan penambahan asam. Jenis sianida inilah yang menjadi perhatian utama pada proses pengolahan *tailing* karena sifatnya yang mudah terurai dan mencemari lingkungan. Metode yang umum digunakan untuk proses detoksifikasi senyawa sianida pada *tailing* di industri adalah *INCO process*, yaitu menggunakan gas O_2 , *lime*, dan sodium meta-bisulphide (SMBS) sebagai sumber SO_2 . Akan tetapi, karena adanya kebutuhan gas O_2 sebagai oksidator dalam proses detoksifikasi yang cukup besar, menyebabkan pabrik oksigen tidak mampu menyuplai oksigen untuk proses detoksifikasi agar dapat menghasilkan *tailing* dengan kadar WAD CN yang rendah. Sehingga pada penelitian ini akan dilihat pengaruh penggunaan jenis oksidator lain sebagai reagen detoksifikasi untuk menggantikan kebutuhan gas O_2 . Penelitian ini bertujuan untuk meninjau pengaruh penambahan oksidator hidrogen peroksida (H_2O_2) dan SMBS terhadap kandungan WAD CN pada proses *wastewater treatment tailing* hasil proses pelindian emas.

Gambar 1. Skematis percobaan

2. Metodologi

Penelitian ini menggunakan sampel yang berasal dari *tailing* hasil proses *carbon in leach* (CIL) dengan kandungan awal WAD CN rata-rata sebesar 84 ppm dengan %-solid slurry sebesar 50%. Proses detoksifikasi WAD CN dilakukan menggunakan oksidator berupa larutan H_2O_2 dengan konsentrasi massa 30% dan larutan SMBS. Proses detoksifikasi dilakukan di dalam *bottle roll* selama 2 jam. Setelah proses detoksifikasi selesai dilakukan, kandungan WAD CN pada masing-masing *slurry* dicek menggunakan *cyanoprobe*. Proses percobaan yang dilakukan pada penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 1. Adapun perlakuan pada masing-masing sampel terlihat pada Tabel 1 di bawah.

3. Hasil dan Pembahasan

Oksidasi adalah salah satu cara yang dapat digunakan pada proses detoksifikasi. Proses detoksifikasi *tailing* menggunakan H_2O_2 bertujuan untuk mengoksidasi sianida menjadi sianat, kemudian sianat akan terdegradasi menjadi ammonium dan karbonat yang banyak dijumpai di lingkungan. Keuntungan utama dari detoksifikasi sianida menggunakan H_2O_2 adalah sifat reagen tersebut yang tidak mengganggu kualitas air lingkungan. Selain itu, reaksi antara sianida dengan H_2O_2 berlangsung secara satu tahap tanpa adanya pembentukan zat antara yang beracun (Khodadadi dkk., 2005). Untuk memahami pengaruh detoksifikasi pada reagen-reagen tersebut, maka pembahasan akan dibagi dalam dua bagian, yaitu pengaruh penambahan H_2O_2

terhadap WAD CN serta pengaruh penambahan H_2O_2 dan SMBS terhadap kandungan WAD CN yang tersisa di *tailing*.

3.1. Pengaruh H_2O_2

Pengaruh penambahan H_2O_2 terhadap kandungan WAD CN dapat dilihat pada Gambar 2 dengan rasio H_2O_2 :CN teoritis sebesar 2:1, 5:1, 10:1, dan 20:1.

Dari Gambar 2 terlihat bahwa semakin besar perbandingan antara H_2O_2 :CN atau dengan semakin tingginya dosis H_2O_2 yang ditambahkan, maka semakin rendah WAD CN yang dihasilkan. Konsentrasi awal WAD CN pada *tailing* adalah sebesar 84 ppm turun menjadi 75, 48, 7, dan 0,18 ppm pada perbandingan H_2O_2 :CN sebesar masing-masing 2:1, 5:1, 10:1, dan 20:1. Hal ini disebabkan karena H_2O_2 mengoksidasi sianida bebas dan WAD CN menjadi sianat, seiring dengan semakin banyak H_2O_2 maka akan semakin banyak WAD CN yang teroksidasi sehingga kadar WAD CN yang didapatkan semakin kecil. Reaksi oksidasi sianida menjadi sianat ditunjukkan pada persamaan (1) sebagai berikut (Breuer dkk., 2008):

3.2. Pengaruh SMBS

Berdasarkan percobaan detoksifikasi menggunakan WAD CN dengan penambahan H_2O_2 dan SMBS dengan perbandingan SO_2 :CN konstan sebesar 4:1, terjadi perubahan kadar WAD CN yang sangat signifikan jika dibandingkan dengan percobaan sebelumnya yang tanpa penambahan SMBS seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.

Tabel 1. Variabel penelitian dengan penambahan H_2O_2 dan SMBS mencakup variasi rasio H_2O_2 :CN, SO_2 :CN, dan pH

Nama Sampel	H_2O_2 :CN	SO_2 :CN
CIL 1	-	-
CIL 2	2:1	-
CIL 3	5:1	-
CIL 4	10:1	-
CIL 5	20:1	-
CIL SMBS-1	-	-
CIL SMBS-2	2:1	4:1
CIL SMBS-3	5:1	4:1
CIL SMBS-4	10:1	4:1
CIL SMBS-5	20:1	4:1
pH-1	2:1	3:1
pH-2	2:1	4:1
pH-3 (<i>lime</i>)	2:1	4:1
pH-4	5:1	3:1
pH-5	5:1	4:1
pH-6 (<i>lime</i>)	5:1	4:1

Gambar 2. Pengaruh penambahan H_2O_2 terhadap kandungan WAD CN

Gambar 3. Pengaruh penambahan H_2O_2 dengan SMBS (SO_2 :CN = 4:1)

Tabel 2. Data pengamatan pengaruh pH dengan penambahan lime (sampel pH-3 dan pH-6) terhadap nilai WAD CN (ppm) pada variasi penambahan H_2O_2 dan SMBS

Nama Sampel	SO_2 :CN	H_2O_2 :CN	WAD CN	pH
pH-1	3:1	2:1	33	9.22
pH-2	4:1	2:1	24	8.97
pH-3	4:1	2:1	28	9.17
pH-4	3:1	5:1	15	9.2
pH-5	4:1	5:1	14	8.92
pH-6	4:1	5:1	10	9.48

Berdasarkan Gambar 3 dapat dilihat bahwa penambahan SMBS menyebabkan penurunan kandungan WAD CN yang cukup signifikan jika dibandingkan percobaan sebelumnya dengan tanpa penambahan SMBS. Kandungan WAD CN dengan adanya SMBS turun dari semula 84 ppm menjadi 22; 0,31; 0,29; dan 0.23 ppm pada konsentrasi H_2O_2 masing-masing sebesar 2:1, 5:1, 10:1, dan 20:1. Hal ini cukup signifikan jika dibandingkan percobaan sebelumnya yang tanpa adanya SMBS. Kandungan WAD CN turun menjadi 0,31 ppm hanya dengan konsentrasi H_2O_2 sebesar 5:1, dibandingkan percobaan sebelumnya dimana WAD CN baru mencapai level 48 ppm pada konsentrasi H_2O_2 yang sama. Sedangkan level WAD CN 0,18 ppm baru

diperoleh pada penambahan H_2O_2 : CN sebesar 20:1. Berdasarkan hasil yang diperoleh tersebut telah terbukti bahwa penggunaan SMBS dapat menurunkan jumlah penggunaan oksidator H_2O_2 untuk menghilangkan kandungan WAD CN yang sama. Hal ini dapat terjadi akibat SO_2 yang ada terdisosiasi dari SMBS yang mengoksidasi sianida menjadi sianat bersama dengan H_2O_2 mengikuti persamaan (2) dan (3). Disosiasi dari SMBS atau $Na_2S_2O_5$ terjadi ketika reagen tersebut bercampur dengan suasana *moisture* yang tinggi (Weil dkk, 2006):

Akan tetapi, proses ini menghasilkan produk berupa H_2SO_4 yang bersifat asam dan dapat menurunkan pH *slurry*. Semakin besar kandungan SMBS yang digunakan, maka akan semakin banyak jumlah asam sulfat yang dihasilkan. Oleh karena itu, *lime* ditambahkan agar pH tetap stabil pada percobaan ketiga. Hal ini jugalah yang menyebabkan proses detoksifikasi dengan menggunakan H_2O_2 lebih mudah dilakukan dari segi teknis, sebab salah satu keuntungan dari proses ini adalah tidak membutuhkan pengawasan secara terus-menerus untuk mengontrol pH sehingga tidak diperlukan reagen tambahan yang dapat menambah biaya produksi, meskipun *lime* merupakan reagen yang umum dan murah digunakan sebagai reagen pengontrol pH di industri pengolahan mineral (Pitoy dkk., 2008).

3.3. Pengaruh pH

Berdasarkan reaksi (2.2) yang telah dipaparkan sebelumnya, reaksi oksidasi SO_2 yang terbentuk dari penambahan SMBS terhadap CN diketahui dapat menyebabkan terjadinya penurunan pH karena terbentuknya asam kuat H_2SO_4 . Pada percobaan ini dilihat pengaruh pH terhadap konsentrasi WAD CN, termasuk di dalamnya adanya penambahan basa berupa *lime* pada kode sampel pH-3 dan pH-6. Hasil percobaan terlihat pada data di Tabel 2 berikut.

Pada Tabel 2 terlihat bahwa pada penambahan SMBS yang lebih tinggi (4:1) menyebabkan pH *slurry* memiliki kecenderungan yang lebih rendah dibandingkan dengan penambahan SO_2 :CN sebesar 3:1. Selain itu terlihat juga bahwa semakin besar konsentrasi SO_2 :CN, maka kadar WAD CN yang dihasilkan akan semakin kecil. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi kadar SO_2 , kemampuannya untuk mengoksidasi sianida akan semakin baik. Akan tetapi, kontrol terhadap pH yang dilakukan pada percobaan ini (melalui penambahan *lime*) tidak memberikan dampak yang cukup signifikan terhadap penurunan kadar WAD CN. Hal ini terlihat pada penambahan SO_2 :CN sebesar 4:1 dan H_2O_2 sebesar 2:1 dan 5:1 dengan penambahan *lime*, menghasilkan WAD CN sebesar 28 dan 14 ppm. Hal ini dinilai tidak signifikan jika dibandingkan sampel tanpa penambahan *lime* dengan konsentrasi oksidator (SMBS dan H_2O_2) yang sama, menghasilkan WAD CN sebesar 24 dan 10 ppm. Hal ini dikarenakan proses detoksifikasi menggunakan *sulfite* hanya berlangsung efektif pada 8-9.

Karena penambahan *lime* tidak berdampak signifikan pada pH larutan, maka nilai WAD CN antara sampel dengan dan tanpa penambahan *lime* juga tidak memiliki perbedaan yang signifikan.

Dari percobaan yang telah dilakukan pada *tailing* proses sianidasi emas dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi kadar H_2O_2 didalam sampel maka nilai WAD CN yang dihasilkan akan semakin kecil. Apabila SMBS ditambahkan kedalam sampel, maka kadar WAD CN dapat menurun secara drastis, selain itu semakin tinggi kadar SO_2 didalam sampel, nilai WAD CN juga semakin menurun walaupun proses tersebut menyebabkan terjadinya penurunan pH larutan karena adanya reaksi pembentukan H_2SO_4 . Adapun variasi pH dengan penambahan *lime* tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap kadar WAD CN yang dihasilkan dari proses detoksifikasi tersebut.

4. Kesimpulan

Dari percobaan yang telah dilakukan pada *tailing* hasil proses sianidasi emas dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi konsentrasi H_2O_2 yang ditambahkan, maka nilai WAD CN yang dihasilkan akan semakin kecil. Penambahan SMBS ke dalam sampel menyebabkan kandungan WAD CN yang dihasilkan turun secara drastis. Akan tetapi, masalah yang muncul dengan adanya penambahan SMBS adalah terjadinya penurunan pH akibat hasil reaksi dengan adanya SMBS menyebabkan terbentuknya asam kuat berupa H_2SO_4 . Sehingga hal ini harus menjadi pertimbangan pada saat penentuan dosis penambahan SMBS ke dalam proses detoksifikasi untuk meminimalisir adanya sumber polutan lain berupa H_2SO_4 . Selain itu, penambahan basa berupa *lime* tidak memberikan efek yang signifikan terhadap kandungan WAD CN yang dihasilkan.

Daftar Pustaka

- Breuer, P.L.; Sutcliffe, C.A.; Meakin, R.L., Comparison of Industrial Cyanide Destruction Processes. *XXV International Mineral Processing Congress (IMPC) 2010 Proceeding*, 2010, 1483-1493.
- Bruger, A.; Faflek, G.; Oscar, J.R.B; Lucas, R.M., On The Volatilization and Decomposition of Cyanide Contaminants from Gold Mining. *Science of the Total Environment*, 2018, **627**, 1167-1173.
- Khodadi, A.; Teimoury, P.; Abdolahi, M.; Detoxification of Cyanide in A Gold Processing Plant Tailings Water Using Calcium and Sodium Hypochlorite. *Mine Water and The Environment*, 2008, **27**, 52-55.
- Khodadadi, A.; Abdolahi, M.; Teimoury, P., Detoxification of Cyanide in Gold Processing Wastewater by Hydrogen Peroxide. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2005, **2**(3), 177-182.
- Korte, F.; Coulston, F., Some Considerations on The Impact on Ecological Chemical Principles in Practice With Emphasis on Gold Mining and Cyanide.

Ecotoxicology and Environmental Safety, 1998, **41**(2), 119–129.

Logsdon, M.J.; Hagelstein, K.; Mudder, T.I., *The Management of Cyanide in Gold Extraction*. Ottawa: International Council on Metals and the Environment, 1999.

Mudder, T.I.; Botz, M.M.; Smith, A., *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*, 2nd ed. London: Mining Journal Book Ltd., 2001.

Pitoy, M.M.; Andy, D.W.; Koleangan, H.S.J., Detoksifikasi Sianida Pada Tailing Tambang Emas Natrium Metabisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) dan Hidrogen Peroksida (H_2O_2). *Chemistry Progress*, 2008, **1**(1), 30-35.

Weil, E.D.; Sandler, S.R.; Gernon, M., Sulfur Compounds, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2006, pp. 1-84.