

PENGENDAPAN UNSUR TANAH JARANG HASIL DIGESTI MONASIT BANGKA MENGGUNAKAN ASAM SULFAT*M. Anggraini, Sumarni, Sumiarti, Rusyidi S, Sugeng W.*

Pusat Pengembangan Geologi Nuklir – BATAN
Jalan Lebakbulus Raya 9, Pasar Jumat, Jakarta Selatan
email: mutiaa@batan.go.id

Masuk: 8 Mei 2012

Revisi: 17 September 2012

Diterima: 17 Oktober 2012

ABSTRAK

PENGENDAPAN UNSUR TANAH JARANG HASIL DIGESTI MONASIT BANGKA MENGGUNAKAN ASAM SULFAT. Unsur tanah jarang merupakan unsur yang banyak digunakan pada berbagai macam produk. Unsur tanah jarang yang berada di alam tidak ditemukan dalam keadaan bebas melainkan dalam bentuk senyawa kompleks sehingga diperlukan pengolahan secara kimia untuk memisahkan unsur tanah jarang dari senyawa kompleksnya. Monasit sebagai hasil samping proses pencucian timah Bangka mengandung beberapa unsur utama antara lain 0,298 % uranium (U), 4,171 % thorium (Th), 23,712 % fosfat (P_2O_5) dan 58,97 % oksida unsur tanah jarang ($RE(OH)_3$). Monasit yang diolah secara kimiawi akan menghasilkan garam uranium, thorium, unsur tanah jarang dan fosfat. Unsur-unsur tersebut dapat dipisahkan secara individu melalui proses pengendapan secara bertahap. Proses pemisahan yang digunakan pada penelitian ini adalah metode pengendapan menggunakan asam sulfat sebagai reagen dan filtrat hasil digesti monasit Bangka sebagai umpan pengendapan. Proses digesti menghasilkan uranium, thorium, unsur tanah jarang dan fosfat yang terlarut dari senyawa kompleksnya. Unsur tanah jarang yang telah terlarut dapat dipisahkan dari unsur lainnya dengan metode pengendapan menggunakan asam sulfat. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kondisi optimal pengendapan unsur tanah jarang. Hasil penelitian menunjukkan bahwa jumlah H_2SO_4 yang ditambahkan sebanyak 3,5 kali volume umpan dan waktu pengendapan 20 menit, diperoleh persen rekovery pengendapan 61,21 % REE, 78,46 % U dan 93,56 % PO_4 .

Kata kunci: pengendapan, REE, monasit, asam sulfat, Bangka.

ABSTRACT

PRECIPITATION RARE EARTH ELEMENTS FROM FILTRAT DIGESTION OF BANGKA MONASIT BY SULPHURIC ACID. Rare earth elements are elements that widely used in many products. Rare earth elements nature are not found in a free state, but they are in the complex compounds, so that chemically processing is required to separate the Rare earth elements from their complex compounds. Monazite as by product of Bangka tin process contains several major elements, such as 0.298% uranium (U), 4.171% thorium (Th), 23.712% phosphat (P_2O_5) and 58.97% rare earth elements (REE) oxide. These elements can be individually separated through a process of precipitation stages. The separation process used in the study is the method of acid by using sulfat acid as reagen and filtrat digestion as feeds. The process of digestion dissolve the elements U, Th, RE and phosphate from the complex compound. Rare earth elements that are dissolved can be separated from the complex compounds by using sulfat acid precipitation process. The objective of research is to set the optimal conditions for the Rare earth elements precipitation with sulfat acid. The result showed that the amount of sulphuric H_2SO_4 which added is 3.5 times volume of feed and precipitation time is 20 minutes, percentage of precipitation recovery is 61.21 % REE, 78.46 % U, and 93.56 % PO_4

Key words: Precipitation, REE, Monazite, sulfat acid, Bangka.

PENDAHULUAN

Unsur Tanah Jarang (REE) merupakan unsur yang banyak digunakan sebagai bahan imbuhan pada peralatan modern. Penggunaan REE memicu berkembangnya teknologi material baru. Perkembangan material ini banyak diaplikasikan di dalam industri untuk meningkatkan kualitas produk. Posisi REE pada masa yang akan datang semakin strategis sehingga perlu diupayakan untuk dapat dikembangkan secara berkelanjutan^[1]. Secara umum, REE tidak ditemukan dalam bentuk bebas dalam lapisan kerak bumi melainkan dalam senyawa kompleks fosfat dan karbonat^[2].

Monasit merupakan senyawa fosfat logam tanah jarang sebagai hasil samping proses pencucian timah Bangka mengandung beberapa unsur utama antara lain 0,298 % U, 4,171 % Th, 23,712 % P₂O₅ dan 58,97 % REE oksida total^[3]. Monasit yang diolah secara kimiawi akan menghasilkan garam unsur U, Th, RE dan fosfat^[4]. Untuk mendapatkan unsur-unsur tersebut secara individu, diperlukan proses pemisahan dan pemurnian secara bertahap^[5].

Proses pemisahan unsur-unsur U, Th, RE dan fosfat dari bijih monasit dapat dilakukan dengan berbagai metode antara lain: metode basa (menggunakan NaOH), metode asam (menggunakan H₂SO₄), metode khloronisasi (menggunakan gas klor, Cl), dan metode reduksi suhu tinggi (menggunakan karbon, C)^[6]. Metode basa dan metode asam banyak digunakan dalam proses pemisahan ini^[7]. Proses pemurnian dapat menggunakan metode pengendapan dan ekstraksi pelarut^[5].

Pada tahun 1998 telah dilakukan pemisahan dan pemurnian REE dari monasit dengan metode basa. Diperoleh recoveri pengendapan sebesar 99,79 % RE(OH)₃ dan 4,52 % Th^[4]. Proses pemisahan REE dari senyawa kompleksnya dengan metode asam telah dilakukan pada tahun 2011 dan diperoleh rekovery pelarutan sebesar 99,55 % REE, 99,90 % U, 99,44% Th, dan 99,88 % PO₄. Pemisahan dengan metode asam dapat melarutkan sebagian besar unsur REE, akan tetapi unsur-unsur lain selain unsur RE juga ikut terlarut. Oleh sebab itu perlu dilakukan proses pemurnian REE dengan metode pengendapan. Pengendapan dilakukan dengan menggunakan asam sulfat (H₂SO₄) pekat sebagai reagen^[8].

Penelitian ini bertujuan untuk mencari kondisi optimum proses pengendapan REE hasil digesti monasit sehingga didapatkan REE dengan kemurnian tinggi. Kesempurnaan proses pengendapan REE dapat dilakukan melalui investigasi jumlah optimum H₂SO₄ yang digunakan dan waktu pengendapan.

Monasit bereaksi dengan asam sulfat pada suhu di atas 150°C membentuk endapan thorium anhidrous dan RE sulfat^[6]. Jumlah H₂SO₄ pekat yang digunakan berlebih agar reaksi berjalan sempurna. REE akan mengendap pada kondisi asam sulfat berlebih^[9]. Suhu reaksi tidak boleh lebih dari 300°C, karena pada suhu yang terlalu tinggi akan terbentuk senyawa pirosulfat yang tidak terlarut^[6].

Kecepatan dan kesempurnaan reaksi tergantung dari waktu pengendapan, suhu pengendapan, dan perbandingan asam terhadap umpan (konsentrasi asam)^[10]. Penelitian ini difokuskan pada waktu pengendapan dan konsentrasi asam.

METODE PENELITIAN

Bahan : Filtrat digesti monasit dan H₂SO₄ pekat.

Alat : Satu unit alat pengendapan, satu unit alat pemisahan padat-cair, alat-alat gelas, termometer, *stopwatch*, dan satu unit peralatan analisis.

Tata Kerja:

Preparasi Umpan

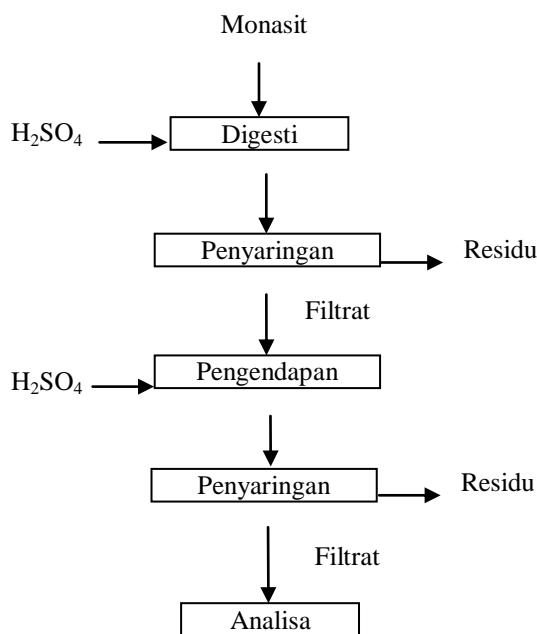
Digesti asam: 200 gr bijih monasit -250 + 325 mesh didigesti menggunakan 270 ml H₂SO₄ pekat selama 3 jam pada suhu 190⁰C, diperoleh residu dan filtrat. Filtrat digunakan sebagai umpan pengendapan.

Pengendapan

Variasi konsumsi H₂SO₄: 50 ml filtrat hasil digesti direaksikan dengan H₂SO₄ pekat dengan variasi perbandingan umpan: H₂SO₄ adalah 1:1 ; 1:1,5 ; 1:2 ; 1:2,5 ; 1:3 ; 1:3,5 ; 1:4 dalam waktu 30 menit pada suhu 150⁰C.

Variasi waktu pengendapan: 50 ml filtrat hasil digesti direaksikan dengan 175 ml H₂SO₄ pekat pada suhu 150⁰C dengan variasi waktu 10, 20, 30, 40, 50, 60, dan 120 menit.

Diagram alir proses pengendapan REE dengan H₂SO₄ dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram Alir Proses Pengendapan REE dengan H₂SO₄

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil

Kesempurnaan reaksi pemisahan REE dari unsur U, Th, dan fosfat dapat ditentukan berdasarkan rekoveri pengendapan REE. Rekoveri dapat dicari dengan persamaan 1, sebagai berikut^[10]:

$$\% \text{ Rekoveri} = \frac{\text{berat unsur umpan} - \text{berat unsur filtrat}}{\text{berat unsur umpan}} \times 100\% \dots\dots\dots 1$$

Penentuan berat unsur RE, U, Th, dan fosfat hasil pengendapan dapat dihitung dengan persamaan 2.

$$\text{Berat Unsur (gr)} = \frac{\text{Kadar Unsur (mg/lt)} \times \text{volume filtrat (ml)}}{10^6} \dots\dots\dots 2$$

Hasil perhitungan berat unsur REE, U, Th, dan fosfat variasi perbandingan umpan dan H₂SO₄ dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Berat REE, U, Th, dan Fosfat Pengendapan Variasi Perbandingan Umpan dan H₂SO₄

KODE	KET	KADAR (ppm)				Vol (ml)	BERAT (gram)			
		U	Th	PO4	REE		U	Th	PO4	REE
F _A	Fil digesti	303,9	4293,5	24230	56,8	50	0,015	0,215	12,12	2,84
F _{A1}	1:1	122,0	ttd	10500	26,4	70	0,009	ttd	7,35	1,85
F _{A2}	1:1,5	73,6	ttd	6730	17,4	105	0,008	ttd	7,07	1,83
F _{A3}	1:2	48,4	ttd	4906	12,0	155	0,008	ttd	7,60	1,86
F _{A4}	1:2,5	37,9	ttd	4125	9,4	170	0,006	ttd	7,01	1,59
F _{A5}	1:3	32,5	ttd	3865	7,8	190	0,006	ttd	7,34	1,48
F _{A6}	1:3,5	17,7	ttd	3425	5,4	210	0,004	ttd	7,19	1,14
F _{A7}	1:4	14,6	ttd	2945	4,7	240	0,004	ttd	7,07	1,13

Hasil perhitungan rekovery pengendapan REE, U, Th, dan fosfat variasi perbandingan umpan dan H₂SO₄ dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Rekovery Pengendapan REE, U, Th, dan Fosfat Variasi Perbandingan Umpan dan H₂SO₄

KODE	Umpan: H ₂ SO ₄	REKOVERY (%)			
		U	Th	PO4	REE
F _{A1}	1:1	43,78	ttd	39,33	34,80
F _{A2}	1:1,5	49,15	ttd	41,67	35,67
F _{A3}	1:2	50,60	ttd	37,23	34,31
F _{A4}	1:2,5	57,62	ttd	42,12	43,82
F _{A5}	1:3	59,42	ttd	39,39	47,72
F_{A6}	1:3,5	75,54	ttd	40,63	59,90
F _{A7}	1:4	76,94	ttd	41,66	60,18

Hasil perhitungan berat REE, U, Th, dan fosfat variasi waktu pengendapan dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Kadar REE, U, Th, dan Fosfat Hasil Pengendapan Variasi Waktu Pengendapan

KODE	KET	KADAR (ppm)				Vol (ml)	BERAT (gram)			
		U	Th	PO4	REE		U	Th	PO4	REE
F _A	Fil digesti	303,9	4293,5	24230	56,8	50	0,015	0,215	12,115	2,839
S _{T1}	10 menit	17,13	ttd	3780	5,6	243	0,004	ttd	0,919	1,361
S _{T2}	20 menit	13,5	ttd	3215	4,54	242,5	0,003	ttd	0,780	1,101
S _{T3}	30 menit	13,95	ttd	3315	5	242,5	0,003	ttd	0,804	1,213
S _{T4}	40 menit	14,06	ttd	3955	4,96	242	0,003	ttd	0,957	1,200
S _{T5}	50 menit	16,14	ttd	4390	4,96	241	0,004	ttd	1,058	1,195
S _{T6}	60 menit	18,1	ttd	4320	5,02	240,5	0,004	ttd	1,039	1,207
S _{T7}	120 menit	20,96	ttd	6570	5,02	240	0,005	ttd	1,577	1,205

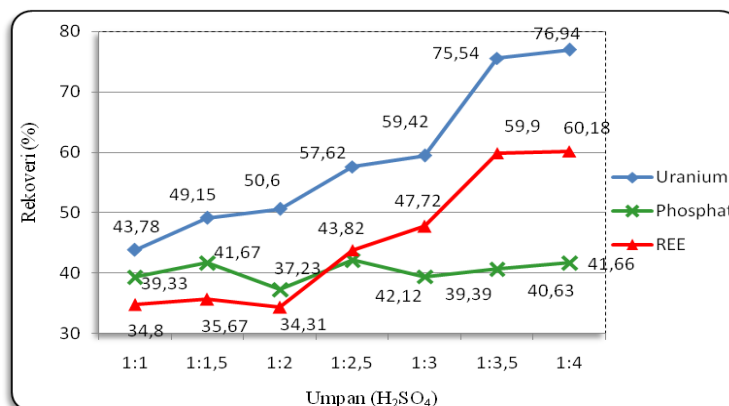
Hasil perhitungan rekovery pengendapan REE, U, Th, dan fosfat variasi waktu pengendapan dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Rekovery Pengendapan REE, U, Th, dan Fosfat Variasi Waktu Pengendapan

KODE	Waktu	REKOVERY (%)			
		U	Th	PO4	REE
S _{T1}	10 menit	72,606	ttd	92,418	52,059
S_{T2}	20 menit	78,455	ttd	93,565	61,214
S _{T3}	30 menit	77,737	ttd	93,365	57,284
S _{T4}	40 menit	77,608	ttd	92,100	57,713
S _{T5}	50 menit	74,401	ttd	91,267	57,888
S _{T6}	60 menit	71,352	ttd	91,424	57,467
S _{T7}	120 menit	66,894	ttd	86,985	57,555

Pembahasan

Berdasarkan hasil perhitungan seperti pada Persamaan 1 (Tabel 2), dapat dibuat grafik rekoverti pengendapan REE, U, Th, dan Fosfat pengaruh penambahan H_2SO_4 pekat pada proses pengendapan REE. Kondisi pengendapan: $T = 150^\circ C$; $t = 30$ menit, seperti terlihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Grafik Rekoverti Pengendapan REE, U, Th, dan Fosfat Variasi Perbandingan Umpan dan H_2SO_4 pekat

Perbandingan asam terhadap umpan merupakan salah satu faktor yang menentukan kesempurnaan reaksi. Jumlah H_2SO_4 pekat yang ditambahkan akan mempengaruhi jumlah REE yang mengendap. REE akan mengendap pada kondisi asam sulfat berlebih, akan tetapi jumlah asam yang ditambahkan mempunyai nilai optimum.

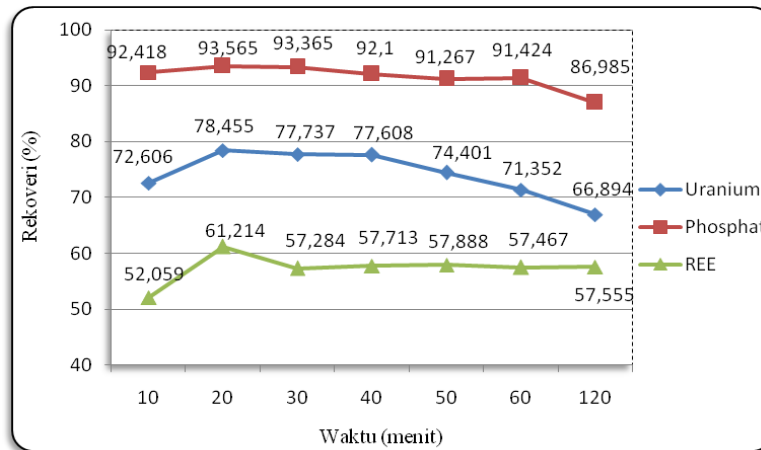
Optimasi merupakan salah satu hal penting dalam proses kimia. Optimasi digunakan dalam rangka melakukan usaha secara efektif dan efisien untuk mencapai target hasil yang diinginkan. Dengan kata lain, optimasi adalah usaha untuk menyempurnakan suatu proses dengan menggunakan bahan seminimal mungkin sehingga akan diperoleh hasil proses yang sebaik-baiknya^[12]. Kesempurnaan proses pengendapan REE dapat dilakukan dengan mengoptimasi jumlah H_2SO_4 pekat yang ditambahkan pada proses.

Rekoverti pengendapan REE, U, Th, dan fosfat mengalami kenaikan sebanding dengan jumlah H_2SO_4 pekat yang ditambahkan. Hal ini terjadi karena semakin bertambah jumlah H_2SO_4 pekat maka kondisi larutan akan semakin asam dan semakin banyak REE yang mengendap. Kenaikan rekoverti pengendapan juga disebabkan karena belum tercapainya keadaan setimbang. Jumlah H_2SO_4 pekat yang ditambahkan masih belum mencapai kondisi stokiometri. Pada saat tercapainya kondisi setimbang maka rekoverti pengendapan akan cenderung tetap. Titik ini disebut titik ekuivalen atau titik optimum.

Gambar 2 menunjukkan nilai optimum perbandingan umpan terhadap H_2SO_4 pekat pada nilai perbandingan 1:3,5. Pada saat jumlah H_2SO_4 ditambahkan lagi maka rekoverti pengendapan REE cenderung tetap. Hal ini terjadi karena larutan telah mencapai titik jenuh. Pada kondisi ini sebagian besar unsur REE, U, Th, dan fosfat yang terkandung dalam filtrat digesti telah bereaksi sempurna dengan H_2SO_4 .

Rekoverti pengendapan Th tidak terdeteksi dalam filtrat hasil pengendapan (Tabel 2). Ini berarti sebagian unsur Th berada pada residu pengendapan. Hal ini terjadi karena kondisi keasaman pada larutan belum mencapai kondisi keasaman untuk melarutkan thorium. Thorium sulfat akan larut dalam kondisi keasaman yang sangat tinggi. Pada kondisi keasaman sangat tinggi (pH larutan sangat rendah) maka REE sulfat akan mengendap sehingga filtrat mengandung thorium sulfat dan sisa H_2SO_4 ^[7].

Parameter lain yang diteliti dalam penelitian ini adalah variasi waktu pengendapan. Berdasarkan hasil perhitungan Persamaan 1 (Tabel 4), dapat dibuat grafik rekovery pengendapan REE, U, Th, dan fosfat pengaruh waktu pada proses pengendapan REE. Kondisi pengendapan: $T = 150^{\circ}\text{C}$; umpan: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 3,5$ seperti terlihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik Rekovery Pengendapan RE, U, Th, dan Fosfat Variasi Waktu Pengendapan

Waktu reaksi akan mempengaruhi kecepatan reaksi. Berdasarkan persamaan kinetika kimia, waktu reaksi berbanding terbalik dengan kecepatan reaksi, semakin cepat waktu reaksi (nilainya kecil) maka harga kecepatan reaksi akan semakin besar (semakin cepat)^[10].

Gambar 3 menunjukkan bahwa reaksi antara unsur-unsur dalam filtrat hasil digesti dengan H_2SO_4 tidak berlangsung secara spontan. Rekovery pengendapan mengalami kenaikan pada waktu 20 menit. Hal ini terjadi karena semua unsur-unsur dalam filtrat hasil digesti telah bereaksi sempurna dengan H_2SO_4 .

Rekovery pengendapan REE tidak mengalami perubahan lagi pada waktu pengendapan 30 menit. Hal ini berarti kondisi optimal pengendapan REE terjadi pada waktu pengendapan 30 menit. Kondisi ini disebabkan karena reaksi pengendapan REE telah sempurna. Penambahan waktu pengendapan lebih dari 30 menit akan memberikan rekovery pengendapan REE yang konstan. Sehingga waktu reaksi yang semakin lama tidak berpengaruh terhadap rekovery REE.

Waktu reaksi yang semakin lama akan mempengaruhi rekovery pengendapan uranium dan fosfat. Rekovery pengendapan uranium dan fosfat mengalami penurunan pada waktu pengendapan 120 menit. Hal ini berarti sebagian besar uranium dan fosfat terlarut. Semakin lama waktu reaksi maka asam sulfat akan semakin encer, karena asam sulfat bersifat higroskopis (menarik air)^[13]. Keadaan ini menyebabkan uranium sulfat^[14] dan asam fosfat terlarut^[15].

Waktu pengendapan 20 menit dipilih sebagai waktu pengendapan REE optimal karena selama 20 menit sebagian besar REE telah bereaksi sempurna dengan H_2SO_4 dan unsur pengotor pengendapan REE (U dan fosfat) sebagian besar telah terlarut.

Waktu pengendapan tidak mempengaruhi rekovery pengendapan thorium. Unsur thorium tidak terdksi dalam filtrat pengendapan untuk berbagai variasi waktu (tabel 4). Sebagian besar thorium masih ikut mengendap bersama unsur REE. Hal ini berarti thorium merupakan pengotor pada pengendapan REE dan perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk memurnikan dan meningkatkan kadar REE.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian, maka dapat disimpulkan:

1. Jumlah H_2SO_4 yang ditambahkan sebagai reagen pengendapan REE hasil digesti monasit Bangka adalah 3,5 kali volume umpan.
2. Waktu optimal pengendapan REE hasil digesti monasit Bangka adalah 20 menit.
3. Rekoveri pengendapan REE pada kondisi optimum adalah 61,21 % REE, 78,46 % U, dan 93,56 % PO_4 .

DAFTAR PUSTAKA

1. SABTANTO JOKO S., "Tinjauan Tentang Unsur Tanah Jarang", Buletin Sumber Daya Geologi, Vol 4, No 1, Pusat Sumber Daya Geologi, Bandung, 2009.
2. PRAKASH, S., "Advance Chemistry of Rare Earth Elements", S. Chand. Co (PVT), New Delhi, 197.
3. NAJIB M., "Assay of Element from Caustic Soda Extrction Process Rirang Ore", Ningyo Toge, PNC, Japan, 1997.
4. HAFNI L.N, FAIZAL R, SUGENG W, BUDI S, ARIF S, SUSILANINGTYAS., "Pengolahan Mnasit dari Limbah Penambangan Timah: Pemisahan Logam Tanah Jarang (RE) dari U dan Th", PPGN-BATAN, Jakarta, 2000.
5. ERNI R.A, RUDI P, ZAHARDI, SUSILANINGTYAS., "Pengolahan Bijih Uranium asal Rirang: Pemisahan LTJ dari Hasil Digesti Basa", PPGN-BATAN, Jakarta, 2000.
6. CALLOW, R.J., "The Industrial Chemistry of the Lanthanous, Yttrium, Thorium and Uranium, Pergamon Press", London, 1967.
7. SUSILANINGTYAS, "Penentuan Kondisi Digesti Monasit dengan Asam Sulfat", PPGN-BATAN, Jakarta, 1996.
8. RIESNA P., "Digesti Monasit Bangka dengan Asam Sulfat", PPGN-BATAN, Jakarta, 2011.
9. CUTHBERT F.L., "Thorium Production Technology", Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Massachusetts USA, 1958.
10. NOOR ANIS KUNDARI., "Kinetika Kimia", STTN-BATAN, Yogyakarta, 2007.
11. ERNI R.A., "Teori Praktikum Pelindian", Latihan Keahlian Teknologi Pengolahan Bijih Uranium, PPGN-BATAN, Jakarta, 1993.
12. SUGILI P, MUTIA A, SURYO R., "Optimasi Jumlah Tanah Liat, Tawas, dan Kapur pada Proses Pengendapan Limbah Cair tahu dengan metode Labelling I-131", Seminar Nasional IAIN, Yogyakarta, 2009.
13. International Bio-Analytical Industries, Inc., Sulfat Acid MSDS, 2012.
14. International Bio-Analytical Industries, Inc., Uranium Sulfate Tetra Hidrate MSDS, 2012
15. International Bio-Analytical Industries, Inc., Phosphorus Acid MSDS, 2012.

