

**PEMISAHAN THORIUM DARI URANIUM PADA MONASIT
DENGAN METODE PENGENDAPAN****Kurnia Trinopiawan, Sumiarti**

Pusat Pengembangan Geologi Nuklir – BATAN
Jalan Lebak Bulus Raya No. 9 Pasar Jum'at, Jakarta Selatan, Indonesia
Email: kurnia.t@batan.go.id

Masuk: 7 Maret 2012

Revisi: 21 Maret 2012

Diterima: 2 Mei 2012

ABSTRAK

PEMISAHAN THORIUM DARI URANIUM PADA MONASIT DENGAN METODE PENGENDAPAN. Penelitian pengolahan monasit terdahulu telah memperoleh tahapan-tahapan proses sampai dihasilkannya produk $RE(OH)_3$ dengan rekoveri sebesar $\pm 62\%$, dan diperoleh produk samping berupa campuran Thorium (Th) dan Uranium (U). Untuk dapat dimanfaatkan lebih lanjut, perlu dilakukan penelitian untuk memisahkan Th dari U. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kondisi optimal pemisahan Th dari U pada monasit menggunakan metode pengendapan dengan reagen H_2SO_4 . Tahapan proses dalam penelitian ini terdiri dari penggerusan monasit, dekomposisi, pelarutan parsial, pelarutan total, dan pengendapan Th dengan H_2SO_4 . Larutan umpan yang digunakan untuk pengendapan berasal dari pelarutan total dengan 2 (dua) reagen berbeda, yaitu H_2SO_4 dan HCl. Parameter penelitian meliputi konsumsi reagen pengendap (H_2SO_4) dan waktu pengendapan. Hasil optimal rekoveri pengendapan pada larutan umpan sulfat yaitu Th sebesar 96,99% dan U 18,26% dengan konsumsi H_2SO_4 20 ml dan waktu pengendapan 30 menit. Hasil optimal rekoveri pengendapan pada larutan umpan klorida yaitu Th sebesar 98,05% dan U 25,03% dengan konsumsi H_2SO_4 20 ml dan waktu pengendapan 20 menit.

Kata kunci: pemisahan, pengendapan, Th, H_2SO_4 , monasit, Bangka

ABSTRACT

SEPARATION OF THORIUM FROM URANIUM IN MONAZITE BY PRECIPITATION METHOD. Previous researches have obtained the monazite processing stages and resulting $RE(OH)_3$ as a product with $\pm 62\%$ of recovery, and the by products obtained in the form of a compound of thorium (Th) and Uranium (U). For further utilization, studies of U and Th separation is needed. This research is aimed to determine the optimal conditions for the separation of Th from U in monazite using the precipitation method with H_2SO_4 as a reagent. Stages of the process in this research consisted of grinding, decomposition, partial dissolution, total dissolution, and precipitation of Th with H_2SO_4 . Feed solution used for precipitation is obtained from total dissolution stage with 2 different reagents are H_2SO_4 and HCl. Parameters of the research include the precipitating reagent (H_2SO_4) consumption and precipitation time. Optimal recovery results in the precipitation of sulfate feed solution are Th = 96.99% and U = 18.26% with 20 ml of H_2SO_4 consumption and 30 minutes of precipitation time. Optimal recovery results in the precipitation of chloride feed solution are 98.05% and U 25.03% with 20 ml of H_2SO_4 consumption and 30 minutes of precipitation time.

Key words: separation, precipitation, Th, H_2SO_4 , monazite, Bangka

PENDAHULUAN

Monasit Bangka mengandung Rare Earth (RE) 50-67%, Uranium (U) (1500-3000 ppm), Thorium (Th) 2,5-3,6%, dan Fosfat (PO_4) 18-30%. Keempat unsur tersebut memiliki nilai ekonomis yang cukup tinggi. Oleh karena itu, teknologi pengolahan monasit perlu dikuasai. Berdasarkan literatur, ada 2 (dua) metode yang dapat digunakan dalam mengolah monasit, yaitu metode asam dan metode basa. Pada tahun 2010 Pusat Pengembangan Geologi Nuklir – BATAN telah melakukan penelitian proses pengolahan monasit menggunakan metode basa, dan diperoleh tahapan proses yang meliputi dekomposisi, pelarutan, pengendapan $(U,Th)OH$ pada pH 6,3, dan pengendapan $RE(OH)_3$ pada pH 9,8. Tahapan proses pelarutan dilakukan secara parsial untuk melarutkan atau memisahkan RE dari endapan $(U,Th,RE)OH$ yang merupakan hasil dekomposisi, dan diperoleh rekovery RE = 62%, U = 3%, Th = 42%, dan fosfat = 52%. Pada residu $(U,Th,RE)OH$ atau sisa dari pemisahan RE masih terdapat RE sebesar 38%^[1].

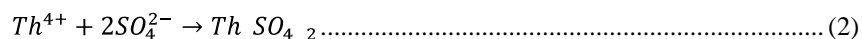
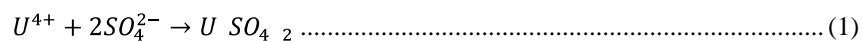
Pada tahun 2009 dilakukan penelitian peningkatan efisiensi proses pengolahan monasit dengan mengambil RE yang terdapat pada endapan tersebut menggunakan resin penukar ion IRA-402. Hasilnya, rekovery total RE meningkat menjadi 85%^[1]. Namun selama ini, U dan Th sebagai hasil samping produksi RE dari monasit masih merupakan campuran, dengan kata lain belum terpisah secara individu. Oleh karena itu diperlukan upaya lebih lanjut untuk memperoleh proses pemisahan U dari Th yang efisien.

Ada beberapa metode untuk memisahkan U dari Th, antara lain dengan ekstraksi pelarut, penukar ion, pengendapan, dan lain-lain. Di tahun 2010 telah dilakukan penelitian pemisahan U dari Th menggunakan metode ekstraksi pelarut dengan reagen Alamine-336, dan diperoleh rekovery Th bebas dari U sebesar 67,56%^[2]. Sisa Th sebesar 32,44% masih tercampur dengan U.

Penelitian ini bertujuan untuk memisahkan Th dari U menggunakan metode pengendapan dengan reagen H_2SO_4 , dimana larutan umpan yang mengandung U dan Th divariasikan dengan 2 kondisi asam yang berbeda, yaitu sulfat dan klorida.

TEORI

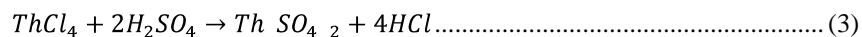
Pada proses pembuatan larutan umpan kondisi sulfat, residu pelarutan parsial yang mengandung uranium dan thorium sebagian dilarutkan dengan asam sulfat dan sebagian lainnya dengan asam klorida. U dan Th terlarut sebagai ion U^{4+} dan Th^{4+} . Ion-ion ini yang kemudian akan mengikat SO_4^{2-} dari asam sulfat sesuai persamaan reaksi berikut^[3]:



Kedua reaksi di atas merupakan reaksi kesetimbangan, sehingga penambahan konsentrasi reaktan dalam larutan akan mengakibatkan peningkatan jumlah produk yang dihasilkan^[4].

Kemampuan U dan Th untuk mengendap sebagai senyawa sulfat dipengaruhi oleh konsentrasi ion sulfat. Hal ini berkaitan dengan hasil kali kelarutan (K_{sp}) masing-masing. Untuk dapat terendapkan, hasil kali konsentrasi ion-ion terkait harus mencapai nilai K_{sp} . Semakin besar konsentrasi ion maka kecenderungan untuk terendapkan semakin besar.

Pada penelitian ini diharapkan Th dari larutan umpan akan terendapkan, sedangkan U masih berada dalam fase larutan. Th pada larutan klorida dapat terendapkan dengan menambahkan asam sulfat berlebih, sesuai dengan persamaan reaksi^[5]:



Sedangkan pengendapan thorium pada larutan sulfat dipengaruhi oleh tingkat keasaman (pH) larutan sulfat tersebut. Dalam kaitannya dengan larutan sulfat yang mengandung grup lantanida (termasuk RE), untuk memperoleh endapan thorium sulfat dengan impuritas lantanida seminimal mungkin perlu diperhatikan beberapa tingkat keasaman sebagai berikut^[6]:

- a. Tingkat keasaman sangat rendah, lantanida dan thorium akan terendapkan.
- b. Tingkat keasaman rendah, thorium terendapkan sedangkan lantanida berada dalam fasa larutan.
- c. Tingkat keasaman sedang, baik thorium maupun lantanida tidak terendapkan.
- d. Tingkat keasaman tinggi, lantanida akan terendapkan sedangkan thorium berada dalam fasa larutan.

TATA KERJA

Bahan : monasit Bangka, NaOH, HCl, H₂SO₄, dan air.

Alat : *hot plate*, *magnetic stirrer*, pH meter, filter vakum, *stopwatch*, peralatan gelas, dan spektrofotometer.

Tata Kerja :

1. Preparasi larutan (U, Th, RE) klorida.
Monasit yang telah dipersiapkan dengan ukuran butir –325 mesh, didekomposisi secara basa pada suhu 140 °C dalam waktu 4 jam. Setelah selesai dilakukan pemisahan larutan fosfat dari endapan/residu hidroksida uranium, thorium dan RE. Proses dilanjutkan dengan proses pelarutan residu secara selektif/parsial dengan HCl pada pH 3,7. Setelah itu dilakukan pemisahan padat cair/filtrasi untuk memisahkan larutan RECl₃ dari residu hidroksida uranium, thorium, dan sisa RE. Residu ini dilarutkan kembali dengan HCl pekat (residu:HCl pekat = 1:2), kemudian difiltrasi dengan menggunakan larutan HCl pH 1,0 sebagai pencuci.
2. Preparasi larutan (U, Th, RE) sulfat.
Monasit yang telah dipersiapkan dengan ukuran butir –325 mesh, didekomposisi secara basa pada suhu 140 °C dalam waktu 4 jam. Setelah selesai dilakukan pemisahan larutan fosfat dari endapan/residu hidroksida uranium, thorium dan RE. Proses dilanjutkan dengan proses pelarutan residu secara selektif/parsial dengan HCl pada pH 3,7. Setelah itu dilakukan pemisahan padat cair/filtrasi untuk memisahkan larutan RECl₃ dari residu hidroksida uranium, thorium, dan sisa RE. Residu ini dilarutkan kembali dengan H₂SO₄ pekat (residu: H₂SO₄ pekat = 1:1,5), kemudian difiltrasi dengan menggunakan larutan H₂SO₄ pH 1,0 sebagai pencuci.
3. Pemisahan Th dari U dengan metode pengendapan.
Dari tahapan preparasi di atas diperoleh 2 larutan umpan yaitu (U, Th, RE) klorida dan (U, Th, RE) sulfat. Masing-masing larutan umpan tersebut ditambahkan reagen pengendap (asam sulfat) dengan variasi volume dari 5 ml hingga 20 ml dengan interval 2,5 ml, pengadukan dilakukan selama 20 menit. Setelah diperoleh konsumsi asam sulfat yang optimal, dilakukan variasi waktu pengendapan dari 10 hingga 90 menit dengan interval 10 menit.



Gambar 1. Diagram Alir Proses Pengendapan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil

Parameter konsumsi reagen H_2SO_4 , dengan variabel tetap volume umpan 50 ml dan waktu pengendapan 20 menit diperoleh hasil seperti pada Tabel 1 dan Tabel 2.

Tabel 1. Hasil Analisis Filtrat Pengendapan Larutan Umpan Sulfat Dengan Parameter Konsumsi Reagen H_2SO_4

H_2SO_4 (ml)	Kadar Unsur Filtrat		
	U (ppm)	Th (ppm)	RE (mg/cc)
0,0	236,75	2206	35,74
5,0	204,90	462	29,04
7,5	199,75	282	21,82
10,0	190,55	153	16,08
12,5	173,15	142	12,62
15,0	160,60	150	11,86
17,5	165,35	122	11,86
20,0	156,25	58,7	12,62

Tabel 2. Hasil Analisis Filtrat Pengendapan Larutan Umpan Klorida Dengan Parameter Konsumsi Reagen H₂SO₄

H ₂ SO ₄ (ml)	Kadar Unsur Filtrat		
	U (ppm)	Th (ppm)	RE (mg/cc)
0,0	287,90	12900	133,08
5,0	214,25	2933	113,2
7,5	217,40	1387	58,56
10,0	205,75	529	36,18
12,5	202,30	565	32,02
15,0	193,15	383	29,38
17,5	186,20	276	24,92
20,0	203,00	248	24,18

Parameter waktu pengendapan, dengan variabel tetap volume umpan (50 ml) dan konsumsi reagen H₂SO₄ (20 ml) diperoleh hasil seperti pada Tabel 3 dan Tabel 4.

Tabel 3. Hasil analisis filtrat pengendapan larutan umpan sulfat dengan parameter waktu pengendapan

Waktu (menit)	Kadar Unsur Filtrat		
	U (ppm)	Th (ppm)	RE (mg/cc)
0	240,70	8045	34,14
10	182,95	4676	12,92
20	178,75	230	11,74
30	196,75	242	11,36
40	187,70	244	12,66
50	183,20	266	10,56
60	182,05	304	9,02
90	184,30	350	10,5

Tabel 4. Hasil Analisis Filtrat Pengendapan Larutan Umpan Klorida Dengan Parameter Waktu Pengendapan

Waktu (menit)	Kadar Unsur Filtrat		
	U (ppm)	Th (ppm)	RE (mg/cc)
0	225,30	14100	121,36
10	170,85	1925	10,6
20	168,90	275	10,68
30	156,70	341	10,7
40	159,65	252	10,58
45	164,55	375	10,56
50	161,20	322	10,56
60	144,70	294	11,08

Pembahasan

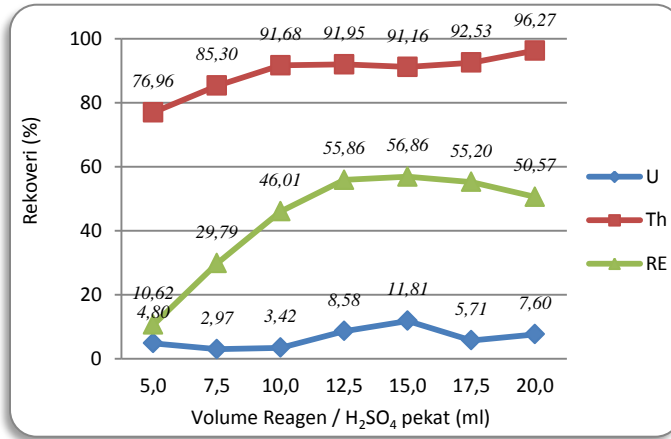
Berdasarkan data hasil analisis filtrat pada Tabel 1 – 4 dapat dihitung rekoverti pengendapan untuk masing-masing unsur/komponen dengan menggunakan persamaan-persamaan berikut:

$$\text{Massa dalam Filtrat} = \text{kadar} \times \text{volume} \times \text{densitas}$$

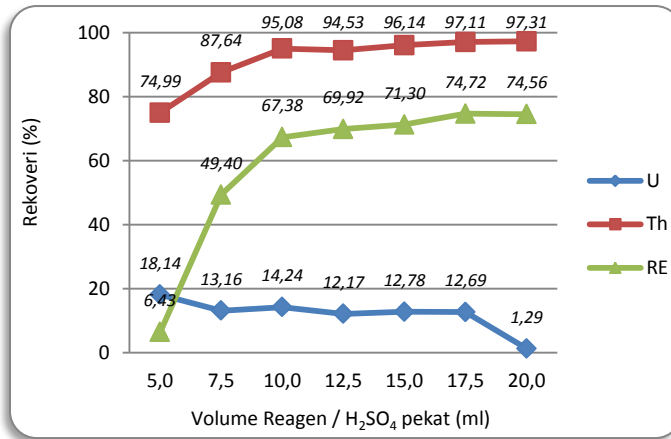
$$\text{Massa dalam Endapan} = \text{kadar dalam umpan} - \text{massa dalam filtrat}$$

$$\text{Rekoverti Pengendapan} = \frac{\text{Massa dalam Endapan}}{\text{Massa dalam Umpan}} \times 100\% \dots \dots \dots (4)$$

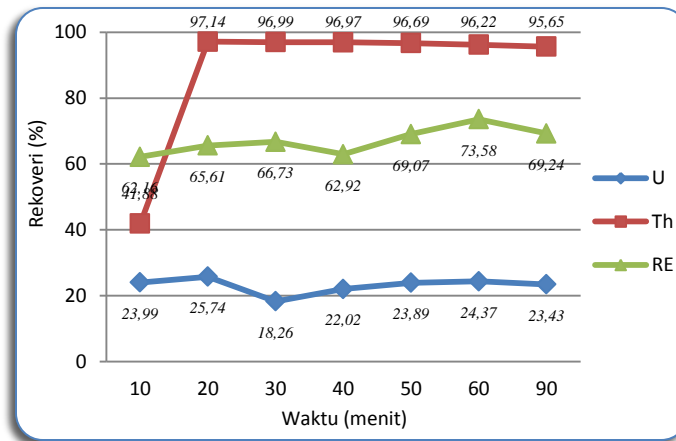
Hasil perhitungan rekoverti pengendapan dapat digunakan persamaan (4) seperti terlihat pada Gambar 2 – 5 sebagai berikut:



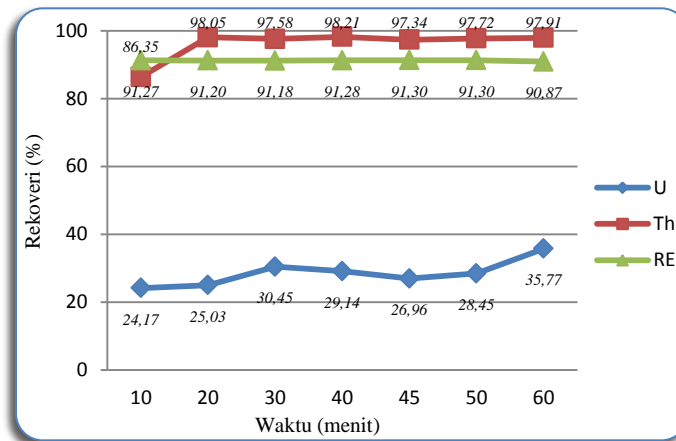
Gambar 2. Grafik Pengaruh Penambahan H₂SO₄ Terhadap Rekoverti Pengendapan Th Umpan Larutan Sulfat. Variabel tetap: volume larutan umpan = 50 ml; waktu = 20 menit



Gambar 3. Grafik Pengaruh Penambahan H₂SO₄ Terhadap Rekoverti Pengendapan Th Umpan Larutan Klorida. Variabel tetap: volume larutan umpan = 50 ml; waktu = 20 menit



Gambar 4. Grafik Pengaruh Waktu Terhadap Rekoveri Pengendapan Th Umpan Larutan Sulfat
Variabel tetap: volume larutan umpan = 50 ml; reagen $\text{H}_2\text{SO}_4 = 20$ ml



Gambar 5. Grafik Pengaruh Waktu Terhadap Rekoveri Pengendapan Th Umpan Larutan Klorida. Variabel Tetap: volume larutan umpan = 50 ml; reagen $\text{H}_2\text{SO}_4 = 20$ ml

Th pada larutan umpan terendapkan sebagai $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ seiring dengan ditambahkannya asam sulfat. Semakin banyak penambahan asam sulfat, maka konsentrasi ion SO_4^{2-} dalam larutan akan semakin tinggi. Persamaan reaksi (1) dan (2) merupakan reaksi *reversible*, maka untuk mengarahkan reaksi agar bergeser ke arah produk dapat dilakukan penambahan konsentrasi reaktannya. Oleh karena itu, endapan $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ semakin banyak diperoleh dengan meningkatnya volume asam sulfat yang ditambahkan. Begitu pula jika dikaitkan dengan konsep kelarutan, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ akan mengendap jika nilai hasil kali kelarutan (Ksp) telah tercapai atau terlampaui. Ksp merupakan hasil perkalian konsentrasi ion dalam larutan, dalam hal ini ion Th^{4+} dan SO_4^{2-} . Dengan menambahkan asam sulfat ke dalam larutan berarti menambahkan ion SO_4^{2-} yang

menyebabkan peningkatan nilai Ksp hingga akhirnya tercapai keadaan dimana endapan $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ terbentuk.

Sebagian kecil U ikut bersama endapan $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Hal ini disebabkan ion U^{4+} dapat bereaksi dengan SO_4^{2-} , namun karena konsentrasinya jauh lebih kecil dibandingkan ion Th^{4+} maka kecenderungan terbentuknya $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ lebih kecil. Tingkat keasaman yang tinggi menyebabkan endapan tidak memungkinkan untuk dicuci, sehingga U yang masih terlarut dapat melekat pada permukaan endapan dan tidak terbawa oleh larutan filtrat.

Dari Gambar 2 dan Gambar 3 terlihat bahwa rekoveri pengendapan untuk Th paling besar terjadi pada penambahan asam sulfat sebanyak 20 ml, dan pada kondisi demikian pula diperoleh perbandingan rekoveri pengendapan terbesar antara Th dan U. Penambahan asam sulfat pada penelitian ini dibatasi oleh kemampuan kertas saring, dimana pada penambahan asam sulfat lebih dari 20 ml, kertas saring sudah tergerus oleh asam. Oleh karena itu, ditetapkan penambahan asam sulfat optimal adalah 20 ml atau dengan kata lain perbandingan volume umpan dengan penambahan asam sulfat optimal adalah 5:2. Terlihat pada Gambar 4 dan Gambar 5 bahwa waktu kontak optimal antara reagen asam sulfat dengan larutan umpan pada kondisi sulfat adalah 30 menit dimana Th terendapkan 96,99% dan U 18,26%, sedangkan rekoveri pengendapan Th 98,05% dan U 25,03%. Lamanya waktu kontak menentukan kesempurnaan reaksi, semakin lama waktu akan memungkinkan seluruh ion Th^{4+} maupun U^{4+} untuk saling kontak dan berikatan dengan ion SO_4^{2-} . Setelah kesetimbangan tercapai laju pengendapan sama dengan laju pelarutan, maka penambahan waktu menjadi tidak efektif lagi. Hasil optimal yang diperoleh dengan pengaruh perbedaan kondisi larutan umpan tidak signifikan, sehingga terdapat kecenderungan perubahan dan besarnya rekoveri pengendapan yang relatif sama.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Rekoveri pengendapan optimal pada larutan umpan sulfat yaitu Th sebesar 96,99% dan U 18,26% dengan konsumsi reagen asam sulfat 20 ml (larutan umpan: asam sulfat = 5 : 2) dan waktu pengendapan 30 menit.
2. Rekoveri pengendapan optimal pada larutan umpan klorida yaitu Th sebesar 98,05% dan U 25,03% dengan konsumsi reagen asam sulfat 20 ml (larutan umpan : asam sulfat = 5 : 2) dan waktu pengendapan 20 menit.

DAFTAR PUSTAKA

1. HAFNI L.N., SOROT S., BAMBANG S., "Peningkatan Efisiensi Produksi Rare Earth Bebas Zat Radioaktif Dari Hasil Samping Penambangan Timah", PPGN-BATAN, 2009.
2. KURNIA T., RIESNA P., SUMARNI, RUDI P., "Pemisahan Uranium dari Thorium pada Monasit dengan Metode Ekstraksi Pelarut Alamine", Eksplorium, ISSN 0854-1418, Vol.XXXII, 2011.
3. GATES-ANDERSON, D.D., LAUE, C.A., FITCH, T.E., "Dissolution Treatment of Depleted Uranium Waste", Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-TR-202275, USA, 2004.
4. ROBERT S. BOIKESS, EDWARD EDELSON, "Chemical Principles", Harper and Row Publishers, USA 1978.
5. ZAHARDI, "Pengolahan Monasit", Eksplorium, ISSN 0854-1418, No.112/XX/98, 1998.
6. CALLOW R.J., "The Industrial Chemistry of the Lantanidas, Yttrium, Thorium and Uranium", First Edition, Pergamon Press, 1967.