

Optimasi proses pelindian pada pengambilan uranium dan thorium dalam pembuatan zircon opacifier ($ZrSiO_4$)

Sajima, Moch. Setyadji

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator-BATAN,
Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 ykbb Yogyakarta 55281- Indonesia
e-mail : Sajima_06@yahoo.com
(Naskah diterima 26-01-2015 disetujui 26-06-2015)

Abstract

The leaching process optimization of uranium and thorium in producing of zircon opacifier ($ZrSiO_4$). The research aims to separate uranium and thorium from zircon opacifier by leaching process using HCl as solvent. The experiments were carried out in a glass reactor. The variables observed were acidity, time and temperature. The grinding powder of zircon which contain ThO_2 0.11% and U_2O_3 0.05% has been leached by chloride acid, then the product was separated by centrifuge. The products were washed by water then the solids were dried in an oven at 105 °C. Uranium and thorium in the feed and product were analyzed by using AAN method. The experiments showed that the optimum conditions process of leaching were: the concentration of acid was 1 M, time was 25 minutes and temperature was 90 °C, the amount of uranium and thorium that was picked up respectively 76.53% and 73.19%.

Keywords : opacifier, acidity, time, temperature, leaching

Abstrak

Optimasi proses pelindian pada pengambilan uranium dan thorium dalam pembuatan zirkon opacifier ($ZrSiO_4$). Telah dilakukan optimasi pelindian pada pengambilan uranium dan thorium dalam pembuatan zirkon *opacifier*. Penelitian bertujuan untuk memisahkan uranium dan thorium dari zirkon *opacifier* dengan cara pelindian menggunakan pelarut HCl. Percobaan dilakukan menggunakan reaktor gelas. Variabel proses yang diteliti adalah keasaman HCl, waktu kontak dan temperatur. Hasil giling dengan kadar $ThO_2 = 0,11\%$ dan $U_2O_3 = 0,05\%$ dilindi menggunakan pelarut HCl, kemudian dipisahkan menggunakan alat pemusing (*centrifuge*). Padatan zirkon *opacifier* yang diperoleh dicuci dengan air kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur $105\text{ }^\circ\text{C}$. Analisis kandungan unsur dalam umpan dan hasil proses pelindian dilakukan dengan metoda AAN. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum proses tercapai pada keasaman 1 M, waktu kontak 25 menit dan temperatur $90\text{ }^\circ\text{C}$ dengan jumlah uranium dan thorium yang terambil masing masing $76,53\%$ dan $73,19\%$.

Kata kunci : *opacifier, keasaman, waktu, temperatur, pelindian*

1. Pendahuluan

Peraturan Menteri ESDM No. 1 Tahun 2014 tentang Peningkatan Nilai Tambah Mineral melalui Kegiatan Pengolahan dan Pemurnian yang mempersyaratkan batasan produk minimum untuk diekspor terhadap produk zirkonia ($ZrO_2 + Hf$) dengan kadar $>99\%$ ^[1] dan Peraturan Kepala BAPETEN No. 09 tahun 2009 tentang intervensi terhadap paparan yang berasal dari *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material* (TENORM)^[2] adalah instrumen hukum yang efektif untuk membatasi ekspor pasir zirkon dan terikutnya bahan sumber (^{238}U dan ^{232}Th). Hal ini menjadikan konsentrat zirkon dapat dikendalikan sehingga diharapkan dapat diusahakan peningkatan nilai tambah dari pengolahan konsentrat zirkon menjadi beberapa produk zirkon yang dapat menstimulasi berdirinya industri hilir berbasis zirkon. Kebutuhan zirkon di dunia pada tahun

2011 mencapai 1,3 juta ton dan pada tahun 2012 mencapai 1,5 juta ton, 5% dari kebutuhan tersebut dipasok dari Indonesia. Pada tahun 2015 diperkirakan kebutuhan zirkon mencapai 2,3 juta ton dan tahun 2017 mencapai 2,6 juta ton^[3,4,5]. Pasir zirkon memiliki nilai yang sangat strategis karena terkait dengan industri nuklir maupun industri aplikatif lainnya. Pada industri nuklir, zirkonium dalam bentuk paduan logam (zirkaloi) merupakan material utama untuk kelongsong bahan bakar reaktor nuklir untuk PLTN jenis PWR dan BWR^[6]. Zirkonium sangat tahan terhadap korosi dan radiasi serta memiliki kekuatan mekanik yang sangat baik. Pemanfaatan zirkaloi untuk bahan kelongsong mempunyai nilai strategis seiring dengan pertumbuhan PLTN di dunia. Zirkonium dalam bentuk *zirconium carbide* (ZrC) dapat digunakan sebagai partikel pelapis pengganti *silicon carbide* (SiC) pada elemen bahan bakar nuklir (TRISO) Reaktor Suhu Tinggi (RST)^[4].

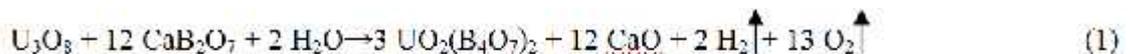
Hal ini disebabkan ZrC memiliki sifat yang tahan terhadap korosi dari hasil reaksi fisi nuklir. Keunggulan lain ZrC adalah mempunyai titik lebur yang sangat tinggi yaitu 3450°C, sedangkan SiC akan terdekomposisi pada temperatur diatas 1600°C sehingga pengoperasian RST pada temperatur diatas 1600°C akan menyebabkan terjadinya kebocoran kernel bahan bakar TRISO^[7,8]. Dalam industri hilir non nuklir, olahan zirkon yang banyak digunakan adalah zirkon *opacifier*. Peran *opacifier* dalam industri keramik yaitu sebagai bahan glasir opak karena mempunyai indeks refleksi yang tinggi, sehingga dihasilkan keramik bermutu tinggi. Zirkon *opacifier* yang digunakan berupa tepung dengan prosentase pemakaian mencapai 13 % dari total bahan glasir yang digunakan^[9]. Selain itu, secara ekstensif digunakan sebagai pelapis tungku pembakaran pada peleburan logam, karena bersifat dapat mempertahankan komposisi fisik dan kimia, bahkan kuat ketika mengalami perlakuan temperatur tinggi^[9]. Aplikasi zirkon dalam industri keramik mencapai 55%. Manfaat zirkon *opacifier* lainnya adalah sebagai komponen utama atau komponen minor yang mampu mengubah sifat-sifat bahan baik dalam bidang mekanik, termal maupun elektrik. Peran zirkon *opacifier* dalam hal ini untuk meningkatkan kekerasan dan kekuatan mekanik atau sebagai glasir penutup atau

glasir *opacifier* yang dapat memperbaiki ketahanan glasir terhadap timbulnya cacat retak rambut (*crazing*). Peran *opacifier* lainnya adalah memberikan sinar dan kecerahan untuk bahan-bahan rumah tangga seperti genteng keramik, saniter, lantai dan ubin dekoratif. Spesifikasi zirkon *opacifier* pabrikan ditunjukkan pada Tabel 1. Proses pembuatan zirkon *opacifier* melalui beberapa tahapan proses yaitu sortir, *upgrading*, kalsinasi, pelindian, pengeringan dan penggilingan. Sortir adalah kegiatan pemilahan secara manual antara bongkahan besar (sebagai pengotor) dengan butiran kecil sebagai pasir zirkon. *Upgrading* merupakan tahapan lanjutan dari proses sortir adalah menaikkan kadar zirkon agar diperoleh konsentrat zirkon yang memenuhi persyaratan proses yaitu kandungan ZrO₂ 65 %. Peningkatan kadar zirkon dilakukan dengan pemisahan berdasarkan perbedaan sifat fisik mineral. Perbedaan berat jenis atau kerapatan digunakan proses gravitasi dan media berat biasanya digunakan meja goyang. Perbedaan sifat kelistrikan dilakukan pengujian dengan metode elektrostatik menggunakan alat *High Tension Separator* (HTS). Perbedaan sifat kemagnetan dilakukan dengan proses *magnetic* menggunakan *Magnetic Separator*^[11,12]. Pengeringan (*drying*) yaitu proses untuk membuang seluruh kandungan air dengan cara penguapan.

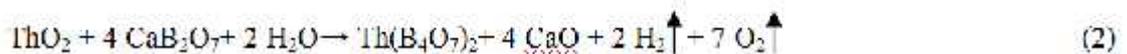
Tabel 1. Spesifikasi zirkon *opacifier* pabrikan^[10]

TREBOL					
Opacifiers Specifications					
	Ultrox	Ultrox 500W	Ultrox Extra	Ultrox 1000W	Ultrox 2000W
ZrO₂ (%) minimum	63.5	63	63	63	63
SiO₂ (%) maximum	34.3	34.3	34.3	34.3	34.3
Al₂O₂ (%) maximum	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
TiO₂ (%) maximum	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Fe₂O₃ (%) maximum	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
U + Th (ppm) maximum	500	500	500	500	500
Melting Point (°C)	2,205	2,205	2,205	2,205	2,205
Specific Gravity	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Refractive Index	2	2	2	2	2
Hardness (Mohs)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Thermal Exp. Coef. (cm/ °C)	4.2 x 10 ⁻⁶				
Particle Size (Microns) d 50 %	1.6 ± 0.2	1.05 – 1.35	0.91 – 1.21	0.65 – 0.95	0.55 – 0.85
Magnetic Fe₂O₃ (%) maximum	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Test on tile vs control lot (DE)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Maximum					
Residue in 325 Mesh (%)	-----	-----	-----	-----	----
Maximum					
Residue in 400 Mesh (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Maximum					

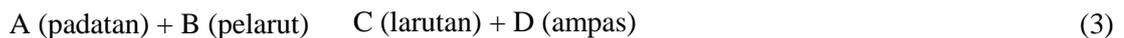
Kalsinasi adalah tahapan dekomposisi panas kalsium boraks yang terjadi saat proses material. Reaksi antara uranium dengan kalsinasi diduga sebagai berikut^[13] :



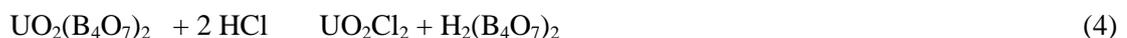
Reaksi antara thorium dengan kalsium boraks yang terjadi saat kalsinasi adalah :



Pelindian (*leaching*) adalah suatu cara sebagian yang tidak larut dalam bentuk ampas pemisahan komponen dari suatu campuran (*inert*). Pelindian dapat dilakukan secara catu, padatan (*solid*) menggunakan pelarut (*solvent*) semi sinambung dan sinambung. Reaksi tertentu sehingga sebagian zat padat larut dan proses pelindian adalah sebagai berikut^[14]:



Reaksi yang terjadi antara pengotor (uranium dan thorium) dengan pelarut pada tahap pelindian adalah sebagai berikut^[13] :



Uranium dan thorium terlepas dari $ZrSiO_4$ (padatan) dan larut dalam filtrat pada saat proses pelindian. Pada penelitian ini proses pelindian dilakukan secara catu-
engan metode padat cair dengan pelarut HCl. Kandungan uranium dan thorium dalam

umpan, *opacifier* dan filtrat dianalisis menggunakan metode analisis aktivasi neutron (AAN)^[14]. Penelitian ini mempelajari pengaruh waktu, temperatur dan perbandingan berat pada proses pelindian asam terhadap pengotor uranium dan thorium yang terambil.



Gambar 1. Proses pelindian dalam pembuatan zirkon *opacifier*.

2. Metodologi

2.1. Bahan

Bahan yang digunakan sebagai umpan dalam penelitian adalah pasir zirkon hasil sortir, *upgrading* menggunakan meja goyang, magnetik separator dan *High Tension Separator*, konsentrat zirkon dengan kadar $ZrO_2 \geq 65\%$. Selanjutnya dikalsinasi menggunakan kalsium boraks sebagai bahan aditif dalam *muffle furnace* pada temperatur $1200\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam, kemudian digiling dengan *ball mill* dan disaring menggunakan *vibrating screen* ukuran 200 mesh. Serbuk zirkon *opacifier* yang diperoleh kemudian

dikeringkan sampai berat stabil. Analisis U dan Th dilakukan menggunakan metode AAN dan diperoleh kadar U_3O_8 dan Th_2O_3 masing-masing 0,05 % dan 0,11 %.

2.2. Alat

Alat yang dipakai adalah seperangkat reaktor pelindian yang dilengkapi dengan pengaduk dan pemanas, pemisah padat – cair (*centrifuge*) yang digunakan untuk memisahkan hasil pelindian, oven yang digunakan untuk mengeringkan dan seperangkat alat AAN yang digunakan untuk analisis unsur logam.

2.3. Cara Kerja

Proses pelindian $ZrSiO_4$ dilakukan dengan menggunakan bahan umpan sebanyak 20 mg dan pelarut HCl sebanyak 200 ml. Proses dilakukan dalam reaktor gelas sambil diaduk pada kecepatan 200 rpm. Optimasi proses pelindian dilakukan dengan memvariasi parameter keasaman pelarut HCl (0,2; 0,4; 0,6 0,8; 1,0 dan 1,2 M), waktu proses pelindian (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 dan 50 menit), serta temperatur (30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 dan $100^{\circ}C$). Setelah proses pelindian selesai, di diamkan sampai dingin. Hasil proses pelindian diambil dan dipisahkan menggunakan *centrifuge*. Padatan yang diperoleh dicuci dengan air bebas mineral hingga pH air cucian mendekati 7, kemudian dipisahkan menggunakan pemisah sistem vakum. Hasil pemisahan dikeringkan menggunakan oven hingga diperoleh berat yang stabil, kemudian dianalisis kandungan uranium maupun thoriumnya menggunakan metode AAN. Kemampuan pengambilan uranium dan thorium (persentase dari elemen terlindi) dihitung dari banyaknya uranium atau thorium dalam umpan (Co) dikurangi dengan banyaknya uranium atau thorium dalam *opacifier* (C) dibagi dengan banyaknya uranium atau thorium dalam umpan (Co) yang dapat dituliskan sebagai berikut^[15] :

$$\% \text{ elemen terlindi} = \frac{Co - C}{Co} \times 100\% \quad (6)$$

Faktor-faktor yang mempengaruhi proses pelindian adalah^[14,15] :

a. Temperatur.

Temperatur reaksi semakin tinggi, maka harga konstanta kecepaan reaksi semakin besar sehingga menaikkan kecepatan reaksinya. Hal ini sesuai persamaan *Arrhenius* sebagai berikut,

$$k = A.Exp(-E/RT) \quad (7)$$

Keterangan :

k = konstanta kecepatan reaksi,

R = konstante gas ideal

= 1,98 cal/mol. $^{\circ}K$

A = faktor frekuensi.

E = energi aktivasi, kalori

T = temperatur reaksi, $^{\circ}K$

b. Kecepatan putaran pengaduk (rpm).

Kecepatan putaran pengaduk semakin tinggi, akan menaikkan frekwensi tumbukan antar partikel zat yang bereaksi sehingga menaikkan harga konstanta kecepaan reaksi.

c. Waktu.

Waktu kontak semakin lama, maka kesempatan terjadinya kontak / tumbukan antar partikel semakin besar, sehingga hasil yang diperoleh semakin besar.

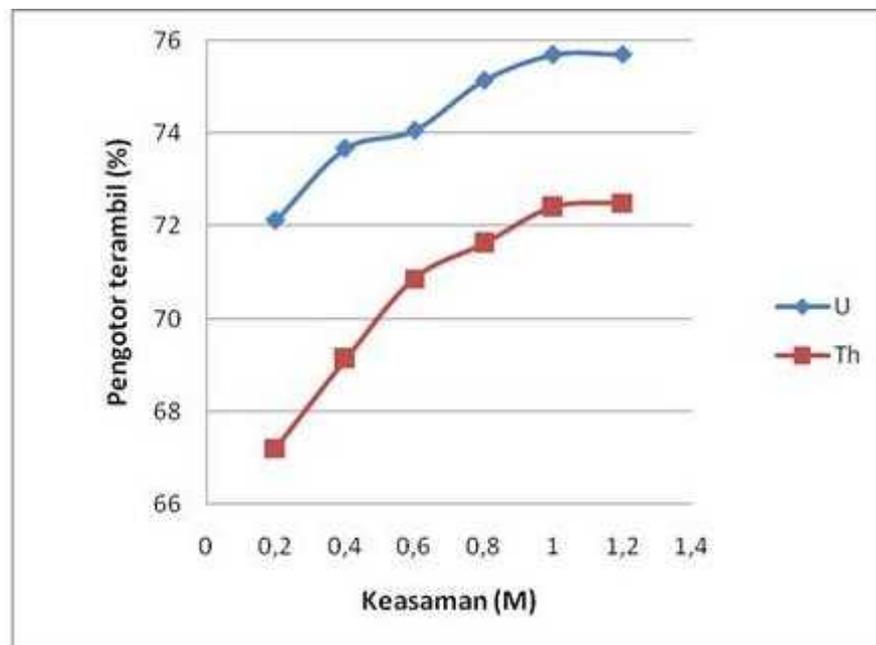
d. Luas muka.

Luas permukaan partikel dari bahan yang bereaksi semakin besar, akan memperbesar ruang terjadinya interaksi antar partikel yang bereaksi sehingga hasil reaksi berlangsung lebih baik.

3. Hasil Dan Pembahasan

Pada penelitian ini dilakukan optimasi variabel keasaman asam pelindi, waktu

kontak dan temperatur. Hasil optimasi tersebut disajikan pada Gambar 2, 3 dan 4. Untuk variasi keasaman HCl, proses pelindian dilakukan dengan berat umpan 20 g, volume pelarut (HCl) 200 ml, waktu pengadukan 25 menit dan temperatur 90°C. Hasil penelitian pengaruh keasaman pelarut terhadap pengotor uranium dan thorium terambil disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh keasaman pelarut proses pelindian terhadap pengotor terambil pada temperatur pelindian 90°C dan lama pelindian 25 menit.

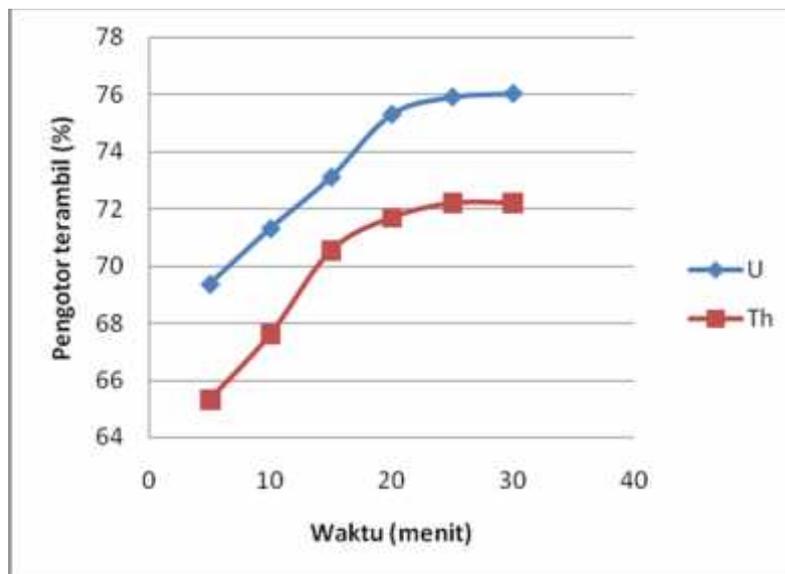
Gambar 2. menunjukkan, ketika proses pelindian dilakukan pada keasaman 0,2 M, uranium terambil 72,12 % dan thorium 67,21 %. Hal ini membuktikan bahwa uranium maupun thorium dapat diambil dengan cara mengkalsinasi konsentrat zirkon dengan bahan aditif kalsium boraks (persamaan 1 dan 2), kemudian hasil kalsinasi dilindi menggunakan

pelarut HCl (persamaan 4 dan 5). Gambar 2, menunjukkan bahwa apabila keasaman pelarut dalam proses pelindian dinaikkan hingga mencapai 1 M, maka akan mengakibatkan uranium maupun thorium yang terambil mengalami kenaikan secara signifikan (uranium 75,70 % dan thorium 72,41 %).

Hal ini membuktikan semakin tinggi keasaman pelarut mengakibatkan bahwa keasaman pelarut semakin besar, ion Cl^- yang dihasilkan semakin banyak, sehingga uranium maupun thorium yang terikat semakin banyak sesuai dengan jumlah Cl^- yang dihasilkan. Ketika keasaman pelarut dinaikkan terus menjadi 1,2 M, jumlah uranium dan thorium terlarut dalam filtrat kenaikannya sudah tidak berarti lagi. Hal ini membuktikan jumlah

uranium dan thorium yang dapat terikat oleh Cl^- yang tidak berubah lagi. Peristiwa ini sesuai dengan teori atom Dalton, dalam reaksi kimia tidak ada atom yang hilang atau tercipta, yang ada hanyalah penataan ulang atom atom reaktan membentuk susunan yang baru yaitu hasil reaksi.

Hasil penelitian pengaruh waktu pelindian terhadap uranium dan thorium yang terambil disajikan pada Gambar 3.

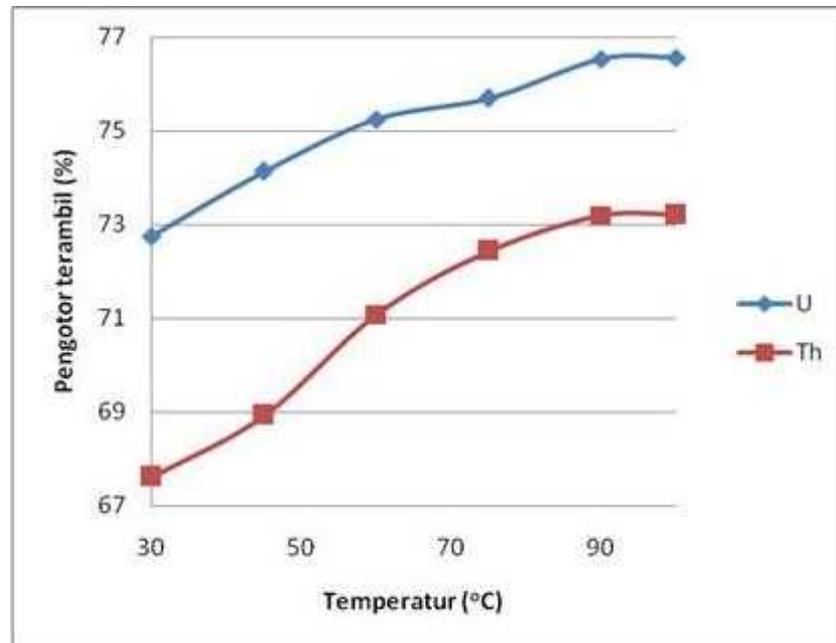


Gambar 3. Pengaruh waktu pelindian terhadap pengotor uranium thorium terambil pada keasaman pelarut pelindian 1 M dan temperatur 90°C .

Gambar 3. menunjukkan bahwa waktu sangat berpengaruh pada proses pelindian. Gambar 3. menunjukkan, bahwa semakin lama proses pelindian (dari 5 hingga 25 menit), pengotor yang terambil semakin banyak (uranium dari 69,35 % menjadi 75,91 % sedangkan thorium dari 65,3 % menjadi 72,19 %). Hal ini membuktikan bahwa

semakin lama waktu pelindian mengakibatkan kesempatan kontak antara umpan dengan pelarut semakin intens, sehingga reaksi antara pengotor dengan pelarut menjadi sempurna. Ketika waktu pelindian dinaikkan hingga 30 menit, jumlah pengotor yang terambil semakin sedikit, dan grafik cenderung mendatar. Hal ini menunjukkan bahwa, proses pelindian optimum tercapai pada waktu 25 menit.

Hasil penelitian pengaruh temperatur pelindian terhadap pengotor uranium dan thorium terambil disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh temperatur pelindian terhadap pengotor uranium dan thorium terambil pada keasaman pelarut pelindian 1 M selama 25 menit

Gambar 4, menunjukkan bahwa ketika temperatur proses pelindian dinaikkan dari 30°C menjadi 90 °C, mengakibatkan jumlah pengotor yang terambil mengalami kenaikan (uranium terambil dari 72,75 % menjadi 76,53 dan thorium dari 67,61 % menjadi 73,19 %). Hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius (persamaan 7), bahwa semakin tinggi temperatur pada proses pelindian mengakibatkan energi aktivasi mengalami kenaikan sehingga konstanta kecepatan reaksi semakin besar dan reaksi semakin cepat. Ketika temperatur proses pelindian dinaikkan hingga 100°C, jumlah pengotor yang terambil kenaikannya sudah tidak signifikan lagi

(uranium 76,56 % dan thorium 73,21 %). Hal ini menunjukkan bahwa proses pelindian optimal pada temperatur 90 °C.

4. Kesimpulan

Penelitian ini telah dilakukan optimasi pelindian zirkon *opacifier* dengan kadar $ZrO_2 \geq 65\%$ dan kadar bahan radioaktif U_3O_8 dan Th_2O_3 masing - masing 0,05 % dan 0,11 %. Optimasi proses pelindian dilakukan pada parameter keasaman HCl, waktu serta temperatur dan diperoleh masing masing sebesar 1 M HCl, waktu 25 menit dan temperatur 90°C dengan jumlah uranium dan thorium yang terambil masing masing 76,53 dan 73,19 %.

5. Ucapan Terimakasih

Terimakasih kepada sdr Siswanti, SST, Sri Suhartati dan Taryadi yang telah membantu melakukan penelitian serta Kemenristek atas dukungan dana melalui program Insentif Riset SINas Tahun 2013 / 2014

6. Daftar Pustaka

1. Peraturan Menteri ESDM No. 1 Tahun 2014 tentang Peningkatan Nilai Tambah Mineral melalui Kegiatan Pengolahan dan Pemurnian yang mempersyaratkan batasan produk minimum untuk diekspor terhadap produk zirkonia ($ZrO_2 + Hf$) dengan kadar >99%
2. Peraturan Kepala BAPETEN No. 09 tahun 2009 tentang Intervensi terhadap Paparan yang Berasal dari TENORM.
3. Hidayati, D., Sudarto. (2010). Kajian Pengawasan Ekspor Pasir Zirkon yang Mengandung Bahan Sumber (U dan Th), Prosiding Seminar Nasional Pengembangan Energi Nuklir III.
4. Sudarto, Dyah Kallista, Dedi Hermawan. (2008). Kajian Teknis Aspek Pengembangan Bahan Nuklir dalam Pasir Zirkon., Prosiding seminar Nasional Sains dan Teknologi-II 2008 Universitas Lampung.
5. Cameron Chai, Worldwide Market for Zirconium to Reach 2.6 Million Metric Tons by 2017, Published on May 7, 2012
6. Nel, J.T., Havenga, J.L., Makhofane, M.M. And Jansen, A.A.(2012). The plasma-assisted manufacture of zirconium metal powder from zirconium tetrachloride, The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Volume 112, South Africa, January 2012
7. Balthesen, E. (1991). *HTR fuel element development in the Federal Republic of Germany, behavior of GCR fuel under accident conditions*, In: Proc. IAEA Specialists' Meeting, Oak Ridge, IAEA, IWGGCR/25, Vienna, pp. 24e25.
8. Zhou, X., Tang, T. (2010). *Current status and future development of coated fuel particles for high temperature gas-cooled reactors*, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing, China.
9. Soesilowati dan Sri Hidayati. (2008). Aplikasi Glasir Zirkon Pada Industri Gerabah Keramik di Pagerjuang Bayat, Informai Teknologi Keramik & Gelas Vol 29 No 2.
10. Ichalmers.D.I, (2011). An Example of the process required to take a new generation polymetallic, rare metal and rare earth deposit into production rare earths and strategic metals, Sydney, Alkane Resources Ltd.Dubbo Zirconia Project NSW Australia.

11. Lubbe, S., Munsami. R., Fourie, D. (2012). Benefication of Zirkom Sand in South Africa. The Journal of The Sourthern African Institut of Mining and metallurgy 7A.
12. Sajima. (2015). Benefisiasi Pasir Zirkon untuk Umpan Pembuatan Zirkon *Opacifier*. prosiding pertemuan dan presentasi ilmiah Fungsional Pengembangan Teknologi Nuklir IX.
13. Kwela, Z.N. (2006). Alkali-Fusion Processes for the Recovery of Zirconia and Zirconium Chemical from Zircon Sand, Zirconia Extraction Processes, Chapter 5, University of Pretoria.
14. Sajima, Tunjung Indrati, Trihandini. (2014). Optimasi Pencucian dalam Pembuatan *Zirconium Basic Sulphate* (ZBS)., Prosiding Seminar Nasional Teknologi Energi Nuklir IX.
15. Meor Yusoff M.S., (2010). Recovery of Uranium from Malaysian Non Conventional Soueces, Journal of Nuclear and Related Technologies, Vol. 7, No. 2, *Malaysian Nuclear Agency, Bangi, Selangor, Malaysia*.