

PROSES PEMURNIAN YELLOW CAKE DARI LIMBAH PABRIK PUPUK

Ngatijo, Rahmiati, Asminar, Pranjono

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir – BATAN

ABSTRAK

PEMURNIAN YELLOW CAKE DARI LIMBAH PABRIK PUPUK. Telah dilakukan proses pemurnian *Yellow cake* dari limbah pabrik pupuk PT. Petrokimia Gresik untuk mendapatkan serbuk UO_2 dengan kemurnian tinggi melalui jalur ADU dari bahan dasar *Yellow cake* dari limbah pabrik pupuk PT. Petrokimia Gresik. Serbuk UO_2 yang diperoleh diharapkan dapat memenuhi kriteria derajat nuklir (*nuclear grade*). Percobaan dilakukan dengan cara melarutkan *Yellow cake* menggunakan asam nitrat untuk mendapatkan larutan uranil nitrat dengan konsentrasi U sebesar 200 g/L dan keasaman 4 N. Larutan uranil nitrat diekstraksi pada suhu kamar menggunakan pelarut TBP-kerosin (3:7), perbandingan fasa air dan fasa organik (1:1) dengan kecepatan pengadukan 800 rpm selama 30 menit, ekstraksi dilakukan sampai 3 tingkat. Fasa organik $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ diekstraksi menggunakan asam nitrat 0,01 N pada suhu kamar dengan perbandingan fasa organik dan fasa air (1:2), kecepatan pengadukan 800 rpm selama 30 menit. Uranil nitrat murni hasil re-ekstraksi dipisahkan dengan cara diuapkan hingga kadar uraniumnya sebesar 70 g/L sebagai umpan pengendapan. Proses pengendapan dilakukan dengan volume umpan sebanyak 1 liter dengan konsentrasi sebesar 70 g/L, suhu reaksi $70^\circ C$, kecepatan pengadukan 500 rpm, $NH_4(OH)$ 25% diteteskan sedikit demi sedikit sampai pH 7 dan dipertahankan selama 30 menit. Selanjutnya endapan ADU disaring dan dicuci dengan aquadest dan dikeringkan pada suhu $110^\circ C$ sampai berat konstan. Serbuk ADU dikalsinasi pada suhu $700^\circ C$ selama 4 jam menjadi U_3O_8 . Serbuk U_3O_8 hasil kalsinasi selanjutnya direduksi dengan gas H_2 pada suhu $800^\circ C$ selama 4 jam menjadi serbuk UO_2 . Dari proses pemurnian *Yellow cake* dari limbah pupuk PT. Petrokimia Gresik diperoleh efisiensi pelarutan sebesar 97,27%, efisiensi ekstraksi sampai 3 tingkat sebesar 97,27% dan efisiensi re-ekstraksi dengan HNO_3 0,01 N sampai 1 tingkat sebesar 72,84%. Sedangkan Kadar pengotor dalam Uranil nitrat hasil proses pemurnian masuk dalam batas yang dipersyaratkan. Dengan demikian *Yellow cake* dari limbah pabrik pupuk PT. Petrokimia Gresik dimungkinkan untuk diproses menjadi serbuk UO_2 berderajat nuklir.

Kata kunci : *Yellow cake*, pelarutan, ekstraksi, pengendapan, kalsinasi, reduksi

PENDAHULUAN

Instalasi Elemen Bakar Eksperimental (IEBE) merupakan salah satu fasilitas nuklir di Pusat Penelitian Teknologi Nuklir Serpong. Instalasi ini dirancang untuk melakukan kegiatan penelitian bahan bakar nuklir reaktor daya. Fasilitas ini dilengkapi dengan fasilitas pemurnian dan konversi uranium, fabrikasi elemen bakar dan kendali kualitas. Salah satu kegiatan yang sedang dilaksanakan di fasilitas ini adalah pengembangan teknologi proses bahan bakar nuklir yang meliputi pemurnian dan konversi konsentrat uranium (*Yellow cake*) menjadi serbuk uranium dioksida yang memenuhi kriteria derajat nuklir (*nuclear grade*). Derajat nuklir adalah tingkat kemurnian uranium yang sangat tinggi terhadap unsur-unsur pengotor. Batasan maksimum jumlah pengotor yang diijinkan dalam uranium dibatasi hingga dalam jumlah yang sangat kecil (dalam orde ppm).

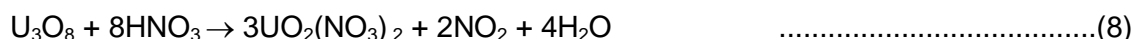
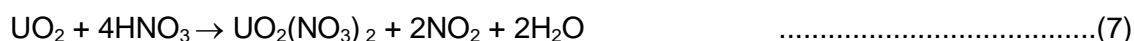
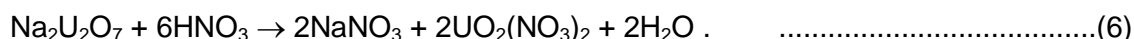
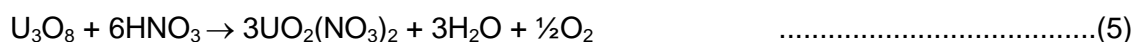
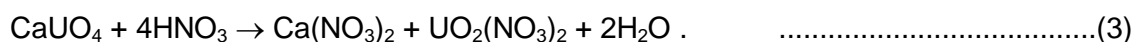
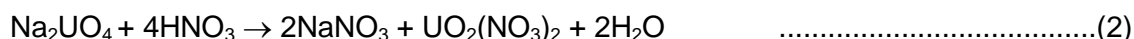
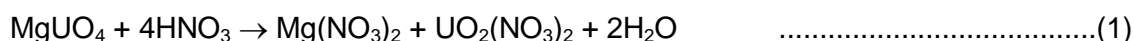
Proses pemurnian *Yellow cake* terdiri dari beberapa tahap proses yaitu pelarutan, ekstraksi, re-ekstraksi (*stripping*), pengendapan dan kalsinasi-reduksi. *Yellow cake* dari limbah pabrik pupuk fosfat PT. Petrokimia Gresik disimpan dalam jumlah cukup besar (54 drum) di Pusat Teknologi Limbah Radioaktif (PTLR) dan telah dihibahkan ke Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir (PTBN). Dari hasil analisis untuk tiap drum sebagian besar mengandung kadar uranium antara 50 – 70%^[1]. Dari data analisis tersebut *yellow cake* limbah pabrik pupuk fosfat PT. Petrokimia Gresik cukup layak untuk dilakukan proses pemurnian. Hal ini juga dapat membantu penanganan limbah radioaktif dari pupuk fosfat dan uranium yang dihasilkan dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan pelet uranium oksida (UO₂). Proses pemurnian dilakukan menggunakan metoda ekstraksi menggunakan Tributyl fosfat (TBP)-kerosin kemudian diendapkan menggunakan Ammonium hidroksida (NH₄OH), hingga dihasilkan serbuk ammonium diuranat (ADU). ADU dikalsinasi membentuk serbuk U₃O₈ lalu direduksi dengan gas hydrogen menjadi serbuk UO₂.

Tujuan dari kegiatan ini adalah untuk mendapatkan data proses pemurnian yang dapat dipakai untuk proses konversi *Yellow cake* dari limbah pabrik pupuk PT. Petrokimia Gresik menjadi serbuk UO₂ yang dapat memenuhi kriteria derajat nuklir (*nuclear grade*).

TEORI

1. Pelarutan

Dalam pelarutan konsentrasi uranium bahan pelarut yang digunakan disesuaikan dengan jenis ekstrak yang akan digunakan. Ekstraksi menggunakan TBP-kerosin pelarut yang digunakan adalah asam nitrat. Reaksi yang terjadi dalam pelarutan menggunakan asam nitrat adalah sebagai berikut^[2] :



Efisiensi pelarutan ditentukan dengan persamaan :

$$\text{Efisiensi (\%)} = \frac{\text{U dalam UN praktis}}{\text{U dalam UN teoritis}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (9)$$

2. Ekstraksi

Proses pemurnian uranium yang umum dilakukan adalah dengan cara ekstraksi cair-cair dimana komponen yang akan diekstraksi maupun pelarutnya sama-sama berada dalam fasa cair tetapi kedua cairan tersebut tidak saling melarutkan antara cairan yang satu dengan yang lainnya. Pelarut harus bersifat selektif dan mempunyai daya ekstrak yang tinggi terhadap uranyl nitrat namun masih dapat diekstraksi kembali dengan air atau asam nitrat encer. Pelarut yang banyak digunakan adalah tributil fosfat (TBP).

Pelarut TBP lebih banyak digunakan karena mempunyai beberapa kelebihan antara lain^[2] :

1. Cukup stabil terhadap asam nitrat (HNO₃) dan relatif tidak eksplosif.
2. Mempunyai daya rekoverti yang tinggi terhadap uranium sehingga kebutuhan pelarut menjadi lebih sedikit.

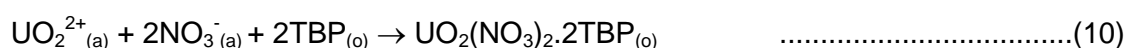
Disamping mempunyai beberapa kelebihan tersebut, TBP juga mempunyai beberapa kelemahan antara lain^[2] :

1. Berat jenisnya cukup tinggi (0,97 g/mL) mendekati berat jenis air, sehingga akan memperlambat waktu pengenalannya, (membutuhkan waktu yang lama untuk terpisah dengan fasa air).
2. Viskositasnya cukup tinggi (3,41 cp) sehingga mendorong pembentukan emulsi yang stabil selama pengadukan.
3. Pembentukan senyawa kompleks UO₂(NO₃)₂.2TBP demikian stabilnya sehingga memerlukan air atau asam nitrat encer yang lebih banyak pada re-ekstraksi (*stripping*).

Kelemahan-kelemahan tersebut dapat diatasi dengan menambahkan bahan pengencer (diluen) untuk menurunkan berat jenis serta viskositas TBP sehingga waktu pengenalannya menjadi semakin cepat. Bahan pengencer harus bersifat heterogen dengan air tetapi bersifat homogen dengan TBP. Disamping itu bahan pelarut juga harus bersifat inert terhadap bahan-bahan kimia dan tenaga reduksinya harus rendah. Pelarut yang biasa digunakan adalah kerosin.

Efisiensi ekstraksi dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain kandungan asam bebas, konsentrasi TBP, waktu kontak, kecepatan pengadukan dan suhu. Semakin tinggi kandungan asam bebas di dalam larutan menyebabkan kompleks UO₂(NO₃)₂.2TBP yang terbentuk semakin banyak pula. Namun setelah tercapai keasaman tertentu, maka penambahan kadar keasaman dalam larutan akan menyebabkan terjadi reaksi pembentukan senyawa kompleks HNO₃.TBP.

Reaksi pembentukan senyawa kompleks UO₂(NO₃)₂.2TBP adalah^[3] :



Reaksi pembentukan senyawa kompleks $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ adalah :



Efisiensi proses ekstraksi dihitung dengan persamaan berikut :

$$\text{Efisiensi} = \frac{\text{Jumlah U dalam fasa organik}}{\text{Jumlah U dalam umpan}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(12)$$

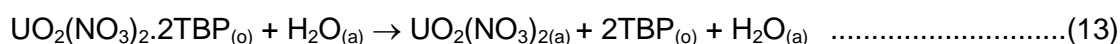
dimana,

$$\text{Jumlah U dalam fasa organik} = \text{Jumlah U dalam umpan} - \text{Jumlah U dalam fasa air}$$

3. Re-ekstraksi

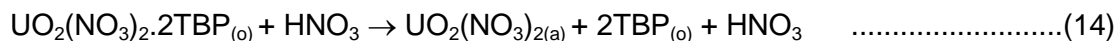
Proses re-ekstraksi adalah merupakan kebalikan dari proses ekstraksi dimana uranium yang berada dalam fasa organik akan diekstraksi kembali ke fasa air dengan menggunakan air atau asam nitrat encer.

Reaksi yang terjadi dalam re-ekstraksi dengan air adalah^[3] :



Reaksi yang terjadi di atas adalah reaksi endotermis sehingga proses re-ekstraksi dapat berjalan lebih sempurna bila suhunya reaksinya dibuat tinggi.

Sedangkan reaksi yang terjadi dalam re-ekstraksi dengan asam nitrat encer adalah :



Efisiensi re-ekstraksi dihitung dengan persamaan :

$$\text{Efisiensi} = \frac{\text{Jumlah U dalam fasa air}}{\text{Jumlah U dalam fasa organik}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(15)$$

4. Pengendapan ADU

Senyawa uranium dalam bentuk larutan hasil dari pemurnian, kemudian dikonversi ke bentuk padatan dengan cara pengendapan. Proses pengendapan uranium dapat dilakukan dengan beberapa cara yaitu :

1. Uranium diendapkan sebagai ammonium diuranat (ADU) dengan pereaksi ammonium hidroksida.
2. Uranium diendapkan sebagai ammonium uranil karbonat (AUC) dengan pereaksi ammonium karbonat.
3. Uranium diendapkan sebagai uranium peroksida (UO_4) dengan pereaksi H_2O_2 .

Proses yang biasa dilakukan untuk memperoleh uranium dioksida (UO_2) yang mampu sinter (sinterable) adalah dengan cara Uranium diendapkan sebagai ammonium diuranat (ADU) dengan pereaksi ammonium hidroksida. Tahapan reaksi yang terjadi pada proses pengendapan uranium dengan NH_4OH adalah sebagai berikut :

1. Penetralkan asam bebas

$$\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots(16)$$
2. Pembentukan larutan uranil nitrat hidroksida

$$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)\text{OH} + \text{NH}_4\text{NO}_3 \dots\dots\dots(17)$$
3. Pembentukan uranil hidroksida

$$\text{UO}_2(\text{NO}_3)\text{OH} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 \dots\dots\dots(18)$$
4. Pembentukan ammonium diuranat

$$\text{UO}_2(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots(19)$$

Dalam proses pengendapan ada beberapa hal yang dapat mempengaruhi kualitas pengendapan antara lain pH, suhu reaksi dan waktu kontak.

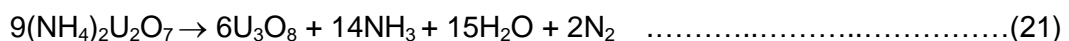
5. Kalsinasi ADU

Untuk memperoleh U_3O_8 , ADU harus didekomposisi termal (kalsinasi) pada suhu tinggi agar semua air dan ammonia keluar dan terbentuk oksida uranium baik uranium trioksida (UO_3) atau triuranium oktosida.

Dekomposisi ADU dipengaruhi oleh suhu untuk membentuk uranium oksida. Jika dipanaskan pada suhu antara 250 – 400 °C maka dihasilkan uranium trioksida (UO_3), ditunjukkan pada persamaan :



Sedangkan bila suhu pemanasan antara 600 – 900 °C akan dihasilkan triuranium oktosida (U_3O_8), ditunjukkan pada persamaan :



6. Reduksi U_3O_8 menjadi UO_2

Dari hasil kalsinasi diperoleh serbuk U_3O_8 , selanjutnya serbuk tersebut direduksi dengan cara mereaksikan serbuk U_3O_8 dengan gas hidrogen (H_2) pada suhu sekitar 600 – 800 °C. Reaksi reduksi ditunjukkan pada persamaan :



TATA KERJA

1. Bahan

Bahan yang digunakan adalah *yellow cake* dari limbah pabrik pupuk PT. Petrokimia Gresik (PKG), asam nitrat, Tributyl phosphat (TBP), kerosin, Ammonium hidroksida (NH_4OH) dan air bebas mineral (ABM)

2. Peralatan

Peralatan yang digunakan adalah timbangan, gelas beaker, gelas ukur, labu ukur, corong pisah, *Stirrer hotplate*, buret, corong buhner, pompa vakum, oven dan tungku pemanas

3. Cara Kerja

a. Pelarutan

Sebanyak 158,16 gram *Yellow Cake* PKG ditambah 140 ml asam nitrat pekat dan ditepatkan volumenya menjadi 0,5 liter dengan air suling kemudian dipanaskan pada suhu 90°C dan diaduk sampai larut. Kemudian larutan disaring menggunakan kertas saring grade no. 41. Pelarutan dilakukan sampai 6 kali dengan jumlah total *yellow cake* sebanyak 948,98 gram dan diperoleh Uranil nitrat sebanyak 3 liter yang digunakan untuk umpan proses ekstraksi. Larutan umpan dianalisis kadar uraniumnya menggunakan potensiometer.

b. Ekstraksi

Larutan Uranil nitrat dimurnikan dengan diekstraksi menggunakan pelarut TBP-kerosin (3:7), perbandingan fasa air 500 mL dan fasa organik 500 mL (1:1) pada suhu kamar dengan kecepatan pengadukan 800 rpm selama 30 menit. Fasa air dan fasa organik dipisahkan dalam corong pisah. Fasa air dianalisis kadar uraniumnya menggunakan potensiometer.

c. Re-ekstraksi

Fasa organik $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ dire-ekstraksi menggunakan asam nitrat 0,01 N dengan perbandingan fasa organik dan fasa air (1:2) pada suhu kamar dengan pengadukan 800 rpm selama 30 menit. Fasa air dan fasa organik dipisahkan dalam corong pisah. Larutan uranil nitrat hasil re-ekstraksi dianalisis kadar U menggunakan potensiometer dan pengotornya menggunakan AAS.

d. Pengendapan

Larutan uranil nitrat hasil re-ekstraksi dipekatkan hingga diperoleh kadar uranium sebesar 70 g/L. Proses pengendapan dilakukan dengan volume umpan sebanyak 1 liter dengan konsentrasi sebesar 70 g/L, suhu reaksi 70°C, kecepatan pengadukan 500 rpm, $NH_4(OH)$ 25% ditetaskan sedikit demi sedikit sampai pH 7 yang dipertahankan selama 30 menit.

e. Penyaringan

Selanjutnya endapan ADU disaring dan dicuci dengan aquadest dan dikeringkan pada suhu 110 °C sampai berat konstan.

f. Kalsinasi

Serbuk ADU yang dihasilkan dikalsinasi pada suhu 700°C selama 4 jam dalam tungku kalsinasi.

g. Reduksi

Serbuk U_3O_8 hasil kalsinasi selanjutnya direduksi dengan gas H_2 pada suhu $800^\circ C$ selama 4 jam dalam tungku reduksi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari pelarutan yellow cake sebanyak 948,98 gram diperoleh Uranil nitrat sebanyak 3 liter. Berdasarkan perhitungan teoritis kadar U dalam larutan umpan ini adalah 199,99 g/l, sedangkan berdasarkan analisis kadar U dalam larutan umpan adalah 194,53 g/l dan keasaman 3,70 N. Perhitungan dengan menggunakan persamaan 9 diperoleh efisiensi pelarutan sebesar 97,27%.

Proses ekstraksi dilakukan dengan sistem catu menggunakan ekstraktan 30% TBP dalam kerosin dengan perbandingan fasa air dan fasa organik (1:1) dan kecepatan pengadukan 800 rpm selama 30 menit ekstraksi dilakukan dengan 3 tingkat. Fasa organik sebanyak 9 liter digunakan sebagai umpan proses re-ekstraksi, fasa airnya yang mengandung uranium sebesar 5,302 g/L ditampung untuk dilimbahkan. Perhitungan dengan menggunakan persamaan (12) diperoleh efisiensi ekstraksi sebesar 97,27%.

Proses re-ekstraksi dilakukan dengan menggunakan HNO_3 0,01 N dengan perbandingan fase organik dan fase air (1:2) kecepatan pengadukan 500 rpm selama 30 menit, proses re-ekstraksi dilakukan dengan 1 tingkat, efisiensi re-ekstraksi sebesar 78,342%. Pada proses re-ekstraksi diperoleh uranil nitrat murni sebanyak 18 liter dengan kadar 22,973 g/L. Uranil nitrat ini dipekatkan dengan cara diuapkan hingga kadar U mencapai 70% untuk digunakan sebagai umpan proses pengendapan. Perhitungan dengan menggunakan persamaan (15) diperoleh efisiensi re-ekstraksi sebesar 72,84%.

Larutan uranil nitrat hasil pemekatan diendapkan dengan larutan amonia 25% pada pH 7.00 suhu $70^\circ C$ dan kecepatan pengadukan 500 rpm selama 30 menit. Endapan ammonium diuranat (ADU) disaring kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu $110^\circ C$. ADU yang sudah kering dihaluskan selanjutnya dikalsinasi di dalam tungku pada suhu $700^\circ C$ selama 4 jam. Serbuk U_3O_8 yang terbentuk direduksi menggunakan gas H_2 pada suhu $800^\circ C$ selama 4 jam. Data proses pengendapan dan hasil kalsinasi dan reduksi ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data proses pengendapan

NO	KADAR U $UO_2(NO_3)_2$ (g/L)	VOLUME $UO_2(NO_3)_2$ (mL)	KONDISI AWAL		KONDISI AKHIR		BERAT ADU (g)	BERAT U_3O_8 (g)	BERAT UO_2 (g)
			pH	SUHU ($^\circ C$)	pH	SUHU ($^\circ C$)			
1	69.87	1000	0.83	27.30	7.00	70.0	95.1	82.21	-
2	69.87	1000	1.14	27.00	7.00	70.0	103.8	84.40	82,47
3	69.87	1000	1.11	26.30	7.00	69.9	101.9	86.63	80,81
4	69.87	1000	1.10	26.10	7.00	69.9	103.3	89.09	-
Rata-rata	69.87	1000	1.05	26.68	7.00	69.95	101.03	85.58	81,64

Analisis kadar pengotor dilakukan terhadap uranil nitrat hasil pelarutan sebelum dimurnikan dan sesudah dimurnikan. Dari hasil analisis pengotor dalam uranil nitrat setelah dimurnikan kadarnya lebih rendah dibandingkan sebelum dimurnikan hal ini sesuai tujuan pemurnian yaitu menurunkan kadar pengotor. Pengotor dalam Uranil nitrat sebelum pemurnian masih tinggi diatas batas yang dipersyaratkan. Sedangkan sesudah pemurnian kadarnya menurun dibawah batas yang dipersyaratkan seperti ditunjukkan pada Tabel 2. Karakterisasi serbuk U_3O_8 baru sebatas O/U rasio. Sedangkan hasil karakterisasi serbuk U_3O_8 nisbah O/U 2,7375 dan nisbah O/U serbuk UO_2 sebesar 2,3235 hasil ini diluar batas yang dipersyaratkan, hal ini dimungkinkan proses kalsinasi dan reduksi belum sempurna.

Tabel 2. Hasil analisis kadar unsur pengotor Uranil nitrat dan U_3O_8 .

NO	Unsur Pengotor	Kadar Pengotor dalam Uranil Nitrat (ppm U basis)		
		Sebelum pemurnian	Setelah pemurnian	Batasan ^[5]
1	Al	446,199	5,429	150
2	Ca+Mg	1.756,894	48,351	150
3	Co	-	-	80
4	Cr	1,568	t.t.d	150
5	Fe	229,803	-	200
6	Zn	485,781	5,760	200
7	Mn	4,524	t.t.d	200
8	Cu	9,459	1,147	200
9	Cd	0,411	t.t.d	0,2
10	Ni	7,279	0,214	150
11	Th	-	-	10
12	B	-	-	0,3
13	Si	-	-	200
14	Mo	-	-	200
15	Li	15,010	0,571	-
16	K	190,632	6,541	-
17	Sn	-	-	200
18	P	-	-	200
19	Cl+F	-	-	350
20	T	-	-	200
21	Gd	-	-	0,1
22	V	-	-	200
23	Tungsten	-	-	200

KESIMPULAN

1. Efisiensi pelarutan *Yellow cake* PKG dengan larutan asam nitrat 4 N pada suhu 90°C sebesar 97,27%.
2. Efisiensi proses ekstraksi menggunakan pelarut TBP-kerosin (3:7) dengan pengadukan 800 rpm selama 30 menit sampai 3 tingkat adalah 97,27%.
3. Efisiensi proses re-ekstraksi dengan HNO₃ 0,01 N sampai 1 tingkat sebesar 72,84%.
4. Kadar pengotor dalam Uranil nitrat hasil proses pemurnian masuk dalam batas yang dipersyaratkan,
5. *Yellow cake* dari limbah pabrik pupuk PT. Petrokimia Gresik dimungkinkan untuk dikonversi menjadi serbuk UO₂ berderajat nukir.

DAFTAR PUSTAKA

1. ANONIM, Rekaman Uji Analisis Kadar Uranium Yellow Cake Petrokimia Gresik, B3N – PTBN, Serpong, 2 Maret 2012.
2. ANONIM, Diktat Petunjuk Praktikum Proses Kimia Bahan Nuklir I, PATN-BATAN, Yogyakarta, 2000/2001
3. BENEDICT, dkk, Nuclear Chemical Engineering, Mc Graw Hill Book Company, New York, 1981.
4. GALKIN, N.P, dkk, Tecnology of Uranium, Atomizdat, Moskva, 1964.
5. ANONIM, Annual Book of ASTM Standards, 2002, Section Twelve, Nuclear, Solar, and Geothermal Energy Volume 12.01 Nuclear energy (I)