

PENINGKATAN KADAR ZIRKONIUM OKSIDA DARI PASIR MINERAL ZIRKON DENGAN CARA PELINDIAN.

Sri Rinanti Susilowati^[1], Slamet Pribadi^[1], Agus Sartono^[1], Devi Swasti P.^[2]

[1]. Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir ,

[2] Pusat Sains dan Teknologi Akselerator

ABSTRAK

Telah dilakukan kegiatan peningkatan kadar zircon oksida dari pasir mineral zircon dengan cara pelindian. Proses Diawali dengan peleburan 300 g pasir mineral zircon dicampur dengan NaOH teknis 1:1,1. Hasil peleburan dilarutkan dalam air bebas mineral sambil diaduk dengan kecepatan 400rpm. Endapan yang dihasilkan kemudian disaring dan dicuci dengan ABM hingga air cucian mencapai pH7. Endapan yang telah disaring kemudian didiamkan selama 24 jam, kemudian 200 g endapan dilarutkan dalam 1000 ml HCl 4 N sambil diaduk kecepatan 400 rpm dan dipanaskan pada suhu 80°C hingga larut. Setelah larut dan dingin ditambahkan 200 ml air bebas mineral, maka timbul endapan putih. Endapan putih disaring dan yang diambil filtrat berwarna kuning. Filtrat kemudian ditambahkan NH₄OH 10N sambil diaduk hingga pH 5,5. Endapan yang terbentuk disaring dan dicuci hingga air cucian mencapai pH 7. Endapan yang telah disaring didiamkan 24 jam kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C. Setelah kering kemudian dilanjutkan kalsinasi pada suhu 700°C. Zirkon oksida hasil kalsinasi kemudian dianalisis kadarnya serta logam pengotor lainnya menggunakan XRF *analyzer* dan analisis struktur kristalnya dengan XRD *analyzer*. Dari hasil analisis XRF kadar ZrO₂ yang terdapat dalam pasir zirkon yang semula 69,929 % setelah dilakukan proses pelindian naik menjadi 85,022% . Sedangkan hasil analisis XRD menunjukkan bahwa hasil kalsinasi adalah zirconium oksida dengan sitem kristal monoklinik.

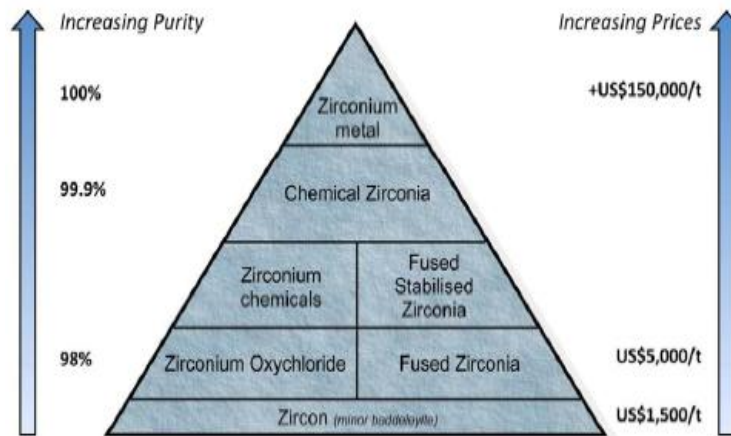
Kata kunci : ZrO₂, peleburan pasir zirkon

PENDAHULUAN

Zirkonium dialam sangat melimpah keberadaanya seperti zirkonia (baddeleyit) dan zirkon (hyancianth). Zirkonia (baddeleyit) merupakan oksida zirkonium yang sangat tahan terhadap suhu yang sangat tinggi sehingga dapat dipakai sebagai bahan pelapis tanur. Indonesia mempunyai potensi pasir mineral zirkon yang sangat besar yang sampai saat ini belum dimanfaatkan secara maksimal. Pulau Kalimantan dan pulau Bangka merupakan salah satu wilayah deposit pasir zirkon yang cukup besar di Indonesia dengan prakiraan cadangan pasir zirkon yang belum terukur di provinsi Kalimantan Tengah kemungkinan sekitar 5,4 milyar ton ⁽¹⁾

Pasir zirkon ini memiliki nilai ekonomi yang sangat tinggi karena terkait dengan industri energi nuklir maupun industri lainnya. Pasir zirkon dengan kadar ZrO₂ sekitar 65% yang diperoleh dari proses benefisiasi dengan menggunakan *shaking table*, *magnetic separator*, *high tension separator* sampai saat ini hanya dihargai beberapa ribu rupiah per kilogram. Padahal jika pasir zirkon dapat diolah untuk peningkatan kemurnian

ZrO₂ dan kemudian diolah lebih lanjut menjadi logam zirkonium, maka dapat meningkatkan nilai tambah ekonomi hingga jutaan rupiah per kilogram seperti ditunjukkan Gambar 1 ⁽²⁾.



Gambar 1. Pengaruh kemurnian terhadap harga produk zirkonium di China

Selain untuk keperluan industri zirkonium juga mempunyai peran yang sangat penting untuk industri nuklir. Kegunaan untuk industri nuklir antara lain untuk substitusi SiC bahan pelapis bahan bakar reaktor suhu tinggi tipe *pabble*. Hal ini disebabkan karena ZrC mempunyai sifat yang lebih tahan suhu tinggi, tahan korosi, mempunyai serapan neutron yang rendah (0,18-0,20 Barn) serta mampu meningkatkan sifat fisik terhadap pada logam paduannya yaitu untuk pembuatan bahan bakar U-7Mo-xZr/Al. Bahan baku untuk pembuatan ZrC maupun Zr alloy sebagai bahan bakar U-7Mo-xZr/Al adalah ZrO₂ yang berderajat nuklir ⁽³⁾. Standar kualitas ZrO₂ berderajat nuklir dengan beberapa spesifikasi dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Standar kualitas ZrO₂ kemurnian 99,5% produk ATI untuk reaktor nuklir ⁽⁴⁾

No.	Element	Analysis (ppm)
1	Hf Hafnium	<100
2	Al Aluminium	<100
4	Fe Iron	200
5	Si Silicon	1000
6	Ti Titanium	<100
7	SO ₄ ⁻	<0,5%

Dari tabel 1 dapat kita ketahui bahwa peranan pemurnian logam zirkonium dari pengotor pengotornya mempunyai peranan yang sangat penting mengingat zirkonium sebagai bahan struktur reaktor nuklir memerlukan kemurnian yang sangat tinggi ⁽⁵⁾. Pada kegiatan penelitian ini dilakukan tahap awal pemurnian zirkon oksida untuk menuju zirkonia berderajat nuklir.

Jika kegiatan litbang teknologi sintesis zirkonia derajat nuklir dari zirkon lokal berhasil dilakukan didalam negeri, maka litbang teknologi $ZrCl_4$ dan Zr sponge derajat nuklir dapat dilakukan di BATAN dengan menggunakan bahan baku ZrO_2 derajat nuklir. $ZrCl_4$ sebagai bahan baku litbang pada pelapisan bahan bakar reaktor suhu tinggi dan Zr sponge sebagai bahan baku litbang pembuatan kelongsong bahan bakar dan logam paduan bahan bakar U-7Mo xZr/Al. Tahapan pembuatan zirkonia (ZrO_2) dari pasir zirkon meliputi peleburan dengan NaOH, pelindian air, pelindian HCl, pengendapan zirkon oksid chlorid (ZOC), pengeringan dan kalsinasi $Zr(OH)_4$ menjadi ZrO_2 ⁽⁶⁾. Zirkonium dioksida murni memiliki 3 jenis struktur kristal pada temperatur berbeda. Pada temperatur yang sangat tinggi ($2370^\circ C$) mempunyai struktur kubus, temperatur sedang ($1170 - 2370^\circ C$) mempunyai struktur kristal tetragonal dan temperatur rendah ($<1170^\circ C$) berubah bentuk menjadi struktur kristal monoklinik ⁽⁷⁾

METODOLOGI

Bahan-bahan yang dipakai adalah: pasir mineral zirkon, NaOH, Air bebas Mineral, HCl, NH_4OH .

Alat-alat yang dipakai adalah: timbangan, cawan porselin, furnace, seperangkat peralatan gelas, seperangkat peralatan pelindian, seperangkat peralatan pengendapan, seperangkat peralatan penyaringan vakum, spektrofotometry pendar sinar X, pH meter, termometer.

Cara Kerja :

Ditimbang pasir mineral zirkon dan NaOH dengan perbandingan berat 1:1,1, kedua senyawa dicampur kemudian dilebur dalam furnace pada suhu $750^\circ C$ selama 2 jam dalam krus porselin. Hasil peleburan didinginkan hingga suhu kamar kemudian dilarutkan dalam air bebas mineral (ABM), residu dipisahkan dari filtratnya. Residu dilarutkan lagi beberapa kali dengan ABM hingga air pencuci mencapai pH 7. Residu kemudian dikeringkan dalam oven $100^\circ C$, setelah residu kering kemudian dilarutkan dengan HCl 4N pada suhu $80^\circ C$ diaduk hingga residu larut seluruhnya dan dibiarkan

dingin hingga suhu kamar. Gel kuning yang terbentuk dilarutkan dengan ABM hingga larut seluruhnya kemudian dibiarkan selama 7 jam. Setelah didiamkan timbul filtrate kuning dan endapan putih. Filtrat kuning dipisahkan dari endapan, kemudian ditambahkan NH_4OH hingga terbentuk endapan putih hingga pH 10. Endapan dicuci dengan ABM hingga air cucian mencapai pH 7. Proses selanjutnya hasil endapan dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 700°C selama 1 jam. Padatan diduga zirkon dioksida kemudian digerus dan dikarakterisasi dengan XRD untuk mengetahui struktur kristal dan XRF untuk mengetahui kadar zirkon dan unsur unsur yang lain. Sebagai pembanding dianalisis juga kadar zirkon oksida dan impuritasnya yang terdapat dalam pasir mineral zirkon menggunakan XRF dan XRD.

HASIL DAN PEMBAHASAN :

Pasir zirkon yang digunakan sebagai bahan peleburan diperoleh dari PT.Timah dari daerah Bangka yang telah dibenefisiasi dengan *shaking table* dan *magnetic separator* di TEKIRA Bandung. Kadar zirkon oksida beserta impuritasnya perlu dianalisis terlebih dahulu menggunakan XRF sebagai bahan pembanding dengan zirkon oksida yang telah mengalami beberapa tahapan proses. Sehingga dapat diketahui secara kualitatif maupun kuantitatif kenaikan kadar zirkon oksida maupun kadar impuritasnya. Hasil analisis kadar zirkon beserta impuritasnya pada pasir mineral zirkon dapat dilihat pada table 2. Dari tabel 2 diperoleh bahwa kandungan ZrO_2 yang terdapat dalam bahan baku pasir zirkon sebesar 69,929 % dan kadar impuritas beberapa senyawa logam yang masih relatif tinggi konsentrasinya.

Tabel 2. Hasil analisis XRF kandungan pasir mineral zirkon

Element	Konsentrasi	Unit	Oksida	Konsentrasi	Unit
Si	9,796	%	SiO_2	18,811	%
P	861,200	ppm	P_2O_5	0,110	%
Ca	0,269	%	CaO	0,258	%
Ti	6,363	%	TiO_2	7,258	%
Cr	150,300	ppm	Cr_2O_3	149,800	ppm
Mn	93,300	ppm	MnO	82,000	ppm
Fe	0,328	%	Fe_2O_3	0,319	%
As	12,600	ppm	As_2O_3	8,600	ppm
Se	9,700	ppm	SeO_2	9,100	ppm
Y	0,344	%	Y_2O_3	0,288	%

Zr	79,065	%	ZrO ₂	69,929	%
Sn	0,707	%	SnO ₂	0,582	%
Ce	874,000	ppm	CeO ₂	730,100	ppm
Er	56,200	ppm	Er ₂ O ₃	46,200	ppm
Tm	109,300	ppm	Tm ₂ O ₃	86,000	ppm
Yb	486,400	ppm	Yb ₂ O ₃	377,800	ppm
Lu	27,400	ppm	Lu ₂ O ₃	21,000	ppm
Pb	78,000	ppm	PbO	56,500	ppm
Bi	181,200	ppm	Bi ₂ O ₃	134,300	ppm
Th	711,000	ppm	ThO ₂	539,500	ppm
U	903,100	ppm	U ₃ O ₈	707,400	ppm

Peleburan Pasir Zirkon

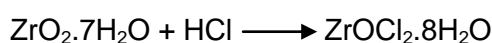
Pada proses ini terjadi dekomposisi pasir mineral zirkon dan pada proses pelindian air hasil leburan terjadi hidrolisis dengan air bebas mineral. Pada proses ini menghasilkan natrium zirkonat dan natrium silikat, reaksi yang terjadi secara stoikiometri adalah sebagai berikut:



Hasil peleburan dilarutkan dalam air bebas mineral yang bertujuan untuk memisahkan natrium zirkonat dan natrium silikat. Natrium silikat akan larut dengan air bebas mineral sedangkan natrium zirkonat tidak larut. Natrium zirkonat yang tidak larut dipisahkan dari filtratnya dengan penyaringan. Residu natrium zirkonat dicuci dengan air bebas mineral hingga pH air cucian 7. Selama proses pencucian terjadi reaksi hidrolisis yaitu pemecahan senyawa dengan bantuan air bebas mineral, dan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :

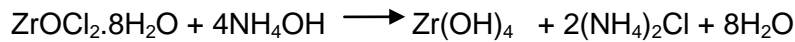


Pada proses pelindian dengan HCl bertujuan untuk melarutkan natrium zirkonat menjadi zirkonil chloride (ZOC), adapun reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Pada proses pelindian ini digunakan HCl 4N dalam labu leher 3 dengan cara *reflux* pada suhu 80°C dengan kecepatan pengadukan 400 rpm seperti terlihat pada gambar 2. Pemanasan reflux dilengkapi dengan pendingin, serta gas Cl₂ yang keluar dialirkan kedalam air, sehingga tidak mencemari lingkungan. Pada proses HCl ini terbentuk

zirkonil chloride ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) berupa gel kuning. Zirkonil chloride tersebut kemudian dilarutkan dengan air bebas mineral yang bertujuan untuk memisahkan natrium silikat yang masih tertinggal dalam ZOC dan dibiarkan sampai terbentuk endapan putih dari silika. Filtrat yang berwarna kuning diambil dan diendapkan dengan NH_4OH secara catu dapat dilihat pada gambar 3, sambil diaduk 200 rpm hingga pH pengendapan mencapai 5,5 dan reaksi yang terjadi adalah :

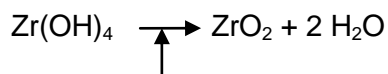


Gambar 2. Proses pelindian HCl



Gambar 3. Proses pengendapan ZOC

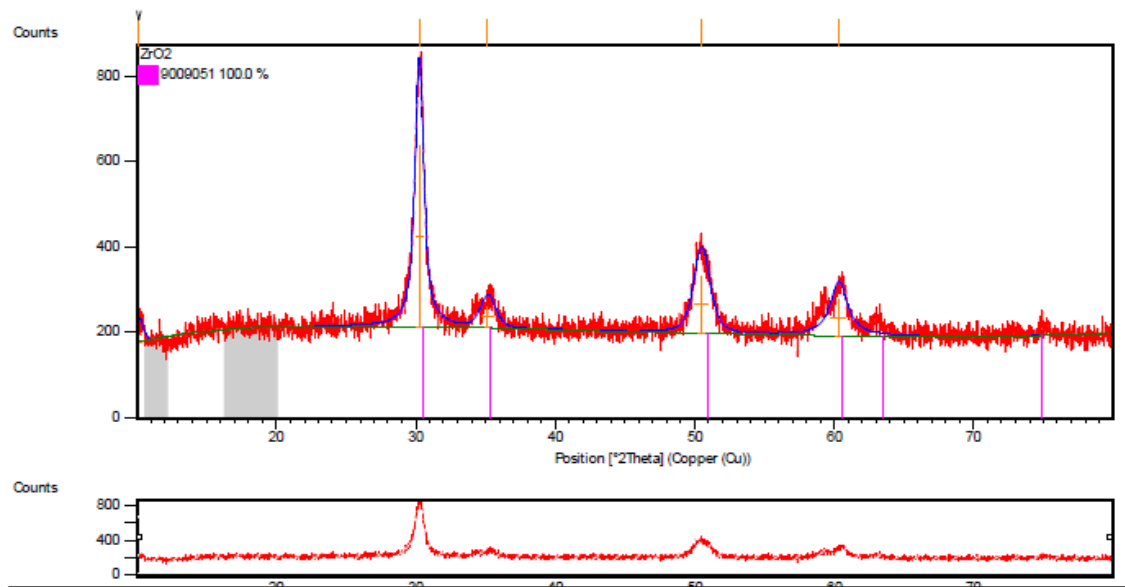
Zirkon hidroksida yang berwarna putih disaring menggunakan penyaring vakum kemudian endapan dicuci dengan air bebas mineral panas agar terbebas dari chloride hingga pH air cucian 7. Endapan dikeringkan pada suhu 100°C dan dilanjutkan kalsinasi pada suhu 700°C dalam *furnace*, pada proses kalsinasi terjadi pelepasan air dan serta senyawa senyawa yang lain akan terurai demikian pula bahan bahan yang mudah menguap akan keluar, reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut ;



Hasil analisis dengan XRF secara kualitatif dan kuantitatif dari zirkon oksida setelah melalui beberapa tahapan proses dapat dilihat pada tabel 3. Dari table 3 dapat dilihat bahwa kadar ZrO_2 meningkat menjadi 85,022 %. Tetapi nilai ini masih sangat jauh dari nilai yang ditetapkan untuk spesifikasi zirkon berderajat nuklir. Unsur unsur yang lain Al, Fe, Si Ti dan lain lain seperti yang tertera pada tabel 1, jumlahnya juga masih jauh melebihi dari nilai yang diharuskan pada spesifikasi zirkon berderajat nuklir sehingga perlu adanya proses lanjut untuk pembuatan zirkon berderajat nuklir.

Tabel 3. Hasil analisis XRF kandungan ZrO₂

Element	Konsentrasi	Unit	Oksida	Konsentrasi	Unit
Al	0,581	%	Al ₂ O ₃	1,032	%
Si	1,829	%	SiO ₂	3,579	%
P	0,452	%	P ₂ O ₅	1,022	%
Ca	0,420	%	CaO	0,432	%
Ti	3,882	%	TiO ₂	4,753	%
V	137,000	ppm	V ₂ O ₅	175,300	ppm
Cr	60,100	ppm	Cr ₂ O ₃	64,700	ppm
Mn	165,100	ppm	MnO	155,900	ppm
Fe	0,627	%	Fe ₂ O ₃	0,655	%
As	10,000	ppm	As ₂ O ₃	7,700	ppm
Se	11,200	ppm	SeO ₂	11,300	ppm
Y	0,393	%	Y ₂ O ₃	0,359	%
Zr	88,181	%	ZrO₂	85,022	%
Sn	0,134	%	SnO ₂	0,120	%
La	136,000	ppm	La ₂ O ₃	117,800	ppm
Ce	853,800	ppm	CeO ₂	768,100	ppm
Eu	21,400	ppm	Eu ₂ O ₃	18,300	ppm
Er	170,700	ppm	Er ₂ O ₃	144,800	ppm
Tm	135,100	ppm	Tm ₂ O ₃	114,300	ppm
Yb	597,400	ppm	Yb ₂ O ₃	498,300	ppm
Lu	69,700	ppm	Lu ₂ O ₃	58,100	ppm
W	6,500	ppm	WO ₃	5,800	ppm
Pb	190,800	ppm	PbO	149,300	ppm
Bi	213,600	ppm	Bi ₂ O ₃	171,700	ppm
Th	568,000	ppm	ThO ₂	467,100	ppm
U	0,114	%	U ₃ O ₈	971,100	ppm



Gambar 4. Hasil analisa ZrO_2 menggunakan XRD

Dari hasil analisis menggunakan XRD diperoleh bahwa ZrO_2 hasil proses ditunjukkan berwarna biru dibandingkan dengan kristalografi ZrO_2 standar dari database berwarna merah, menunjukkan 3 kurva yaitu puncak intensitas tertinggi pada sudut 2 teta sebesar 30,34 dengan intensitas 870 dan 2 puncak lagi pada sudut 2 teta 52 dan 60,5 dengan intensitas 392 dan 308 memiliki struktur kristal monoklinik.

KESIMPULAN :

Telah dilakukan peningkatan kadar zirkon oksida dari peleburan pasir mineral zirkon lokal P Bangka dengan kadar ZrO_2 yang semula 69,929 % setelah melalui beberapa tahapan proses pelindian air, pelindian asam, pengendapan, pengeringan dan kalsinasi menjadi 85,022 % berarti ada kenaikan 17,751%. Dari hasil analisis XRF masih terdapat banyak *impuritas* yang cukup tinggi, oleh sebab itu perlu dilakukan proses lanjut untuk memenuhi spesifikasi sebagai zirkon berderajat nuklir.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada teman-teman BFBBN-PTBBN Serpong dan Jogjakarta, tim uji analisis PSTA yang telah banyak membantu dalam pekerjaan proses maupun analisis/karakterisasi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Hermanus Senyan, dkk, Pengaruh Variasi Massa Natrium Hidroksida pada Pembuatan Zirkonium Oksida dari Pasir Mineral Zircon asal Mandor Kabupaten Landak, Jurnal Kimia Katulistiwa, tahun 2013.
2. Sri Rinanti Susilowati, dkk, Kerangka Acuan Kerja Pembuatan Protipe Produk Zirkon berderajat Nuklir, PTBBN 2019.
3. Sukarsono, *Review* Teknologi Pelapisan Partikel Terlapis Terlapis untuk Bahan Bakar Reaktor Suhu Tinggi, Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan-BATAN, 2011.
4. <http://www.atimetals.com/products/Pages/zirconium-oxychloride.aspx>
5. Herry Poernomo, dkk, Konsep Pengelolaan Limbah TENORM Pada Proses Pembuatan Zirkonium Oksiklorid dari Pasir Zirkon.. Prosiding Seminar Nasional Teknologi Energi Nuklir 2014 Pontianak, 19 Juni 2014, ISSN: 2355-7524
6. Tri Handini dkk, Pembuatan Zirkonil nitrat dari Zirkon Oksichloride untuk Umpan Ekstraksi Zr-Hf dengan Mixer Settler, Prosiding Seminar P₃N, PTAPB 2012.
7. Yet Ming Chiang, Dn Birnie, W. David Kingery, Physical Ceramics Principles For Ceramic 2011.

