

PEMBUATAN SERBUK URANIUM TETRAFLUORIDA DARI LOGAM URANIUM MENGGUNAKAN KATALIS ASAM FLUOROBORAT

Agoeng Kadarjono, Ghaib Widodo, Yatno Dwi Agus Susanto

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir-BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong - Tangerang

ABSTRAK

PEMBUATAN SERBUK URANIUM TETRAFLUORIDA DARI LOGAM URANIUM MENGGUNAKAN KATALIS ASAM FLUOROBORAT. Proses pembuatan serbuk uranium fluorida (UF_4) membutuhkan tahapan proses yang panjang ketika menggunakan pelarut asam nitrat (HNO_3). Upaya untuk memangkas tahapan itu sedang dicoba menggunakan pelarut asam klorida (HCl) dan katalis asam fluoroborat (HF_4). Penelitian menggunakan logam uranium yang dipotong-potong lalu dilarutkan dengan 2 cara, yaitu dalam larutan 10% HCl dan campuran larutan 10% HCl + 2,5% HF_4 masing-masing selama 30, 60, 90, 120, dan 150 menit. Untuk mendapatkan endapan serbuk UF_4 , hasil pelarutan dicampur dengan larutan 40% HF eksese dan diaduk selama 60 menit. Endapan yang terbentuk disaring dan dicuci dengan aquades panas, selanjutnya dikeringkan dan ditimbang. Penelitian ini disimpulkan bahwa hasil pelarutan logam uranium walaupun menghasilkan bentuk yang berbeda (endapan hitam dan larutan hijau pekat) tetapi bila diendapkan menggunakan larutan 40% HF keduanya menghasilkan endapan hijau UF_4 .

Kata kunci: Pembuatan, uranium, HF_4 , HCl , UF_4

ABSTRACT

THE PREPERATION of URANIUM TETRAFLUORIDE POWDER FROM URANIUM METAL USE FLUOROBORIC. The preparation of uranium tetrafluoride (UF_4) needs a long process steps when use nitric acid solvents. The pain for cut were trying by use hydrochloric acid (HCl) and fluoroboric acid (HF_4). The research use uranium metal chips which was cutted and then dissolved on 10% HCl and 10% HCl + 2,5% HF_4 mixed as long as 30, 60, 90, 120, and 150 minutes respectively. For getting UF_4 powder sludge, the result of solution was mixed and stirred by 40% HF excess as long as 30 minutes. Sludge that appear was filtered, hot washed, and then was dried and weighed. The research concluded that the result of metal dissolution even though gave different kinds (black sludge and pitch green liquid), but it would take green sludge as UF_4 .

Keywords: Preparation, uranium, HF_4 , HCl , UF_4

PENDAHULUAN

Serbuk uranium tetrafluorida, UF_4 dikenal sebagai garam hijau (*green salt*) merupakan produk antara (*intermediate product*) dalam proses pembuatan bahan

bakar nuklir. UF_4 merupakan bahan dasar yang sangat penting dalam proses produksi bahan bakar paduan logam seperti bahan bakar UAl_x , U_3Si_2 , UMo , UN , dan lainnya, karena UF_4 ini mudah diubah ke bentuk uranium logam dengan pereaksi Ca dan

pemantik Mg yang dikenal dengan nama proses reduksi kalsiothermik. Garam hijau UF_4 dapat dibuat dari bahan dasar UF_6 , $UO_2(NO_3)_2$, $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$, UO_2F_2 , UO_3 , UO_2 , dan U_3O_8 .^[1,2] Dalam sistem tersebut, salah satu cara membuat serbuk UF_4 dapat dimulai dari proses pelarutan uranium menggunakan pelarut asam nitrat (HNO_3) sebagaimana yang telah diterapkan di PT. Batan *Teknologi* (persero) hingga sekarang. Selain HNO_3 sebagai pelarut, pelarut lain yang umum digunakan antara lain: asam klorida (HCl), asam fosfat (H_3PO_4), asam sulfat (H_2SO_4), dan lain-lain. Segenap pelarut ini mempunyai kelebihan dan kekurangan masing-masing. Dari sekian pelarut yang paling baik digunakan untuk melarutkan uranium adalah HNO_3 . Daya larut asam ini sangat kuat sehingga uranium yang terpengung sangat optimal. Akan tetapi pelarut HNO_3 seringkali mempengaruhi sistem peralatan yang digunakan, karena menimbulkan efek korosi dan kelemahan lain seperti daur ulang, terbentuknya *oxidizing agent* yaitu suatu larutan yang dapat mengganggu pada tahapan proses berikutnya. Penggunaan H_3PO_4 dan H_2SO_4 sudah mulai ditinggalkan karena sifatnya yang sangat korosif. Sementara itu penggunaan HCl , walaupun daya larut tidak begitu kuat dan membutuhkan sistem peralatan yang mahal, namun beberapa negara lebih memilih menggunakan pelarut HCl ini.^[3,4]

Kekurangan lain dari pelarut HNO_3 dalam proses pembuatan bahan bakar adalah jalur/tahapan proses pembuatan UF_4 yang panjang meliputi proses pelarutan, ekstraksi, pemurnian, konversi, kalsinasi, reduksi, dan diakhiri proses hidrofiorinasi. Dengan kekurangan ini potensi dan konsekuensi terbentuknya deposit dan limbah uranium menjadi besar, sehingga pada gilirannya akan menimbulkan biaya (*cost*) yang tinggi.

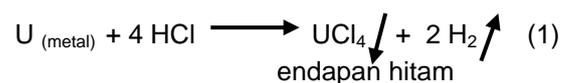
Pada penelitian ini dicoba menggunakan pelarut HCl . Pemilihan pelarut ini didasarkan pada kesederhanaan operasi untuk sistem *off-gas*, kontrol oksidasi yang lebih baik, kemudahan daur ulang (*recycle*)

dalam asam.^[5] Walaupun penggunaan pelarut merupakan teknologi lama, namun seiring kemajuan perkembangan teknologi katalis, di akhir tahun 1980-an telah ditemukan bahwa senyawa asam fluoroborat (HF_4) dapat digunakan dalam proses pembuatan serbuk UF_4 . Bahan ini berupa asam kuat dan tersedia dalam bentuk larutan kuat antara 42 dan 48%. Dalam kimia organik, senyawa asam ini lambat terhidrolisa dalam air membentuk HF_3OH dan HF . Dalam cell galvanis, HF_4 digunakan sebagai katalis untuk proses alkilasi dan polimerisasi, misalnya sebagai larutan elektrolit untuk sistem sensor oksigen. Sedangkan dalam industri pelapisan logam (*metal plating*), campuran Tin(I) fluoroborat / asam fluoroborat dan senyawa organik tertentu digunakan sebagai larutan elektrolit untuk pelapisan Tin.^[6,7] Dengan demikian penelitian diharapkan dapat memperoleh informasi yang banyak dan dapat dibandingkan dengan penelitian-penelitian sebelumnya yang menggunakan jenis katalis lain.

Keberhasilan penelitian ini selain dapat memangkas jalur/tahapan proses yang panjang, juga diharapkan dapat memecahkan masalah limbah proses, *scraps* uranium hasil samping proses reduksi kalsiothermik, dan diharapkan dapat digunakan untuk proses *recovery* uranium dalam pelat elemen bakar jenis silisida di kemudian hari.

TEORI

Uranium larut dalam asam klorida menghasilkan endapan hitam yang diprediksi sebagai bentuk senyawa uranium klorida (UCl_4) seperti ditunjukkan pada reaksi (1).



Terbentuknya gas H_2 selama proses pelarutan perlu diperhatikan karena sangat eksplosif. Oleh karena itu untuk mengatasi gas H_2 agar jangan sampai melebihi 2 % volum karena berpotensi menimbulkan

ledakan, maka perlu ditambahkan alat penjebak gas seperti dibakar (*flare*) sebelum masuk ke menara cuci gas buang (*scrubber*). Namun penggunaan pelarut HCl ini belum menggembirakan, karena daya larutnya masih rendah apabila dibandingkan dengan HNO_3 .

Proses alternatif yang dapat dipilih dari kekurangan dua pelarut yaitu HNO_3 dan HCl dalam memproduksi garam hijau UF_4 adalah menggunakan katalis seperti dalam industri kimia umum. Sebagai contoh telah berhasil memproduksi UF_4 dari potongan-potongan uranium atau bentuk paduannya (UMo dan UTi) yang didapatkan dari proses *machining* dengan cara melarutkannya dalam larutan HCl dan katalis HBF_4 . Meskipun secara umum pada konsentrasi larutan asam yang lebih tinggi dapat juga dilakukan, tetapi pada kondisi tersebut akan menimbulkan kesulitan dalam pengendaliannya. Hasil pelarutan ini selanjutnya dialiri gas/larutan HF dan diaduk agar endapan yang terbentuk optimal. Selanjutnya endapan UF_4 yang diperoleh segera dipisahkan dan dikeringkan.^[8,9]

Serbuk UF_4 dapat diperoleh dari logam UTi dicuci dengan air sabun, aseton, trikloroethilene, dan pelarut seperti 112 trikloro 122 trifluoroethane, lalu dilarutkan dalam larutan 17,5 % HCl pada suhu *ambient* (kamar), sehingga terbentuk *sludge* berwarna hitam. Setelah 90 menit 0.03 mol HF ditambahkan kedalamnya.^[10]

TATA KERJA

Logam uranium berbentuk batang segiempat berukuran $5 \times 10 \times 0,6 \text{ cm}^3$ dirol panas untuk mendapatkan ketebalan $< 0,25 \text{ cm}$ agar mudah untuk dipotong-potong. Selanjutnya potongan-potongan kecil uranium *dipickling* dalam larutan 3M HNO_3 panas ($\pm 70^\circ\text{C}$) hingga oksida logam melarut, lalu dinetralkan dengan aquades dan dibilas dengan alkohol. Sampel bebas oksida ditimbang kemudian dilarutkan dengan 2 cara

yaitu: (1) dalam larutan 10% HCl dan (2) dalam campuran larutan 10% HCl + 2,5% HBF_4 masing-masing divariasikan waktunya yaitu 30, 60, 90, 120 dan 150 menit pada suhu kamar. Sampel tak terlarut dinetralkan dengan aquades, dibilas dengan alkohol, dikeringkan, dan ditimbang, sedangkan masing-masing hasil pelarutan dicampur dengan larutan 40% HF eksese, lalu diaduk selama ± 60 menit untuk kesempurnaan pengendapan. Endapan yang terbentuk disaring, disiram dengan aquades panas, dikeringkan, dan ditimbang.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Pelarutan logam uranium menggunakan larutan 10% HCl

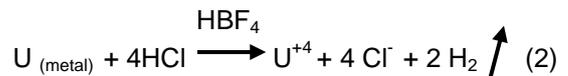
Pelarutan logam uranium dalam larutan 10% HCl berlangsung secara eksothermis (menghasilkan panas), menaikkan suhu pelarutan dari suhu kamar hingga suhu $\pm 44^\circ\text{C}$, membebaskan gas hidrogen (H_2) berupa gelembung-gelembung, dan mengubah larutan yang semula bening menjadi larutan hitam hingga menghasilkan endapan/*sludge* berwarna hitam di dasar larutan. Endapan hitam yang terbentuk didasar larutan diperkirakan sebagai senyawa Uranium-Klorida bervalensi 3, 4, 5, dan 6 berbentuk UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 dan UCl_6 . Untuk mengetahui senyawa yang terbentuk sebaiknya menggunakan alat *X-Ray Diffraction* (XRD), tetapi hal ini belum dilakukan. Namun berdasar pada persamaan reaksinya, prosentase terbesar dari endapan tersebut adalah senyawa UCl_4 . Dengan demikian pelarutan uranium dalam larutan 10% HCl berlangsung seperti ditunjukkan pada persamaan reaksi (1).^[7,8]

2. Pelarutan logam uranium dalam campuran larutan 10% HCl + 2,5% HBF_4

Pelarutan logam uranium dalam campuran larutan 10% HCl + 2,5% HBF_4 mengubah larutan yang semula bening berangsur-angsur menjadi hijau pekat,

berlangsung secara eksotermis, menaikkan suhu pelarutan dari suhu kamar hingga suhu ± 31 °C. Selama pelarutan membebaskan gelembung gas hidrogen (H_2), tetapi tidak menghasilkan endapan/*sludge* hitam didasar larutan. Larutan tetap berwarna hijau pekat yang kepekatannya tergantung pada jumlah logam uranium terlarut. Karena hasil pelarutan hanya berbentuk larutan, maka pelarutan menghasilkan bentuk ion-ion U^{+4} , Cl^- , dan H_2O , sedangkan larutan HF_4 tetap dalam bentuk senyawa HF_4 dan tidak terurai membentuk endapan/*sludge*. Dengan demikian pelarutan uranium dalam campuran larutan 10% HCl + 2,5% HF_4 dapat

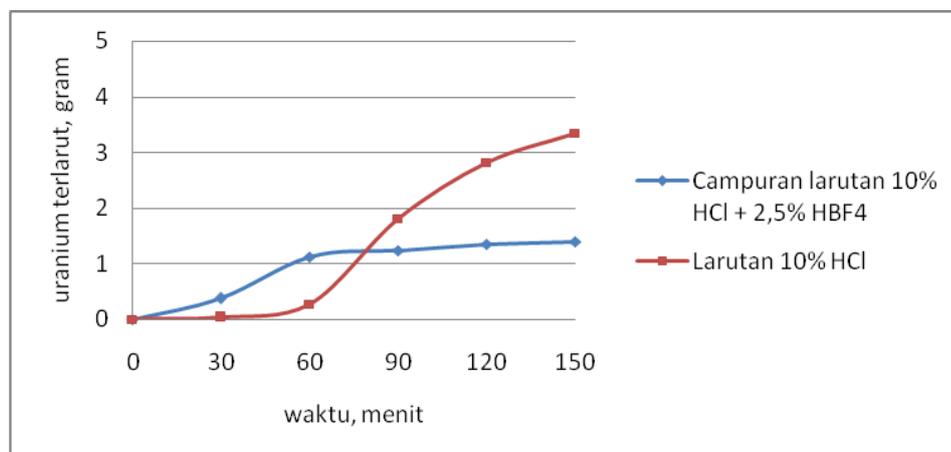
diuraikan menurut persamaan reaksi (2) berikut: ^[7,8]



Dari uraian tersebut keuntungan menggunakan larutan HF_4 bila diterapkan dalam skala produksi/industri, hasil berbentuk larutan ini lebih mudah ditangani dan dapat mencegah terbentuknya deposit-deposit uranium dalam sistem pemipaan. Hasil-hasil pelarutan logam uranium dalam larutan 10% HCl dan campuran 10% HCl + 2,5% HF_4 disajikan dalam Tabel 1 dan Gambar 1 berikut.

Tabel 1. Hasil-hasil pelarutan logam uranium dalam larutan 10% HCl dan campuran 10% HCl + 2,5% HF_4

KODE	Waktu, menit	Berat U umpan, g	Berat U tak terlarut, g	Berat U terlarut, g	% U terlarut
A	30	4.1508	4.1202	0.0306	0.7372
B	60	4.9258	4.6455	0.2803	5.6904
C	90	4.9550	3.1444	1.8106	36.5409
D	120	5.8237	3.0062	2.8175	48.3799
E	150	5.0073	1.6649	3.3424	66.7505
K	30	4.3991	4.0245	0.3746	8.5154
L	60	4.2958	3.1668	1.1290	26.2815
M	90	4.4572	3.2137	1.2435	27.8987
N	120	4.8027	3.4531	1.3496	28.1009
O	150	4.8280	3.4251	1.4029	29.0576

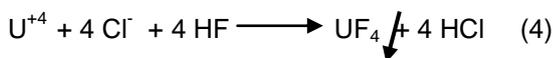
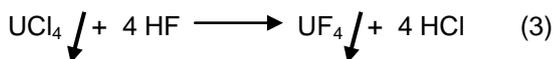


Gambar 1. Kurva pelarutan logam uranium dalam larutan 10% HCl dan campuran 10% HCl + 2,5% HF_4

Dari Tabel 1 dan Gambar 1 tampak bahwa pelarutan menggunakan larutan 10% HCl, walaupun di 60 menit pertama tidak begitu reaktif tetapi selanjutnya reaktivitasnya (kereaktifan) semakin besar dengan ditandai melimpahnya gelembung gas H₂. Reaktivitas yang semakin besar menyebabkan uranium terlarut menjadi semakin besar yang pada gilirannya membentuk endapan/*sludge* bertambah banyak. Sementara itu pelarutan menggunakan larutan 10% HCl + 2,5% HBF₄ reaktivitasnya cukup stabil, tidak menghasilkan endapan, dan % uranium terlarut lebih kecil dibanding menggunakan pelarut HCl. Perbedaan reaktivitas dari dua jenis pelarut ini karena adanya senyawa HBF₄. Ini berarti bahwa senyawa HBF₄ dalam campuran larutan 10% HCl + 2,5% HBF₄ tetap dalam bentuk senyawa dan bersifat sebagai larutan katalis yaitu mempengaruhi / memperlambat reaksi, mencegah membentuk endapan, dan tidak ikut bereaksi. Pengaruh senyawa HBF₄ ditunjukkan dalam persamaan reaksi (2).^[7,8]

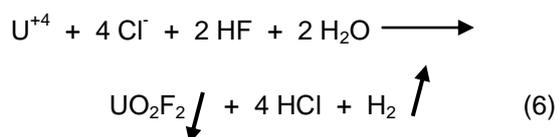
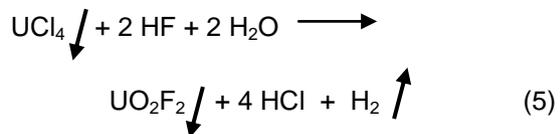
3. Penambahan larutan HF

Penambahan larutan 40% HF dalam larutan akan membentuk endapan garam UF₄ menurut persamaan reaksi (3) dan (4) berikut:



Baik endapan/*sludge* hitam hasil reaksi (3) maupun larutan hijau pekat hasil reaksi (4), bila ditambah larutan 40% HF menghasilkan endapan hijau sebagai

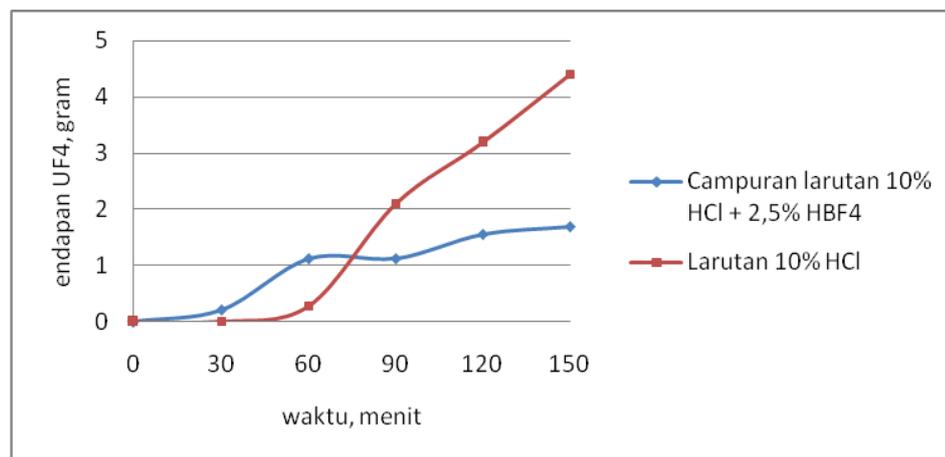
endapan UF₄. Warna endapan ini hijau muda bila dibanding dengan warna hijau tua serbuk UF₄ hasil proses hidrofluorinasi yang sangat dikenali oleh penulis. Proses hidrofluorinasi (proses kering) dikerjakan pada suhu 500 °C dalam suasana tekanan gas H₂ dan HF murni, mereduksi dan mengusir terutama gas O₂ dan uap air (H₂O) hasil reaksi dari serbuk UO₂ sehingga dapat menghasilkan serbuk UF₄ berwarna hijau tua. Ini berarti bahwa perbedaan warna diakibatkan pengaruh H₂O baik yang dikandung oleh larutan HCl maupun HF. Pengaruh H₂O dalam proses pembuatan serbuk UF₄ (proses basah) adalah hasil akhir yang belum murni, yaitu masih tercampurnya serbuk UF₄ dengan senyawa UO₂F₂^[11]. Kepastian terbentuknya senyawa UO₂F₂ secara kualitatif dapat diketahui dengan uji *X-Ray Diffraction* (XRD) belum dilakukan, namun hal ini dapat diuraikan dengan persamaan reaksi (5) dan (6) sebagai berikut:



Penambahan larutan 40% HF terhadap hasil pelarutan logam uranium dilakukan secara berlebih (ekses, ± 100%) diharapkan reaksi berjalan kekanan menghasilkan endapan UF₄ yang optimal. Hasil pengendapan disajikan dalam Tabel 2 dan Gambar 2 berikut.

Tabel 2. Hasil pengendapan menggunakan larutan 40% HF eksek

Kode	Waktu, menit	Berat U terlarut, g	Berat UF ₄ , g	Berat U, g	% U terendap
A	30	0.0306	0.0083	0.0063	20.5591
B	60	0.2803	0.2917	0.2211	78.8789
C	90	1.8106	2.1039	1.5947	88.0744
D	120	2.8175	3.1879	2.4163	85.7607
E	150	3.3424	4.4050	3.3388	99.8929
K	30	0.3746	0.2149	0.1629	43.4826
L	60	1.1290	1.1197	0.8487	75.1718
M	90	1.2435	1.1324	0.8583	69.0242
N	120	1.3496	1.5658	1.1868	87.9384
O	150	1.4029	1.6988	1.2876	91.7831



Gambar 2. Kurva hasil pengendapan menggunakan larutan 40% HF eksek

Dari Tabel 2 dan Gambar 2 tampak bahwa baik pengendapan menggunakan larutan 40% HF eksek terhadap hasil pelarutan menggunakan larutan 10% HCl maupun campuran larutan 10% HCl + 2,5% HBF₄ menghasilkan berat endapan UF₄ yang semakin besar seiring dengan jumlah logam uranium yang terlarut. Hal ini karena pemberian larutan 40% HF melampaui stoikiometrinya (eksek, ± 100%) sehingga reaksi bergeser ke kanan menghasilkan endapan yang optimal. Walaupun spesifikasi ukuran butir tidak dipersyaratkan secara pasti dalam proses pembuatan logam uranium

secara reduksi kalsiothermik, endapan berbentuk serbuk mempunyai luas permukaan yang besar untuk dapat bereaksi dengan logam kalsium (Ca).

SIMPULAN DAN SARAN

1.SIMPULAN

Pelarutan logam uranium baik dalam larutan 10% HCl maupun campuran 10% HCl + 2,5% HBF₄, menghasilkan bentuk larutan yang berbeda. Pelarutan logam uranium dalam larutan 10% HCl menghasilkan

endapan/sludge berwarna hitam didasar larutan yang diperkirakan sebagai endapan UCl_4 , sedangkan pelarutan logam uranium dalam campuran larutan 10% HCl + 2,5 % HF_4 tidak menghasilkan endapan atau tetap dalam bentuk larutan berwarna hijau tua, yang berarti larutan terdiri dari ion-ion U^{4+} , Cl, dan H_2O . Penggunaan senyawa HF_4 berarti mempengaruhi / memperlambat proses pelarutan dan keberadaannya tetap dalam bentuk senyawa HF_4 (bersifat sebagai larutan katalis).

Hasil pengendapan menggunakan larutan 40% HF terhadap kedua cara pelarutan, keduanya menghasilkan endapan hijau sebagai endapan UF_4 .

2. SARAN

Untuk memastikan bahwa senyawa yang terbentuk berupa endapan hitam (UCl_4) dan hasil pengendapan dengan larutan 40% HF berupa endapan hijau (UF_4) sebaiknya dilakukan analisis komposisi dengan menggunakan AAS, sehingga kandungan senyawa dalam endapan secara kualitatif dapat ditentukan dengan tepat. Penelitian ini sebaiknya dilanjutkan dengan memvariasikan konsentrasi pelarut dan katalis serta pengaruh suhu dalam pelarutan logam, sedangkan dalam proses pengendapan perlu diteliti pengaruh konsentrasi larutan pengendap, waktu, dan pengadukan

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih perlu disampaikan kepada pimpinan dan staf laboratorium uji kualitas di HR 24 gedung IEBE-PTBN yang telah berkenan membantu penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. HENDRO WAHYONO., GHAIB WIDODO., "Proses Produksi UF_4 dari Berbagai Aneka Bahan Dasar", Buletin "URANIA" No. 23 – 24/Thn VI/Juli – Oktober 2000, ISSN 0852 – 4777.
2. http://en.wikipedia.org/wiki/Uranium_tetra_fluoride.
3. GALKIN, N.P, SUDARIKOV, B.N., "Technology of Uranium (Tekhnologiya Urana)", Atomizdat, Moskva, 1964.
4. BENEDICT, M., PIGFORD, T.H., "Nuclear Chemical Engineering", Mc Graw-Hill Book Co, 1957.
5. RIFAID, M.N., "Dissolution of Pulverized Uranium Oxide in Hydrochloric Acid Solutions", Prosiding Presentasi Ilmiah Daur Bahan Bakar Nuklir VI, P2TBDU-BATAN, Jakarta, 7 – 8 November 2001, ISSN 1410-1998.
6. www.wikipedia.com/HBF4.
7. POLLOCK, E.N., "Method and Apparatus For Producing Green Salt (UF_4) From Uranium and Uranium Alloy Pieces", Nuclear Metals, Inc., Concord, Mass, USA, Apr. 15, 1985.
8. POLLOCK, E.N., "Method For Producing Green Salt (UF_4) From Uranium and Uranium Alloy Pieces", Nuclear Metals, Inc., Concord, Mass, USA, Jan. 20, 1987
9. GILCHRIST, P., HODGSON, G., "Method of Producing Uranium (IV) Fluoride", British Nuclear Fuels Plc, Risley, United Kingdom, Aug. 22, 1989.
10. FRIESTAD, G.K., BRANCHAUD. B.P., "Tetra Fluoroboric Acid in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis" John Wiley & Sons. DOI: 10.1002/047084289X.rt035, 2001.
11. PURWADI KASINO PUTRO., "Penentuan Kadar U dan Unsur Pengotor Dalam Uranium Tetra Fluorida Secara Potensiometri dan Spektrofotometri Serapan Atom", Prosiding Presentasi Ilmiah Daur Bahan Bakar Nuklir II, PEBN-BATAN Jakarta, 19-20 Nopember 1996, ISSN 1410-1998.