

PENGENDAPAN URANIUM DAN THORIUM HASIL PELARUTAN SLAG II

URANIUM AND THORIUM PRECIPITATION FROM SOLUTION OF SLAG II

Mutia Anggraini*, Budi Saroni, Sugeng Waluyo, Rusydi, dan Sujono

Pusat Teknologi Bahan Galian Nuklir – BATAN, Jalan Lebak Bulus Raya 9, Pasar Jumat, Jakarta Selatan

*E-mail: mutiaa@batan.go.id

Naskah diterima: 1 Oktober 2015, direvisi: 19 Oktober 2015, disetujui: 22 Oktober 2015

ABSTRAK

Proses peleburan timah menghasilkan limbah berupa slag II dalam jumlah besar. Slag II sebagai terak pada proses peleburan timah masih mengandung beberapa unsur utama antara lain 0,0619% uranium, 0,530% thorium, 0,179% P₂O₅, dan 6,194% logam tanah jarang (LTJ) oksida total. Berdasarkan fakta tersebut, maka sangat menarik untuk meneliti pengolahan slag II, terutama untuk memisahkan uranium dan thorium yang terkandung di dalamnya. Uranium dan thorium dilarutkan dengan pelarut asam (H₂SO₄). *Recovery* pelarutan slag II dari hasil peleburan timah pada kondisi optimum adalah 98,52% uranium, 83,16% thorium, 97,22% fosfat, dan 69,62% LTJ. Uranium, thorium, LTJ, dan fosfat yang telah terlarut diendapkan agar masing-masing unsur terpisah. Faktor yang mempengaruhi kesempurnaan reaksi pada pengendapan antara lain reagen yang digunakan, pH reaksi, suhu, dan waktu. NH₄OH digunakan sebagai reagen pengendapan dengan kondisi optimum proses pada pH 4. Suhu dan waktu reaksi tidak mempengaruhi proses. *Recovery* pengendapan yang dihasilkan adalah 93,84% uranium dan 84,33% thorium.

Kata kunci: pengendapan, uranium, thorium, slag II, *recovery*

ABSTRACT

Tin smelting process produces waste in the form of large amount of slag II. Slag II still consist of major elements such as 0.0619% uranium, 0.530% thorium, 0.179% P₂O₅ and 6.194% RE total oxide. Based on that fact, the processing of slag II is interesting to be researched, particularly in separating uranium and thorium which contained in slag II. Uranium and thorium dissolved using acid reagent (H₂SO₄). Percentage recovery of uranium, thorium, phosphate and RE oxides by dissolution method are 98.52%, 83.16%, 97.22%, and 69.62% respectively. Dissolved uranium, thorium, phosphat, and RE were each precipitated. The factors which considerable affect the precipitation process are reagent, pH, temperature, and time. NH₄OH is used as precipitation reagent, optimum condition are pH 4. Temperature and time reaction did not influence this reaction. Percentage recovery of this precipitation process at optimum condition are 93.84% uranium and 84.33% thorium.

Keywords: precipitation, uranium, thorium, slag II, *recovery*

PENDAHULUAN

Proses peleburan timah menghasilkan limbah berupa slag II dalam jumlah besar. Slag II adalah limbah pengolahan timah yang mengeras menyerupai batu dan mengandung Sn, Si, serta unsur radioaktif berupa uranium dan thorium^[1]. Tingkat kepadatan slag II diperoleh 3,076 kg/cm³. Dengan kepadatan sebesar itu, tin slag dapat dimanfaatkan sebagai bahan pengganti agregat/split/batu pecah yang biasa digunakan pada bahan campuran aspal maupun beton^[2].

Pemanfaatan slag II sebagai bahan pengganti agregat/split/batu pecah tidak diperbolehkan karena slag II mengandung unsur radioaktif. Hasil analisis slag II dengan metode XRF di Puslitbang Tekmira Bandung menunjukkan kadar kandungan U₃O₈ sebesar 0,0619 %, ThO₂ 0,53 %, P₂O₅ 0,179 %, dan LTJ oksida total 6,194 %^[3]. Kadar unsur radioaktif pada slag II masih sangat tinggi. Oleh karena itu, perlu dilakukan pemisahan unsur radioaktif dari slag II tersebut.

Proses pelarutan uranium, thorium, dan LTJ pada slag II telah dilakukan dan didapat kondisi optimum proses, yaitu jumlah H₂SO₄ yang ditambahkan sebagai reagen pelarutan adalah 1 kali berat umpan dengan waktu dan suhu pelarutan optimal adalah 60 menit dan 43°C. *Recovery* pelarutan slag II dari hasil peleburan timah pada kondisi optimum adalah 98,53% uranium, 83,16% thorium, 97,22% fosfat, dan 69,62% LTJ^[4]. Unsur-unsur radioaktif yang telah larut kemudian diendapkan menggunakan reagen pengendapan. Tujuan penelitian ini adalah mencari kondisi optimum pemisahan uranium dan thorium dengan metode pengendapan.

Faktor yang mempengaruhi kesempurnaan reaksi pada pengendapan uranium dan thorium antara lain reagen yang digunakan, konsumsi reagen yang

ditambahkan pada proses pengendapan, suhu, dan waktu pengendapan. Reagen basa digunakan dalam proses pengendapan. Hal ini karena Ksp (hasil kali kelarutan) unsur uranium dan thorium rendah jika direaksikan dengan reagen basa^[5]. Semakin rendah nilai Ksp maka unsur tersebut mudah mengendap. Reagen basa yang digunakan pada penelitian ini adalah NaOH dan NH₄OH. Konsumsi reagen yang digunakan akan berpengaruh pada optimasi proses sehingga proses pemisahan uranium dan thorium menjadi maksimal.

Faktor lain yang berpengaruh pada proses pengendapan adalah waktu reaksi dan kecepatan reaksi. Persamaan kecepatan reaksi dapat ditulis sebagai berikut^[6]:

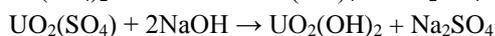
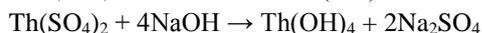
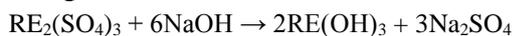
$$r = \frac{dc}{dt} = k.C^n \quad (1)$$

$\frac{dc}{dt}$ = r = Kecepatan reaksi, k = Konstanta kecepatan reaksi, C = Konsentrasi, n = orde reaksi

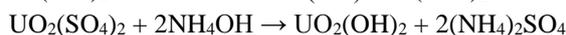
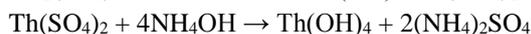
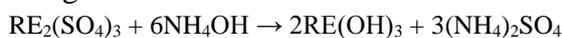
Waktu pengendapan adalah waktu yang diperlukan agar reaksi pengendapan dan uranium dan thorium dapat berlangsung sempurna. Kecepatan reaksi akan mempengaruhi waktu reaksi. Semakin besar kecepatan reaksi maka akan semakin cepat waktu reaksi.

Reaksi yang terjadi pada proses pengendapan uranium dan thorium sulfat hasil pelarutan slag II adalah sebagai berikut:

Dengan NaOH [7]:



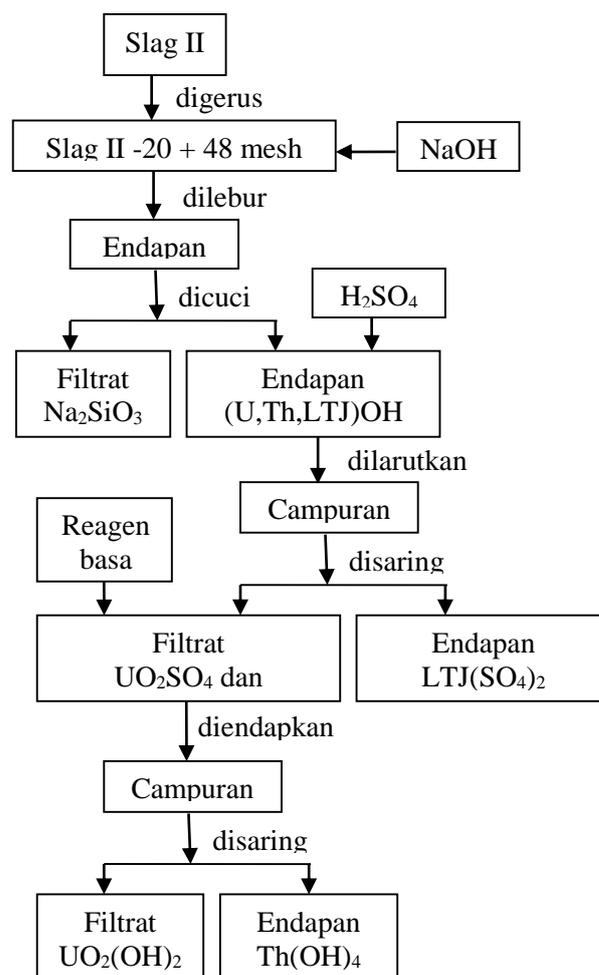
Dengan NH_4OH [8]:



METODOLOGI

Bongkahan slag II dengan ukuran bijih lebih dari 20 mesh digiling dengan *crusher* kemudian dihaluskan dengan *disk mill* dan diayak sehingga diperoleh slag II ukuran bijih -20 + 48 mesh. Slag II berukuran -20 + 48 mesh dilebur dengan NaOH dengan perbandingan 1 : 2 pada suhu 700°C selama 2 jam. Hasil peleburan kemudian dihaluskan menggunakan mortal dan diayak sehingga diperoleh slag II berukuran lolos 325 mesh (-325 mesh). Slag II hasil peleburan dilarutkan dengan H_2SO_4 pada perbandingan 1:1, selama 60 menit pada suhu 43°C dan dihasilkan larutan yang mengandung uranium dan thorium. Larutan ini digunakan sebagai umpan pengendapan.

Pengendapan bertujuan untuk memisahkan uranium dan thorium pada larutan sulfat. Proses pengendapan dilakukan dengan memvariasikan beberapa kondisi proses antara lain: variasi reagen (NaOH dan NH_4OH), variasi konsumsi reagen (variasi pH) pada pH 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7, variasi suhu pelarutan, pada suhu 30, 40, 45, 50, 55, 60, 70, dan 80°C, dan variasi waktu pelarutan selama 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, dan 120 menit. Endapan dan filtrat yang dihasilkan dianalisis dengan ICP-OES.



Gambar 1. Diagram alir proses pemisahan uranium dan thorium slag II peleburan timah.

Penentuan kondisi optimal proses pemisahan uranium dan thorium dengan metode pengendapan larutan hasil pelarutan slag II dilihat berdasarkan kesempurnaan reaksi pengendapan. Kesempurnaan reaksi pengendapan uranium dan thorium dapat ditentukan berdasarkan *recovery* pengendapan. *Recovery* dapat dicari dengan persamaan 2, sebagai berikut [9]:

$$\%Recovery = \frac{W_u - W_r}{W_u} \times 100\% \quad (2)$$

$\%Recovery = recovery$ unsur (%), W_U = berat unsur dalam umpan (g), W_R = berat unsur dalam endapan (g).

Penentuan berat uranium, thorium, LTJ dan fosfat hasil pengendapan dapat dihitung dengan persamaan 3^[9].

$$W = \frac{C_u \times V_f}{10^6} \quad (3)$$

W = berat unsur (g), C_u = kadar unsur (mg/L), V_f = volume filtrat (mL).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uranium dan thorium dalam slag II yang telah melalui proses peleburan dengan NaOH dan pelarutan dengan H₂SO₄ akan berubah menjadi larutan uranium dan thorium sulfat. Larutan sulfat yang mengandung uranium dan thorium telah bebas dari LTJ, fosfat, dan silika yang menutupi permukaan slag II. Uranium dan thorium dalam larutan sulfat dapat dipisahkan dengan mereaksikan larutan tersebut dengan reagen basa, yaitu NaOH dan NH₄OH.

Proses pemisahan uranium dan thorium bergantung pada kondisi reaksi. Reaksi antara uranium dan thorium dengan NaOH dan NH₄OH dapat mengendapkan uranium dan thorium secara bersamaan. Oleh sebab itu, perlu dicari kondisi optimum yang dapat memisahkan kedua unsur tersebut. Pada penelitian ini dilakukan variasi pH. Pada pH tertentu, reaksi uranium dan thorium dengan reagen basa menghasilkan endapan thorium, sedangkan uranium tetap dalam larutan.

Larutan hasil reaksi uranium-thorium dengan NaOH dan NH₄OH variasi pH dianalisis dengan ICP-OES pada limit deteksi < 10 ppb. Kadar uranium dan thorium hasil analisis dengan ICP-OES terlihat pada Tabel 1.

Kadar uranium dalam larutan hampir sama dengan kadar thorium pada kondisi reaksi dengan NaOH pada pH 4. Sedangkan reaksi dengan NH₄OH pada pH yang sama, kadar uranium lebih kecil dibandingkan kadar

thorium. Kadar uranium dan thorium semakin berkurang dengan peningkatan pH reaksi. Peningkatan kondisi pH reaksi menyebabkan uranium dan thorium terendapkan secara bersamaan. Efektifitas proses pemisahan uranium dan thorium dapat dilihat dari persen *recovery* yang dihasilkan pada proses ini.

Recovery pemisahan uranium dan thorium variasi pH dengan reagen basa terlihat pada Gambar 3. Kondisi pengendapan pada suhu (T) 27°C dan waktu (t) 60 menit.

Tabel 1. Data hasil analisis unsur dalam larutan dengan ICP-OES (variasi pH).

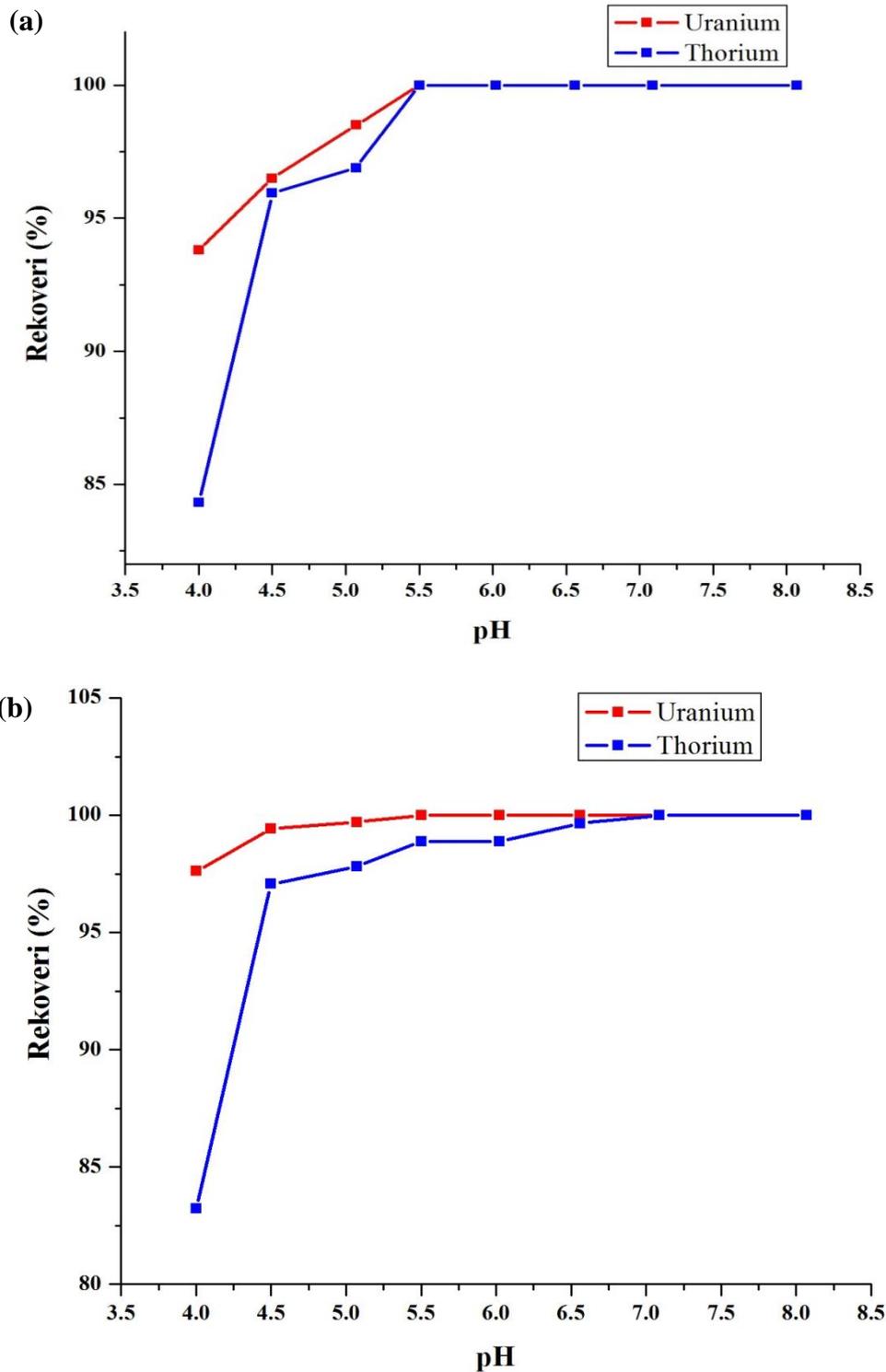
pH	Kadar (ppm)			
	NaOH		NH ₄ OH	
	U	Th	U	Th
4,00	50,62	54,00	19,41	57,80
4,50	25,75	12,60	4,26	9,10
5,07	10,45	9,10	2,04	6,40
5,50	0,00	0,00	0,00	3,10
6,02	0,00	0,00	0,00	3,00
6,56	0,00	0,00	0,00	0,89
7,09	0,00	0,00	0,00	0,00
8,07	0,00	0,00	0,00	0,00

Proses pengendapan dapat ditentukan dengan melihat nilai hasil kali kelarutan atau *solubility product constant* atau K_{sp} dari masing-masing senyawa. Nilai K_{sp} yang rendah mengindikasikan bahwa senyawa tersebut mudah diendapkan, sebaliknya jika K_{sp} suatu senyawa memiliki nilai yang tinggi maka senyawa tersebut susah diendapkan.

Pemisahan uranium dan thorium dengan metode pengendapan yang memanfaatkan perbedaan nilai K_{sp} kedua unsur dilakukan secara basa dengan reagen NaOH dan NH₄OH. Uranium dan thorium akan bereaksi dengan reagen basa membentuk uranium dan thorium hidroksida. K_{sp} uranium hidroksida (UO₂(OH)₂) sebesar 1,1x10⁻²² dan thorium hidroksida (Th(OH)₄) sebesar 4x10⁻⁴⁵ [10]. Nilai K_{sp} kedua unsur tersebut sangat kecil

sehingga kedua unsur tersebut mudah mengendap. Nilai Ksp thorium lebih kecil dibandingkan nilai Ksp uranium. Pada kondisi tertentu thorium akan mengendap

terlebih dahulu sedangkan uranium tetap berada dalam filtrat sehingga uranium dan thorium dapat dipisahkan.



Gambar 3. Kurva *recovery* pengendapan variasi pH (a) reagen NaOH (b) reagen NH₄OH.

Konsumsi NaOH dan NH₄OH yang digunakan identik dengan pH larutan yang terukur setelah penambahan reagen. *Recovery* thorium dalam filtrat lebih rendah daripada *recovery* uranium pada pH 4 seperti terlihat pada gambar 3. *Recovery* thorium 84,33% dan uranium 93,80% pada kondisi pengendapan dengan NaOH (Gambar 3a), sedangkan *recovery* thorium 83,23% dan uranium 97,62% dan pada kondisi pengendapan dengan NH₄OH (Gambar 3b). Hal ini berarti thorium sudah mulai mengendap sedangkan uranium masih berada dalam filtrat. Penambahan nilai pH menyebabkan thorium terlarut dan berada bersama uranium dalam filtrat sehingga kedua unsur tersebut tidak dapat dipisahkan. Oleh sebab itu, pH 4 digunakan sebagai pH optimum pemisahan uranium dan thorium dengan metode pengendapan basa.

Pengaruh pH terhadap hasil reaksi pengendapan uranium dan thorium dengan NaOH maupun NH₄OH hampir sama seperti terlihat pada Gambar 3 (a dan b). Uranium dan thorium terpisah pada pH 4, baik pada penambahan reagen NaOH maupun NH₄OH. Pada penelitian ini dipilih NH₄OH sebagai reagen pengendapan karena penanganan hasil samping reaksi NH₄OH dengan unsur dalam slag II lebih mudah dibandingkan dengan NaOH. Hasil samping reaksi antara NH₄OH dengan unsur dalam slag II berupa (NH₄)₂SO₄ yang dapat dihilangkan dengan proses pemanasan. (NH₄)₂SO₄ akan menguap menjadi gas NH₄ dan SO₂. Hasil samping reaksi NaOH dengan unsur dalam slag II berupa Na₂SO₄. Na₂SO₄ jika dipanaskan akan menghasilkan endapan Na yang akan menjadi pengotor dan perlu pengolahan lebih lanjut untuk menghilangkan Na dari endapan.

Selain kondisi pH, kondisi optimum pengendapan juga dapat dipengaruhi oleh

suhu dan waktu pengendapan. Suhu pengendapan yang semakin tinggi menyebabkan efektifitas reaksi uranium-thorium sulfat dengan NH₄OH maupun NaOH akan semakin berkurang. Semakin tinggi suhu maka ion OH yang akan mengikat uranium dan thorium menjadi uranium dan thorium hidroksida akan berkurang. Suhu yang semakin tinggi menyebabkan ion OH berubah menjadi gas sehingga tidak ada cukup OH untuk mengikat uranium dan thorium menjadi uranium dan thorium hidroksida.

Waktu pengendapan berpengaruh pada lamanya reaksi antara uranium dan thorium sulfat dengan NH₄OH atau NaOH. Semakin lama waktu reaksi maka reaksi akan berjalan sempurna. Akan tetapi, suatu reaksi akan mencapai keadaan setimbang pada waktu optimum. Reaksi yang telah mencapai keadaan setimbang ditandai dengan tidak ada perubahan pada hasil reaksi apabila waktu reaksi ditambahkan.

Pengaruh suhu dan waktu pengendapan ditentukan berdasarkan kadar uranium dan thorium dalam filtrat. Tabel 2 dan Tabel 3 menunjukkan kadar uranium dan thorium dalam larutan dengan variasi suhu dan waktu pengendapan.

Tabel 2. Data hasil analisis unsur dalam larutan dengan ICP-OES (variasi suhu).

Suhu (°)	Kadar (ppm)			
	NaOH		NH ₄ OH	
	U	Th	U	Th
30	ttd	ttd	ttd	ttd
40	ttd	ttd	ttd	ttd
45	ttd	ttd	ttd	ttd
50	ttd	ttd	ttd	ttd
55	ttd	ttd	ttd	ttd
60	ttd	ttd	ttd	ttd
70	ttd	ttd	ttd	ttd
80	ttd	ttd	ttd	ttd

Tabel 3. Data hasil analisis unsur dalam larutan dengan ICP-OES (variasi waktu).

Suhu (°)	Kadar (ppm)			
	NaOH		NH ₄ OH	
	U	Th	U	Th
10	ttd	ttd	ttd	ttd
15	ttd	ttd	ttd	ttd
30	ttd	ttd	ttd	ttd
45	ttd	ttd	ttd	ttd
60	ttd	ttd	ttd	ttd
75	ttd	ttd	ttd	ttd
90	ttd	ttd	ttd	ttd
120	ttd	ttd	ttd	ttd

Tabel 2 dan 3 menunjukkan bahwa kadar uranium dan thorium dalam filtrat tidak terdeteksi untuk semua kondisi variasi suhu dan waktu pengendapan. Hal ini berarti kadar uranium dan thorium dalam filtrat sangat kecil atau kurang dari limit deteksi ICP-OES (< 10 ppb). Kadar uranium dan thorium yang kecil menandakan bahwa uranium dan thorium telah mengendap sehingga kadar uranium dan thorium dalam filtrat sangat kecil. Pada penelitian ini, pengaruh suhu dan waktu pengendapan terhadap hasil proses pemisahan uranium dan thorium sulfat tidak dapat diketahui karena perubahan kadar uranium dan thorium dalam filtrat sangat kecil.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa uranium dan thorium dapat dipisahkan dengan metode pengendapan. NH₄OH digunakan sebagai reagen pengendapan dengan kondisi optimum proses pada pH 4. Suhu dan waktu reaksi tidak mempengaruhi proses. *Recovery* pengendapan yang dihasilkan adalah 93,84% uranium dan 84,33% thorium.

DAFTAR PUSTAKA

1. SUPRAPTO, S.J., “Potensi, Prospek, dan Pengusahaan Timah Putih di Indonesia”, makalah Ilmiah Kelompok Program Penelitian Konservasi-Pusat Sumber Daya Geologi, Jakarta, 2007.
2. FIRDAUS, O., “Tin Slag dan Timah Paduan”, Bangka Pos, Bangka Belitung, 26 Oktober 2010.
3. PUSLITBANG TEKMIIRA, “Hasil Analisis XRF”, Puslitbang Tekmira, ed 5 Juli, Bandung, 2010.
4. ANGGRAINI, M., WALUYO, S., dan RUSYDI, “Pemisahan Uranium dan Thorium dari Slag II Peleburan Timah dengan Metode Pelarutan”, *Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Fungsional Pengembangan Teknologi Nuklir VIII*, Jakarta, 2014.
5. CUTHBERT, F.L., ”Thorium Production Technology”, Addison Wesley Publishing Company Inc, Massachusetts, USA, 1958.
6. KUNDARI, N.A., “Kinetika Kimia”, STTN-BATAN, Yogyakarta, 2007.
7. AMER, T.E., ABDELLA, W.M., WAHAB, A.G.M., and EL-SHEIKH, E. M, “A Suggested Alternative Procedure for Processing of Monazite Mineral Concentrate”, *International Journal of Mineral Processing*, **125**, 106-111, 2013.
8. SUYANTI dan PURWANI, M.V., “Pengendapan Thorium dari Hasil Olah Pasir Monasit”, *Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir*, 147-154, 2011.
9. ARIEF, E.R., “Teori Praktikum Pelindian. Latihan Keahlian Teknologi Pengolahan Bijih Uranium”, PPGN-BATAN, Jakarta, 1993.

10. ANONIM, “Electrolyte, EMF, and Chemical Equilibrium”, *Solubility Product Constant*, 2000.