



PENGOLAHAN BIJIH URANIUM RIRANG : PEMISAHAN URANIUM DARI LARUTAN BIJIH RIRANG DENGAN METODA EKSTRAKSI PELARUT SECARA KONTINU

Faisal Riza, Hafni Lissa Nuri, Sugeng Waluya, Arif Subijanto, Budi Saronu
Pusat Pengembangan Bahan Galian Nuklir - BATAN

ABSTRAK

PENGOLAHAN BIJIH URANIUM RIRANG: PEMISAHAN URANIUM DARI LARUTAN BIJIH RIRANG DENGAN METODA EKSTRAKSI PELARUT SECARA KONTINU. Penelitian ini dimaksudkan untuk mengambil uranium dari filtrat hasil digesti bijih Rirang secara asam yang mengandung uranium, torium, logam tanah jarang dan posfat dengan menggunakan pelarut 0,3M D2EHPA + 0,075M TOPO dan pengencer kerosin. Parameter yang diteliti secara catu meliputi perbandingan O/A, waktu dan temperatur, kemudian hasilnya diterapkan pada proses kontinu menggunakan *mixer-settlers*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses ekstraksi U secara kontinu pada perbandingan A/O = 2, waktu 5 menit, 3 *stage* pada temperatur kamar menghasilkan rekoveri U = 99,07%. Sedangkan *stripping* U dengan H₃PO₄ 85% secara kontinu pada perbandingan O/A = 1, waktu 5 menit, 3 *stage* dan temperatur kamar menghasilkan rekoveri U = 100%.

ABSTRACT

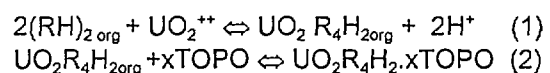
RIRANG URANIUM ORE PROCESSING: CONTINUOUS SOLVENT EXTRACTION OF URANIUM FROM RIRANG ORE ACID DIGESTION SOLUTION. Separation of uranium from Rirang ore acid digestion solution by means of continuous solvent extraction using mixer-settlers has been studied and a mixture of 0.3 M D2EHPA and 0.075 M TOPO extracting agent and kerosene diluent is employed to recover and separate uranium from Th, RE, phosphate containing solution. The experiments have been conducted batch-wise and several parameters have been studied including the aqueous to organic phase ratio, A/O, the extraction and the stripping times, and the operation temperature. The optimum conditions for extraction have been found to be A/O = 2 ratio, five minute extraction time per stage at room temperature. The uranium recovery of 99.07% has been achieved at those conditions whilst U can be stripped from the organic phase by 85% H₃PO₄ solution with an O/A = 1 for 5 minute stripping time per stage, and in a three stage operation at room temperature yielding a 100% uranium recovery from the stripping process.

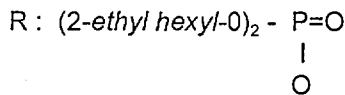
PENDAHULUAN

Pengolahan bijih uranium Rirang dengan digesti secara asam akan menghasilkan larutan campuran U, Th, LTJ (SO₄). Untuk memisahkan masing-masing unsur U, Th dan LTJ, larutan asam diproses melalui beberapa cara antara lain ekstraksi, pengendapan, penukar ion dan kristalisasi. Proses pemisahan dengan sistem pengendapan menghasilkan pemisahan unsur yang kurang sempurna, karena kondisi pH pengendapan unsur saling berdekatan terutama pada rentang pH antara 0-7,0. Proses pemisahan dengan sistem resin penukar ion masih kurang sempurna, karena unsur U, Th dan LTJ akan tertangkap oleh resin. Larutan campuran U, Th dan LTJ tersebut akan mengganggu proses karena larutannya banyak mengandung pengotor

terutama silika. Untuk mengatasi hal ini, dicoba memisahkan U dari unsur Th dan LTJ dengan sistem ekstraksi pelarut. Pelarut yang digunakan adalah campuran D2EHPA dan TOPO dengan pengencer kerosin.

Pada proses ekstraksi uranium oleh D2EHPA + TOPO ada 2 tahapan yaitu ekstraksi dan *stripping*. Ekstraksi adalah proses pengambilan uranium oleh pelarut campuran D2EHPA + TOPO (D2T). Kelebihan pemakaian 2 pelarut sekaligus adalah campuran pelarut tersebut membentuk sinergi yang dapat memperbesar koefisien distribusi (D). Reaksi yang terjadi antara U bervalensi 6+ dengan pelarut D2EHPA dan TOPO adalah sebagai berikut :





Menurut Robert Merrit^[1] jika U diekstraksi dengan D2EHPA koefisien distribusinya (D) sebesar 135, sementara ekstraktn TOPO menunjukkan nilai (D) sebesar 0,06. Pencampuran kedua ekstraktn tersebut menghasilkan sinergi antara D2EHPA + TOPO sehingga koefisien distribusinya (D) sebesar 3500. Pemakaian ekstraktn campuran *Di-2-Ethyl Hexyl Phosphoric Acid* (D2EHPA) + *Tri Octyl Phosphorus Oxine* (TOPO) terhadap pemungutan uranium dari batuan fosfat menghasilkan rekoveri $U > 95\%$ ^[3].

Stripping adalah proses pengambilan uranium kembali dari larutan organik hasil ekstraksi oleh fase air. Larutan *stripping* yang umum digunakan untuk pelarut organik D2EHPA + TOPO adalah Na_2CO_3 , HCl dan H_3PO_4 ^[2] Reaksi *stripping* yang terjadi adalah

$$\text{UO}_2\text{R}_4\text{H}_2\text{org} + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_4 \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 + 2 \text{NaR}_2\text{H}_{\text{org}} \quad (3)$$

$$\text{UO}_2\text{R}_4\text{H}_2\text{org} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{UO}_2\text{Cl}_2 + 2(\text{RH})_2 \quad (4)$$

$$3 \text{UO}_2\text{R}_4\text{H}_2\text{org} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 + 6(\text{RH})_2 \quad (5)$$

Pada proses *stripping* dengan menggunakan Na_2CO_3 seperti tertera pada reaksi (3) terlihat bahwa sodium (Na) bereaksi dengan D2EHPA sebagai reaksi samping yang membentuk fasa ketiga sehingga menyulitkan pemisahan. Untuk memecahkan fasa tersebut diperlukan alkohol atau TBP yang biasa disebut *modifier*^[1]. Proses *striping* menggunakan HCL memberikan koefisien *stripping* paling tinggi dibanding dengan fasa air yang lain, tetapi gas yang ditimbulkan Cl_2 akan mencemari lingkungan sehingga diperlukan penanganan khusus., Sedangkan *stripping* dengan H_3PO_4 memberikan koefisien *stripping* cukup baik^[2].

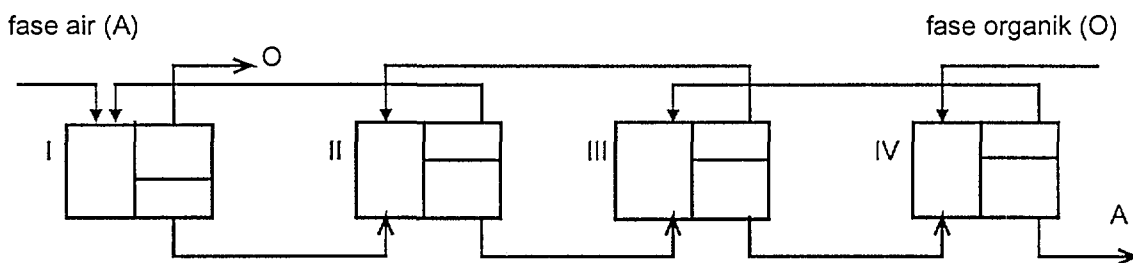
TATA KERJA

Bahan

Larutan umpan yang digunakan dalam penelitian ini adalah larutan U, Th, LTJ (SO_4) hasil digesti bijih uranium Rirang dengan proses asam. Ekstraktan yang digunakan adalah sinergi 0,3M D2EHPA + 0,075M TOPO^[3] dengan pengencer kerosin sebagai fase organik. Larutan *stripping* digunakan H_3PO_4 85 % sebagai fase air. Peralatan penelitian ekstraksi secara satu menggunakan seperangkat alat gelas yaitu, beker, pengaduk magnetik, *stop watch* dan corong pemisah. Peralatan penelitian ekstraksi secara kontinu menggunakan 1 unit alat pengaduk-pengenap *mixer settler* 4 *stage*.

Metoda

Ekstraksi uranium secara kontinu menggunakan alat *mixer settler* dimana fase organik dan fase air dicampur secara berlawanan arah dengan diagram alir pada Gambar 1. Metode kerja ekstraksi / *stripping* uranium secara kontinu adalah sebagai berikut : Proses ekstraksi, larutan umpan sebagai fase air (A) dialirkan dengan kecepatan 82 ml/menit pada stage I, sedangkan campuran D2EHPA + TOPO (O) dialirkan dengan kecepatan 41 ml/menit pada stage IV. Kontak kedua fase tersebut terjadi berlawanan arah dengan waktu tinggal pada masing-masing stage 5 menit. Pengambilan contoh dilakukan secara periodik pada jam ke 1, 2, 3 dan 4 pada masing-masing *stage*. Contoh dianalisis kadar U, Th dan LTJ menggunakan alat spektrophotometer. Untuk *stripping*, fase organik (O) dengan kecepatan 61,5 ml/menit dialirkan pada stage I dan fase air H_3PO_4 85% (A) dengan kecepatan 61,5 ml/menit dialirkan pada stage IV. Kontak ke dua fase terjadi berlawanan arah dengan waktu tinggal 5 menit dan pengambilan contoh pada jam ke 1, 2, 3 dan 4 pada masing-masing *stage*. Contoh dianalisis kadar U, Th dan LTJ.



Gambar 1. Diagram alir *Mixer Settler* 4 *stage*.

HASIL PERCOBAAN DAN BAHASAN**Hasil Percobaan****1a. Ekstraksi uranium secara catu tanpa pemanasan.**

Umpan = larutan hasil digesti pH = 1,22
U = 104,35 ppm

Th = 10,54 ppm
LTJ = 0,37 %
PO₄ = 1805,98 ppm
Ekstraktan = D2EHPA 0,3M + TOPO 0,075M
Stripper = Na₂CO₃ 3,5 N (A)
EH = 538
T = suhu kamar (25 °C)
t = 5 menit

Tabel 1a. Ekstraksi U secara catu dengan variasi A/O tanpa pemanasan

EKSTRAKSI				STRIPPING			
A/O	REKOVERI (% w/w)			A/O	REKOVERI (% w/w)		
	U	Th	LTJ		U	Th	LTJ
2,5	91,60	20,11	12,16	1/5	96,78	59,34	-
2	91,79	20,06	13,51	1/4	92,49	48,62	-
1,5	86,20	18,04	11,64	1/3	89,53	30,46	-
1	84,60	16,31	10,04	1/2	87,38	21,74	-

1 b. Ekstraksi uranium secara catu dengan pemanasan

Umpan = larutan hasil digesti pH 1,22
U = 104,35pm
Th = 10,54 ppm
LTJ = 0,37 %

PO₄ = 1805,98 ppm
Ekstraktan = D2EHPA 0,3M + TOPO 0,075M
Stripper = Na₂CO₃ 3,5 N
EH = 538
T = 40 - 45 °C
t = 5 menit

Tabel 1b. Ekstraksi U secara catu variasi A/O dengan pemanasan

EKSTRAKSI				STRIPPING			
A/O	REKOVERI (% w/w)			A/O	REKOVERI (% w/w)		
	U	Th	LTJ		U	Th	LTJ
2	92,11	23,45	15,321	1/5	96,80	60,45	-
1,5	88,02	21,71	4,62	1/4	91,50	58,92	-
1	86,09	19,61	12,15	1/2	86,95	56,32	-

Tabel 1a dan 1b memperlihatkan bahwa rekoverti U pada proses ekstraksi dengan pemanasan maupun tanpa pemanasan hasilnya tidak jauh berbeda. Berdasarkan pengamatan selama penelitian, ekstraksi tanpa pemanasan akan timbul buih (emulsi) sehingga waktu pemisahan antara fase organik dengan fase air cukup lama. Emulsi timbul karena adanya pengaruh tumbuhan / *mass transfer* antara fase organik dan fase air. Emulsi akan cepat pecah/hilang jika ada pemanasan sehingga untuk ekstraksi diperlukan pemanasan.

Pada proses *stripping* dengan menggunakan larutan Na₂CO₃, baik dengan

pemanasan maupun tanpa pemanasan akan terbentuk emulsi yang sifatnya tetap. Emulsi timbul karena adanya reaksi antara sodium dan D2EHPA yang membentuk emulsi berwarna coklat. Emulsi tersebut Telah dicoba untuk dihilangkan dengan cara meneteskan TBP maupun alkohol serta melakukan *scrubbing* sebelum ekstraksi dan hasil pemisahannya belum sempurna. Hasil percobaan yang didapatkan adalah emulsi berubah warna dari coklat tua menjadi kuning dan ketebalannya jauh berkurang.

Pada proses ekstraksi maupun *stripping* secara catu (Tabel 1a dan 1b) ternyata ekstraksi dengan D2T dapat

diterapkan pada proses secara kontinu, sedangkan proses *stripping* dengan Na_2CO_3 terbentuk endapan / fase ketiga dan sulit untuk diterapkan pada proses kontinu. Langkah berikutnya adalah larutan H_3PO_4 berbagai konsentrasi dicoba sebagai fasa air pada proses *stripping*.

2a. Stripping U secara catu dengan variasi konsentrasi H_3PO_4

Umpan = larutan organik setelah ekstraksi (hasil digesti)
U = 267,71 ppm
Th = tidak terdeteksi
LTJ = 20,915 ppm
O/A = 4
T = Suhu kamar (25°C)
t = 5 menit
Stripper = H_3PO_4

Tabel 2a. *Stripping U* secara catu, variasi konsentrasi H_3PO_4

H_3PO_4 (%)	REKOVERI (% w/w)		
	U	Th	LTJ
85,00	100	ttd	18,81
63,75	95,10	ttd	19,45
42,5	64,4	ttd	14,53
21,25	32,20	ttd	5,30
10,125	24,74	ttd	ttd
5,0625	8,6	ttd	ttd

2b. Stripping U secara catu variasi perbandingan O/A

Umpan = larutan organik setelah ekstraksi (hasil digesti)
U = 607,22 ppm
Th = 15,69 ppm
LTJ = tak terdeteksi (ttd)
T = Suhu kamar (25°C)
t = 5 menit
Stripper = H_3PO_4 85 %

Tabel 2b. *Stripping U* secara catu, variasi perbandingan O/A

O/A	REKOVERI (% w/w)		
	U	Th	LTJ
7	35,98	50,64	ttd
6	47,48	30,52	ttd
5	51,10	40,18	ttd
4	67,20	29,98	ttd
3	73,62	80,14	ttd
2	100	82,54	ttd
1	100	100	ttd

Pada Tabel 2a, hasil percobaan *stripping* dengan parameter konsentrasi H_3PO_4 terlihat bahwa pada konsentrasi H_3PO_4 85 % dicapai rekovery U 100 %, Th tidak terdeteksi dan LTJ 18,69 %. Pada proses *stripping* tidak dijumpai adanya fase ketiga karena H_3PO_4 dengan D2EHPA tidak menimbulkan reaksi yang menghasilkan endapan. Dengan berkurangnya konsentrasi H_3PO_4 maka kemampuan untuk mengikat U semakin kecil pula, demikian juga terhadap Th dan LTJ.

Pada Tabel 2b, terlihat hasil percobaan *stripping* dengan parameter perbandingan O/A, sedangkan kondisi yang lainnya tetap (suhu dan waktu). Pada perbandingan O/A = 1 maka rekovery U 100 %, Th 100 % dan LTJ tidak terdeteksi. Untuk menghilangkan kandungan Th kemungkinan diperlukan ekstraksi Th terlebih dahulu sebelum *stripping* dengan H_3PO_4 atau proses pengendapan dengan NaOH. Pada *stripping* dengan perbandingan O/A semakin besar, maka kemampuan mengikat U semakin kecil. Hal ini disebabkan oleh makin rendahnya kemampuan fase air untuk mengikat uranium karena jumlah fasa air tidak cukup. Pemakaian H_3PO_4 sebagai stripper cukup baik bila dibandingkan dengan Na_2CO_3 , karena selain tidak menimbulkan emulsi tetap, juga kemampuan untuk mengikat uranium cukup tinggi.

3 a. Ekstraksi U secara kontinu

Umpan = larutan hasil digesti
U = 159,62 ppm
Th = 20,04 ppm
LTJ = 13,87 ppm
 PO_4 = 6389,83 ppm
A/O = 2
T = kamar (25 °C)
t = 5 menit
A = -82 ml/menit
O = 41 ml/menit

Ekstraktan = D2EHPA 0,3M + TOPO 0,075M

Tabel 3 a. Ekstraksi U secara kontinu

Stage	Rekoveri %, jam ke 1				Rekoveri %, jam ke 2			
	U	Th	LTJ	PO4	U	Th	LTJ	PO4
1	90,91	-	24,44	0,86	96,93	-	9,80	9,17
2	94,86	-	27,04	18,48	98,39	-	27,25	21,68
3	96,41	-	29,65	9,09	99,07	-	25,23	5,45
4	98,67	-	31,56	11,13	98,52	-	24,91	8,5

Stage	Rekoveri %, jam ke 3				Rekoveri %, jam ke 4			
	U	Th	LTJ	PO4	U	Th	LTJ	PO4
1	98,43	-	24,80	10,41	98,93	-	25,59	9,172
2	98,97	-	25,88	13,64	98,51	-	24,47	9,03
3	98,82	-	28,55	13,21	98,37	-	28,26	10,04
4	98,65	-	32,59	8,2	98,31	-	30,86	8,6

3 b. Stripping U secara kontinu

U = 104,175 ppm
Th = 29,105 ppm
LTJ = 15,429 ppm

Stripper = H₃PO₄ 85 %
O/A = 1
t = 5 menit
T = kamar (25 °C)

Tabel 3 b. Stripping U secara kontinu

Stage	Rekoveri % (W), jam, ke 1			Rekoveri % (W), jam, ke 2		
	U	Th	LTJ	U	Th	LTJ
1	96,07	100,00	-	98,41	100,00	-
2	98,57	100,00	-	98,69	100,00	-
3	100,00	100,00	-	100,00	100,00	-
4	100,00	100,00	-	100,00	100,00	-

Pada ekstraksi (Tabel 3 a) terlihat bahwa ekstraksi stabil setelah jam ke 2 dengan rekoveri U > 90 %. Rekoveri U tertinggi diperoleh pada jam ke 2 pada stage ke 3 dengan hasil U 99,07 %, LTJ 25,23 % dan PO₄ 5,45 %. Pada stripping (Tabel 3 b) terlihat bahwa rekoveri tertinggi dicapai dengan rekoveri U 100 %, Th 100 % mulai jam ke 1 pada stage ke 3. Untuk memisahkan Th dari campuran U dan Th maka perlu diteliti lagi stripper yang cocok untuk mengambil uranium semaksimal mungkin tanpa diikuti oleh torium.

SIMPULAN

Pemisahan uranium dari larutan bijih Rirang dengan metode ekstraksi pelarut secara kontinu dilakukan untuk mendapatkan

kondisi ekstraksi maupun kondisi stripping-nya dan hasil pungutan relatif baik. Hasil percobaan ekstraksi pelarut dan stripping secara kontinu sebagai berikut :

Ekstraksi

- Ekstraktan = D2EHPA 0,3M + TOPO 0,075M/kerosin
- Temperatur = suhu kamar (25 °C)
- Waktu = 5 menit
- A/O = 2
- Stage = 3
- Rekoveri U = 99,07 %

Stripping

- Stripper = H₃PO₄ 85 %
- Temperatur = suhu kamar (25 °C)
- Waktu = 5 menit
- O/A = 1

- Stage = 3
- Rekoveri U = 100 %

PUSTAKA

- [1] MERRIT, R.C., *The Extractive Metallurgy of Uranium*, Colorado School Mine Institute, 1971.
- [2] BENEDICT, M ; PIGFORD, T.H; LEVI, H.W, *Nuclear Chemical Engineering*, 2nd-ed., Mc..Graw -Hill Book Company New York, 1981.
- [3] YANTO, dkk, *Laporan Hasil Penelitian PPBGN/PUS/LAP/II/1991*, Jakarta, No. 17 1990/1991.

TANYA JAWAB

Dwi Briyantoro

- Mengapa hasil digesti langsung diekstraksi, mengingat ekstraksi adalah proses yang mahal selain itu hasil digesti masih banyak mengandung unsur-unsur dan pengotor yang harus dipisahkan ?
- Mengapa untuk *stripping* dipilih H_3PO_4 sedangkan hasil digesti masih ada masalah fosfat ?

Faizal Riza

- Penelitian ini masih dalam taraf mencari proses yang terbaik untuk digesti secara asam, untuk penelitian selanjutnya dicoba dengan proses basa dimana PO_4^{3-} dipisahkan terlebih dahulu.
- Pemakaian H_3PO_4 belum mencapai hasil maksimal dan masih akan dilakukan percobaan lebih lanjut.

Sudjalmo

- Faktor apa yang menyebabkan kendala dalam proses akhir pengolahan bijih Rirang?
- Berapa waktu yang diperlukan untuk menghasilkan *recovery* 100%?

Faizal Riza

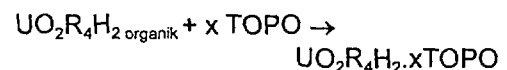
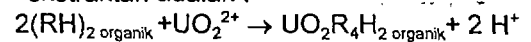
- Kendalanya adalah penelitian belum selesai.
- Untuk menghasilkan *recovery* 100% lebih kurang diperlukan waktu 3 jam untuk ekstraksi dan 1 jam untuk *stripping*.

Ghaib Widodo

- Angka pada ekstraktan 0,3 M D2EHPA + 0,075 M TOPO diperoleh dari penelitian atau dari pustaka?
- Bagaimana mekanisme terserapnya U dalam ekstraktan modifikasi?
- Bagaimana cara membuat modifikasi ekstraktan yang dipakai dalam penelitian tersebut?

Faizal Riza

- Angka tersebut diperoleh dari penelitian penulis tahun 1989.
- Mekanisme penyerapan U dalam ekstraktan adalah :



- Cara membuat ekstraktan tergantung pada kebutuhan dan untuk penelitian ini digunakan komposisi 0,3M D2EHPA=5%, 0,075 M TOPO = 5 %, dan kerosen = 90%.

Indro Yuwono

- Mohon penjelasan pengertian *stage* ?
- Mungkinkah *recovery* mencapai 100%?

Faizal Riza

- *Stage* adalah tingkat terjadinya proses ekstraksi antara fasa organik dan air dengan kondisi operasi yang telah ditentukan.
- Kemungkinan ada, tetapi lebih aman jika ditambah 1 *stage* karena dalam proses kontinyu dengan 1 *stage* sulit untuk mendapatkan *recovery* 100%.