



PEMBUATAN ZIRKONIL NITRAT DARI ZIRKON OKSIKLORID UNTUK UMPAN EKSTRAKSI Zr-Hf DENGAN MIXER-SETTLER (MS)

Tri Handini, Suprihati, Sri Sukmajaya

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan BATAN Yogyakarta
handini@batan.go.id

ABSTRAK

PEMBUATAN ZIRKONIL NITRAT DARI ZIRKON OKSIDKLORID UNTUK UMPAN EKSTRAKSI Zr-Hf DENGAN MIXER-SETTLER (MS). Telah dilakukan pembuatan umpan zirkon oksidklorid dengan mengkondisikan larutan umpan Zr/Hf dalam bentuk zirkonil/hafnil nitrat ($ZrO/HfO(NO_3)_2$) memakai pelarut HNO_3 . Bahan dasar pembuatan umpan ini adalah zirkon oksidklorid hasil olah PTAPB. Diperoleh hasil pelarutan terbaik pada 3 M HNO_3 dan setelah diekstraksi pada variasi keasaman HNO_3 yaitu 3, 4, 5, 6 dan 7 N dengan kecenderungan semakin besar konsentrasi hasilnya semakin baik. Stripping dilakukan dengan H_2SO_4 4 N pada masing-masing konsentrasi HNO_3 . Analisis dilakukan dengan XRF dengan hasil efisiensi ekstraksi pada 7N = 74,54 % dan efisiensi stripping = 72,95 %.

ABSTRACT

MAKING ZIRKONIL NITRATE FROM ZIRCON OXYDCHLORIDE TO FEED EXTRACTION Zr-Hf WITH MIXER-SETTLER (MS). Feed-making of zircon oxydchloride solution of Zr/Hf in the form of zirkonil/hafnil nitrate ($ZrO/HfO(NO_3)_2$) using HNO_3 solvent had been done. The raw material for this feed making was zircon oxychloride product of PTAPB. The best dissolving results obtained at 3 M HNO_3 and then after being extracted in HNO_3 with the acidity variation of 3, 4, 5, 6 and 7 N the greater the concentration the better the results. Stripping performed with 4 N H_2SO_4 at each concentration of HNO_3 . Analysis was done by XRF with results of the extraction efficiency = 74.54 % and the stripping efficiency = 72.95 %.

PENDAHULUAN

Zirkon dalam bentuk senyawa Zr nitrat merupakan bahan yang banyak dipakai untuk penyiapan umpan proses ekstraksi. Sebagai bahan baku atau bahan dasar adalah $ZrSiO_4$ yang terkandung dalam pasir zirkon. $ZrSiO_4$ merupakan bahan mineral yang sulit lebur, tahan terhadap larutan asam maupun alkali dingin; tetapi $ZrSiO_4$ mudah dilebur atau bereaksi dengan NaOH pada temperatur di atas 600 °C. Kebanyakan mineral zirkonium mengandung 1-3 % hafnium. Salah satu syarat yang harus dipenuhi agar zirkonium dapat diaplikasikan dalam industri nuklir adalah mempunyai kandungan hafnium maksimal 100 ppm. Hal ini karena sifat nuklir hafnium berkebalikan dengan zirkonium. Hafnium mempunyai tampang serapan neutron yang cukup

tinggi sekitar 600 kali tampang serapan neutron zirkonium⁽¹⁾.

Zirkonium mempunyai peran yang strategis pada berbagai industri, baik industri nuklir maupun non nuklir. Dalam industri nuklir zirkonium dapat dimanfaatkan sebagai bahan kelongsong bahan bakar nuklir dan bahan pelapis bahan bakar pengganti SiC karena mempunyai sifat lebih tahan terhadap suhu tinggi, tahan korosi, mempunyai serapan neutron yang kecil (0,18-0,2 barn) dan dapat menaikkan sifat fisik logam paduannya. Sedang dalam industri non nuklir zirkonium banyak dimanfaatkan di bidang elektronika, kedokteran, permesinan, komponen logam, industri logam untuk tabung tekan dan pipa, serta sebagai logam refraktori⁽¹⁾.

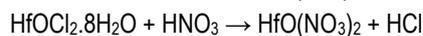
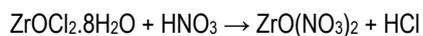
Tahapan pembuatan umpan zirkonil nitrat dari bahan dasar zirkon oksidklorid adalah



PROSIDING SEMINAR
PENELITIAN DAN PENGELOLAAN PERANGKAT NUKLIR
Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan
Yogyakarta, 26 September 2012

peleburan pasir zirkon ($ZrSiO_4$) dengan NaOH, pelindian memakai air untuk menghilangkan $NaSiO_4$, pelindian memakai HCl, pembuatan $ZrOCl_2$ yang masih mengandung Hf dengan cara penguapan/kristalisasi dan untuk memisahkan Hf dari Zr dilakukan dengan ekstraksi.

Pembuatan umpan larutan zirkonil nitrat ($ZrO(NO_3)_2$) dari bahan dasar zirkon oksidklorid ($ZrOCl_2$) merupakan satu tahapan awal dari proses pemisahan Zr-Hf dengan memakai perangkat ekstraksi cair-cair *mixer-settler* (MS). Pelarutan adalah proses pencampuran zat terlarut dengan pelarut membentuk larutan. Proses ini terjadi dalam dua tahap yaitu kontak antara padatan dengan pelarut dan perpindahan padatan atau massa ke larutan. Reaksi pelarutan $Zr/HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ dengan HNO_3 sebagai berikut :



Efisiensi pelarutannya adalah :

$$\frac{Zr \text{ yang terlarut, gram}}{Zr \text{ dalam umpan, gr}} \times 100\%$$

Alat proses pemisahan Zr-Hf yang sudah dipakai dengan skala komersial dan yang tersedia saat ini khususnya untuk pengolahan bahan dasar zirkonium (Zr) yang berasal dari pasir zirkon ($ZrSiO_4$) ialah ekstraktor tipe *mixer-settler* dengan TBP-Kerosin sebagai solven yang dipilih, karena efektifitas pemisahannya Zr/Hf relatif tinggi dan diharapkan tidak menyisakan bahan olah yang beracun Zr dan Hf.

Ekstraksi adalah proses pemisahan dua unsur atau lebih dengan menggunakan dua fasa cairan yang tidak saling larut, yaitu fasa air dan fasa organik. Perbandingan konsentrasi zat terlarut dalam fasa organik terhadap zat terlarut dalam fasa air disebut koefisien distribusi (Kd). Selanjutnya perbandingan antara koefisien distribusi dari dua macam unsur yang dipisahkan disebut faktor pisah (FP). Harga faktor pisah ini merupakan ukuran agar kedua unsur dapat dipisahkan⁽²⁾

Reaksi yang terjadi dalam proses ekstraksi zirkonil nitrat dengan TBP-Kerosin adalah⁽¹⁾ :



Dan untuk proses stripping reaksi yang terjadi adalah

$$ZrO(NO_3)_4 \cdot 2TBP + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons Zr(SO_4)_2 + 4HNO_3 + 2TBP$$
$$HfO(NO_3)_4 \cdot 2TBP + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons Hf(SO_4)_2 + 4HNO_3 + 2TBP$$

Keberhasilan proses ekstraksi dan stripping (reekstraksi) dapat dilihat dari efisiensi ekstraksi dan efisiensi strippingnya yaitu :

$$Ef \text{ ekstraksi} = \frac{(Zr/Hf)_{umpan} - (Zr/Hf)_{\text{fasa air}}}{Zr/Hf_{\text{umpan}}} \times 100\%$$

$$Ef \text{ stripping} = \frac{(Zr/Hf)_{\text{dalam fasa air stripping}}}{Zr/Hf_{\text{dalam fasa organik ekstraksi}}} \times 100$$

TATA KERJA

Bahan yang digunakan :

$ZrOCl_2$ hasil olah PTAPB, HNO_3 , H_2SO_4 , TBP, Kerosin, Aquades

Alat yang digunakan :

Pengaduk magnet, Corong pisah, Peralatan gelas laboratorium, Timbangan

Cara kerja :

1. Melarutkan $ZrOCl_2$ hasil olah PTAPB (berwarna kuning) dengan variasi konsentrasi HNO_3 3, 4, 5, 6 dan 7 N. Berat $ZrOCl_2$ = 6 gram, volume HNO_3 = 100 ml, kecepatan pengadukan = 75 rpm dan suhu pelarutan = 28 °C. Hasil dianalisis dengan XRF.
2. Melarutkan $ZrOCl_2$ hasil olah PTAPB (berwarna kuning) dengan variasi suhu 30, 40, 50, 60 dan 70 °C. Berat $ZrOCl_2$ = 6 gram, volume HNO_3 = 100 ml, kecepatan pengadukan = 75 rpm dan konsentrasi = 4N. Hasil dianalisis dengan XRF.
3. Ekstraksi zirkonil nitrat konsentrasi 4 N (dari $ZrOCl_2$ hasil olah PTAPB berwarna kuning) dengan TBP-Kerosin 60 %, FA : FO = 1 : 1 dan waktu ekstraksi 15 menit. Hasil dianalisis dengan XRF.
4. Melarutkan $ZrOCl_2$ hasil olah PTAPB (berwarna putih) dengan variasi konsentrasi HNO_3 3, 4, 5, 6 dan 7 N. Berat $ZrOCl_2$ = 6 gram, volume HNO_3 = 100 ml, kecepatan pengadukan = 75 rpm dan suhu pelarutan = 28 °C. Hasil dianalisis dengan XRF.
5. Ekstraksi zirkonil nitrat konsentrasi 4 N (dari $ZrOCl_2$ hasil olah PTAPB berwarna putih) dengan TBP-Kerosin 60 %, FA : FO = 1 : 1 dan waktu ekstraksi 15 menit. Hasil dianalisis dengan XRF.
6. Stripping hasil ekstraksi dengan H_2SO_4 4 N, FA : FO = 1 : 1 dan waktu ekstraksi 15 menit. Hasil dianalisis dengan XRF.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada pelarutan $ZrOCl_2$ berwarna kuning ukuran butir 200-400 mesh tidak bisa larut sempurna masih ada endapan berwarna putih yang dimungkinkan adalah silikat sehingga perlu disaring. Hal ini kemungkinan masih banyak pengotor yang terikut dalam serbuk sehingga menyulitkan/mengganggu proses pelarutan.

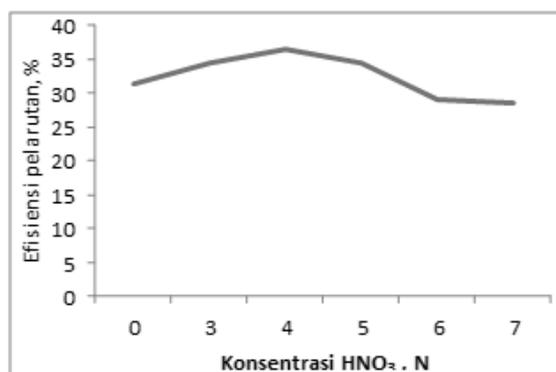
Dari Tabel 1 dan Gambar 1 terlihat $ZrOCl_2$ yang terlarut masih sangat sedikit yaitu masih dibawah 50 % hal ini sangat tidak baik sehingga masih perlu diproses ulang dalam pembuatan $ZrOCl_2$ agar diperoleh hasil yang bisa larut sempurna sehingga diperoleh hasil yang lebih baik. Pelarutan terbaik pada konsentrasi 4 N HNO_3 .



Semakin tinggi konsentrasi reaktan maka kerapatan bertambah sehingga akan memperbanyak kemungkinan tumbukan antar molekul. Apabila konsentrasi terlalu tinggi akan menyebabkan kelarutan menurun.

Tabel 1. Kelarutan $ZrOCl_2$ berwarna kuning dalam berbagai konsentrasi HNO_3

No.	Konsentrasi HNO_3 , N	Kons. Zr terlarut, gr/L	Efisiensi pelarutan, %
1.	0 (Aquadess)	18,78	31,30
2.	3	20,66	34,43
3.	4	21,96	36,60
4.	5	20,63	34,38
5.	6	17,36	28,93
6.	7	17,04	28,40



Gambar 1. Kurva hubungan antara konsentrasi HNO_3 (N) dengan efisiensi pelarutan, %

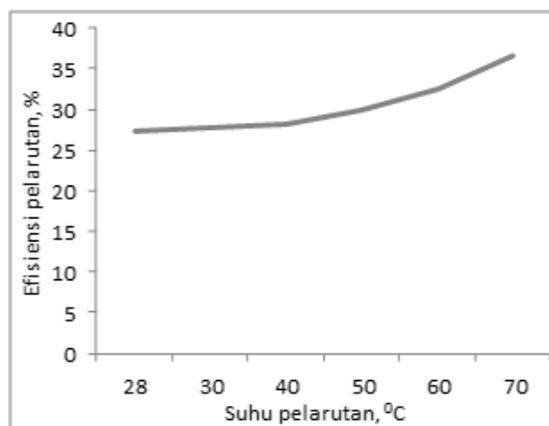
Pada variasi suhu pelarutan terlihat semakin tinggi suhu pelarutan maka diperoleh hasil pelarutan yang semakin besar pula, hal ini karena kecepatan reaksi akan meningkat seiring dengan naiknya suhu.

Tabel 2. Kelarutan $ZrOCl_2$ berwarna kuning dalam berbagai suhu

No.	Suhu, $^{\circ}C$	Kons. Zr terlarut, gr/L	Efisiensi pelarutan, %
1.	28	16,34	27,23
2.	30	16,71	27,85
3.	40	16,91	28,18
4.	50	17,89	29,82
5.	60	19,52	32,53
6.	70	21,96	36,60

Dari hasil pelarutan terbaik tersebut kemudian dilakukan ekstraksi yaitu pada kondisi konsentrasi umpan $ZrOCl_2$ 60 gr/L dan 4N HNO_3 diekstraksi dengan TBP-Kersen 60 %, FA:FO= 1:1, waktu 15 menit. Hasil ekstraksi dianalisis dengan

XRF namun dari hasil analisis Zr tidak dapat terekstrak sehingga Zr belum bisa terpisah.

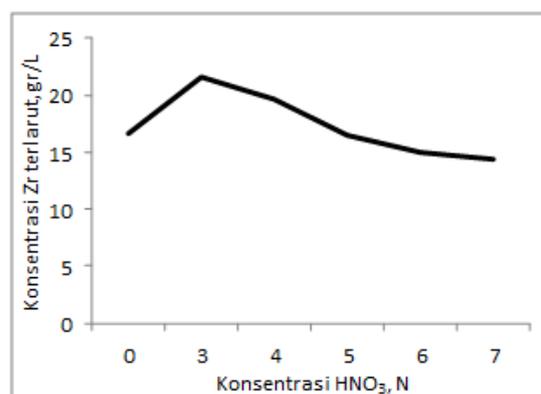


Gambar 2. Kurva hubungan antara suhu pelarutan ($^{\circ}C$) dengan efisiensi pelarutan, %

Untuk memperbaiki hasil pelarutan dan pemisahan (ekstraksi) maka dilakukan perbaikan dalam pembuatan $ZrOCl_2$ yang semula berwarna kuning menjadi berwarna putih. Kemudian dilakukan pelarutan dalam berbagai konsentrasi HNO_3 dan juga dilakukan ekstraksi dengan umpan tersebut.

Tabel 3. Kelarutan $ZrOCl_2$ berwarna putih dalam berbagai konsentrasi HNO_3

No.	Kons. HNO_3 , N	Kons. Zr terlarut, gr/L
1.	0 (Aquadess)	16,71
2.	3	21,55
3.	4	19,66
4.	5	16,55
5.	6	14,96
6.	7	14,43



Gambar 3. Kurva hubungan antara konsentrasi HNO_3 (N) dengan konsentrasi Zr terlarut, gr/L

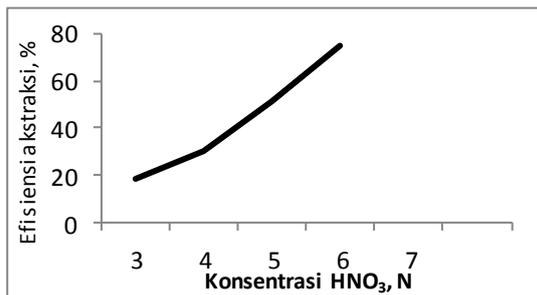


**PROSIDING SEMINAR
PENELITIAN DAN PENGELOLAAN PERANGKAT NUKLIR
Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan
Yogyakarta, 26 September 2012**

Dari pelarutan umpan $ZrOCl_2$ berwarna putih bisa terlarut semua baik dengan aquades maupun dengan HNO_3 pada berbagai konsentrasi yang dicoba. Kemudian dilakukan ekstraksi konsentrasi umpan $ZrOCl_2$ 60 gr/L dan variasi konsentrasi keasaman 3, 4, 5, 6 dan 7N HNO_3 diekstraksi dengan TBP-Kersen 60 %, FA:FO= 1:1, waktu 15 menit. Hasil ekstraksi dianalisis dengan XRF seperti tercantum pada Tabel 4. berikut :

Tabel 4. Hasil ekstraksi $ZrOCl_2$ berwarna putih dengan TBP-Kerosin 60 % dalam berbagai konsentrasi HNO_3

Kons. HNO_3 , N	Kons Zr gr/L		Efisiensi ekstraksi, %
	umpan	fasa air,	
0 (Aquades)	16,71	20,49	-
3	21,55	16,65	22,74
4	19,66	16,04	18,39
5	16,55	11,54	30,26
6	14,96	7,28	51,32
7	14,43	3,67	74,54



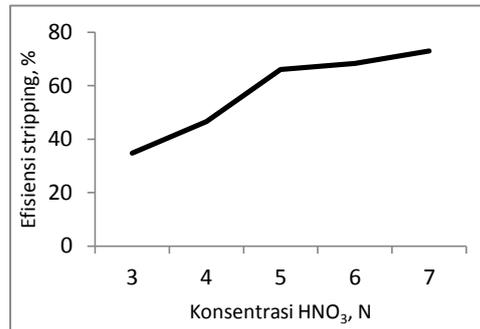
Gambar 4. Kurva hubungan antara konsentrasi HNO_3 (N) dengan efisiensi ekstraksi, %

Dari Tabel 4 dan Gambar 4. terlihat Zr dapat terekstrak, semakin tinggi keasaman maka semakin banyak Zr yang terekstrak. Namun untuk proses selanjutnya sebaiknya digunakan HNO_3 3 N karena keasaman yang semakin tinggi akan merusak TBP-Kerosin yang digunakan.

Dari hasil ekstraksi ini kemudian dilakukan stripping untuk pengambilan Zr dari fasa organiknya menggunakan H_2SO_4 4 N. Hasil dianalisis dengan XRF dan tercantum pada Tabel 5.

Tabel 5. Hasil stripping dengan H_2SO_4 4 N dalam berbagai konsentrasi HNO_3

Kons HNO_3 , N	Kons Zr gr/L		Efisiensi stripping, %
	umpan stripping,	fasa air,	
3	4,90	1,71	34,87
4	3,61	1,68	46,57
5	5,01	3,31	66,08
6	7,68	5,24	68,27
7	10,76	7,85	72,95



Gambar 5. Kurva hubungan antara konsentrasi HNO_3 (N) dengan efisiensi stripping, %

Dari hasil stripping terlihat semakin tinggi konsentrasi umpan maka Zr yang terambil juga semakin tinggi.

KESIMPULAN

Dari hasil pembuatan umpan zirkonil nitrat dari bahan zirkon oksidklorid hasil proses PTAPB yang berwarna kuning ternyata tidak bisa larut sempurna dan setelah digunakan sebagai umpan ekstraksi Zr tidak dapat terekstrak.

Setelah digunakan zirkon oksidklorid hasil proses PTAPB yang berwarna putih maka bisa larut dalam aquades maupun dalam HNO_3 . Dengan umpan zirkonil nitrat ini bisa diekstraksi dengan TBP-Kerosin 60 %, semakin tinggi keasaman umpan maka semakin tinggi Zr yang terambil demikian juga pada proses stripping semakin tinggi keasaman umpan maka semakin tinggi pula Zr yang terambil. Diperoleh efisiensi ekstraksi = 74,54 % dan efisiensi stripping = 72,95 %.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Ir. Ign. Djoko Sardjono, MSc dan Ir. R. Subagiono yang telah membantu dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- BENEDICT MANSON, PIGFORD THOMAS H. & LEVI HANS WOLFGANG, "Nuclear Chemical Engineering", McGraw-Hill Book Company, New York, 1981.
- KHOPKAR, S. M., "Konsep Dasar Kimia Analitik", Universitas Indonesia Press, Jakarta, 1990.
- ABDUL LATIEF, dkk, "Ekstraksi Sinambung $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ Dengan TBP-Kerosene Menggunakan Pesawat Pengauk Pengenap", Prosiding PPNY, 1985.
- SUBAGIONO, R., dkk, "Ekstraksi Zr-Hf Dengan Tributyl Fosfat-Kerosene Menggunakan



- Pesawat Pengaduk Pengenap”, Prosiding PPNY, 1987.
5. TUNDJUNG, IY., dkk, “Ekstraksi Pemisahan Zr-Hf Hasil Pengolahan Pasir Zirkonium Menggunakan Pesawat Pengaduk Pengenap”, Prosiding PPI, PPNY, 1992.

TANYA JAWAB

Sri Widiyati

- Berapa HNO_3 optimum agar diperoleh hasil ekstraksi terbaik dan berapa waktunya ?

Tri handini

- ✧ *HNO_3 optimum belum diperoleh, karena sampai konsentrasi 7 N hasilnya masih naik, namun disarankan memakai HNO_3 3 N karena hasilnya relatif baik dengan waktu 15 menit*

Wira Y Rahman

- Hasil efisiensi ekstraksi pada 7 N = 74,54%, apakah pernah dicoba dengan konsentrasi HCl yang lebih tinggi?

Tri Handini

- ✧ *Sudah tetapi hasilnya kurang baik, lebih baik memakai HNO_3*

MV Purwani

- Keasaman dipilih yang aman supaya tidak merusak TBP tetapi diperoleh efisiensi yang baik, kalau memang pada HNO_3 7 N masih cukup baik dan tidak merusak TBP, sebaiknya penelitian dilanjutkan dengan keasaman di atas 7 N untuk meyakinkan seberapa tinggi HNO_3 dapat dipakai

Tri Handini

- ✧ *Terima kasih sarannya, akan kami coba lakukan pada penelitian selanjutnya*