

PEMISAHAN CAMPURAN URANIUM DAN RUTENIUM DENGAN TRIDODESILAMIN

R. Subagiono, Dwi Biyantoro, KrisTri Basuki,
R. Didiek Herhady, Tri Handini, Rosyidin, Mulyono.
PPNY-BATAN, Jl. Babarsari Kotak Pos 1008, Yogyakarta. 55010

ABSTRAK

PEMISAHAN CAMPURAN URANIUM DAN RUTENIUM DENGAN TRIDODESILAMIN. Campuran uranium dan rutenium biasa dijumpai didalam bahan bakar bekas reaktor nuklir. Ekstraksi uranium menggunakan ekstraktan senyawa organik dari golongan amina dengan berat molekul besar, dikenal dengan proses AMEX telah dipelajari didalam makalah ini. Larutan umpan mengandung campuran uranium dan rutenium di dalam HCl diekstraksi menggunakan ekstraktan tridodesilamin dengan pengencer toluen. Parameter ekstraksi yang diteliti adalah keasaman larutan umpan, konsentrasi ekstraktan, perbandingan volume fasa air terhadap fasa organik dan waktu ekstraksi. Hasil optimum pemisahan diperoleh untuk larutan campuran uranium dan rutenium didalam 5 molar HCl dengan kadar $U = 22.924$ ppm dan $Ru = 1.486$ ppm, diekstraksi dengan 0,5 molar tridodesilamin dalam toluen, perbandingan volume fasa air terhadap fasa organik (FA/FO) = 1/1, dan waktu ekstraksi = 0,5 menit, hasil ekstraksi pada kondisi ini uranium terpisah dari rutenium dengan efisiensi ekstraksi $U = 100\%$.

ABSTRACT

THE SEPARATION OF URANIUM - RUTHENIUM MIXED BY TRIDODECILAMINE SOLVENT. The mixture of uranium and ruthenium was always found in the spent reactor nuclear fuel. Uranium extraction by organic extractant of high molecular weight known as AMEX process was studied in this paper. Feed of uranium - ruthenium mixture in HCL solution was extracted by tridodecilamine in toluene. The investigated parameter of the extraction is the acidity of feed solution, the concentration of tridodecilamine, the ratio volume of aqueous phase to organic phase and the extraction time. The optimum separation yield was obtained at condition of feed solution of 5M HCl with $U = 22924$ ppm and $Ru = 1486$ ppm extracted by using 0.5 M tridodecilamine in toluene, the ratio volume of aqueous phase to organic phase ($FA:FO$) = 1:1, the extraction time = 0.5 minutes. The efficiency of extraction $U = 100\%$ and organic extraction phase was relatively free of Ru.

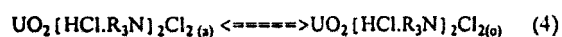
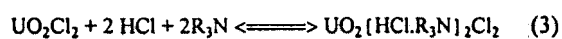
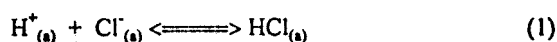
PENDAHULUAN

Bahan bakar bekas reaktor nuklir pada umumnya masih banyak mengandung U^{235} , sehingga untuk memanfaatkan kembali perlu dipisahkan dari unsur-unsur lain hasil dari reaksi inti didalam teras reaktor⁽¹⁾. Pemisahan atau pemurnian ini perlu dilakukan karena adanya hasil belah yang terus bertambah besar jumlahnya pada pengoperasian reaktor yang akan mengakibatkan turunnya efisiensi kerja dari reaktor sehingga pengoperasian reaktor tidak ekonomis.

Salah satu dari sekian banyak unsur hasil belah adalah rutenium (Ru). Ru adalah nuklida hasil belah yang mempunyai umur paro ($T_{1/2}$) yang sangat panjang dan kemampuan mengabsorpsi neutron yang besar⁽²⁾. Pemisahan uranium dari

rutenium merupakan masalah yang sulit, karena Ru mempunyai sifat yang sangat kompleks dalam larutannya. Salah satu teknologi pemisahan uranium yang biasa dilakukan adalah ekstraksi pelarut cair-cair. Teknik pemisahan ini sangat terkenal karena sangat sederhana, cepat, mempunyai ruang lingkup luas, dapat dipakai untuk memisahkan ion-ion logam dari kadar rendah sampai tinggi. Sudah banyak kasus-kasus dasar didalam ekstraksi uranium menggunakan larutan amina diteliti. Untuk memisahkan uranium dari ion-ion logam hasil belah dapat dilakukan didalam larutan asam nitrat, asam klorida, asam sulfat, asam asetat, asam-asam yang lain, larutan alkali dan pelarut organik sebagai pengencer ekstraktan yang banyak digunakan adalah toluen, xilen dan kerosen⁽³⁾. Pada penelitian ini

pemisahan campuran uranium dan rutenium dicoba dilakukan didalam larutan asam klorida dengan ekstraktan tridodesilamin sedang pengencernya adalah toluen. Menurut Moore⁽⁴⁾, pemisahan uranium dari rutenium dapat terjadi bila didalam ekstraksi tidak terbentuk spesies anion kloro dari rutenium sehingga mekanisme reaksi yang diharapkan adalah :



$UO_2(HCl.R_3N)_2Cl_2$ merupakan senyawa kompleks yang mudah larut didalam tridodesilamin (terekstraksi). Berdasarkan keterangan tersebut diatas maka dipelajari parameter-parameter ekstraksi yaitu keasaman larutan dari campuran uranium dan rutenium, variasi konsentrasi ekstraktan, perbandingan volume fasa air terhadap fasa organik dan waktu ekstraksi. Keberhasilan pemisahan dinyatakan oleh nilai faktor pemisahan (FP) uranium dari rutenium yang pada kondisi seimbang dapat dihitung dengan persamaan :

$$FP = \alpha = \frac{Kd_{(U)} C_{A(o)} C_{B(a)}}{Kd_{(Ru)} C_{B(o)} C_{A(a)}} \quad (5)$$

$C_{A(o)}$ = Konsentrasi $UO_2(HCl.R_3N)_2Cl_2$ fasa organik
 $C_{A(a)}$ = Konsentrasi UO_2^{2+} fasa air.

$C_{B(o)}$ = Konsentrasi Ru di dalam fasa organik

$C_{B(a)}$ = Konsentrasi Ru di dalam fasa air

$Kd_{(U)}$ = Koefisien distribusi uranium

$Kd_{(Ru)}$ = Koefisien distribusi rutenium

CARA KERJA

BAHAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah : UO_2 88,1% (PPNY), $RuCl_3$, NH_4OH , HNO_3 , tridodesilamin, toluen buatan E.Merck, HCl (Soda Waru-Surabaya), dan Air suling.

ALAT

Almari asam, pengaduk magnet untuk ekstraksi IKAMAG EOA9, dan alat analisis spektrofotometer pendar sinar-x.

TATA KERJA

- Pembuatan Larutan Campuran Uranium dan Rutenium Klorida.

Larutan campuran uranium dan rutenium klorida yang selanjutnya disebut larutan umpan dibuat dari UO_2 buatan Pusat Penelitian Nuklir Yogyakarta ditambah dengan HNO_3 65% sedikit demi sedikit sambil dipanaskan hingga larut. Larutan diuapkan terus menerus dan bila volume larutan tinggal sedikit maka ditambahkan H_2O secukupnya. Pemanasan dilakukan hingga kadar HNO_3 didalam larutan sekecil mungkin (habis). Kemudian larutan uranium ini ditambah $RuCl_3$ dan HCl .

- Ekstraksi

5 ml larutan umpan diekstraksi menggunakan tridodesilamin secara catu di dalam gelas erlenmeyer untuk memisahkan U dari Ru. Rafinat yang berupa fasa air dari hasil ekstraksi dianalisa secara kuantitatif kadar logam U dan Ru nya dengan alat spektrofotometer pendar sinar-x. Variabel ekstraksi yang diuji adalah keasaman dari larutan umpan, konsentrasi tridodesilamin didalam toluen, perbandingan volume fasa air terhadap fasa organik dan waktu ekstraksi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi U dari Ru telah dilakukan, variabel yang diuji adalah :

1. Keasaman larutan umpan
2. Konsentrasi ekstraktan didalam toluen.
3. Perbandingan volume fasa air dengan fasa organik.
4. Waktu ekstraksi.

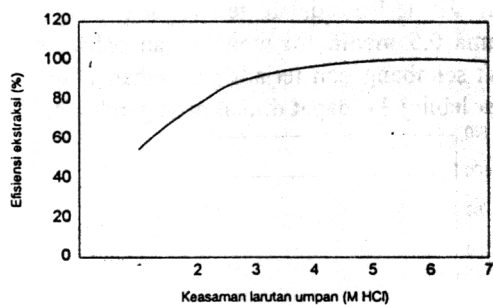
Pengaruh keasaman larutan umpan

Keasaman larutan umpan dinyatakan dalam molar HC_1 yang terlarut. Ekstraksi U dari Ru menggunakan larutan umpan (C.1) yang mengandung $U = 22.924$ ppm dan $Ru = 1.486$ ppm. Konsentrasi tridodesilamin = 0,5 molar didalam toluen, perbandingan volume fasa air terhadap fasa organik (FA:FO) = 1: 1 dan waktu pengadukan = 60 menit. Hasil ekstraksi ditunjukkan pada tabel - 1, gambar 1.

Tabel 1. Pengaruh keasaman larutan umpan terhadap faktor pemisahan (FP) U - Ru.

M HCl	Koefisien distribusi		Efisiensi Ekstraksi (%)		FP U-Ru
	U	Ru	U	Ru	
1	1,151	0	53,51	0	>>
2	6,064	0	85,84	0	>>
3	16,675	0	94,34	0	>>
4	24,274	0	96,04	0	>>
5	>>	0	100,00	0	>>
6	>>	0	100,00	0	>>
7	>>	0	100,00	0	>>

>> = sangat besar



Gambar 1. Hubungan antara keasaman larutan umpan dengan efisiensi ekstraksi uranium.

Hasil diatas menunjukkan bahwa pemisahan U terhadap Ru menggunakan teknik ekstraksi cair-cair secara satu dengan memakai pelarut tridodesilamin, keasaman larutan umpan berpengaruh terhadap koefisien distribusi dan dengan sendirinya berpengaruh pula terhadap nilai faktor pemisahannya. Koefisien distribusi suatu unsur berbanding langsung dengan efisiensi ekstraksi sehingga disini jelas bahwa koefisien distribusi U bertambah besar dengan naiknya keasaman larutan umpan karena jumlah dari senyawa kompleks $UO_2[HCl.R_3N]_2Cl_2$ yang terbentuk bertambah⁽⁵⁾. Sebaliknya ekstraksi logam Ru sangat sulit dilakukan sehingga pemisahan dengan menggunakan metode ini memberikan hasil yang optimum pada keasaman larutan umpan 5M HCl.

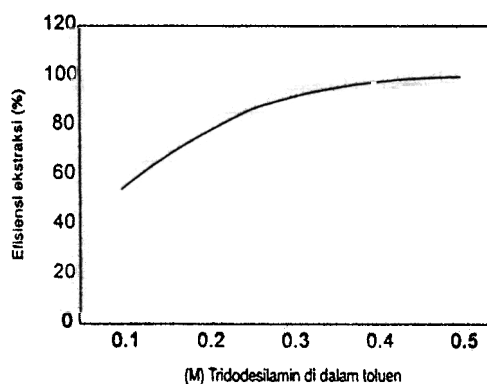
2. Pengaruh konsentrasi ekstraktn

Variasi konsentrasi ekstraktn tridodesilamin didalam pemisahan U dari Ru telah diuji. Ekstraksi menggunakan larutan umpan dengan keasaman 5 M HCl, perbandingan volume fasa air terhadap fasa organik = 1 : 1, waktu pengadukan = 60 menit diperoleh hasil sebagai berikut :

Tabel 2 . Pengaruh konsentrasi tridodesilamin terhadap faktor pemisahan (FP) U - Ru.

Tridodesilamin didalam toluen (molar)	Koefisien Distribusi		Efisiensi Ekstraksi (%)		FP U- Ru
	U	Ru	U	Ru	
0,1	1,091	0	52,18	0	>>
0,2	4,170	0	80,66	0	>>
0,3	23,105	0	95,85	0	>>
0,4	44,126	0	97,78	0	>>
0,5	>>	0	100,0	0	>>

Hubungan antara konsentrasi ekstraktn dengan efisiensi ekstraksi uranium adalah :



Gambar 2. Hubungan antara konsentrasi tridodesilamin dengan efisiensi ekstraksi uranium.

Terlihat bahwa konsentrasi tridodesilamin didalam pengencer toluen yang digunakan mempengaruhi nilai faktor pemisahan. Menunjuk persamaan(3) dan(5) maka Kd Uranium adalah :

$$\text{Log Kd} = \text{Log K}_{\text{eks}} + 2 \text{Log [H}^+] + 2 \text{Log R}_3\text{N}$$

Karena nilai keasaman sistem tetap maka Kd uranium akan bertambah besar dengan naiknya konsentrasi tridodesilamin, sehingga pada konsentrasi tridodesilamin 0,5 M semua uranium didalam larutan umpan dapat diekstraksi seluruhnya kedalam fasa organik.

3. Pengaruh perbandingan volume fasa air dengan fasa organik (FA/FO) terhadap faktor pemisahan (FP) U - Ru

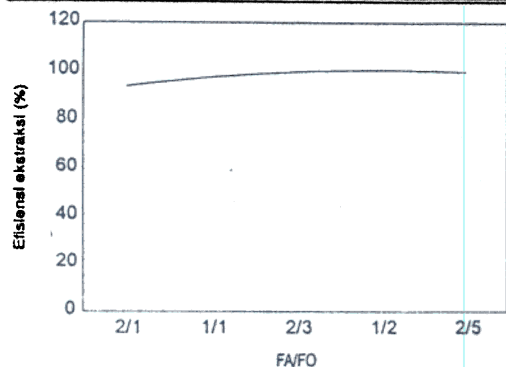
Jumlah pelarut organik tridodesilamin didalam toluen untuk mengekstraksi sejumlah tertentu fasa air (larutan umpan, campuran U dan Ru) mempengaruhi nilai faktor pemisahannya.

Untuk variabel kondisi ini diteliti larutan uranium 5 M HCl dengan kadar U dan Ru sama seperti pada penelitian terdahulu (U = 22.924 ppm dan Ru = 1.486 ppm) diekstraksi memakai 0,5 M tridodesilamin didalam toluen selama 60 menit.

Hasil penelitian adalah :

Tabel 3 : Pengaruh perbandingan volume fasa air dengan fasa organik (FA/FO) terhadap FP U - Ru

FA/FO	Koefisien distribusi		Efisiensi Ekstraksi		FP U-Ru
	U	Ru	U	Ru	
2/1	15,672	0	94,00	0	>>
1/1	>>	0	100,00	0	>>
2/3	>>	0	100,00	0	>>
1/2	>>	0	100,00	0	>>
2/5	>>	0	100,00	0	>>



Gambar 3 . Hubungan antara FA/FO terhadap efisiensi ekstraksi uranium.

Data ini menunjukkan terjadinya pemisahan U dari Ru yang mana nilai faktor pemisahannya bertambah besar dengan naiknya nilai FA/FO, tetapi pada FA/FO = 1 / 1 nilai faktor pemisahan U dari Ru mulai nampak tetap. Hal ini karena uranium yang ada didalam larutan uranium sudah terekstraksi semua oleh tridodesilamin sedang Ru sangat sulit.

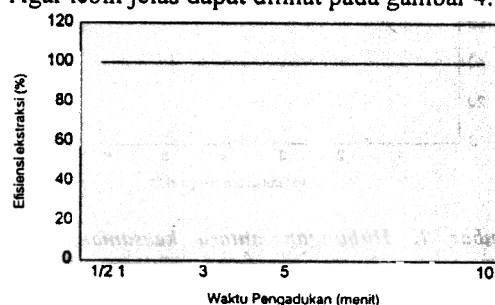
4) Pengaruh waktu pengadukan terhadap FP U- Ru

Hasil ekstraksi dipengaruhi oleh waktu kontak antara kedua fasa dan akan tetap bila sistem telah seimbang. Pada variabel kondisi ini diekstraksi larutan uranium 5 M HCl dengan kadar U = 22.924 ppm dan Ru = 1.486 ppm memakai tridodesilamin 0,5 molar di dalam toluen pada FA/FO = 1/1. Diperoleh hasil :

Tabel 4 : Pengaruh 2 waktu pengadukan terhadap FP U - Ru

Waktu pengadukan(menit)	Koefisien distribusi		Efisiensi Ekstraksi (%)		FP U-Ru
	U	Ru	U	Ru	
0,5	>>	0	100,00	0	>>
1	>>	0	100,00	0	>>
3	>>	0	100,00	0	>>
5	>>	0	100,00	0	>>
10	>>	0	100,00	0	>>

Dari pengamatan terhadap waktu pengadukan, nilai FP U-Ru adalah tetap pada pengadukan selama 0,5 menit. Ini menunjukkan bahwa sistem telah seimbang dan terjadi pemisahan U dari Ru. Agar lebih jelas dapat dilihat pada gambar 4.



Gambar 4 . Pengaruh waktu pengadukan terhadap efisiensi ekstraksi uranium.

KESIMPULAN.

Pemisahan U dari Ru dapat dilakukan dengan teknik ekstraksi cair-cair menggunakan ekstrak tridodesilamin di dalam toluen. Keasaman, konsentrasi ekstrak, perbandingan volume fasa air terhadap fasa organik dan waktu ekstraksi adalah kondisi yang sangat menentukan optimasi sistem. Larutan campuran uranium dan ruthenium didalam 5 molar HCl dengan kadar U = 22.924 ppm dan Ru = 1.486 ppm, diekstraksi dengan 0,5 molar tridodesilamin dalam toluen pada perbandingan volume fasa air terhadap fasa organik (FA/FO) = 1/1, waktu ekstraksi = 0,5 menit, diperoleh hasil efisiensi ekstraksi U = 100 % dan Ru sangat sulit terekstraksi, berarti bahwa metode ini memberikan hasil yang memuaskan.

UCAPAN TERIMAKASIH

Bersama ini diucapkan terima kasih kepada Sdr. Purwoto (teknisi senior PPNY), Sdri. Juni Asiningsih (siswi STM Pembangunan Yogyakarta) yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. MANSON BENEDICT, et al, Nuclear Chemical Engineering, 2nd Edition, McGraw - Hill Book Company, USA (1981).
2. TIPTON C.R, JR, REACTOR Hand Book, Vol.I: Materials, Interscience Publisher, Inc., New York (1960).
3. FLETCHER L. MOORE, Liquid - liquid Extraction with High-molecular-weight Amines, US Atomic Energy Commission NAS - NS 3101 (1960).
4. MOORE, F.L., Anal.Chem. **30**, 908 (1958).
5. J.C. BAILAR JR, et al, "Lanthanides Transition Metal Compounds" Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press Ltd, Oxford (1973).

TANYA JAWAB

Wuryanto

- Apakah PPNY akan mengembangkan "re-processing" dari bahan bakar bekas. Apabila Ya, seberapa jauh yang akan direncanakan terhadap fasilitas nuklir di BATAN ini. (Reaktor Kartini, G.A.Siwabessy, Triga/PPTN)?
- Mengapa Ru tidak divariasasi, apakah komposisi yang diteliti sudah menggambarkan komposisi bahan bakar bekas, kalau ya, bahan bakar jenis apa?

Subagiono

- Pada dasarnya kami di laboratorium Proses Pemurnian Bahan Nuklir dan Reaktor adalah mengembangkan teknologi proses maju. Salah satu metoda pengembangan tersebut menggunakan teknologi ekstraksi cair-cair. Dalam hal ini kami memakai yang ada pada bahan bakar bekas yaitu simulasi U dan Ru, apakah metode tersebut akan dapat dibandingkan dengan data proses maju (membran emulsi, lapisan tipis, ekstraksi kromatografi dll)
- Komposisi yang diteliti sudah menggambarkan komposisi bahan bakar bekas salah satu acuan reaktor yang bahan bakar bekasnya mengandung Ru relatif besar adalah tipe HTGR. (High Temperature Gas Reactor).

Faidil Sjoeb

- Hasil optimum pemisahan adalah pada kondisi $U = 22.924$ ppm, $Ru = 1.486$ ppm.

a) Bagaimana hasil pemisahan pada kondisi dibawah/diatas keadaan tersebut?.

b) Berapa konsentrasi rata-rata campuran U dan Ru dalam bahan bakar bekas reaktor Kartini?.

Subagiono

- a) Untuk kondisi pemisahan di bawah atau di atas dari kadar $U = 22.924$ ppm dan $Ru = 1486$ ppm hasilnya dapat diperkirakan dengan melalui "scale down" atau "scale up" dari hasil penelitian ini.
- b) Di dalam bahan bakar bekas reaktor Kartini, rutenium tidak terdeteksi (amat sangat kecil) karena Flux netronnya rendah dan waktu operasinya tidak lama.

M, Setyadjl

- Pelarutan bahan bakar bekas lazim dengan HNO_3 , kadar U dalam umpan ekstraksi umumnya besar (dalam proses purex $\pm 1,8$ M). Hasil belah yang ada banyak jenisnya, disamping Ru, Zr, Nb, Ce dan yang menjadi masalah adalah Ru, Zr, Nb. Mengapa penelitian yang saudara lakukan kondisinya seperti itu? Mohon dijelaskan !.

Subagiono

- Kondisi umpan pada penelitian ini adalah: kadar $U = 22.924$ ppm dan $Ru = 1486$ ppm. Hal ini dilakukan dengan tujuan :
 - 1) Mengetahui karakteristik pemisahan uranium dari rutenium.
 - 2) Melihat kadar U dan Ru diatas, berarti kadar $Ru = 6,48$ % dari berat U didalam bahan bakar bekas.
- Mengacu "Nuclear Chemical Engineering", M. Benedict, hal 388 - 390, komposisi bahan bakar bekas dari reaktor PWR yang mempunyai daya 30 MW/ton uranium dan waktu pendinginan 150 hari, bahan bakar bekas mengandung $Ru = 0,2$ % dari berat uraniumnya, sedang reaktor LMFBR daya 49,3 MW/ton uranium dan reaktor HTGR daya 64,6 MW/ton bahan bakar uranium, kadar $Ru = 0,4$ % dan 7,2 % dari berat uranium dalam bahan bakar bekas, sehingga penelitian ini dilakukan sesuai dengan kondisi dari bahan bakar bekas reaktor nuklir pada umumnya.