



KALSINASI $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ZOC) HASIL OLAHAN PASIR Zr DARI KABUPATEN LANDAK

Tundjung Indrati Y, Sudaryadi, Sajima

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan-BATAN-Yogyakarta

Jl Babarsari Nomor 21, Kotak pos 6101 Ykbb 55281

e-mail : ptapb@batan.go.id

ABSTRAK

KALSINASI $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ZOC) HASIL OLAHAN PASIR Zr DARI KABUPATEN LANDAK. Metallurgical test work pasir zircon dari kabupaten Landak merupakan kegiatan kerjasama dengan PT ANTAM yang harus diselesaikan. Proses kalsinasi merupakan tahapan akhir proses untuk memproduksi zirconia. Telah dilakukan proses kalsinasi zircon oksikloride (ZOC) hasil olahan pasir zircon dari kabupaten Landak, Kalimantan Barat. Untuk memprediksi suhu kalsinasi digunakan metoda gravimetry menggunakan perangkat Thermal Gravimetry Analyzer (TGA). Hasil analisis dengan TGA akan memberikan dua kurva yaitu perubahan berat (Thermal Gravimetry –TG) dan perubahan energi (Differential Thermal Analysis –DTA). Berdasar kurva TG dapat dinyatakan bahwa perubahan berat atau penyusutan drastis terjadi pada suhu 100 °C sampai suhu 180 °C dan mulai stabil pada suhu 800 °C. Berdasar kurva DTA terjadi dua puncak, puncak tersebut menunjukkan reaksi endotermis yaitu perubahan energi karena pelepasan air bebas dan air kristal sedangkan puncak yang lainnya adalah perubahan kristal $ZrOCl_2$ menjadi ZrO_2 pada suhu 800 °C dan berakhir suhu 850 °C. Oleh sebab itu suhu kalsinasi untuk proses dengan kapasitas besar ditentukan pada suhu 850 °C atau lebih sedikit. Penyusutan dalam proses kalsinasi untuk produksi relative besar 48,905 ±2,75 %, ini hampir sama dengan penyusutan yang terjadi pada TGA yaitu sebesar 48,32 %. Zirkonia yang dihasilkan mempunyai kemurnian 99,3 %, ini memenuhi syarat untuk derajat industri berdasar analisis menggunakan metoda XRF (X Ray Fluorescence) dan Analisis Aktvasi Netron.

Kata Kunci : kalsinasi, ZOC, Thermal gravimetry-Differential thermal analysis, zirkonia, endotermis-exotermis.

ABSTRACT

CALCINATION OF $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ZOC) FROM PROCESSED ZIRCON SAND LANDAK DISTRICT. Metallurgical test work of zircon sand from Landak, West Kalimantan is cooperate work with PT ANTAM than have to be done. Calcination is the last step of zircon sand process. The calcination of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ZOC) from processed zircon sand Landak district have been done. For predicting the calcination temperature, used gravimetry method. Thermal Gravimetry Analyzer result of the analysis will provide two curves : weight change (Thermal Gravimetry –TG) and energy change (Differential Thermal Analysis –DTA). Based on TG curve, the weight change severely at 100 °C- 180 °C and it started stabil at 800 °C. Based on DTA curve there are two peaks of DTA as endothermic reaction expression as free water and crystal water release and the other as crystal change of $ZrOCl_2$ to be ZrO_2 at 800 °C until 850 °C, so the calcinations temperature to be 850 °C or little bit more. The loss weight of ZOC to be zirconia based on TGA 48.32 %, this value near by large production is 48.905 ±2.75 %. Production of zirkonia has 99.3 % on impurity (as industry grade), this is based on XRF dan NAA method.

Key Word : ZOC, Thermal gravimetry-Differential thermal analysis, zirconia, endotermic-exotermic.



PENDAHULUAN

Zirconium tidak merupakan logam tanah jarang (*rare earth*), pada tabel periodik terletak pada grup IVB dengan *oxidation state* empat. Zirkonium mempunyai peran yang strategis pada berbagai industri, baik industri nuklir maupun industri non nuklir. Dalam industri nuklir, bahan ini dapat dimanfaatkan sebagai bahan kelongsong bahan bakar nuklir dan pelapis bahan bakar partikel UO_2 pengganti SiC karena mempunyai sifat lebih tahan terhadap suhu tinggi, tahan terhadap korosi, mempunyai serapan neutron yang kecil denganampang lintang mikroskopis (0,18 – 0,2 barn) dan dapat menaikkan sifat fisik logam^[1]. Dalam industri non nuklir, zirconium banyak dimanfaatkan dibidang elektronika, kedokteran, permesinan, komponen logam, industri logam untuk tabung tekan dan pipa, serta sebagai logam refraktori^[1]. Zirkonium banyak ditemukan dalam bentuk zirconium silikat ($ZrSiO_4$) sebagai pasir zircon. Kebanyakan mineral zirconium mengandung 1-3 % hafnium^[1]. Proses pengolahan pasir Zr menjadi zirkonia untuk industri dengan kemurnia 99 % dilakukan dengan tahapan sbb peleburan konsentrat pasir Zr menggunakan NaOH pada suhu 650 – 900 °C, pelindihan air hasil leburan pada suhu 80 °C, penyaringan untuk memisahkan NaOH sisa dan Na_2SiO_3 dari $NaZrO_3$, pengeringan Na_2ZrO_3 , pelindihan menggunakan HCl pada suhu 90 °C, pembentukan *zirconium basic sulphate* (ZBS) menggunakan H_2SO_4 dan NH_4OH , filtrasi, pelarutan endapan menggunakan HCl sehingga diperoleh $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ZOC) penyaringan untuk memisahkan ZOC dengan sisa bahan yang tidak bereaksi dan terakhir kalsinasi ZOC sehingga diperoleh zirkonia^[1,2,3].

Menurut beberapa *literature* untuk menentukan suhu kalsinasi atau perlakuan panas yang tepat didahului dengan melakukan analisis menggunakan *Thermal Gravimetry Analyzer* (TGA). Hasil analisis tersebut minimal akan memberikan kurva perubahan berat (*thermal gravity* –TG) karena pemanasan dan perubahan energi (*differential thermal gravimetry*-DTA). Pada suhu tertentu kurva TG akan memberikan kurva datar yang berarti bahwa suatu proses telah selesai. Kurva DTA merupakan kurva perubahan energi, ini dapat merupakan pelepasan air bebas, air kristal, reaksi dan mungkin perubahan struktur Kristal^[4,5].

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan suhu kalsinasi ZOC, penyusutan berat akibat proses kalsinasi ZOC menggunakan TGA dan proses kalsinasi skala lab serta memperoleh ketakmurnian zirkonia. Metoda analisis ketakmurnian ZOC dan zirkonia menggunakan metoda XRF (*X Ray Fluorescence*) dan NAA (*Neutron Activation Analysis*).

Pembentukan oksida dari senyawa hydrosida atau lainnya biasanya menggunakan oksidasi atau reduksi. Apabila bahan tersebut merupakan kalsium karbonat bila dipanaskan menjadi kalsium oksida. Proses peruraiannya sering disebut kalsinasi yang berdasar pada gravimetry. Kehilangan berat akibat pemansan akan memerlukan energy atau mengeluarkan energy. Menurut beberapa *literature* untuk menentukan suhu kalsinasi atau perlakuan panas yang tepat didahului dengan melakukan analisis menggunakan *Thermal Gravimetry Analyzer* (TGA). Hasil analisis tersebut minimal akan memberikan kurva perubahan berat (*thermal gravity* –TG) karena pemanasan dan perubahan energi (*differential thermal gravimetry*-DTA). Pada suhu tertentu kurva TG akan memberikan kurva datar yang berarti bahwa suatu proses telah selesai. Kurva DTA merupakan kurva perubahan energi, ini dapat merupakan pelepasan air bebas, air kristal, reaksi dan mungkin perubahan struktur kristal

TATA KERJA

Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan adalah ZOC hasil olahan pasir Zr dari Kabupaten Landak

Peralatan yang digunakan adalah Thermal Gravimetry Analyzer, Tungku 1000 °C, Timbangan, Reaktor Research, Multi Chanel Analyzer (MCA), X Ray Fluorescence

Cara Kerja

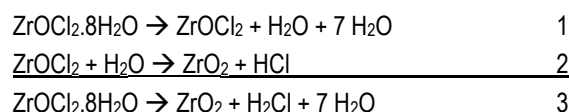
1. Zirkon oksiklorid (ZOC) dimasukkan dalam *crucible* dari perangkat TGA.
2. *Thermal Gravimetry Analyzer* dioperasikan sampai suhu 900 °C maka perubahan berat dan perubahan energi akan tercatat secara otomatis sehingga pada *recorder* akan terlihat kurva TG dan kurva DTA.
3. Analisis kurva TG dan DTA dilakukan sehingga didapat data perubahan penyusutan, perubahan energi dan sekaligus penentuan suhu kalsinasi yang tepat.
4. Sejumlah ZOC ditimbang dengan berat relatif besar (diatas 10 g) pada suhu yang didapat pada *point 3*, setelah dingin hasil kalsinasi ditimbang. Hal ini dilakukan berulang sehingga didapat data rata rata atas penyusutan berat karena proses kalsinasi.
5. Penyusutan atas proses kalsinasi ZOC dengan sampel yang relatif besar dihitung dan ditentukan rata rata penyusutan. Data ini dibandingkan dengan penyusutan yang diperoleh dari kurva TG atas hasil analisis TGA.
6. Ketakmurnian ZOC dan zirkonia dianalisis menggunakan metoda XRF dan atau AAN.



HASIL DAN PEMBAHASAN

Penyusutan berat karena proses kalsinasi ZOC

Suatu bahan hasil proses yang akan dikalsinasi biasanya suhu kalsinasi ditentukan dengan metoda gravimetri. Metoda ini dapat secara konvensional atau secara terintegrasi menggunakan perangkat *Thermal Gravimetry Analyzer* (TGA). Kurva yang tercatat pada kertas *recorder* adalah kurva TG dan DTA. Berdasar kurva TG di Gambar 1 ternyata suhu kalsinasi mencapai suhu 850 °C dimana perubahan berat sudah tidak terjadi mulai suhu 800 °C. Jadi tahapan reaksi yang dimungkinkan terjadi adalah pelepasan sebagian air bebas, air kristal ZOC terjadi pada suhu 80 °C sampai 180 °C, sehingga dimungkinkan reaksi terjadi seperti persamaan 1. Selanjutnya karena terjadi pemanasan terus menerus maka perubahan berat terjadi pelan dimana secara nominal disajikan pada Tabel 1. Pada tahap tersebut terjadi reaksi antara Cl₂ dan H₂ menjadi HCl pada suhu 480 °C. Ini terlihat dikurva DTA ada reaksi eksotermik dengan adanya puncak kecil di kurva DTA. Pada suhu 800 °C perubahan berat mulai stabil tapi justru terlihat adanya puncak DTA pada suhu 825 °C dan berakhir pada suhu 850 °C. Adanya puncak pada suhu 825 °C ini dimungkinkan terjadi perubahan struktur kristal dari amorf ZrOCl₂ menjadi kristal ZrO₂. Reaksi yang terjadi seperti tertera pada persamaan 2 dan secara keseluruhan reaksinya merupakan reaksi no 3.



Penyusutan berat yang terjadi pada kurva TG yang tertera pada Tabel 1 merupakan penyusutan secara total untuk setiap kenaikan suhu, sehingga secara keseluruhan mencapai 48,32 % berat yang hilang menjadi H₂O dan HCl. Penyusutan berat yang diperoleh dari kurva TG kemudian dibandingkan dengan penyusutan kalsinasi ZOC berskala kapasitas laboratorium dengan umpan lebih besar. Umpan seberat diatas 20 g dikalsinasi secara catu menggunakan tungku 1000 °C. Hasil penyusutannya di sajikan pada Tabel 2.

Kalsinasi ZOC dilakukan empat kali tentunya dengan penyusutan yang bervariasi dari 46,4 % sampai dengan 52,98 %. Harga penyusutan yang variatif ini tergantung dari bentuk *crucible* yang di gunakan dan ini merupakan parameter luas permukaan bahan. Untuk *crucible* yang mempunyai permukaan luas maka penyusutannya lebih besar dan *crucible* yang permukaannya kecil maka penyusutannya lebih kecil. Hal ini dapat difahami karena kontak antara udara panas dengan Zr(OH)₄ lebih besar sehingga penyusutan lebih cepat. Berdasar Tabel 2 harga penyusutan rata rata mencapai harga 48,905 ±2,75 % hal ini hampir sama dengan penyusutan dari TGA yaitu 48,32 %.

Tabel 1. Pengaruh suhu terhadap perubahan berat kalsinasi ZOC (data diperoleh dari kurva TGA)

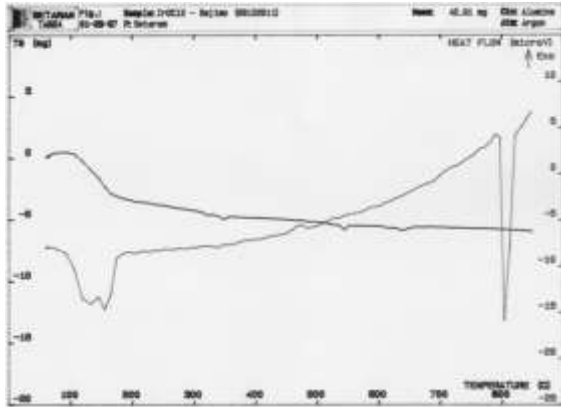
No	Suhu, °C	Berat, mg	penyusutan, %	No	Suhu, °C	Berat, mg	penyusutan, %
1	27	42,61	0	10	450	5,3/7,5 x 20,59	34,14
2	100	Belum terdeteksi	-	11	500	6/7,5 x 20,59	38,65
3	150	1,5/7,25x20,59	9,66	12	550	6,5/7,5 x 20,59	41,88
4	180	3/7,5x20,59	19,33	13	600	6,8/7,5 x 20,59	43,38
5	200	3,5/7,5x20,59	22,55	14	650	7/7,5 x 20,59	45,1
6	250	4,2/7,5x20,59	27,06	15	700	7,2/7,5 x 20,59	46,39
7	300	5/7,5x20,59	32,21	16	750	7,3/7,5 x 20,59	47,03
8	350	5,1/7,5 x 20,59	32,86	17	800	22,02	48,32
9	400	5,2/7,5 x 20,59	33,5	18	850	22,02	48,32

Tabel 2. Data perubahan berat kalsinasi ZOC (suhu kalsinasi 850 °C, waktu kalsinasi/soaking time 1 jam)

No	Percobaan	Berat ZOC, g	Berat Zirkonia, g	Penyusutan, %
1	Pertama	100,4	47,2	52,98
2	Kedua	38,2	19,2	49,74
3	Ketiga	57,0	30,5	46,50
4	Keempat	15,3	8,2	46,40
Jumlah		210,9	105,3	49,97
Penyusutan rata rata				48,905 ±2,75



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



Gambar 1. Hasil analisis sampel ZOC menggunakan TGA

Ketakhmurnian zirkonia

Persyaratan zirkonia untuk keperluan industri adalah 99,8 %, hal ini dilakukan dengan penghilangan silikat dari pasir Zr (ketakhmurniannya terlampir). Secara optimal pada tahap pelindihan air dengan suhu 80 °C dan pelindihan HCl pada suhu 90 °C maka silikat berkurang banyak pada tahap ini. Pembentukan ZBS bertujuan untuk menghilangkan Ti,Fe,Th dan U, namun dalam hasil analisis ternyata pengolahan pasir Zr menjadi zirkonia kandungan titannya masih tinggi. Hal ini dapat dilihat pada Tabel 3. Usaha peningkatan kemurnian adalah menggunakan kristalisasi. *Zircon based sulfat* di konversikan terlebih dahulu menjadi $Zr(OH)_4$ menggunakan NH_4OH . Endapan yang diperoleh dilarutkan menggunakan HCl sehingga diperoleh larutan $ZrOCl_2$. Pembentukan kristal $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ menggunakan metoda evaporasi kristalisasi. Kristal yang diperoleh kemudian dikalsinasi menjadi zirkonia. Hasil analisis zirkonia menggunakan metoda AAN tertera pada Tabel 3 dari hasil laboratorium PTNBR, BATAN, sebagai

pembanding dilakukan analisis menggunakan metoda XRF di PTAPB.

Berdasar Tabel 3, unsur ketakhmurnian dalam ZOC dan zirkonia adalah Al,Fe,Na, Th, Ti dan U. Kandungan *TENORM* sudah memenuhi syarat. Kandungan *TENORM* dalam zirkonia sebanyak 7 ppm, sedangkan dalam ZOC mencapai 8,89 ppm. Hal ini perubahannya tidak *significant* walaupun angka berbeda karena proses kalsinasi memang tidak untuk menghilangkan *TENORM*. Ketakhmurnian lainnya dalam ZOC dan zirkonia secara nominal lebih besar di zirkonia hal ini dapat difahami karena zirkonia terkonversi dari ZOC mengalami penyusutan berat. Sementara beberapa ketakhmurnian dengan adanya proses kalsinasi tidak ada unsur yang *release* dari sampel karena suhu kalsinasi hanya 900 °C, sementara titik didih unsur ketakhmurniannya rata rata diatas 1000 °C. Oleh karena hal tersebut maka unsur ketakhmurnian zirkonia apabila di prosentasekan angkanya naik akibat adanya penyusutan berat. Ini diakibatkan reaksi kalsinasi yang telah ditulis pada persamaan 3. Kandungan ZrO_2 dalam zirkonia menggunakan analisis AAN mengalami kenaikan dari 46,9 % menjadi 87,33 %. Hal ini berbeda dengan ZrO_2 dalam sampel zirkonia yang dianalisis menggunakan XRF, hasil yang didapat 99,3 %. Perbedaan ini disebabkan adanya iradiasi terhadap Zr yang dimungkinkan tidak sempurna, karena tujuan analisis menggunakan AAN untuk memonitor *TENORM*. Dengan kata lain Zr yang terdeteksi belum seluruhnya. Dalam hal ini perlu diadakan analisis ulang dengan dua metoda tersebut tetapi menggunakan laboratorium lain Jadi penentuan derajat kemurnian ZrO_2 untuk sementara yang dipilih berdasar pada hasil analisis menggunakan XRF yaitu 99,3 %.

Tabel 3. Data ketakhmurnian ZOC dan zirkonia

No	ZOC				Zirkonia				
	Metoda AAN (laboratorium PTNBR)				Metoda AAN (laboratorium PTNBR)				XRF,PTAPB
	Unsur	mg/kg	%	Nilai ketidak pastian	Unsur	mg/kg	%	Nilai ketidak pastian	%
1	Aluminium,	-		-	Aluminium,	149		6,27	-
2	Besi,Fe	130		44	Besi,Fe Fe ₂ O ₃	164		84,4	0,873
3	Natrium,Na	14,8		0,97	Natrium,Na	48,5		2,46	-
4	Thorium,Th	≤6,5		-	Thorium,Th	≤6,5		-	-
5	Titanium,Ti	-		-	Titanium,Ti TiO ₂	425		22,25	0,0834
6	Uranium,U	2,39		0,51	Uranium,U	≤0,5		-	-
7	Zirkon, Zr ZrO ₂	35,2	46,9	0,06	Zirkon, Zr ZrO ₂ Zr(Hf)O ₂	65,5	87,3	0,09	99,3
8	-				CaO ₂	-		-	0,143



KESIMPULAN

Berdasar penelitian kalsinasi ZOC menjadi zirkonia dapat disimpulkan bahwa

1. Kalsinasi ZOC dapat dilakukan pada suhu 850 °C atau lebih misalnya 900 °C.
2. Penyusutan dalam proses kalsinasi untuk produksi relative besar mencapai $48,905 \pm 2,75$ %, ini hampir sama dengan penyusutan hasil analisis menggunakan TGA yaitu 48,32 %.
3. Kemurnian zirkonia mencapai 99,3 %, ini memenuhi syarat untuk derajat industri dengan kandungan TENORM 7 ppm. Sementara ambang batas kandungan TNORM 100 ppm.

DAFTAR PUSTAKA

1. BENEDICT, M and PIGFORD T.H., Nuclear Chemical Engineering, New York, Mc Graw Hill Book Company, 1981.
2. JA. DIRKEN, Preparation of Zirconia-Zirconium Sulfate Chemistry-Experimental Design.
3. NGO VAN TU YEN, Preparation of High Quality Zirconium Oxychloride from Zircon of Vietnam, Institute for Technology of Radioactive and Rare Element, 2007.
4. A.B.M HEESINK, W.P.M VAN SWAAJ, The Sulphidation of Calcined Limestone with Hydrogen Sulphide and Carbonyl Sulphide, Chem. Eng. Science, vol 50, No 18, 1995.
5. DUC HAI DO, ECKEHARD SPECHT, Determination of Reaction Coefficient, Thermal

Conductivity and Pore Diffusivity in Decomposition of Limestone of Different Origin, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2011, Vol II, WCECS 2011, Oct 19-21, 2011, San Francisco, USA.

TANYA JAWAB

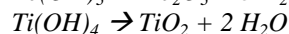
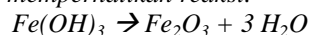
MV PURWANI

- Ketidakh murnian dalam ZOC/Zirkonia apa saja dan bagaimana cara analisis karena justru pada kalsinasi unsur menjadi terkonsentrasi.
- Efisiensi/konversi tidak mungkin 100 % jadi campuran ZOZ dan ZrO_2 . Apakah sudah dihitung neraca massanya berdasarkan stoikiometri?

Tunjung Indrati Y.

✧ Ketidakh murnian ZOC diantaranya Al, Fe, Na, Th, Ti, U. Cara analisisnya menggunakan AAN di lab PTNBR dan XRF di PTAPB. Ketidakh murniannya memang akan terkonsentrasi, contoh Fe dari 130 menjadi 164 mg/kg.

✧ Efisiensi kalsinasi ini tidak mungkin 100 % karena perhitungan neraca bahan memperhatikan reaksi.



LAMPIRAN

Ketakh murnian Pasir Zr Kabupaten Landak

Pasir Zr Alam					Konsentrat Pasir Zirkon				
No	Oksida	%	Elemen	%	No	Oksida	%	Elemen	%
1	SiO ₂	53,58	Si	-	1	SiO ₂	50,91	Si	-
2	TiO ₂	6,16	Ti	3,69	2	TiO ₂	4,62	Ti	2,77
3	Al ₂ O ₃	0,566	Al	0,299	3	Al ₂ O ₃	0,573	Al	0,303
4	Fe ₂ O ₃	13,04	Fe	9,12	4	Fe ₂ O ₃	1,77	Fe	1,24
5	MnO	0,459	Mn	0,356	5	MnO	0,0608	Mn	0,0471
6	CaO	0,0473	Ca	0,0338	6	CaO	0,0388	Ca	0,0277
7	MgO	0,0858	Mg	0,0517	7	MgO	0,0757	Mg	0,0457
8	Na ₂ O	0,176	Na	-	8	Na ₂ O	0,194	Na	-
9	K ₂ O	0,0323	K	-	9	K ₂ O	0,0168	K	-
10	P ₂ O ₅	0,281	P	-	10	P ₂ O ₅	0,104	P	-
11	ZrO ₂	10,78	Zr	7,98	11	ZrO ₂	39,86	Zr	29,51
12	HfO ₂	0,127	Hf	0,108	12	HfO ₂	0,556	Hf	0,472
13	V ₂ O ₅	0,0319	V	0,0179	13	V ₂ O ₅	0,0271	V	0,015
14	Cr ₂ O ₃	0,263	Cr	0,180	14	Cr ₂ O ₃	0,0985	Cr	0,0674
15	Y ₂ O ₃	0,0505	Y	0,0398	15	Y ₂ O ₃	0,184	Y	0,145
16	Nb ₂ O ₅	0,0621	Nb	0,0532	16	Nb ₂ O ₅	0,0313	Nb	0,0219
17	ThO ₂	0,0504	Th	0,0443	17	ThO ₂	0,06	Th	0,053
18	U ₃ O ₈	0,0093	U	0,0079	18	U ₃ O ₈	0,0322	U	0,0273
19	La ₂ O ₃	0,129	La	0,110	19	La ₂ O ₃	0,011	La	0,0095
20	MoO ₃	0,0664	Mo	0,0443	20	MoO ₃	0,225	Mo	0,156