



## Kesetimbangan Cair-cair untuk Perhitungan Jumlah Tingkat *Mixer Settler* pada Pemisahan Konsentrat Neodimium dari Itrium

Nur Dewi Pusporini<sup>1,2\*</sup>, Wahyudi Budi Sediawan<sup>1</sup>, Hary Sulistyio<sup>1</sup>, dan Wahyu Rachmi Pusparini<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UGM, Jl. Grafika No. 2, Kampus UGM, Yogyakarta, 55281

<sup>2</sup>Pusat Sains dan Teknologi Akselerator, BATAN, Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 ykbb Yogyakarta, 55281

\*E-mail: [nur.dewi@batan.go.id](mailto:nur.dewi@batan.go.id)

### Abstract

*Neodymium (Nd) as raw material for permanent magnet begins to globally develop in various fields. The magnetic quality is far better than other materials such as iron, Al-Ni-Co, Sm-Co, and Sm-Fe-N alloy. However, Nd must be separated from other elements especially yttrium (Y). The presence of Y can reduce the quality of permanent magnet produced since Y has magnetic properties opposite to Nd. One of the separating methods that can be applied is liquid – liquid extraction. Extraction was carried out by using 10% of diethyl-hexyl-phosphate (D2EHPA) as the solvent. Information on the phase equilibrium is of importance in the design of large scale extraction system. With a stirring speed of 200 rpm the phase equilibrium conditions were reached after 25 minutes. This study aimed to generate phase equilibrium data and to develop mathematical model to quantitatively describe the phase equilibrium, then to predict the number of extraction stages for the separation. The calculation was done by using stage to stage calculation method based on the mass balance and liquid-liquid equilibrium model proposed. The result shown the number of stages to separate Y from Nd concentrated by using mixer settler is 6 stages with the total recovery of Y is 93%.*

**Keywords:** mixer settler, extraction, neodymium concentrate, yttrium, stage to stage calculation

### Pendahuluan

Magnet permanen merupakan salah satu material strategis dengan aplikasi yang sangat luas dalam bidang industri seperti penggunaannya pada sistem generator listrik, motor listrik, telekomunikasi dan berbagai sistem otomatisasi atau kontrol lainnya (Terpstra, 1991). Aplikasi pada sistem-sistem tersebut memerlukan suplai magnet dalam jumlah yang besar dengan berbagai spesifikasi sifat kemagnetan sesuai dengan peruntukannya.

Magnet permanen dari LTJ terbukti memiliki sifat magnetik yang jauh lebih baik dibanding bahan magnet permanen lainnya. Hal ini ditunjukkan dengan besarnya produk energi maksimum ( $(BH)_{max}$ ). Nilai  $(BH)_{max}$  magnet dengan unsur LTJ yang ditemukan di pasaran mampu mencapai angka tertinggi yaitu 49 MGOe atau sekitar 390 kJ/m<sup>3</sup> untuk paduan Nd-Fe-B dibandingkan dengan paduan besi baja yang hanya 15 kJ/m<sup>3</sup> dan Al-Ni-Co-Fe sebesar 100 kJ/m<sup>3</sup> (TDK Corporation, 2014). Selain itu untuk kualitas yang sama, magnet permanen dari unsur LTJ memiliki ukuran yang jauh lebih kecil dan ringan dibanding magnet permanen dari paduan besi baja (Seaman, 2010).

Neodimium merupakan salah satu unsur dalam LTJ yang dapat ditemukan pada pasir monasit dengan ketersediaannya yang cukup melimpah di Indonesia, terutama di daerah Bangka Belitung dan Kalimantan Barat (Tjokrokardono dkk., 2002). Pasir monasit yang mengandung unsur LTJ dapat ditemukan pada produk samping penambangan timah yang belum dimanfaatkan secara optimal.

Pasir monasit mengandung unsur LTJ yang didominasi oleh senyawa CePO<sub>4</sub>, LaPO<sub>4</sub> dan NdPO<sub>4</sub> dengan persentase berturut-turut sebesar 37,23%, 15,59% dan 12,94% (Tim LTJ PSTA - PTBGN, 2018). Penelitian terkait metode pengolahan, pemisahan dan pemurnian pasir monasit menjadi unsur-unsur LTJ pun telah banyak dilakukan. Salah satu produk hasil proses pengolahan ini adalah konsentrat Nd-hidroksida (Nd(OH)<sub>3</sub>).

Konsentrat Nd-hidroksida hasil pengolahan, pemisahan dan pemurnian pasir monasit masih banyak mengandung unsur LTJ lain seperti lantanum (La), cerium (Ce), praseodimium (Pr), samarium (Sm), gadolinium (Gd), disprosium (Dy), dan itrium (Y). Tingginya kandungan unsur LTJ selain Nd dalam konsentrat tersebut akan mempengaruhi sifat kemagnetan Nd-oksida sebagai bahan baku magnet permanen. Bahkan adanya unsur seperti Y dapat berpengaruh pada sifat kemagnetan Nd-oksida sehingga menurunkan harga jual magnet permanen Nd di pasaran (Skokov dkk.,



2018). Hal ini dikarenakan unsur Y memiliki sifat kemagnetan yang bertolak belakang dengan Nd. Dengan demikian diperlukan usaha untuk pengembangan teknologi pemisahan kedua unsur tersebut.

Pemisahan konsentrat Nd dari Y dapat dilakukan dengan metode ekstraksi cair – cair. Pemilihan metode ini didasarkan pada pertimbangan kemudahan penerapan dalam skala industri dan selektifitas yang tinggi untuk proses pemisahan logam-logam dengan sifat kimia yang identik. Konsep pemisahan logam dari logam yang lain, dilakukan dengan pembentukan senyawa kompleks dari unsur logam yang larut dalam fasa organik. Untuk menginisiasi terbentuknya kompleks diperlukan penambahan pelarut yang berupa larutan anorganik. Proses ekstraksi dapat dilakukan secara bertingkat untuk mendapatkan hasil dengan spesifikasi tertentu (Xie dkk., 2014).

Penelitian terkait pemisahan Nd dan Y telah dilakukan dengan menggunakan berbagai macam pelarut pada berbagai kondisi. Desai dkk. (1985) telah melakukan ekstraksi Y, Nd menggunakan pelarut tri-n-oktilamin (TOA), Kraikaew dkk. (2005) menggunakan pelarut tri butil fosfat (TBP) dan asam di-2-etilheksil fosfat (D2EHPA), Panda dkk. (2012) menggunakan pelarut Cyanex 921 serta Mohammadi dkk. (2015) yang dalam penelitiannya menggunakan pelarut D2EHPA dan asam mono-2-etilheksil fosfat (EHEHPA). Berdasarkan penelitian – penelitian tersebut diperoleh kesimpulan bahwa D2EHPA yang diencerkan dalam kerosin merupakan pelarut yang efektif untuk memisahkan Nd dan Y dilihat dari nilai faktor pisah serta kemurnian produk yang dihasilkan. Pelarut tersebut memiliki selektifitasnya yang tinggi untuk membentuk kompleks dengan Y.

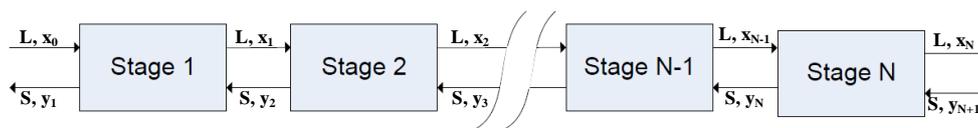
Penelitian ini bertujuan untuk menentukan jumlah tingkat *mixer settler* yang optimum pada proses pemisahan Y dari konsentrat Nd(OH)<sub>3</sub>. Perhitungan jumlah tingkat dilakukan dengan metode *stage to stage calculation* berbasis neraca massa dan data kesetimbangan cair – cair yang diperoleh dari hasil penelitian laboratorium.

### Metode Penelitian

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah konsentrat Nd(OH)<sub>3</sub> hasil olah *pilot plant* REOH Pusat Sains dan Teknologi Akselerator – BATAN Yogyakarta, larutan HNO<sub>3</sub> teknis 65% dari Merck, pelarut D2EHPA dari Sigma Aldrich, dan kerosin dari Fischer Chemical. Sedangkan peralatan utama yang digunakan adalah pengaduk dan pemanas magnetik (Ika ® Werke), neraca analitik digital (Sartorius 2464), *mechanical shaker*, peralatan gelas laboratorium (gelas beker, gelas ukur, pipet volume, pipet ukur, erlenmeyer, labu ukur, dan corong pemisah) serta seperangkat alat analisis yaitu spektrometer pendar sinar X (Ortec 7010).

Proses ekstraksi diawali dengan pembuatan larutan umpan yaitu melarutkan 10 gram konsentrat Nd(OH)<sub>3</sub> dalam 100 mL HNO<sub>3</sub> 1 M. Selanjutnya larutan umpan dan pelarut D2EHPA dengan konsentrasi 10% dalam pengencer kerosin dimasukkan dalam erlenmeyer dengan variasi perbandingan volum larutan umpan : pelarut adalah 1:1, 1:2, 1:5, 2:1, dan 4:1. Erlenmeyer yang berisi campuran larutan umpan dan pelarut selanjutnya diguncang menggunakan *mechanical shaker* dengan kecepatan 200 rpm selama 25 menit untuk memastikan tercapainya kesetimbangan. Fasa air dan fasa organik dipisahkan menggunakan corong pemisah kemudian dilakukan pengukuran volume akhir masing-masing fasa. Sebanyak 7 mL fasa air dari masing – masing variasi berikut larutan umpannya, diletakkan dalam vial kemudian ditutup dengan film spex. Analisis dilakukan menggunakan spektrometer pendar sinar X (Ortec 7010) dengan sumber Am-241.

Model persamaan perhitungan jumlah tingkat *mixer settler* pemisahan Y dari konsentrat Nd(OH)<sub>3</sub> disusun berdasarkan persamaan neraca massa *mixer settler multistage counter current* dan persamaan kesetimbangan Y (y<sub>N</sub>) sebagaimana digambarkan oleh persamaan (1) dan (2). Data kesetimbangan Y merupakan hubungan konsentrasi Y dalam fasa organik terhadap konsentrasi Y dalam fasa air pada saat kesetimbangan ekstraksi tercapai. Data konsentrasi Y dalam fasa air diperoleh secara langsung dari hasil analisis. Sedangkan data konsentrasi Y dalam fasa organik diperoleh melalui perhitungan neraca massa sesuai persamaan (3).



**Gambar 1.** Ekstraksi *counter current* dengan N tingkat

Neraca massa tingkat ke N:

$$(L \cdot x_{N-1} + S \cdot y_{N+1}) - (L \cdot x_N + S \cdot y_N) = 0 \quad (1)$$

Persamaan kesetimbangan Y:

$$y_N = f(x_N) \quad (2)$$

Konsentrasi Y dalam fasa organik:

$$y = \frac{u \cdot V_u - x \cdot V_x}{V_y} \quad (3)$$

Asumsi – asumsi yang digunakan dalam penyusunan model untuk perhitungan tingkat *mixer settler* ini adalah:

1. Kondisi pada setiap tingkat adalah setimbang
2. Proses berlangsung secara *steady state*
3. Fasa organik dan fasa air tidak saling larut

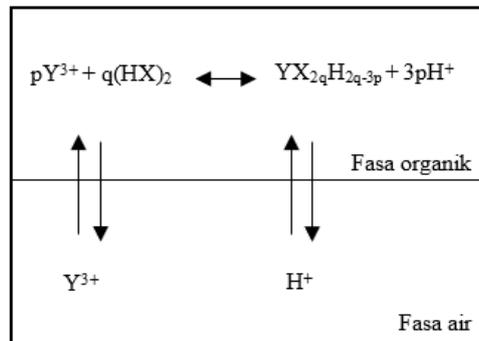
Persamaan (1) – (3) selanjutnya diselesaikan secara simultan sehingga diperoleh jumlah tingkat *mixer settler* yang optimum untuk pemisahan konsentrasi  $Nd(OH)_3$  dari Y. Nilai optimum tersebut dapat dinyatakan dalam persen *recovery* menggunakan persamaan (4).

$$\eta = \frac{u \cdot V_u - x \cdot V_x}{u \cdot V_u} \cdot 100\% \quad (4)$$

### Hasil dan Pembahasan

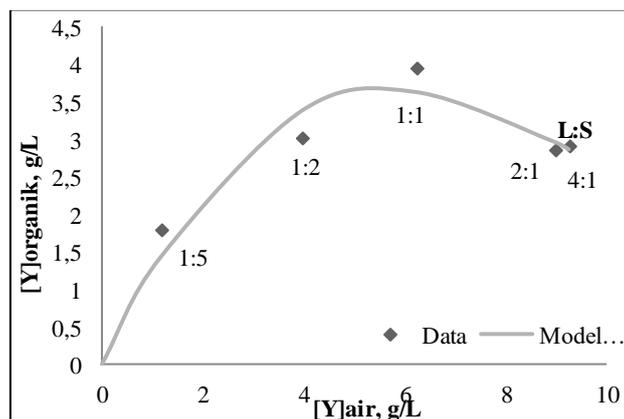
Perhitungan jumlah tingkat *mixer settler* dimulai dengan penentuan persamaan kesetimbangan. Penelitian untuk penentuan persamaan kesetimbangan Y di laboratorium dilakukan dengan ekstraksi konsentrasi  $Nd(OH)_3$  menggunakan pelarut D2EHPA 10% pada berbagai variasi volume larutan umpan dan pelarut. Ekstraksi dilakukan pada kecepatan *shaker* 200 rpm selama 25 menit di mana kondisi kesetimbangan mulai tercapai.

Ekstraksi Nd – Y dalam media larutan  $HNO_3$  dengan konsentrasi kurang dari 2M menggunakan pelarut D2EHPA, dilambangkan dengan  $(HX)_2$ , akan mengikuti mekanisme reaksi pertukaran ion (Sato, 1989). Urutan selektivitas ekstraksi LTJ menggunakan pelarut D2EHPA adalah  $La < Ce < Pr < Nd < Sm < Eu < Gd < Tb < Dy (\approx Y) < Ho < Er < Tm < Yb < Lu$  (Sato, 1989). Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa D2EHPA lebih selektif untuk menarik Y ke fasa organik dibanding unsur-unsur lain yang terkandung dalam konsentrasi Nd.



Gambar 2. Skema fenomena kesetimbangan ekstraksi Y dalam pelarut D2EHPA

Gambar 2 menunjukkan terjadinya fenomena kesetimbangan fasa sekaligus kesetimbangan kimia dari ion  $Y^{3+}$ . Ion  $Y^{3+}$  dalam fasa air berada pada kondisi setimbangnya dengan ion  $Y^{3+}$  dalam fasa organik. Lebih lanjut, di dalam fasa organik terjadi reaksi ionik antara  $Y^{3+}$  dengan pelarut D2EHPA sehingga membentuk kompleks Y – D2EHPA serta melepas ion  $H^+$ . Dengan demikian akan terjadi kesetimbangan kimia antara ion  $Y^{3+}$  dengan kompleksnya. Sedangkan ion  $H^+$  yang dilepaskan saat reaksi di fasa organik akan membentuk kesetimbangan fasa dengan ion  $H^+$  di fasa air. Distribusi konsentrasi Y di fasa air maupun fasa organik setelah ekstraksi pada berbagai variasi volume larutan umpan dan pelarut (L : S) sebagaimana dijelaskan pada Gambar 3.



Gambar 3. Kesetimbangan Y dalam fasa air dan fasa organik setelah ekstraksi

Berdasarkan hasil penelitian yang digambarkan pada Gambar 3, untuk volume umpan yang sama, semakin tinggi volume pelarut yang digunakan maka konsentrasi Y dalam fasa air hasil ekstraksi akan semakin menurun. Hal ini mengindikasikan bahwa jumlah Y yang mengalami transfer massa ke fasa organik semakin meningkat, sehingga jumlah Y dalam fasa organik hasil ekstraksi mengalami peningkatan. Jumlah Y ini jika dinyatakan dalam bentuk konsentrasi akan memiliki tren menurun dengan semakin tingginya volume pelarut yang digunakan karena konsentrasi berbanding terbalik dengan volume. Hasil yang demikian sejalan dengan penelitian Parhi dkk. (2016).

Data distribusi konsentrasi Y hasil ekstraksi yang diperoleh dari hasil penelitian di laboratorium selanjutnya dimodelkan dengan suatu persamaan yang memberikan nilai SSE minimum sehingga diperoleh persamaan kesetimbangan yang lebih umum. Persamaan kesetimbangan yang mampu merepresentasikan data penelitian tersebut ditunjukkan oleh persamaan (5) dengan ralat relatif rata – rata sebesar 8,97%.

$$y_N = 1,8 \cdot x_N \cdot e^{-0,0076(x_N+5,9206)^2} \quad (5)$$

Grafik hubungan kadar unsur Y di fasa air dan di fasa organik saat kesetimbangan hasil penelitian maupun model dapat dilihat pada Gambar 3.

Konsentrat  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  hasil olah *pilot plant* REOH yang akan dipisahkan dari unsur Y nya dengan metode ekstraksi memiliki komposisi sebagaimana tertera pada Tabel 1. Larutan umpan ekstraksi dibuat dengan cara melarutkan konsentrat  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  dalam media larutan  $\text{HNO}_3$  1 M dengan perbandingan 1gram/ 10 mL. Hasil analisis menunjukkan konsentrasi Y dalam larutan umpan sebesar 1,9392 g/L.

**Tabel 1.** Komposisi Konsentrat  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  Hasil Olah *Pilot Plant* REOH

No.	Senyawa	Kadar, %
1.	$\text{Y}(\text{OH})_3$	6
2.	$\text{Ce}(\text{OH})_3$	2
3.	$\text{Nd}(\text{OH})_3$	55
4.	$\text{La}(\text{OH})_3$	15
5.	$\text{Pr}(\text{OH})_3$	10
6.	$\text{Sm}(\text{OH})_3$	7
7.	$\text{Gd}(\text{OH})_3$	2
8.	$\text{Dy}(\text{OH})_3$	3

Ekstraksi pemisahan Y dari Nd menggunakan D2EHPA 10% dalam pengencer kerosin mampu mencapai efisiensi ekstraksi hingga 93%. Dalam penelitian ini digunakan pelarut murni yang bebas dari Y. Data – data yang diperoleh dari penelitian laboratorium (meliputi persamaan kesetimbangan Y, konsentrasi Y dalam larutan umpan, dan efisiensi ekstraksi) digunakan sebagai acuan penentuan jumlah tingkat *mixer settler*. Dengan memasukkan data – data tersebut dan penyelesaian secara simultan menggunakan persamaan (1), (3), (4), dan (5) diperoleh jumlah tingkat *mixer settler* sebanyak 6 tingkat. Data konsentrasi Y hasil ekstraksi pada tiap tingkat *mixer settler* disajikan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Konsentrasi Y Hasil Ekstraksi Tingkat *Mixer Settler*

No. Tingkat	$x_{out}$ , g/L	$y_{out}$ , g/L
1	1,5326	1,8035
2	1,1359	1,3969
3	0,7837	1,0002
4	0,4932	0,6480
5	0,2661	0,3574
6	0,0956	0,1304

Metode *stage to stage calculation* berdasarkan model kesetimbangan yang diusulkan terbukti dapat digunakan untuk menentukan jumlah tingkat *mixer settler*. Model kesetimbangan yang digunakan tidak terbatas pada model kesetimbangan yang penulis usulkan. Dengan demikian metode ini dapat digunakan untuk analisis jumlah tingkat *mixer settler* pada berbagai fenomena ekstraksi.



## Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian ini adalah model yang diajukan dapat digunakan untuk penentuan jumlah tingkat *mixer settler* pada pemisahan konsentrat  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  dari Y. Jumlah tingkat *mixer settler* yang diperlukan untuk memisahkan 93% Y dari konsentrat  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  secara teoritis adalah 6 tingkat. Model kesetimbangan yang digunakan tidak terbatas pada model yang diusulkan namun dapat diimprovisasi lebih lanjut.

## Ucapan Terimakasih

Terimakasih kepada Pusat Sains dan Teknologi Akselerator – BATAN Yogyakarta yang telah membiayai dan menyediakan berbagai fasilitas untuk kelancaran kegiatan penelitian ini.

## Daftar Notasi

- L = laju alir volumetrik larutan umpan [L/jam]  
N = tingkat *mixer settler*  
S = laju alir volumetrik pelarut [L/jam]  
u = konsentrasi Y dalam larutan umpan [g/L]  
 $V_u$  = volum larutan umpan [L]  
 $V_x$  = volum fasa air [L]  
 $V_y$  = volum fasa organik [L]  
x = konsentrasi Y dalam fasa air [g/L]  
y = konsentrasi Y dalam fasa organik [g/L]  
 $\eta$  = persen *recovery* Y (%)

## Daftar Pustaka

- Desai DD dan Shinde VM. Liquid Anion-Exchange Extraction and Separation of Yttrium, Neodymium and Samarium. *Analytica Chimica Acta* 1985; 165: 413-417.
- Kraikaew J, Srinuttrakul W dan Chayavadhanakur C. Solvent Extraction Study of Rare Earths from Nitrate Medium by the Mixtures of TBP and D2EHPA in Kerosene. *Journal of Metals, Materials and Minerals* 2005; 15(2): 89–95.
- Mohammadi M, Forsberg K, Kloo L, Cruz JMDL dan Rasmuson Å. Separation of ND(III), DY(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA. *Hydrometallurgy* 2015; 156: 215–24.
- Panda N, Devi N dan Mishra S. Solvent extraction of neodymium (III) from acidic nitrate medium using Cyanex 921 in Kerosene. *Journal of Rare Earths* 2012; 30(8): 794–97.
- Parhi PK, Sethy TR, Rout dan Sarangi K. Separation and recovery of neodymium and praseodymium from permanent magnet scrap through hydrometallurgical route. *Separation Science and Technology*. 2016.
- Sato T. Liquid-liquid extraction of rare-earth element from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy* 1989; 22: 121-140.
- Seaman J. *Rare Earths and Clean Energy: Analyzing China's Upper Hand*. 2010.
- Skokov KP dan Gut O. Heavy rare earth free, free rare earth and rare earth free magnets - Vision and reality. *Scripta Materialia* 2018; 1–6.
- TDK Corporation. *Ferrite Magnets FB Series*. 2014.
- Terpstra M. *Improving The Properties of Permanent Magnets*. Elsevier Inc, New York, USA. 1999.
- Tim LTJ PSTA - PTBGN, BATAN. *Penyusunan Disain Konsep Dan Tekno-Ekonomi Pabrik Pengolahan Monasit Menjadi Cerium Oksida, Lantanum Oksida Dan Konsentrat Neodimium Kapasitas 1000 Ton/ Tahun*. Yogyakarta. 2018.
- Tjokrokardono, Soeprapto, Soetopo B dan Ngadenin. *Tinjauan Sumberdaya Monasit Di Indonesia Sebagai Pendukung Litbang/Industri Superkonduktor*. Seminar Iptek Nuklir dan Pengelolaan Sumber Daya Tambang. 2002.
- Xie F, Zhang TA, Dreisinger D dan Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering* 2014; 56: 10–28.





## Lembar Tanya Jawab

**Moderator : Retno Ringgani (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

**Notulen : Perwitasari (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

1. Penanya : Muhammad Bagus (UPN "Veteran" Yogyakarta)  
Pertanyaan : Mengapa dipilih pelarut D2EHPA 10% dalam penelitian ini?  
Jawaban : Sebelumnya sudah ada penelitian untuk optimasi kadar D2EHPA dan diperoleh kadar optimum D2EHPA adalah 10%. Kadar D2EHPA 30% tidak efektif dibandingkan dengan kadar D2EHPA 10%, karena penarikan Nd tidak signifikan berdasarkan analisis ekonomi. Selain itu apabila memakai konsentrasi tinggi, maka pelarut akan lebih kental yang mana menghambat transfer massa dalam ekstraksi karena larutan akan semakin jenuh.
  
2. Penanya : Perwitasari (UPN "Veteran" Yogyakarta)  
Pertanyaan : a. Apakah kerosene sebagai pengencer akan didapatkan kembali dalam proses ini?  
b. Bagaimana mekanisme reaksi antara  $\text{HNO}_3$  dengan  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ?  
Jawaban : a. Kerosen dapat diperoleh kembali melalui proses *stripping* dan *scrubbing* tetapi dalam penelitian ini tidak sampai proses tersebut. Apabila kerosen diperoleh kembali maka harus diuji ulang apakah kerosen tersebut bisa dipakai secara optimal.  
b.  $\text{HNO}_3$  digunakan untuk pembentukan larutan umpan karena Nd mudah larut dalam larutan asam. Penggunaan  $\text{HNO}_3$  membantu pelarutan Nd sehingga dapat larut sempurna dan bisa dilakukan ekstraksi dengan fase cair-cair.
  
3. Penanya : Annisa Wahyuningrum H (UPN "Veteran" Yogyakarta)  
Pertanyaan : a. Software apakah yang digunakan dalam simulasi penelitian ini?  
b. Apa yang menyebabkan % error yang diperoleh dalam penelitian ini?  
Jawaban : a. Simulasi menggunakan solver pada Microsoft Excel dan selanjutnya hasil tersebut akan dicek kembali menggunakan program Matlab. Hasil yang diperoleh dari Microsoft Excel dan Matlab menunjukkan nilai yang sama.  
b. Persen error kemungkinan terjadi karena model persamaan yang kami pakai. Model persamaan tersebut merupakan model baru yang kami susun dimana persen errornya lebih kecil dibandingkan dengan menggunakan regresi linier.

