



PENGARUH KONSENTRASI URANIUM DAN ASAM BEBAS DALAM LARUTAN UMPAN GELASI TERHADAP KUALITAS KERNEL UO_2 .

Busron Masduki, Wardaya, Agung Widarmoko
PPNY-BATAN, Jl. Babarsari P.O. Box 1008, Yogyakarta 55010

ABSTRAK

PENGARUH KONSENTRASI URANIUM DAN ASAM BEBAS DALAM LARUTAN UMPAN GELASI TERHADAP KUALITAS KERNEL UO_2 . Telah dilakukan penelitian pengaruh konsentrasi uranium dan asam bebas dalam larutan umpan gelasi terhadap kualitas kernel UO_2 . Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan komposisi larutan uranyl nitrat yang dipakai sebagai bahan untuk membuat gel UO_3 . Larutan uranyl nitrat dengan variasi konsentrasi uranium (450 ; 500 ; 550 ; 600 ; 650 ; 700 g/l uranium) dan asam nitrat bebas (0,9 ; 1,0 ; 1,1 N) ditambah urea dan heksametilen tetramin (HMTA) dengan perbandingan mol urea/uranium 2,1 dan HMTA/uranium 2,0. Larutan yang diperoleh diubah menjadi gel UO_3 dalam kolom minyak prafin $95^\circ C$. Untuk mendapatkan komposisi yang optimum, dilakukan evaluasi sebagai berikut : butir gel yang terbentuk diamati perubahannya (warna dan stabilitas) dari hasil keluaran kolom gelasi, setelah dicuci dan direndam dengan larutan 2,5% amoniak selama 17 jam, setelah dikeringkan pada suhu $70^\circ C$ dikalsinasi pada $350^\circ C$ 3jam dan direduksi $850^\circ C$ 3 jam, kernel UO_2 hasil reduksi ditentukan perbandingan O/U dan densitasnya. Dari hasil reduksi ditentukan perbandingan O/U dan densitasnya. Dari penelitian ini disimpulkan bahwa komposisi larutan uranyl nitrat yang baik untuk proses ini adalah dengan kadar uranium 600 g/l dengan asam nitrat bebas 0,9 - 1,0 N dengan prosentase butir utuh 97%, densitas 6,12 - 4,8 g/cc dan perbandingan O/U 2,15 - 2,06.

ABSTRACT

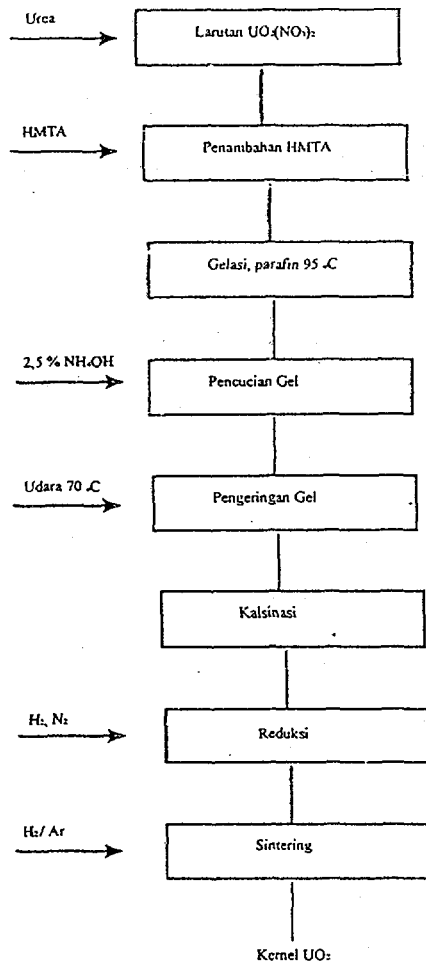
EFFECT OF URANYL NITRATE AND FREE ACID CONCENTRATION IN FEED SOLUTION OF GELATION ON UO_2 KERNEL QUALITY. An investigation on the effect of uranium and free nitric acid concentration of uranyl nitrate solution as feed of gelation process on quality of UO_2 kernel was done. The investigation is to look for some concentration of uranyl nitrate solutions those are optimum as feed for preparation of gelled UO_3 . Uranyl nitrate solution of various concentration of uranium (450 ; 500 ; 550 ; 600 ; 650 ; 700 g/l) and free nitric acid of (0,9 ; 1,0 ; 1,1 N) was made into feed solutions by adding urea and HMTA with mole ratio of urea/uranium and HMTA/uranium 2,1 and 2,0. The feed solutions were changed into spherical gelled UO_3 by dropping was done to get the optimum concentrations of uranyl nitrate solutions. The gelled UO_3 was soaked and washed with 2,5% ammonia solution for 17 hours, dried at $70^\circ C$, calcined at $350^\circ C$ for 3 hours then reduced at $850^\circ C$ for 3 hours. At every step of the steps process the colour and percentage of well product of gelled UO_3 were noticed. The density and O/U ratio of end product (UO_2 kernel) was determined, the percentage of well product of all steps process was also determined. The three factor were used to chose the optimum concentration of uranyl nitrate solution. From this investigation it was concluded that the optimum concentration of uranyl nitrate was 600 g/l uranium with free nitric acid 0,9 - 1,0 N, the procentage of well product was 97%, density of 6,12 - 4,8 g/cc and O/U ratio of 2,15 - 2,06.

PENDAHULUAN

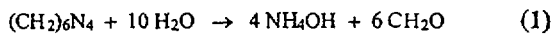
Dalam rangkaian proses pembuatan bahan bakar kernel UO_2 banyak tahapan proses yang harus dilalui, satu di antara tahap yang harus dilalui adalah tahap pembentukan butir gel. Ada banyak cara untuk pembentukan butir gel^(1,2,3,4,5), satu di antaranya adalah yang disebut dengan proses H-KFA. Pada cara ini tahapan yang harus dilalui

adalah tahap penyiapan umpan gelasi, tahap pembentukan butir gel, pencucian gel, pengeringan gel, proses kalsinasi, reduksi dan sinter, lihat gambar 1.

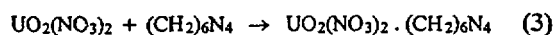
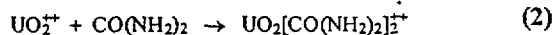
Umpan gelasi dibuat dari larutan uranyl nitrat ditambah urea dan HMTA (Heksametilen tetramin). HMTA berfungsi sebagai donor amoniak, senyawa tersebut terurai oleh panas mengikuti persamaan reaksi (1).



Gambar 1. Blok diagram Proses H-KFA



Urea berfungsi untuk membentuk senyawa kompleks uranil urea yang dapat larut dalam air dan untuk mencegah terjadinya kompleks uranil nitrat HMTA yang tidak larut dalam air, oleh karena itu uranil harus dikomplekskan dengan urea terlebih dahulu sebelum ditambah HMTA, reaksi pengomplekan yang terjadi sebagai berikut :



Larutan umpan setelah diaduk sempurna diteteskan ke dalam kolom yang berisi medium organik panas, misalnya minyak parafin 90 - 95 °C, sehingga tetes larutan berubah menjadi butir gel yang stabil bentuknya karena terjadi reaksi pengendapan antara uranil nitrat dengan amoniak yang terbentuk sesuai persamaan (1).

Untuk penyiapan umpan gelasi tersebut yang perlu diperhatikan adalah kadar uranium dan asam nitrat bebas (asam nitrat yang terdapat dalam larutan uranil nitrat/bukan total nitrat) dalam larutan uranil nitrat yang dipakai, perbandingan urea dan HMTA terhadap uranium. Perbandingan mol urea/uranium yang baik adalah 2^(1,3) dan menurut penelitian sebelumnya diperoleh perbandingan terbaik 2,1⁽⁶⁾. Perbandingan mol HMTA/uranium yang baik 1,2 - 2,3^(1,3) penelitian sebelumnya mendapatkan perbandingan terbaik 2,0⁽⁶⁾ larutan uranil nitrat yang dipakai dengan kadar 583 g/l uranium.

Untuk melengkapi informasi yang telah diperoleh dari penelitian sebelumnya maka dilakukan penelitian ini untuk mendapatkan pengaruh konsentrasi larutan uranil nitrat (kadar uranium dan asam bebas) yang terbaik.

TATA KERJA

Bahan

Larutan uranil nitrat hasil ekstraksi.

Urea p.a. ; HNO₃ p.a. ; NH₄OH p.a. ; Carbon tetrachlor. ; Heksametilen tetramin (HMTA) p.a.

Air bebas mineral ; Minyak parafin. ; Gas hidrogen dan nitrogen. ; Asam Amido Sulfur p.a. ; Asam sulfat p.a. ; titran NaOH ; titran K₂Cr₂O₇ ; larutan TiCl₃ ; larutan FeCl₃

Alat

Peralatan gelas : gelas beker, labu takar dll.

Pemanas dan pengaduk magnet ; Potensiometer Methrom E 531 ; Kolom gelasi setinggi 130 cm.

Injektor. ; Tungku Pengeringan. ; Tungku Kalsinasi.

Tungku reduksi. ; Piknometer. ; Neraca analitis.

Cara kerja.

1. Mengkondisikan larutan uranil nitrat, dengan cara menguapkan dan atau mengencerkan dengan air bebas mineral dan atau menambah asam nitrat sehingga diperoleh larutan uranil nitrat dengan berbagai konsentrasi sesuai pada tabel 1. kolom 1.
2. Membuat larutan umpan gelasi dan membuat butir gel, larutan uranil nitrat ditambah urea sambil diaduk dengan perbandingan mol urea/uranium 2,0 kemudian ditambah HMTA dengan perbandingan mol HMTA/uranium 2,1 sambil diaduk sampai larut sempurna.

Larutan uranium yang diperoleh di teteskan kedalam kolom gelas sehingga terbentuk butir-butir gel yang stabil bentuknya.

- Membuat evaluasi hasil, Butir gel yang diperoleh dicuci dan direndam dalam larutan aioniak 2,5% ; dikeringkan pada suhu 70 °C; dikalsinasi pada suhu 350 °C selama 3 jam dan direduksi pada suhu 850 °C 3 jam. Hasil dari masing-masing tahap tersebut diamati warna dan stabilitasnya, sedangkan hasil tahap akhir ditentukan densitas, perbandingan O/U dan prosentase butir yang masih utuh setelah proses-proses berlangsung. Ketiga faktor tersebut dipakai sebagai dasar untuk pemilihan konsentrasi uranium yang optimum.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan konsentrasi larutan uranyl nitrat (UN) yang optimal untuk proses pembuatan bahan bakar kernel UO_2 melalui proses sol-gel-hidrolisis. Dari larutan UN untuk sampai kernel UO_2 diperlukan beberapa tahap proses. Sehubungan dengan itu maka untuk mengevaluasi hasil perlu diamati hasil-hasil dari masing-masing tahap proses yaitu gelasi (pembentukan butiran gel), pencucian, pengeringan, kalsinasi dan reduksi. Adapun yang diamati adalah warna dan stabilitas butir gel (prosentase butir yang utuh), hasil tahap akhir berupa kernel UO_2 ditentukan prosentase butir yang utuh untuk keseluruhan proses, densitas dan perbandingan O/U. Tiga faktor tersebut dipakai sebagai dasar pemilihan konsentrasi larutan UN optimum. Hasil pengamatan dapat dilihat pada tabel 1, tabel 2, dan tabel 3.

Tabel 1 menampilkan hubungan antara konsentrasi larutan UN dengan butir gel hasil proses gelasi dan hasil pencucian. Pada kolom-2 tampak bahwa semua konsentrasi yang dipakai dapat menghasilkan gel bagus (100% utuh), namun ada perbedaan warna yang sangat jelas akibat perubahan konsentrasi uranium, pada konsentrasi uranium 450 dan 500 g/l U butir gel berwarna kuning, sedangkan pada konsentrasi uranium 550 ; 600 ; 650 ; dan 700 g/l U butir gel

berwarna oranye transparan, makin tinggi konsentrasi warna makin tua. Pada kolom 3 tampak bahwa gel mengalami perubahan akibat pencucian, gel yang berasal dari konsentrasi 450 dan 500 g/l U berubah warna dari kuning menjadi kuning pucat dan terjadi sedikit kerusakan (prosentase utuh 99% namun tampak rapuh), gel yang berasal dari larutan 550 ; 600 ; 650 ; dan 700 g/l U berubah warna dari oranye transparan menjadi oranye dan tidak mengalami kerusakan (100% utuh).

Tabel 1 Butir gel hasil gelasi dan hasil pencucian (gelasi dalam kolom minyak parafin 95 °C, Pencucian dan perendaman dalam larutan 2,5 % aioniak 17 j

Larutan UN		Gel UO_3		Gel hasil pencucian	
g/l U	HNO_3, N	% Utuh	Warna	% Utuh	Warna
450	0,9	100	kuning	99	kuning pucat
	1,0	100	kuning	99	kuning pucat
	1,1	100	kuning	99	kuning pucat
500	0,9	100	kuning	99	kuning pucat
	1,0	100	kuning	99	kuning pucat
	1,1	100	kuning	99	kuning pucat
550	0,9	100	orange transparan	100	orange
	1,0	100	orange transparan	100	orange
	1,1	100	orange transparan	100	orange
600	0,9	100	orange transparan	100	orange
	1,0	100	orange transparan	100	orange
	1,1	100	orange transparan	100	orange
650	0,9	100	orange transparan	100	orange
	1,0	100	orange transparan	100	orange
	1,1	100	orange transparan	100	orange
700	0,9	100	orange transparan	100	orange
	1,0	100	orange transparan	100	orange
	1,1	100	orange transparan	100	orange

Tabel 2 menampilkan hubungan antara konsentrasi larutan UN dengan butir gel hasil pengeringan pada 70°C dan hasil kalsinasi pada 350°C selama 3 jam. Pada kolom 2 tampak bahwa gel hasil pengeringan tidak mengalami perubahan warna namun mengalami tingkat kerusakan berbeda-beda (prosentase utuh bervariasi 99- 65%), hasil yang memiliki prosentase utuh 65 dianggap mengalami kerusakan sangat serius sehingga tidak

diproses lebih lanjut. Pada kolom 3 tampak bahwa gel hasil kalsinasi mengalami perubahan warna menjadi lebih gelap, dari kuning pucat menjadi kuning tua dan dari orange menjadi coklat, dan yang lebih penting adalah banyak butir gel yang mengalami kerusakan sangat serius pada tahap ini, sehingga banyak yang tidak diproses lebih lanjut.

rendah kerapatan uranium dalam gel juga rendah sehingga setelah dicuci butir gel menjadi rapuh karena sangat porous dan setelah dipanaskan (pengeringan dan kalsinasi) butir banyak yang pecah/retak karena terjadi penyusutan volum yang sangat besar, kejadian tersebut tampak jelas pada konsentrasi 450 ; 500 dan 550 g/l uranium. Pada

Tabel 2 Butir gel hasil pengeringan dan hasil kalsinasi (pengeringan pada 70 °C, kalsinasi pada 350 oc)

Larutan UN		Gel hasil pengeringan		Gel hasil kalsinasi	
g/l U	HNO ₃ , N	% Utuh	Warna	% Utuh	Warna
450	0,9	95	kuning pucat	95	kuning tua gilap
	1,0	75	kuning pucat	≤ 65	kuning tua kusam
	1,1	99	kuning pucat	≤ 65	kuning tua kusam
500	0,9	≤ 65	kuning pucat	--	-----
	1,0	70	kuning pucat	≤ 65	kuning tua gilap
	1,1	≤ 65	kuning pucat	--	-----
550	0,9	≤ 65	orange	--	-----
	1,0	99	orange	95	coklat gilap
	1,1	99	orange	≤ 65	coklat kusam
600	0,9	99	orange	99	coklat gilap
	1,0	99	orange	99	coklat gilap
	1,1	99	orange	≤ 65	coklat kusam
650	0,9	99	orange	75	coklat gilap
	1,0	99	orange	85	coklat gilap
	1,1	99	orange	95	coklat kusam
700	0,9	95	orange	≤ 65	coklat kusam
	1,0	85	orange	≤ 65	coklat kusam
	1,1	75	orange	≤ 65	coklat kusam

Tabel 3 menampilkan hubungan konsentrasi larutan UN dengan kernel UO₂ hasil reduksi dan prosentase utuh dari keseluruhan proses. Pada kolom 2 tampak bahwa reduksi hampir tidak mengakibatkan kerusakan butir (prosentase utuh 99%). Pada kolom 3 ditampilkan prosentase utuh dari keseluruhan proses.

Konsentrasi uranium mempunyai pengaruh yang cukup nyata terhadap stabilitas butir gel yang dihasilkan. Pada konsentrasi uranium terlalu rendah maupun terlalu tinggi butir gel yang diperoleh stabilitasnya rendah. Hal tersebut dapat dipahami karena pada konsentrasi uranium uranium yang

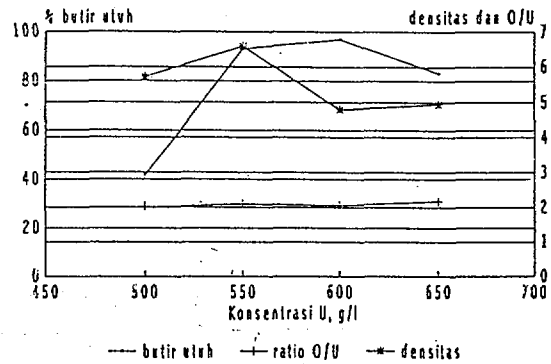
rendah kerapatan uranium dalam gel juga rendah sehingga setelah dicuci butir gel menjadi rapuh karena sangat porous dan setelah dipanaskan (pengeringan dan kalsinasi) butir banyak yang pecah/retak karena terjadi penyusutan volum yang sangat besar, kejadian tersebut tampak jelas pada konsentrasi 450 ; 500 dan 550 g/l uranium. Pada konsentrasi uranium besar butir gel yang diperoleh kurang stabil pada saat pemanasan; hal tersebut dapat dipahami bahwa pada konsentrasi uranium yang tinggi bahan aditif (urea dan HMTA) yang ditambahkan lebih banyak dan kandungan air dalam butir gel kecil, ini mengakibatkan butir gel terlalu padat dan kurang kenyal, dan pada saat dicuci sisa balian aditif dan hasil-hasil reaksi samping yang jumlahnya relatif besar keluar dari butir sehingga butir menjadi rapuh, kejadian tersebut tampak pada konsentrasi uranium 700 g/l.

Kadar asam nitrat bebas juga mempunyai pengaruh terhadap kualitas hasil. Kadar asam nitrat bebas yang diamati adalah 0,9 ; 1,0 dan 1,1. Semula direncanakan sampai kadar asam nitrat bebas 1,2 dan 1,3 namun tidak terealisasi karena pada kadar asam nitrat bebas 1,2 larutan uranil nitrat kadar 650 g/l U yang akan dipakai sebagai umpan timbul kristal/mengendap setelah didiamkan satu hari. Pada tabel 3 dapat dilihat bahwa pada penggunaan kadar asam bebas 1,1 N hanya ada satu konsentrasi larutan uranil nitrat yang memberikan hasil baik yaitu pada kadar uranium 650 g/l dengan prosentase butir utuh 93,1% sedangkan pada kadar uranium yang lain (450 ; 500 ; 550 ; 600 dan 700 g/l) hasilnya mengalami kerusakan yang serius. Pada penggunaan kadar asam

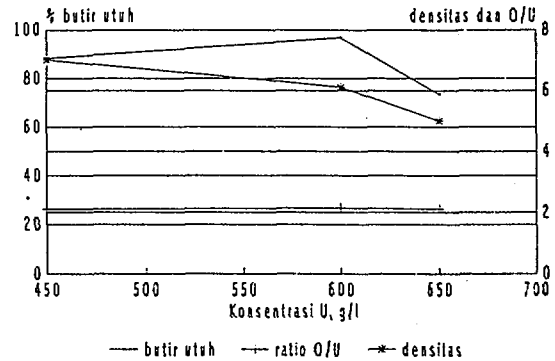
bebas 1,0 N kadar uranium yang memberikan hasil adalah 500 g/l dengan butir utuh 41,8%, 550 g/l dengan butir utuh 93,1%, 600 g/l dengan butir utuh 97%, 650 g/l dengan butir utuh 83,3%, sedangkan pada kadar U 450 dan 700 g/l hasilnya rusak serius, pada kadar asam bebas 1,0 N tersebut dapat dibuat gambar 2. Pada kadar asam bebas 0,9 N kadar uranium yang memberikan hasil adalah 450 g/l dengan butir utuh 88,4%, 600 g/l dengan butir utuh 97%, 650 g/l dengan butir utuh 73,5%, sedangkan pada kadar U 500 ; 550 dan 700 g/l hasilnya rusak serius, pada kadar asam bebas 0,9 N tersebut dapat dibuat gambar 3.

Tabel 3. Butir kernel UO_2 hasil reduksi pada suhu $850^\circ C$ selama 3 jam dan % utuh total proses

Larutan UN		Gel hasil reduksi				% utuh total proses
g/l U	HNO_3, N	% Utuh	Warna	O/U	$\rho, g/cc$	
450	0,9	99	hitam gelap	2,11	7,02	88,44
	1,0	--	-----	--	--	--
	1,1	--	-----	--	--	--
500	0,9	--	-----	--	--	--
	1,0	99	hitam gelap	2,02	5,72	41,8
	1,1	--	-----	--	--	--
550	0,9	--	-----	--	--	--
	1,0	99	hitam gelap	2,10	6,59	93,1
	1,1	--	-----	--	--	--
600	0,9	99	hitam gelap	2,15	6,12	97,0
	1,0	99	hitam gelap	2,06	4,80	97,0
	1,1	--	-----	--	--	--
650	0,9	99	hitam gelap	2,12	5,01	73,5
	1,0	99	hitam gelap	2,18	4,95	83,3
	1,1	99	hitam gelap	2,12	4,90	93,1
700	0,9	--	-----	--	--	--
	1,0	--	-----	--	--	--
	1,1	--	-----	--	--	--



Gambar 2. Konsentrasi U (asam 1 N) Vs % utuh, densitas dan ratio O/U



Gambar 3. Konsentrasi U (asam 0,9 N) Vs % utuh, densitas dan ratio O/U

KESIMPULAN

Disimpulkan bahwa larutan uranil nitrat yang baik untuk pembuatan larutan umpan gelas untuk proses hidrolisis dengan perbandingan mol urea/U dan HMTA/U 2,1 dan 2 memiliki kadar 600 g/l uranium, kadar asam nitrat bebas 0,9 - 1,0 N. Gel UO_3 berwarna oranye transparan, setelah direndam, dicuci dan dikeringkan berwarna oranye, setelah dikalsinasi $350^\circ C$ berwarna coklat mengkilap, setelah direduksi $800^\circ C$ berwarna hitam mengkilap. Prosentase utuh 97%, densitas 6,12 - 4,8 g/cc dan perbandingan O/U 2,15 - 2,06.

DAFTAR PUSTAKA

1. ABDEL HALIM, A.S. : " Fabrication of UO_2 Microspheres by the Hydrolysis Processes", Powder Metallurgy International, Vol. 15 No.5 1987 pp.22-26.
2. ABDEL HALIM, A.S. : "Effect of Drying Condition on Thermal Decomposition Behavior of UO_3 Gel Microspheres". Metallurgy Dept., Assiut University, Egypt, 1987.
3. URBANEK, V. : "Preparation of UO_2 Dense Spherical Particle by Sol-Gel Technique", Czechoslovakia, 1977.

4. NICKEL, H.: "Development of Coated Particle KFA Contributions within the Frame of the German High Temperature Reactore Fuels Development Program", Kernforschungsanlage, Joelich, FRG, 1977.
5. PROCEEDING IAEA ; "Sol-gel Processes for Ceramic Nuclear Fuels", IAEA, Vienna 1969.
6. WARDAYA, BUSRON MASDUKI. : "Pembuatan Kernel melalui Proses Sol-gel", Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, PPNY BATAN Yogyakarta 1990

TANYA JAWAB

AN Bintarti

1. Apa yang dimaksud dengan butir utuh ?
2. Bagaimana cara mengetahui antara butir utuh dan tidak utuh hingga dicapai prosentase butir utuh 97% ?

Wardaya

1. Klasifikasi butir utuh berdasarkan pengamatan visual butir berukuran 0,5 mm sehingga pecah/retak pada butir dapat terlihat jelas
2. Prosentase dihitung dari jumlah butir yang utuh terhadap jumlah butir total

Tunjung I

Mengapa hasil reduksi kernel UO_2 perbandingan O/U masih relatif tinggi 2,1. Walaupun ada satu hasil yang perbandingan O/U 2,02 ?

Wardaya

Pada penelitian ini belum dilakukan optimasi pada prosés reduksi. Nilai O/U dapat dikendalikan pada proses reduksi.

Imam Dahroni

1. Bahan bakar kernel UO_2 , umumnya untuk reaktor suhu tinggi yang kadar U^{235} sangat tinggi. Mohon penjelasan berapa kadar UO_2 (U^{235}) yang diperoleh
2. Untuk memenuhi kebutuhan butiran UO_2 (kernel UO_2) yang jumlahnya puluhan ribu per bahan bakar, apakah alat prosesnya cukup dengan yang digurakan saat ini ?

Wardaya

1. Kadar U^{235} dalam bahan bakar reaktor suhu tinggi dapat digunakan 10%. Pada penelitian ini tidak dilakukan pengkayaan, yang dipakai dalam penelitian ini U alam
2. Tidak cukup, peralatan ini masih berskala laboratorium

Supardjo

1. Apakah persyaratan untuk pemrosesan lebih lanjut hanya cukup berdasar keutuhan gel saja atau diikuti persyaratan lain. Kalau ada persyaratan lain, mohon penjelasan ?
2. Apa penyebab kerusakan pada kadar 700 g/l ?

Wardaya

1. Pada tahap pembentukan butir gel persyaratan utamanya adalah keutuhan butir gel
2. Kadar U semakin tinggi berarti larutan semakin pekat dan jumlah bahan aditif (urea, HMTA) yang ditambahkan juga semakin banyak, sehingga larutan sol yang diperoleh sangat pekat dan kecepatan reaksi dan kekenyalan butir gel berubah. Pada kadar 700 g/l U butir gel sangat padat dan setelah dicuci tampak rapuh karena banyak pori-pori yang ditinggalkan oleh bahan-bahan aditif dan hasil reaksi samping.