

## PEMODELAN PEMISAHAN ZIRKONIUM DAN HAFNIUM MENGUNAKAN KROMATOGRAFI ANULAR

Moch. Setyadji, Endang Susiantini

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator – BATAN

Jl. Babarsari Kotak pos 6101 YKBB,

telp. 0274-488435, e-mail : [mstyadji@batan.go.id](mailto:mstyadji@batan.go.id)

Diterima	Diterima dalam bentuk revisi	Disetujui
17 Februari 2014	17 April 2014	08 Mei 2014

### ABSTRAK

**PEMODELAN PEMISAHAN ZIRKONIUM DAN HAFNIUM MENGGUNAKAN KROMATOGRAFI ANULAR.** Zirkonium derajat nuklir dalam bentuk paduan logam merupakan material utama untuk kelongsong bahan bakar PLTN. Zirkonium juga digunakan sebagai bahan pelapis kernel  $UO_2$  dalam bentuk  $ZrC$  sebagai pengganti  $SiC$  pada elemen bahan bakar Reaktor Suhu Tinggi (RST). Hafnium sulit dipisahkan dari zirkonium karena mempunyai banyak kemiripan dalam sifat kimianya. Kromatografi anular adalah suatu alat yang dapat digunakan untuk pemisahan zirkonium dan hafnium hingga diperoleh zirkonium derajat nuklir. Oleh karena itu diperlukan pemodelan matematis yang dapat mendeskripsikan pemisahan zirkonium dan hafnium pada kromatografi anular yang berisi bahan isian resin anion dowex-1X8. Tujuan penulisan ini adalah melakukan simulasi pemisahan menggunakan model kesetimbangan dan koefisien perpindahan massa hasil penelitian. Pada penelitian ini digunakan Zr dan Hf dalam umpan, masing-masing 26 dan 1 g/l. Parameter tinggi resin (L), kecepatan sudut ( $\omega$ ) dan laju alir aksial ( $u_z$ ) divariasikan untuk mengetahui pengaruh masing-masing parameter terhadap pemisahan Zr dan Hf. Hasil simulasi menunjukkan bahwa zirkonium dan hafnium dapat dipisahkan menggunakan kromatografi anular dengan tinggi resin (panjang bed) 50 cm, kecepatan alir superfisial 0,001 cm/det, kecepatan putaran 0,006 rad/menit dan diameter anular 20 cm. Pada kondisi tersebut diperoleh hasil zirkonium 10.303,226 g/m<sup>3</sup> dan hafnium 12,324 g/m<sup>3</sup> (ppm).

**Kata kunci:** zirkonium, hafnium, resin anion dowex-1X8, kromatografi anular.

### ABSTRACT

**MODELLING OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM SEPARATION USING CONTINUOUS ANNULAR CHROMATOGRAPHY.** Nuclear degrees of zirconium in the form of a metal alloy is the main material for fuel cladding of NPP. Zirconium is also used as sheathing  $UO_2$  kernel in the form of  $ZrC$  as a substitute of  $SiC$  in the fuel elements of High Temperature Reactor (HTR). Difficulty separating hafnium from zirconium because it has a lot of similarities in the chemical properties of Zr and Hf. Annular chromatography is a device that can be used for separating of zirconium and hafnium to obtain zirconium nuclear grade. Therefore, it is necessary to construct the mathematical modelling that can describe the separation of zirconium and hafnium in the annular chromatography containing anion resin dowex-1X8. The aim of research is to perform separation simulation by using the equilibrium model and mass transfer coefficient resulted from research. Zr and Hf feed used in this research were 26 and 1 g/l, respectively. Height of resin (L), angular velocity ( $\omega$ ) and the superficial flow rate ( $u_z$ ) was varied to determine the effect of each parameter on the separation of Zr and Hf. By using  $K_d$  and  $D_v$  values resulted previous research. Simulation results showed that zirconium and hafnium can be separated using a continuous annular chromatography with high resin (long bed) 50 cm, superficial flow rate of 0.001 cm/s, the rotation speed of 0.006 rad/min and 20 cm diameter annular. In these conditions the results obtained zirconium concentration of 10,303.226 g/m<sup>3</sup> and hafnium concentration of 12.324 g/m<sup>3</sup> (ppm).

**Keywords:** zirconium, hafnium, dowex-1X8 anion resin, annular chromatography

## 1. PENDAHULUAN

Zirkonium merupakan bahan yang sangat strategis baik untuk industri nuklir maupun non nuklir. Pada industri nuklir, zirkonium dalam bentuk logam paduan (*zircaloy*) merupakan material utama untuk kelongsong bahan bakar PLTN. Pemanfaatan *zircaloy* untuk bahan kelongsong mempunyai nilai strategis seiring dengan pertumbuhan PLTN di dunia. Zirkonium juga digunakan sebagai bahan pelapis kernel  $UO_2$  dalam bentuk ZrC (*Zirkonium Carbide*) sebagai pengganti SiC (*Silicon Carbide*) pada elemen bahan bakar nuklir *tristructural isotropic* (TRISO) Reaktor Suhu Tinggi (RST)<sup>[1]</sup>. Hal ini disebabkan ZrC memiliki sifat yang tahan terhadap korosi dari hasil fisi nuklir mempunyai titik lebur yang sangat tinggi yaitu 3.450 °C sedangkan SiC akan terdekomposisi pada suhu diatas 1.600 °C sehingga pengoperasian RST pada suhu di atas 1.600 °C akan menyebabkan kebocoran kernel bahan bakar TRISO<sup>[1]</sup>. Untuk itu perlu dilakukan pengolahan dan pemurnian zirkonium hingga diperoleh produk zirkonium berderajat nuklir dengan kandungan Hf < 100 ppm<sup>[2,3]</sup>. Reaktor Suhu Tinggi (RST) dengan bahan bakar *coated particle* merupakan salah satu tipe reaktor yang dirancang untuk Pembangkit Listrik Tenaga Nuklir masa depan (generasi IV) karena disamping mempunyai efisiensi tinggi juga tidak melepaskan hasil fisi ke lingkungan, mempunyai asas *passive safety*, dan reaktivitas negatif (reaktor bebas pelelehan). Bahan bakar RST yang dikembangkan pada dewasa ini ada 2 macam, yaitu bahan bakar berbentuk bola (*pebble bed*) seperti yang dikembangkan di Jerman, China dan Afrika Selatan, dan berbentuk silinder yang dimasukkan dalam blok grafit prismatik yang dikembangkan di Amerika, Jepang, Inggris dan Kanada. Kedua bentuk bahan bakar tersebut mempunyai inti bahan bakar partikel terlapis (bahan pelapis terdiri dari PyC dan SiC atau ZrC), yang berfungsi mengungkung hasil-hasil fisi sehingga tidak keluar dari elemen bahan bakar<sup>[1]</sup>.

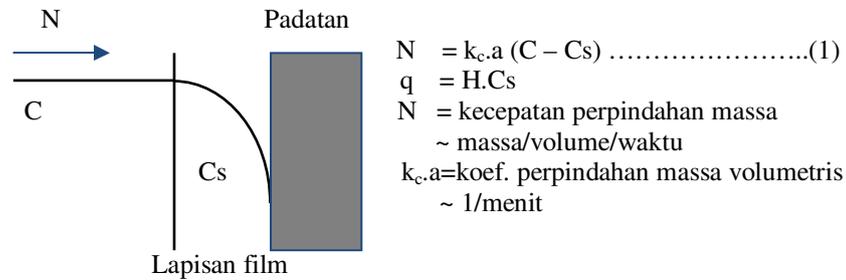
Pemisahan Zr-Hf untuk menghasilkan Zr *nuclear grade* telah banyak dilakukan diantaranya *solvent extraction*, *membrane separation*, dan *ion-exchange*<sup>[4,5,6,7]</sup>. Pemisahan Zr-Hf dengan cara ekstraksi cair-cair telah dilakukan dengan berbagai ekstraktan diantaranya *Tributyl Phosphate* (TBP), *Trioctyl Phosphine Oxide* (TOPO), *Tri-n-Oktilamine* (TNOA) dan *Methyl Isobutyl Ketone* (MIBK), namun hasilnya tidak memuaskan karena keberadaan Hf masih cukup tinggi (>100 ppm)<sup>[7]</sup>. Agar diperoleh Zr berderajat nuklir, maka diperlukan proses pemisahan lanjutan secara pertukaran ion. Pemisahan Zr-Hf dengan cara pertukaran ion (adsorpsi dan desorpsi) dapat dilakukan dalam kolom yang berisi bahan isian secara *fixed bed*, akan tetapi untuk mendapatkan zirkon dengan kemurnian tinggi diperlukan kolom yang sangat tinggi. Oleh karena itu diperlukan pemodelan matematis yang dapat mendiskripsikan pemisahan zirkonium dan hafnium pada reaktor kromatografi anular yang berisi bahan isian resin anion dowex-1X8. Hal ini bermanfaat untuk mengetahui karakteristik reaktor dan keperluan data perancangan reaktor kromatografi anular skala besar/industri. Prinsip kerja reaktor kromatografi anular adalah proses adsorpsi-desorpsi pada bahan isian yang lintasan alirannya diperpanjang sesuai besarnya sudut angular dan kecepatan putar.

Mekanisme proses adsorpsi-desorpsi sebagai berikut : [8,9,10,11]

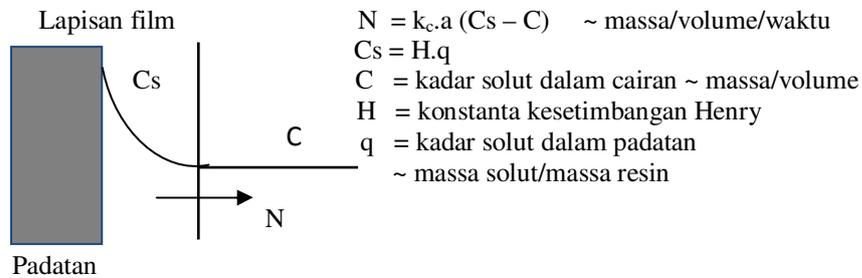
1. Perpindahan massa dari cairan ke permukaan butir (transfer massa eksternal)
2. Difusi dari permukaan luar butir ke dalam butir melalui pori (transfer massa internal)
3. Perpindahan massa dari cairan dalam pori ke dinding pori
4. Adsorpsi pada dinding pori

Perpindahan massa dari cairan dalam pori ke dinding pori (proses 3) umumnya berlangsung sangat cepat sehingga tidak mengontrol. Adsorpsi pada dinding pori (proses 4) umumnya juga berlangsung sangat cepat sehingga tidak mengontrol juga. Jadi yang mengontrol kecepatan proses adsorpsi pada umumnya adalah proses 1 atau proses 2 atau proses keduanya. Jika butir adsorben sangat kecil (seperti serbuk) maka tidak mengontrol.

Akibatnya yang mengontrol adalah perpindahan massa dari cairan ke permukaan butir. Sebaliknya, jika butir adsorben berukuran besar, maka difusi dari permukaan ke dalam butir berjalan lambat, sehingga ikut mengontrol proses secara keseluruhan. Pada penelitian ini butir adsorben yang digunakan berukuran sangat kecil, sehingga yang mengontrol proses adsorpsi-desorpsi adalah perpindahan massa dari cairan ke permukaan butir, dalam hal ini dijelaskan pada Gambar 1 dan 2.

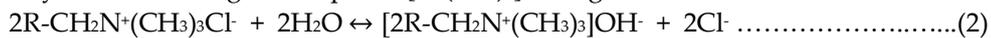


**Gambar 1. Lapisan film proses adsorpsi.**



**Gambar 2. Lapisan film proses desorpsi.**

Pada proses adsorpsi terjadi pertukaran ion antara gugus aktif  $Cl^-$  dengan  $(OH)^-$  selanjutnya bereaksi dengan kompleks  $[Zr(SO_4)_3]^{2-}$  dengan reaksi :<sup>[7]</sup>



Sedangkan pada proses desorpsi terjadi pertukaran kembali antara kompleks zirkonium sulfat yang sebelumnya terikat pada resin dengan  $SO_4^{2-}$  yang berasal dari eluen  $H_2SO_4$ . Reaksi pada proses pertukaran tersebut sebagai berikut :



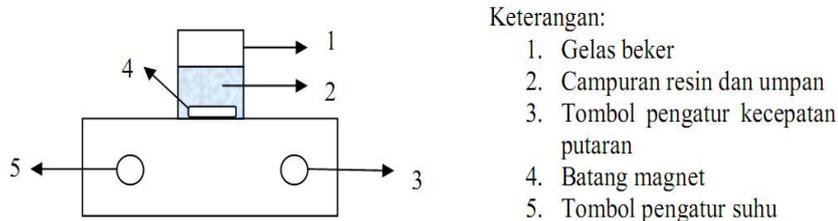
## 2. METODOLOGI

### 2.1. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan diperoleh dari Laboratorium BTP-PSTA BATAN, berupa padatan  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , zirkonium oksiklorida oktahidrat ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) 98% kadar Hf sekitar 0,5%, konsentrasi zirkonium hasil proses kadar 15 - 20% dengan kadar hafnium 1,2%, NaOH 0,1 M, Asam oksalat 0,1 M, dan kertas saring. Selain itu, digunakan hafnium oksida ( $HfO_2$ ) bermerek Spex dengan kadar Hf sebesar 84,6% dan Zr sebesar 20-50 ppm, asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) 95-97% dari Merck, akuades, dan larutan standar hafnium dalam matriks klorida 1.000 ppm. Sebagai bahan penjerap digunakan resin anion dowex-1x8 (basis  $Cl^-$ ) merek BDH Chemical Ltd. dengan ukuran 100-200 mesh, aquades dan glass wool. Analisis kadar Zr dilakukan menggunakan X-Ray Fluorescence, sedangkan analisis kadar Hf menggunakan Analisis Aktivasi Neutron (AAN).

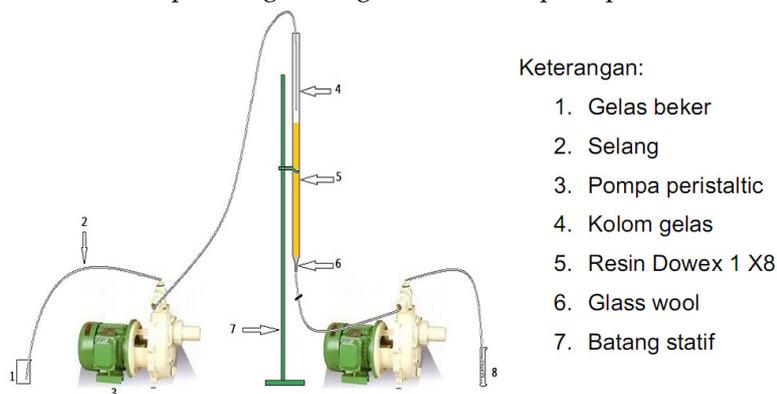
## 2.2. Alat

Kesetimbangan zirkonium dan hafnium dipelajari dengan menggunakan gelas beker yang dilengkapi *magnetic stirrer*, batang magnet, corong gelas, dan erlenmeyer, ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Rangkaian alat untuk penentuan konstanta kesetimbangan<sup>[8]</sup>.

Peralatan yang digunakan untuk menentukan nilai koefisien perpindahan massa ( $k_c.a$ ) dan difusivitas aksial ( $D_z$ ) zirkonium dan hafnium berupa kolom gelas dengan diameter 0,6 cm, pompa peristaltik, selang, klem, gelas ukur, gelas beker, corong gelas, dan botol sampel dengan rangkaian alat seperti pada Gambar 4.



Gambar 4. Rangkaian Alat untuk Penentuan Nilai  $D_z$  dan  $k_c.a$ <sup>[8]</sup>.

## 2.3. Cara kerja

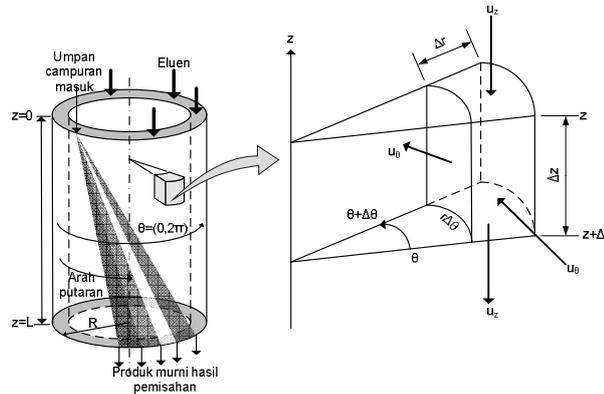
Umpan zirkonium murni dibuat dengan melarutkan  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  dalam asam sulfat 3,52 M, sedangkan umpan hafnium murni dibuat dari padatan hafnium oksida ( $HfO_2$ ) dilebur dengan asam sulfat pekat pada suhu  $350^\circ C$  selama 30 menit, kemudian dilarutkan dalam asam sulfat 2,1 N. Larutan umpan campuran dibuat dengan melarutkan padatan zirkonium hasil proses (kadar Zr 20 %, Hf 1,2%) dalam  $H_2SO_4$  4,2 M.

Penentuan konstanta kesetimbangan Zr dan Hf terhadap resin anion dowex-1x8 dilakukan secara *batch* dengan cara menimbang resin sebanyak 5 macam masing-masing berat berbeda lalu dimasukkan ke dalam 5 gelas beker yang telah berisi umpan volume tertentu. Larutan tersebut didiamkan selama 12-24 jam dan sesekali diaduk, agar kesetimbangan benar-benar telah tercapai, kemudian dianalisis kadar Zr dan Hf dalam cairan. Prosedur yang sama diulangi untuk berbagai variasi konsentrasi Zr dan Hf. Untuk penentuan koefisien perpindahan massa, difusivitas dan faktor pisah Zr-Hf dilakukan dengan cara mengalirkan umpan ke dalam kolom resin dengan kecepatan aliran tertentu. Proses adsorpsi dilakukan hingga resin jenuh kemudian dilanjutkan dengan proses desorpsi dengan mengalirkan eluen asam sulfat. Cairan keluar dari kolom kemudian ditampung setiap waktu dan volume tertentu. Langkah adsorpsi-desorpsi diulangi untuk tinggi resin, jenis umpan dan konsentrasi umpan yang berbeda.

**2.4. Pemodelan matematis**

Penyusunan model matematis untuk kromatografi anular dengan skema seperti pada Gambar 5 menggunakan asumsi-asumsi sebagai berikut: [8,9,12]

1. Sistem berada pada kondisi isothermal.
2. Kondisi *steady state*.
3. Gradien konsentrasi arah radial diabaikan.
4. Komponen di fasa cair dan padat dalam keadaan setimbang.
5. Konsentrasi di dalam partikel resin homogen.



**Gambar 5. Elemen volum reaktor kromatografi anular**[12].

Untuk mendapatkan model matematis pada reaktor kromatografi anular yang dapat mendiskripsikan secara kuantitatif proses pemisahan dalam sistem kromatografi anular, maka diperlukan penyusunan neraca massa pada elemen volum (Gambar 5). Ada beberapa komponen aliran massa, yaitu  $u_z \cdot \delta \cdot R \cdot \Delta \theta \cdot C$  (aliran massa pada fasa cair arah z),  $D_z \cdot (\partial C / \partial z) \cdot \delta \cdot R \cdot \Delta \theta \cdot \epsilon$  (difusi arah z),  $D_\theta \cdot (\partial C / \partial \theta) \cdot \delta \cdot (1/R) \cdot \Delta z \cdot \epsilon$  (difusi arah  $\theta$ ),  $R \cdot \omega \cdot \delta \cdot \Delta z \cdot \rho_b \cdot (1 - \epsilon) \cdot q$  (aliran massa pada fasa padat arah  $\theta$ ) dan  $R \cdot \omega \cdot \delta \cdot \Delta z \cdot \epsilon \cdot C$  (aliran massa pada fasa cair arah  $\theta$ ). Dengan prinsip kekekalan massa (*Rate of Input – Rate of Output = Rate of Accumulation*), maka setelah dilakukan penyederhanaan, kondisi *steady-state* diperoleh persamaan diferensial simultan sistem kromatografi anular 2 dimensional sebagai berikut :

$$D_{z,i} \epsilon \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{D_{\theta,i}}{R^2} \epsilon \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2} = u_z \frac{\partial C_i}{\partial z} + \omega \cdot \epsilon \frac{\partial C_i}{\partial \theta} + \omega(1-\epsilon) \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial \theta} \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{dan } \omega(1-\epsilon) \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial \theta} = k_c \cdot a \cdot (C - C_s) \dots\dots\dots(6)$$

dengan keadaan batas sebagai berikut :

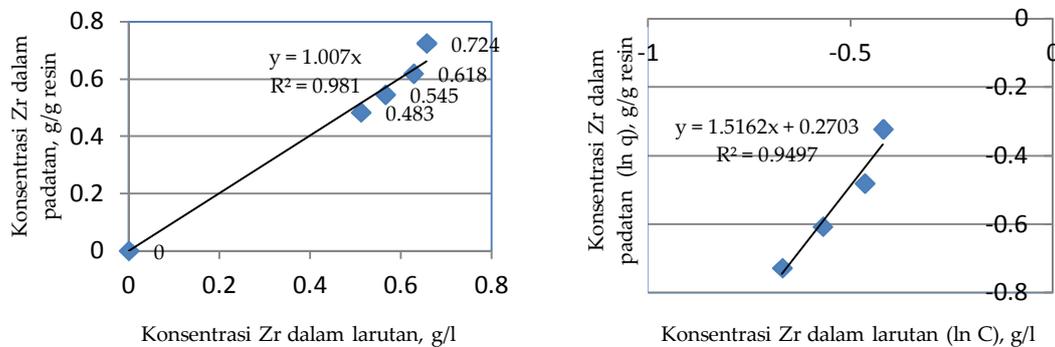
- $C_i(\theta, z=0) = C_{i0}$ , pada sudut umpan masuk
- $\frac{\partial C_i}{\partial z}(\theta, z=L) = 0$ , pada semua  $\theta$
- $C_i(\theta=0, z) = C_i(\theta=2\pi, z)$ , pada semua z

dimana  $D_z$  dan  $D_\theta$  = koefisien dispersi aksial dan angular,  $R$  = jari-jari rerata dari bed yang berbentuk anular,  $u_z$  = kecepatan superficial,  $C$  dan  $q$  masing-masing adalah kadar solut pada fase cairan dan padatan,  $k_c \cdot a$  = koefisien transfer massa keseluruhan dan  $C^*$ =kadar solut pada fase cairan yang berada dalam kesetimbangan dengan fase padatan,  $\omega$  = kecepatan rotasi,  $z$  dan  $\theta$  masing-masing adalah koordinat aksial dan angular. Penyelesaian persamaan diferensial tersebut di atas dengan memasukkan harga konstanta-konstanta yang telah diperoleh dari penelitian sebelumnya, maka akan diperoleh distribusi konsentrasi  $Z_r$  dan  $H_f$  fungsi posisi ( $z$ ) dan sudut angular ( $\theta$ ). Dengan simulasi komputasi dapat dirancang reaktor kromatografi anular yang memiliki dimensi dan karakteristik tertentu.

### 3. PEMBAHASAN

#### 3.1. Penentuan Model Kesetimbangan Zr dan Hf

Hasil analisis konsentrasi zirkonium dalam larutan dan padatan dalam keadaan kesetimbangan yang diperoleh secara *batch* disajikan pada Gambar 6 dan 7 sebagai berikut :



Tabel 1. Nilai parameter masing-masing model kesetimbangan

Umpan	Komponen	Parameter	Model Henry	Model Freunlich
Umpan campuran (Zr hasil proses)	Zr	K	$6,160 \times 10^{-3}$	0,003
		M	-	0,786
		R <sup>2</sup>	0,95	0,96
Umpan Hf murni	Hf	K	$4,723 \times 10^{-3}$	0,005
		M	-	0,892
		R <sup>2</sup>	0,99	0,99
Umpan Zr murni	Zr	K	$4,006 \times 10^{-3}$	0,003
		M	-	0,850
		R <sup>2</sup>	0,99	0,99
Umpan Zr murni	Zr	K	1,007	1,310
		M	-	0,659
		R <sup>2</sup>	0,98	0,95

Dengan memperhatikan nilai R<sup>2</sup> pada Gambar 6 dan 7 serta Tabel 1, dapat diketahui bahwa kesetimbangan zirkonium dan hafnium untuk umpan campuran memberikan hasil *fitting* yang baik dengan nilai R<sup>2</sup> ≥ 0,95. Sementara untuk umpan zirconium murni maka model Henry lebih baik dengan nilai R<sup>2</sup>=0,98, sedangkan untuk model Freunlich nilai R<sup>2</sup>=0,95.

#### 3.2. Penentuan koefisien perpindahan massa ( $k_c \cdot a$ ), koefisien difusivitas ( $D_z$ ) dan faktor pisah Zr-Hf<sup>[8,12]</sup>.

Migrasi zirkonium dan hafnium terjadi pada proses adsorpsi dimana zirkonium dan hafnium bermigrasi dari fasa cair (larutan) ke fasa padatan (resin). Pada proses adsorpsi, maka konsentrasi masing-masing komponen yang keluar dari kolom menunjukkan kecenderungan meningkat dengan bertambahnya waktu hingga pada suatu waktu dimana konsentrasi komponen mencapai konsentrasi sama dengan konsentrasi pada umpan. Hal ini menunjukkan terjadinya proses adsorpsi komponen dari fasa cair menuju permukaan resin hingga akhirnya resin mengalami kejenuhan. Sedangkan pada tahap desorpsi ditandai dengan penurunan konsentrasi secara tajam kemudian melambat hingga menghasilkan profil asimtotis mendekati sumbu x (konsentrasi komponen mendekati nol). Hal ini menunjukkan adanya migrasi komponen dari resin ke fasa cair akibat proses elusi menggunakan eluen asam sulfat. Dari hasil analisis kadar Zr dan Hf keluar kolom dengan

membandingkan kadar Zr dan Hf hasil perhitungan pada kondisi proses tertentu<sup>[8,13]</sup> diperoleh nilai  $k_{c.a}$  dan  $D_z$  seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.

**Tabel 2. Nilai parameter model kolom *fixed bed***

Umpan	Komponen	Parameter model	Nilai parameter
Umpan campuran Zr-Hf (larutan Zr hasil proses)	Zr	$k_{c.a}$ (1/s)	$2,349 \times 10^{-2}$
		$D_z$ (cm <sup>2</sup> /s)	$8,782 \times 10^{-5}$
Umpan campuran Zr-Hf (larutan Zr hasil proses)	Hf	$R^2$	0,876
		$k_{c.a}$ (1/s)	$1,106 \times 10^{-2}$
		$D_z$ (cm <sup>2</sup> /s)	$7,320 \times 10^{-5}$
	$R^2$	0,977	
Umpan campuran Zr-Hf (larutan Zr hasil proses)	Faktor pisah	$K_{Zr}/K_{Hf}$	1,304
	$\alpha_{Zr-Hf}$	$(k_{c.a})_{Zr} / (k_{c.a})_{Hf}$	2,125

Nilai difusivitas ( $D_z$ ) menunjukkan kecepatan ion/molekul mendifusi dalam larutannya. Tabel 2 menunjukkan bahwa zirkonium mendifusi lebih cepat dari hafnium. Hal ini disebabkan karena ukuran molekul zirkonium sulfat yang lebih kecil dibandingkan hafnium sulfat sehingga zirkonium mampu melewati tumpukan resin dengan lebih cepat. Nilai koefisien perpindahan massa volumetris ( $k_{c.a}$ ) menunjukkan kecepatan perpindahan massa dari fasa cair ke fasa padat melalui lapisan film. Semakin besar nilai  $k_{c.a}$  maka kecepatan perpindahan massa akan semakin cepat. Tabel 2 menunjukkan bahwa nilai  $k_{c.a}$  untuk zirkonium lebih tinggi sekitar 2 kali nilai  $k_{c.a}$  untuk hafnium (umpan campuran). Untuk beda konsentrasi kedua komponen yang sama, maka perpindahan massa zirkonium dari fasa cair ke fasa padat lebih cepat. Ukuran kecepatan migrasi suatu komponen ditentukan oleh besarnya nilai koefisien perpindahan massa volumetris dan nilai difusivitas. Dengan demikian disimpulkan bahwa migrasi zirkonium dari fasa cair ke fasa padat lebih cepat dibandingkan hafnium dalam fasa yang sama.

**3.3. Simulasi pemisahan Zr-Hf pada reaktor *annular chromatography***

Simulasi pemisahan ini, kadar Zr dan Hf dalam umpan dibuat tetap, masing-masing 26 dan 1 g/l. Parameter tinggi resin (L), kecepatan sudut ( $\omega$ ) dan laju alir aksial ( $u_z$ ) divariasikan untuk mengetahui pengaruh masing-masing parameter terhadap pemisahan Zr dan Hf. Dengan mengambil asumsi bahwa difusivitas arah sudut ( $D_\theta$ ) besarnya sama dengan difusivitas arah aksial ( $D_z$ ) maka suku  $\frac{D_{\theta,i}}{R^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2}$  dan  $D_{z,i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}$  pada persamaan (5) masing-masing akan memiliki kisaran nilai magnitud  $10^{-12}$  dan  $10^{-8}$  sehingga kontribusi suku  $\frac{D_{\theta,i}}{R^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2}$  dalam persamaan (5) dapat diabaikan. Persamaan (5) menjadi :

$$D_{z,i} \epsilon \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = u_z \frac{\partial C_i}{\partial z} + \omega \cdot \epsilon \frac{\partial C_i}{\partial \theta} + \omega(1-\epsilon) \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial \theta} \dots\dots\dots(7)$$

Persamaan (6) dan (7) diselesaikan secara numeris dengan metode beda hingga (*finite different*) cara eksplisit, panjang kolom dibagi menjadi N bagian kecil-kecil (*mesh*) yang masing-masing besarnya  $\Delta z$ . Interval dengan indeks  $i=0,1,2,3,\dots,n$ . dan sudut angular dibagi menjadi interval kecil-kecil sebesar  $\Delta \theta$ , batas interval diberi indeks  $j=0,1,2,3,\dots,m$ .<sup>[8,9,12]</sup> Simulasi dilakukan dengan menggunakan nilai  $D_z$ ,  $k_{c.a}$  dan K yang ada pada Tabel 1 dan Tabel 2. Nilai densitas *bulk* resin dan porositas tumpukan pada simulasi ini masing-masing 0,437 g/cm<sup>3</sup> dan 0,430. Sebagian hasil simulasi pemisahan Zr-Hf pada beberapa parameter panjang bed (L), kecepatan alir superfisial (v), kecepatan putaran ( $\omega$ ) dan parameter sudut angular ( $\theta$ ), ditunjukkan dalam Tabel 3 dan Tabel 4.

**Tabel 3. Hasil simulasi pemisahan Zr-Hf**

Panjang bed (L), m		0,25		0,50		0,75	
Sudut (radian)	Sudut (derajat)	C Zr g/m <sup>3</sup>	C Hf g/m <sup>3</sup>	C Zr g/m <sup>3</sup>	C Hf g/m <sup>3</sup>	C Zr g/m <sup>3</sup>	C Hf g/m <sup>3</sup>
0,889	50,909	0,016	0,041	2,862	2,369	14,089	14,418
1,015	58,182	0,255	0,221	15,145	2,280	50,711	13,901
1,142	65,455	4,138	1,193	80,072	2,515	181,740	13,435
1,269	72,727	66,997	6,374	420,695	3,463	639,064	12,975
1,396	80,000	1067,964	30,493	2107,722	4,126	2079,524	12,363
1,523	87,273	12651,336	32,605	7777,373	-0,040	5166,852	11,964
1,650	94,545	14906,499	352,575	10303,226	12,324	7150,091	10,904
1,777	101,818	2554,579	381,211	5572,853	65,900	5774,367	14,331
1,904	109,091	336,036	264,314	2319,033	101,059	3680,168	24,278
2,031	116,364	43,590	174,362	926,128	111,233	2191,335	35,459
2,158	123,636	5,651	114,430	367,858	108,883	1283,291	44,220

Keterangan: Pada kondisi panjang bed (L=0,25; 0,5; 0,75 m) dan sudut angular ( $\theta$ ) pada kecepatan putaran ( $\omega$ ) =  $1 \times 10^{-4}$  rpd dan kecepatan alir superfisial ( $v$ ) =  $1 \times 10^{-5}$  m/det

**Tabel 4. Hasil simulasi pemisahan Zr-Hf**

Panjang bed (L), m		0,50		0,75		1,00	
Sudut (radian)	Sudut (derajat)	C Zr g/m <sup>3</sup>	C Hf g/m <sup>3</sup>	C Zr g/m <sup>3</sup>	C Hf g/m <sup>3</sup>	C Zr g/m <sup>3</sup>	C Hf g/m <sup>3</sup>
0,825	47,273	12,632	0,007	91,874	0,027	232,656	0,174
0,952	54,545	45,036	0,053	218,092	0,139	448,553	0,274
1,079	61,818	160,528	0,394	516,901	0,733	860,962	0,810
1,206	69,091	571,111	2,911	1216,308	3,834	1628,937	3,237
1,333	76,364	2001,172	21,127	2772,245	19,193	2948,721	13,096
1,460	83,636	6279,660	134,701	5568,534	81,156	4727,136	44,897
1,587	90,909	10821,151	410,052	7647,693	207,773	5829,597	105,823
1,714	98,182	6676,854	412,752	5951,389	271,048	5065,278	156,588
1,841	105,455	2285,439	242,219	3181,259	236,913	3393,136	167,664
1,967	112,727	701,716	128,708	1501,182	181,189	2015,611	154,309
2,094	120,000	212,248	67,467	686,449	133,801	1146,153	133,946
2,221	127,273	64,080	35,306	311,669	97,986	642,540	113,880

Keterangan : Pada kondisi panjang bed (L=0,5; 0,75; 1,0 m) dan sudut angular ( $\theta$ ) pada kecepatan putaran ( $\omega$ ) =  $1 \times 10^{-5}$  rpd dan kecepatan alir superfisial ( $v$ ) =  $1 \times 10^{-5}$  m/det.

Tabel 3 dan 4, sesuai dengan model matematik persamaan (3) dan (4), menunjukkan bahwa parameter panjang bed (L), sudut angular ( $\theta$ ), kecepatan putaran ( $\omega$ ) dan kecepatan alir superfisial ( $v$ ) mempengaruhi konsentrasi Zr dan Hf yang keluar dari reaktor anular. Hasil simulasi pengaruh panjang bed terhadap konsentrasi masing-masing komponen, menunjukkan bahwa semakin tinggi resin yang digunakan maka komponen-komponen yang terjerap di dalam resin semakin banyak. Lintasan yang dilalui masing-masing komponen semakin panjang sehingga konsentrasi keluaran semakin rendah. Sebaliknya ketika komponen-komponen tersebut dielusi (proses desorpsi), maka semakin tinggi resin yang digunakan, makin banyak komponen yang terelusi sehingga konsentrasi keluaran meningkat. Pemakaian resin yang semakin tinggi akan memperpanjang lintasan yang dilalui komponen. Hal ini berarti meningkatkan waktu kontak masing-masing komponen terhadap resin sehingga zirkonium yang memiliki afinitas lebih besar terhadap resin akan lebih lambat keluar sehingga terpisah lebih jauh dari hafnium. Tabel 3 dan 4 menunjukkan bahwa untuk kecepatan putaran =  $1 \times 10^{-4}$  rpd dan kecepatan alir superfisial =  $1 \times 10^{-5}$  m/det, diperoleh hasil pemisahan Zr-Hf yang terbaik pada panjang bed 0,5 m dan sudut angular 1,65 radian. Pada

kondisi tersebut konsentrasi zirkonium dan hafnium yang keluar reaktor anular masing-masing 10.303,226 dan 12,324 g/m<sup>3</sup> (ppm). Pengaruh kecepatan putaran terhadap konsentrasi Zr dan Hf keluar reaktor dan hasil pemisahan Zr-Hf ditunjukkan pada Tabel 3 dan 4. Secara teoritis, kecepatan putaran sangat berpengaruh terhadap resolusi Zr dan Hf. Semakin tinggi kecepatan putar maka meningkatkan nilai resolusi. Apabila kecepatan putaran terlalu cepat dapat menyebabkan penurunan resolusi. Hal ini karena resultan vector kecepatan kedua komponen berbeda. Perbedaan ini disebabkan oleh perbedaan afinitas resin terhadap masing-masing komponen. Afinitas resin terhadap zirkonium lebih besar dari pada afinitas resin terhadap hafnium. Hal ini akan menyebabkan zirkonium lebih lambat mengalir melalui tumpukan resin sebagai akibat dari interaksinya dengan resin. Kondisi ini menyebabkan kecepatan putaran akan memiliki efek lebih dominan terhadap zirkonium sehingga zirkonium akan mengalir melalui tumpukan resin dengan lintasan yang lebih panjang daripada hafnium. Namun karena lintasannya berupa lintasan periodik lingkaran, maka pada suatu kondisi sudut keluaran dari masing-masing komponen bisa bertemu kembali (berhimpit). Tabel 3 dan 4 menunjukkan bahwa dengan mengubah kecepatan putaran menjadi  $1 \times 10^{-5}$  rpd pada panjang bed dan kecepatan alir superfisial yang sama ( $L=0,5$  m dan  $v=1 \times 10^{-5}$  m/det) diperoleh konsentrasi Zr keluar reaktor anular pada sudut angular 1,587 radian lebih besar yaitu 10.821,151 g/m<sup>3</sup>. Pada kondisi tersebut konsentrasi Hf yang keluar reaktor anular sebanyak 410,052 g/m<sup>3</sup> (ppm), sehingga hasil pemisahan Zr-Hf kurang baik. Kecepatan alir superfisial mempengaruhi kecepatan putaran, yang cenderung meningkatkan kecepatan alir superfisial sehingga konsentrasi masing-masing komponen pada bagian keluaran kromatografi anular naik. Peningkatan konsentrasi disebabkan waktu kontak cairan dengan resin dan proses elusi yang semakin cepat. Secara teoritis memperbesar kecepatan alir superfisial akan memperbesar dispersi (difusi) arah aksial dan perpindahan massa. Semakin besar dispersi arah aksial dan sudut maka konsentrasi masing-masing komponen pada bagian keluaran kromatografi anular semakin besar. Perpindahan massa yang semakin besar mempengaruhi konsentrasi masing-masing komponen pada bagian keluaran kromatografi anular. Hasil simulasi pada Tabel 3 dan 4 menunjukkan model matematis yang dapat mendeskripsikan proses pemisahan zirkonium dan hafnium dengan resin anion Dowex 1 X8 menggunakan reaktor kromatografi anular. Simulasi menunjukkan pengaruh laju alir superfisial umpan, kecepatan putaran serta panjang bed terhadap pemisahan zirkonium dan hafnium. Hasil simulasi terbaik pada kondisi panjang bed = 0,5 m, kecepatan putaran =  $1 \times 10^{-4}$  rpd, kecepatan alir superficial =  $1 \times 10^{-5}$  m/det dan sudut angular = 1,650 radian. Pada kondisi tersebut konsentrasi zirkonium dan hafnium yang keluar reaktor anular 10.303,226 dan 12,324 g/m<sup>3</sup> (ppm) dari kondisi awal konsentrasi zirkonium dan hafnium dalam umpan masuk reaktor 26,0 dan 1 g/m<sup>3</sup>.

#### **4. KESIMPULAN**

Pemisahan zirkonium dan hafnium menggunakan model kesetimbangan dan koefisien perpindahan massa dapat dilakukan dengan pendekatan model koefisien Henry atau Freundlich. Simulasi menunjukkan bahwa zirkonium dan hafnium dapat dipisahkan menggunakan reaktor kromatografi anular dengan panjang bed 50 cm, kecepatan alir superfisial 0,001 cm/det, kecepatan putaran 0,006 rad/menit dan diameter anular 20 cm, diperoleh konsentrasi zirkonium dan hafnium, masing-masing 10.303,226 dan 12,324 g/m<sup>3</sup> (ppm). Hasil simulasi ini dapat digunakan sebagai dasar pertimbangan untuk perancangan reaktor kromatografi anular dalam rangka mendukung program BATAN.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis menyampaikan ucapan terimakasih kepada Sdr. Gde Pande Wisnu S. yang telah membantu penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1]. ZHOU, X., TANG, T., "Current status and future development of coated fuel particles for high temperature gas-cooled reactors", Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing, China, 2010.
- [2]. <http://www.atimetals.com/products/Pages/zirconium-oxide-reactor-grade.aspx>.
- [3]. <http://www.atimetals.com/products/Pages/zirconium-oxynitrate-reactor-grade.aspx>.
- [4]. FATEMI, SHOHREH, FEIZY ZARNAGH, HAMID, KALANTARI, MASOUD, SALEHI, ZEYNAB, Ion Exchange Column Performance Model for Separation of Zr(IV) and Hf(IV) in Elution Process. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 26, No. 3, Iran, 2007.
- [5]. BYERS, CH., SISSON, WG., SNYDER, TS., "Zirconium and Hafnium Separation in Sulfat Solutions Using Continuous Ion Exchange Chromatography", US. Patent 5618502, 1997.
- [6]. ZHANG Li, WANG Li-jun, "Equilibrium and Kinetic Data of Adsorption and Separation for Zirconium and Hafnium onto MIBK Extraction Resin", Division of Mineral Resources, Metallurgy and Materials, General Research Institute for Nonferrous Metals, Trans. Nonferrous Met. Soc, 1527-1533, Beijing 10008, China, 2010.
- [7]. SUSIANTINI, S., SETYADJI, M., "Pemisahan Zr-Hf dalam Asam Sulfat dengan Resin Penukar Anion", Jurnal Teknologi Bahan Nuklir, PTBN-BATAN, Jakarta, 2012.
- [8]. MOCH SETYADJI, "Model Matematika Penentuan Koefisien Perpindahan Massa dan Difusivitas Aksial Zirkonium pada Proses Adsorpsi Secara Fixed Bed Kromatografi", Prosiding Seminar Ke-17 Teknologi dan Keselamatan PLTN serta Fasilitas Nuklir, Yogyakarta, 2011.
- [9]. WAHYUDI, BS., AGUS, P., "Pemodelan Matematis dan Penyelesaian Numeris dalam Teknik Kimia Dengan Pemrograman Bahasa Basic dan Fortran", Andi, Yogyakarta, 1997.
- [10]. SARJONO, ID., "Proses Pemisahan Zirkonium dan Hafnium" Kelompok Teknologi Pemisahan, Bidang Kimia dan Teknologi Proses Bahan, PTAPB-BATAN, Yogyakarta, 2012.
- [11]. SARJONO, ID., "Teori dan Aplikasi Proses Pertukaran Ion untuk Pemisahan Unsur Kimia Khususnya Zirkonium dan Hafnium" Bidang Kimia dan Teknologi Proses Bahan, PTAPB-BATAN, Yogyakarta, 2013.
- [12]. SURYANTARA, GPW., "Migrasi Zirkonium dan Hafnium pada Tumpukan Resin Anion dalam Rangka Pemisahannya dengan Kromatografi Anular", Tesis S-2 Program Studi Teknik Kimia, Program Pascasarjana, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 2012.