

PENGEMBANGAN KIMIA AIR PENDINGIN REAKTOR

Saryati, Rukihati, Sutisna, Supardi dan Sumardjo

*Puslitbang Iptek bahan (P3IB) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang*

ABSTRAK

PENGEMBANGAN KIMIA AIR PENDINGIN REAKTOR Pengelolaan kimia air pendingin yang meliputi pengamatan kandungan ion-ion dalam air, perilaku korosi logam-paduan logam dalam air serta proses pemurnian air pendingin sangat mendukung dalam pemeliharaan keselamatan reaktor nuklir. Dalam penelitian ini telah dipelajari beberapa metode voltametri untuk penentuan ion-ion Cu, Cd, Pb, Zn, Fe dan Mn dalam air, serta unjuk kerja zeolit alam dalam mengadsorpsi ion-ion tersebut sebagai langkah awal dalam pengembangan kimia air pendingin reaktor nuklir. Unjuk kerja metode voltametri untuk penentuan ion-ion tersebut adalah prosen perolehan kembali berkisar (94,39 - 102,66)% dengan simpangan baku relatif (RSD) berkisar (1,62 - 9,23) %. Zeolit alam tanpa aktivasi secara kimia dapat menyerap ion-ion yang dipelajari dengan baik, dengan prosen penyerapan di atas 85%, kecuali untuk Zn hanya 44% dan Mn hanya 21%. Aktivasi dengan NaOH atau KOH dapat meningkatkan daya serap zeolit terhadap Zn dan Mn sampai di atas 80%, sedangkan aktivasi dengan HCl umumnya menurunkan daya serap kecuali untuk Pb dan Fe. Aktivasi dengan NH_4Cl dapat menaikkan daya serap terhadap Zn di atas 80% dan Mn di atas 60%.

Kata kunci: Metode Voltametri, zeolit, absorpsi, kimia air

ABSTRACT

CHEMICAL DEVELOPMENT OF THE WATER COOLING REACTOR. The chemical management of cooling water reactor comprises the controlling content of ions, corrosion behaviour of metal in the water and purification process of cooling water reactor are very important to take care of nuclear reactor safety. The voltammetric methods for determination of ions Cu, Cd, Pb, Zn, Fe and Mn in water, and the performance of natural zeolite to adsorb these ions have been studied, as a beginning step in the nuclear reactor water chemistry development. The performance of voltammetric methods for ion analytes is the present of recovery in the range of 94,39 - 102,66% with relative standard deviation (RSD) of 1,62 - 9,23 %. The natural zeolite without any chemical activation can adsorb with good result of studied ions over than 85 % with the exception for Zn: only 44% and Mn: only 21%. The zeolite activation with NaOH or KOH can increase the adsorption of Zn and Mn up to more than 80%, whereas activation with HCl in general decrease the adsorption except for Pb and Fe. The zeolite activation with NH_4Cl can enhance the adsorption for Zn over than 80% and Mn over than 60%.

Key words : Voltammetric methods, zeolite, absorption, water chemical

PENDAHULUAN

Pengendalian kualitas air pendingin sangat penting untuk menjaga keselamatan pengoperasian reaktor. Pengendalian kualitas air pendingin sekunder, ditujukan untuk pengendalian korosi bahan struktur reaktor, sedangkan pengendalian kualitas air pendingin primer, di samping untuk pengendalian korosi pada struktur reaktor juga ditujukan untuk mengontrol reaktivitas nuklir, mereduksi sumber radiasi serta memonitor integritas bahan bakar. Pengendalian kualitas air pendingin reaktor dapat dilaksanakan dengan pengamatan korosi bahan struktur dalam air, pengamatan kualitas air pendingin dan selalu menjaga kemurniannya. Melalui pengamatan kualitas air pendingin, dapat diperkirakan kondisi komponen-komponen reaktor yang dilewatinya.

Apabila kualitas air pendingin masih memenuhi spesifikasi yang ditetapkan sebelumnya, dapat diperkirakan bahwa komponen reaktor yang berhubungan dengan air pendingin masih dapat difungsikan [1-8].

Pengamatan kualitas air pendingin ini tidak dapat terlepas dari penggunaan dan pengembangan metode analisis ion-ion dalam air. Untuk mengambil kesimpulan diperlukan data yang akurat. Banyak metode dapat digunakan untuk penentuan ion-ion dalam air, di antaranya volumetri, spektrofotometri UV-Vis, Spektrofotometri serapan atom, voltametri-polarografi, kromatografi dan sebagainya.

Analisis secara voltametri-polarografi mempunyai keunggulan dari metode yang lain, di antaranya

penyediaan sampel yang sederhana, waktu analisis cukup cepat dan dapat menentukan beberapa unsur secara serentak. Karena analisisnya didasarkan pada potensial oksidasi-reduksi yang berbeda-beda bagi setiap ion, maka adanya unsur major tidak mengganggu analisis unsur minornya.

Di samping itu pemekatan unsur minor dilakukan di dalam proses analisis dengan jalan deposisi di permukaan elektroda pada potensial konstan. Oleh karena itu, dalam penyediaan sampel tidak diperlukan pemekatan dan pemisahan unsur, sehingga mengurangi sumber kesalahan. Batas deteksi di bawah ppb ($\mu\text{g/L}$) dapat dilakukan dengan peralatan yang tidak terlalu mahal.

Terjadinya korosi dipengaruhi oleh struktur mikro logam atau paduan logam serta komposisi kimia air, seperti pH, kandungan ion Ca, Cl, SO_4 , Cu, Mn, Fe dan lain-lain [9,10]. Laju korosi dalam air pendingin sekunder RSG-GAS maksimum adalah 3 mpy [8]. Sebagai pendahuluan telah dipelajari pengaruh pH, ion Cl dan Cu terhadap laju korosi paduan logam Al, Mg dan Si.

Pemurnian air pendingin reaktor nuklir umumnya dilakukan dengan proses pertukaran ion menggunakan resin penukar ion yang merupakan kopolimerisasi stirena dan difenilbenzena dengan 8 – 10 ikatan silang. Bentuk resin yang banyak digunakan adalah bentuk kation H^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ , anion OH^- atau campuran H^+ dan OH^- [1]. Beberapa bahan alam yang banyak terdapat di Indonesia, seperti zeolit, bentonit dan kaolin, dapat berlaku sebagai penyerap dan penukar ion. Bahan-bahan ini dimungkinkan dapat digunakan dalam perawatan air pendingin reaktor.

Untuk dapat digunakan sebagai bahan penyerap/penukar ion zeolit alam, perlu diaktifasi/dimodifikasi baik secara fisika maupun kimia dengan tujuan, selain untuk memperbesar pori-pori juga untuk melarutkan beberapa ion logam yang tidak bermanfaat dan / atau mengganti dengan ion lain yang diinginkan. Untuk pengolahan limbah iodine zeolit diimpragnasi dengan Ag. Untuk pengolahan limbah anion, zeolit diubah menjadi zeolit fosfat [9-11].

Merujuk pada COHEN [1], untuk pengolahan air reaktor, zeolit alam perlu dimodifikasi dengan asam dan basa untuk membentuk zeolit $-\text{OH}$, zeolit-H dan zeolit $-\text{NH}_4$. Unjuk kerja zeolit dipelajari berdasarkan kemampuan penyerapan zeolit terhadap ion-ion yang ada dalam air

Dalam makalah ini dilaporkan hasil studi awal dalam pengembangan kimia air pendingin reaktor nuklir yang meliputi pengaruh kondisi air (pH, kandungan ion Cl, Cu dan NALCO) pada laju korosi AlMgSi, pengujian metode voltametri-polarografi untuk penentuan ion dalam air, dan pengaruh proses aktivasi zeolit pada unjuk kerja zeolit dalam pengambilan ion dalam air.

METODE PERCOBAAN

Bahan

Zeolit dan beberapa larutan standar ion dalam air seperti Cu, Cd, Pb, Zn, Fe dan Mn.

Alat

Perangkat peralatan polarografi EG&G PAR M 384B, yang dilengkapi dengan SMDE EG&G PAR dengan elektroda kerja HMDE, elektroda pembanding Ag/AgCl/KCl elektroda pembantu kawat platina. Perangkat korosimeter, yang terdiri dari potensiostat/galvanostat EG&G PAR M 273 yang dilengkapi dengan sel korosi dan komputer.

Cara Kerja

Digunakan metode *square wave* voltametri dalam media bufer asetat pH 5, untuk penentuan konsentrasi Cu, Cd, Pb, dan Zn, dan dalam media bufer tartrat pH 9 untuk penentuan Mn dalam larutan. Sedangkan metode adsorpsi voltametri dengan pengomplek solokhrom violet –RS (SVRS) digunakan untuk penentuan Fe.

Serbuk zeolit diayak, dipilih yang lolos ayakan 40 mesh tertahan pada ayakan 60 mesh, kemudian dicuci bersih sampai air tapisnya jernih, dikeringkan dengan pemanasan dalam oven pada suhu 100°C selama ± 3 jam., selanjutnya ditimbang 25 g zeolit kering, direndam dalam larutan pengaktif selama 1 – 4 hari pada suhu 80°C , dan digunakan larutan 0,5 M HCl, NH_4Cl , KOH, NaOH sebagai pengaktif. Setelah direndam, dicuci sampai bebas Cl dan OH (diperiksa dengan larutan AgNO_3 0,1 M), kemudian dipanaskan dalam *furnace* pada suhu 400°C selama 4 jam.

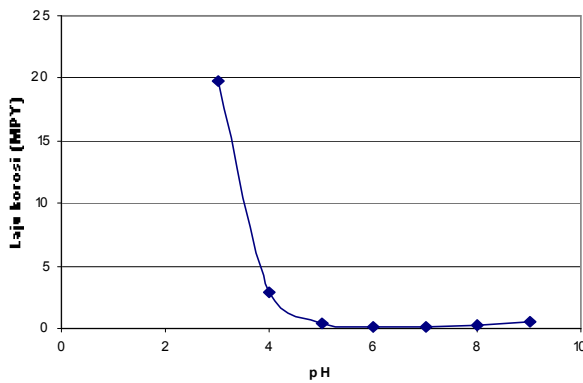
Sebanyak 1 g zeolit aktif, direndam dalam larutan ion selama 5 hari. Konsentrasi ion sebelum dan sesudah perlakuan diukur. Larutan ion yang digunakan adalah larutan Cu, Cd, Pb, Zn, Fe, dan Mn, dengan konsentrasi masing-masing ion 50 ppm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

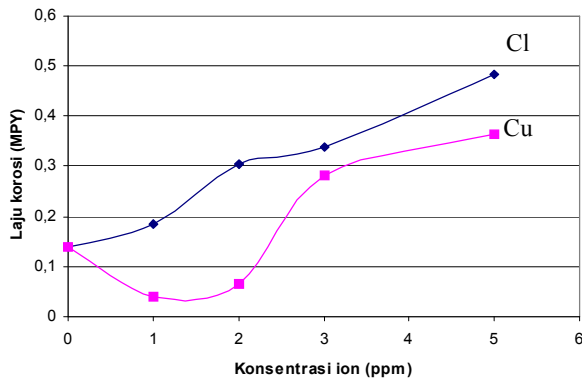
Air pendingin selalu bersinggungan dengan struktur reaktor yang biasanya terbuat dari logam atau paduan logam, sehingga dimungkinkan terjadi korosi yang akan mengakibatkan pengurangan masa pakai sistem reaktor tersebut. pH yang rendah, dapat menaikkan konsentrasi garam-garam dalam air serta dapat melarutkan lapisan pelindung korosi, sehingga sangat mempercepat laju korosi, sedangkan pH yang tinggi dapat menekan laju korosi, (lihat Gambar 1). Untuk air pendingin reaktor nuklir, pH disyaratkan $> 5,2$ [2,3,8]. Adanya ion Cl menyebabkan adanya korosi sumur logam dalam air. Adanya ion Cu bebas dalam air akan teradsorpsi atau bereaksi secara galvanik dengan logam [10],

(lihat Gambar 2). Terlihat bahwa adanya ion Cl mempercepat laju korosi AlMgSi dalam air. Konsentrasi ion Cl dalam air pendingin < 0,1 ppm [2,3]. Adanya ion Cu dengan konsentrasi < 2 ppm menahan laju korosi, tetapi apabila ion Cu > 2 ppm dapat mempercepat laju korosi. Konsentrasi ion Cu dalam air pendingin primer RSG-GAS disyaratkan < 0,02032 ppm [8]. Dalam usaha untuk memperlambat laju korosi, ke dalam air pendingin dapat ditambahkan bahan penghambat korosi, yang dapat membentuk lapisan pelindung dipermukaan logam [10] seperti NALCO. Pada Gambar 3. ditunjukkan laju korosi turun dengan naiknya konsentrasi NALCO.

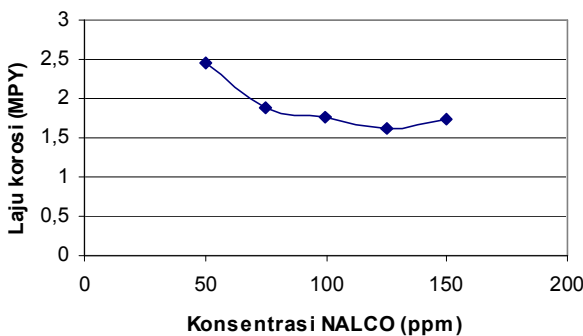
Analisis kualitatif secara voltametri didasarkan pada potensial puncak voltamogram, sedangkan analisis kuantitatif didasarkan pada arus puncak voltamogram. Dalam larutan elektrolit pendukung yang bersifat basa,



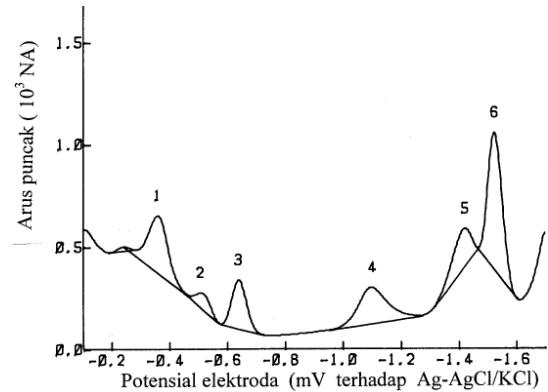
Gambar 1. Pengaruh pH terhadap laju korosi AlMgSi



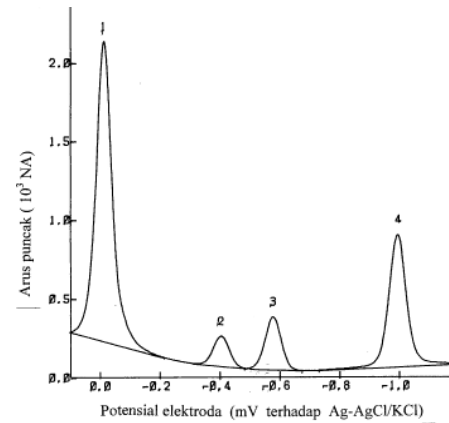
Gambar 2. Pengaruh konsentrasi ion Cl dan Cu terhadap laju korosi AlMgSi dalam air



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi NALCO terhadap laju korosi AlMgSi dalam air pendingin reaktor.



Gambar 4. Voltamogram (1)Cu, (2)Pb, (3)Cd, (4)Zn, (5)Fe dan (6)Mn dalam larutan bufer tartrat pH 9.



Gambar 5. Voltamogram (1)Cu, (2)Pb, (3)Cd, dan (4)Zn, dalam larutan bufer tartrat pH 4,5.

seperti bufer tartrat pH 9, ion Cu, Cd, Pb, Zn, Fe dan Mn dapat dianalisis secara serentak (Gambar 4), tetapi dalam larutan yang bersifat asam, seperti larutan bufer asetat pH 4,5 ion-ion Fe dan Mn tidak bisa diamati (Gambar 5). Hal ini disebabkan karena potensial oksidasi-reduksi kedua ion tersebut sangat negatif berada di luar daerah kerja bufer asetat pH 4,5. Untuk analisis Cu, Pb, Cd dan Zn, penggunaan larutan bufer asetat pH 4,5 lebih menguntungkan, karena intensitas puncaknya lebih baik (lebih sensitif).

Anodik *stripping* voltametri (ASV) adalah voltametri yang melewati tahap pemekatan di permukaan elektroda pada potensial konstan yang lebih negatif dari potensial oksidasi-reduksi ion yang bersangkutan, sehingga membentuk amalgam, kemudian baru diamati voltamogramnya. Batas deteksi teknik ini sangat rendah, dalam orde ppb. Analisis Fe dan Mn tidak dapat dilakukan dengan teknik ini, karena di samping tidak dapat membentuk amalgam larut dalam merkuri, juga proses oksidasi-reduksinya tidak reversibel.

Adsorpsi *stripping* voltametri (AdSV), adalah analisis *stripping* voltametri yang pemekatan dilakukan dengan bantuan pengomplek yang dapat teradsorpsi dipermukaan elektroda. Teknik ini sangat berguna untuk analisis ion-ion yang tidak elektro aktif serta ion-ion yang mempunyai potensial oksidasi-reduksi sangat

negatif atau reaksi elektrodanya tidak reversibel, sehingga tidak dapat dianalisis dengan ASV, seperti ion Fe dan Mn. Dalam penelitian ini analisis AdSV untuk ion Fe dilakukan dengan pengomplek solokhrom violet RS (SVRS) [11], sedangkan untuk analisis ion Mn secara AdSV belum bisa dilaksanakan karena kesulitan memperoleh pengomplek. Batas deteksi metode voltametri yang dihitung berdasarkan statistik singal blangko dan penyimpangan standar [12], seperti terlihat pada Tabel 1. Hasil penentuan kembali ion-ion dalam larutan simulasi, yang dinyatakan dalam prosen perolehan kembali, baik untuk konsentrasi dalam orde ppm maupun ppb, berkisar dari 94,39 % sampai 102,66% dengan RSD berkisar dari 1,62% sampai 9,23%, seperti terlihat pada Tabel 2.

Tabel 1. Batas deteksi metode voltametri

Ion	Batas deteksi (ppb) metoda		
	SWV	ASV	AdSV
Cu	79	0,3	-
Pb	100	0,5	-
Cd	55	0,5	-
Zn	100	0,1	-
Fe	100	-	5
Mn	100	-	-

Keterangan: - = tidak dilakukan

Metode voltametri tersebut di atas, telah diterapkan untuk mempelajari unjuk kerja zeolit dalam menyerap ion-ion Cu,Pb, Cd, Zn, Fe dan Mn dalam air simulasi, dengan hasil seperti terlihat pada Gambar 6.

Zeolit Lampung banyak mengandung bentuk klinoptilolit, dengan rumus empiris $Mn_2O Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O$ dengan M = logam alkali/alkali tanah, n= valensi logam, x dan y = molekul silikat dan air [11]. Untuk dapat digunakan sebagai bahan penyerap/penukar ion, zeolit alam perlu diaktifasi/dimodifikasi baik secara fisika

Tabel 2. Prosen perolehan kembali (%) dan RSD konsentrasi ion Cu, Cd, Pb, Zn, Fe dan Mn dalam larutan simulasi..

Sampel simulasi	% perolehan kembali dan RSD					
	Cu	Pb	Cd	Zn	Fe	Mn
Fe, 2ppm*	-	-	-	-	99,96 (3,96)	-
Mn, 2ppm*	-	-	-	-	-	98,90 (3,84)
Camp. Fe dan Mn, 4 ppm*	-	-	-	-	96,95 (9,23)	96,35 (1,63)
Camp. Cu, Pb, Cd, Zn, 5 ppm*	102,64 (2,90)	101,34 (2,96)	102,66 (1,62)	96,32 (3,99)		
Fe 50 ppb**	-	-	-	-	98,90 (3,33)	-
Camp. Fe dan Al, 50 ppb**	-	-	-	-	102,47 (4,02)	-
Camp. Cu, Cd, Pb, Zn, Fe, 100 ppb***	92,34 (5,24)	94,39 (5,46)	94,88 (5,45)	95,28 (5,47)	99,54 (5,04)	-

Keterangan: (...) = RSD

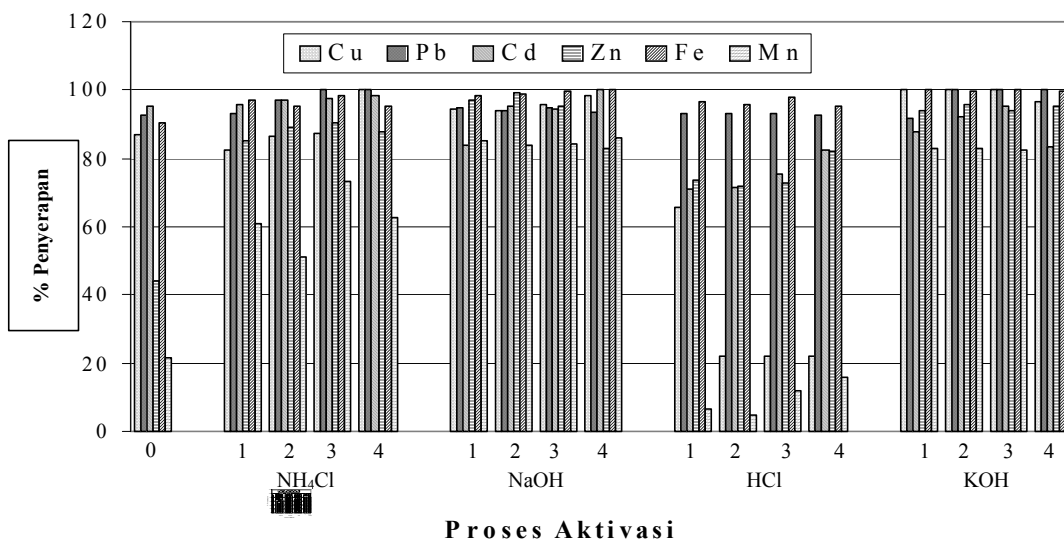
* = Ditentukan secara voltametri

** = Ditentukan secara adopsi stripping voltametri (AdSV)

*** = Ditentukan secara anodic stripping voltametri (AdSV)

maupun kimia, dengan tujuan selain untuk memperbesar pori-pori juga untuk melarutkan beberapa ion logam yang tidak bermanfaat dan mengganti dengan ion lain yang diinginkan.

Dari Gambar 6 terlihat bahwa zeolit tanpa aktivasi secara kimia dapat menyerap semua ion yang dipelajari dengan baik, dengan % penyerapan di atas 85 % kecuali Zn hanya 44% dan Mn hanya 21 %. Lama perendaman dalam proses aktivasi dengan asam/basa tidak menunjukkan perbedaan daya serap yang berarti. Aktivasi dengan basa dapat meningkatkan kemampuan serap terhadap Zn dan Mn, sedangkan aktivasi dengan HCl, secara umum menurunkan kemampuan serap kecuali untuk Pb dan Fe. Aktivasi dengan NH_4Cl dalam waktu rendam selama 3-4 hari, juga mampu meningkatkan



Gambar 6. Prosen penyerapan ion-ion Cu, Pb, Cd, Zn, Fe dan Mn dalam air oleh zeolit tanpa aktivasi (0), zeolit diaktifasi dengan NH_4Cl , NaOH, HCl dan KOH. Aktivasi dilakukan dengan perendaman selama 1 hari, 2 hari, 3 hari dan 4 hari.

kemampuan serap terhadap Mn lebih dari 60%. Perubahan daya serap ini sesuai dengan hasil penelitian SARYATI dan SCHOKS [12-13], yang menyatakan bahwa kemampuan penyerapan dan penukaran ion dipengaruhi oleh perbandingan Si/Al dalam struktur zeolit. Perlakuan dengan basa akan melarutkan Si [12], sedang perlakuan dengan asam akan terjadi dealuminasi [13]. Untuk membuktikan, bahwa telah terjadi perubahan perbandingan Si/Al ini perlu dilakukan analisis dengan SEM-EDX, tetapi karena peralatan tersebut sedang dalam perbaikan maka analisis ini belum dapat dilakukan.

KESIMPULAN

1. Dapat dibuktikan bahwa kondisi air (pH, kandungan ion Cl, Cu dan NALCO) mempengaruhi laju korosi paduan logam AlMgSi. Kandungan Cu di bawah 2 ppm, dapat menurunkan laju korosi, tetapi di atas 2 ppm dapat menaikkan laju korosi.
2. Metode voltametri untuk analisis ion-ion Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, dan Mn dalam air mempunyai prosen perolehan kembali antara 94,39 – 102,22 % dengan simpangan baku relatif (RSD) antara 1,62 – 9,23 %.
3. Daya serap zeolit alam tanpa aktivasi kimia dapat menyerap ion-ion Cu, Pb, Cd, dan Fe dalam air di atas 85%, Zn 44% dan Mn 21%. Aktivasi zeolit dengan basa dapat menaikkan daya serap zeolit terhadap Zn dan Mn, sedangkan aktivasi dengan asam umumnya menurunkan daya serap, kecuali untuk Fe dan Pb.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kepada Sdr. Wahyudianingsih AMd, Siti Suprapti AMd, Wildan Zakiah L. AMd dan Istanto AMd diucapkan terimakasih atas segala bantuannya sehingga terwujud laporan ini.

DAFTAR ACUAN

- [1]. COHEN, P , Water coolant Technology of Power Reactors, *American Nuclear Society* (1985)
- [2]. KOIKE, M: PWR Secondary Water Chemistry Control, *BATAN-JAPAN Seminar on Importance of Water Chemistry fpr Nuclear Power Plants and Japanese Experience*, Jakarta (1998)
- [3]. FUKUDA, F ,Water chemistry of PWR. Primary Side, *BATAN-JAPAN Seminar on Importance of Water Chemistry fpr Nuclear Power Plants and Japanese Experience*, Jakarta (1998).
- [4]. YAMAZAKI, K. Water Quality Control of Boiling Water Reactor, *BATAN-JAPAN Seminar on Importance of Water Chemistry fpr Nuclear Power Plants and Japanese Experience*, Jakarta (1998).
- [5]. SEKIGUCHI, M, Water chemistry Control for Plant Construction and Trial Operation in Japanese PWRs, *BATAN-JAPAN Seminar on Importance of Water Chemistry fpr Nuclear Power Plants and Japanese Experience*, Jakarta (1998)
- [6]. ISHIGURE, K, Importance of Water chemistry. Technology for Nuclear Power Plants, *BATAN-JAPAN Seminar on Importance of Water Chemistry fpr Nuclear Power Plants and Japanese Experience*, Jakarta (1998)
- [7]. DIYAH ERLINA, L, PUSPANDYO W, Optimasi Perlakuan Kimiawi pada Sistem Pendingin Sekunder RSG, *Hasil-Hasil Penelitian 1994-1995*, PRSG-BATAN.
- [8]. SARJONO, J ; Impregnasi Zeolit dengan AgNO₃ untuk Studi Pengolahan Limbah yang Mengandung Iodine; *PPI-P3TM – BATAN* (2001).
- [9]. AMINI, S. Modifikasi Zeolit untuk Penukar Anion, *Prosiding PPTN-BATAN*, Bandung (1998).
- [10]. THAMSIL LAS, Prospek Penggunaan Zeolit dalam Bidang Industri dan Lingkungan, *Prosiding Seminar Nasional HKI*, Serpong (1999).
- [11]. SARYATI, Voltametri Striping, *Prosiding Seminar Nasional Elektrokimia P3IB-BATAN*, Serpong (2001)
- [12]. SCHOKS, M.R, Internal Corrosion and Deposition Control, *Water Quality and Treadment. A Hand Book of Community Water Suplies, 4th ed, Mc Graw-Hill, Inc*, New York (1990)
- [13]. MILLER J.C and MILLER J.N, Statistic For Analytical Chemistry, *Ellis Howood Limited, Marked Cross House*, West Sussed, England (1984)
- [14]. TSITSISHVILI G.V; ANDRONIKASHVILI T.G; Natural Zeolite, *Ellis Horwood*, New York (1992).