
ANALISIS TERMAL GARAM CAMPURAN $MgCl_2$ -NaCl

Sigit, Aslina Br.Ginting, Hendro Wahyono
Pusbangtek Bahan Bakar Nuklir dan Daur Ulang – BATAN, Serpong

ABSTRAK

ANALISIS TERMAL GARAM CAMPURAN $MgCl_2$ -NaCl. Telah dilakukan analisis termal garam campuran $MgCl_2$ -NaCl pada berbagai konsentrasi NaCl sebagai salah satu garam penyusun dalam garam campuran tersebut dengan menggunakan alat *Thermal Gravimetry-Differential Thermal Analysis (TG-DTA)*. Analisis ini bertujuan untuk mengetahui perubahan berat, temperatur peleburan dan fenomena lain yang terjadi pada proses pelelehannya. Data yang diperoleh diharapkan dapat digunakan sebagai acuan untuk daur ulang bahan nuklir dengan metode pirokimia / pelelehan garam campuran tersebut menggunakan tungku pemanas. Garam campuran $MgCl_2$ -NaCl dengan konsentrasi NaCl 30%, 50% dan 70% dianalisis menggunakan TG-DTA pada kisaran temperatur 30-600°C dengan laju pemanasan 5°C/menit, dan hasilnya kemudian dievaluasi. Hasil percobaan menunjukkan bahwa telah terjadi proses dehidrasi dan dekomposisi dari $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dan peleburan garam campuran $MgCl_2$ -NaCl. Untuk konsentrasi NaCl 30%, 50% dan 70%, pengurangan berat total masing-masing garam campuran tersebut adalah 38,63%, 27,74% dan 16,44%, sedangkan kisaran titik lebur adalah 429-460°C, 416-455°C dan 415,69-446,08°C.

KATA KUNCI: Analisis termal, Garam campuran $MgCl_2$ -NaCl, Daur ulang bahan nuklir

ABSTRACT

THERMAL ANALYSIS OF SALT MIXTURE $MgCl_2$ -NaCl. *Thermal analysis of salt mixture $MgCl_2$ -NaCl of various concentrations of NaCl as one of the constituents of the salt mixture, has been carried out using Thermal Gravimetry-Differential Thermal Analysis (TG-DTA). The analysis is aimed to determine the weight change, melting temperature and other phenomena in the melting process. The data obtained will be used as references for nuclear fuel material recycling of the salt mixture by melting method in furnace. Salt mixture $MgCl_2$ -NaCl with concentrations of NaCl at 30wt%, 50wt% and 70wt% was analyzed using TG-DTA at a temperature range of 30-600°C and heating rate 5°C/min. The results of the experiments show that dehydration and decomposition of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and melting of $MgCl_2$ -NaCl salt mixture have taken place. For the concentrations of NaCl at 30wt%, 50wt% and 70wt%, the total weight changes of the salt mixture are 38,63wt%, 27,74wt% and 16,44wt% respectively, while the melting temperature ranges are correspondingly 429-460°C, 416-455°C and 415,69-446,08°C.*

FREE TERMS: *Thermal analysis, Salt mixture $MgCl_2$ -NaCl, Nuclear material recycle*

I. PENDAHULUAN

Pirokimia dalam pemisahan bahan bakar nuklir memerlukan kondisi temperatur tinggi karena proses tersebut terjadi dalam media garam leleh dan merupakan suatu alternatif untuk pemisahan dan transmudasi radionuklida umur panjang^[1]. Beberapa proses mempunyai sejumlah keunggulan seperti peralatan sederhana dan kompak, pilihan kisaran potensial untuk jenis transmudasi yang dapat memberikan pemahaman tahapan proses pirokimia, dan bahkan dapat dilakukan di dekat reaktor^[1,2]. Berbagai teknik proses pirokimia telah dipelajari, dikembangkan dan diuji di laboratorium dan dalam skala pilot. Prinsip proses ini adalah pelarutan bahan bakar nuklir dalam garam leleh pada temperatur 500-800°C yang diikuti dengan pemisahan selektif. Media pelarut yang digunakan adalah garam klorida atau fluorida, dengan pemisahan secara ekstraksi dalam garam leleh, elektrodeposisi atau presipitasi. Selain untuk pemisahan, teknik garam leleh dengan proses oksidasi juga digunakan untuk destruksi dan reduksi volum limbah radioaktif^[3].

Di Indonesia, proses pirokimia ini dapat dikembangkan mengingat kebijakan daur ulang bahan bakar nuklir yang diambil adalah bersifat daur ulang (*recycling*) yaitu memanfaatkan kembali bahan bakar yang diperoleh dari bahan bakar bekas untuk bahan bakar baru^[4]. Beberapa penelitian awal telah dilakukan yaitu mengenai proses pelelehan garam $NaNO_3$, yang pada proses daur ulang digunakan untuk mendapatkan suspensi uronat dan plutonat yang kemudian disuspensikan ke dalam garam campuran KCl-LiCl leleh^[5,6]. Pada percobaan tersebut digunakan tungku pemanas (*furnace*) yang dengan keterbatasannya menyebabkan temperatur pelelehan, pengurangan berat dan panas yang digunakan tidak dapat ditentukan secara teliti.

Oleh karena itu, penelitian dilanjutkan dengan mempelajari proses pelelehan garam campuran $MgCl_2$ -NaCl yang fungsinya mirip dengan garam campuran KCl-LiCl dengan menggunakan alat *Thermal Gravimetry-Differential Thermal Analysis (TG-DTA)*. Tujuannya adalah untuk memahami fenomena proses pelelehan garam campuran $MgCl_2$ -NaCl yaitu dengan mengetahui adanya reaksi peruraian yang menyebabkan terjadinya perubahan berat (TG) dan titik lebur dari bahan tersebut. Penggunaan tungku pemanas tetap dilakukan mengingat alat ini dapat menampung sampel lebih banyak untuk proses pemisahan, sedangkan TG-DTA untuk analisis termal dengan hasil lebih teliti.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah NaCl dengan berat tertentu lalu dicampur dengan $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (sebagai sumber $MgCl_2$) sehingga diperoleh garam campuran $MgCl_2$ -NaCl dengan konsentrasi (%) NaCl sesuai yang dikehendaki yaitu 30%, 50% dan 70%. Dalam proses pemanasannya, H_2O dalam $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ akan hilang atau menguap. Dari analisis dengan TG-DTA tersebut, dapat diketahui pengaruh konsentrasi NaCl terhadap perubahan berat total, titik lebur dan fenomena yang terjadi selama proses pemanasan / peleburan garam campuran $MgCl_2$ -NaCl. Dalam penelitian ini, dihipotesakan bahwa semakin besar konsentrasi NaCl menyebabkan pengurangan berat garam campuran, sedangkan bila konsentrasi NaCl makin besar, maka titik lebur garam campurannya makin tinggi. Hal ini didukung oleh teori bahwa titik lebur NaCl (800,4°C) secara individual lebih tinggi daripada titik lebur $MgCl_2$ (712°C). Hipotesis yang lain adalah bahwa terjadi tahapan proses dengan pola yang mirip untuk berbagai konsentrasi NaCl.

II. TATA KERJA

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah garam magnesium klorida ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dalam bentuk serbuk buatan Merck, dan garam natrium klorida (NaCl) dalam bentuk serbuk buatan Fischer. Alat yang digunakan adalah *Thermal Gravimetry-Differential Thermal Analysis (TG-DTA)* buatan SETARAM Perancis, krusibel aluminium untuk tempat sampel, krusibel keramik untuk pencampuran dan timbangan analitik.

Sejumlah tertentu garam natrium klorida dan magnesium klorida ditimbang sedemikian sehingga diperoleh konsentrasi NaCl dalam garam campuran $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ sebesar 30%, 50% dan 70%, lalu dimasukkan ke dalam krusibel keramik, dan dicampur sampai rata. Sekitar 71 mg garam campuran tersebut ditempatkan dalam krusibel alumina, lalu dimasukkan ke dalam *chamber TG-DTA rod*, dan divakum hingga mencapai 10^{-1} bar sebelum dialiri gas argon dengan laju aliran 2,5 mbar/detik.

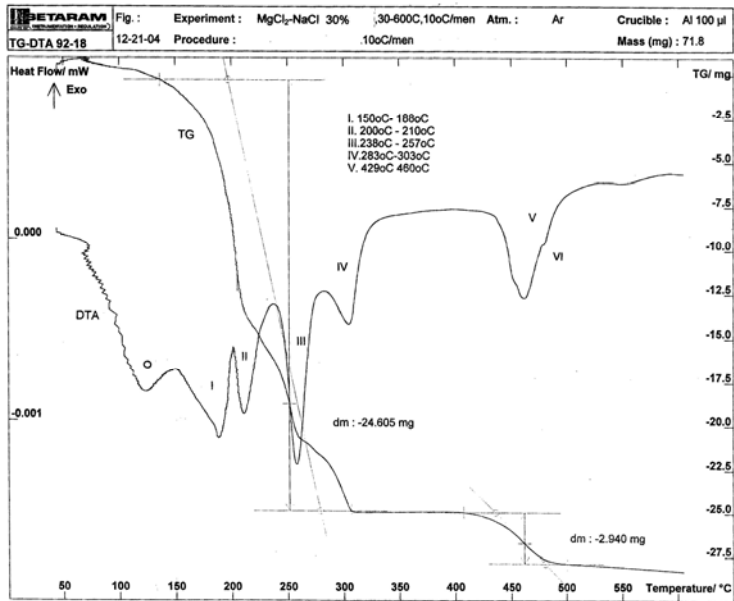
Garam campuran $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ dipanaskan di dalam tungku TG-DTA dari temperatur 30°C hingga 600°C dengan laju pemanasan $5^\circ\text{C}/\text{menit}$. Hasil pengukuran berupa termogram TG-DTA yang membentuk puncak-puncak endotermik yang menunjukkan temperatur lebur, fenomena proses dan perubahan berat dari garam campuran $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$. Data yang diperoleh dievaluasi guna memberikan pemahaman mengenai proses peleburan $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

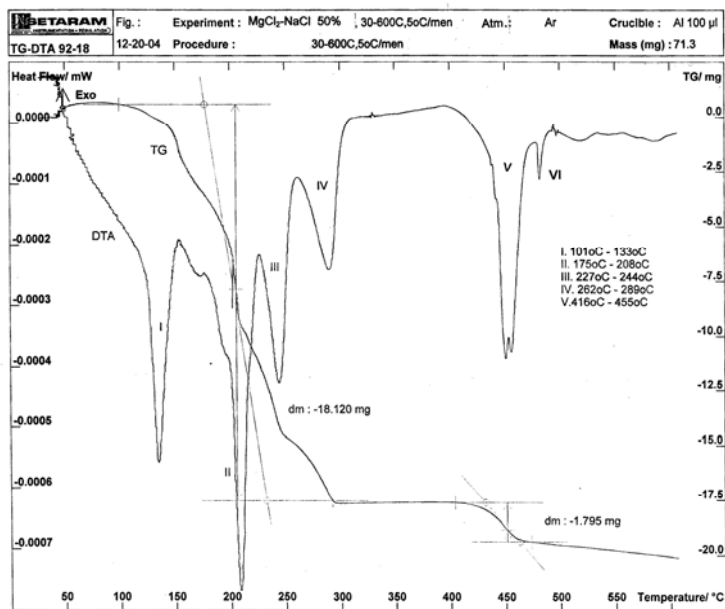
Analisis termal menggunakan alat TG-DTA dilakukan untuk penentuan temperatur terjadinya reaksi peruraian yang menyebabkan perubahan berat sampel $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ dengan variasi konsentrasi NaCl . Analisis termal ini dilakukan mulai dari temperatur kamar sampai 600°C dimana garam campuran MgCl_2 diperkirakan sudah meleleh atau melebur, dengan laju pemanasan $5^\circ\text{C}/\text{menit}$ dalam media gas argon.

Hasil analisis termal untuk garam campuran $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ dengan konsentrasi NaCl 30%, 50% dan 70% disajikan pada Gambar 1–3. Untuk fenomena perubahan berat yang terjadi selama proses pemanasan berlangsung dapat dilihat pada termogram TG. Besarnya perubahan berat dapat dilihat dari fenomena awal perubahan garis batas aliran panas yang membentuk garis menurun kemudian membentuk garis aliran panas secara mendatar. Terjadinya perubahan berat tersebut diindikasikan oleh perubahan aliran panas pada termogram TG.

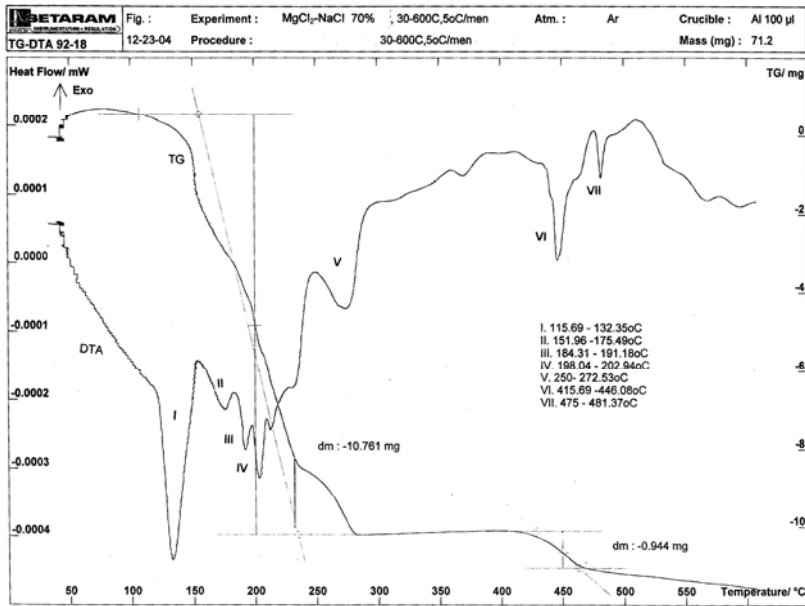
Fenomena besarnya temperatur dimana terjadi reaksi peruraian ditunjukkan oleh termogram DTA dengan membentuk puncak endotermik seperti ditunjukkan pada Gambar 1–3. Dari termogram tersebut dapat diketahui temperatur mulai terjadinya reaksi peruraian dinyatakan dengan *ONSET* temperatur dan temperatur berakhirnya reaksi peruraian dinyatakan dengan *TOP* temperatur. *ONSET* temperatur adalah suatu fenomena yang menunjukkan mulai terbentuknya puncak endotermik yang menyatakan mulai terjadinya reaksi peruraian, sedangkan *TOP* temperatur adalah fenomena yang menunjukkan berakhirnya reaksi peruraian. Besarnya pengurangan berat disajikan pada Tabel 1, sedangkan *ONSET* temperatur dan *TOP* temperatur pada Tabel 2. Dari hipotesis yang dinyatakan di atas, ternyata semuanya terbukti atau dapat diterima.



Gambar 1. Termogram perubahan berat dan peleburan $MgCl_2$ -NaCl untuk konsentrasi NaCl 30%



Gambar 2. Termogram perubahan berat dan peleburan $MgCl_2$ -NaCl untuk konsentrasi NaCl 50%



Gambar 3. Termogram perubahan berat dan peleburan $MgCl_2-NaCl$ untuk konsentrasi $NaCl$ 70%

Tabel 1. Perubahan berat garam campuran $MgCl_2-NaCl$

No	Konsentrasi $NaCl$ (%)	Berat awal (mg)	Perubahan berat ke-1 (mg)	Perubahan berat ke-2 (mg)	Perubahan berat total (%)
1	30	71,3	-24,605	-2,940	38,63
2	50	71,8	-18,120	-1,795	27,74
3	70	71,2	-10,761	-0,944	16,44

Hasil analisis untuk mengetahui titik lebur garam campuran $MgCl_2-NaCl$ dengan konsentrasi $NaCl$ 30%, 50% dan 70% dapat dilihat pada Gambar 1-3 pada termogram DTA dan Tabel 2.

Tabel 2. Titik lebur garam campuran MgCl₂-NaCl

No	Konsentrasi NaCl (%)	Berat awal (mg)	Onset temperatur reaksi (°C)	Top temperatur reaksi (°C)
1	30	71,3	115	140
			150	188
			200	210
			238	257
			283	303
			429	460
2	50	71,8	101	133
			175	208
			227	244
			262	289
			416	455
3	70	71,2	115,69	132,35
			151,96	175,49
			184,31	191,18
			198,04	202,94
			250	272,53
			415,69	446,08
			475	481,37

Dari termogram TG-DTA dapat dijelaskan bahwa reaksi peruraian terjadi sebanyak enam tahap yang kemungkinannya adalah sebagai berikut^[8]:

- (1) MgCl₂.6H₂O → MgCl₂.4H₂O + 2 H₂O↑
- (2) MgCl₂.4H₂O → MgCl₂.2H₂O + 2 H₂O↑
- (3) MgCl₂.2H₂O → MgCl₂.H₂O + H₂O↑
- (4) MgCl₂.H₂O → MgCl₂ + H₂O↑
- (5) MgCl₂-NaCl → MgCl₂-NaCl leleh
- (6) MgCl₂-NaCl → MgCl_{2-x}-NaCl leleh + (x/2)Cl₂↑

Seperti telah dijelaskan sebelumnya bahwa salah satu bahan yang digunakan adalah MgCl₂.6H₂O, di sini MgCl₂ mengandung enam molekul H₂O. Pada pemanasannya bahan ini mengalami proses dehidrasi beberapa tahap.

Reaksi (1)–(4) menunjukkan terjadinya reaksi peruraian yang menyebabkan pengurangan kadar air (perubahan berat ke-1) untuk konsentrasi NaCl 30%, 50% dan 70% masing-masing sebesar 24,605 mg, 18,120 mg dan 10,761mg dengan kisaran temperatur lebur mulai dari 115-303°C, 101-289°C dan 115,89-272,53°C. Hal ini tidak jauh berbeda dengan pustaka yang menyatakan bahwa MgCl₂.6H₂O mulai terdehidrasi pada temperatur 115-116 °C^[9].

Setelah air teruapkan semuanya, tersisa MgCl₂ yang dengan NaCl membentuk larutan padat (melebur) pada temperatur 429-460°C (Gambar 1), 416-455°C (Gambar 2) dan 415,69-446,08°C (Gambar 3) masing-masing untuk garam campuran dengan konsentrasi NaCl 30%, 50% dan 70%. Kisaran titik lebur garam campuran ini sesuai dengan pustaka sekitar 450°C^[2].

Pada reaksi (6) ternyata masih terjadi reaksi peruraian MgCl₂-NaCl yang menyebabkan pengurangan berat garam campuran MgCl₂-NaCl sebesar 2,940 mg, 1,795 mg dan 0,944 mg masing-masing untuk konsentrasi NaCl 30% (Gambar 1), 50% (Gambar 2) dan

70% (Gambar 3). Diduga telah terjadi pelepasan gas Cl_2 sebanyak x yang meninggalkan kekosongan pada kisi kristalnya sehingga menyebabkan terjadinya penurunan titik lebur garam campuran $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$.

Dari Tabel 1 dapat dilihat pengaruh pemanasan terhadap pengurangan berat garam campuran setelah pemanasan. Untuk NaCl dengan konsentrasi 30%, 50% dan 70%, dalam garam campuran, pengurangan berat total masing-masing adalah 38,63%, 27,74% dan 16,44%. Jadi dengan semakin besar konsentrasi NaCl maka pengurangan berat total semakin kecil. Hal ini dapat dimaklumi karena konsentrasi $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ besar sehingga air yang terlepas pun lebih banyak.

Dari hasil analisis termal ini telah diperoleh pemahaman dan fenomena mengenai proses peleburan garam campuran $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ menggunakan alat TG-DTA. Data ini kemudian akan diterapkan untuk percobaan pelelehan garam campuran tersebut menggunakan tungku pemanas untuk mengetahui titik lebur dan waktu yang dipakai pada pemanasan dan lebih lanjut untuk keperluan daur ulang dengan cara *electrorefining*.

IV. KESIMPULAN

1. Hasil analisis termal untuk garam campuran $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ menunjukkan adanya enam tahap proses yaitu empat tahap proses dehidrasi dan dekomposisi, satu tahap proses peleburan dan satu tahap pelepasan gas Cl_2 .
2. Pengaruh konsentrasi NaCl terhadap pengurangan berat garam campuran yaitu semakin besar konsentrasi NaCl semakin kecil pengurangan berat. Untuk konsentrasi NaCl 30%, 50% dan 70%, pengurangan berat total adalah 38,63%, 27,74% dan 16,44%.
3. Kisaran temperatur peleburan garam campuran $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ dengan konsentrasi NaCl 30%, 50% dan 70% masing-masing adalah 429-460°C, 416-455°C dan 415,69-446,08°C.

V. UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada para pelaksana sarana dukung VAC, personel keselamatan dan semua pihak yang telah membantu hingga selesainya penelitian ini.

VI. DAFTAR PUSTAKA

1. BOULLIS, B., and BROSSARD, P., "Assessment of Pyrochemical Process for Separation / Transmutation Strategies: Proposed Areas of Research", Proceedings of Workshop on Pyrochemical Separations, European Commission, Avignon, 2000.
2. AVOGADRO, A., and WURM, J.G., "Séparation Pyrochimique du Plutonium Dans Les Combustibles Irradiés", Eur 4242f, Belgique.
3. GAY, R.L., and NEWMAN, C.D., "Implementation of an Existing Technology for Mixed-Waste Treatment: The Molten Salt Oxidation Program", 15th Annual US DOE Low-Level Radioactive Waste Management Conference, USA, 2000.
4. M. IYOS R. SUBKI, "Status STSK PLTN Dalam Kaitannya dengan Daur Bahan Bakar Nuklir", Prosiding PIDBBN I, PEBN-BATAN, Jakarta, 1996.
5. SIGIT, dan HENDRO WAHYONO, "Pengaruh Temperatur dan Waktu pada Proses Pelelehan Garam NaNO_3 ", Prosiding PIDBBN VI, P2TBUDU-BATAN, Jakarta, 2001.
6. SIGIT, dan HENDRO WAHYONO, "Pengaruh Temperatur dan Waktu serta Tinjauan Termodinamik pada Proses Pelelehan KCl-LiCl (1:1) untuk Daur Ulang secara Pirokimia",

Prosiding Seminar Nasional Penelitian Dasar Iptek Nuklir, P3TM BATAN, Yogyakarta, 2003.

7. SETARAM, Manual Operation of TG-DTA Type CS'92, Setaram, France, 1992.
8. KASHANI-NEJAD, S., and NG, K.W., "Magnesium Hydroxide Chloride Thermal Decomposition Kinetics", Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 36B, 2005.
9. PERRY, R.H., GREEN, J.W., and MALONEY, J.C., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 6th ed., McGraw Hill, New York, 1988.