

ASPEK KINETIKA REAKSI KERNEL U_3O_8 DENGAN GAS H_2 TERHADAP KARAKTERISTIK ENERGI AKTIVASI, KONSTANTA LAJU REAKSI DAN RASIO O/U KERNEL UO_2

Damunir

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan – BATAN
Jl. Babarsari, Kotak Pos 1008, Yogyakarta 55010

ABSTRAK

ASPEK KINETIKA REAKSI KERNEL U_3O_8 DENGAN GAS H_2 TERHADAP KARAKTERISTIK ENERGI AKTIVASI, KONSTANTA LAJU REAKSI DAN RASIO O/U KERNEL UO_2 . Aspek kinetika reaksi kernel U_3O_8 dengan gas H_2 terhadap karakteristik energi aktivasi, konstanta laju reaksi dan rasio O/U kernel UO_2 telah dipelajari. Kernel U_3O_8 direaksikan dengan gas H_2 di dalam reduktor dengan variasi suhu dan waktu reaksi. Suhu reaksi divariasi pada suhu 600, 700, 750, 800 dan 850 °C dengan tekanan 50 mmHg selama 3 jam dalam media gas N_2 . Waktu reaksi divariasi selama 1, 2, 3 dan 4 jam pada suhu 750 °C dengan kondisi yang sama. Hasil reaksinya adalah kernel UO_2 . Aspek kinetika reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 di atas meliputi karakterisasi energi aktivasi minimum (ΔE), konstanta laju reaksi dan rasio O/U kernel UO_2 . Energi aktivasi minimum ditentukan dari koefisien arah garis lurus dari persamaan $\ln \left[\frac{D_b R_0 \{1 - (1 - X_b)^{1/3}\}}{b + t C_g} \right] = -3,9406 \times 10^3 / T + 4,044$ yang diperoleh. Dengan mengalikan koefisien arah sebesar $-3,9406 \times 10^3$, tetapan gas ideal (R) sebesar 1,985 kJ/mol dan perbedaan molaritas koefisien reaksi sebesar 2, diperoleh energi aktivasi minimum (ΔE) sebesar 15,644 kJ/mol. Konstanta laju reaksi (k_s) ditentukan menggunakan persamaan kontrol reaksi kimia berorde satu dan persamaan Arrhenius, sedangkan rasio O/U ditentukan dengan metode gravimetri. Hasil analisis konstanta laju reaksi (k_s) dengan persamaan kontrol reaksi kimia adalah 0,775 – 1,671 det^{-1} dan persamaan Arrhenius pada suhu 650 – 850 °C sebesar 0,674 – 2,914 det^{-1} . Rasio O/U pada setiap perubahan konstanta laju reaksi tersebut sebesar 2,03 – 2,014 dan rasio O/U pada perubahan waktu reaksi 1 – 4 jam sebesar 2,04 – 2,014. Hasil percobaan menunjukkan bahwa energi aktivasi minimum berpengaruh pada konstanta laju reaksi berorde satu dan rasio O/U kernel UO_2 . Kondisi optimum adalah pada konstanta laju reaksi 1,43 det^{-1} , rasio O/U kernel UO_2 2,01 pada suhu 750 °C dan waktu reaksi 3 jam. Kernel UO_2 yang dihasilkan berbentuk bulat, tidak retak dan memiliki mikrostruktur yang halus.

KATA KUNCI: Kinetika reaksi, Energi aktivasi minimum, Konstanta laju reaksi, Persamaan kontrol reaksi kimia, Kernel U_3O_8 , Kernel UO_2

ABSTRACT

REACTION KINETICS ASPECT OF U_3O_8 KERNEL WITH GAS H_2 ON THE CHARACTERISTICS OF ACTIVATION ENERGY, REACTION RATE CONSTANT AND O/U RATIO OF UO_2 KERNEL. The reaction kinetics aspect of U_3O_8 kernel with gas H_2 on the characteristics of activation energy, reaction rate constant and O/U ratio of UO_2 kernel had been studied. U_3O_8 kernel was reacted with gas H_2 in a reduction furnace at varied reaction time and temperature. The reaction temperature was varied at 600, 700,

750 and 850 °C with a pressure of 50 mmHg for 3 hours in gas N₂ atmosphere. The reaction time was varied at 1,2,3 and 4 hours at a temperature of 750 °C using similar conditions. The reaction product was UO₂ kernel. The reaction kinetic aspect between U₃O₈ and gas H₂ comprised the minimum activation energy (ΔE), the reaction rate constant and the O/U ratio of UO₂ kernel. The minimum activation energy was determined from a straight line slope of equation $\ln \left[\frac{D_b \cdot R_o \{1 - (1 - X_b)^{1/3}\}}{b \cdot t \cdot C_g} \right] = -3.9406 \times 10^3 / T + 4.044$. By multiplying with the straight line slope -3.9406×10^3 , the ideal gas constant (R) 1.985 cal/mol and the molarity difference of reaction coefficient 2, a minimum activation energy of 15.644 kcal/mol was obtained. The reaction rate constant was determined from first-order chemical reaction control and Arrhenius equation. The O/U ratio of UO₂ kernel was obtained using gravimetric method. The analysis result of reaction rate constant with chemical reaction control equation yielded reaction rate constants of 0.745 – 1.671 s⁻¹ and the Arrhenius equation at temperatures of 650 – 850 °C yielded reaction rate constants of 0.637 – 2.914 s⁻¹. The O/U ratios of UO₂ kernel at the respective reaction rate constants were 2.013 – 2.014 and the O/U ratios at reaction time 1 – 4 hours were 2.04 – 2.011. The experiment results indicated that the minimum activation energy influenced the rate constant of first-order reaction and the O/U ratio of UO₂ kernel. The optimum condition was obtained at reaction rate constant of 1,43 s⁻¹, O/U ratio of UO₂ kernel of 2,01 at temperature of 750 °C and reaction time of 3 hours. The UO₂ kernel produced was spherical, did not crack and had fine microstructure.

FREE TERMS: Reaction kinetics, Minimum activation energy, Reaction rate constant, Chemical reaction control equation, U₃O₈ kernel, UO₂ kernel

I. PENDAHULUAN

Bahan bakar reaktor suhu tinggi berbentuk bola terdiri dari kernel uranium dioksida (UO₂) sebagai inti yang dilapisi oleh pirolitik karbida (PyC) dan silika karbida (SiC). Kernel UO₂ dapat dibuat dengan proses gelasi eksternal melalui beberapa tahapan. Salah satu tahapannya adalah melalui reaksi antara kernel U₃O₈ sebagai fasa padat dengan gas H₂ dalam media gas N₂ pada suhu tinggi yang dikenal sebagai proses reduksi^[1,2].

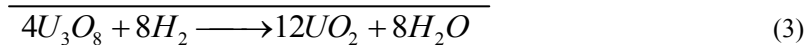
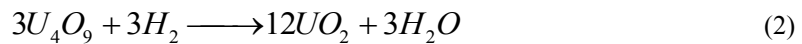
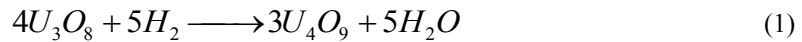
Dari aspek kinetika reaksi antara kernel U₃O₈ sebagai fasa padat dengan gas hidrogen sebagai kontrol reaksi kimia berorde satu adalah reaksi satu arah (*irreversible*) dan bersifat endotermik. Pada reaksi ini diperlukan energi untuk mendorong difusi gas hidrogen ke dalam padatan agar reaksinya dapat berlangsung dengan menghasilkan kernel UO₂, di antaranya adalah energi aktivasi minimum (ΔE). Ada beberapa faktor yang mempengaruhi besarnya energi aktivasi minimum pada reaksi di atas, antara lain suhu, waktu reaksi dan konsentrasi reaktan (kernel U₃O₈ dan gas H₂). Besarnya energi aktivasi minimum pada setiap perubahan suhu akan mempengaruhi harga konstanta laju reaksi (k_s) dan rasio O/U pada kernel UO₂. Semakin besar suhu reaksi, semakin besar harga k_s dan semakin kecil harga rasio O/U tersebut. Perubahan waktu reaksi pada ΔE , k_s , suhu dan tekanan gas H₂ tetap juga dapat mempengaruhi kesempurnaan reaksi. Semakin lama waktu kontak, semakin sempurna reaksi dan semakin kecil rasio O/U pada kernel UO₂^[3,4].

Tujuan penelitian ini adalah mempelajari aspek kinetika reaksi kernel U₃O₈ dengan gas H₂ terhadap karakteristik energi aktivasi minimum, konstanta laju reaksi dan rasio O/U kernel UO₂ hasil reaksi dengan variasi suhu dan waktu reaksi pada tekanan tetap

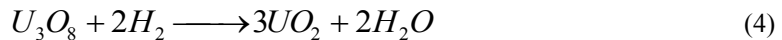
II. TEORI

Dari aspek kinetika, reaksi antara kernel U_3O_8 sebagai fasa padat dengan gas H_2 dalam media gas N_2 adalah reaksi satu arah (*irreversible*) dan bersifat endotermik berorde satu. Reaksi ini dilakukan pada suhu tinggi dengan kondisi vakum di dalam tungku reduksi. Sebelum reaksi, gas oksigen atau udara dalam reduktor dikeluarkan dengan mengalirkan gas N_2 pada tekanan tertentu. Hal ini dikarenakan gas oksigen dapat bereaksi dengan gas H_2 membentuk molekul H_2O sehingga kemampuan gas H_2 untuk mereduksi kernel U_3O_8 menjadi kernel UO_2 berkurang dan proses reduksi tidak sempurna.

Proses reduksi di atas terdiri dari dua tahapan. Pada tahap pertama, terjadi reaksi antara molekul U_3O_8 dengan gas hidrogen menjadi molekul U_4O_9 di permukaan padatan. Laju reaksinya sebanding dengan konsentrasi hidrogen dan oksigen di permukaan kernel oksida uranium, diikuti perubahan struktur kristal U_3O_8 dan terbentuknya struktur kristal U_4O_9 . Pada tahap kedua, terjadi perubahan molekul U_4O_9 menjadi molekul UO_2 . Pada tahap ini, reaksi terjadi pada bagian tengah partikel tetapi tidak terjadi perubahan besar pada struktur kristal oksida uranium tersebut. Mekanisme reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 dalam media N_2 adalah sebagai berikut.



atau



Agar reaksi dapat berlangsung, diperlukan energi aktivasi minimum untuk mendorong gas H_2 masuk ke dalam padatan dan bereaksi dengan molekul U_3O_8 . Laju reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 ditentukan oleh kontrol reaksi kimia berorde satu, seperti ditunjukkan pada persamaan berikut.

$$\begin{aligned} \text{Laju reaksi} &= -\frac{1}{S_{ext}} \frac{dC_b}{dt} = bk_s C_g \quad (5) \\ &= -\frac{1}{4\pi r^2} \frac{D_b d(V_b)}{dt} = bk_s C_g \\ &= -\frac{1}{4\pi r^2} \frac{D_b d(\frac{4}{3}\pi r^3)}{dt} = bk_s C_g \\ &= -\frac{1}{4\pi r^2} \frac{D_b 4\pi r^2 dr}{dt} = bk_s C_g \\ &= -\frac{D_b dr}{dt} = bk_s C_g \\ &= -\int_{R_0}^r dr = \frac{bk_s C_g}{D_b} \int_0^t dt \end{aligned}$$

$$-r \Big|_{R_0}^r = \frac{bk_s C_g}{D_b} \Big|_0^t$$

$$-(r - R_0) = \frac{bk_s C_g}{D_b} (t - 0)$$

$$R_0(1 - r/R_0) = \frac{bk_s C_g t}{D_b}$$

Dari pustaka^[6] diketahui:

$$\frac{r}{R_0} = (1 - X_b)^{1/3}$$

Jadi diperoleh:

$$k_s = \frac{D_b R_0 \left\{ 1 - (1 - X_b)^{1/3} \right\}}{btC_g} \quad (6)$$

Energi aktivasi dapat ditentukan dari hubungan antara suhu dengan konstanta laju reaksi dengan menggunakan persamaan Arrhenius:

$$k = Ae^{-\Delta E / RT} \quad (7)$$

dimana A dan R merupakan konstanta, dan ΔE adalah energi. Dari substitusi k_s ke dalam persamaan (7), diperoleh:

$$\frac{D_b R_0 \left\{ 1 - (1 - X_b)^{1/3} \right\}}{btC_g} = Ae^{-\Delta E / RT} \quad (8)$$

Dengan mengubah persamaan (8) ke dalam bentuk logaritme natural diperoleh persamaan garis lurus:

$$\ln \left[\frac{D_b R_0 \left\{ 1 - (1 - X_b)^{1/3} \right\}}{btC_g} \right] = \ln A - \Delta E / RT \quad (9)$$

dimana S_{ext} = luas permukaan butiran padatan (cm²)
 D_b = densitas kernel U₃O₈ (g/cm³)
 R_0 = jari-jari butiran kernel UO₂ (cm)
 b = koefisien reaksi pada kernel U₃O₈ untuk satu mol gas H₂, b = 0,5
 t = waktu reduksi (jam atau detik)
 C_g = konsentrasi gas H₂ = $\frac{7,994 \times 10^{-4}}{T + 273}$ (mol/cm³)
 C_b = ρ (mol b/cm³ padatan) $\times V$ (cm³ padatan) (10)

$$X_b = \frac{\text{massa awal} - \text{massa akhir}}{\text{massa awal}} = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (11)$$

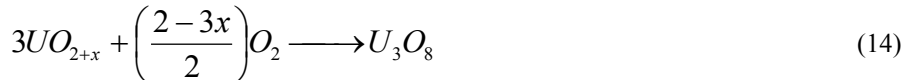
$$T = T (^{\circ}C) + 273 \text{ K} \quad (12)$$

$$R = \text{tetapan gas ideal sebesar } 1,985 \text{ kal/mol K}$$

$$k_s = \text{konstanta laju reaksi (det}^{-1}\text{)} \quad (13)$$

Dengan mengambarkan kurva fungsi $1/T$ sebagai sumbu-X versus fungsi $\ln [D_b R_o \{1 - (1 - X_b)^{1/3}\} / (b \cdot t \cdot C_g)]$ sebagai sumbu-Y, dihasilkan persamaan garis lurus $Y = \mu X + Q$ dengan koefisien regresi $0 < R < 1$. Jika dikonversi ke persamaan (9), diperoleh garis lurus $\ln [D_b R_o \{1 - (1 - X_b)^{1/3}\} / (b \cdot t \cdot C_g)] = \mu (1/T) + Q$. Dari persamaan garis lurus ini dapat ditentukan besarnya energi aktivasi minimum yang dibutuhkan pada reaksi antara kernel U_3O_8 sebagai fasa padat dengan gas H_2 melalui koefisien arah $\mu = -\Delta E/R$. Pada reaksi (4) di atas terjadi perubahan koefisien molaritas dari molekul yang bereaksi dengan hasil reaksi sebesar $\Delta n = (3+2) - (1+2) = 2$, sehingga besar energi aktivasi $\Delta E = (-\mu \times R \times \Delta n)$. Dari intersep $Q = \ln A$ dengan $A = e^{Q/\Delta n}$. Konstanta laju reaksi ditentukan menggunakan persamaan (6) dan (7)^[5-8].

Komposisi molekul uranium dioksida (UO_{2+x}) hasil reaksi dapat ditentukan dari perbandingan (rasio) O/U dengan metode gravimetri. Metode ini didasarkan pada proses oksidasi kernel UO_2 pada suhu $800 - 900 ^{\circ}C$ selama 3 jam menjadi kernel U_3O_8 ^[9].



Misalkan berat $UO_{2+x} = a$, dan berat U_3O_8 hasil oksidasi = w , maka:

$$\text{Berat uranium dalam } U_3O_8 = \frac{3 \times BA U \times w}{BM U_3O_8} = \frac{3 \times 238,07 \times w}{(3 \times 238,07 + 8 \times 16)} = 0,848 \times w$$

Berat uranium dalam UO_{2+x} sama dengan berat uranium dalam $U_3O_8 = 0,848 \times w$, sedangkan berat oksigen dalam $UO_{2+x} = (a - 0,848 \times w)$

$$\text{Rasio O/U} = \frac{[a - (0,848 \times w) / BA O]}{[(0,848 \times w) / BA U]} \quad (15)$$

(BA O = Berat atom oksigen = 16 g/mol; dan BA U = Berat atom uranium = 238,07 g/mol)

III. TATA KERJA

3.1. Bahan

Kernel U_3O_8 berfungsi sebagai umpan reduksi yang berasal dari hasil kalsinasi gel pada $800 ^{\circ}C$ dalam medium udara, sedangkan gel adalah hasil proses gelasi eksternal emulsifikasi Nukem. Kernel U_3O_8 mempunyai densitas sebesar $6,16 \text{ g/cm}^3$ dan diameter butir rata-rata sebesar $1,294 \text{ cm}$ serta diameter pori sebesar $0,46 \text{ }\mu\text{m}$. Gas H_2 berfungsi sebagai reduktor dan gas N_2 sebagai medium pada reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 .

3.2. Alat

Alat kalsinator berupa tungku pemanas berfungsi sebagai alat kalsinasi gel menjadi kernel U_3O_8 dalam medium udara. Seperangkat alat reduktor berupa tungku reduksi berfungsi untuk mereduksi kernel U_3O_8 dengan gas H_2 dalam media N_2 pada suhu tinggi menjadi kernel

UO₂. Seperangkat alat mikroskop optik tipe 150 *year* digunakan untuk mengamati dan mengambil gambar bentuk kernel oksida uranium. Seperangkat alat spektroskopis *Scanning Electron Microscopy* (SEM) digunakan untuk mengamati dan mengambil gambar bentuk struktur permukaan (topografi) dari kernel oksida uranium.

3.3. Cara Kerja

Kernel U₃O₈ yang telah diketahui berat (m_o), densitas (D_b) dan jari-jari butiran (R_o) dimasukkan ke dalam cawan platina dan diletakkan di atas pelat *inconel*, lalu dimasukkan ke dalam tungku reduksi. Tungku reduksi dinyalakan sampai suhu menunjukkan 650 °C sambil mengalirkan gas N₂ untuk menghilangkan udara di dalam reduktor. Setelah itu, gas H₂ dialirkan pada tekanan 50 mmHg selama 3 jam pada suhu yang sama sehingga bereaksi dengan kernel U₃O₈ menghasilkan kernel UO₂. Setelah selesai, percobaan diulang untuk suhu 700, 750, 800 dan 850 °C. Selain suhu reaksi, juga dipelajari pengaruh waktu reduksi yaitu 1, 2, 3 dan 4 jam pada suhu reaksi 750 °C dengan tekanan gas yang sama. Penimbangan berat kernel UO₂ hasil reaksi dilakukan sehingga dapat ditentukan harga X_b berdasarkan perbedaan berat kernel U₃O₈ dan berat kernel UO₂ terhadap berat kernel U₃O₈. Selanjutnya, harga D_b , R_o , b , t , X_b dan C_g yang telah diketahui dimasukkan ke dalam persamaan (9). Dari grafik perubahan suhu ($1/T$) sebagai sumbu-X versus $\ln [D_b R_o \{1 - (1 - X_b)^{1/3}\} / (b t C_g)]$ sebagai sumbu-Y, diperoleh persamaan garis lurus. Harga energi aktivasi minimum ditentukan dari koefisien arah garis lurus tersebut. Konstanta laju reaksi diperoleh menggunakan persamaan (6) dan (7). Rasio O/U dihitung menggunakan metode gravimetri berdasarkan persamaan (15). Bentuk morfologi mikroskopis diamati menggunakan mikroskop optik (MO) pada pembesaran 50×, sedangkan struktur permukaan menggunakan spektroskopis SEM pada pembesaran 1000×.

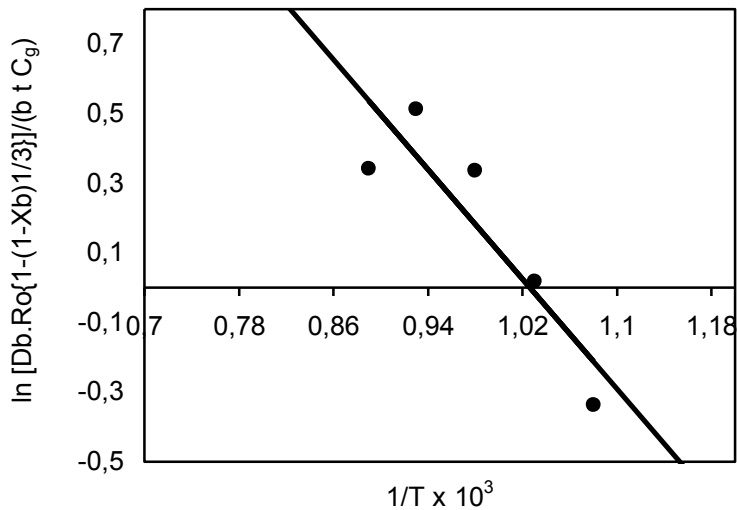
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada Tabel 1 ditunjukkan hasil percobaan dan hasil analisis reaksi antara kernel U₃O₈ sebagai fasa padat dengan gas H₂ pada suhu 650 – 850 °C atau 923 – 1123 K dan tekanan sebesar 50 mmHg selama 3 jam. Kernel U₃O₈ yang digunakan mempunyai densitas (D_o) sebesar 6,16 g/ml, jari-jari butiran (R_o) sebesar 1,294 cm dan diameter pori sebesar 0,46 μm. Pada diameter pori tersebut gas H₂ dapat berdifusi dan masuk ke dalam padatan sehingga reaksi antara gas H₂ dengan molekul U₃O₈ dapat berlangsung sempurna. Dari substitusi harga besaran-besaran yang telah diketahui ke dalam persamaan (6) – (12) diperoleh hasil yang ditampilkan pada Tabel 1. Hasil analisis tersebut digunakan sebagai data pendukung untuk menentukan besar energi aktivasi minimum dan konstanta laju reaksi.

Tabel 1. Hasil percobaan dan analisis reaksi kernel U₃O₈ dengan gas H₂ dalam media gas N₂ pada suhu 650 – 850 °C dan tekanan 50 mmHg selama 3 jam

Suhu (K)	1/T	m_o (g)	m_t (g)	C_g (mol/cm ³)	X_b	$\ln [D_b R_o \{1 - (1 - X_b)^{1/3}\} / (b t C_g)]$
923	1,080	6,275	6,118	$8,693 \times 10^{-7}$	0,0249	- 0,336
973	1,030	6,115	5,909	$8,214 \times 10^{-7}$	0,0336	0,018
1023	0,980	6,683	6,390	$7,813 \times 10^{-7}$	0,0438	0,337
1073	0,930	5,490	5,217	$7,449 \times 10^{-7}$	0,0497	0,513
1123	0,890	6,794	6,521	$7,117 \times 10^{-7}$	0,0402	0,343

Energi aktivasi minimum (ΔE) yang dibutuhkan pada reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 dalam media gas N_2 di dalam reduktor dapat ditentukan dengan menggambarkan fungsi $1/T$ pada sumbu-X versus fungsi $\ln [D_b R_o \{1 - (1 - X_b)^{1/3}\} / (b t C_g)]$ pada sumbu-Y. Kurva fungsi ini dapat dilihat pada Gambar 1. Dari kurva tersebut diperoleh persamaan garis lurus, $Y = -3,9406 X + 4,044$ dengan koefisien regresi = 0,882. Setelah dikonversi ke dalam persamaan (8), dihasilkan persamaan garis lurus $\ln [D_b R_o \{1 - (1 - X_b)^{1/3}\} / (b t C_g)] = -3,9406 \times 10^3 / T + 4,044$. Pada Gambar 1 tampak bahwa garis lurus tersebut mempunyai koefisien arah $\mu = -3,9406 \times 10^3$ dan intersep $Q = 4,044$. Sedangkan perubahan koefisien molaritas molekul yang bereaksi dan hasil reaksi sebesar 2. Dari sini dapat ditentukan harga energi aktivasi minimum, $\Delta E = -(-3,9406 \times 10^3) \times 1,985 \times 2 \text{ kal/mol} = +15,644 \text{ kkal/mol}$ dan harga $A = e^{4,044 \times 2} \text{ jam}^{-1} = 3,26 \times 10^3 \text{ jam}^{-1}$, dimana harga energi aktivasi minimum ini mirip dengan energi aktivasi minimum pada reaksi antara serbuk U_3O_8 dengan gas H_2 pada suhu $600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ dan tekanan 50 mmHg , yaitu sebesar $15,2 - 17,4 \text{ kkal/mol}^{[1]}$. Energi aktivasi minimum ini mempunyai harga positif, yang berarti reaksi antara U_3O_8 dengan gas H_2 dalam media gas N_2 di dalam reduktor bersifat endotermik. Oleh karena itu, dibutuhkan energi aktivasi minimum terkait untuk mengatasi hambatan eksternal sebesar $3,26 \times 10^3 \text{ jam}^{-1}$ agar reaksi dapat berlangsung.

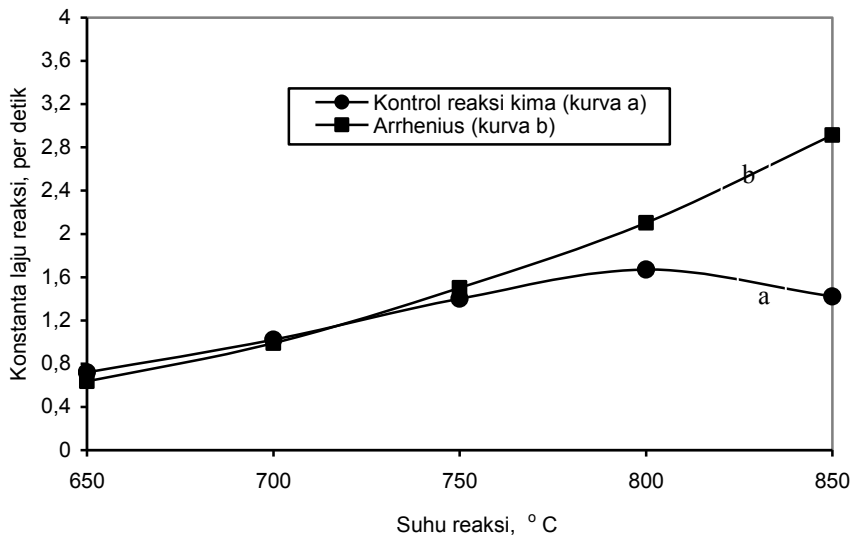


Gambar 1. Kurva hubungan antara perubahan $(1/T)$ dengan $\ln [D_b R_o \{1 - (1 - X_b)^{1/3}\} / (b t C_g)]$

Pada Gambar 2 ditunjukkan pengaruh perubahan suhu reaksi terhadap perubahan konstanta laju reaksi. Analisis konstanta laju reaksi pada reaksi kernel U_3O_8 dengan gas H_2 dalam media gas N_2 pada suhu $650 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$ dan tekanan 50 mmHg selama 3 jam pada Gambar 2 kurva a menggunakan persamaan (6), laju reaksinya naik dari $0,78$ sampai $1,67 \text{ det}^{-1}$, kemudian pada suhu $850 \text{ }^\circ\text{C}$ turun kembali menjadi $1,41 \text{ det}^{-1}$. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu lebih tinggi terjadi proses *sintering* dan dekrystalisasi dalam padatan. Pada proses

sintering ini terjadi dua kemungkinan. Pertama, terjadi peleburan padatan sehingga oksigen yang terdapat di dalam padatan bereaksi dengan gas H_2 membentuk molekul H_2O . Akibatnya kemampuan gas H_2 untuk mereduksi molekul oksida uranium berkurang sehingga konstanta laju reaksi menjadi kecil. Kedua, terjadi penyusutan pori-pori padatan sehingga absorpsi gas H_2 ke dalam padatan berkurang, proses reduksi tidak sempurna sehingga konstanta laju reaksi menjadi kecil^[11]. Analisis konstanta laju reaksi dengan menggunakan persamaan (7) pada Gambar 2 kurva b, secara teoritis menunjukkan bahwa suhu reaksi sangat berpengaruh pada konstanta laju reaksi. Semakin besar suhu reaksi semakin besar konstanta laju reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 pada kondisi yang sama.

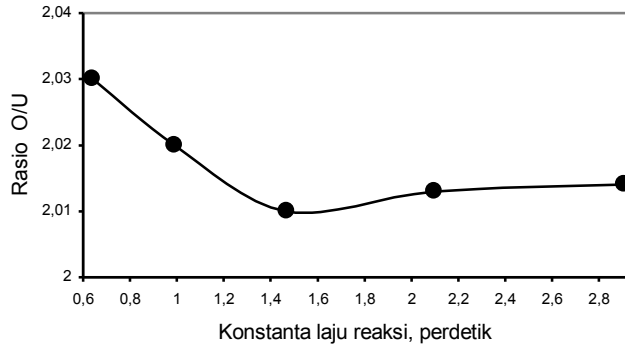
Konstanta laju reaksi pada suhu 650 – 850 °C sebesar 0,610 – 2,812 det^{-1} , tetapi perubahan konstanta laju reaksi ini membentuk garis lengkung dengan titik belok pada suhu 750 °C sebagai titik ekuivalen kedua konstanta laju reaksi tersebut. Besarnya perbedaan harga kedua konstanta laju reaksi pada suhu 650 – 750 °C sebesar 2,95 – 17,81% dan pada suhu 750 – 850 °C sebesar 20,17 – 53,57%, sedangkan konstanta laju reaksi pada suhu 750 °C (titik ekuivalen) sebesar 1,43 det^{-1} dengan perbedaan sebesar 4,57%. Perubahan konstanta laju reaksi ini dapat mempengaruhi besar rasio O/U kernel UO_2 hasil reaksi.



Gambar 2. Pengaruh perubahan suhu reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 pada tekanan 50 mmHg selama 3 jam terhadap perubahan konstanta laju reaksi

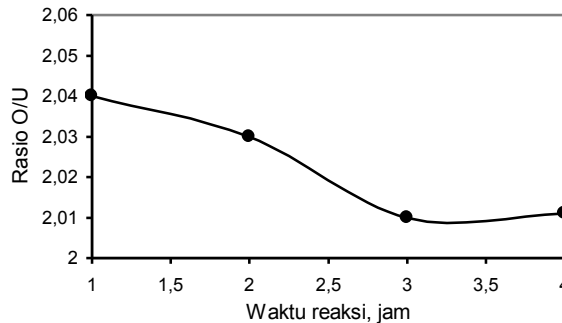
Pada Gambar 3 ditunjukkan pengaruh konstanta laju reaksi terhadap perubahan rasio O/U kernel UO_2 hasil reaksi. Pada Gambar 3 dapat dilihat perubahan konstanta laju reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 pada suhu 650 – 850 °C dan tekanan 50 mmHg selama 3 jam dengan energi aktivasi sebesar +15,644 kkal/mol berpengaruh pada rasio O/U kernel UO_2 . Semakin besar suhu reaksi, semakin besar konstanta laju reaksi dan semakin kecil rasio O/U kernel UO_2 hasil reaksi. Dari hasil analisis perubahan konstanta laju reaksi menggunakan persamaan Arrhenius di atas (Gambar 2 kurva b), pada suhu antara 650 – 750 °C terjadi penurunan rasio O/U kernel UO_2 dari 2,03 menjadi 2,01. Pada konstanta laju reaksi sebesar

$1,43 \text{ det}^{-1}$ pada suhu $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (titik ekuivalen), rasio O/U kernel UO_2 sebesar 2,01 mendekati rasio O/U stokiometri 2. Maka kondisi ini dianggap sebagai kondisi optimum untuk reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 . Sedangkan pada suhu $750 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$ terjadi sedikit kenaikan rasio O/U dari 2,01 menjadi 2,014 dengan perubahan sebesar 0,15 – 0,20%. Hal ini menunjukkan pada kondisi ini terjadi proses *sintering* yang diikuti perubahan struktur molekul pada oksida uranium.



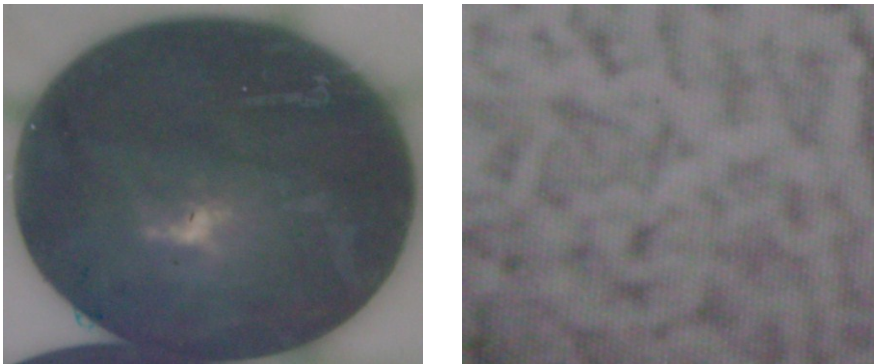
Gambar 3. Pengaruh konstanta laju reaksi terhadap perubahan rasio O/U kernel UO_2

Pada Gambar 4 ditunjukkan pengaruh perubahan waktu reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 pada suhu $750 \text{ }^\circ\text{C}$ dan tekanan 50 mmHg terhadap perubahan rasio O/U kernel UO_2 hasil reaksi. Pada kondisi ini, energi aktivasi minimum sebesar $+15,746 \text{ kkal/mol}$ dan konstanta laju reaksi $1,43 \text{ det}^{-1}$ untuk mengatasi rintangan eksternal dan menghasilkan kernel UO_2 . Untuk waktu reaksi 1 – 2 jam, waktu kontak antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 belum sempurna sehingga kernel UO_2 yang dihasilkan mempunyai rasio O/U lebih besar dari 2. Untuk waktu reaksi 3 jam, waktu kontak antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 relatif sempurna menghasilkan kernel UO_2 yang mempunyai rasio O/U sebesar 2,01 mendekati rasio O/U stokiometri 2 seperti di atas. Sedangkan untuk waktu reaksi 3 – 4 jam, waktu kontak antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 relatif lama dan terjadi kenaikan nisbah O/U dari 2,01 menjadi 2,014. Hal ini menunjukkan bahwa pada reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 juga terjadi proses *sintering* yang diikuti perubahan struktur molekul uranium oksida.

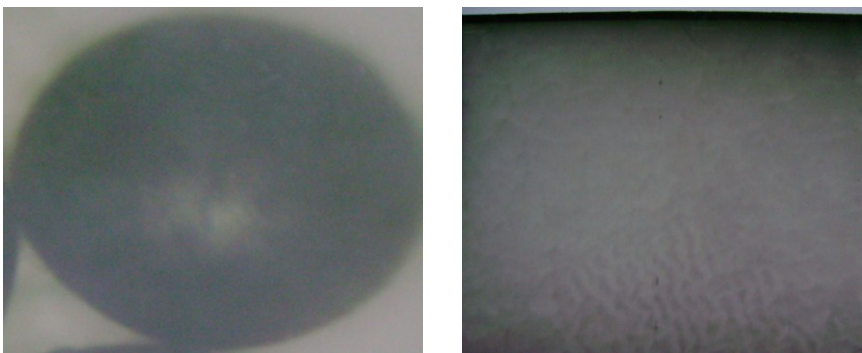


Gambar 4. Pengaruh waktu reaksi kernel U_3O_8 dengan gas H_2 pada suhu $750 \text{ }^\circ\text{C}$ dan tekanan 50 mmHg terhadap perubahan rasio O/U kernel UO_2

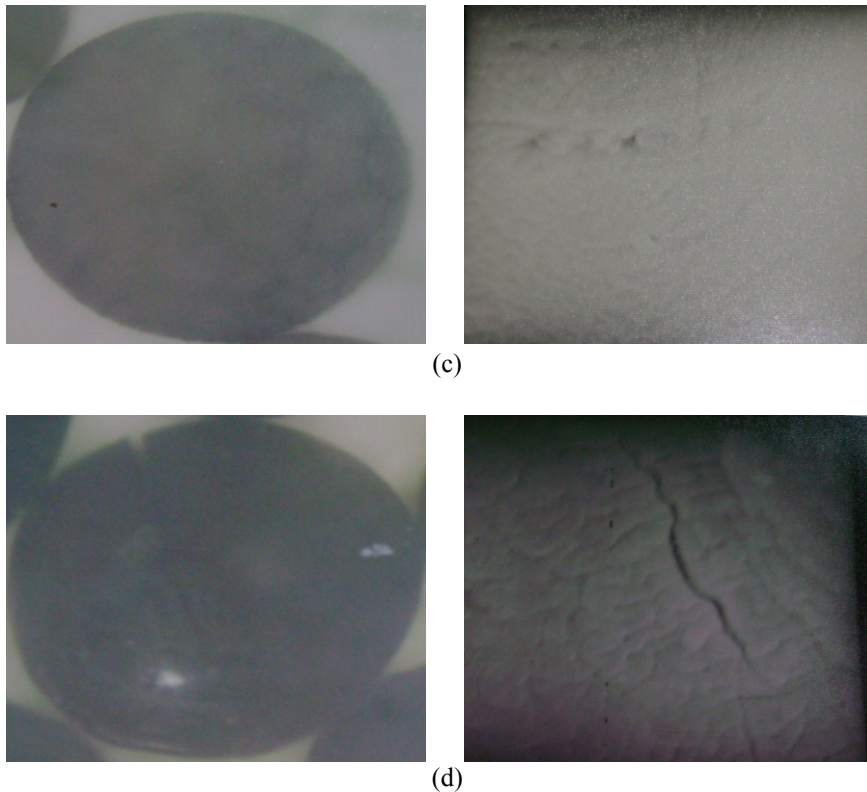
Pada Gambar 5 ditunjukkan bentuk morfologi dan struktur permukaan mikroskopis kernel UO_2 hasil reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 pada suhu 700, 750, 800 dan 850 °C, dan tekanan 50 mmHg selama 3 jam dengan energi aktivasi minimum sebesar 15,644 kkal/mol. Bentuk morfologi mikroskopis butiran tersebut diamati menggunakan mikroskop optik pada pembesaran 50× dan struktur permukaan diamati menggunakan spektroskopis SEM dengan pembesaran 1000×^[12]. Bentuk morfologi mikroskopis dan struktur permukaan kernel UO_2 sangat bervariasi. Bentuk morfologi kernel UO_2 hasil reaksi pada suhu 700 dan 750 °C adalah bulat dengan struktur permukaan yang halus. Hal ini menunjukkan bahwa pada reaksi tersebut gas H_2 dapat berdifusi dengan mudah ke dalam kernel U_3O_8 melalui pori-pori dengan diameter sebesar 0,46 μm , kemudian bereaksi dengan atom oksigen menghasilkan kernel $\text{UO}_{2,01}$ dengan konstanta laju reaksi rata-rata sebesar 1,43 det^{-1} . Pada suhu 800 dan 850 °C terjadi perubahan struktur kristal butiran yang diikuti perubahan struktur molekul uranium oksida dengan menghasilkan kernel UO_{2+x} dimana harga $x = 0,013 - 0,014$. Bentuk butiran bulat tetapi terdapat sedikit retakan. Retakan struktur permukaan pada suhu 850 °C lebih besar dari retakan pada suhu 800 °C.



(a)



(b)



Gambar 5. Bentuk morfologi dan struktur permukaan mikroskopis butiran kernel UO_2 hasil reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 dalam media N_2 pada suhu (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C dan (d) 850 °C pada tekanan 50 mmHg selama 3 jam. Pembesaran 1000 \times .

V. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan:

1. Reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 dalam media gas N_2 di dalam reduktor pada suhu 650 – 850 °C dan tekanan 50 mmHg selama 3 jam mempunyai energi aktivasi minimum (ΔE) sebesar 15,746 kkal/mol.
2. Energi aktivasi minimum ini berpengaruh pada perubahan konstanta laju reaksi dan rasio O/U. Kondisi suhu reaksi relatif baik pada suhu 750 °C dengan konstanta laju reaksi sebesar 1,43 det^{-1} dan rasio O/U kernel UO_2 sebesar 2,01.
3. Waktu reaksi antara kernel U_3O_8 dengan gas H_2 dalam media gas N_2 pada suhu 750 °C dan tekanan 50 mmHg relatif baik yakni 3 jam, dan menghasilkan kernel UO_2 yang mempunyai rasio O/U sebesar 2,01.
4. Bentuk morfologi mikroskopis kernel UO_2 hasil reaksi adalah bulat dengan permukaan halus merata dan tidak retak dengan pemanasan sampai suhu 750 °C.

VI. UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada saudara Yusup Fahrudi, mahasiswa Teknik Fisika UGM dan para staf TPBB PTAPB-BATAN yang telah banyak membantu sampai penelitian ini dapat diselesaikan.

VII. DAFTAR PUSTAKA

1. TANG, C., TANG, Y., ZHU, J., QI, X., LI, J., and XU, S., "Research and Development of Fuel Element for Chinese 10 MW High Temperature Gas-cooled Reactor", *J. of Nuclear Science and Technology*, Vol.37, No.9, 2000, pp.802-806.
2. BREY, I., FAKUDA, K., HARSON, D.L., MOMAN, R., and KHOULRV, A., "Fuel Performance and Fission Product Behavior in Gas-cooled Reactor", IAEA-TECDOC-987, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1997, pp.1-10.
3. NAKA, M.A., and TAKEO, F., "Thermodynamics of UO_{2+x} ", *J. of Nuclear Materials*, Vol.167, 1987, pp.36-46.
4. HARDING, J.H., MASRI, P., and STONEHAM, A.M., "Thermodynamic Properties of Uranium Dioxide: Electronic Contributions to the Specific Heat", *J. of Nuclear Materials*, Vol.92, 1980, pp.73-78.
5. HYLAND, G.J., and JEFFREY, R., "Estimate of Enthalpy Contributions from Frakel, High Temperature - High Pressure", Vol.17, 1985, pp.653-664.
6. YUSUP FAHRUDI., "Pengaruh Suhu dan Waktu Reduksi Kernel U_3O_8 terhadap Kualitas Kernel UO_2 ", Skripsi Program S-1 Teknik Nuklir, Jurusan Teknik Fisika, Fakultas Teknik UGM, Yogyakarta, 2006.
7. TJIPTO UTOMO, "Teori Dasar Fenomena Transfer (Perpindahan Panas/Energi)", Bina Cipta, ITB, 1983, pp.84-153.
8. TANFORD, C.H., "Physical Chemistry of Macromolecules", 3rd ed., John Wesley & Sons, New York, 1961, pp.180-210.
9. SHARKEY, R.W., "Analytical Procedure, Methods and Seals used at Model Facility", Basic Analytical Steps similar to ASTM C 696 par.16-22, 1997, pp.1-2.
10. GALKIN, N.P., and SUDARIKOV, B.N., "Technology of Uranium", Israel Program from Scientific Translation, Jerusalem, 1966, pp.238-267.
11. ALAKRISHNA, P., VARMA, B.P., KRISNAN, T.S., MOHAN, T.R.R., and RAMAKRISHNAN, P., "The Role of Point Defects in Sintering UO_2 and ThO_2 ", *Transactions of the PMI*, Vol.13, 1986, pp.117-125.
12. GABREL, B., "SEM: A User's Manual for Materials Science", American Society for Metals, 3rd ed., USA, 1992, pp.81-131.