

PROSES OKSIDASI PELET (UO_2+ZrO_2) SINTER

Ghaib Widodo, Haryono S.W., Hendro Wahyono, Sigit
Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir – BATAN, Serpong

ABSTRAK

PROSES OKSIDASI PELET (UO_2+ZrO_2) SINTER. Proses oksidasi pelet (UO_2+ZrO_2) sinter telah dilakukan dengan tujuan untuk memperoleh data proses oksidasi pelet sinter menjadi serbuk U_3O_8 sebagai langkah awal mempelajari daur ulang bahan bakar dengan proses AIROX secara simulasi. Pelet (UO_2+ZrO_2) sinter dengan konsentrasi ZrO_2 yang divariasikan dari 0 – 1 % dioksidasi pada suhu 300 – 500 °C dengan waktu 0,5 – 2 jam hingga berubah menjadi serbuk U_3O_8 . Dari proses tersebut diperoleh data efisiensi oksidasi dan karakterisasi serbuknya yaitu densitas. Hasil percobaan menunjukkan bahwa proses oksidasi mulai terjadi pada suhu 400 °C dengan waktu 0,5 jam yang ditandai dengan perubahan pelet UO_2 berwarna hitam keabu-abuan menjadi serbuk U_3O_8 berwarna hitam kecoklatan. Efisiensi oksidasi 100% diperoleh untuk waktu 2 jam pada konsentrasi ZrO_2 sebesar 0,4%, sedangkan densitas tertinggi diperoleh pada konsentrasi ZrO_2 sebesar 0,2 %.

KATA KUNCI: Proses oksidasi, Pelet (UO_2+ZrO_2) sinter, Serbuk U_3O_8 , Densitas

ABSTRACT

OXIDATION PROCESS OF SINTERED (UO_2+ZrO_2) PELLETS. Oxidation process of sintered (UO_2+ZrO_2) pellets in order to obtain sintered pellet oxidation data to produce U_3O_8 powder has been carried out as a preliminary study of fuel recycle simulation with AIROX process. The sintered (UO_2+ZrO_2) pellets with variation of ZrO_2 concentration from 0 – 1% were heated at temperature 300 – 500 °C for 0.5 – 2 hours to produce U_3O_8 powder. From the process above, the oxidation efficiency and the powder characterization, i.e. the density, were determined. The results showed that the oxidation process occurred at temperature above 400 °C after 0.5 hour in which grayish black U_3O_8 pellets had changed into brownish black U_3O_8 powder. Oxidation efficiency of 100% was achieved after 2 hours at ZrO_2 concentration of 0.4%, while the highest density was obtained at ZrO_2 concentration of 0.2%.

FREE TERMS: Oxidation process, (UO_2+ZrO_2) sintered pellet, U_3O_8 powder, Density

I. PENDAHULUAN

Proses AIROX (*Atomic International Reduction Oxidation*) adalah suatu teknik daur ulang cara kering untuk bahan bakar bekas reaktor air ringan (*Light Water Reactor, LWR*) yang hanya menggunakan bahan padat dan gas. Dalam proses tersebut, hasil belah volatil dipisahkan dari kelongsong dengan reaksi pirokimia atau oksidasi yang dilakukan pada suhu 400 – 600 °C. Batang elemen bakar dipotong-potong kemudian dilakukan proses oksidasi. Oksidasi mengubah pelet UO_2 sinter yang merupakan bahan keramik menjadi serbuk U_3O_8 yang menyebabkan ekspansi volume bahan bakar sehingga dapat memecah kelongsong. Serbuk uranium oksida lalu dipisahkan dari kelongsong^[1]. Hasil belah volatil yaitu Kr, Xe, I dan ^3H dilepaskan selama proses pemanasan, sedangkan hasil belah dengan volatilitas rendah

dan sedang yaitu Ba, Sr, Ce, La, Pd dan Zr tetap tinggal dalam bahan bakar sebagaimana bahan bakar uranium, plutonium dan aktinida yang lain^[1].

Bahan bakar bekas reaktor jenis LWR terdiri dari UO_2 dengan kadar ~95%, trans-uranium (Pu, Am, Np dan Cm) oksida sebanyak 1% dan sisanya merupakan hasil belah. Menurut sifat fisika dan kimianya, hasil belah dapat dikelompokkan menjadi 4 yaitu: (1) logam mulia (Mo, Tc, Rh, Ru dan Pd); (2) hasil belah yang segera teroksidasi tetapi tidak larut dalam UO_2 yaitu BaO dan SrO; (3) hasil belah yang segera teroksidasi dan larut dalam UO_2 yakni Zr, Ce, Nd, Cs, I, Br dan Te; dan (4) hasil belah berupa gas stabil. Konsentrasi individu hasil belah tersebut tergantung pada besarnya *burn-up* bahan bakar dan lamanya waktu pendinginan setelah mengalami proses iradiasi dalam reaktor^[2,3].

Oksidasi pelet bahan bakar UO_2 merupakan bagian dari proses AIROX. Adanya hasil belah dalam uranium oksida tersebut perlu dipelajari pengaruhnya terhadap proses oksidasi menjadi U_3O_8 seperti suhu oksidasi, waktu oksidasi dan banyaknya hasil belah dalam bahan bakar. Hasil belah salah satunya Zr yang teroksidasi diduga akan mempengaruhi proses oksidasi pelet UO_2 menjadi serbuk U_3O_8 karena proses oksidasi merupakan reaksi permukaan (*surface reaction controlled*)^[4]. Reaksi oksidasi pelet UO_2 menjadi serbuk U_3O_8 beserta salah satu hasil belah Zr dapat ditunjukkan pada reaksi (1) dan (2):



Mengingat ZrO_2 merupakan kelompok hasil belah yang segera teroksidasi dalam bahan bakar, maka pada penelitian ini ZrO_2 dipilih sebagai simulasi salah satu hasil belah dalam bahan bakar UO_2 dengan hipotesis bahwa konsentrasi ZrO_2 dalam pelet (UO_2+ZrO_2), waktu dan suhu proses oksidasi mempengaruhi efisiensi proses dan densitas serbuk U_3O_8 yang diperoleh. Data efisiensi proses dan densitas serbuk perlu diketahui untuk informasi dan penelitian lebih lanjut yaitu proses oksidasi-reduksi. Pelet (UO_2+ZrO_2) sinter diperoleh dengan menyinter pelet mentah pada suhu 1700 °C dan waktu 2 jam dalam atmosfer gas hidrogen. Perlakuan yang diberikan meliputi suhu proses oksidasi, waktu oksidasi dan konsentrasi ZrO_2 dalam campuran dengan bahan bakar. Sedangkan pengukuran dan analisis yang diamati adalah efisiensi proses oksidasi dan densitas ketuk serbuk U_3O_8 hasil oksidasi. Diharapkan dari hasil penelitian ini diperoleh suatu pemahaman mengenai proses oksidasi pelet sinter UO_2 yang mengandung hasil fisi ZrO_2 secara simulasi.

II. TATA KERJA

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah pelet (UO_2+ZrO_2) hasil proses sinter pelet mentah (suhu 1700 °C, waktu 2 jam) dengan konsentrasi ZrO_2 bervariasi mulai dari 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 hingga 1%. Peralatan yang digunakan adalah tungku pemanas Heraeus berkapasitas sampai suhu 1200 °C, timbangan analitik, krus porselin keramik, gelas ukur, baki baja tahan karat, oven dan tungku pemanas (tungku oksidasi).

Pelet (UO_2+ZrO_2) sinter ditimbang kemudian dimasukkan dalam krus porselin keramik dan dipanaskan di dalam tungku pemanas pada suhu 300, 350, 400 dan 500 °C. Waktu operasi pemanasan adalah 0,5; 1 dan 2 jam. Setelah waktu oksidasi usai, tungku dimatikan. Hasil oksidasi baik yang masih berupa pelet maupun yang sudah menjadi serbuk ditimbang dan berat serbuk U_3O_8 yang terbentuk ditimbang. Kemudian efisiensi oksidasi ditentukan dengan membandingkan perhitungan secara teoritis, yaitu banyaknya U_3O_8 yang diperoleh dari hasil percobaan dibagi dengan hasil perhitungan yang diperoleh dari reaksi oksidasi $UO_2 + O_2$ secara

stoikiometri^[5] dengan memperhitungkan konsentrasi ZrO_2 yang ada. Densitas serbuk U_3O_8 yang diperoleh juga ditentukan menggunakan gelas ukur. Densitas yang diukur adalah densitas nyata (*apparent density*) dan densitas ketuk (*tap density*). Penentuan densitas nyata dilakukan dengan memasukkan serbuk ke dalam gelas ukur lalu volume dan beratnya ditentukan. Setelah itu gelas ukur dijatuhkan dari ketinggian sekitar 10 cm sebanyak 7 kali untuk menentukan volume dan beratnya guna memperoleh nilai densitas ketuk. Metode ini mengacu seperti yang dilakukan di KAERI^[6].

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Data hasil percobaan proses oksidasi pelet (UO_2+ZrO_2) sinter diperlihatkan pada Tabel 1 dan 2, serta Gambar 1 dan 2. Penentuan efisiensi oksidasi dilakukan berdasarkan UO_2 dalam pelet tanpa simulasi salah satunya hasil fisi ZrO_2 , yaitu dengan membandingkan serbuk akhir dengan perhitungan teoritis.

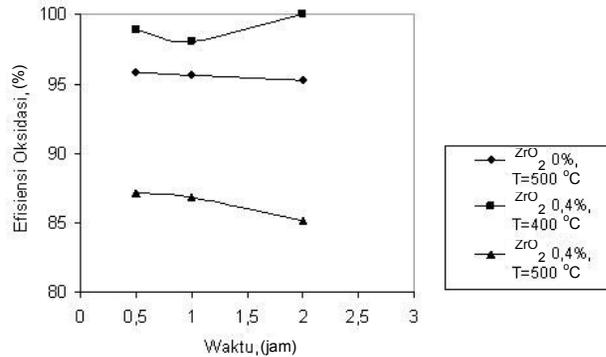
Pada pembuatan pelet dari serbuk UO_2 yang ditambah dengan serbuk ZrO_2 , hasilnya menunjukkan beberapa pelet mengalami keretakan setelah proses sinter. Semakin besar konsentrasi ZrO_2 dalam pelet (UO_2+ZrO_2), maka kemungkinan retak semakin besar. Bahkan untuk konsentrasi ZrO_2 di atas 0,8%, pelet sudah pecah-pecah sewaktu dilakukan proses sinter, sedangkan untuk konsentrasi 0,6% hanya sedikit pelet yang utuh (Tabel 1). Fakta percobaan membuktikan bahwa pelet sinter utuh diperoleh jika konsentrasi ZrO_2 relatif kecil yakni 0,4% ke bawah. Terjadinya retak sampai pecah tersebut kemungkinan disebabkan oleh adanya distribusi logam zirkonium yang tidak merata, dimana sewaktu proses sinter belum terjadi perpaduan yang homogen antara zirkonium dengan uranium, atau terdapat uap air yang terjebak dalam bahan UO_2 .

Proses oksidasi pelet (UO_2+ZrO_2) yang semula berwarna hitam keabu-abuan memberikan hasil berupa serbuk U_3O_8 dan ZrO_2 yang tercampur dengan warna berubah menjadi hitam kecoklat-coklatan. Pengaruh simulasi ZrO_2 dianggap sebagai salah satu hasil fisi secara visual tidak kelihatan karena konsentrasinya relatif rendah sehingga serbuk didominasi oleh U_3O_8 yang secara visual terlihat dari warna serbuk hitam kecoklatan. Namun adanya ZrO_2 ternyata berpengaruh terhadap proses oksidasi yaitu suhu dan waktu terhadap efisiensi oksidasi dan karakteristik serbuk yakni densitas.

Pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa suhu sangat mempengaruhi proses oksidasi. Baik untuk ZrO_2 dengan konsentrasi 0% (pelet terdiri dari UO_2 saja) maupun konsentrasi 0,4%, pemanasan pada suhu 300 dan 350 °C dengan waktu 1 – 2 jam belum menghasilkan reaksi oksidasi. Artinya UO_2 belum mengalami perubahan menjadi U_3O_8 . Namun jika suhu dinaikkan hingga 400 °C dalam waktu relatif singkat yaitu 0,5 jam, maka terjadi proses oksidasi dimana yang semula berbentuk pelet telah berubah menjadi serbuk.

Untuk konsentrasi ZrO_2 sebesar 0%, pemanasan pada suhu 400 °C dengan waktu 0,5 jam telah menghasilkan efisiensi proses oksidasi sebesar 97,99%, namun jika suhu dinaikkan lagi hingga 500 °C terjadi penurunan efisiensi. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh pengaruh adanya hasil fisi zirkonium yang menyebabkan reaksi berlangsung kurang sempurna (Tabel 1, Gambar 1). Hal serupa juga terjadi pada konsentrasi ZrO_2 sebesar 0,2% dimana efisiensi oksidasi pada suhu 400 °C lebih tinggi dibandingkan pada suhu 500 °C yaitu 99,70%. Untuk konsentrasi ZrO_2 sebesar 0,4%, efisiensi oksidasi pada pemanasan pada suhu 400 °C dengan waktu 0,5 jam mencapai 98,90% tetapi kemudian sedikit menurun ketika waktu diperpanjang menjadi 1 jam ; namun pada waktu 2 jam, efisiensi oksidasinya 100%. Jika suhu dinaikkan menjadi 500 °C, maka semakin lama waktu pemanasan efisiensinya menurun (Tabel 1,

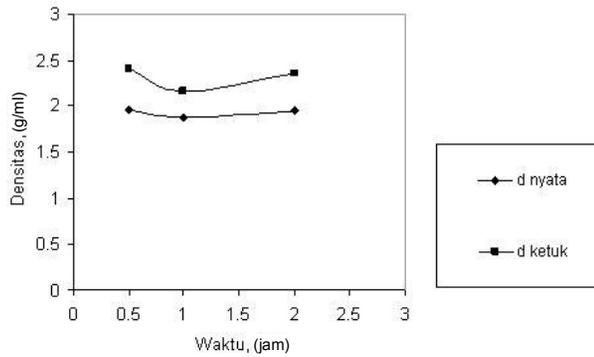
Gambar 1). Efisiensi oksidasi 100% juga diperoleh pada konsentrasi ZrO_2 0,6% dengan suhu pemanasan 400 °C dan waktu 2 jam. Jika konsentrasi ZrO_2 dinaikkan menjadi 0,8 dan 1%, maka pelet sinter yang diperoleh pecah sehingga efisiensi proses oksidasinya tidak dapat ditentukan. Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi ZrO_2 sebagai hasil fisi simulasi sangat berpengaruh terhadap pembuatan pelet sinter. Efisiensi oksidasi 100% diperoleh pada pemanasan 400 °C selama 2 jam dengan konsentrasi ZrO_2 sebesar 0,4%.



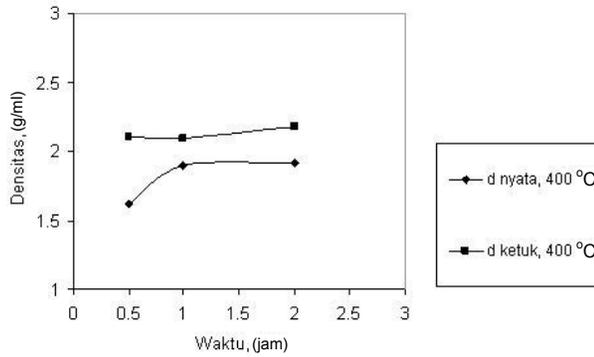
Gambar 1. Pengaruh waktu terhadap efisiensi oksidasi pada berbagai konsentrasi ZrO_2 dalam pelet (UO_2+ZrO_2) sinter dan suhu

Pada Tabel 2 dan Gambar 2 – 4 dapat dilihat pengaruh konsentrasi ZrO_2 dalam pelet, suhu dan waktu pemanasan terhadap densitas serbuk U_3O_8 hasil oksidasi pelet (UO_2+ZrO_2) sinter. Untuk pemanasan pada suhu 500 °C dengan konsentrasi ZrO_2 sebesar 0 dan 0,4% (Tabel 1, Gambar 2 dan 4), terjadi penurunan densitas baik densitas nyata maupun densitas ketuk apabila waktu pemanasan bertambah dari 0,5 jam menjadi 2 jam. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh adanya hasil fisi simulasi yaitu ZrO_2 yang pada pemanasan tinggi dan waktu yang lebih lama akan membentuk rongga atau pori-pori lebih besar yang menyebabkan penurunan densitas. Kondisi tersebut diperjelas apabila pemanasan dilakukan pada suhu yang relatif lebih rendah yaitu 400 °C, dimana densitas yang diperoleh akan lebih besar khususnya pada pemanasan dengan waktu 2 jam (Tabel 1 Gambar 3).

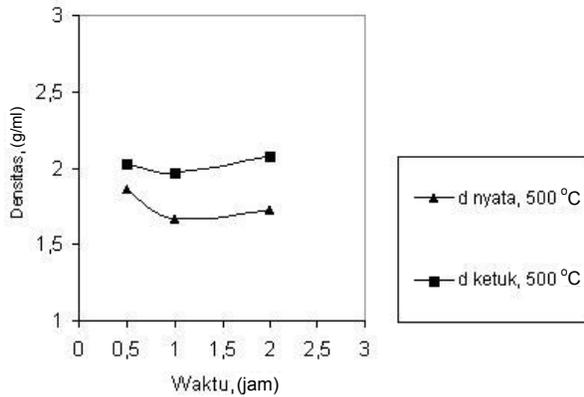
Densitas U_3O_8 bercampur uranium bentuk oksida lain yang relatif tinggi diperoleh pada kondisi operasi yakni suhu pemanasan 400 °C, waktu 2 jam dan konsentrasi ZrO_2 sebesar 0,2%. Pada kondisi tersebut densitas nyata yang diperoleh sebesar 2,1648 g/ml dan densitas ketuk 2,4826 g/ml. Dari hipotesis yang diajukan dapat dilihat bahwa variasi konsentrasi ZrO_2 dalam pelet (UO_2+ZrO_2) sinter, waktu dan suhu proses oksidasi telah memberikan pengaruh pada efisiensi proses dan densitas serbuk U_3O_8 yang diperoleh dari oksidasi pelet (UO_2+ZrO_2) sinter.



Gambar 2. Pengaruh waktu terhadap densitas serbuk U_3O_8 pada suhu pemanasan $500\text{ }^\circ\text{C}$ dan konsentrasi ZrO_2 0%



Gambar 3. Pengaruh waktu terhadap densitas serbuk U_3O_8 pada suhu pemanasan $400\text{ }^\circ\text{C}$ dan konsentrasi ZrO_2 0,4%



Gambar 4. Pengaruh waktu terhadap densitas serbuk U_3O_8 pada suhu pemanasan $500\text{ }^\circ\text{C}$ dan konsentrasi ZrO_2 0,4%

IV. KESIMPULAN

Dari penelitian proses oksidasi pelet (UO_2+ZrO_2) sinter dapat disimpulkan:

1. Pada suhu proses oksidasi 300 °C (2 jam) dan 350 °C (1 jam) pelet (UO_2+ZrO_2) sinter belum terjadi reaksi oksidasi. Setelah suhu dinaikkan hingga 400 °C dengan waktu relatif singkat yaitu 0,5 jam, maka terjadi oksidasi membentuk U_3O_8 yang bercampur dengan uranium oksida bentuk lain yang berwarna hitam kecoklatan yang ditandai hancurnya pelet menjadi serbuk.
2. Efisiensi oksidasi 100% diperoleh pada pemanasan 400 °C dengan waktu 2 jam dan konsentrasi ZrO_2 sebesar 0,4%.
3. Densitas U_3O_8 yang relatif tinggi diperoleh pada kondisi operasi: suhu pemanasan 400 °C, waktu 2 jam dan konsentrasi ZrO_2 0,2%. Pada kondisi tersebut densitas nyata yang diperoleh sebesar 2,1648 g/ml dan densitas ketuk sebesar 2,4826 g/ml.

V. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Saudara Tata Terbit Saputra, Ir. Prayitno, Zahedi, Arief Sasongko Adhi S.Si, Martoyo A.Md, Heri Adi Kiswanto, Ir. Supardjono Mudjiman MT dan staf serta semua pihak yang telah membantu hingga selesainya penelitian ini.

VI. DAFTAR PUSTAKA

1. MAJUMDAR, D., JAHSHAN, S.N., ALLISON, C.M., KUAN, P., and THOMAS, T.R., "Recycling of Nuclear Spent Fuel with AIROX Processing", DOE/ID-10423, 1992.
2. JOHNSON, Y.R., PIERCE, R.D., POA, D.S., and McPHEETERS, C.C., "Pyrochemical Recovery of Actinide Elements from Spent Light Water Reactor Fuel", Argonne National Laboratory, Chemical Technology Division, 1996.
3. FROST, B.R.T., "Nuclear Fuel Element: Design, Fabrication and Performance", Pergamon Press, 2nd ed., Oxford, 1982.
4. BRADFORD, M.R., "Chemical Processes in the Oxidation and Degradation of AGR Oxide Fuel", Nuclear Energy, No.5, 1996.
5. P. RAHMAT, H. DIDIEK., H.B. SUWONDO, dan SIGIT, "Penyiapan Umpan Fluidisasi Pelet UO_2 dengan Cara Oksidasi", Prosiding PPI Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, P3TM-BATAN, Yogyakarta, 25-26 Juli, 2000, hal.205-208.
6. LEE, J.W., "Introduction of DUPIC Fuel Fabrication", KAERI, Taejon, 2004.

LAMPIRAN

Tabel 1. Efisiensi oksidasi pada berbagai konsentrasi ZrO_2 , suhu dan waktu

Konsentrasi ZrO_2 (%)	Suhu (°C)	Waktu, (jam)	Berat UO_2 (g)			Efisiensi oksidasi (%)	Keterangan
			Awal (pelet)	Akhir (serbuk)	Teoritis		
0	300	2	5,110 38	-	5,3046	-	Belum terjadi reaksi
	350	1	5,110 38	-	5,3046	-	Belum terjadi reaksi
	400	0,5	5,110 38	5,206 04	5,313 02	97,99	
	500	0,5	8,046 45	8,010 67	8,3639	95,78	
		1	8,335 99	8,288 19	8,6726	95,57	
		2	7,819 39	7,741 55	8,1281	95,24	
0,2	400	2	4,2374	4,3933	4,4065	99,70	
	500	1	4,8753	4,163 78	5,068 84	82,14	
		2	4,9460	4,0349	5,1643	82,00	
0,4	300	1	4,857 33	-	5,0492	-	
	350	1	4,857 33	-	5,0492	-	
	400	0,5	4,817 33	4,9937	5,0496	98,90	
		1	4,510 99	4,8824	4,8976	98,06	
		2	4,1525	4,3242	4,3165	100	
	500	0,5	14,0644	12,7377	14,6887	87,11	
		1	14,0914	12,7184	14,6508	86,81	
		2	12,0171	10,6376	12,4897	85,17	
0,6	400	2	3,457 57	3,457 57	3,443 78	100	
0,8							Pelet pecah
1.0							Pelet pecah

Tabel 2. Densitas serbuk U_3O_8 hasil oksidasi pelet (UO_2+ZrO_2) sinter

Konsentrasi ZrO_2 (%)	Suhu, ($^{\circ}\text{C}$)	Waktu (jam)	Densitas (g/ml)	
			Nyata	Ketuk
0	400	0,5	1,9027	2,3937
		0,5	1,9593	2,4114
	500	1	1,8809	2,1568
		2	1,9416	2,3534
0,2	400	2	2,1648	2,4826
		1	1,7039	2,0626
	500	2	1,7995	2,1945
		0,5	1,6211	2,1065
0,4	400	1	1,8931	2,0914
		2	1,9181	2,1796
		0,5	1,8674	2,0305
	500	1	1,6688	1,9722
		2	1,7281	2,0782
		0,5	1,9314	2,4679
0,6	400	2	1,9314	2,4679