

KARAKTERISASI MORFOLOGI DAN STRUKTUR KRISTAL SERBUK UO_2 DARI *YELLOW CAKE* DENGAN VARIASI TEMPERATUR PENGENDAPAN ADU

Jan Setiawan, Masripah, Ratih Langenati

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir (PTBN),BATAN
Kawasan Puspipstek Serpong, Tangerang Selatan, 15314
E-mail : djan@batan.go.id

(Naskah diterima : 17-12-2010, diproses : 03-01-2011)

ABSTRAK

KARAKTERISASI MORFOLOGI DAN STRUKTUR KRISTAL SERBUK UO_2 DARI *YELLOW CAKE* DENGAN VARIASI TEMPERATUR PENGENDAPAN ADU. Telah dilakukan proses konversi uranium dari *yellow cake* yang berasal dari limbah pupuk fosfat, dengan melarutkan *yellow cake* tersebut dengan HNO_3 . Pemurnian dilakukan dengan proses ekstraksi yang menghasilkan larutan uranyl nitrat hidrat (UNH). UNH diendapkan menjadi ammonium diuranat (ADU) dengan tiga variasi temperatur yaitu 65, 70 dan 75 °C. ADU dikalsinasi menjadi triuranium oksida (U_3O_8) melalui uranium trioksida (UO_3) yang kemudian di reduksi untuk mendapatkan serbuk UO_2 . Serbuk uranium oksida yang terbentuk dianalisa perbandingan O/U, struktur kristal dianalisis dari pola difraksi XRD dan morfologinya diamati menggunakan SEM. Diharapkan dari tiga variasi temperatur pengendapan yang dilakukan diperoleh temperatur optimum yang menghasilkan serbuk UO_2 yang dapat sinter sesuai dengan ASTM C753-99. Hasil analisis diperoleh perbandingan O/U serbuk uranium oksida yang terbentuk merata ± 2 . Analisis kuantitatif komposisi dari pola difraksi menggunakan aplikasi *General Structure Analysis System* (GSAS) diperoleh serbuk uranium oksida mengandung 95 wt% fasa UO_2 , struktur kristal kubik dengan *space group* $Fm\bar{3}m$ dan parameter kisinya 5.467 Å. Morfologi serbuk UO_2 yang terbentuk sangat halus, berukuran 500 nm sampai 1000 nm memiliki kecenderungan untuk beraglomerasi. Berdasarkan hasil yang diperoleh, pengendapan ADU pada temperatur 70 °C menunjukkan temperatur yang optimum untuk memperoleh serbuk UO_2 yang dapat sinter.

Kata kunci: *yellow cake*, ammonium diuranat, serbuk uranium oksida

ABSTRACT

MORPHOLOGY AND CRYSTAL STRUCTURE CHARACTERIZATION ON UO_2 POWDER FROM *YELLOW CAKE* WITH VARIATION PRECIPITATION ADU TEMPERATURE. The conversion process of uranium on *yellow cake* from phosphate fertilizer waste has been done by dissolve it with HNO_3 . The purification done by extraction to result uranyl nitrate hydrate (UNH). UNH was settling into ammonium diuranat (ADU) with three variations temperature at 65, 70 and 75 °C. ADU was calcined into triuranium octoxide (U_3O_8) through uranium trioxide (UO_3) and it reduced to UO_2 powder. O/U ratio calculation of uranium, crystal structure analysis from XRD diffraction pattern and

morphology observation by SEM had been done. The expected result is obtained the optimum temperature to produced sinterable UO_2 powder accordance to ASTM C753-99. The result of O/U ratio for uranium oxide powder is ± 2 with fraction of the phase UO_2 for uranium oxide powder is 95 wt%, its structure crystal is cubic with space group $Fm\bar{3}m$ and the lattice parameter for UO_2 is 5.467 Å. Morphology of the UO_2 powders formed with fine grain with size around 500 nm to 1000 nm, and tend to agglomeration. According the result, precipitated ADU temperature at 70 °C shows an optimum temperature to obtained the sinterable UO_2 powder.

Key word : yellow cake, ammonium diuranat, uranium oxide powder

PENDAHULUAN

Pemakaian uranium dioksida (UO_2) sebagai bahan bakar reaktor nuklir mempunyai beberapa kelebihan antara lain: cukup stabil terhadap iradiasi, tahan terhadap zat-zat kimia, pemanfaatan neutronnya tinggi (karenaampang lintang tangkap radiasinya rendah) serta relatif mudah diproduksi dan diolah ulang setelah iradiasi. Sifat-sifat tersebut masih cukup komplementatif, meskipun diikuti oleh sifat-sifat yang kurang menguntungkan seperti konduktivitas panas yang rendah dan ketahanankejut panas yang buruk^[1].

Uranium merupakan logam radioaktif, banyak tersebar di alam dalam bentuk mineral, kebanyakan terdapat pada batuan beku, batupasir, bahan sedimentasi dan di dalam air laut. Uranium alam umumnya terdiri dari isotop-isotop U-235 (0,712 – 0,720 %) dan U-238 (99,274 – 99,282 %). Isotop U-235 merupakan bahan fisil yang sangat penting untuk digunakan sebagai bahan bakar reaktor termal, terutama pada reaktor daya^[1].

Logam U murni adalah padat, masif, keras dan berkilau seperti perak, cepat berubah menjadi kusam di lingkungan udara karena terbentuk lapisan tipis (oksida) di permukaan^[1].

Dalam penelitian ini, dilakukan konversi uranium pada *yellow cake* yang berasal dari limbah pupuk fosfat. *Yellow cake* dilarutkan dengan asam nitrat (HNO_3), kemudian dimurnikan dengan diekstraksi

menggunakan TBP Kerosin menghasilkan larutan uranyl nitrat hidrat (UNH)^[4,5]. UNH tersebut diendapkan dengan ammonium hidroksida (NH_4OH) menjadi ammonium diuranat (ADU), selanjutnya ADU tersebut dikalsinasi menjadi triuranium oksida (U_3O_8) melalui uranium trioksida (UO_3). Serbuk U_3O_8 yang dihasilkan kemudian direduksi untuk mendapatkan UO_2 ^[2,3,4] dan diamati morfologi serta kristalografi serbuk UO_2 yang terbentuk. Pengamatan morfologi dilakukan untuk melihat ukuran partikel serbuk yang terbentuk, dibandingkan dengan yang disyaratkan dalam ASTM C753-99 sebagai serbuk uranium oksida yang dapat sinter. Analisis kristalografi serbuk UO_2 dilakukan untuk menentukan tingkat kemurnian serbuk uranium oksida yang dihasilkan.

TEORI

1. Proses ekstraksi

Proses pemurnian uranium dilakukan dengan cara ekstraksi cair-cair dimana bahan yang akan diekstraksi maupun pelarutnya sama-sama berada dalam fasa cair tetapi kedua cairan tersebut tidak saling melarutkan antara cairan yang satu dengan yang lainnya. Pelarut harus bersifat selektif dan mempunyai daya ekstrak yang tinggi terhadap UNH namun juga tetap masih dapat diekstraksi kembali dengan air. Pelarut yang dapat digunakan untuk maksud tersebut antara lain adalah tributil fosfat (TBP) dan metil isobutil keton (MIBK)^[2]. Proses ekstraksi dilakukan berulang-ulang untuk dapat menghasilkan

senyawa uranium yang murni. Dalam proses ekstraksi diperoleh dua fasa larutan UN-TBP mengandung uranium, sehingga rafinat harus diekstraksi kembali agar rafinat benar-benar tidak lagi mengandung uranium^[2].

2. Proses pengendapan

Senyawa uranium yang berada dalam bentuk larutan UNH hasil proses pemurnian, kemudian dikonversi ke bentuk padatan dengan cara pengendapan. Proses yang biasa dipilih untuk memperoleh uranium dioksida (UO_2) yang dapat sinter (*sinterable*) adalah dengan cara pengendapan uranium sebagai ADU. Dalam proses pengendapan terdapat beberapa hal yang dapat mempengaruhi kualitas endapan, antara lain : pH, temperatur reaksi, dan waktu kontak^[2].

Derajat keasaman atau pH pada proses pengendapan ADU merupakan faktor yang sangat besar pengaruhnya terhadap efisiensi dan sifat endapannya. Pengendapan pada pH rendah (< 7), akan menghasilkan aglomerat yang lebih besar sehingga lebih cepat mengendap dan lebih mudah untuk disaring tetapi reaksi pengendapannya kurang sempurna, sedangkan bila ADU diendapkan pada pH yang lebih tinggi (>7), maka aglomeratnya lebih halus, waktu pengendapannya lebih lama dan lebih sulit untuk disaring tetapi reaksi pengendapannya lebih sempurna^[2].

Temperatur reaksi berpengaruh terhadap kecepatan reaksinya dimana semakin tinggi temperatur reaksi, maka kecepatan reaksi akan semakin cepat. Akan tetapi temperatur reaksi hanya terbatas hingga titik didih amonia yang digunakan sebagai pereaksi. Disamping itu, temperatur reaksi juga berpengaruh terhadap kualitas pengendapan. Pada temperatur yang rendah (<70 °C) biasanya akan diperoleh endapan yang sulit disaring, umumnya temperatur reaksi dibuat sekitar 70 °C^[2].

(fasa organik) dan rafinat (fasa air). Rafinat merupakan kumpulan pengotor yang masih

Waktu kontak atau waktu tinggal dalam reaktor berpengaruh terhadap jumlah endapan yang dihasilkan. Semakin lama waktu tinggal dalam reaktor, maka zat-zat yang beraksi akan semakin banyak sehingga endapan yang terjadi juga akan semakin banyak, tetapi setelah konversi reaksi yang maksimum, penambahan waktu tinggal dalam reaktor sudah tidak berarti lagi^[2].

3. Karakterisasi serbuk UO_2

a. Analisa perbandingan Oksigen/Uranium (O/U)

Perbandingan O/U merupakan salah satu uji dari pelet atau serbuk uranium. Metode gravimetri adalah suatu metode analisis yang berdasarkan pada prinsip penimbangan. Metode gravimetri digunakan pada beberapa bidang diantaranya untuk mengetahui suatu spesies senyawa dan kandungan unsur tertentu atau molekul dari suatu senyawa murni yang diketahui berdasarkan pada perubahan berat atau melihat adanya perubahan senyawa yang terjadi selama pemanasan dari UO_2 menjadi U_3O_8 . Perbandingan O/U merupakan perbandingan antara oksigen dan uranium yang terkandung dalam pelet atau serbuk, yang dapat diperoleh dari %U dan dicari dengan metode gravimetri atau dengan koreksi pada tabel^[6] Dengan rumus :

Massa U dalam U_3O_8 =

$$\frac{3 \times MA U_{238}}{MM U_3O_8} \times \text{Massa } U_3O_8 \quad (1)$$

$$\% U = \frac{\text{Massa U}}{\text{Massa } UO_2} \times 100\% \quad (2)$$

Massa O = Massa UO_2 – Massa U

$$\frac{O}{U} = \frac{\frac{\text{Massa O}}{MA O}}{\frac{\text{Massa U}}{MA U}} \quad (3)$$

Keterangan :

MA U-238 = massa uranium sebesar 238
MM U_3O_8 = massa molekul U_3O_8 sebesar 842
Massa U_3O_8 = massa sampel (UO_2) setelah oksidasi.
MA O = massa atom oksigen sebesar 16
MA U = massa atom uranium yang sebesar 238.

b. Analisis Pola Difraksi XRD dan GSAS

Serbuk uranium oksida yang diperoleh diidentifikasi fasanya menggunakan metode difraksi sinar X. Diperolehnya pola difraksi serbuk uranium oksida, kandungan dan komposisi fasa beserta struktur kristalnya dapat diketahui dengan membandingkan data pola difraksi yang diperoleh dengan data kristalografi dari *database*. *Database* yang digunakan adalah *Crystallography Open Database* (COD) REV8354. Data kristalografi yang diperoleh dari *database* ini digunakan sebagai masukan untuk aplikasi GSAS yang berbasis metode RIETVELD untuk melakukan perhitungan kuantitatif komposisi fasa pada serbuk uranium oksida.

TATA KERJA

Sejumlah *yellow cake* dilarutkan dengan HNO_3 4 N selama dua hingga tiga jam, kemudian disaring menggunakan penyaring buchner untuk memisahkan uranium terlarut dengan pengotor-pengotor yang tidak larut. Larutan UN dimurnikan dengan menggunakan metode ekstraksi cair-cair menggunakan pelarut TBP – Kerosin, maka diperoleh fasa air dan fasa organik. Fasa organik hasil ekstraksi kemudian diekstraksi menggunakan HNO_3 0,5 N lalu dicuci menggunakan air bebas mineral (ABM) dan diperoleh larutan uranil nitrat $UO_2(NO_3)_2$. Larutan ini akan menjadi umpan pengendapan sehingga harus dicek terlebih dahulu unsur – unsur pengotor yang memiliki tampang lintang terhadap neutron.

Proses pengendapan ADU dilakukan dengan variasi terhadap temperatur. Reaksi yaitu pada 65, 70 dan 75 °C, dengan waktu kontak 45 menit, dan pH reaksi 7. Kecepatan pengadukan yang konstan dengan konsentrasi NH_4OH 25 %, dan konsentrasi umpan (FA hasil re-ekstraksi) yaitu 70,01 g/L U. Serbuk U_3O_8 yang dihasilkan, di reduksi menggunakan reduktor gas hidrogen (H_2).

Serbuk hasil reduksi tersebut kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui fasa dan komposisi kuantitatifnya menggunakan aplikasi GSAS. Pengamatan morfologi serbuk UO_2 menggunakan *scanning electron microscope* (SEM) dan Rasio O/U menggunakan metode gravimetri, dimana nilai rasio O/U dari UO_2 adalah ± 2 , dan nilai rasio O/U dari U_3O_8 adalah $\pm 2,67$ ^[6,3,5].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Nilai rasio O/U digunakan untuk mengetahui jenis uranium oksida yang terbentuk. Hasil penentuan rasio O/U dari serbuk uranium oksida hasil reduksi diperoleh nilai rerata 2,1432, seperti ditunjukkan pada Tabel 1. Nilai rasio O/U yang diperoleh untuk tiap serbuk uranium oksida cenderung menurun seiring dengan meningkatnya temperatur pengendapan ADU yang dilakukan.

Gambar 1 menunjukkan pola difraksi serbuk uranium oksida hasil reduksi yang diperoleh. Pola difraksi serbuk uranium oksida yang diproses dengan variasi temperatur menghasilkan pola difraksi yang relatif identik. Identiknya pola difraksi menunjukkan proses reduksi uranium oksida yang dilakukan dengan variasi parameter temperatur pengendapan menghasilkan fasa uranium oksida yang sama. Pola difraksi yang relatif identik mengakibatkan perlu adanya pengamatan mikrostruktur untuk meyakinkan ukuran partikel serbuk uranium

oksida UO_2 yang berkisar 425 μm , agar dapat sinter.

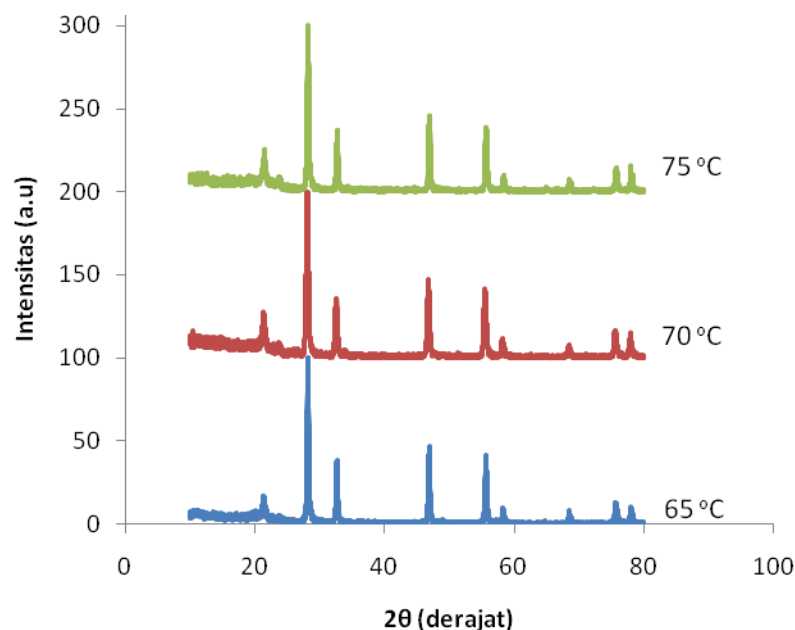
Tabel 1. Data uji O/U rasio dari serbuk uranium oksida hasil reduksi pada variasi temperatur.

pH	t (menit)	T (°C)	O/U
7	45	65	2,1741
		70	2,1397
		75	2,1158

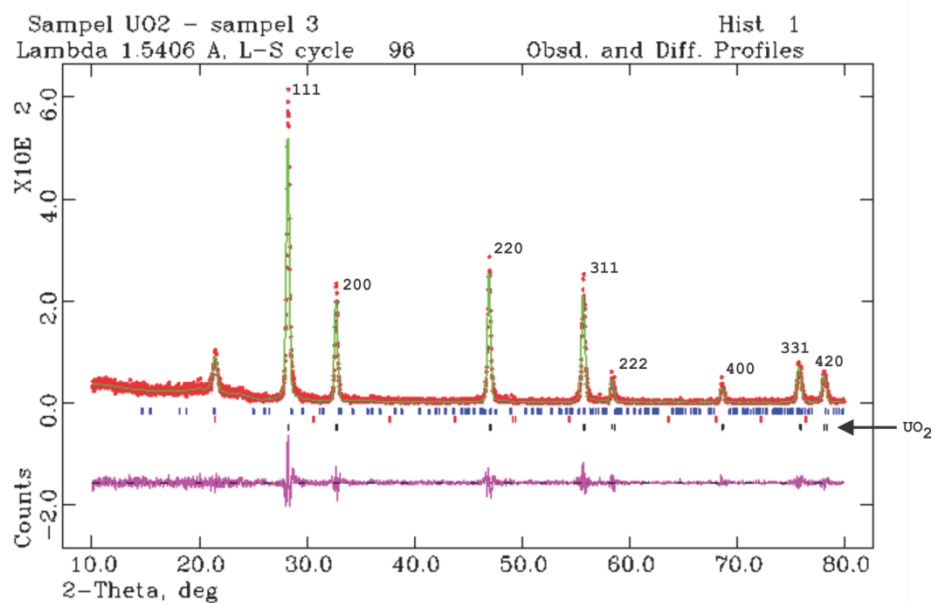
Pola difraksi serbuk uranium oksida yang diperoleh dilakukan proses *search and match* fasa, dimana pola difraksi serbuk uranium oksida dicocokkan dengan data kristalografi dari *database* COD REV8354. Hasil *search and match*, teridentifikasi pola difraksi serbuk uranium oksida hasil reduksi terdiri atas fasa UO_2 sebagai fasa dominannya dan fasa U_3O_8 dan fasa UO_3 sebagai fasa minornya. Data kristalografi yang diperoleh digunakan sebagai masukan untuk aplikasi GSAS. Hasil *refinement* aplikasi GSAS ditunjukkan pada Gambar 2 sampai dengan 4.

Gambar 2 sampai dengan 4 menunjukkan hasil analisa GSAS. Fasa yang terkandung adalah fasa UO_2 yang merupakan

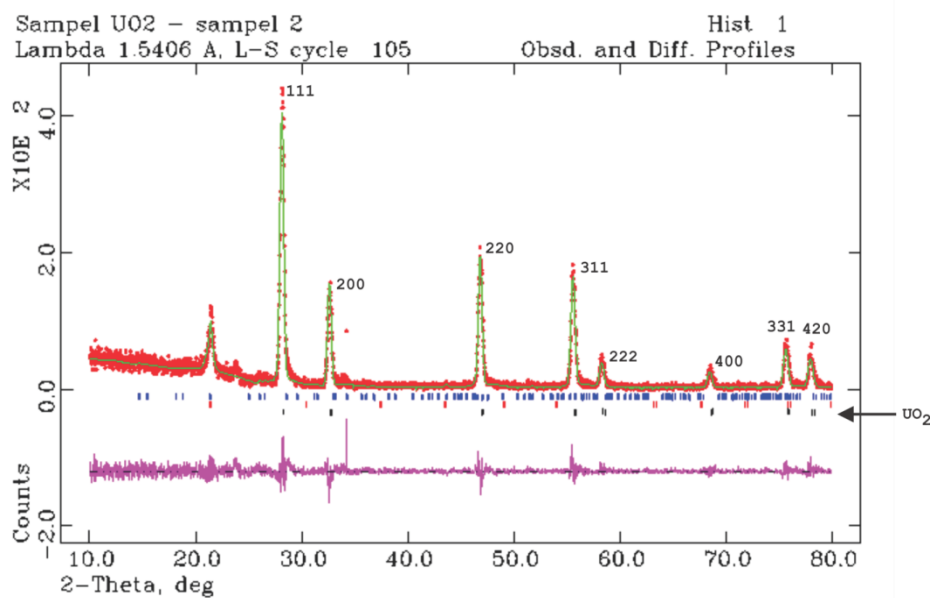
fasa dominan dan fasa U_3O_8 dan/atau UO_3 sebagai fasa minornya. Fasa U_3O_8 dan UO_3 yang terbentuk pada serbuk uranium oksida tersebut diperkirakan karena proses reduksi tidak berjalan dengan sempurna, selain itu diperkirakan pula adanya kontaminasi udara, karena diketahui UO_2 memiliki sifat higroskopis sehingga mampu membentuk U_3O_8 [5]. Indeks Miller pada pola difraksi fasa UO_2 pada Gambar 2 sampai dengan 4 bahwa pada bidang (111) menunjukkan intensitas yang tertinggi. Gambar 5 menunjukkan komposisi untuk fasa yang terkandung pada serbuk uranium oksida dari proses yang dilakukan dan pada Tabel 2 ditunjukkan data kristalografi dan data statistik fasa UO_2 .



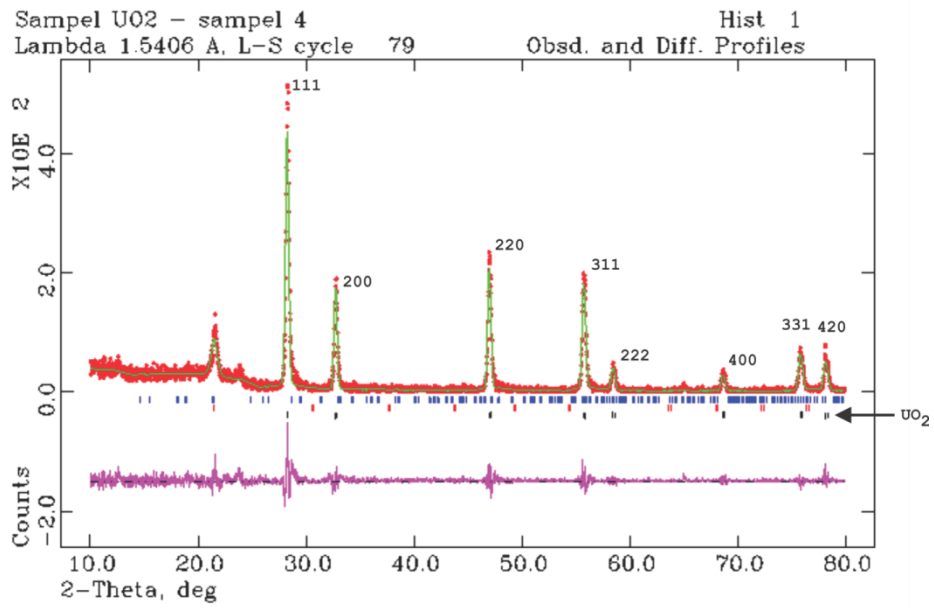
Gambar 1. Pola difraksi serbuk uranium oksida hasil reduksi



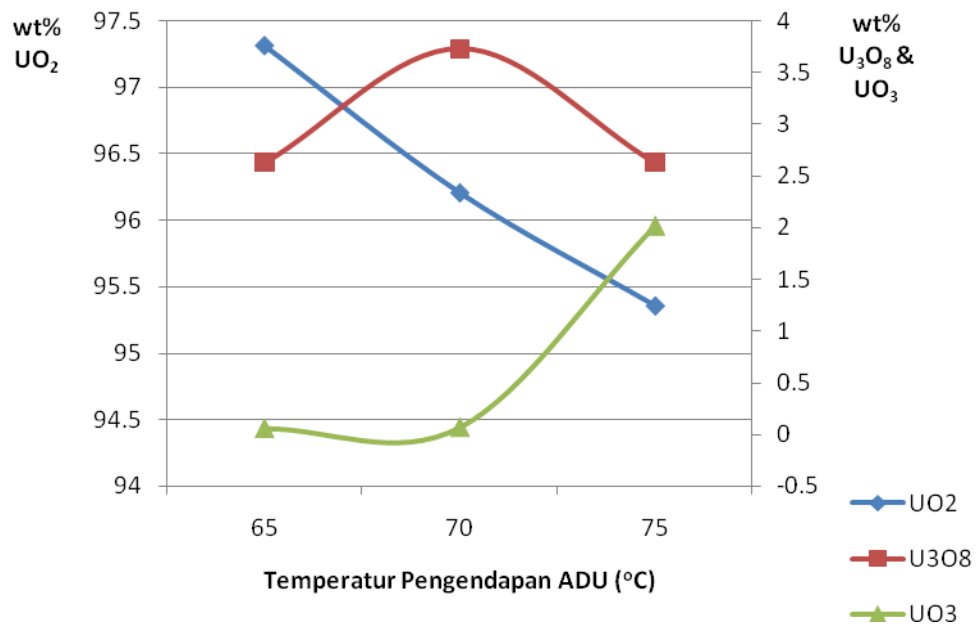
Gambar 2. Output GSAS untuk serbuk uranium oksida dengan temperatur pengendapan 65 °C



Gambar 3. Output GSAS untuk serbuk uranium oksida dengan temperatur pengendapan 70 °C



Gambar 4. Output GSAS untuk serbuk uranium oksida dengan temperatur pengendapan 75 °C



Gambar 5. Komposisi fasa-fasa (wt%) pada serbuk uranium oksida.

Tabel 2. Parameter kisi UO_2 pada serbuk uranium oksida

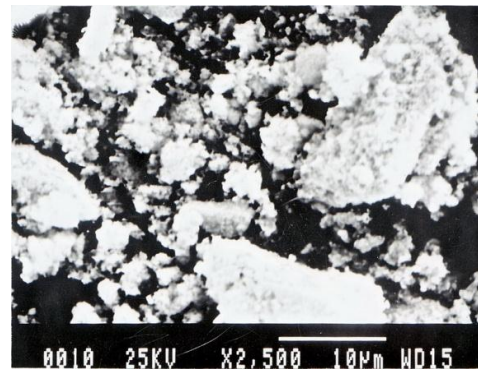
	65 °C	70 °C	75 °C
<i>Space Group</i>	F m -3 m	F m -3 m	F m -3 m
a (Å)	5.467(9)	5.467(8)	5.468(5)
b (Å)	-	-	-
c (Å)	-	-	-
<i>Chi-Square</i>	1.194	1.272	1.313
<i>Intercept</i>	0.2483	0.2275	0.2067
<i>Slope</i>	1.0405	1.0666	1.0873

Hasil analisa *refinement* GSAS diperoleh fasa UO_2 dengan wt% yang sekitar 95%. Gambar 5 menunjukkan penurunan wt% fasa UO_2 seiring kenaikan temperatur. Pada temperatur 75 °C masih terdapat fasa UO_3 dan fasa U_3O_8 yang menunjukkan pada temperatur ini reaksi tidak dapat dipercepat lagi untuk membentuk UO_2 . Parameter kisi fasa UO_2 yang terbentuk relatif sama besarnya berkisar 5.467 Å. Hasil analisa GSAS dapat diterima, hal ini ditunjukkan oleh nilai *intercept* yang mendekati 1 dan nilai *slope* mendekati nol^[7].

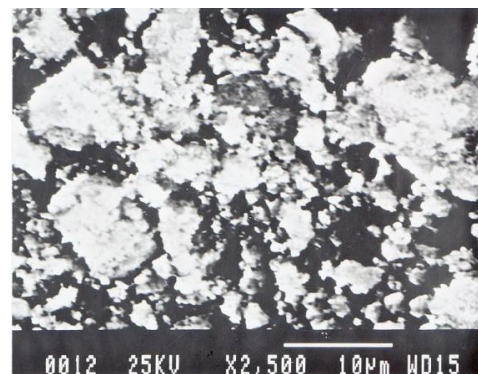
Semua serbuk uranium oksida yang dihasilkan memiliki tekstur yang halus. Hasil pengamatan morfologi serbuk pada Gambar 6 sampai dengan 8 secara umum memiliki kecenderungan membentuk aglomerasi. Ukuran aglomerasi yang terbentuk berkisar antara 500 nm hingga 1000 nm. Pada Gambar 6 yaitu pada suhu 65 °C membentuk aglomerasi yang besar yaitu sekitar 1 µm sedangkan pada Gambar 7 yaitu pada temperatur 70 °C ukuran aglomeratnya lebih kecil sekitar 500 nm dan terdistribusi dengan baik, dan pada Gambar 8 aglomerat yang dihasilkan meningkat lagi menjadi sekitar 800 nm.

Hal tersebut dikarenakan temperatur reaksi berpengaruh terhadap kualitas serbuk. Pada temperatur yang rendah yaitu pada temperatur 65 °C menghasilkan serbuk yang sangat halus sehingga mudah beraglomerat, dibandingkan serbuk pada temperatur 70 °C, namun dengan penambahan temperatur menjadi 75 °C, proses pengendapan serbuk

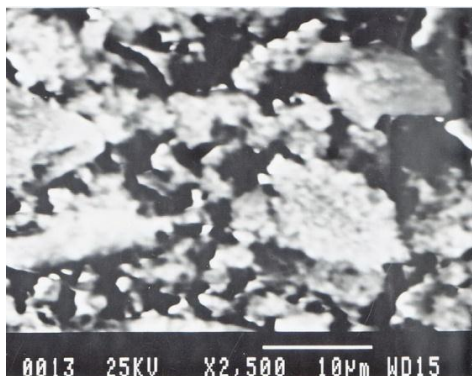
sudah tidak optimal karena pada temperatur ini, larutan ammonia mudah terlepas dari larutannya sehingga reaksi sudah tidak dapat dipercepat kembali, dan serbuk yang dihasilkan pun tidak lebih baik dibandingkan pada temperatur 70 °C.



Gambar 6. Morfologi serbuk uranium oksida dari hasil pengendapan ADU pada pH = 7, t = 45 menit, T = 65 °C



Gambar 7. Morfologi serbuk uranium oksida dari hasil pengendapan ADU pada pH = 7, t = 45 menit, T = 70 °C



Gambar 8. Morfologi serbuk uranium oksida dari hasil pengendapan ADU pada pH = 7, t = 45 menit, T = 75 °C

Syarat ukuran partikel serbuk uranium oksida yang dapat disinter seperti sesuai ASTM C753-99 berkisar pada 425 μm . Dari hasil yang diperoleh serbuk yang memenuhi syarat ini adalah serbuk uranium oksida dari proses pengendapan ADU pada temperatur 70 °C. Namun untuk menyatakan serbuk ini dapat sinter, perlu dilakukan uji sinter. Selain itu, perlu dilakukan juga optimasi parameter pH dan waktu pengendapan agar diperoleh kondisi parameter optimal untuk memperoleh serbuk UO_2 yang dapat sinter sesuai yang disyaratkan dalam ASTM C753-99.

SIMPULAN

Pengamatan menggunakan SEM menunjukkan bahwa temperatur pengendapan ADU pada 70 °C, diperoleh ukuran partikel serbuk uranium oksida yang terbentuk mendekati nilai yang dipersyaratkan ASTM C753-99 sebagai serbuk yang mampu sinter.

Hasil perhitungan rasio O/U menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk pada serbuk uranium oksida adalah UO_2 dan hasil analisis pola difraksi XRD menggunakan GSAS menunjukkan komposisi terbesarnya adalah fasa UO_2 .

Dari analisis pola difraksi XRD terlihat komposisi fasa UO_2 yang berkurang diikuti peningkatan ukuran parameter kisi seiring peningkatan temperatur pengendapan ADU, yang menunjukkan bahwa peningkatan temperatur pengendapan ADU tidak meningkatkan pembentukan fasa UO_2 .

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. SUPARDJO. (1993). Karakterisasi paduan U_xSi_y pada daerah komposisi antara 6,62 s/d 7,63 % Si. Jalur material nuklir program magister ilmu dan perekayasa nuklir. ITB : Bandung. Thesis
- [2]. SUSANTO, BAMBANG GALUNG. (1986). Pengaruh pada kondisi pengendapan ADU secara sinambung terhadap sifat fisis U_3O_8 dan UO_2 . *Prosiding ISSN 0216-3128. UPT- PPIN, BATAN : Tangerang.*
- [3]. BENEDICT, MANSON, ET AL. (1981). Nuclear chemical engineering, 2nd. ed. McGraw-Hill Book Company : New York.
- [4]. MARWOTO. (1984). Pilot Conversion Plant Tinjauan pada bagian pelarutan konsentrat uranium (Seksi 300) IEBE. Tangerang: Unit pengelola teknis persiapan pengembangan industri nuklir BATAN.
- [5]. ANONIM. (2002). Annual book of ASTM standards Section twelve: nuclear, solar, and geothermal energy. ASTM in international.
- [6]. RAHMAYANTI, TRI. (2008). Oksidasi gagal pellet sinter UO_2 pada suhu 600 °C dengan variasi waktu. Departemen Fisika FMIPA IPB : Bogor. Skripsi.
- [7]. LARSON ALLEN C., DAN ROBERT B. VON DREELE. (2004). General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory : Los Alamos