



JURNAL REKAYASA PROSES

Volume 10 No.1, 2016, hal. 16-22

Journal homepage: <http://journal.ugm.ac.id/jrekpros>



Kinetika Kalsinasi Seria Zirkonia dari Proses Gelasi Eksternal

Fera Wahyuningsih^{1*}, Wahyudi Budi Sediawan¹, Teguh Ariyanto¹, dan Sri Widiyati²

¹ Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada

Jl. Grafika No. 2 Kampus UGM, 55281 Yogyakarta

² Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir – BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong, 15314 Tangerang Selatan

*Alamat korespondensi: feyarus@gmail.com

(Submisi;; Revisi;; Penerimaan:)

ABSTRACT

Calcination process is one of the important steps in the synthesis of nuclear fuel particles for High Temperature Reactor (HTR). In this work, the calcination process of Ceria-Stabilized Zirconia (CSZ) was carried out. The aims of the study are to study the kinetic modelling of calcination process of CSZ kernel, to determine the suitable operation condition, and to observe physical characters of the calcined material. The feed of calcination process was material prepared by an external gelation. The calcination was conducted from room temperature to 500 °C with heating rate of 1 and 2 °C/min. CSZ kernel per grain was weighted and the diameter was measured during calcination process, hence determining the weight loss and size change. The results showed that there was a weight loss of kernel during calcination process. When the weight of grain reached a constant value, the process of calcination was considered complete. From simulation studies, the oxide products were ZrO₈ dan ZrO_{5,5} formed at the end of the calcination process with the oxide formation rate of

$$\frac{dX_{Zr}}{dt} = 1400 \exp\left(-\frac{40000}{RT}\right) (1 - X_{Zr}).$$

Keywords: calcination, kinetic modelling, external gelation, ceria zirconia.

ABSTRAK

Proses kalsinasi merupakan salah satu tahap penting dalam pembuatan inti bahan bakar reaktor nuklir suhu tinggi (HTR). Penelitian mengenai proses kalsinasi seria zirkonia (CSZ) sudah banyak dilakukan, namun lebih ditekankan pada pengamatan sifat fisik dan mekanik. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari model kinetika proses kalsinasi kernel CSZ dan mencari kondisi operasi yang cocok untuk proses tersebut. Kalsinasi dilakukan dengan bahan baku yang berasal dari proses gelasi eksternal pada berbagai suhu hingga suhu 500 °C dengan laju pemanasan 1 °C/menit dan 2 °C/menit. Penimbangan berat dan pengukuran diameter per butir kernel CSZ setelah proses kalsinasi dilakukan untuk mengetahui berat yang hilang dan penyusutan butir selama proses tersebut. Ketika proses kalsinasi, terjadi penurunan berat butir kernel seiring dengan kenaikan suhu kalsinasi. Pada saat berat butir mencapai kestabilan, proses kalsinasi dapat dianggap berakhir. Dari hasil simulasi, produk oksida yang terbentuk pada akhir proses kalsinasi adalah berupa ZrO₈ dan ZrO_{5,5} dengan kecepatan reaksi pembentukan oksida

$$\frac{dx_{Zr}}{dt} = 1400 \exp\left(-\frac{40000}{RT}\right) (1 - x_{Zr}).$$

Kata kunci: kalsinasi, model kinetika, gelasi eksternal, seria zirkonia

1. Pendahuluan

Arah Kebijakan Energi Nasional (KEN) yang tercantum dalam Peraturan Pemerintah Nomor 79 Tahun 2014 menargetkan tercapainya peran energi baru dan energi terbarukan paling sedikit 31% pada tahun 2050. Hal ini membuka peluang untuk dikembangkannya energi nuklir sebagai energi alternatif yang bersifat berkelanjutan dan dapat diperbarui. Penelitian dan pengembangan energi nuklir sebagai sistem pemasok energi yang aman, ekonomis, ramah lingkungan dan berkelanjutan, mengarah pada teknologi reaktor nuklir generasi ke-4. Salah satu kandidat dari tipe reaktor yang akan diimplementasikan adalah *Very High Temperature Reactor* (VHTR) yang merupakan pengembangan lanjut dari *High Temperature Reactor* (HTR) yang pernah beroperasi dengan sukses di era tahun 70-an dan memiliki karakter keselamatan yang tinggi (Purwadi, 2010).

High Temperature Reactor menggunakan bahan bakar partikel *uranium dioxide* (UO_2) terlapis atau disebut *TRISO coated particle* yang berbentuk bola atau berbentuk blok prisma. Pembuatan inti bahan bakar reaktor berbentuk bola (kernel) dengan proses kimia basah (proses sol-gel) yang menggunakan larutan uranil nitrat dengan konsentrasi keasaman rendah mampu menghasilkan kernel dengan densitas (ρ) maksimum sebesar 95-98% dari densitas teori (Susilowati, 2013). Pembuatan kernel dengan proses sol-gel melalui serangkaian tahap, yaitu penyiapan larutan umpan, gelasi, *aging*, pencucian (*washing*), pengeringan (*drying*), kalsinasi, reduksi dan *sintering*.

Penelitian ini menggunakan serai zirkonia atau *Ceria-Stabilized Zirconia* (CSZ) sebagai bahan pengganti (*surrogate*) dari UO_2 yang dipabrikasi dengan metode gelasi eksternal. Walaupun sifat CSZ tidak sama dengan UO_2 , tetapi diharapkan simulasi dengan CSZ yang non radioaktif ini dapat mewakili karakteristik UO_2 untuk keperluan studi teknologi pabrikasi bahan bakar nuklir. Campuran CSZ dengan perbandingan mol Zr/Ce 10-12% cocok digunakan sebagai *surrogate* atau *dummy* dari UO_2 karena mempunyai struktur kristal yang

tidak berubah selama proses pemanasan pada suhu tinggi sampai 1500 °C. Studi tentang perbandingan antara gelasi eksternal dan internal pada pabrikasi serai zirkonia telah dilakukan oleh Wang dkk. (2016). Pabrikasi *microsphere* (bola mikro) CSZ dengan gelasi eksternal menghasilkan densitas yang lebih tinggi daripada gelasi internal, sehingga gelasi eksternal dianggap lebih baik untuk pabrikasi *microsphere* CSZ.

Kalsinasi bertujuan untuk menghilangkan atau mendekomposisi semua zat yang tidak dibutuhkan, yaitu bahan volatil dan H_2O , serta untuk membentuk senyawa oksida yang diinginkan. Kalsinasi dilakukan pada suhu yang bervariasi, tergantung senyawa yang diinginkan. Pada proses kalsinasi, molekul air kristal dapat dihilangkan pada suhu 150-200 °C selama 10-16 jam, sedangkan untuk menghilangkan sisa ammonium hidroksida dan polivinil alkohol (PVA) dilakukan pada suhu 200-800 °C selama 2-24 jam (Damunir dkk., 1999).

Tahap kalsinasi dianggap perlu dikaji untuk menghindari keretakan (*cracking*) produk kernel akibat menerima kejutan panas (*thermal shock*) di dalam tungku pemanas. *Thermal shock* dapat dihindari dengan membuat laju pemanasan sekecil mungkin atau dengan cara pemanasan secara bertahap, atau dengan menggabungkan kedua cara tersebut. Laju pemanasan yang rendah memberi kesempatan gas yang terbentuk dari penguraian bahan organik yang terperangkap di dalam butiran dapat keluar melalui pori-pori (Suryawan, 2008).

Pada tahap kalsinasi akan terjadi penurunan berat butir kernel CSZ terhadap waktu yang menuju kestabilan. Hal ini menjadi dasar pemodelan untuk mempelajari kinetika proses kalsinasi kernel CSZ. Diharapkan dari pemodelan ini dapat diperoleh kondisi operasi yang optimum sebagai data dukung perancangan proses kalsinasi.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan Penelitian

Kernel CSZ diperoleh dari hasil proses gelasi eksternal dan proses *aging, washing and drying* (AWD) dilakukan di Laboratorium Bahan Bakar Reaktor Daya Eksperimen (RDE) Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir (PTBBN) BATAN Gedung 07 Kawasan Nuklir Yogyakarta. Kernel CSZ merupakan campuran *zirconium nitrate* ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) dan *cerium nitrate* ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) dengan perbandingan mol Zr/Ce sebesar 12% dan densitas $1,2 \text{ g/cm}^3$.

2.2 Alat Penelitian

Alat-alat utama yang digunakan pada penelitian ini adalah timbangan analitik, *furnace vulcan 3-1750* untuk proses kalsinasi dan *dinolite capture 2.0* untuk mengambil gambar kernel. Alat-alat tersebut terdapat di Laboratorium Bahan Bakar RDE PTBBN BATAN Gedung 07 Kawasan Nuklir Yogyakarta.

2.3 Proses Kalsinasi

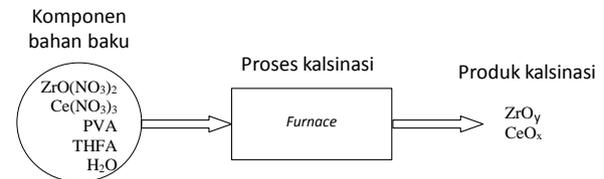
Kernel CSZ ditimbang sebelum dikalsinasi sebagai parameter berat pada saat $t=0$. Kernel CSZ kemudian dimasukkan ke dalam krusibel dan kemudian dimasukkan dalam tungku pengeringan (*furnace*). Pemanasan *furnace* dilakukan secara bertahap dari suhu kamar sampai dengan suhu kalsinasi ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) dengan laju pemanasan diset pada $1 \text{ dan } 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$.

2.4 Analisis Sampel

Analisis berat kernel CSZ pada waktu tertentu dilakukan dengan menimbang berat kernel CSZ. Berat per butir kernel CSZ didapatkan dengan merata-rata berat dari 100 butir kernel CSZ. Analisis diameter kernel CSZ hasil kalsinasi dilakukan menggunakan mikroskop optik *dinolite capture 2.0* dengan perbesaran $50x$. Diameter yang diambil merupakan diameter rata-rata pengukuran sepuluh butir kernel CSZ. Pengukuran densitas kernel CSZ dilakukan dengan menggunakan piknometer. Digunakan CCl_4 sebagai larutan pengisi pori-pori butiran untuk mendapatkan volume butiran yang sebenarnya.

2.5 Pemodelan Proses Kalsinasi

Proses kalsinasi melibatkan degradasi komponen volatil dan pembentukan oksida ceria-zirkonia. Skema proses kalsinasi dengan bahan baku berupa campuran dan produk yang dihasilkan berupa campuran oksida seria dan zirkonia ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema proses kalsinasi

Penurunan mol H_2O dan THFA tiap waktu dapat dekati dengan menggunakan Persamaan 1 dan 2.

$$\frac{dn_{H_2O}}{dt} = -k_{G_1} (x_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^o - P_{H_2O}^G) \quad (1)$$

$$\frac{dn_{THFA}}{dt} = -k_{G_2} (x_{THFA} \cdot P_{THFA}^o - P_{THFA}^G) \quad (2)$$

Perubahan mol PVA, fraksi Zr dan fraksi Ce terhadap waktu masing-masing ditentukan dengan model reaksi orde 1 seperti dituliskan pada Persamaan 3, 4, dan 5.

$$\frac{dn_{PVA}}{dt} = k_{PVA} \cdot n_{PVA} \quad (3)$$

$$\frac{dX_{Zr}}{dt} = k_{Zr} (1 - X_{Zr}) \quad (4)$$

$$\frac{dX_{Ce}}{dt} = k_{Ce} (1 - X_{Ce}) \quad (5)$$

Parameter tumbukan dan energi aktivasi ditentukan dari nilai konstanta reaksi sesuai persamaan Arrhenius (Persamaan 6).

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (6)$$

Dari kecepatan penurunan massa tiap-tiap komponen, maka berat material tiap waktu dapat dihitung. Parameter kinetika reaksi kemudian ditentukan dengan cara fitting antara berat tiap waktu hasil simulasi dengan berat yang didapatkan dari eksperimen.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh Waktu Kalsinasi terhadap Berat Butir

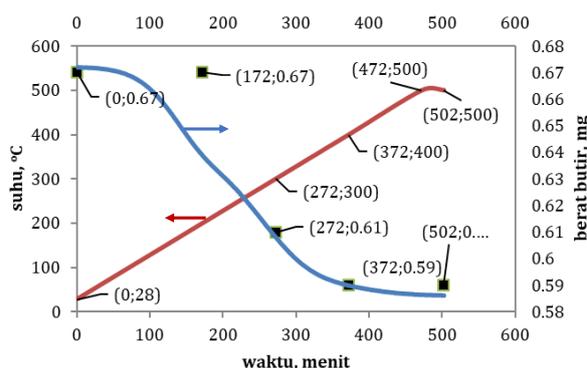
Hubungan antara waktu dengan berat butir kernel CSZ pada laju pemanasan 1 °C/menit dapat dilihat pada Gambar 2. Terjadi penurunan berat kernel sebesar 13,5% hingga pemanasan ke suhu 372 °C. Berat butir kernel kemudian tidak mengalami perubahan walaupun kernel CSZ diteruskan kalsinasinya sampai dengan suhu 500 °C (pada grafik berupa simbol kotak hitam).

Fenomena penurunan berat *broth* selama kalsinasi kemudian disimulasi sehingga diperoleh parameter kinetika. Pada simulasi dilakukan *trial* terhadap nilai energi aktivasi (*E*) dan faktor tumbukan (*A*) dari reaksi konversi Ce dan Zr nitrat menjadi bentuk oksida tertentu (CeO_x dan ZrO_y). Nilai *A* dan *E* yang sesuai akan memberikan nilai konstanta reaksi yang tepat (sesuai persamaan Arrhenius, Persamaan 6), sehingga memberikan hasil simulasi penurunan berat butir yang mendekati data eksperimen. Penurunan berat PVA dapat diabaikan karena jumlah PVA pada *broth* sangat kecil dibandingkan dengan jumlah Zr dan Ce nitrat. Selain itu, konsentrasi PVA tidak berpengaruh terhadap kekeroposan atau keretakan dan densitas kernel, tetapi berpengaruh terhadap bentuk kebulatan pada proses gelasi (Susilowati dkk., 2012). Untuk H₂O dan THFA, perlakuan terhadap *broth* berupa pengeringan awal pada suhu 120 °C sebelum proses kalsinasi, menyebabkan komponen tersebut kemungkinan besar tidak terkandung dalam bahan baku kalsinasi. Pada Gambar 2 terlihat berat butir simulasi (garis warna biru) sudah mendekati grafik data percobaan berat butir kernel CSZ terhadap waktu. Hasil simulasi menunjukkan bahwa oksida Zr yang diperoleh pada akhir proses kalsinasi pada suhu 500 °C adalah ZrO₈. Nilai parameter *A* dan *E* yang diperoleh masing-masing adalah 1400 dan 40000 J/mol, atau jika dimasukkan dalam persamaan Arrhenius menjadi

$$k_{Zr} = 1400 \exp\left(-\frac{40000}{RT}\right).$$

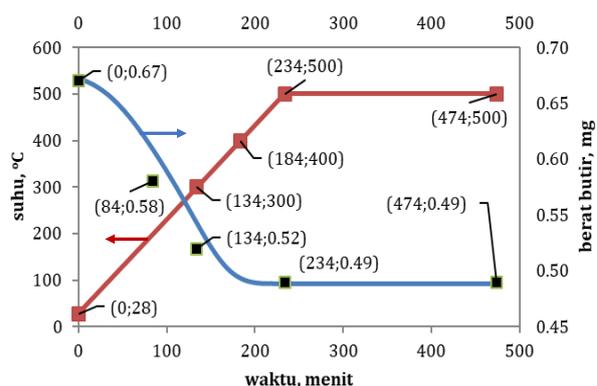
Gambar 3 merupakan proses kalsinasi yang dilakukan dengan laju pemanasan yang lebih

cepat yaitu 2 °C/menit. Apabila dibandingkan dengan proses kalsinasi dengan laju pemanasan 1 °C/menit, kecepatan penurunan berat kernel lebih tinggi. Hasil simulasi berat butir pada Gambar 3 sudah mendekati grafik data percobaan berat butir kernel CSZ terhadap waktu. Dari hasil simulasi bahan baku (dominan) ZrO(NO₃)₄ berubah menjadi bentuk oksida ZrO_{5,5}. Nilai parameter *A* dan *E* yang diperoleh sama dengan parameter simulasi dengan laju 1 °C/menit, yaitu masing-masing adalah 1400 dan 40000 J/mol.



Gambar 2. Grafik perbandingan waktu dengan berat butir kernel CSZ antara data dan simulasi pada laju pemanasan 1 °C/menit.

Dari Gambar 2. titik hitam merupakan data berat butir hasil percobaan. Garis biru merupakan data berat butir hasil simulasi dan garis merah merupakan data perubahan suhu terhadap waktu.



Gambar 3. Grafik perbandingan waktu dengan berat butir kernel CSZ antara data dan simulasi pada laju pemanasan 2 °C/menit.

Dari Gambar 3. titik hitam merupakan data berat butir hasil percobaan. Garis biru merupakan data berat butir hasil simulasi dan garis merah merupakan data perubahan suhu terhadap waktu.

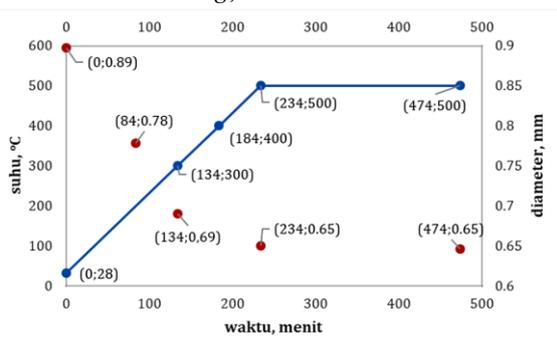
Parameter simulasi kalsinasi dan produk oksida yang didapatkan dirangkum pada Tabel 1. Kenaikan suhu yang berbeda tidak memberikan perbedaan nilai kinetika, terbukti dari nilai *A* dan *E* yang sama. Akan tetapi, proses ini menghasilkan jenis oksida yang berlainan.

Tabel 1. Hasil simulasi proses kalsinasi kernel CSZ dan jenis oksida yang diperoleh

Bahan baku (dominan)	Kenaikan suhu	A	E	Perkiraan oksida terbentuk
ZrO(NO ₃) ₄	1°C/menit	1400	40000	ZrO ₈
ZrO(NO ₃) ₄	2°C/menit	1400	40000	ZrO _{3,5}

3.2 Pengaruh Waktu Kalsinasi terhadap Diameter Butir

Gambar 4 merupakan data perubahan diameter kernel dari proses kalsinasi yang dilakukan dengan laju pemanasan 2 °C/menit. Fenomena pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter butir hampir sama dengan fenomena yang terjadi pada perubahan berat butir terhadap waktu. Diameter butir kernel CSZ mengalami penurunan antara $t=0$ dan $t=84$. Selanjutnya diameter butir akan stabil pada saat suhu kalsinasi mencapai 500 °C, yaitu 0,65 mm. Sebagai informasi, syarat ukuran bahan bakar nantinya adalah diameter 0,5 mm, yang diperoleh setelah proses pabrikan kernel CSZ lanjut (tahap reduksi dan *sintering*)

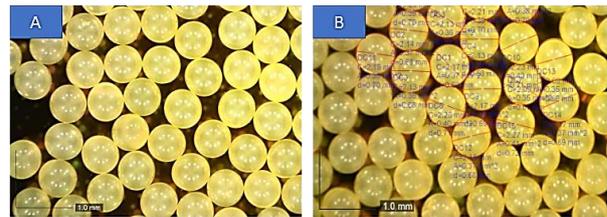


Gambar 4. Grafik hubungan antara waktu dengan diameter kernel CSZ pada laju pemanasan 2 °C/menit.

Dari Gambar 4 titik merah merupakan data diameter butir. Garis biru merupakan data perubahan suhu terhadap waktu.

Gambar 5 menunjukkan diameter kernel CSZ pada suhu kalsinasi 500 °C dengan laju

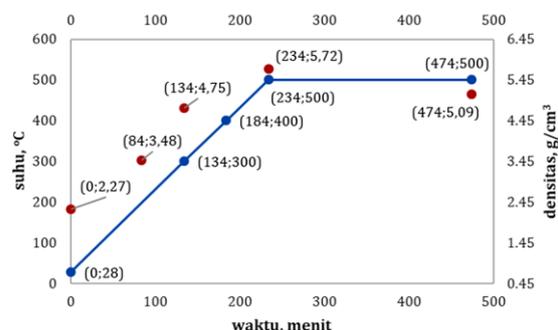
pemanasan yang berbeda terhadap *broth* yang sama. Pada Gambar 5A dengan laju pemanasan 2 °C/menit didapatkan diameter rata-rata kernel adalah 0,64 mm, sedangkan pada bagian B Gambar 5 dengan laju pemanasan 1 °C/menit didapatkan diameter rata-rata kernel adalah 0,69 mm. Hal ini menunjukkan bahwa ada perbedaan diameter butir yang dikalsinasi dengan laju pemanasan yang berbeda, yang dimungkinkan karena jenis oksida yang diperoleh berbeda.



Gambar 5. Perbandingan diameter kernel CSZ pada suhu kalsinasi 500 °C dengan laju pemanasan 2 °C/menit (A) dan 1 °C/menit (B)

3.3 Karakteristik Produk Kalsinasi

Parameter produk yang perlu dilihat adalah densitas dan *crack* pada butir kernel. Gambar 6 menunjukkan perubahan densitas butiran kernel sepanjang waktu kalsinasi. Densitas kernel semakin besar seiring dengan kenaikan suhu kalsinasi, karena proses degradasi zat volatil dan diperolehnya oksida yang lebih padat. Ketika kalsinasi sudah selesai, nilai densitas teramati cenderung sama pada nilai sekitar 5-5,7 g/cm³. Sebenarnya, densitas produk yang ingin dicapai adalah 5,68 g/cm³ yang merupakan densitas ZrO₂. Densitas target ini belum tercapai kemungkinan besar karena jenis oksida yang diperoleh berbeda.

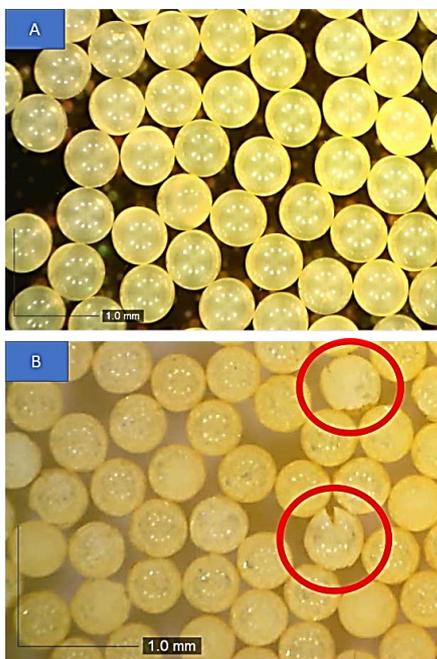


Gambar 6. Grafik hubungan antara waktu dengan densitas kernel CSZ pada laju pemanasan 2 °C/menit.

Dari Gambar 6 titik merah merupakan data densitas butir. Garis biru merupakan data

perubahan suhu terhadap waktu.

Gambar 7 menunjukkan foto kernel setelah proses kalsinasi. Pada akhir proses kalsinasi dengan laju pemanasan 2 °C/menit (Gambar 7A), kernel yang dikalsinasi pada suhu 500 °C masih berbentuk bulat utuh. Nilai kebulatan (*sphericity*) kernel tersinter harus kurang dari 1,2 (Suryawan dan Susiantini, 2007). Untuk melihat efek suhu kalsinasi, suhu lebih dari 500 °C yaitu 600 °C digunakan. Gambar 7B menunjukkan gambar kernel terkalsinasi pada 600 °C dan terlihat bahwa kernel telah mengalami *cracking*. Dari penelitian ini tidak disarankan untuk melakukan kalsinasi kernel CSZ pada suhu 600 °C.



Gambar 7. Perbandingan kebulatan kernel CSZ yang dikalsinasi pada suhu 500 °C (A) dan 600 °C (B) dengan laju pemanasan yang sama

4. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat ditarik dari penelitian ini adalah:

1. Model kinetika proses kalsinasi kernel CSZ dapat didekati dengan reaksi orde 1 dan kecepatan reaksi pembentukan produk dominan ZrO_y adalah:

$$\frac{dx_{Zr}}{dt} = 1400 \exp\left(-\frac{40000}{RT}\right)(1 - x_{Zr})$$

2. Jenis oksida tersimulasi yang diperoleh adalah ZrO_8 (untuk *broth* dengan laju

pemanasan kalsinasi 1 °C/menit) dan $ZrO_{5,5}$ (untuk *broth* dengan laju pemanasan kalsinasi 2 °C/menit).

Daftar Notasi

A = faktor tumbukan
 E = energi aktivasi (J/mol)
 k = konstanta kecepatan reaksi ($m^3/mol.s$)
 P = tekanan
 R = konstanta gas ideal (J/mol.K)
 T = suhu (K)
 t = waktu (menit)
 x = fraksi mol

Daftar Pustaka

- Damunir, Sukarsono, dan Wasito, B., 1999, Pengaruh pencucian dan kalsinasi terhadap sifat gel torium-uranium dan $ThO_2-U_3O_8$, Prosiding P3TM BATAN, Yogyakarta
- Purwadi, M.D., 2010, Desain konseptual sistem reaktor maju kogenerasi berbasis RGTT, Prosiding Seminar Nasional ke-16 Teknologi dan Keselamatan PLTN serta Fasilitas Nuklir, hal. 14-22
- Suryawan, I., 2008, Pengaruh tebal umpan butiran bola $(NH_4)_2U_2O_7.(C_2H_4O)_2$ dan waktu kalsinasi terhadap densitas U_3O_8 , Prosiding Seminar Nasional Penelitian dan Pengelolaan Perangkat Nuklir, Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan BATAN, Yogyakarta
- Suryawan, I. dan Susiantini, E., 2007, Pengaruh konsentrasi uranium dan polivinil alkohol dalam umpan proses sol-gel terhadap hasil butiran bola gel, Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah – Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan BATAN, Yogyakarta
- Susilowati, S.R., Sutarni, Herlani, R., dan Nawangsari, E., 2012, Pengaruh konsentrasi polivinil alkohol (PVA) dan keasaman uranil nitrat (UN) dengan penstabil tetra hidro furfural alkohol (THFA) terhadap sifat fisis kernel U_3O_8 hasil proses gelasi, Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah – Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi

Nuklir, Pusat Teknologi Akselerator dan
Proses Bahan BATAN, Yogyakarta

Susilowati, S.R., Triyono, Nawangsari, E., dan
Widiyati, S., 2013, Pengaruh zat aditif THFA
terhadap porositas dan luas muka kernel
 U_3O_8 hasil gelasi eksternal, Prosiding
Seminar Penelitian dan Pengelolaan
Perangkat Nuklir, Yogyakarta, hal. 79-86

Wang, G., Ma, J., Gao, Y., Zhao, X., Hao, S.,
Deng, C., and Liu, B., 2016a, A comparative
study of small-size ceria-zirconia
microspheres fabricated by external and
internal gelation, *Journal of Sol-Gel Science
and Technology*, 78, hal: 673-681.