
PENGARUH VISKOSITAS SOL DAN PRESOLIDIFIKASI PADA GELASI EKSTERNAL DALAM PEMBUATAN GEL AMMONIUM DIURANAT MENGGUNAKAN *SURROGATE* CERIUM

Sukarsono, Meniek Rahmawati

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir – BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, 15314

e-mail : skarsono@batan.go.id

(Naskah diterima: 06-02-2017, Naskah direvisi: 19-05-2017, Naskah disetujui: 08-06-2017)

ABSTRAK

PENGARUH VISKOSITAS SOL DAN PRESOLIDIFIKASI PADA PROSES GELASI DALAM EKSTERNAL PEMBUATAN GEL AMMONIUM DIURANAT MENGGUNAKAN *SURROGATE* CERIUM. Proses gelasi eksternal digunakan dalam pembuatan gel ammonium diuranat dan diproses lebih lanjut menjadi partikel UO_2 terlapis. Partikel UO_2 terlapis merupakan inti bahan bakar reaktor suhu tinggi (RST). Dalam makalah ini akan dijelaskan proses gelasi eksternal pembuatan gel menggunakan bahan pengganti (*surrogate*) zirkonium yang distabilkan dengan cerium. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari proses gelasi gel ammonium diuranat dan pengaruh viskositas gel serta proses presolidifikasi terhadap kebulatan gel yang dihasilkan. Parameter yang dianalisis adalah viskositas sol dengan variasi penambahan bahan aditif dan proses gelasi dengan presolidifikasi (dengan aliran gas NH_3) dan tanpa presolidifikasi (tanpa aliran gas NH_3). Gel Ce-Zr dibuat melalui proses yang sama dengan proses pembuatan gel ADU yaitu proses gelasi eksternal. Larutan campuran cerium nitrat dan zirkonium dengan kadar Ce 12% mol ditambahkan urea, *tetra hydro furfuryl alcohol* (THFA) dan *poly vinyl alcohol* (PVA) menjadi larutan sol sebagai umpan proses gelasi. Nozzle penetes larutan sol divibrasi dengan frekuensi berkisar 90-110 Hz dengan amplitudo tertentu. Presolidifikasi dilakukan dengan melewatkan tetesan sol pada gas NH_3 dan tetesan ditampung pada kolom gelasi berisi NH_4OH . Pengoperasian kolom gelasi untuk menghasilkan gel yang bulat dan seragam dilakukan pengaturan frekuensi, amplitudo dan laju alir larutan sol. Kolom gelasi yang diperasikan dengan frekuensi 100 Hz, viskositas larutan sol sebesar 97 cP dan laju alirnya 25,8 mL/menit menghasilkan gel dengan kehalusan, keseragaman dan kebulatan yang relatif baik. Sol dengan viskositas 56 cP mempunyai laju alir yang relatif baik sebesar 28,8 mL/menit, sedangkan pada viskositas 46 cP diperoleh laju alir 30 ml/menit. Pengoperasian alat gelasi pada frekuensi 110 Hz, 100Hz dan 90 Hz, menghasilkan gel yang halus, seragam dan bulat pada laju alir sol 27,9; 25,8 dan 21,2 mL/menit. Proses gelasi dengan aliran gas NH_3 menghasilkan gel yang lebih bulat dan seragam dibandingkan dengan tanpa aliran gas NH_3 yang menghasilkan gel yang tidak bulat. Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa viskositas sol dan frekuensi vibrasi *nozzle* penetes mempengaruhi laju alir sol tetapi tidak mempengaruhi kebulatan gel. Makin besar viskositas sol, makin kecil laju alir sol untuk mendapatkan gel yang terpisah, seragam dan bulat. Meningkatkan frekuensi vibrasi akan memperbesar laju alir untuk mendapat gel yang baik dan proses gelasi tanpa presolidifikasi menghasilkan gel yang tidak bulat.

Kata kunci: proses sol-gel, bahan bakar RST, cerium, zirkonium, gelasi eksternal, presolidifikasi.

ABSTRACT

EFFECT OF SOL VISCOSITY AND PRESOLIDIFICATION ON EXTERNAL GELATION PROCESS OF AMMONIUM DIURANATE GEL PREPARATION USING SURROGATE CERIUM.

The external gelation process is used in the preparation of ammonium diuranat gel with processed into UO_2 coated particles. UO_2 coated particles are the core of high temperature reactor (HTR) fuels. This paper reported the research of gel preparation through external gelation process using a sorrogate of zirconium stabilized cerium. The purpose of this study was to determine the effect of sol viscosity and presolidification related to gel roundness which was produced in the operation of the gelation unit in the laboratory of High Temperature Nuclear Reactor Fuel. The parameters studied were sol viscosity by varying the addition of additive and gelation process with presolidification (with NH_3 gas stream) and without presolidification (without NH_3 gas flow). The Ce-Zr gel can be prepared through a similar process of ADU gel preparation. A mixture of cerium and zirconium nitrate solution with Ce content of 12 mole %, was added by urea as a pH regulator and added by additive materials of tetra hydrofurfuryl alcohol (THFA) and poly vinyl alcohol (PVA). The solution was ready to be used in the gelation process. Sol solution was fed into the gelation column by pressing using compressed air. The sol solution entered the gelation column through the dripping node nozzle was vibrated with frequency of 90-110 Hz and certain amplitude. The droplets was passed on a column containing NH_3 gas so that occurred presolidification on the surface of the droplets. The drops fall to the solution medium containing NH_4OH in the gelation column. The compaction occurred due to the polymerization of cerium nitrate and zirconium nitrate at a pH of about 10. The gel was accommodated in a container located under the gelation column and allowed to be at least 2 hours to complete the solidification. The gel was washed successively with aqueous NH_4OH , water and isopropyl alcohol and continued by drying. Operation of the gelation column to produce a round and uniform gel required adjustment the frequency, amplitude and flow rate of the sol solution. Operation of gelation columns at a frequency of 100 Hz using a sol with a viscosity of 97 cP and a flow rate of 25.8 mL/min produced a gel with smooth, uniformity and a relatively good sphere. For sol with a viscosity of 56 cP had relatively good flow rate was 28.8 mL/min and at a low viscosity of 46 cP, a flow rate of 30 ml/min is obtained. Operating the gelation device at frequencies of 110 Hz, 100 Hz and 90 Hz, produced a smooth, uniform and round gel at a sol flow rate of 27.9 mL/min, 25.8 mL/min and 21.2 mL/min. The gelation process with NH_3 gas stream as a presolidative medium produced a more rounded and uniform gel than with no NH_3 gas stream that resulted the non-round gel. From this studied it could be concluded that the viscosity of the sol and the vibration frequency of the dropout nozzle affects the flow rate of the sol but did not affect the gel roundness. The larger viscosity of solution, the smaller the flow rate of the sol to get a separate, uniform and round gel. The greater vibrational frequency also increases the flow rate to get a good gel. The gelation process without presolidification resulted a non-round gel.

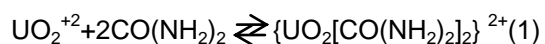
Keywords: sol-gel process, high temperature reactor fuel, cerium, zirconium, external gelation, presolidification.

PENDAHULUAN

Indonesia dalam hal ini BATAN sedang mempersiapkan reaktor daya yang pertama yaitu Reaktor Daya Eksperimental (RDE). Reaktor yang direncanakan dibangun di kawasan Serpong dengan kapasitas 10 MWt dan jenisnya adalah HTGR (*High Temperature Gas Reactor*) atau Reaktor Suhu Tinggi[1]. Reaktor ini telah dilakukan studi kelayakan dan ijin tapaknya sudah disetujui oleh BAPETEN. Untuk mendukung pengoperasian RST tersebut diperlukan penelitian bahan bakar nuklir RST sehingga pada saatnya nanti, Indonesia mampu mempersiapkan bahan bakar RST secara mandiri. Bahan bakar RST dapat diklasifikasi dalam dua jenis yaitu reaktor dengan jenis *core* berupa blok prismatic yang dikembangkan di Inggris dan Amerika dan jenis bahan bakar bentuk bola (*pabble bed reactor*) yang dikembangkan di Jerman, China, Rusia, Afrika Selatan. Di Indonesia penelitian bahan bakar RST diarahkan ke bahan bakar bentuk bola[1,3,4].

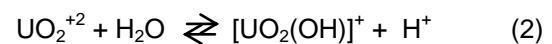
Pembuatan bahan bakar RST bentuk bola melibatkan banyak proses mulai dari pemurnian uranium dengan cara ekstraksi, proses gelasi menghasilkan gel uranium, pencucian, pengeringan, reduksi dan *sintering* sampai diperoleh kernel UO_2 sinter. Proses dilanjutkan dengan pelapisan kernel UO_2 sinter sehingga dihasilkan kompaksi partikel berlapis menjadi bahan bakar nuklir.

Uranium yang digunakan adalah uranil nitrat murni hasil ekstraksi berkualifikasi ADUN (*Acid Deficient Uranil Nitrate*)[5]. Penambahan urea pada larutan uranium nitrat pada proses gelasi dimaksudkan untuk mengikat uranium nitrat menjadi senyawa kompleks menurut persamaan reaksi sbb[5]:



Bila dipanaskan senyawa kompleks ini akan terurai menjadi NH_3 . Terhadap larutan uranil

nitrat ditambahkan bahan aditif PVA dan THFA menjadi larutan sol yang siap untuk dilakukan proses gelasi (*casting*). Pada proses tetesan larutan sol masuk ke dalam kolom gelasi, melalui lingkungan gas NH_3 dan larutan NH_4OH , sehingga terjadi perubahan pH sekitar 10 yang memicu terjadinya polimerisasi uranil nitrat menurut reaksi sbb [5]:



Reaksi hidrolisa ini berlanjut sehingga terbentuk butiran hasil reaksi polimerisasi berupa gel. Reaksi polimerisasi perlu disempurnakan melalui proses aging (*aging*) yaitu proses penuaan dengan perendaman dalam medium larutan NH_4OH yang bertujuan untuk menyempurnakan proses gelasi dan menstabilkan struktur gel[6].

Sementara itu, untuk menghilangkan bahan-bahan (kontaminan) lain yang masih terdapat di dalam gel, perlu dilakukan pencucian. Proses pencucian (*washing*) bertujuan untuk menghilangkan sisa medium gelasi dari permukaan butiran gel, nitrat, sisa bahan aditif dan produk samping proses gelasi dari dalam butiran gel. Medium gelasi dan bahan-bahan lain yang masih menempel pada permukaan butiran harus dihilangkan karena dapat mengganggu proses pengeringan dan pemanasan dan menyebabkan keretakan gel. Pencucian pertama menggunakan NH_4OH encer untuk mengambil sisa NH_4OH pekat yang ada dalam gel, agar difusi tidak terlalu cepat. Pencucian ke 2 mengambil pengotor-pengotor dan sisa NH_4OH . Pencucian ke 3 membersihkan air pencuci dengan pelarut organik. Pelarut organik yang biasa digunakan antara lain: CCl_4 , iso propil alkohol, aseton, heksana dan lain-lain yang mempunyai titik didih rendah agar mudah menguap[4,6].

Gel ADU kemudian dikenakan proses pengeringan, kalsinasi, reduksi dan *sintering* menjadi partikel UO_2 tersinter

dengan diameter kurang lebih 0,5 mm. Partikel UO_2 tersinter tersebut digunakan sebagai bahan untuk proses pelapisan menjadi partikel terlapis[3,7,8,9]. Pengeringan merupakan proses fisika untuk pengurangan kadar air atau bahan yang mudah menguap dari bahan yang dikeringkan. Prinsip dari proses pengeringan adalah perpindahan massa bahan yang mudah menguap dalam bahan yang dikeringkan, dari fase air ke fase uap. Dalam perpindahan massa diperlukan tenaga berupa panas. Faktor faktor yang berpengaruh dalam proses pengeringan adalah: temperatur, tekanan, aliran udara, luas permukaan, kadar air atau bahan yang mudah menguap dalam bahan.

Sistem vibrasi *nozzle* dalam proses gelas bertujuan untuk menghasilkan tetesan berbentuk bulat dengan diameter seragam. Sol dengan sifat-sifat tertentu akan menghasilkan gel dengan diameter tertentu pula. Laju alir sol berbanding lurus dengan frekuensi vibrasi *nozzle*. Hubungan antara frekuensi dan laju alir mengikuti persamaan berikut[10]:

$$Q = \frac{\pi d^3}{6} f \quad (4)$$

dengan

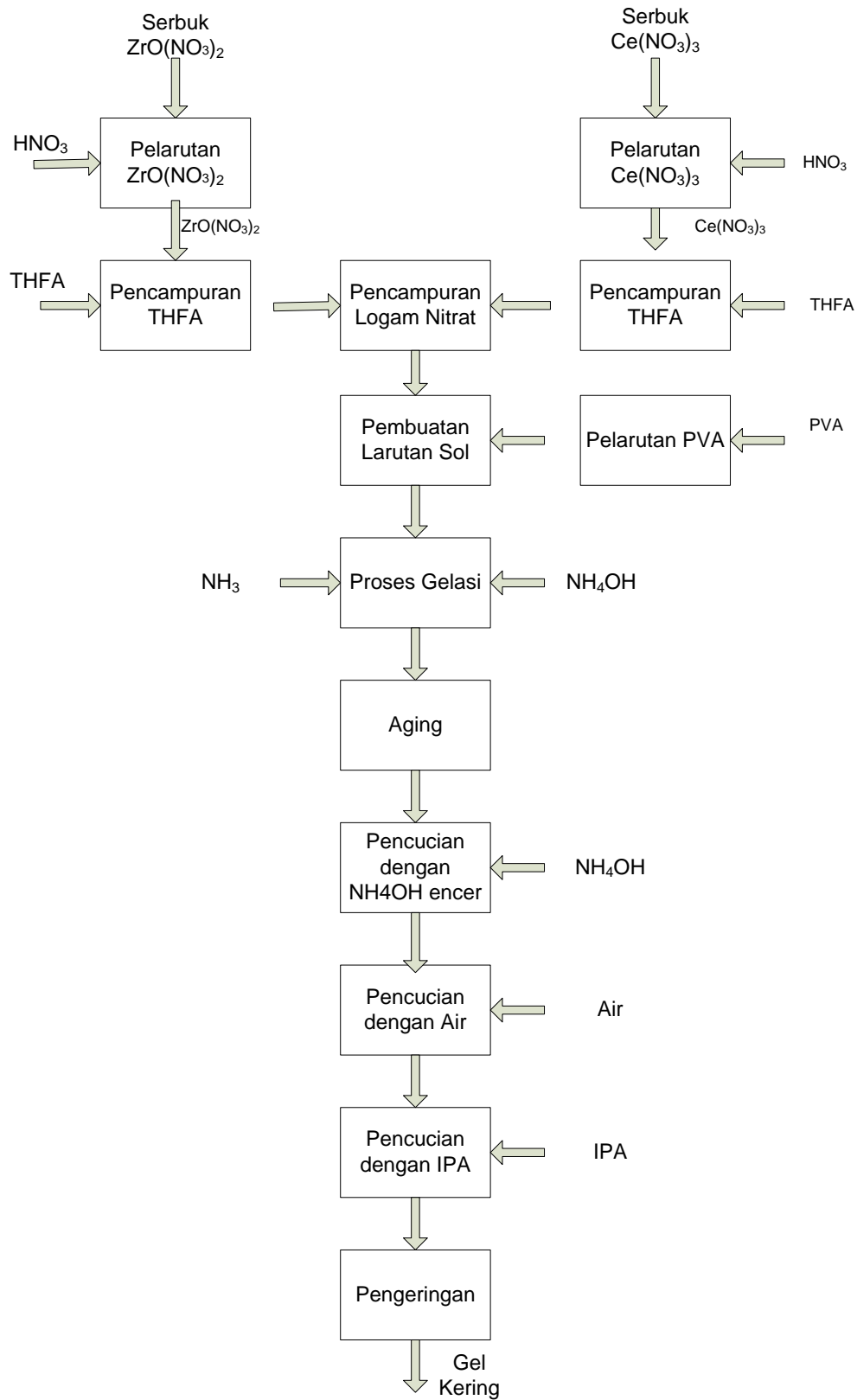
- Q = laju alir sol
- d = diameter partikel gel
- f = frekuensi vibrasi

Menurut Matthews[11], tetesan sol terbentuk karena keseimbangan gaya berat tetes yang jatuh dari *nozzle* dan tahanan oleh *nozzle*. Ketika tetes sol jatuh gaya berat sol ditambah kekuatan kinetik dari fluida yang mengalir keluar dari lubang *nozzle* melebihi gaya yang bekerja menahan tetes jatuh pada orifice (tegangan antar muka ditambah gaya tekan keatas dari media). Volume tetes (untuk pada aliran yang rendah) dapat dinyatakan dengan persamaan

$$V_s = \frac{F\pi\gamma D_o}{g\Delta\rho} \quad (5)$$

- dengan: V_s = Volume tetes
- γ = tegangan antar muka
- D_o = diameter *nozzle*
- g = gravitasi
- $\Delta\rho$ = beda densitas antara dua Fluida
- F = Faktor koreksi tetes tinggal di *nozzle*

Dalam penelitian ini uranium akan diganti dengan bahan pengganti (*surrogate*). Campuran Ce-Zr oksida pada kadar Ce 10-12 %, mempunyai struktur kristal yang tidak berubah selama proses pemanasan sampai temperatur 2200°C. Penggunaan bahan *surrogate* dimaksudkan untuk membatasi penggunaan bahan radioaktif dan mengembangkan penelitian proses pembuatan gel ADU. Campuran Ce-Zr tersebut mengalami proses yang sama pada waktu proses gelas membuat gel dan pada waktu proses panas yaitu kalsinasi, reduksi, sintering sampai pelapisan. Material Ce-Zr oksida tidak mengalami perubahan struktur kristal pada proses pemanasan sampai temperatur 1500°C, sehingga cocok digunakan juga sebagai *surrogate/dummy* inti partikel terlapis[9,10]. Atas dasar itu sebagai bahan pengganti uranium digunakan bahan Ce yang distabilkan dengan Zr (CSZ) dan digunakan Ce-Zr nitrat. Proses yang terjadi dalam material pengganti diharapkan dapat mewakili proses yang terjadi pada uranium. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh data karakterisasi dan kondisi optimum proses gelas yang menghasilkan gel yang baik untuk pembuatan kernel tersinter dari bahan pengganti uranium/non radioaktif Ce distabilkan dengan Zr. Fenomena proses pembuatan kernel diteliti untuk melihat hubungan antara variabel seperti viskositas, laju alir, frekuensi vibrasi, amplitudo vibrasi, pada pembuatan gel Ce. Diagram alir untuk proses gelas cerium distabilkan dengan zirkonium dapat dilihat dalam Gambar 1.

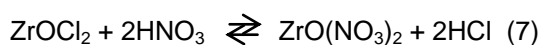


Gambar 1. Diagram pembuatan gel cerium distabilkan dengan zirkonium.

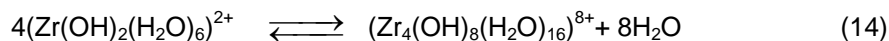
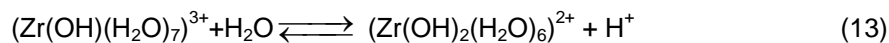
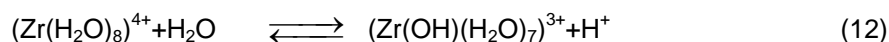
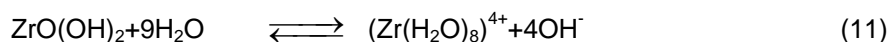
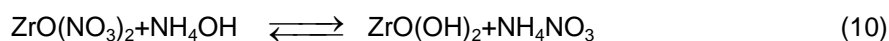
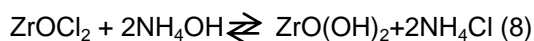
Senyawa logam nitrat yang digunakan dalam penelitian ini adalah zirkonium dan cerium nitrat yang mempunyai kelarutan tinggi yaitu masing-masing 693 g/L dan 2340 g/L. Apabila bahan yang digunakan adalah zirkonium oxy kloride ($ZrOCl_2$) senyawa itu perlu diubah menjadi zirkonium nitrat untuk menyamakan semua logam menjadi garam nitrat. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



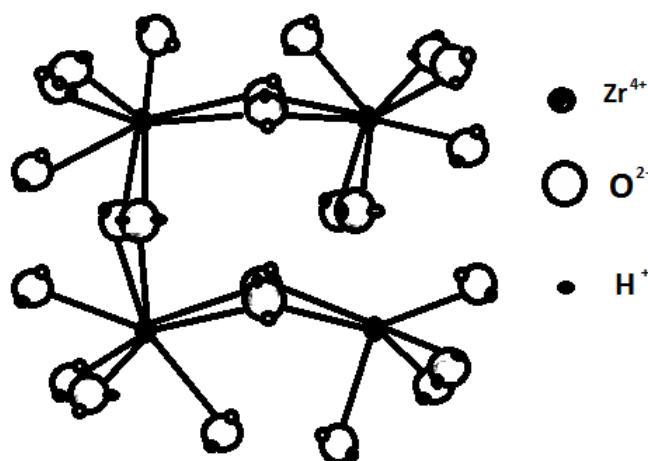
Kalau ditambahkan asam nitrat



diendapkan lebih dulu menjadi Zr hidroksida untuk mengurangi keberadaan senyawa-senyawa lain.



$(Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16})^{8+}$ disebut sebagai ion kompleks zirkonium tetrametrik



Gambar 2. Kompleks zirkonium tetrametrik

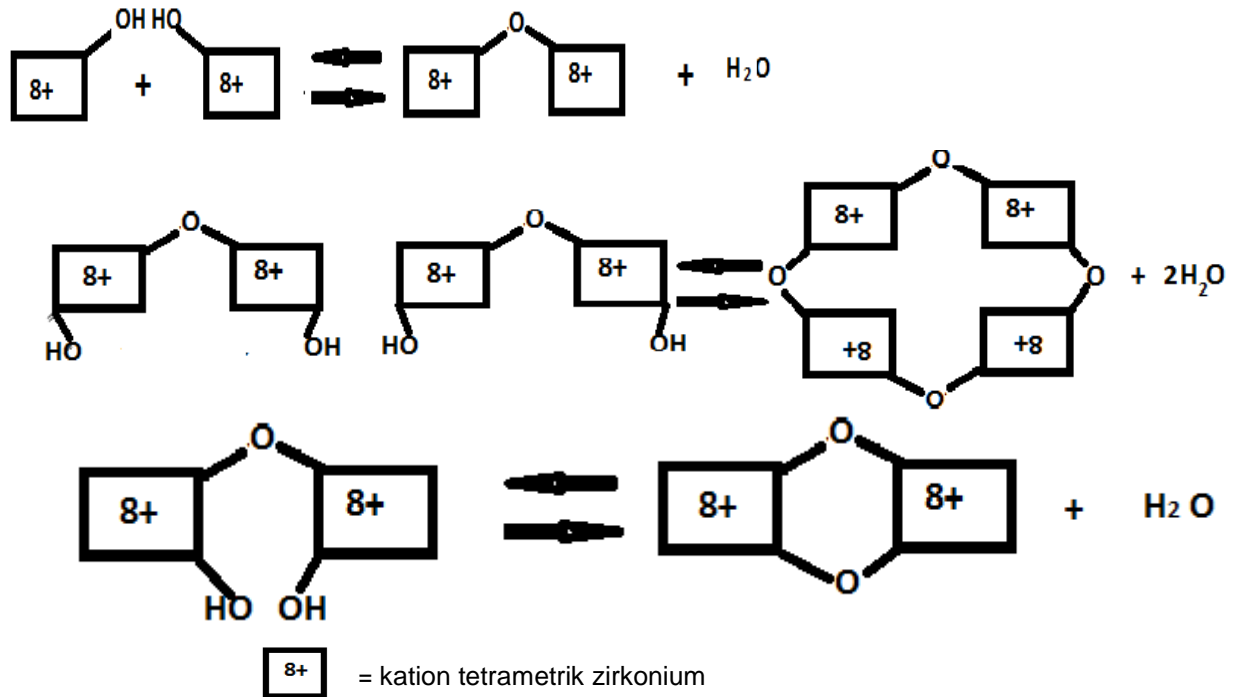
Reaksi hidrolisa berlanjut dan terjadi polimerisasi menjadi gel zirkonium $(Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16})^{8+} + nH_2O \rightleftharpoons Zr_4(OH)_{8+n}(H_2O)_{16}^{(8-n)+} + nH^+$ (15)

Secara simbolik reaksi tersebut dapat digambar seperti pada Gambar 3.

Endapan $ZrO(OH)_2$ disaring kemudian dilarutkan dengan asam nitrat sehingga diperoleh zirkon oxy nitrat.

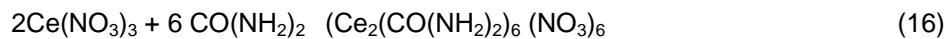


Inti dari proses gelasi adalah perubahan pH yang menyebabkan terjadinya proses hidrolisa dan polimerisasi. Pada waktu tetes sol masuk dalam media gelasi terjadi perubahan pH sekitar 10, sehingga terjadi reaksi pengomplekan dan polimerisasi yang memadatkan tetesan sol menjadi gel. Mekanisme kinetika reaksi pengomplekan dan pembentukan gel pada gelasi zirkonium nitrat dapat dijelaskan sbb: Sol yang mengandung cerium nitrat dan zirkonium nitrat bereaksi dengan larutan NH_4OH , terjadi reaksi pengkompleks sebagai berikut[11, 12, 13]:

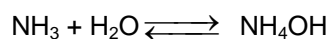
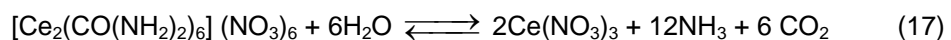


Gambar 3. Mekanisme terjadinya polimerisasi pada gel zirkonium

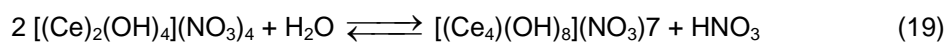
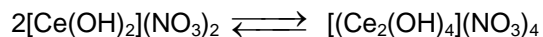
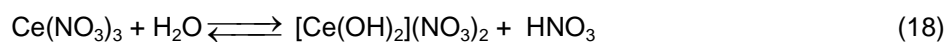
Demikian juga cerium nitrat, dengan penambahan bahan aditif seperti PVA dan THFA, bereaksi dengan ammonium hidroksi membentuk senyawa kompleks. Reaksi Reaksi cerium dengan urea



Reaksi peruraian dengan adanya panas



Reaksi hidrolisa cerium nitrat pada proses polimerisasi



dan seterusnya sehingga terjadi polimerisasi dari cerium nitrat menjadi gel cerium.

Senyawa kompleks dari cerium menyebabkan tetesan sol menjadi keras membentuk gel cerium hidroksida gabungan antara Zr dan Ce hidroksida yang berpolimerisasi, membentuk gel yang baik dan apabila dikalsinasi menjadi oksida akan membentuk campuran stabil karena tidak

cerium nitrat yang dianalogikan dengan reaksi polimerisasi uranium nitrat seperti pada persamaan 1,2 dan 3 adalah sbb[5]:

ada perubahan struktur kristal apabila dipanaskan sampai temperatur 1500°C.

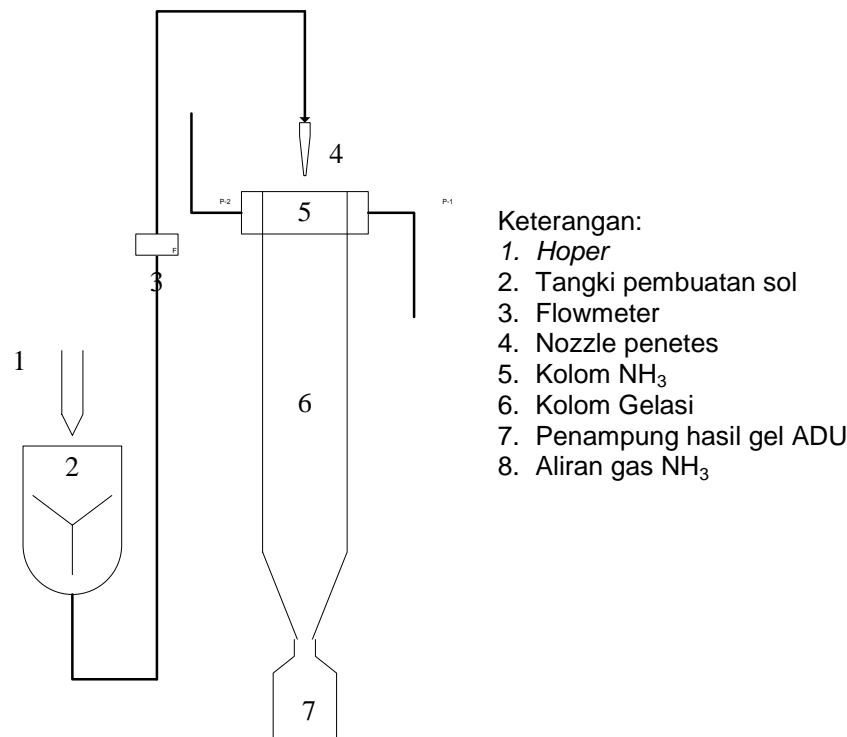
METODOLOGI

Unit peralatan gelasi yang digunakan, terdiri dari 3 unit yaitu: 1. Unit Pelarutan; 2. Unit Pembuatan larutan sol dan Gelasi; 3. Unit *Aging, Drying and Washing*. Alat ini dioperasikan secara semi kontinyu dan mempunyai kapasitas

pengolahan uranium hingga sampai 1,5 kg setiap *batch*.

Penelitian pembuatan gel ADU disimulasi dengan bahan pengganti (*surrogate*) cerium yang distabilkan dengan zirkonium. Bahan yang digunakan adalah cerium nitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dan zirkonium oksida nitrat ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Kedua bahan dilarutkan dengan asam nitrat menjadi campuran garam nitrat. Serbuk $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ditimbang dengan berat tertentu dilarutkan dengan air menjadi larutan zirkonium oksida nitrat induk dengan konsentrasi 377g/L. Larutan induk $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ sebanyak 70 cc, dimasukkan dalam beker gelas dan dipanaskan hingga 70°C . Larutan kemudian ditambahkan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 4,175 g sedikit demi sedikit sampai habis dan didinginkan. Larutan garam nitrat ditambahkan urea 22,7 g dan diaduk sampai homogen. Serbuk PVA dilarutkan dengan air dan dipanaskan sampai larut sempurna untuk mendapatkan konsentrasi 220 g/L. Sebanyak 10 mL larutan THFA dimasukkan dalam larutan zirkonium oksida nitrat + cerium nitrat dan separuhnya lagi dicampur dengan larutan PVA 220g/L sebanyak 20 cm^3 . Penambahan PVA bisa divariasikan untuk menghasilkan sol dengan viskositas berbeda-beda. Kedua larutan kemudian dicampurkan menjadi satu campuran larutan, kemudian diaduk sambil dipanaskan sampai homogen. Sol setelah

mengenap selama 1 malam, kemudian digelasi (*casting*) dalam kolom gelas dengan meneteskan sol ke dalam larutan ammonium hidroksida. Alat untuk melakukan proses gelasi (*casting*) dapat dilihat dalam Gambar 4. Alat gelas dipersiapkan dengan mengisi kolom gelas dengan larutan NH_4OH dan mengalirkan gas NH_3 untuk *presolidifikasi* gel. Larutan sol yang berada dalam tangki pengumpan, ditekan menggunakan udara tekan dan dialirkan ke perangkat penetes. Larutan sol melalui *nozzle* diameter 1 mm yang divibrasi pada frekuensi dan amplitudo tertentu. Tetesan sol sebelum jatuh ke media gelas melalui lapisan gas NH_3 sehingga terjadi proses *presolidifikasi* gel dan proses pengerasan pada permukaan tetes. Proses gelasi menggunakan frekuensi vibrasi 90, 100 dan 110 Hz, sedang laju alir sol dan amplitudo diatur sehingga menghasilkan tetesan sol yang terpisah dan seragam. Gel hasil proses gelasi ditampung dalam wadah yang berisi ammonia selama 2 jam dan kemudian gel dikeluarkan untuk proses pencucian. Gel dicuci dengan ammonia encer 3 kali selama 30 menit, 6 kali dengan air bebas mineral untuk mengambil ammonium nitrat hasil samping gelas dan bahan organik lain yang ada dalam gel dan terakhir 4 kali dengan isopropil alkohol untuk menyerap air[12].



Gambar 4. Peralatan proses gelasi eksternal

HASIL DAN PEMBAHASAN

Bahan aditif THFA dan PVA yang ditambahkan pada larutan induk Ce-Zr nitrat memberikan sol dengan kekentalan tertentu. Tabel 1 menunjukkan bahwa viskositas sol yang dihasilkan dengan variasi kadar PVA. Variasi konsentrasi Zr dan Ce dalam larutan induk dan menghasilkan larutan yang

mempunyai sifat-sifat yang berbeda. Parameter yang menentukan sifat-sifat sol diantaranya adalah konsentrasi Ce dan Zr, jumlah asam nitrat yang ditambahkan atau pH prenetralisasi umpan, konsentrasi bahan aditif ditambahkan dan perbandingan bahan aditif. Komposisi bahan pembuatan sol yang menghasilkan sol dengan viskositas tertentu dapat dilihat dalam Tabel 1.

Tabel 1. Data larutan sol zirkonium distabilkan dengan cerium

| | Konsentrasi Zr g/L | Konsentrasi Ce g/L | Kadar THFA % volume | Kadar PVA (g/L) | Viskositas (cP) |
|-------|-----------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| Sol A | 44 | 10,4 | 15 | 36 | 56 |
| Sol B | 44 | 10,4 | 15 | 48 | 97 |

Tabel 1 menunjukkan bahwa sol menggunakan jumlah PVA dan THFA yang berbeda akan menghasilkan sol dengan viskositas berbeda. Penambahan PVA yang lebih banyak menghasilkan sol dengan viskositas yang lebih besar.

Proses gelasi CSZ dari beberapa larutan sol dengan viskositas yang bervariasi telah dilakukan di unit proses

gelasi menggunakan vibrasi dengan frekuensi dan amplitudo yang berbeda. Pengoperasian alat gelasi dengan seting pada frekuensi dengan nilai tertentu (90, 100, dan 110 Hz), kemudian larutan sol dialirkan dengan laju alir dan amplitudo vibrasi disesuaikan sehingga menghasilkan tetes yang terpisah, seragam dan stabil. Viskositas sol dan frekuensi yang berbeda

memberikan laju alir yang berbeda pula. Data hubungan antara frekuensi, viskositas

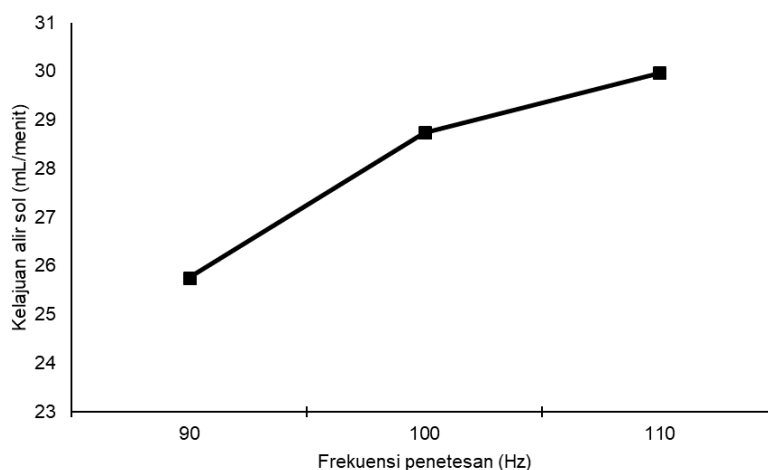
dan kecepatan alir sol dapat dilihat dalam Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Uji coba penetasan sol Zr distabilkan dengan Ce (Konsentrasi 164g/L $ZrO(NO_3)_2$, 32g/L $Ce(NO_3)_3$, THFA 15%)

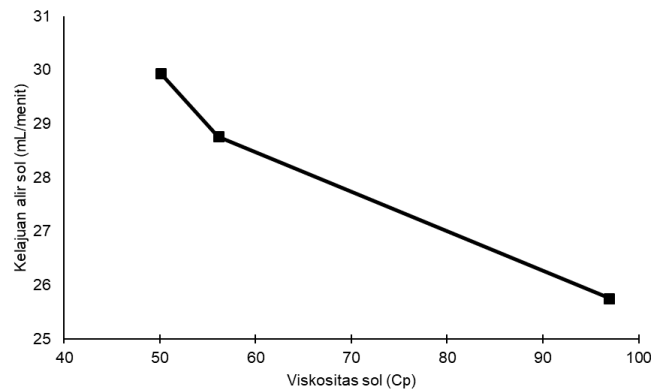
| | Sol A (viskositas 97cP) | | | Sol B (viskositas 56cp) | Larutan PVA (viskositas 46cP) |
|-----------------------------|----------------------------|------|------|----------------------------|----------------------------------|
| Frekuensi vibrasi (1/menit) | 90 | 100 | 110 | 100 | 100 |
| Laju alir sol (mL/menit) | 21,2 | 25,8 | 27,9 | 28,8 | 30 |

Dari data pada Tabel 2 diperoleh hubungan laju alir dengan frekuensi vibrasi dan laju alir dengan viskositas. Hasil tersebut dibuat dalam bentuk grafik seperti yang dilihat pada Gambar 5 dan 6. Frekuensi vibrasi menunjukkan berapa kali getaran *nozzle* per menit pada proses gelasi. Hal ini diasumsikan bahwa pada setiap kali getaran terjadi penetasan sol dengan diameter tertentu. Diameter gel yang terbentuk tergantung pada sifat-sifat gel dan diameter *nozzle*, sehingga untuk sol dengan sifat-sifat yang sama maka frekuensi akan berbanding lurus dengan laju alir sol. Hal ini sesuai dengan persamaan reaksi (1) yang menunjukkan hubungan linier antara frekuensi dengan laju alir untuk diameter gel yang sama. Gambar 5 menunjukkan bahwa

pada sol A dengan viskositas 97 cP apabila ditetaskan dengan frekuensi yang berbeda, laju alir sol juga berbeda. Semakin besar frekuensi vibrasi digunakan semakin besar laju alir sol yang dibutuhkan untuk menghasilkan tetesan yang terpisah dan berdiameter seragam. Amplitudo tidak berkorelasi dengan laju alir karena amplitudo bersama-sama dengan laju alir digunakan untuk mengatur tetesan yang jatuh terpisah, seragam dan stabil. Pada saat tetesan sol paling baik, volume tetesan yang keluar dari *nozzle* sama dengan sol yang mengalir yang ditunjukkan pada flometer. Pada keadaan itu tetesan bisa terpisah satu sama lain dan stabil sehingga tetesan yang terjadi ukurannya seragam.



Gambar 5. Hubungan frekuensi penetasan dengan laju alir sol



Gambar 6. Hubungan kekentalan sol dengan laju alir sol pada frekuensi vibrasi 100 Hz

Kondisi terbaik pengoperasian kolom penetes, diperoleh pada proses gelasi dengan mengatur frekuensi vibrasi *nozzle* tertentu misalnya frekuensi pada 100Hz, kemudian diamati tetesan sol yang keluar dari *nozzle*. Laju alir sol dan amplitudo vibrasi diatur demikian rupa, sehingga menghasilkan tetes yang terpisah, seragam dan stabil. Keadaan tetesan yang demikian akan menghasilkan gel yang seragam dan kebulatan paling baik. Nilai kesesuaian antara 3 (tiga) parameter, frekuensi, laju alir dan amplitudo pada saat menghasilkan tetesan yang baik itu yang dicari pada penelitian ini. Nilai kesesuaian tersebut apabila diubah salah satu parameter akan menyebabkan tetesan tidak terpisah, tidak bulat dan tidak seragam. Gambar 6 menunjukkan bahwa gelasi pada frekuensi yang sama yaitu 100 Hz, viskositas sol yang semakin besar, untuk mendapatkan tetesan yang baik dan terpisah, laju alirnya justru semakin turun. Proses gelasi sol A dengan viskositas 97 cP laju alir yang menghasilkan gel seragam adalah 25,8 mL/menit, sol B dengan viskositas 56 laju alirnya adalah 28,8 mL/menit dan larutan PVA yang mempunyai viskositas 50 cP laju alir stabil pada 30 mL/menit. Gambar tetesan sol yang baik dapat dilihat dalam Gambar 7. Gambar 6 menunjukkan semakin tinggi viskositas sol, laju alir untuk menghasilkan gel yang baik (seragam, bulat dan stabil) semakin kecil. Kalau dilihat pada persamaan reaksi (2), diperoleh hubungan antara volume tetes

yang terbentuk dengan tegangan antar muka dan densitas fluida. Peningkatan viskositas sol disebabkan karena penambahan PVA pada larutan sol dan menghasilkan sol dengan densitas yang semakin besar. Penambahan PVA tentu akan menyebabkan perbedaan densitas lebih besar sehingga menurut persamaan reaksi (2) akan menyebabkan volume tetes semakin kecil yang berarti diameter tetes juga semakin kecil. Persamaan reaksi (1) menunjukkan bahwa semakin kecil diameter tetes untuk frekuensi yang sama akan menyebabkan laju alir yang semakin kecil. Perubahan komposisi bahan pada larutan sol bisa menyebabkan tegangan antar muka juga berubah yang kemungkinan menjadi besar. Meningkatnya tegangan antar muka, menyebabkan volume maupun diameter tetes menjadi semakin besar, namun karena tegangan muka dan densitas tidak dianalisis dalam penelitian ini maka belum bisa dipastikan bahwa semakin besar viskositas akan menyebabkan laju alir semakin besar.



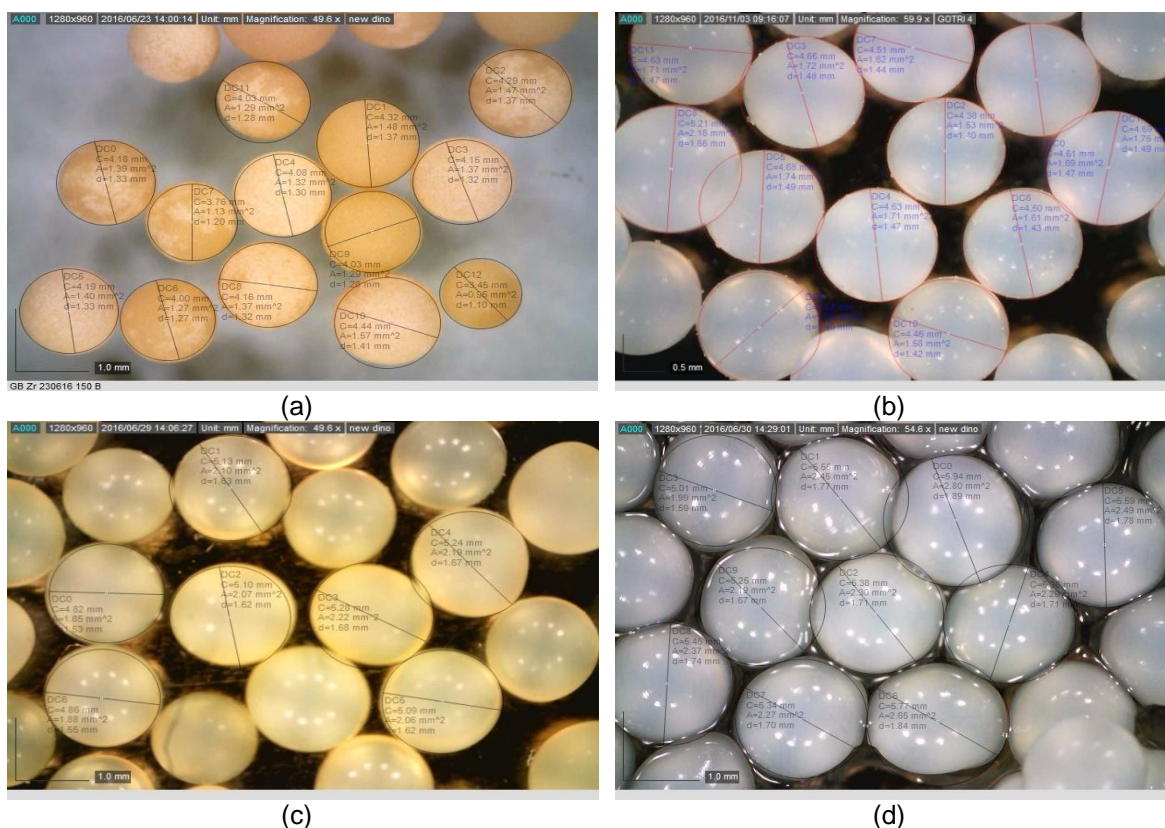
Gambar 7. Tetes sol keluaran *nozzle* penetes yang baik

Gel CSZ yang dihasilkan dari proses gelasi kemudian dikeringkan pada proses pengeringan. Sampel gel CSZ dengan variasi kadar THFA dan PVA menghasilkan viskositas gel berbeda-beda serta cara proses gelasi yang berbeda, juga menghasilkan bentuk serta sifat gel yang berbeda pula. Gambar 8 menunjukkan gambaran gel basah dari larutan sol dengan viskositas 46, 56, 97 dan 150 CP. Sol dengan viskositas 150 adalah sol yang larutan induk Ce-Zr sudah terjadi endapan sebelumnya, sehingga tidak dibandingkan hubungan diameter gel dengan viskositas, karena sifat sol sudah jauh berbeda.

Proses gelasi yang dikenakan terhadap sol tersebut juga divariasikan yaitu sol digelasi menggunakan kolom gelasi berisi NH_4OH dengan pengaliran gas NH_3

dan tanpa pengaliran gas NH_3 untuk *presolidifikasi* sebelum tetes jatuh ke cairan.

Gambar 8a dihasilkan gel dari proses gelasi menggunakan aliran gas NH_3 untuk *presolidifikasi*. Pada waktu pembuatan sol sudah terjadi endapan, yang artinya kelarutannya sudah terlampaui. Sol yang sebagian sudah mengendap tersebut dicoba untuk dilakukan proses gelasi dengan menambahkan PVA dan THFA. Karena sebelumnya sudah terjadi endapan maka keadaan sol tidak homogen dan kalau dibiarkan lama endapan akan terpisah di dasar tempat sol. Kekentalan larutan terukur 150 cP. Gel dari sol tersebut ternyata menghasilkan gel dengan kebulatan (*sphericity*) yang baik (dibawah angka 1,1) dan berpori-pori dan sampai proses pengeringan, gel tersebut tidak terlihat adanya keretakan.



Gambar 8. Gel basah dari beberapa proses gelasi.

- Gel dari sol viskositas 150 cP dilakukan penetasan di kolom gelasi dengan aliran NH_3 tapi sol sudah mengendap
- Gel dari sol viskositas 46 cP dilakukan penetasan di kolom gelasi dengan aliran NH_3
- Gel dari sol viskositas 56 cP dilakukan penetasan di kolom gelasi dengan aliran NH_3
- Gel dari sol viskositas 97 cP dilakukan penetasan di kolom gelasi tanpa aliran NH_3

Gambar 8 b menunjukkan bahwa telah dihasilkan sol berasal dari larutan induk (ZrO-Ce) nitrat. Larutan (ZrO-Ce) nitrat diprenetralisasi dengan menambahkan urea yang tujuannya guna meningkatkan pH sedikit mendekati pH pengendapan tetapi belum mengendap. Pada saat itu sudah terbentuk koloid dalam larutan dan kemudian ditambah dengan aditif THFA dan PVA untuk pengental dan menjaga struktur gel yang terjadi agar stabil. Viskositas sol yang dihasilkan mempunyai viskositas 46 cP. Gel kemudian digelasi sesuai standar proses gelasi. Proses gelasi dilengkapi dengan *presolidifikasi* menggunakan gas NH₃ pada waktu tetesan jatuh sebelum mencapai larutan NH₄OH. Diperoleh gel yang baik dengan kebulatan yang cukup seragam dan struktur yang halus dan kebulatan tinggi.

Gambar 8c adalah hasil dari sol yang sama dengan dengan sol 8b hanya berbeda dalam proses penambahan PVA dan THFA. Viskositas gel 56 cP. Proses gelasi dilakukan pada kolom gelasi dengan menggunakan prosedur standar yang baku. Proses gelasi dilengkapi dengan *presolidifikasi* menggunakan gas NH₃ pada waktu tetesan jatuh sebelum mencapai larutan NH₄OH. Gel yang terbentuk juga seragam dengan kebulatan (*sphericity*) baik. Prosedur proses gelasi dilakukan dilakukan untuk memproduksi gel dengan kualitas yang baik, yaitu seragam, struktur halus dan kebulatan yang tinggi.

Gambar 8d adalah gel hasil gelasi yang dari sol dengan kekentalan 96 cP yaitu sol yang sama dengan sol 8b hanya diberikan tambahan PVA yang lebih banyak. Proses gelasi sol tersebut terjadi tanpa menggunakan aliran NH₃ untuk *presolidifikasi* tetesan sol. Pada waktu tetesan jatuh pada permukaan cairan, belum ada pengerasan permukaan tetesan karena belum terjadi reaksi *presolidifikasi* pada permukaan tetesan. Akibatnya gel yang terbentuk tidak bisa bulat karena pengaruh tekanan waktu jatuh pada permukaan

cairan. Hasil gel yang terbentuk mempunyai kebulatan yang kurang baik dibandingkan dari gambar 8b. Hal ini disebabkan, pada tetesan terjadi deformasi bentuk bola menjadi lonjong akibat dari tekanan pada waktu jatuh.

Gel yang terjadi diukur diameternya dan diperiksa bentuk fisiknya menggunakan mikroskop optik dengan perbesaran sekitar 200-250 kali. Data pengukuran diameter dapat dilihat dalam Tabel 3.

Tabel 3. Hubungan viskositas, diameter gel dan laju alir sol (frekuensi 100Hz)

| Viskositas | 46 | 56 | 97 |
|------------------|-------|-------|-------|
| Diameter rerata | 1,466 | 1,626 | 1,749 |
| Frekuensi gelasi | 100 | 100 | 100 |

Tabel 3 menunjukkan bahwa bertambahnya viskositas larutan sol menyebabkan gel basah yang dihasilkan mempunyai diameter yang semakin besar. Hal ini terjadi kemungkinan karena gesekan antara sol dengan *nozzle* yang besar sehingga memerlukan tenaga yang lebih besar untuk melepaskan tetes dari *nozzle*. Semakin besar diameter tetes, gaya berat tetes akan semakin besar dan cukup untuk melepaskan diri dari *nozzle* yang menahannya.

Proses gelasi tanpa menggunakan aliran gas NH₃ sebagai media *presolidifikasi* tetes menyebabkan tetes pada waktu jatuh ke media gelasi masih belum terjadi pengerasan pada permukaan, hal ini menyebabkan perubahan bentuk akibat benturan dengan media cair. Fenomena ini terlihat dari bentuk gel basah yang dihasilkan tidak bulat dibandingkan dengan gel yang dihasilkan dari proses dengan menggunakan aliran NH₃. Kebulatan gel perlu dinyatakan secara kuantitas. Pengukuran kebulatan gel dilakukan menggunakan ukuran *sperisitas* (*spericity*). Di dalam literatur banyak rumus yang digunakan untuk menghitung *sperisitas* tersebut. Cara perhitungan yang paling

sederhana adalah dengan mengukur diameter terbesar (d_{max}) dan diameter terkecil (d_{min}) dari gel tersebut, kemudian sperisitas dihitung dari perbandingan d_{max} dan d_{min} . Besarnya sperisitas merupakan perbandingan antara d_{max}/d_{min} [16]. Gel yang proses gelasi tidak mengalami *presolidifikasi* mempunyai sperisitas sebesar 1,11 atau $>1,1$, sedangkan yang menggunakan aliran gas NH_3 mempunyai sperisitas sebesar $<1,1$. Tabel 4 dan Gambar 8 menunjukkan bahwa proses gelasi dengan menggunakan frekuensi 100 Hz pada sol dengan viskositas bervariasi diperoleh hasil bahwa semakin besar viskositas sol diameter partikel gel yang terjadi juga semakin besar.

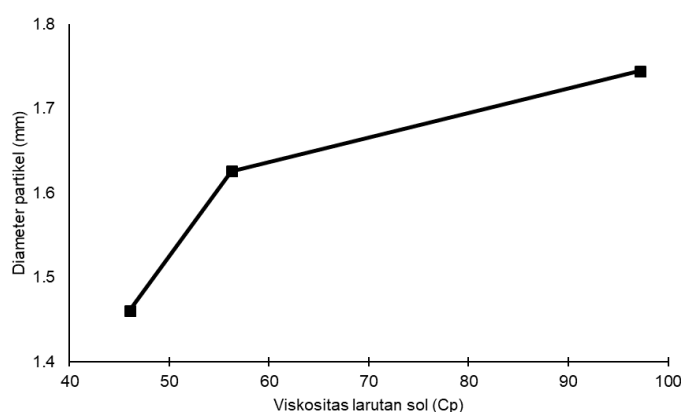
Tabel 3 dan 4 menunjukkan data diameter, sperisitas (yang diukur dengan perbandingan antara diameter maksimum dan diameter minimum dari gel basah), deviasi kuadrat dari diameter kernel basah hasil proses gelasi yang dikelompokkan dengan kelompok menggunakan proses *presolidifikasi* dan tanpa *presolidifikasi*. Keseragaman gel ditunjukkan secara kuantitatif dengan deviasi kuadrat. Semakin besar deviasi kuadrat keberagaman diameter gel semakin besar yang artinya gel tidak seragam dan semakin kecil deviasi kuadrat diameter gel semakin seragam. Tabel 4 menunjukkan besaran yang hampir sama yaitu 0,00560 - 0,00517 dan relatif kecil, yang artinya gel cukup mempunyai ukuran yang seragam baik yang dengan

maupun tanpa aliran gas NH_3 . Data dalam Tabel 3 juga menunjukkan data sperisitas.

Gel yang diproses tanpa aliran NH_3 (tanpa *presolidifikasi*) mempunyai sperisitas sebesar 1,1110 atau sperisitas $>1,1$, sehingga kebulatan gel tersebut tidak memenuhi syarat sperisitas yang harus $<1,1$. Gel yang prosesnya melalui *presolidifikasi* diperoleh ukuran sperisitasnya $<1,1$ sehingga memenuhi syarat kebulatan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8d. Bila diperhatikan bentuk bola dari gel kering, terlihat tidak bulat bila dibandingkan dengan Gambar 8a, 8b dan 8c.

Tabel 4 dan Gambar 9 menunjukkan hubungan antara diameter gel basah dengan viskositas larutan sol. Semakin besar viskositas larutan sol akan dihasilkan diameter gel yang semakin besar pula. Semakin besar viskositas, gesekan antara sol dengan nozzle semakin besar dan tahanan semakin besar. Gaya ini menahan tetes jatuh sehingga tetes batu jatuh apabila berat tetes lebih besar. Berat tetes yang besar juga berarti diameter yang lebih besar.

Hubungan antara viskositas, frekuensi dan laju alir di atas dapat dijadikan patokan tentang hubungan frekuensi, amplitudo dan laju alir yang digunakan untuk proses gelasi sol dengan viskositas yang berbeda-beda. Hal ini penting karena pada setiap pembuatan sol jarang dapat membuat sol dengan sifat fisik yang sama persis, tetapi berada dalam suatu kisaran yang tertentu.



Gambar 9. Hubungan diameter kernel basah dengan viskositas sol.

Tabel 4. Data diameter gel basah hasil gelasi sol dengan viskositas tertentu.

| No | Proses gelasi menggunakan aliran gas NH ₃ untuk <i>presolidifikasi</i> | | | | | | Proses gelasi tanpa menggunakan aliran gas NH ₃ untuk <i>presolidifikasi</i> | | | | | |
|-----------------|---|-----------------------|---------------|------------------|-----------------------|-----------------------|---|------------|-----------------------|-----------------------|---------------|------------|
| | Viskositas 46 cP | | | Viskositas 56 cP | | | Viskositas 96 cP | | | Viskositas 96 cP | | |
| | D _{min} (mm) | D _{max} (mm) | D rerata (mm) | Sperisitas | D _{min} (mm) | D _{max} (mm) | D rerata (mm) | Sperisitas | D _{min} (mm) | D _{max} (mm) | D rerata (mm) | Sperisitas |
| 1 | 1,45 | 1,47 | 1,460 | 1,0138 | 1,53 | 1,64 | 1,0719 | 1,585 | 1,44 | 1,89 | 1,3125 | 1,665 |
| 2 | 1,47 | 1,49 | 1,480 | 1,0136 | 1,58 | 1,63 | 1,0316 | 1,605 | 1,60 | 1,77 | 1,1063 | 1,685 |
| 3 | 1,39 | 1,40 | 1,395 | 1,0072 | 1,62 | 1,75 | 1,0802 | 1,685 | 1,71 | 1,76 | 1,0292 | 1,735 |
| 4 | 1,38 | 1,40 | 1,390 | 1,0145 | 1,58 | 1,68 | 1,0633 | 1,630 | 1,59 | 1,81 | 1,1383 | 1,700 |
| 5 | 1,46 | 1,47 | 1,465 | 1,0068 | 1,57 | 1,67 | 1,0636 | 1,620 | 1,71 | 1,8 | 1,0526 | 1,755 |
| 6 | 1,48 | 1,49 | 1,485 | 1,0067 | 1,62 | 1,64 | 1,0123 | 1,630 | 1,75 | 1,78 | 1,0171 | 1,765 |
| 7 | 1,42 | 1,43 | 1,425 | 1,0070 | 1,56 | 1,70 | 1,0897 | 1,630 | 1,70 | 1,84 | 1,0793 | 1,773 |
| 8 | 1,43 | 1,44 | 1,435 | 1,0070 | | | | | 1,70 | 1,88 | 1,1059 | 1,790 |
| 9 | 1,66 | 1,66 | 1,660 | 1,0005 | | | | | 1,73 | 1,74 | 1,0058 | 1,735 |
| 10 | | | | | | | | | 1,67 | 2,11 | 1,2635 | 1,890 |
| Rerata | | | 1,466 | 1,0880 | | | 1,6264 | 1,0589 | | | 1,7490 | 1,1110 |
| Deviasi kuadrat | | | 0,0517 | | | | 0,0056 | | | | | 0,0143 |

SIMPULAN

Telah diperoleh gel inti bahan bakar reaktor suhu tinggi secara gelasi ekstrenal menggunakan *surrogate* cerium. Kadar PVA dalam sol 36 g/L menghasilkan sol dengan viskositas 60 cP dan kadar sampai 48 g/L menghasilkan sol dengan viskositas 96 cP. Hubungan antara frekuensi vibrasi dan laju alir, semakin besar frekuensi vibrasi, menyebabkan laju alir larutan sol juga semakin besar. Pengoperasian alat gelasi menggunakan bahan sol yang semakin besar viskositasnya, laju alir untuk menghasilkan gel yang baik semakin turun. Pada frekuensi 100 Hz, menggunakan sol dengan viskositas 97 cP diperoleh laju alir yang menghasilkan kernel baik pada 25,8 mL/menit, sedang viskositas 56 laju alir 28,8 mL/menit dan viskositas 50 cP laju alir pada 30 mL/menit. Proses gelasi yang menghasilkan gel dengan kebulatan yang baik, harus dilengkapi dengan aliran gas NH_3 untuk terjadinya proses *presolidifikasi* sebelum tetes jatuh pada permukaan media gelasi. Sperisitas gel dengan presolidifikasi lebih baik dibanding tanpa presolidifikasi. Hal itu ditunjukkan dengan besaran sperisitas gel menggunakan gas NH_3 nilainya di bawah 1,1 dan tanpa aliran NH_3 nilainya di atas 1,1. Viskositas larutan sol berpengaruh pada diameter gel, semakin besar viskositas sol menghasilkan diameter gel yang semakin besar.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih diucapkan kepada para pembantu peneliti yang ada di laboratorium Bahan Bakar Nuklir Reaktor Suhu Tinggi dan kepada semua pihak yang telah membantu sampai terlaksana penelitian ini.

SARAN

Perlu diteliti pengaruh densitas, tegangan muka dan turbiditas umpan gelasi larutan sol dengan gel yang dihasilkan pada

proses gelasi pembuatan gel cerium yang distabilkan dengan zirkonium.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Sukarsono, "Modeling pelapisan buffer pada partikel terlapis: Perbandingan dengan hasil laboratoris pelapisan buffer," *Jurnal Teknologi Bahan Nuklir*, vol. 11 no. 2, 2015.
- [2] M. A. Fütterer *et al.*, "Status of the very high temperature reactor system," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 77, pp. 266–281, 2014.
- [3] M. Karol, T. John, J. Zhao, "Small and Medium sized Reactors (SMR): A review of technology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 44, pp. 643–656, 2015.
- [4] M. J. Kania, H. Nabielek, K. Verfondern, H. Allelein, "Testing of HTR UO_2 TRISO fuels in AVR and in material test reactors," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 441, no. 1–3, pp. 545–562, 2013.
- [5] H. Shaochang, M. Jingtao, Z. Xingyu, W. Yang, Z. Xiangwen, "Large-scale production of UO_2 kernels by sol-gel process at INET," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 271, pp. 158–161, 2014.
- [6] Z. Xiangwen, M. Jingtao, H. Shaochang, Z. Xingyu, W. Yang, D. Changsheng, *et al.*, "Preparation of ammonium diuranate particles by external gelation process of uranium in INET," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 250, pp. 192–196, 2012.
- [7] Z. Xiangwen, L. Zhenming, Z. Jing, L. Bing, Z. Yanwen, T. Chunhe, *et al.*, "Preparation of spherical fuel elements for HTR-PM in INET," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 263, pp. 456–461, 2013.
- [8] Y. W. Lee, J. Y. Park, Y. K. Kim, K.C. Jeong, W. K. Kim, B. G. Kim, *et al.*, "Development of HTGR-coated

- particle fuel technology in Korea,” vol. 238 no. 11, pp. 2842–2853, 2008.
- [9] International Atomic Energy Agency, *High Temperature Gas Cooled Reactor fuels and materials*,” Vienna, 2010.
- [10] Y.W. Lee, K. C. Jeong, S. C. Oh, Y. K. Kim, “ADU compound particle preparation,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 13 no. 5, pp. 744–750, 2007.
- [11] R. B. Matthews, M. M. L. Swanson, “Fabrication of Large Microspheres,” The 80th Annual Meeting of the American Ceramic Society, 1979, pp. 223–227, Detroit, USA.
- [12] G. Wang, M. Jingtao, G. Yong, Z. Xingyu, H. Saochang, D. Changsheng, *et al.*, “Preparation of ceria-stabilized zirconia microspheres by external gelation: size control,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 78, pp. 514–522, 2016.
- [13] Z. Xingyu, H. Saochang, G. Wang, M. Jingtao, G. Yong, D. Changsheng, *et.al*, “A comparative study of small-size ceria–zirconia microspheres fabricated by external and internal gelation,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 78, pp. 673–681, 2016.
- [14] K. Sorochkina, R. Smotraiev, I. Chepurna, “Zirconium and aluminum oxyhydroxides particles formation during sol–gel process,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 484, pp. 56–61, 2015.
- [15] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “*Sol-Gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing*,” Boston: ACADEMIC PREES, INC, 1990.
- [16] C. Tang, Y. Tang, J. Zhu, Y. Zou, J. Li, X. Ni, “*Design and manufacture of the fuel element for the 10 MW high temperature gas-cooled reactor*,” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 218 no. 1–3, pp. 91–102, 2002.

