PENGEMBANGAN TEKNOLOGI PENGOLAHAN LIMBAH RADIOAKTIF PRA-DISPOSAL: IMOBILISASI LIMBAH RADIOAKTIF URANIUM MENGGUNAKAN ABU BATUBARA SEBAGAI BAHAN MATRIKS SYNROC

Gunandjar dan Yuli Purwanto

Pusat Teknologi Limbah Radioaktif-Badan Tenaga Nuklir Nasional Kawasan Puspiptek Serpong Gedung 50, Tangerang Selatan, Banten 15310 E-mail: gunand-m@batan.go.id

ABSTRAK

PENGEMBANGAN TEKNOLOGI PENGOLAHAN LIMBAH RADIOAKTIF PRA-DISPOSAL : IMOBILISASI LIMBAH RADIOAKTIF URANIUM MENGGUNAKAN ABU BATUBARA SEBAGAI BAHAN MATRIKS SYNROC. Dekomisioning Fasilitas Pemurnian Asam Fosfat-Petrokimia Gresik (FPAF-PKG) menimbulkan limbah cair radioaktif yang mengandung uranium. Limbah tersebut diolah dengan proses bio-oksidasi menggunakan bakteri untuk reduksi volume limbah menjadi limbah sludge radioaktif. Limbah sludge tersebut harus diimobilisasi melalui proses pemadatan untuk persiapan disposal agar menjamin keselamatan lingkungan hidup dimasa sekarang dan masa depan. Penelitian ini bertujuan untuk imobilisasi limbah sludge radioaktif dengan proses pemadatan menggunakan abu terbang batubara sebagai bahan matriks synroc titanat. Proses imobilisasi dilakukan dengan mencampur limbah sludge radioaktif dengan abu terbang batubara dan prekursor oksida yaitu BaO, CaO, dan TiO2 sebagai bahan matriks tambahan. Komposisi bahan matriks synroc menggunakan abu terbang batubara dan prekursor oksida tambahan (dalam % berat) adalah : Al_2O_3 (6,26); BaO (5,33); CaO (10,52); TiO_2 (68,02); $dan SiO_2$ (6,07). Disamping itu bahan matriks mengandung oksida minor (dalam % berat) adalah : Fe₂O₃ (3,48), MnO₂ (0,04), K₂O (0,20) dan Na₂O (0,08). Tingkat muat limbah dalam blok synroc limbah adalah 30 % berat. Campuran kemudian dikeringkan pada suhu 100 °C, dan dikalsinasi pada 750 °C. Serbuk hasil kalisinasi kemudian dipres dalam cetakan. Selanjutnya, proses sintering dilakukan pada suhu 900 - 1300 ° C selama 1-4 jam sampai membentuk blok synroc keramik multifase padat. Kualitas blok synroc hasil imobilisasi ditentukan dengan pengujian densitas, kuat tekan dan laju pelindihan uranium (laju pelindihan dipercepat pada suhu air 100 °C). Hasil pengujian menunjukkan bahwa kualitas terbaik blok synroc limbah diperoleh pada tingkat muat limbah 30 % berat, suhu sintering 1100 °C selama 3,5 jam dengan harga densitas 2,29 g/cm³, kuat tekan 6,97 kN/cm², dan laju pelindihan uranium 3,16x10⁻⁶ g.cm⁻².hari⁻¹. Kualitas blok synroc limbah yang dihasilkan dari dengan proses sintering telah memenuhi rekomendasi IAEA.

Kata Kunci: abu terbang batubara, imobilisasi limbah, limbah uranium, synroc.

ABSTRACT

TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF INDUSTRIAL LIQUID RADIOACTIVE WASTE TREATMENT: THE IMMOBILIZATION OF URANIUM RADIOACTIVE WASTE USING COAL-ASH AS MATRIX MATERIAL OF SYNROC. The decommissioning of Phosphoric Acid Purification Facility – Petro Chemical of Gresik (PAPF-PCG) generates radioactive liquid waste containing uranium. The waste was treated by bio-oxidation process using bacteria for volume reduction of the waste to become radioactive sludge waste. The sludge waste must be immobilized by solidification process for preparation of disposal to ensure the safety of the environment in the present and future. This research aim to immobilization of the radioactive sludge waste by solidification using coal-ash as matrix material of titanate synroc. Immobilization process was carried-out by mix the radioactive sludge waste with coal-ash and precursor oxides namely BaO, CaO, and TiO₂ as addition of matrix materials. The composition of matrix material of synroc using coal-ash and addition of precursor oxides (in weight %) i.e: Al₂O₃ (6.26); BaO (5.33); CaO (10.52); TiO₂ (68.02); and SiO₂ (6.07). Beside that the matrix material contains oxides minor (in weight %) i.e: Fe₂O₃ (3.48), MnO_2 (0.04), K_2O (0.20) and Na_2O (0.08). Waste loading in the waste synroc block was 30 weight %. The mixture then was dried at temperature of 130 °C, and calcined at 750 °C. The powder of calcination result then was pressed in the molder. Furthermore, the sintering process was carried out at the temperature of 900 - 1300 °C for 1-4hours to form the solid multiphase ceramic of synroc block. The quality of the synroc block produced from immobilization was determined by testing of density, compressive strength, and leach-rateof uranium (the accelerated leach-rate at temperature of water 100 °C). The test results showed that the best quality of waste synroc block was obtained at the waste loading 30 % wt, sintering temperature of 1100 °C for 3.5 hours with values of density 2.29 g/cm³, compressive strength 6.97 kN/cm², and leach-rate of uranium is 3.16x10⁻⁶ g.cm⁻².day⁻¹. The quality of the waste synroc block produced by sintering process has fulfill the recommendation of IAEA.

Keywords: coal fly-ash, immobilization of waste, uranium waste, synroc.

PENDAHULUAN

Fasilitas Pemurnian Asam Fosfat-Petrokimia Gresik (PAF-PKG) dihentikan operasinya sejak 12 Agustus 1989, selanjutnya dilakukan dekomisioning dengan izin dari BAPETEN (Badan Pengawas Tenaga Nuklir) yang tertuang dalam Surat Izin Dekomisioning No. 286/ID/DPI/ 14-X/2004 tanggal 14 Oktober 2004 yang berlaku selama 5 tahun sampai dengan 13 Oktober 2009 [1]. Kegiatan dekomisioning fasilitas PAF-PKG tersebut menimbulkan limbah radioaktif cair organik yang mengandung uranium, campuran pelarut (solven) D2EHPA [di(2-ethyl hexyl phosphoric acid)] (C₁₆H₃₅O₄P0), TOPO (triocthylphosphine oxide) (C₂₄H₅₁OP), dan kerosen (pada rasio 4:1:16) serta air (rasio pelarut terhadap air 1:3). yang mempunyai volume 371 m³, pH 3,48, Chemical Oxygen Demand (COD) 31.500 ppm, dan Biologycal Oxygen Demand (BOD) 2.200 ppm, serta aktivitas alfa (α) dan beta (β) berturutturut 1200 dan 2600 Bq/liter, ditampung dalam bak penampung berukuran 14x15x3 m³ di lokasi fasilitas PAF-PKG. Limbah tersebut merupakan limbah bahan berbahaya dan beracun (B3) yang radioaktif, mengandung radionuklida uranium alam (U-238) dan 14 anak luruhnya yaitu U-234, Th,234, Th-230, Pa-234, Ra-226, Rn-222, Po-218, Po-214, Po-210, Bi-214, Bi-210, Pb-214, Pb-210, dan Pb-206 [2]. Uranium dan beberapa anak luruhnya merupakan radionuklida pemancar alfa sebagaimana sifat partikel alfa yang mempunyai daya rusak besar maka jika masuk ke dalam tubuh akan menimbulkan kerusakan pada jaringan biologis. Disamping mempunyai daya rusak terhadap jaringan biologis, uranium dan anak luruhnya mempunyai sifat radiotoksisitas yang sangat tinggi. Guna menghindari resiko pencemaran lingkungan, limbah tersebut telah diolah dengan proses biooksidasi (oksidasi biokimia) untuk menurunkan nilai COD, BOD dan pH serta radioaktivitasnya menjadi nilai yang memenuhi baku mutu limbah cair industri pada nilai COD ≤ 100 ppm, BOD ≤ 50 ppm, dan pH 5-9 [3], serta baku mutu tingkat radioaktivitas di lingkungan untuk uranium dalam air sebesar 1000 Bq/liter [4].

Proses biooksidasi dilakukan setelah penetralan larutan dengan NaOH, pengolahan limbah dengan proses biooksidasi diperoleh sludge (lumpur) radioaktif. Hasil sludge merupakan limbah radioaktif beraktivitas alfa pada harga 0,4 - 40,2 Bq/liter, dan beta pada nilai 1173 - 4100 Bq/liter, kadar padatan total 40-50 % berat [1]. Limbah sludge radioaktif tersebut harus diisolasi guna melindungi masyarakat dan lingkungan dari dampak radiasi yang berbahaya. Isolasi limbah radioaktif dilakukan dengan cara melalui imobilisasi proses solidifikasi (pemadatan) limbah dengan suatu bahan matriks,

sehingga diperoleh blok hasil solidifikasi dimana limbah radioaktifnya terkungkung dan terisolasi di dalamnya. Bahan matriks yang biasa digunakan dalam proses solidifikasi limbah radioaktif antara lain semen, aspal (bitumen), plastik polimer, dan gelas. Pengembangan terakhir telah digunakan bahan matriks *synroc*.

sludge radioaktif Limbah dekomisioning fasilitas PAF-PKG mengandung uranium dan anak luruhnya termasuk dalam kriteria limbah pemancar alfa berumur panjang aktivitas rendah atau sedang. Limbah ini dapat disolidifikasi menggunakan bahan matrik plastik polimer atau aspal. Pengembangan terakhir telah digunakan bahan matriks synroc. Synroc adalah bentuk kristalin padat yang tersusun dari gabungan fase-fase titanat yang stabil dan dipilih karena kestabilan geokimia dan kemampuan kolektif untuk imobilisasi semua unsur radioaktif hasil belah dan aktinida umur panjang dalam limbah radioaktif.

Metode pembentukan synroc dengan proses pres-panas pada suhu tinggi telah dikembangkan di beberapa negara seperti Australia, Amerika Serikat, Inggris dan Jepang. Pada penelitian ini, karena tidak tersedianya alat pres-panas, maka dilakukan imobilisasi limbah mengandung radioaktif yang uranium menggunakan limbah Abu Terbang Batubara (ATB) sebagai bahan matriks Synroc Supercalcine Silico-Titanat dengan proses sintering pada suhu tinggi. Kualitas blok synroc limbah dan kondisi proses imobilisasi yang terbaik ditentukan dengan pengujian karakteristik blok synroc limbah yang meliputi densitas, kuat tekan, dan laju pelindihan uranium (pelindihan dipercepat dalam media air pada suhu 100 °C).

Penelitian bertujuan ini mendapatkan teknologi proses imobilisasi limbah yang mengandung uranium yang ditimbulkan dari dekomisioning fasilitas PAF-PKG dengan memanfaatkan limbah Abu Terbang Batubara (ATB) sebagai bahan matriks Synroc Supercalcine Silico-Titanate dengan proses sintering suhu tinggi yang merupakan pengembangan dari proses pres-panas isostatik. Penelitian ini juga sebagai upaya untuk mendapatkan teknologi proses imobilisasi limbah radioaktif yang mengandung uranium yang ditimbulkan dari proses penyediaan bahan bakar nuklir baik melalui jalur penambangan maupun dari proses pemurnian asam fosfat, sehingga dapat mendukung program PLTN yang akan datang di Indonesia.

DASAR TEORI

a. Imobilisasi dengan bahan matriks Synroc Supercalcine Zirconio-Titanate

Pengembangan bahan matriks synroc pertama kali dikemukakan sebagai alternatif pengganti gelas borosilikat untuk imobilisasi limbah cair radioaktif tingkat tinggi (LCRTT), dengan ide dasar memasukkan limbah hasil belah dan aktinida ke dalam kisi-kisi kristal mineral sintetis yang telah diketahui mempunyai umur yang sangat panjang (beberapa juta tahun) di alam. Sebagai ilustrasi ditemukan chemical zoning dari mineral zirconite alam dalam umur 40 juta tahun yang ditemukan di Adamello Itali Utara, kristal tersebut mengandung: 2,7 - 17,1 % berat ThO_2 dan 0.7 - 6.0 % berat UO_2 dan telah dihitung dosis peluruhan α adalah 0,2 – 1,0 x 10¹⁶ α /mg yang ekivalen dengan umur suatu synroc yang disimpan selama 10⁵ - 10⁶ tahun. Mineral-mineral yang dipilih terutama adalah mineral silikat (pollucite CsAlSi₂O₆, Strosium feldspar SrAl₂Si₂O₈), fosfat (monasit, CePO₄, apatite Ca5(PO4)3F) dan oksida (fluoritestructured UO2) dan campuran fase-fase tersebut yang dibentuk melalui proses sintering pada suhu sekitar 1100 °C setelah alumina, fosfat, dan silika ditambahkan pada limbah hasil fisi. Tingkat muat limbah dalam Supercalcines ini bisa mencapai 70 wt% [5].

Ringwood (1978) menemukan *synroc* titanat yang merupakan gabungan mineral titanat yang jauh lebih tahan terhadap air dibanding dengan sederetan mineral-mineral *supercalcine*

[6]. Proses pembentukan synroc dilakukan melalui pencampuran LCRTT dengan bahan prekusor oksida sehingga menjadi slurry, dilanjutkan dengan pengeringan slurry pada suhu 130 °C (sehingga menjadi serbuk), dikalsinasi pada suhu 750 °C dengan media Ar-44% H₂, kemudian dituang ke dalam baja tahan karat dan dilakukan proses pres-panas pada suhu 1150-1200 °C dan tekanan 500-1000 bar sehingga terbentuk keramik monolit synroc multi fase yang sangat padat dan kompak [6]. Komposisi prekusor oksida untuk Synroc Supercalcine Zirconio-Titanate (dalam % berat) adalah : Al₂O₃ (5,4); BaO (5,6); CaO (11,0); TiO₂ (71,4) dan ZrO₂ (6,6). Fase-fase mineral utama dalam synroc adalah: Hollandite [Ba(AlTi)₂Ti₆O₁₆], Zirconolite (CaZrTi₂O₇), dan Perovskite (CaTiO₃), selain itu terdapat fase titan-oksida dan fase paduan dalam jumlah lebih kecil. Pembentukan fase-fase utama mineral synroc tersebut terjadi pada suhu tinggi sekitar 1150 - 1200 °C. Sebagaimana tujuan awal pengembangan synroc, maka telah dikembangkan synroc-C yaitu jenis Synroc Supercalcine Zirconio-Titanate dikembangkan untuk imobilisasi LCRTT yang ditimbulkan dari proses olah-ulang bahan bakar nuklir bekas. Fase-fase penyusun synroc -C (sebagai synroc standar) dan radionuklida yang masuk ke dalam kisi-kisi berbagai fase mineral yang ada ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi dan mineralogi *synroc* standar (*synroc-C* atau *Synroc Supercalcine Zirconio-Titanate*) yang mengandung 20 % berat limbah radioaktif tingkat tinggi [5,6].

Fase mineral	% berat	Radionuklida dalam kisi fase mineral
a. Fase Utama : Hollandite, Ba(Al,Ti) ₂ Ti ₆ O ₁₆ Zirconolite, CaZrTi ₂ O ₇	30 30	Cs dan Rb.Logam tanah jarang (RE), aktinida (An).
Perovskite, CaTiO ₃ b. Fase Minor: Titan Oksida	20	- Sr, logam tanah Jarang, dan aktinida.
Fase paduan (Alloy phases) Fase oksida lain	5 5	- Tc, Pd, Rh, Ru, dll.

Pada pengembangan *Synroc Supercalcine Zirconio-Titanate* terbentuk fase turunan dari fase utama dengan unsur-unsur yang terkandung dalam limbah, yaitu : *pyrochlore* (CaATi₂O₇, A = Gd, Hf, Pu, dan U) yang merupakan turunan *zirconolite* dengan penambahan unsur penyerap

neutron (Hf dan Gd) untuk mencegah terjadinya kritikalitas, brannerite (AnTi₂O₆, An = aktinida), dan freudenbergite (Na₂Fe₂Ti₆O₁₆). Fase-fase turunan mineral synroc titanat dan radionuklida penyusunnya ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Fase-fase turunan dalam mineral *synroc* standar (*Synroc Supercalcine Zirconio-Titanate*) dan Radionuklida yang menjadi penyusun fase mineral [6].

Fase Turunan	Rumus Kimia	Radionuklida Penyusun Fase Turunan
Pyrochlore ^{a)} Brannerite ^{b)} Freudenbergite ^{c)}	$\begin{array}{c} CaATi_2O_7\\ An Ti_2O_6\\ Na_2Fe_2Ti_6O_{16} \end{array}$	- Ca dan A (Gd, Hf, Pu, U) - Aktinida (An) - Na, Fe

^{a)} Turunan zirconolite dengan penggantian Zr oleh A (Gd, Hf, Pu, U).

Hasil pengujian karakteristik blok synroc limbah yang dilakukan oleh ANSTO (Australia) yang menggunakan proses pres-panas isostastik pada suhu 1200 °C memberikan densitas antara 2,1-3,4 g/cm³, yaitu tergantung jenis limbah (kandungan radionuklida) dan tingkat muat limbah (waste loading) [7]. Synroc Supercalcine Zirconio-Titanate mampu mengungkung lebih kuat untuk unsur radioaktif dengan nomor massa yang lebih tinggi (seperti uranium) dibanding dengan unsur-unsur ringan. Laju pelindihan dipercepat (suhu air 100 °C) untuk uranium pada hari pertama sekitar 5,0 x10⁻⁴ g.cm⁻².hari⁻¹, kemudian dengan cepat turun dalam beberapa hari (10-30 hari) pertama dan secara asymptotic turun menuju suatu harga minimum sekitar 5,0 x 10⁻⁶ g.cm⁻².hari⁻¹ [8]. Kemampuan synroc titanat untuk imobilisasi unsur-unsur berat radioaktif (unsur-unsur aktinida termasuk uranium) adalah lebih kuat daripada unsur-unsur radioaktif yang lebih ringan. Berdasar kemampuan tersebut maka pada perkembangan terakhir Synroc Supercalcine Zirconio-Titanate sangat baik digunakan untuk imobilisasi limbah yang mengandung unsurunsur radioaktif pemancar alfa umur panjang (unsur-unsur aktinida termasuk uranium). Berdasar Tabel 1 dan Tabel 2, uranium dan unsur aktinida lainnya yang terkandung dalam limbah akan terperangkap dalam fase zirconolite, perovskite, pyrochlore dan brannerite [6, 8, 9].

b. Pemanfaatan limbah abu terbang batubara sebagai bahan matriks synroc

Komposisi limbah abu terbang batubara (ATB) yang digunakan sebagai bahan matriks *synroc* ditunjukkan pada Tabel 3. Berdasar

komposisi limbah ATB tersebut, menunjukkan adanya oksida mayor dalam limbah ATB yaitu SiO₂, Al₂O₃, dan Fe₂O₃. Selain itu terdapat oksida minor yaitu CaO, TiO2, MnO2, K2O, dan Na₂O. Kandungan unsur atau oksida lain yang kadarnya sangat rendah (sebagai pengotor) yang kadarnya dalam orde ppm (part per million) adalah Ba, Cr, Hg, Ni, Sr, Cu, Pb, V, dan Zn (tidak dicantumkan dalam Tabel 3). Dengan mengacu pada komposisi matriks synroc standar, seperti yang telah dikemukaan di atas, maka kandungan SiO₂ dan Al₂O₃ cukup tinggi sebagai matriks utama. Kandungan SiO2 dapat berperan sebagai pengganti ZrO₂ untuk membentuk Synroc Supercalcine Silico-Titanate, untuk membentuk Synroc-Titanate perlu penambahan TiO₂ sebagai matriks utama. Prekursor oksida lain yang perlu ditambahkan untuk menyesuaikan komposisi matriks synroc standar adalah BaO dan CaO.

Pada penelitian ini akan dikembangkan dengan matriks *Synroc Supercalcine Silico-Titanate*, matriks ini tidak menggunakan zirkonium oksida (ZrO₂) sebagai salah satu komponen prekursor dan diganti dengan SiO₂ yang telah ada terkandung di dalam bahan matriks ATB, sehingga diharapkan lebih murah. Dengan penembahan prekursor oksida tambahan yaitu BaO, CaO dan TiO₂ ke dalam bahan matriks ATB maka komposisi prekursor oksida yang akan dicoba disesuaikan dengan komposisi *synroc* standar (dalam % berat) ditunjukkan pada Tabel 2. Komposisi prekursor oksida utama pembentuk *Synroc Supercalcine Silico-Titanate* adalah: Al₂O₃, BaO, CaO, TiO₂ dan SiO₂.

b) Turunan perovskite dengan penggantian Ca oleh An (Aktinida).

c) Turunan hollandite dengan penggantian Ba, (Al,Ti) oleh Na dan Fe.

No	Kandungan Oksida	Konsentrasi Dalam Abu Terbang Batubara (ATB) (%)
1	SiO ₂	35,44
2	Al_2O_3	36,54
3	CaO	5,26
4	BaO	-
5	TiO ₂	0,66
6	Fe ₂ O ₃	20,32
7	MnO_2	0,20
8	K ₂ O	1,15
9	Na ₂ O	0,43

Tabel 3. Komposisi limbah Abu Terbang Batubara (*Coal Fly-Ash*) [10].

Beberapa pembentukan fase-fase utama mineral Synroc Supercalcine Silico-Titanate yang

diperkirakan terjadi pada suhu tinggi sekitar 900-1300 ^oC dengan reaksi sebagai berikut [5]:

$$BaO + Al_2O_3 + 8 TiO_2 \rightarrow Ba(Al,Ti)_2Ti_6O_{16} (Hollandite) + 2 O_2$$
(1)

$$CaO + SiO_2 + 2TiO_2 \rightarrow CaSiTi_2O_7 (Siliconolite)$$
 (2)

$$CaO + TiO_2 \rightarrow CaTiO_3 (Perovskite)$$
 (3)

Fase-fase turunan dari *siliconolite* dan dari *perovskite* yang akan terbentuk diperkirakan yaitu antara lain $AnTi_2O_6$ (An = aktinida), $CaATi_2O_7$ (A=Pu, U, Gd, Hf), dan $Na_2Fe_2Ti_6O_{16}$. Selain itu terbentuk pula fase-fase baru karena

adanya SiO_2 , fase-fase baru tersebut antara lain adalah UO_2 -Pollucite : $[(UO_2)(AlSi_2O_6)_2]$ dan UO_2 -Feldspar $[(UO_2)Al_2Si_2O_8]$, melalui reaksi [5] :

$$UO_2 + Al_2O_3 + 4 SiO_2 \qquad \qquad \Rightarrow \qquad [(UO_2) (AlSi_2O_6)_2] + \frac{1}{2} O_2$$

$$(UO_2 - Pollucite)$$
(5)

$$UO_2 + Al_2O_3 + 2 SiO_2 \qquad \qquad \Rightarrow \qquad [(UO_2)Al_2Si_2O_8 + \frac{1}{2}O_2$$

$$(UO_2-Feldspar) \qquad (6)$$

Radionuklida dalam limbah akan terperangkap dalam kisi-kisi fase mineral dan bahkan ada beberapa sebagai penyusun fase sebagai fase turunan. Adanya fase-fase tersebut perlu diidentifikasi dengan analisis mikrostruktur. Teknologi pembentukan blok synroc limbah yang telah dikembangkan di Australia, Amerika Serikat, Inggris, dan Jepang adalah dengan pres-panas isostatik atau hot isostatic pressing (HIP) [5]. Proses HIP ini memerlukan alat pres-panas suhu tinggi. Salah satu alternatif proses lain adalah melalui proses sintering suhu tinggi tanpa pres-panas dan proses ini telah dipelajari di Lawrence Livermore National Laboratory [11]. Pada penelitian ini dipelajari imobilisasi limbah sludge yang mengandung uranium dengan matriks *Synroc Supercalcine Silico-Titanate* menggunakan Abu Terbang Batubara (ATB), melalui proses presdingin dilanjutkan sintering pada suhu tinggi (900-1300 °C, selama 3 jam). Kualitas hasil imobilisasi ditentukan dengan melakukan uji karakteristik yang meliputi uji densitas, uji kuat tekan, dan laju pelindihan uranium dipercepat dalam medium air pada suhu 100 °C.

METODOLOGI

a. Bahan

Bahan yang digunakan : prekursor oksida Al₂O₃, BaO, CaO, ZrO₂, TiO₂, abu terbang batubara (ATB), dan uranil nitrat heksahidrat

(UNH), aquades atau air bebas mineral, bahan kimia pendukung HNO₃, NaOH, Arsenazo-III (semua bahan kimia buatan E.Merk dengan kualitas p.a), dan limbah *sludge* yang mengandung uranium yang ditimbulkan dari dekomisioning fasilitas Pemurnian Asam Fosfat – Petrokimia Gresik (PAF-PKG).

b. Peralatan

Alat yang digunakan adalah: Kompor listrik (Hot Plate), alat cetak blok limbah, alat rolling Gardco LabMill 8000, jangka sorong Krisbow Digital, oven Labtech LDO-080F Iwaki, tungku pemanas Furnace Vulcan A-550 1500 °C, alat uji tekan Carver Hydrolic Unit model #3012, alat uji laju pelindihan (soxhlet), Spektrofotometer UV-VIS Lambda 35 Perkin Elmer, timbangan elektrik, dan alat-alat gelas laboratorium.

c. Lokasi dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Bidang Teknologi Pengolahan dan Penyimpanan Limbah, Pusat Teknologi Limbah Radioaktif, Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN) pada tahun 2015.

d. Tata Kerja

1) Penyiapan limbah

Sejumlah 200 ml limbah *sludge* yang mengandung uranium (dari dekomisioning fasilitas PAF-PKG) dikeringkan dan sehingga diperoleh serbuk limbah padat kurang lebih sebanyak 100 g. Berdasarkan hasil analisis dengan metode Voltameteri diperoleh kandungan uranium dalam limbah *sludge* sebesar 25.977 ppm (setara dengan 2,85x10⁵ Bq/liter atau sama dengan 7,71x10⁻³ Ci/m³ sehingga termasuk limbah aktivitas rendah), sedang hasil analisis kandungan uranium dalam serbuk hasil pengabuan limbah *sludge* adalah 59.080 ± 209 ppm

2) Imobilisasi limbah menggunakan abu terbang batubara (ATB) sebagai matriks synroc

Penyiapan matriks *synroc* menggunakan abu terbang batubara (ATB) dilakukan dengan mencampur (dalam % berat) : abu terbang batubara (18); CaO (10,1) ; BaO (5,6) ; dan TiO₂

(71,3), dalam gelas piala, ditutup dan diaduk menggunakan alat rolling selama 30 menit. Selanjutnya dilakukan proses imobilisasi limbah dengan mencampur bahan matriks dan limbah. Untuk tingkat muat limbah 30 % berat, maka perbandingan berat limbah dan bahan matriks adalah 3:7. Campuran tersebut diaduk hingga homogen, kemudian dikeringkan pada suhu 100 °C dan dikalsinasi dalam furnace pada suhu 750 °C selama 30 menit. Serbuk hasil kalsinasi lalu dicetak dan dipres dalam cetakan berbentuk pipa baja tahan karat, hasil cetakan dilepas dari cetakan kemudian dilakukan proses sintering dengan variasi suhu 900 -1300 °C, dan variasi waktu selama 1-4 jam (untuk beberapa sampel hasil cetakan). Masing-masing blok synroc limbah hasil proses imobilisasi dilakukan pengujian densitas, kuat tekan, dan laju pelindihan uranium, kemudian berdasar hasil pengujian diperoleh suhu dan waktu sintering yang optimum untuk mendapatkan kualitas blok synroc limbah yang terbaik.

3) Pengujian blok synroc limbah

Pengujian densitas blok *synroc* limbah dilakukan dengan menentukan berat (dengan penimbangan) dan volume (dengan mengukur tinggi dan diameter) sampel blok limbah. Pengujian kuat tekan dilakukan dengan alat uji tekan.

Pengujian laju pelindihan blok limbah dilakukan menurut Japan Industrial Standard (JIS), yaitu laju pelindihan dipercepat dalam medium air 100 $^{\rm o}{\rm C}$ [12]. Metode penentuan laju pelindihan ini sama seperti metode standar pengujian laju pelindihan yang ditetapkan oleh IAEA [13,14]. Blok limbah dimasukkan dalam basket dan dipasang pada alat soxhlet untuk direfluks dengan air bebas mineral (air murni) pada suhu 100 °C dan tekanan 1 atmosfir selama 6 jam. Laju pelindihan ini setara dengan laju pelindihan pada suhu 25 °C selama 100 tahun. Selanjutnya konsentrasi uranium dalam air pelindih ditentukan dengan metode Spektrofotometri **UV-VIS** menggunakan pereaksi Arsenazo-III untuk mengetahui jumlah uranium yang terlindih. Laju pelindihan uranium dalam blok synroc limbah dihitung dengan persamaan [12,13,14]:

$$W_{o} - W_{t}$$

$$L = -----$$

$$A.t$$
(7)

L adalah laju pelindihan (g.cm⁻².hari⁻¹), W_o = berat unsur dalam sampel mula-mula (g), W_t = berat unsur dalam sampel setelah dilindih selama t hari (g), A = luas permukaan sampel (cm²), dan t = waktu pelindihan (hari). Untuk laju pelindihan uranium, W_o - W_t = jumlah uranium yang terlindih dalam air pelindih selama waktu pelindihan (g).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi blok *synroc* standar adalah mengandung bahan prekursor oksida yang terdiri (dalam % berat): Al₂O₃ (5,4), BaO (5,6); CaO (11,0); TiO₂ (71,4); dan ZrO₂ (6,6) [6]. Sedang untuk matriks *synroc* menggunakan abu terbang batubara (ATB) dilakukan dengan mencampur (dalam % berat): ATB (18,0); CaO (10,1); BaO (5,6); dan TiO₂ (71,3). Perbandingan komposisi kedua jenis blok *synroc* limbah tersebut ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Perbandingan komposisi bahan matriks blok *synroc* titanat standar dan blok *synroc* titanat menggunakan abu terbang batubara (ATB) [6,10].

	Komposisi Oksida		
Oksida	Dalam Matriks Synroc Titanat (Standar) (%)	Dalam Matriks Synroc (Menggunakan Abu Terbang Batubara) *) (%)	
SiO ₂	-	6,07	
Al_2O_3	5,4	6,26	
CaO	11,0	10,52	
BaO	5,6	5,33	
TiO ₂	71,4	68,02	
ZrO ₂	6,6	-	
Fe ₂ O ₃	-	3,48	
MnO_2	-	0,04	
K ₂ O	-	0,20	
Na ₂ O	-	0,08	
Jumlah	100,00	100,00	
*) Ko	omposisi (dalam % berat) : ATB (17,2) TiO ₂ (67,9).	; CaO (9,6); BaO (5,3); dan	

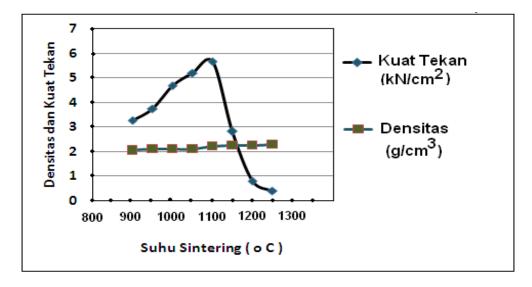
Dari perbandingan komposisi tersebut dapat diketahui bahwa komposisi prekursor oksida utama (Al₂O₃, BaO; CaO; dan TiO₂) relatif sama kecuali kecuali ZrO₂ pada *synroc* standar yang digantikan SiO₂ pada *synroc* yang menggunakan ATB, sehingga jenis *synroc* yang menggunakan ATB akan terbentuk *Synroc Supercalcine Silico-Titanate*. Adanya SiO₂ pada *synroc* yang menggunakan ATB akan terbentuk pula fase turunan *UO*₂-*Pollucite* : [(UO₂)

(AlSi₂O₆)₂] dan *UO*₂-*Feldspar* [(UO₂)Al₂Si₂O₈] seperti ditunjukkan pada persamaan (5) dan (6) [5]. Kandungan Na₂O dan Fe₂O₃ dalam *synroc* yang menggunakan ATB juga akan memungkinkan terbentuknya fase *freudenbergite* (Na₂Fe₂Ti₆O₁₆). Adanya kandungan K₂O dan Na₂O dapat menurunkan titik lebur dan dapat menurunkan suhu sintering [11].

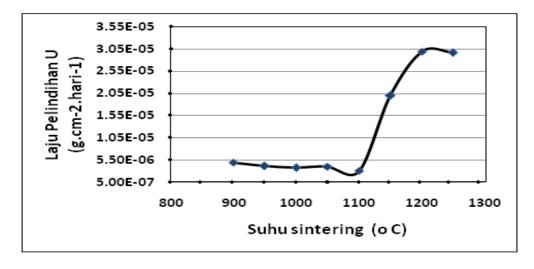
Optimasi suhu sintering pada imobilisasi limbah radioaktif uranium menggunakan bahan matriks synroc

Data hasil pengujian densitas, kuat tekan, dan laju pelindihan uranium pada sampel blok *synroc* dengan ATB (*supercalcine silico-titanate synroc*)

dengan tingkat muat limbah 30 % berat dan waktu sintering 3 jam untuk variasi suhu 900-1300 °C (untuk mendapatkan suhu optimum pada proses sintering) ditunjukkan pada Gambar 1 dan 2



Gambar 1. Pengaruh suhu sintering terhadap densitas dan kuat tekan blok synroc limbah (tingkat muat limbah 30 % dan waktu sintering 3 jam)



Gambar 2. Pengaruh suhu sintering terhadap laju pelindihan uranium (pada medium air 100 °C) dari blok synroc limbah (tingkat muat limbah 30 % dan waktu sintering 3 jam)

Pada Gambar 1 ditunjukkan bahwa semakin tinggi suhu sintering nilai densitas blok *synroc* limbah tersebut relatif makin meningkat. Hal ini karena semakin tinggi suhu berarti energi panas yang diberikan selama proses sintering semakin besar. Pemberian energi yang semakin besar menyebabkan terjadinya difusi dan pembentukan fase-fase mineral *synroc*, serta pertumbuhan dan pengaturan butir fase-fase mineral *synroc* juga semakin cepat dan makin

sempurna, sehingga pori-pori antar butir semakin berkurang. Setelah proses sintering blok *synroc* limbah terjadi penyusutan volume karena terbentuk suatu keramik multi-fase yang padat dan kompak sehingga nilai densitasnya semakin meningkat dengan makin tingginya suhu sintering. Percobaan dihentikan sampai suhu 1300 °C, karena pada suhu ≥ 1400 °C blok *synroc* limbah meleleh dan lengket dengan cawan. Selain itu menurut Stewart (1994)

dinyatakan bahwa proses pembentukan untuk *synroc* standar dapat dicapai pada suhu ~ 1200 °C [11]. Kondisi optimum untuk blok *synroc* dengan ATB diperoleh pada suhu sintering 1100 °C dengan harga densitas yaitu sebesar 2,28 g/cm³.

Pada Gambar 1 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu sintering, nilai kuat tekan blok synroc limbah tersebut relatif makin meningkat kemudian menuju titik optimum. Hal ini sesuai dengan fenomena peningkatan densitas, bahwa kenaikkan suhu sintering akan menaikan densitas dan juga kuat tekan blok synroc limbah. Suhu sintering untuk blok synroc dengan ATB optimum pada suhu 1100 °C, yaitu relatif lebih rendah daripada suhu optimum blok synroc standar pada suhu 1200 °C [5,6] . Hal ini menunjukkan adanya pengaruh kandungan K2O dan Na₂O yang titik leburnya rendah sehingga dapat menurunkan titik lebur synroc, sementara proses sintering dilakukan sebelum terjadinya peleburan.

Penurunan kuat tekan setelah suhu sintering > 1100 °C menunjukan adanya beberapa komponen penyusun terutama oksida logam alkali yang mempunyai titik lebur rendah lepas dan meninggalkan pori-pori *synroc* yang mengakibatkan terjadinya penurunan kuat tekan. Kondisi optimum untuk blok *synroc* dengan ATB diperoleh pada suhu sintering 1100 °C dengan harga densitas 2,28 g/cm³ dan kuat tekan 5,57 kN/cm².

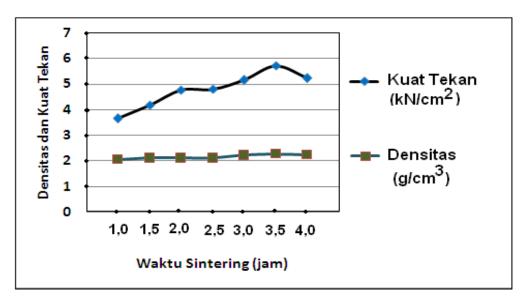
Pada Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu sintering, laju pelindihan uranium blok *synroc* standar limbah semakin menurun. Hal ini seiring dengan meningkatnya

densitas dan kuat tekan blok synroc limbah karena pembentukan fase-fase mineral synroc semakin sempurna dan terbentuk suatu keramik multi-fase yang padat dan kompak sehingga unsur-unsur dalam limbah semakin terkungkung lebih kuat dan tidak mudah terlindih oleh air. Penurunan laju pelindihan uranium mencapai minimum pada suhu sintering 1100 °C, kemudian meningkat pada suhu sintering > 1100 °C. Hal ini seiring dengan adanya penurunan kuat tekan (Gambar 1) setelah suhu sintering > 1100 °C, yaitu akibat adanya beberapa komponen (oksida logam alkali) yang lepas pada suhu lebih tinggi sehingga menurunkan kekompakan synroc dan menurunkan sifat pengungkungannya terhadap uranium.

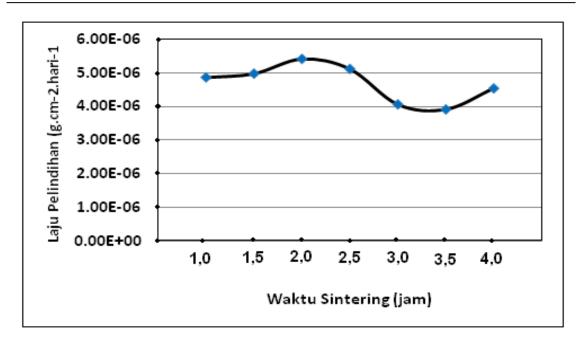
Berdasarkan hasil uji karakteristik blok *synroc* limbah diperoleh kondisi proses sintering terbaik untuk blok *synroc* dengan ATB diperoleh pada suhu sintering 1100 °C, dengan nilai densitas 2,28 g/cm³, kuat tekan 5,57 kN/cm², dan laju pelindihan uranium 1,05x10⁻⁶ g.cm⁻².hari⁻¹.

Optimasi waktu sintering pada immobilisasi limbah radioaktif uranium menggunakan bahan matriks synroc

Data hasil pengujian densitas, kuat tekan, dan laju pelindihan uranium pada sampel blok *synroc* dengan ATB (*supercalcine silico-titanate synroc*) untuk mendapatkan waktu optimum pada proses sintering ditunjukkan pada Gambar 3 dan 4. Kondisi percobaan adalah : tingkat muat limbah (*waste loading*) 30 % berat, pada suhu sintering optimum pada 1100 °C, sedang waktu sintering divariasi antara 1-4 jam.



Gambar-3. Pengaruh waktu sintering terhadap densitas dan kuat tekan untuk blok *synroc* limbah yang menggunakan ATB pada suhu sintering 1100 °C (tingkat muat limbah 30 % berat)



Gambar-4. Pengaruh waktu sintering terhadap laju-pelindihan uranium untuk blok *synroc* limbah yang menggunakan ATB pada suhu sintering 1100 °C (tingkat muat limbah 30 % berat)

Fenomena yang terjadi pada parameter waktu sintering adalah sama seperti pada parameter suhu sintering. Proses sintering diperlukan energi yang kuantitasnya tergantung pada suhu dan waktu sintering, sehingga densitas dan kuat tekan blok *synroc* limbah naik dengan naiknya suhu dan waktu sintering.

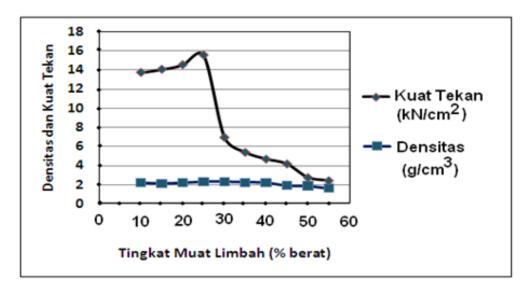
Pada Gambar-3 (hasil pengujian densitas dan kuat tekan) menunjukkan bahwa kondisi optimum proses sintering untuk blok *synroc* limbah menggunakan ATB dicapai pada waktu sintering selama 3,5 jam. Pada kondisi optimum, harga densitas dan kuat-tekan blok *synroc* limbah yang menggunakan ATB adalah 2,29 g/cm³ dan 5,76 kN/cm².

Fenomena tersebut diatas mempengaruhi laju pelindihan yang ditunjukkan pada Gambar-4. Penambahan waktu sintering akan memberikan kesempatan terjadinya pembentukkan fase mineral synroc diikuti dengan penangkapan unsur-unsur radioaktif kedalam kisi-kisi fase mineral dalam blok synroc limbah. Semakin kuat ikatan antar butir dan pembentukan keramik multifase yang kuat dan padat sehingga laju pelindihan uranium menurun. Hal ini dapat ditunjukkan bahwa laju pelindihan uranium menurun dengan bertambahnya waktu sintering. Laju pelindihan uranium untuk blok synroc limbah menggunakan ATB adalah sangat rendah dan penurunannya tidak signifikan. Kondisi optimum dengan laju pelindihan uranium terendah yaitu 1,05x10⁻⁶ g.cm⁻².hari⁻¹ dicapai pada waktu sintering 3,5 jam.

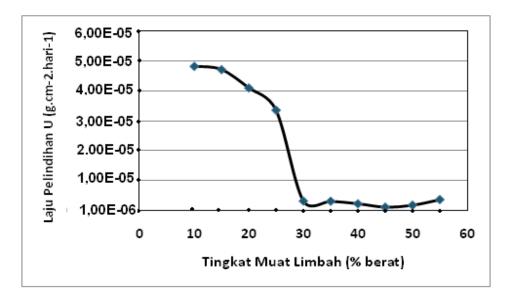
Optimasi tingkat muat limbah pada immobilisasi limbah radioaktif uranium menggunakan bahan matriks *synroc*

Data hasil pengujian densitas, kuat tekan, dan laju pelindihan uranium pada sampel blok synroc limbah dengan ATB (supercalcine silicotitanate synroc) untuk mendapatkan tingkat muat limbah optimum ditunjukkan pada Gambar 5 dan 6. Kondisi percobaan adalah : tingkat muat limbah (waste loading) 10-50 % berat, pada suhu sintering optimum 1100 °C dan waktu sintering 3,5 jam.

Pada Gambar-5 menunjukkan bahwa tingkat muat limbah optimum untuk blok *synroc* limbah dicapai pada tingkat muat limbah 25 % berat. Pada kondisi optimum tersebut, harga densitas dan kuat-tekan untuk blok *synroc* limbah yang menggunakan ATB adalah 2,295 g/cm³ dan 15,56 kN/cm².



Gambar-5. Pengaruh tingkat muat limbah terhadap densitas dan kuat tekan untuk blok *synroc* limbah yang menggunakan ATB pada suhu sintering 1100 °C dan waktu sintering 3,5 jam.



Gambar-6. Pengaruh tingkat muat limbah terhadap laju pelindihan uranium untuk blok *synroc* limbah yang menggunakan ATB pada suhu sintering 1100 °C dan waktu sintering 3,5 jam.

Pada Gambar-6 menunjukkan bahwa makin naik tingkat muat limbah memperlihatkan laju pelindihan uranium menurun, hal ini menunjukkan bahwa makin tinggi tingkat muat limbah maka makin tinggi kandungan uranium yang dapat membentuk fase turunan, dalam hal ini uranium adalah sebagai unsur pembentuk fase pollucite [(UO₂) (AlSi₂O₆)₂] dan fase feldspar $[(UO_2)Al_2Si_2O_8$ seperti ditunjukkan pada persamaan (5) dan (6). Dengan pembentukan fase turunan tersebut, maka uranium terikat lebih kuat dan sulit terjadinya pelindihan. Gambar-6 menunjukkan bahwa tingkat muat limbah optimum untuk blok synroc limbah yang menggunakan ATB dicapai pada tingkat muat limbah 30 % berat. Pada kondisi optimum tersebut, harga laju pelindihan adalah minimum, kemudian dengan tingkat muat yang lebih tinggi, laju pelindihan uranium relatif tetap harganya antara 1,78x10⁻⁶ – 3.16x10⁻⁶ g.cm⁻².hari⁻¹. Hal ini bearti untuk tingkat muat 30 sampai 50 % berat, laju pelindihan uranium sangat rendah menunjukkan kualitas blok *synroc* sangat baik. Kualitas terbaik blok *synroc* limbah mengunakan ATB diperoleh pada tingkat muat limbah 30 % berat, suhu sintering 1100 °C selama 3,5 jam dengan harga densitas adalah 2,29 g/cm³, harga kuat-tekan adalah 6,97 kN/cm², dan laju pelindihan uranium 3,16x10⁻⁶ g.cm⁻². hari⁻¹. Sedang pada tingkat muat limbah 40 % berat, harga densitas 2,29 g/cm³, kuat tekan 4,71

kN/cm², dan laju pelindihan uranium 2,24x10⁻⁶ g.cm⁻².hari⁻¹.

Kualitas blok synroc limbah menggunakan ATB tersebut dengan proses sintering sesuai dengan kualitas blok synroc limbah dengan pres-panas isostatik (HIP) yang mempunyai densitas antara 2,1 – 3,4 g/cm³ [7] dan laju pelindihan uranium antara 5,0x10⁻⁴ -6,0x10⁻⁶ g.cm⁻².hari⁻¹ [8]. Kualitas blok synroc limbah tersebut juga memenuhi kualitas blok synroc yang direkomendasikan oleh IAEA (International Atomic Energy Agency) bahwa harga kuat tekan adalah 2-5 kN/cm² dan lajupelindihan $1.7 \times 10^{-1} - 2.5 \times 10^{-4}$ g.cm⁻². hari⁻¹ [14]. Imobilisasi limbah uranium dengan bahan matriks synroc menggunakan ATB (synroc supercalcine silico-titanate) dapat digunakan sebagai alternatif bahan synroc untuk mengganti bahan matriks synroc standar.

KESIMPULAN

Proses imobilisasi limbah sludge yang uranium menggunakan mengandung Terbang Batubara (ATB) sebagai bahan matriks Synroc Supercalcine Silico-Titanate dengan tingkat muat limbah 30 % diperoleh suhu sintering terbaik pada 1100 °C selama 3,5 jam, dengan densitas blok synroc limbah 2,29 g/cm³, kuat tekan 6,97 kN/cm², dan laju pelindihan uranium (pada suhu air 100 °C) adalah 3,16x10⁻⁶ g.cm⁻².hari⁻¹. Kualitas blok *synroc* limbah dengan proses sintering ini sesuai dengan kualitas hasil blok *synroc* limbah dengan proses pres-panas isostastik yang mempunyai densitas 2,1 - 3,4 g/cm³, dan laju pelindihan uranium (pada medium air suhu 100 °C) antara 5,0x10⁻⁴ -6,0x10⁻⁶ g.cm⁻².hari⁻¹. Kualitas hasil blok *synroc* limbah tersebut juga memenuhi kualitas yang direkomendasikan oleh IAEA yaitu kuat tekan 2- 5 kN/cm^2 dan laju pelindihan $1,7x10^{-1} - 2,5x10^{-4}$ g.cm⁻².hari⁻¹.

DAFTAR PUSTAKA

- ZAINUS SALIMIN, GUNANDJAR, DAN ACHMAD ZAID., Pengolahan Limbah Radioaktif Cair Dari Dekomisioning Fasilitas Pemurnian Asam Fosfat Petrokimia Gresik Melalui Proses Oksidasi Biokimia, Prosiding Seminar Nasional Teknologi Lingkungan Vi, ITS, Surabaya, 2009.
- MANSON BENEDICT, THOMAS H. PIGFORD, AND HANS WOLFGANG LEVI, "Nuclear Chemical Engineering", Second Edition, Mcgraw-Hill Book Company, New York, 1981.
- 3. MENLH, Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. Kep.02 / Menlh

- / 1988 Tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Lingkungan, 1998.
- BAPETEN, 1999, Keputusan Kepala Badan Pengawas Tenaga Nuklir No. 02/Ka.Bapeten/V-99, Tentang Baku Tingkat Radioaktivitas Di Lingkungan.
- 5. VANCE, E.R., "Status Of Synroc Ceramics For HLW", *Proceedings Of The 2nd Bianual Int. Workshop On Hlrw Management*", Dep. Of Nuclear Engineering, Fac. Of Engeneering, Gadjah Mada Univ., Yogyakarta, 1999.
- 6. RINGWOOD, A.E., KESSON, S.E., REEVE, K.D., LEVINS, D.M., AND RAMM, E.J., "Radioactive Wasteforms For The Future" (Eds W.Lutze And R.C.Ewing), Elsevier, Amsterdam, P.233-334, 1998.
- LEVINS, DM., AND JOSTSONS, A., R&D In Radioactive Waste Management At Ansto, Regional Corporation In Asia, The 2nd Seminar On Radioactive Waste Management, Kuala Lumpur, Malaysia, October 14-18, 1996.
- 8. RINGWOOD A.E, OVERBY, V.M., KESSON, S.E., "SYNROC: LEACHING PERFORMANCE AND PROCESS TECHNOLOGY," Proceedings Of The International Seminar On Chemistry And Process Engineering For High Level Liquid Waste Solidification, Julich, P. 221-229, 1981.
- 9. BEGG, et.al., Low-risk Waste Forms to Lock-up High-Level Nuclear Waste, Proceeding of the Symposium on Waste Management (WM'05 Symposium), Tucson-Arizona, 2005.
- 10. MUHAYATUN, 2013, Laporan Hasil Pengujian Sampel Abu Batubara (*Fly-Ash* dan *Bottom-Ash*) dari PLTU Suralaya, Lab. PTNBR-BATAN Bandung, 10 Juli 2013.
- 11. STEWART, M.W.A., Sintering of Synroc, *Proc. Int. Ceramic Conference Austceram 94*, *Sydney*, July 25-27, 1, p. 301-309, 1994.
- 12. MARTONO, H., Characterization of Waste Glass and Treatment of High Level Liquid Waste, Training Report on Treatment of HLLW and Characterzation of Waste Glass at Tokai Works, PNC, Japan, 1988.
- 13. HESPE, E.D., Leach Testing of Immobilized Waste Solids, A Proposal for a Standar Method., *Atomic Energy Review*, 9, p.1-12, 1971.
- 14. IAEA, Caracterization of Radioactive Waste Form and Packages, Technical

- Report Series No. 383, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1997.
- GUNANDJAR, Synroc Performance for Immobilization of High Level Liquid Radioactive Waste, Proceedings of The International Conference on Basic Science 2011 (ICBS-2012), University
- of Brawijaya, Malang-Indonesia, p.227-232, 17-18 Feb 2011.
- 16. LEVINS, D.M., "ANSTO's Waste Management Action Plan", *Third Seminar on RWM, Nuclear Cooperation in Asia*, China, 1997.