



Imobilisasi Limbah Radioaktif Uranium Menggunakan Abu Batubara Sebagai Bahan Matriks Synroc

Gunandjar^{1*}, Titik Sundari¹, dan Yuli Purwanto¹

¹Pusat Teknologi Limbah Radioaktif, Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN)
Kawasan Puspitpek Serpong, Tangerang Selatan, Banten

*E-mail: gunand-m@batan.go.id

Abstract

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 (PAF-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 contains uranium is included the classification of long-life alpha radioactive 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. In 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), MnO₂ (0.04), K₂O (0.20) and Na₂O (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 3 hours to form the solid multiphase ceramic of synroc block. As a comparison was done immobilization process using matrix material of standard synroc. The quality of the synroc block produced from immobilization was determined by testing of density, compressive strength, and leach-rate ((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 sintering temperature of 1100 °C for 3 hours with values of density 2.28 g/cm³, compressive strength 5.57 kN/cm², and leach-rate of uranium is 1.05x10⁻⁶ g.cm⁻².day⁻¹. This leach-rate of uranium is lower than the standar waste synroc block 1.17x10⁻⁵ g.cm⁻².day⁻¹. The quality of the waste synroc block produced by sintering process has fulfill the recommendation of IAEA.

Keywords: coal-ash, immobilization of waste, uranium waste, long life alpha radioactive 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 (Zainus Salimin dkk, 2009). 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 (*trioctylphosphine 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 *Biological Oxygen Demand* (BOD) 2.200 ppm, serta aktivitas alfa (α) dan beta (β) berturut-turut 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, dan Pb-206 (Manson Benedict dkk, 1981). 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 radiotoksitas 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 (MENLH, 1998), serta baku mutu tingkat radioaktivitas di lingkungan untuk uranium dalam air sebesar 1000 Bq/liter (BAPETEN, 1999).

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 (Zainus Salimin dkk, 2009). Limbah *sludge* radioaktif tersebut harus diisolasi guna melindungi masyarakat dan lingkungan dari dampak radiasi yang berbahaya. Isolasi limbah radioaktif dilakukan dengan cara imobilisasi melalui 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*.

Limbah *Sludge* radioaktif dari 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 matriks 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 radioaktif yang mengandung uranium menggunakan limbah Abu Terbang Batubara (ATB) sebagai bahan matriks *Synroc Supercalcine Silico-Titanat* dengan proses sintering pada suhu tinggi (900-1300 °C). 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 ini bertujuan untuk mendapatkan teknologi proses imobilisasi limbah *sludge* 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. Sebagai pembandingan dalam penelitian ini dilakukan imobilisasi menggunakan bahan matriks *synroc* standar (*Synroc Supercalcine Zirconio-Titanate*). 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 sintesis 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 ThO₂ dan 0,7 - 6,0 % berat UO₂ dan telah dihitung dosis peluruhan α adalah 0,2 - 1,0 x 10¹⁶ α /mg yang ekuivalen 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 (*fluorite-structured* 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% (Vance, 1999).

Ringwood (1978) menemukan *synroc* titanat yang merupakan gabungan mineral titanat yang jauh lebih tahan terhadap air dibanding dengan sederetan mineral-mineral *supercalcine*. Proses pembentukan *synroc* dilakukan melalui pencampuran LCRTT dengan bahan prekursor 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 (Ringwood dkk, 1988). Komposisi prekursor 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* yang 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 (Vance, 1999).

| Fase mineral | % berat | Radionuklida dalam kisi fase mineral |
|--|---------|--|
| a.Fase Utama : | | |
| <i>Hollandite</i> , Ba(Al,Ti) ₂ Ti ₆ O ₁₆ | 30 | - Cs dan Rb. |
| <i>Zirconolite</i> , CaZrTi ₂ O ₇ | 30 | - Logam tanah jarang (<i>RE</i>), aktinida (An). |
| <i>Perovskite</i> , CaTiO ₃ | 20 | - Sr, logam tanah Jarang, dan aktinida (An). |
| b.Fase Minor : | | |
| Titan Oksida | 10 | |
| Fase paduan (<i>Alloy phases</i>) | 5 | - Tc, Pd, Rh, Ru, dll. |
| Fase oksida lain | 5 | |

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 (Ringwood, 1988).

| Fase Turunan | Rumus Kimia | Radionuklida Penyusun Fase Turunan |
|-------------------------------------|---|------------------------------------|
| <i>Pyrochlore</i> ^{a)} | CaATi ₂ O ₇ | - Ca dan A (Gd, Hf, Pu, U) |
| <i>Brannerite</i> ^{b)} | An Ti ₂ O ₆ | - Aktinida (An) |
| <i>Freudenbergite</i> ^{c)} | Na ₂ Fe ₂ Ti ₆ O ₁₆ | - Na, Fe |

^{a)} Turunan *zirconolite* dengan penggantian Zr oleh A (Gd, Hf, Pu, U).
^{b)} Turunan *perovskite* dengan penggantian Ca oleh An (Aktinida).
^{c)} Turunan *hollandite* dengan penggantian Ba, (Al,Ti) oleh Na dan Fe.

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*) (Levins dkk, 1996). *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 x 10⁻⁴ 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 (Ringwood dkk, 1981). Berdasar kemampuan tersebut maka pada perkembangan terakhir *Synroc Supercalcine Zirconio-Titanate* sangat baik digunakan untuk imobilisasi limbah yang mengandung uranium. Berdasar Tabel 1 dan Tabel 2, uranium yang terkandung dalam limbah akan terperangkap dalam fase *zirconolite*, *perovskite*, *pyrochlore* dan *brannerite*.

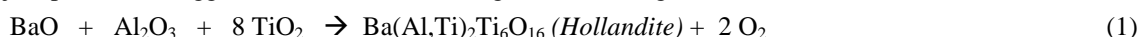
b. Pemanfaatan limbah Abu Terbang Batubara sebagai bahan matriks *synroc*

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 dikemukakan 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*, sedang 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.

Tabel 3. Komposisi limbah Abu Terbang Batubara (*Coal Fly-Ash*) (Muhayaton, 2013)

| No | Kandungan Oksida | Konsentrasi Dalam Abu Terbang Batubara (ATB) (%) |
|----|--------------------------------|--|
| 1 | SiO ₂ | 35,44 |
| 2 | Al ₂ O 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 |

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 penambahan 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 . Beberapa pembentukan fase-fase utama mineral *Synroc Supercalcine Silico-Titanate* yang diperkirakan terjadi pada suhu tinggi sekitar 900-1300 °C dengan reaksi sebagai berikut (Vance, 1999) :



Fase-fase turunan dari *siliconolite* dan dari *perovskite* yang akan terbentuk diperkirakan yaitu antara lain AnTi₂O₆ (An = aktinida), CaATi₂O₇ (A=Pu, U, Gd, Hf), dan Na₂Fe₂Ti₆O₁₆. Selain itu terbentuk pula fase-fase baru karena adanya SiO₂, fase-fase baru tersebut antara lain adalah *UO₂-Pollucite* : [(UO₂)(AlSi₂O₆)₂] dan *UO₂-Feldspar* [(UO₂)Al₂Si₂O₈], melalui reaksi (Vance, 1999) :



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). 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* (Stewart, 1994). Pada penelitian ini dipelajari imobilisasi limbah *sludge* yang mengandung uranium dengan matriks *Synroc Supercalcine Silico-Titanate* menggunakan Abu Terbang Batubara (ATB), melalui proses pres-dingin dilanjutkan sintering pada suhu tinggi (900-1300 °C, selama 3 jam) yang cukup memerlukan tungku pemanas. Sebagai pembandingan dilakukan pula imobilisasi dengan matriks *synroc* standar dengan tingkat muat limbah 30 % berat. 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 (*Coal Fly-Ash*), 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 Hydraulic Unit model #3012*, alat uji laju pelindihan (*Soxhlet*), Spektrofotometer UV-VIS *Lambda 35 Perkin Elmer*, timbangan elektrik, dan alat-alat gelas laboratorium.

c. 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.

2) Imobilisasi limbah menggunakan Abu Terbang Batubara (ATB) sebagai matriks *synroc*

Penyiapan matriks *synroc* menggunakan Abu Terbang Batubara (ATB) dilakukan dengan menimbang (dalam gram) : abu terbang batubara (18); CaO (10,1) ; BaO (5,6) ; dan TiO₂ (71,3). Kemudian dicampur dalam gelas piala, ditutup dan diaduk menggunakan alat *rolling* selamam 30 menit. Untuk tingkat muat limbah 30 %, dicampur 3,5 g bahan matriks *synroc* dengan 1,5 g limbah dan diaduk hingga homogen. Campuran tersebut dikeringkan pada suhu 100 °C, kemudian dikalsinasi dalam *furnace* pada suhu 750 °C selama 30 menit. Serbuk hasil kalsinasi lalu dicetak dan dipres dalam cetakan berbentuk pipa, hasil cetakan dilepas dari cetakan kemudian dilakukan proses sintering dengan variasi suhu 900 -1300 °C (selama waktu sintering 3 jam). Masing-masing blok *synroc* limbah hasil proses imobilisasi dilakukan pengujian densitas, kuat tekan, dan laju pelindihan uranium, kemudian berdasar hasil pengujian diperoleh suhu yang optimum untuk mendapatkan kualitas blok *synroc* limbah yang terbaik.

3) Imobilisasi limbah menggunakan bahan matriks *Synroc Supercalcine Zirconio-Titanate (synroc standar)*

Bahan prekursor oksida yang terdiri dari 5,4 g Al₂O₃; 5,6 g BaO; 11 g CaO; 71,4 g TiO₂; 6,6 g ZrO₂ dicampur sebagai bahan matriks *synroc*. Untuk tingkat muat limbah 30 %, dicampur 3,5 g bahan matriks *synroc* dengan 1,5 g limbah dan diaduk hingga homogen. Campuran tersebut dikeringkan pada suhu 100 °C, kemudian dikalsinasi dalam *furnace* pada suhu 750 °C selama 30 menit. Serbuk hasil kalsinasi lalu dicetak dan dipres dalam cetakan berbentuk tabung pipa baja tahan karat, hasil cetakan dilepas dari cetakan kemudian dilakukan proses sintering dengan variasi suhu 1000 -1300 °C (selama 3 jam). Masing-masing blok limbah hasil proses imobilisasi dilakukan pengujian densitas, kuat tekan, dan laju pelindihan, kemudian berdasar hasil pengujian diperoleh suhu sintering yang optimum untuk mendapatkan kualitas blok *synroc* limbah yang terbaik.

4) 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 °C (Martono, 1988). Metode penentuan laju pelindihan ini sama seperti yang dikembangkan oleh IAEA (1997). Blok limbah dimasukkan dalam basket dan dipasang pada alat *soxhlet* untuk direfluks dengan air suling pada suhu 100 °C dan tekanan 1 atmosfer 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 :

$$L = \frac{W_o - W_t}{A.t} \quad (7)$$

L adalah laju pelindihan (g.cm⁻².hari⁻¹), W_o = berat sampel mula-mula (g), W_t = berat 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). Sedang untuk matriks *synroc* menggunakan abu terbang batubara (ATB) dilakukan dengan mencampur (dalam gram) : ATB (18); CaO (10,1) ; BaO (5,6) ; dan TiO₂ (71,3). Perbandingan komposisi kedua jenis blok *synroc* limbah tersebut ditunjukkan pada Tabel 4. 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 perannya digantikan SiO₂ pada *synroc* yang



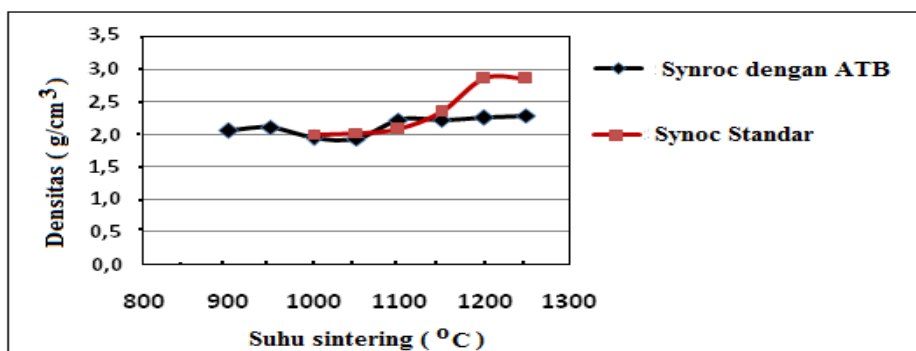
menggunakan ATB, sehingga jenis *synroc* yang menggunakan ATB akan terbentuk *Synroc Supercalcine Silico-Titanate*. Adanya SiO_2 pada *synroc* yang menggunakan ATB akan terbentuk pula fase turunan *UO₂-Pollucite* : $[(\text{UO}_2)(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2]$ dan *UO₂-Feldspar* $[(\text{UO}_2)\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ seperti ditunjukkan pada persamaan (5) dan (6) (Vance, 1999). Kandungan Na_2O dan Fe_2O_3 dalam *synroc* dengan ATB juga akan memungkinkan terbentuknya fase *freudenbergite* ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$). Adanya kandungan K_2O dan Na_2O dapat menurunkan titik lebur dan dapat menurunkan suhu sintering (Stewart, 1994).

Tabel 4. Perbandingan komposisi bahan matriks blok *synroc* titanat standar dan blok *synroc* titanat menggunakan Abu Terbang Batubara (ATB).

| Oksida | Komposisi Oksida | |
|-------------------------|---|---|
| | Dalam Matriks <i>Synroc</i> Titanat (Standar) (%) | Dalam Matriks <i>Synroc</i> (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_2O_3 | - | 3,48 |
| MnO_2 | - | 0,04 |
| K_2O | - | 0,20 |
| Na_2O | - | 0,08 |
| Jumlah | 100,00 | 100,00 |

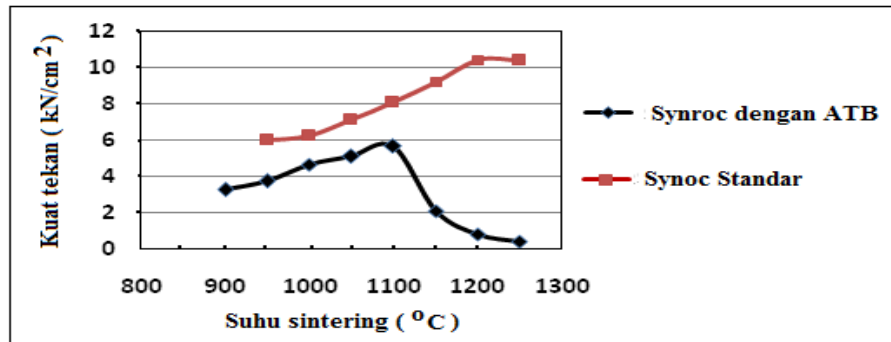
*) Komposisi (dalam berat, gram) : ATB (18) ; CaO (10,1) ; BaO (5,6); dan TiO_2 (71,3).

Hasil pengukuran densitas, kuat tekan, dan laju pelindihan uranium pada sampel blok *synroc* standar dan sampel blok *synroc* dengan ATB dengan tingkat muat limbah 30 % berat dan waktu sintering 3 jam (Gunandjar, 2011) untuk variasi suhu 900-1300 °C ditunjukkan pada Gambar 1, 2, dan 3.



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

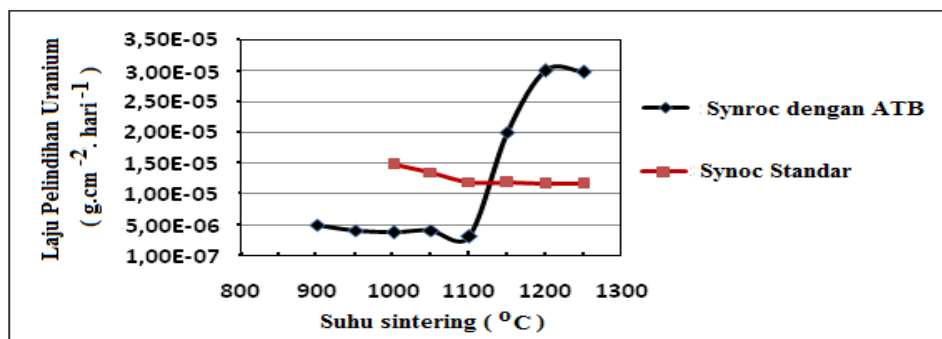
Pada Gambar 1 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu sintering nilai densitas untuk kedua jenis blok *synroc* limbah tersebut relatif makin meningkat. Hal ini karena semakin tinggi suhu berarti energi panas yang diberikan selama proses sintering semakin besar. Pemberian energi yang semakin besar menyebabkan 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* meleleh dan lengket dengan cawan. Selain itu menurut Stewart (1994) dinyatakan bahwa proses pembentukan optimal untuk *synroc* standar dapat dicapai pada suhu ~ 1200 °C. Pada Gambar 1 ditunjukkan pula bahwa densitas blok *synroc* standar relatif lebih besar dari pada blok *synroc* dengan ATB. Kondisi optimum untuk blok *synroc* dengan ATB diperoleh pada suhu sintering 1100 °C dengan harga densitas yaitu sebesar 2,219 g/cm³. Sedangkan kondisi optimum untuk blok *synroc* standar diperoleh pada suhu sintering 1200 °C dengan harga densitas yaitu sebesar 2,85 g/cm³.



Gambar 2. Pengaruh suhu sintering terhadap kuat tekan blok *synroc* limbah (tingkat muat limbah 30 % dan waktu sintering 3 jam)

Pada Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu sintering, nilai kuat tekan untuk kedua jenis blok *synroc* limbah tersebut relatif makin meningkat kemudian menuju titik optimum. Blok *synroc* standar menunjukkan kuat tekan optimum dicapai pada suhu 1200 °C. Hal ini sesuai dengan fenomena peningkatan densitas pada Gambar 1, bahwa kenaikan suhu sintering akan menaikkan densitas dan juga kuat tekan blok *synroc* limbah. Suhu sintering untuk blok *synroc* dengan ATB optimum pada suhu 1100 °C, yaitu lebih rendah daripada suhu optimum blok *synroc* standar. 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.

Kuat tekan blok *synroc* standar relatif lebih besar dari pada *synroc* dengan ATB, hal ini juga sesuai dengan fenomena yang terjadi terhadap perubahan densitas kedua blok *synroc* tersebut. Penurunan kuat tekan setelah suhu sintering > 1100 °C menunjukkan 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. Sedangkan kondisi optimum untuk blok *synroc* standar diperoleh pada suhu sintering 1200 °C dengan harga densitas 2,85 g/cm³, kuat tekan optimum 10,44 kN/cm².



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

Pada Gambar 3 menunjukkan bahwa makin 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. Sedangkan untuk blok *synroc* dengan ATB, 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 2) 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* standar limbah pada suhu 1200 °C, dengan nilai densitas 2,85 g/cm³, kuat tekan 10,98 kN/cm², laju pelindihan uranium 1,17x10⁻⁵ g.cm⁻².hari⁻¹. Sedangkan untuk blok *synroc* dengan ATB kondisi terbaik 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. Berdasar densitas dan kuat tekan, kualitas blok *synroc* standar lebih baik daripada blok *synroc* dengan ATB. Sebaliknya berdasar laju pelindihan uranium, kualitas blok *synroc* dengan ATB lebih baik

daripada blok *synroc* standar, walaupun demikian kualitas kedua jenis blok *synroc* limbah dengan proses sintering ini sesuai dengan kualitas hasil blok *synroc* limbah dengan proses pres-panas isostatik yang mempunyai densitas $2,1 - 3,4 \text{ g/cm}^3$ (Levins dkk, 1996) dan laju pelindihan uranium antara $5,0 \times 10^{-4} - 6,0 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}.\text{hari}^{-1}$ (Hespe, 1971). Kualitas hasil blok *synroc* limbah tersebut juga memenuhi kualitas yang direkomendasikan oleh IAEA yaitu kuat tekan $2-5 \text{ kN/cm}^2$ dan laju pelindihan $1,7 \times 10^{-1} - 2,5 \times 10^{-4} \text{ g.cm}^{-2}.\text{hari}^{-1}$ (IAEA, 1997).

Kesimpulan

Proses imobilisasi limbah *sludge* yang mengandung uranium menggunakan Abu Terbang Batubara (ABT) sebagai bahan matriks *Synroc Supercalcine Silico-Titanate* dengan tingkat muat limbah 30 % diperoleh suhu sintering terbaik pada $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (selama 3 jam), dengan densitas blok *synroc* limbah $2,28 \text{ g/cm}^3$, kuat tekan $5,57 \text{ kN/cm}^2$, dan laju pelindihan uranium (pada suhu air $100 \text{ }^\circ\text{C}$) adalah $1,05 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}.\text{hari}^{-1}$. Sedang kondisi proses sintering terbaik untuk blok *synroc* standar limbah (*Synroc Supercalcine Zirconio-Titanate*) dengan tingkat muat limbah 30 % diperoleh suhu sintering terbaik pada suhu $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (selama 3 jam), blok *synroc* limbah dengan densitas $2,85 \text{ g/cm}^3$, kuat tekan $10,98 \text{ kN/cm}^2$, dan laju pelindihan uranium (pada medium air suhu $100 \text{ }^\circ\text{C}$) adalah $1,17 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{hari}^{-1}$. Berdasar densitas dan kuat tekan, kualitas blok *synroc* standar limbah lebih baik daripada blok *synroc* dengan ATB. Sebaliknya berdasar laju pelindihan uranium, kualitas blok *synroc* limbah dengan ATB lebih baik daripada blok *synroc* standar limbah, walaupun demikian kualitas kedua jenis blok *synroc* limbah dengan proses sintering ini sesuai dengan kualitas hasil blok *synroc* limbah dengan proses pres-panas isostatik yang mempunyai densitas $2,1 - 3,4 \text{ g/cm}^3$, dan laju pelindihan uranium (pada medium air suhu $100 \text{ }^\circ\text{C}$) antara $5,0 \times 10^{-4} - 6,0 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}.\text{hari}^{-1}$. Kualitas hasil blok *synroc* limbah tersebut juga memenuhi kualitas yang direkomendasikan oleh IAEA yaitu kuat tekan $2-5 \text{ kN/cm}^2$ dan laju pelindihan $1,7 \times 10^{-1} - 2,5 \times 10^{-4} \text{ g.cm}^{-2}.\text{hari}^{-1}$.

Daftar Pustaka

- BAPETEN, 1999, Keputusan Kepala Badan Pengawas Tenaga Nuklir No. 02/Ka.BAPETEN/V-99, Tentang Baku Tingkat Radioaktivitas Di Lingkungan.
- Gunandjar, 2011, Imobilisasi Limbah Radioaktif Mengandung Uranium Menggunakan Bahan Matriks *Synroc* Titanat Dengan Proses Sintering Suhu Tinggi, *Prosiding PPI-PDIPTN, PTAPB-BATAN Yogyakarta*, hal. 7-14.
- Hespe, E.D., 1971, Leach Testing of Immobilized Waste Solids, A Proposal for a Standar Method., *Atomic Energy Review*, 9, p.1-12.
- IAEA, 1997, *Characterization of Radioactive Waste Form and Packages*, Technical Report Series No. 383, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Levins, DM., and Jostsons, A., 1996, 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.
- Manson Benedict, Thomas H. Pigford, and Hans Wolfgang Levi, 1981, "Nuclear Chemical Engineering", *Second Edition*, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Martono, H., 1988, *Characterization of Waste Glass and Treatment of High Level Liquid Waste*, Training Report on Treatment of HLLW and Characterization of Waste Glass at Tokai Works, PNC, Japan.
- MENLH, 1998, Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. Kep.02/MENLH/1988 Tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Lingkungan.
- Muhayatun, 2013, Laporan Hasil Pengujian Sampel Abu Batubara (*Fly-Ash* dan *Bottom-Ash*) dari PLTU Suralaya, Lab. PTNBR-BATAN Bandung, 10 Juli 2013.
- Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Ware, N.G., Hibberson, W., and Mayor, A., 1979, *Immobilization of High Level Nuclear Reactor Wastes in Synroc*", *Nature*, 278, p.219-233.
- Ringwood A.E, Overby, V.M., Kesson, S.E., 1981, "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.
- Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Reeve, K.D., Levins, D.M., and Ramm, E.J., 1988, Radioactive Wasteforms for the future"(Eds W.Lutze and R.C.Ewing), *Elsevier, Amsterdam*, p.233-334.
- Stewart, M.W.A., 1994, Sintering of Synroc, *Proc. Int. Ceramic Conference Austceram 94, Sydney*, July 25-27, 1, p. 301-309.
- Vance, E.R., 1999, "Status of Synroc Ceramics for HLW", *Proceedings of The 2nd Bilingual Int. Workshop on HLRW Management*", Dep. of Nuclear Engineering, Fac. of Engeneering, Gadjah Mada Univ., Yogyakarta.
- Zainus Salimin, Gunandjar, dan Achmad Zaid., 2009, Pengolahan Limbah Radioaktif Cair Dari Dekomisioning Fasilitas Pemurnian Asam Fosfat Petrokimia Gresik Melalui Proses Oksidasi Biokimia, *Prosiding Seminar Nasional Teknologi Lingkungan VI*, ITS, Surabaya.



Lembar Tanya Jawab
Moderator : Yusuf Izidin (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Notulen : Susanti Rina Nugraheni (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Mahasiswa ITS
- Pertanyaan :
 - Pelindihan yang dilakukan apakah sudah memenuhi standart?
 - Bagaimana pengaruh kuat tekan, densitas, dan panjang gelombang yang kemungkinan mempengaruhi lingkungan?
- Jawaban :
 - Laju lindi dari penelitian sudah memenuhi syarat dari IAEA dengan batas maksimum 10^{-5} g.cm⁻².hari⁻¹. Hasil dari penelitian ini diperoleh 10^{-6} g.cm⁻².hari⁻¹.
 - Kuat tekan dan densitas juga memenuhi persyaratan yang ditetapkan IAEA. Sedang untuk gelombang radioaktif (tingkat radioaktif) terhadap pengaruh lingkungan telah diatur oleh BAPETEN (Badan Pengawas Tenaga Nuklir) yaitu dengan batas maksimum Bq/L, batasan ini dapat dipenuhi dengan laju lindi 10^{-6} g.cm⁻².hari⁻¹.

