

# REGENERASI $Ce^{3+}$ MENGUNAKAN OZON PADA DEKONTAMINASI REDOKS

Heny Suseno

Pusat Pengembangan Pengelolaan Limbah Radioaktif, BATAN

## ABSTRAK

**REGENERASI  $Ce^{3+}$  MENGGUNAKAN OZON PADA DEKONTAMINASI REDOKS.** Telah dilakukan penelitian regenerasi  $Ce^{3+}$  menggunakan ozon berdasarkan pendekatan kinetika kimia. Menggunakan data percobaan Klein dan kawan-kawan dilakukan perhitungan ulang nilai konstanta dan waktu paruh reaksi dengan asumsi reaksi berjalan pada orde dua dan tiga. Dari perhitungan diperoleh bahwa efisiensi regenerasi sebesar 70% pada suhu  $80^{\circ}C$  belum optimal dan masih dapat ditingkatkan.

## ABSTRACT

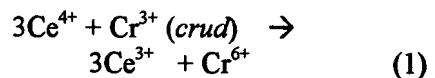
**THE REGENERATION OF  $Ce^{3+}$  BY USING OZON FOR REDOKS DECONTAMINATION.** The investigation of  $Ce^{3+}$  regeneration by using ozon was done with chemical kinetic approach. By using Kleins experimental datas was recalculated value of reaction constant and reaction half live with assumption the reaction going on at second order or third order. From recalculation was found that efficiency of regeneration about 70% at  $80^{\circ}C$  and not yet optimal and can be improved.

## PENDAHULUAN

Proses dekontaminasi kimia selalu dihadapkan pada permasalahan limbah sekunder berupa sisa-sisa larutan yang digunakan sebagai dekontaminan. Untuk mengatasi hal tersebut saat ini dikembangkan metoda dekontaminasi kimia secara, dimana dekontaminan dapat digunakan berulang-ulang atau selama proses berlangsung tidak ada penambahan dekontaminan baru. Sistem regeneratif inilah yang dapat meminimasi limbah sekunder pasca proses dekontaminasi. Pengembangan metoda dekontaminasi kimia secara regeneratif saat ini terfokus pada metoda redoks yang digunakan untuk mendekontaminasi baja tahan karat

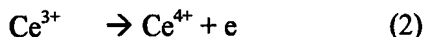
sistem pendingin reaktor dalam kegiatan dekomisioning. Pada kegiatan tersebut dekontaminasi dilakukan baik sebelum dan setelah *dismantling*.

Proses dekontaminasi redoks secara umum terdiri dari dua tahapan yang berlangsung secara simultan, yaitu dekontaminasi dan regenerasi. Pelarutan *crud* pengungkuh kontaminan secara oksidatif menggunakan oksidator  $Ce^{4+}$  merupakan tahapan dekontaminasi.



Pengubahan  $Ce^{3+}$  menjadi  $Ce^{4+}$  yang akan digunakan kembali sebagai

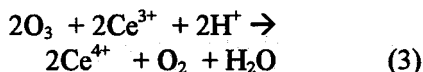
dekontaminasi merupakan tahapan regenerasi.



Melalui sistem regenerasi ini idealnya  $\text{Ce}^{4+}$  yang dihasilkan ekuivalen dengan  $\text{Ce}^{4+}$  yang digunakan sebagai dekontaminasi sehingga selama proses berlangsung tidak ada penambahan dekontaminasi baru. Proses regenerasi pada metoda dekontaminasi redoks dapat dilakukan melalui dua cara, yaitu: secara elektrolisis dan nonelektrolisis.

Proses regenerasi secara elektrolisis mempunyai beberapa kendala yang mengakibatkan penurunan efisiensi, antara lain: tegangan lebih dan terhambatnya transfer elektron dari elektroda ke medium larutan. Tegangan lebih tidak dapat dihindari dan hal ini mengakibatkan kompetisi antara reaksi pembentukan gas oksigen dan pembentukan  $\text{Ce}^{4+}$  pada anoda sehingga proses menjadi tidak efisien<sup>[1]</sup>. Terhambatnya transfer elektron dari permukaan elektroda ke medium larutan disebabkan oleh deposit produk reaksi reduksi pada permukaan katoda. Untuk memperlancar transfer elektron tersebut, proses dekontaminasi redoks biasanya dilengkapi dengan generator ultrasonik yang berfungsi menghambat pembentukan deposit pada permukaan elektroda<sup>[4]</sup>. Walaupun pemakaian ultrasonik ini akan mengeliminasi salah satu masalah tersebut, tetapi biaya proses akan meningkat.

Proses regenerasi non elektrolisis menggunakan ozon mengubah  $\text{Ce}^{3+}$  menjadi  $\text{Ce}^{4+}$  berdasarkan reaksi berikut:



Proses regenerasi ini diharapkan dapat melengkapi kekurangan yang ada pada metoda regenerasi elektrolisis. Peluang ini sangat terbuka mengingat reaksi antara ozon dengan  $\text{Ce}^{3+}$  merupakan reaksi reduksi oksidasi sehingga diperoleh proses regenerasi yang efisien. Seperti reaksi-reaksi antara dua senyawa kimia lainnya, reaksi tersebut diatas sangat dipengaruhi oleh jumlah tumbukan antara dua molekul tersebut. Jumlah tumbukan tersebut sangat bergantung pada difusi gas ozon ke dalam medium larutan. Selanjutnya hasil yang diperoleh bergantung pada kinetika reaksi yang ditempuh.

Pada makalah ini akan dibahas seberapa jauh pengaruh kinetika reaksi  $\text{Ce}^{4+}$  dengan ozon dibandingkan dengan faktor difusi ozon berdasarkan data percobaan yang dilakukan oleh Klein. Dengan menentukan model kinetika kimia reaksi antara  $\text{Ce}^{3+}$  dengan ozon diharapkan dapat meramalkan kondisi optimal proses • regenerasi non elektrolisis tersebut.

## METODE PENELITIAN

Pendekatan kinetika kimia digunakan untuk meramalkan efisiensi ozon yang pada proses regenerasi  $\text{Ce}^{3+}$ . Konstanta dan waktu paruh reaksi merupakan parameter yang digunakan sebagai bukti apakah efisiensi ozon yang diperoleh pada percobaan Klein telah optimal. Dalam studi ini orde reaksi belum dapat ditentukan secara pasti karena tidak tersedia data

pendukung untuk keperluan tersebut dan tidak harus berkaitan dengan koefisien masing-masing reaktan. Berdasarkan persamaan reaksi antara antara ozon dengan  $Ce^{3+}$  dicari berdasarkan dua asumsi, yaitu: kemungkinan reaksi tersebut adalah orde dua atau orde ketiga. Kecepatan reaksi merupakan parameter efisiensi regenerasi dan dirumuskan berdasarkan persamaan berikut:

- untuk asumsi reaksi orde dua.  

$$d[Ce^{3+}]/dt = -k [Ce^{3+}] [O_3] \quad (4)$$

- untuk asumsi reaksi orde tiga.  

$$d[Ce^{3+}]/dt = -k [Ce^{3+}][O_3]^2 \quad (5)$$

Dalam suatu reaksi kimia, konsentrasi awal reaktan diasumsikan sebagai  $[A]_o$  dan  $[B]_o$ , maka ketika reaksi berlangsung masing-masing berkurang sebesar  $x$  mol.

Berdasarkan hukum laju terintegrasi, maka penetapan konstanta reaksi ( $k$ ) mengacu pada persamaan berikut [2].

Bila diasumsikan reaksi tersebut adalah orde 2

$$kt = \frac{1}{([B]_o - 2[A]_o)} \ln \frac{[A]_o[B]}{[A][B]_o} \quad (6)$$

Penyusunan ulang persamaan (6) untuk reaksi antara  $Ce^{3+}$  dan ozon sehingga diperoleh persamaan (7)

$$kt = \frac{2x}{(2[A]_o - [B]_o)([B]_o - 2x)} + \frac{1}{(2[A]_o - [B]_o)^2} \ln \frac{[A]_o([B]_o - 2x)}{([A]_o - x)[B]_o} \quad (8)$$

$$kt = \frac{[Ce^{4+}]}{(2[O_3]_o - [Ce^{3+}]_o)([Ce^{3+}][O_3]_o)} + \frac{1}{(2[O_3]_o - [Ce^{3+}]_o)^2} \ln \frac{[O_3]_o([Ce^{3+}]_o)}{[O_3][Ce^{3+}]_o} \quad (9)$$

$$kt = \frac{1}{([Ce^{3+}]_o - 2[O_3]_o)} \ln \frac{[O_3]_o[Ce^{3+}]}{[O_3][Ce^{3+}]_o} \quad (7)$$

- Bila diasumsikan reaksi tersebut adalah orde 3 seperti persamaan (8)
- Penyusunan ulang persamaan (8) untuk reaksi antara  $Ce^{3+}$  dan ozon sehingga diperoleh persamaan (9)

Penetapan waktu yang diperlukan agar konsentrasinya menjadi separuh dari nilai awal (waktu paruh reaksi), berturut-turut untuk reaksi orde dua dan tiga digunakan persamaan sebagai berikut :

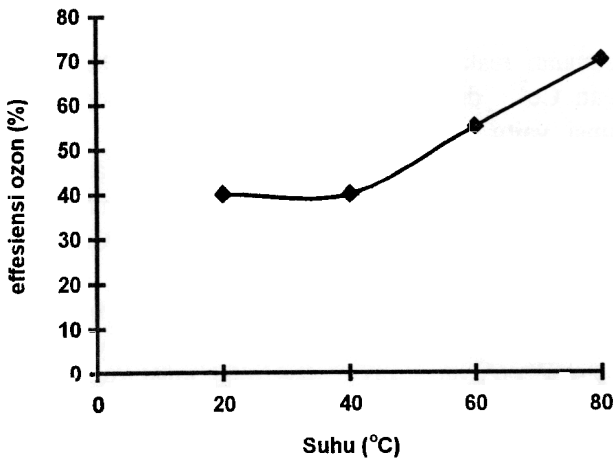
$$t \frac{1}{2} = \frac{1}{2k[Ce^{3+}]_o^2} \quad (10)$$

$$t \frac{1}{2} = \frac{1}{2k[Ce^{3+}]_o^3} \quad (11)$$

dimana  $t_{1/2}$  adalah waktu paruh reaksi .

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Percobaan regenerasi  $Ce^{3+}$  yang dilakukan oleh Klein dan kawan-kawan menggunakan generator ozon berkapasitas 0,13 mol  $O_3$  perjam dan reaksi berlangsung berdasarkan persamaan (3) selanjutnya diperoleh hasil seperti terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Effisiensi proses regenerasi  $Ce^{3+}$  menjadi  $Ce^{4+}$  menggunakan ozon

Effisiensi ozon merupakan ukuran keberhasilan proses regenerasi dan dihitung berdasarkan perbandingan mol ozon yang bereaksi dengan  $Ce^{3+}$  dengan kapasitas ozon generator. Percobaan ini dilakukan menggunakan sebuah kolom yang akan diisi dengan *packing material* sebagai *gas-liquid contactor* dimana ozon diinjeksikan dari dasar kolom dan mengalir ke atas<sup>[1]</sup>.

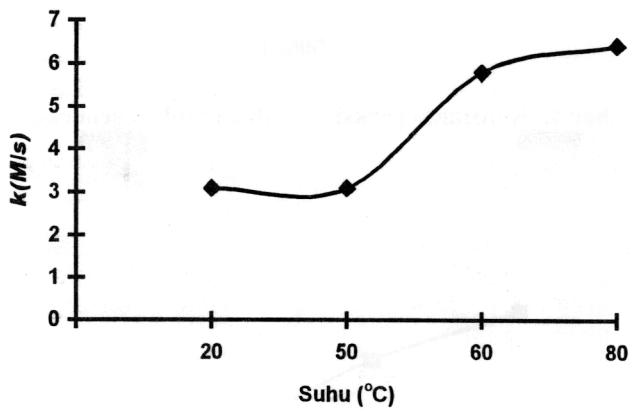
Berdasarkan kuantitas ozon, dilakukan dua pendekatan untuk membuktikan effisiensi proses regenerasi tersebut secara lebih cermat. Pendekatan pertama berdasarkan pada seberapa besar kemampuan ozon terdifusi dalam media larutan pada saat reaksi berlangsung. Difusi pada sistem regenerasi ini ditentukan oleh luas permukaan ozon yang kontak dengan larutan, artinya ukuran gelembung berpengaruh secara signifikan. Pendekatan kedua didasarkan pada kinetika reaksi antara ozon dengan

$Ce^{3+}$ . Mengacu pada persamaan (4) dan (5) dimana pada kedua asumsi tersebut menunjukkan bahwa nilai konstanta reaksi berbanding lurus dengan proses regenerasi. Nilai konstanta tersebut tidak dipengaruhi oleh kedua konsentrasi reaktan tetapi dipengaruhi oleh suhu<sup>[2]</sup>. Jika pendekatan kedua menunjukkan bahwa reaksi tersebut bisa dipercepat dan  $t_{1/2}$  dapat diturunkan sejalan dengan kenaikan suhu maka upaya peningkatan kinerja proses regenerasi dapat lebih disempurkan lagi menggunakan pendekatan pertama.

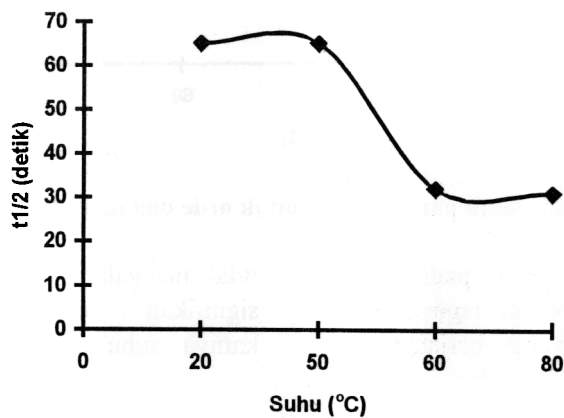
Berpijak pada pendekatan kedua, maka konstanta kecepatan reaksi dihitung dari data-data gambar 1 yang sebelumnya dikonversikan terlebih dahulu kedalam satuan-satuan yang sesuai. Setelah mengalami penyesuaian satuan, diperoleh data-data seperti terlihat pada tabel 2.

Tabel 1. Proses regenerasi  $Ce^{3+}$  menggunakan ozon pada berbagai suhu, dimana  $Ce^{3+}$  mula-mula  $5 \times 10^{-3}$  mol<sup>[1,3]</sup>

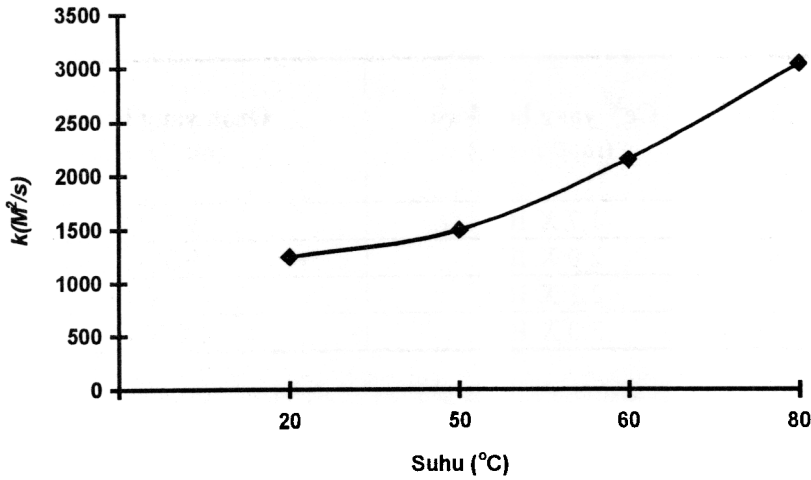
Suhu (°C)	$Ce^{3+}$ yang bereaksi (mol/ menit)	Ozon yang bereaksi (mol/ menit)
20	$1,7 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-4}$
50	$2,0 \times 10^{-3}$	$9 \times 10^{-4}$
60	$2,2 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
80	$3,0 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$



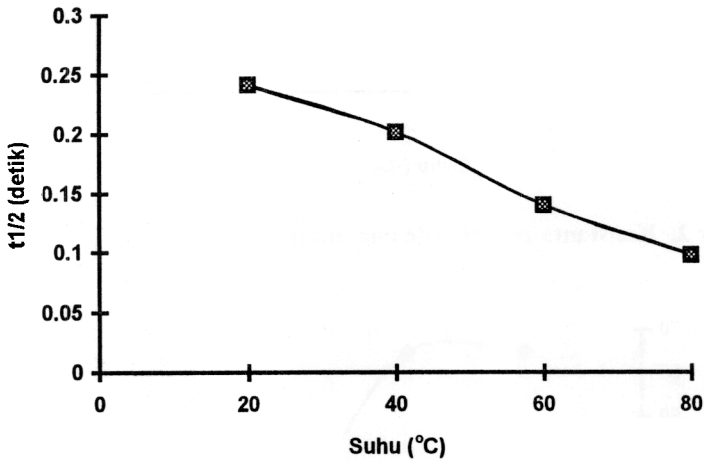
Gambar 2. Konstanta reaksi orde dua untuk regenerasi  $Ce^{3+}$



Gambar 3. Nilai waktu paruh reaksi untuk orde dua dan tiga pada berbagai suhu



Gambar 4. Konstanta reaksi orde dua untuk regenerasi  $Ce^{3+}$



Gambar 5. Nilai waktu paruh reaksi untuk orde dua dan tiga pada berbagai suhu

Berdasarkan data pada tabel 2 untuk asumsi reaksi regenerasi  $Ce^{3+}$  dengan ozon yang berjalan sesuai dengan orde reaksi dua, selanjutnya konstanta reaksi dapat ditentukan menggunakan persamaan (7) dan diperoleh hasil yang tersaji gambar 2.

Gambar 2 menunjukkan konstanta ( $k$ ) mulai optimal pada suhu  $60^{\circ}C$  dan

tidak mengalami kenaikan yang cukup signifikan sejalan dengan meningkatnya suhu reaksi. Terkait dengan proses regenerasi dimana harga konstanta berbanding lurus dengan kecepatan reaksi maka dapat dikatakan bahwa efisiensi proses tersebut sudah optimal. Fakta-fakta lain yang dapat dijadikan pegangan untuk

menyimpulkan optimalnya proses regenerasi adalah waktu paruh reaksi tersebut ( $t_{1/2}$ ). Berdasarkan data pada tabel 2 selanjutnya  $t_{1/2}$  untuk reaksi orde dua dihitung menggunakan persamaan (10) dan diperoleh hasil yang tersaji pada gambar 3.

Berdasarkan kedua fakta tersebut maka efisiensi regenerasi yang diperoleh jika dikaji berdasarkan persamaan reaksi orde dua maka menunjukkan harga yang optimal. Berangkat dari kenyataan tersebut maka upaya meningkatkan efisiensi proses regenerasi seolah-olah sudah tidak dapat dilakukan menggunakan pendekatan kedua tidak mungkin dapat dilakukan.

Pembuktian lebih lanjut berdasarkan perhitungan pada asumsi jika reaksi antara  $Ce^{3+}$  dan ozon tersebut berlangsung pada orde tiga. Berdasarkan data pada tabel 1 untuk asumsi reaksi regenerasi  $Ce^{3+}$  dengan ozon yang berjalan sesuai dengan orde reaksi tiga, selanjutnya konstanta reaksi dapat ditentukan menggunakan persamaan (7) dan diperoleh hasil yang tersaji gambar 4.

Berdasarkan reaksi orde tiga ini maka Efisiensi masih dapat ditingkatkan secara proporsional dengan kenaikan suhu reaksi. Hal ini sangat bertentangan dengan hasil yang diperoleh pada asumsi orde reaksi sebelumnya. Pembuktian lebih lanjut

didasarkan pada nilai  $t_{1/2}$  reaksi antara ozon dengan  $Ce^{3+}$ . Menggunakan harga konstanta kecepatan reaksi seperti yang telah diperoleh selanjutnya dimasukkan dalam persamaan (11) maka diperoleh nilai  $t_{1/2}$  tersebut. Pengaruh suhu terhadap waktu paruh reaksi dapat dilihat pada gambar 5.

Kedua perhitungan konstanta kecepatan reaksi dan  $t_{1/2}$  yang mengacu pada asumsi reaksi orde tiga menunjukkan bahwa efisiensi regenerasi yang belum optimal pada suhu 80°C. Disisi lain jika asumsi ini diadopsi maka seolah-olah membuktikan bahwa proses regenerasi berjalan belum optimal.

## KESIMPULAN

Berdasarkan pendekatan kinetika kimia reaksi antara  $Ce^{3+}$  dan ozon pada sistem regenerasi dekontaminasi redoks diperoleh bahwa efisiensi yang diperoleh belum optimal walaupun suhu divariasikan pada 20 sampai dengan 80°C. Menggunakan harga konstanta reaksi dan waktu paruh reaksi pada dua buah asumsi orde reaksi membuktikan bahwa efisiensi proses regenerasi masih dapat ditingkatkan dengan memperkecil ukuran gelembung-gelembung ozon yang digunakan.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] KLEIN, M, "Comparasion of Throgh Decontamination Technique on Dismantled Pieces of Power Reactor", Sumarry Report of 3<sup>rd</sup> CRP on New Methods and Techniques for Optimization of Decontamination for Maintenance and decommissioning, IAEA, Mol Belgium (1988).

- [2] ATKINS, W, "*Physical Chemistry*", 3<sup>rd</sup> ed, Oxford University Press (1990).
- [3] JAERI, "*JAERI MEMO 61-225*", JAERI, Japan (1995).
- [4] BARD, J.A, "*Electrochemical methods fundamentals and Application*", John Willey and son inc, USA (1980).

---0000000---