

Mekanisme Reaksi Asam Borat dengan Produk Radiolisis
Akibat Radiasi Sinar- γ pada Temperatur 25°C
(Geni Rina Sunaryo)

MEKANISME REAKSI ASAM BORAT DENGAN PRODUK RADIOLISIS AKIBAT RADIASI SINAR- γ PADA TEMPERATUR 25°C

Geni Rina Sunaryo

Pusat Teknologi Reaktor dan Keselamatan Nuklir (PTRKN) – BATAN
Gdg. 80, Puspiptek Area, Serpong, Tangerang, 15310.
Email :genirina@batan.go.id

Masuk: 20 September 2012

Direvisi: 25 Oktober 2012

Diterima: 7 November 2012

ABSTRAK

MEKANISME REAKSI ASAM BORAT DENGAN PRODUK RADIOLISIS AKIBAT RADIASI SINAR- γ PADA TEMPERATUR 25°C. Telah dilakukan simulasi yang bertujuan untuk memahami mekanisme reaksi antara asam borat (H_3BO_3) yang ditambahkan kedalam air pendingin primer PWR dengan produk radiolisis akibat radiasi dengan sinar- γ pada temperatur 25°C. Simulasi dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak 'Facsimile' yang berbasis kinetika reaksi yang berkelanjutan. Sebagai masukan adalah set reaksi kimia yang terdiri dari 61 jenis reaksi dengan konstanta kecepatan reaksinya, nilai-G spesi radiolisis akibat radiasi sinar- γ , laju dosis 10 dan 10^4 Gy/s, konsentrasi awal oksigen yang berhubungan dengan sistem aerasi (0,25M), deaerasi dan konsentrasi asam borat hingga konsentrasi 1M. Luaran di program berupa seri perubahan konsentrasi vs waktu iradiasi. Data luaran kemudian diolah menggunakan perangkat pembuat grafik 'Origin'. Validasi dilakukan dengan membandingkannya dengan hasil simulasi sebelumnya. Hasil validasi menunjukkan perbedaan yang tidak signifikan, sehingga diputuskan bahwa set reaksi sekarang adalah valid. Penambahan asam borat menekan konsentrasi oksigen secara signifikan. Hubungan kenaikan logaritmik penambahan konsentrasi H_3BO_3 vs produk oksigen menunjukkan hubungan linear yang menurun. Dari hasil simulasi dapat dipahami bahwa penambahan H_3BO_3 tidak hanya mengatur reaktivitas neutron pada temperatur 25°C tetapi juga memberikan imbas positif didalam menekan konsentrasi produk oksigen yang memegang peran penting di dalam proses korosi.

Kata kunci: radiolisis, sinar- γ , larutan H_3BO_3 , facsimile

ABSTRACT

THE EFFECT OF BORIC ACID ON OXYGEN SUPPRESSING UNDER γ -RAY IRRADIATION AT 25°C. Simulation to understanding the reaction mechanism between boric acid that is being added into the PWR primary water and radiolysis products under γ -rays irradiation at 25°C was done. Simulation has been done by using 'Facsimile' software based on continuing kinetic reaction. As inputs are set reactions that consist of 61 reactions, G-values under γ -rays irradiation, dose rate of 10 and 10^4 Gy/s, initial concentration of oxygen for aeration (0.25M) and deaeration, and boric acid up to 1M. Outputs are series of concentration vs irradiation time. The putput data is being analysed by plotting them into graph by using 'Origin'. Validation was done by comparing the results with the previous work. From validation, it is know that the set reaction that is being used does not give any significant difference, then decided that the set reactions used is valid. The relation between concentration of boric acid and oxygen concentration logarithmically is linearly decrease. From the simulation, it can be understood either that the addition of H_3BO_3 is not only for controlling the neutron reactivity but also give positive effect on suppressing the oxygen concentration that play role on corrosion process.

Keywords: radiolyses, γ -ray, H_3BO_3 , facsimile

1. PENDAHULUAN

Asam borat (H_3BO_3) ditambahkan ke dalam air pendingin primer untuk mengatur secara perlahan reaktivitas neutron, sedangkan batang kendali yang terbuat dari Boron akan menurunkan reaktivitas secara cepat. Konsentrasi asam borat yang ditambahkan ke dalam sistem air pendingin primer PWR sangat bervariasi tergantung pada kondisi daya operasi reaktor, dimana pada kondisi *start up* dibutuhkan konsentrasi yang jauh lebih besar dibandingkan pada kondisi daya tetap. Secara kimia, penambahan bahan kimia tentunya akan mempengaruhi kondisi kimia air pendingin tersebut, terutama terhadap kandungan oksigen sebagai oksidator proses korosi.

Di dalam ilmu kimia radiasi, diketahui bahwa adanya radiasi baik itu sinar- γ , $-\beta$, $-\alpha$, dan neutron, akan mendegradasi molekul air menjadi bentuk radikal dan molekul yang agresif, termasuk salah satunya adalah oksigen. Di dalam menjaga integritas struktur material pendingin primer, konsentrasi oksigen diusahakan berada pada rentang dibawah 10 ppb, karena mulai dari konsentrasi tersebutlah proses korosi terinisiasi. Oleh karena itu, pengontrolan kualitas air terutama dalam menjaga konsentrasi oksigen terlarut adalah menjadi hal yang sangat penting dan prioritas utama^[1] Penyuntikan gas hidrogen ke dalam air pendingin primer PWR adalah suatu usaha di dalam menekan konsentrasi oksigen terlarut^[2] Tetapi, dari fakta yang ada, beberapa PWR yang telah beroperasi lebih dari 30 tahun menunjukkan masih ditemukan bukti terjadinya proses *Stress Corrosion Cracking* (SCC) atau didalam PWR disebut sebagai proses *Primary Water Stress Corrosion Cracking* (PWSCC)^[3] Berpangkal dari fakta yang ada, mengarah pada asumsi bahwa penyebab utamanya adalah ketidak optimalan di dalam menerapkan konsentrasi hidrogen yang diinjeksikan. Oleh karena itu, penelitian dan pengembangan kearah mendapatkan konsentrasi yang optimum di dalam menekan proses PWSCC terus dikembangkan. Selain dari sisi kimia airnya, penelitian yang mempelajari karakter material yang dipakai dalam pembangkit listrik tipe air (LWR) dalam lingkungan air pendinginnya juga dilakukan^[4]

Tema penelitian lain terkait dengan usaha menekan kandungan oksigen di dalam air pendingin primer adalah pencarian kandidat senyawa kimia lain pengganti hidrogen^[5] Salah satunya adalah seperti yang telah dilakukan pada penelitian sebelumnya, analisis efektivitas metanol di dalam menekan kandungan oksigen dibawah radiasi^[6,7] Sedangkan, pengaruh penyuntikan gas hidrogen didalam menekan oksigen terlarut akibat adanya radiasi neutrons dalam sistim tertutup, juga telah dipublikasi pada penelitian sebelumnya^[8].

Kembali pada masalah asam borat, hingga saat ini belum diketahui sejauh mana pengaruh penambahan asam borat terhadap kandungan oksigen. Dalam publikasi sebelumnya⁶ diketahui bahwa asam borat bereaksi dengan $\cdot OH$ dan e_{aq}^- dengan konstanta kecepatan reaksi sebagai 5×10^4 dan $3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pada temperatur $25^\circ C$. Hingga saat ini belum ada hasil analisis yang terpublikasi mengenai pengaruh asam borat tersebut, terutama pengaruhnya terhadap produksi radiolisis oksigen. Oleh karena itu, pada penelitian ini, pemahaman konsep penambahan asam borat di dalam produk radiolisis terutama oksigen menjadi tujuan penelitian. Sebagai langkah awal, simulasi akibat radiasi sinar- γ dilakukan untuk temperatur kamar, $25^\circ C$, karena pemahaman mekanisme reaksi yang terjadi harus dimulai pada kondisi temperatur kamar dahulu, setelah itu baru menginjak pada temperatur yang lebih tinggi yang lebih banyak parameter terbuka yang perlu diekstrapolasi. Pemilihan sinar- γ pada simulasi ini didasarkan pada ketersediaan data literatur yang dapat dijadikan sebagai data validasi sistem reaksi yang dipakai pada simulasi sekarang. Selain itu, sinar- γ merupakan salah satu sumber radiasi yang signifikan didalam sistem air pendingin primer PWR, sehingga memegang peranan penting di dalam memproduksi oksigen yang menginisiasi proses korosi.

Metoda yang digunakan adalah simulasi menggunakan perangkat lunak 'Facsimile' yang berbasis pada kinetika reaksi yang berkelanjutan. Sebagai masukan adalah seperangkat reaksi kimia yang terjadi dalam sistem air pada temperatur 25°C, nilai-G spesi radiolisis akibat radiasi sinar- γ , laju dosis 10 ~ 10⁴ Gy/s, dan sistem deaerasi dan aerasi (konsentrasi oksigen 2,5 mM). Sub program yang dibuat berbasis pada publikasi terakhir dari Elliot^[9]. Luaran dibuat sebagai deret perubahan konsentrasi dengan waktu iradiasi. Hasil luaran kemudian dianalisis dengan memplotnya dalam sebuah grafik menggunakan program 'origin'. Hasil simulasi pada sistem air murni kemudian dibandingkan dengan hasil penelitian sebelumnya^[6] sebagai langkah validasi sub program. Setelah didapat hasil validasi, kemudian dilakukan simulasi untuk memahami pengaruh asam borat terhadap produk radiolisis terutama oksigen.

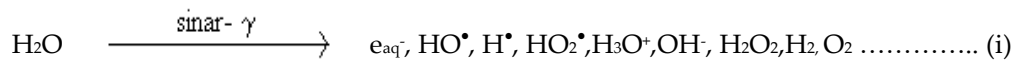
2. DASAR TEORI

Radiolisis Air

Secara umum, tahapan mekanisme interaksi radiasi pengion seperti sinar- γ , $-\alpha$, $-\beta$ dan neutron, dengan air secara umum dapat dibagi menjadi tiga (3), yaitu :

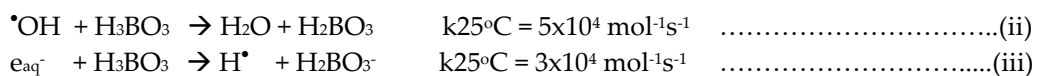
- a. Tahapan Fisika
- b. Tahapan Kimia Fisika
- c. Tahapan Kimia

Adapun produk akhir adalah seperti reaksi dibawah ini^[10]:

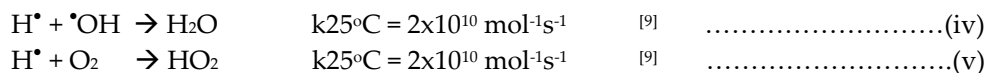


Produk radikal dan molekul inilah yang berperan di dalam reaksi kimia berikutnya jika terdapat bahan kimia lain yang ditambahkan ke dalam air pendingin primer.

Reaksi utama dari produk radiolisis tersebut yang terjadi disepanjang *track* telah banyak dipublikasi dan jumlahnya ada sekitar sepuluh reaksi, sedangkan reaksi utama lain yang berperan di dalam sistem larutan asam borat adalah^[11]:



Akibat adanya reaksi (ii) dan (iii) tersebut, maka akan memberi peluang terjadinya penurunan fraksi reaksi (iv) dan peningkatan fraksi reaksi (v). Selain masih ada kemungkinan reaksi lain yang mengambil bagian di dalam reaksi kelanjutannya, tetapi dari logika mekanisme reaksi yang terjadi dapat dihipotesakan bahwa kemungkinan terjadi peningkatan degradasi oksigen akibat reaksi (v) menjadi besar. Sehingga, kecenderungan terjadinya penurunan konsentrasi oksigen akibat adanya penambahan asam borat kedalam air pendingin di bawah radiasi sinar- γ menjadi semakin kuat.



Nilai-G

Nilai-G adalah satuan banyaknya jumlah radikal atau molekul per 100 eV energi yang diserap, dalam konteks penelitian sekarang adalah produk pada tahapan kimia sebagai 'Primary Yields'.

3. METODOLOGI

Facsimile adalah perangkat lunak yang berbasis pada perhitungan kinetika reaksi yang kompleks. Perangkat ini dapat digunakan untuk mensimulasi proses radiolisis air yang menghasilkan produk molekuler dan radikal yang sangat reaktif dan bereaksi antara satu dengan yang lainnya membentuk suatu sistem yang kompleks. Didalam melakukan simulasi ini, diperlukan suatu *sub routine* yang terdiri dari set reaksi, jumlah produk atau nilai-G, konstanta kecepatan reaksi dan laju dosis. Oleh karena itu uji validitas set reaksi menjadi sangat penting dan harus dilakukan. Karena data yang paling banyak tersedia adalah data pada temperatur kamar, maka uji validitas dilakukan pada temperatur kamar. Setelah itu baru masuk kedalam simulasi sistem asam borat pada temperatur kamar untuk memahami mekanisme reaksi yang terjadi di sistem asam borat.

a. Validasi *sub routine*

Sebagai masukan adalah: (1) 2 set konstanta reaksi produk radiolisis (Tabel 1), (2) Nilai-G radiasi sinar- γ (Tabel 2), dan (3) kondisi perhitungan sistem deaerasi (tanpa oksigen) (4) laju dosis, 10 Gy/s^[6]. Simulasi dilakukan dalam 2 tahap, validitas set reaksi dan validitas nilai-G.

Validitas set reaksi dilakukan dengan memakai nilai-G 'sekarang'(Tabel 2) tetapi di *run* dalam 2 set reaksi yang berbeda (Tabel 1). Validitas nilai-G dilakukan dengan menggunakan set reaksi 'sekarang' (Tabel 1) dan 2 set nilai-G (Tabel 2). Luaran yang didapat berupa seri perubahan konsentrasi dengan waktu iradiasi. Validasi dilakukan dengan membandingkan kedua luaran tersebut dalam satu grafik. Penelusuran reaksi yang paling dominan dalam membentuk dan mendegradasi O₂ dilakukan dengan mengikuti pola kenaikan fraksi reaksi yang mengkontribusinya.

b. Simulasi radiolisis sistem asam Borat

Sebagai masukan adalah: (1) 2 set konstanta reaksi produk radiolisis (Tabel 1), (2) Nilai-G radiasi sinar- γ (Tabel 2), dan (3) kondisi perhitungan sistem deaerasi (tanpa oksigen) (4) laju dosis, 10 Gy/s^[6]. Simulasi dilakukan dalam 2 tahap, validitas set reaksi dan validitas nilai-G. Validitas set reaksi dilakukan dengan memakai nilai-G 'sekarang'(Tabel 2) tetapi di *run* dalam 2 set reaksi yang berbeda, sebagian reaksi serikut reaksi khusus sistim ini dapat dilihat pada Tabel 1. Validitas nilai-G dilakukan dengan menggunakan set reaksi 'sekarang' (Tabel 1) dan 2 set nilai-G (Tabel 2). Luaran yang didapat berupa seri perubahan konsentrasi dengan waktu iradiasi. Validasi dilakukan dengan membandingkan kedua luaran tersebut dalam satu grafik. Penelusuran reaksi yang paling dominan dalam membentuk dan mendegradasi O₂ dilakukan dengan mengikuti pola kenaikan fraksi reaksi yang mengkontribusinya. Set reaksi yang digunakan (5) variasi konsentrasi asam borat 0~1 M. Simulasi dilakukan untuk kondisi temperatur 25°C.

Luaran yang didapat dari simulasi Facsimile adalah seri perubahan konsentrasi untuk produk yang akan dianalisis terhadap waktu irradiasi. Data luaran tersebut kemudian dipindahkan ke dalam program pembuatan grafik.

Tabel 1. Set reaksi radiolisis air pada 25°C^[9].

No.	Reaksi	k /dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ *1 (25°C)	
		Sekarang	Geni dkk 2006
1.	$e_{aq^-} + e_{aq^-} + H_2O + H_2O = H_2 + OH^- + OH^-$	$7,26 \times 10^9$	$6,50 \times 10^9$
2.	$e_{aq^-} + H + H_2O = H_2 + OH^-$	$2,76 \times 10^{10}$	$2,40 \times 10^{10}$
3.	$H + H = H_2$	$5,14 \times 10^9$	$5,50 \times 10^9$
4.	$H + OH = H_2O$	$1,10 \times 10^{10}$	$2,50 \times 10^{10}$
5.	$OH + OH = H_2O_2$	$4,80 \times 10^9$	$5,50 \times 10^9$
6.	$OH + H_2 = H_2O + H$	$4,15 \times 10^7$	$4,00 \times 10^7$
60.	$OH + H_3BO_3 = H_2O + H_2BO_3$	5×10^4	-
61.	$e_{aq^-} + H_3BO_3 = H + H_2BO_3^-$	3×10^4	-

Tabel 2. Nilai-G produk radiolisis air untuk sumber radiasi sinar- γ pada 25°C^[9].

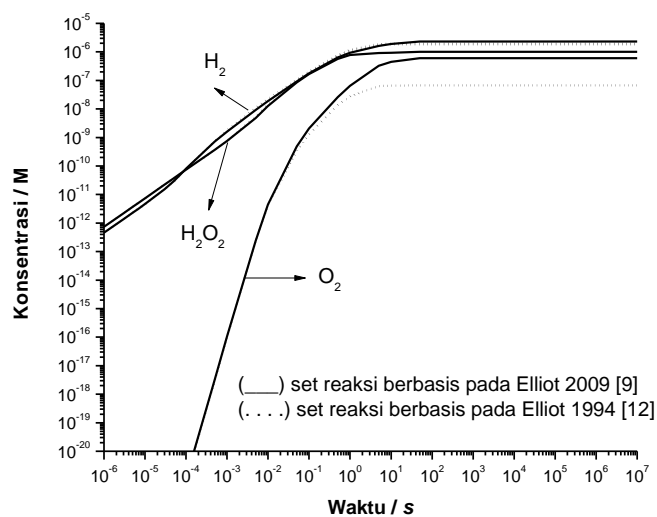
Spesi	Nilai-G (jumlah/100eV)
e_{aq^-}	2,75
H^\bullet	0,6
H^+	2,75
$^{\bullet}OH$	2,81
H_2	0,44
H_2O_2	0,71
$-H_2O$	4,23

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Validasi set reaksi

Set reaksi yang digunakan sekarang berbasis pada Elliot 2009, di mana perubahan yang terjadi di dalamnya didasarkan pada perkembangan data selama 1994 hingga 2008. Beberapa reaksi menjadi tidak dipertimbangkan karena terlalu erndahnya konstanta kecepatan reaksinya, beberapa reaksi menjadi berbeda produk yang terbentuk, dan beberapa reaksi berbeda konstanta kecepatan reaksinya.

Perbandingan hasil simulasi radiolisis air dengan menggunakan set reaksi yang berbeda dalam sistem deaerasi dapat dilihat pada Gambar 1.

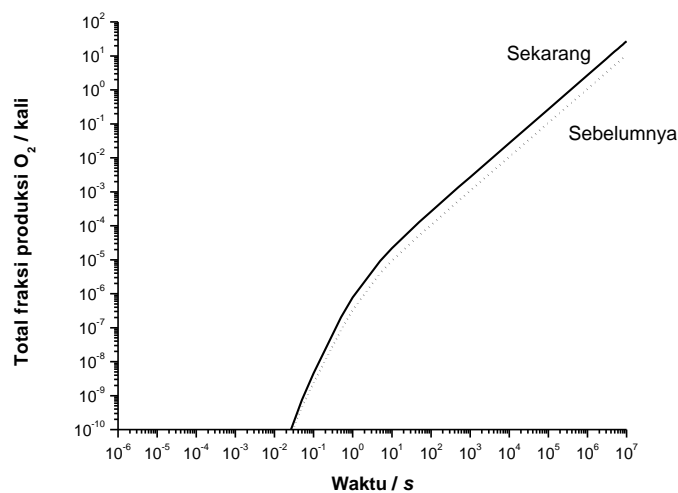


Gambar 1. Profil produk molekuler H_2 , H_2O_2 dan O_2 hasil radiolisis air dalam sistem deaerasi akibat radiasi sinar- γ dengan laju dosis 10 Gy/s.

Dari Gambar tersebut jelas terlihat bahwa radiasi sinar- γ menghasilkan O_2 , walaupun pada sistem deaerasi, dimana dalam sistem tersebut konsentrasi awal oksigen terlarut adalah nol. Perbandingan penggunaan set reaksi sebelumnya dan sekarang, jelas terlihat bahwa kedua produk molekul H_2 dan H_2O_2 tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan untuk kedua set reaksi yang digunakan, tetapi tidak untuk produk O_2 . Lebih tingginya konsentrasi produk O_2 dengan menggunakan set reaksi sekarang disebabkan karena adanya kenaikan fraksi reaksi akumulasi dari reaksi-reaksi yang memproduksi O_2 , reaksi 19~23 untuk set reaksi sekarang, dibandingkan dengan fraksi reaksi akumulasi dari reaksi-reaksi yang memproduksi O_2 dari set reaksi sebelumnya (reaksi 19~21, 50~56) (Gambar 2).

Tabel 2. Reaksi-reaksi yang berkontribusi dalam menghasilkan O_2 .

No	Reaksi	sekarang	sebelumnya
19	$OH + HO_2 = O_2 + H_2O$	$8,8 \times 10^9$	6×10^9
20	$OH + O_2^- = O_2 + OH^-$	$1,1 \times 10^{10}$	8×10^9
21	$HO_2 + HO_2 = O_2 + H_2O_2$	$8,4 \times 10^5$	$7,6 \times 10^5$
22	$HO_2 + O_2^- + H_2O = O_2 + H_2O_2 + OH^-$	1×10^8	-
23	$O_2^- + O_2^- + H_2O = O_2 + H_2O_2 + OH^-$	0,3	-
50	$O_3^- = O_2 + O^-$	-	$1,9 \times 10^3$
52	$HO_2 + O_2^- = O_2 + HO_2^-$	-	$9,6 \times 10^7$
53	$H^+ + O_3^- = O_2 + OH^-$	-	$5,2 \times 10^{10}$
54	$O_2^- + O_2^- + H^+ = O_2 + HO_2^-$	-	0,3
56	$O^- + O_2^- + H_2O = O_2 + 2OH^-$	-	6×10^8

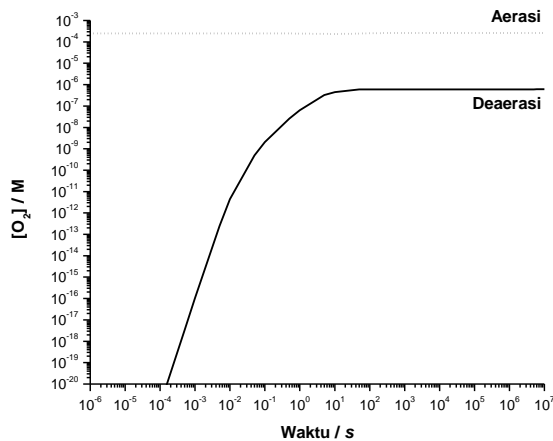


Gambar 2. Profil total fraksi reaksi yang memproduksi O_2 , akibat radiasi sinar- γ pada air deaerasi dengan laju dosis 10 Gy/s, dengan menggunakan set reaksi sebelumnya (Elliot 1994)^[12] dan sekarang (Elliot 2009)^[9]

Dari hasil validasi ini dapat dipahami pola perbedaan produk yang terjadi, serta mekanisme yang melatar belakangi terjadinya perbedaan tersebut. Perbedaan pola yang terjadi disimpulkan sebagai perbedaan yang tidak signifikan, oleh karena itu pemakaian set reaksi yang terkini ditetapkan untuk memahami perbedaan profil sistem air murni deaerasi dan aerasi, serta sistem asam borat.

Pengaruh O₂

Pola ketergantungan konsentrasi oksigen pada waktu iradiasi akibat radiasi sinar- γ dengan laju dosis 10 Gy/s pada sistem air murni deaerasi dan aerasi dapat dilihat pada Gambar 3.



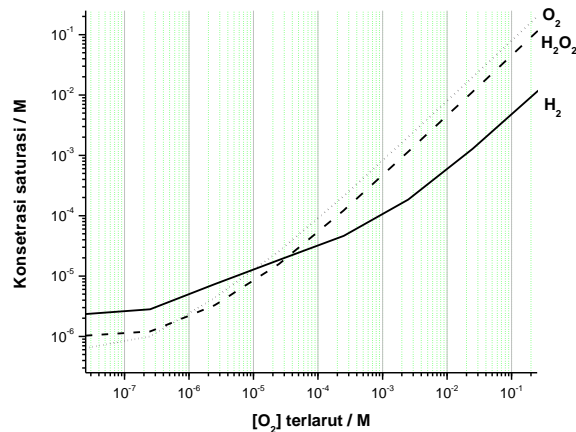
Gambar 3. Pola ketergantungan konsentrasi oksigen pada waktu iradiasi, akibat radiasi sinar- γ dengan laju dosis 10 Gy/s pada sistem air deaerasi dan aerasi.

Produk oksigen pada sistem deaerasi naik dengan seiringnya waktu iradiasi, tetapi tidak linier. Hal ini menjelaskan pola kenaikan profil O₂ ini tidak hanya disebabkan oleh reaksi produksi O₂ akibat radiasi sinar- γ tetapi juga sudah mulai dipengaruhi oleh adanya reaksi degradasi O₂ oleh produk radiolisis lainnya. Profil tersebut kemudian mulai mencapai profil pada konsentrasi saturasi setelah beranjak pada detik sekitar ke 40. Kondisi saturasi ini menunjukkan telah terjadi kesetimbangan antara reaksi produksi (reaksi no 19-23) dan degradasi O₂ (reaksi no 5, 11 dan 42).

Pada sistem aerasi, konsentrasi awal oksigen terlarut adalah $2,5 \times 10^{-4}$ M (8 ppm) pada 25°C, sehingga adanya penambahan oksigen yang diproduksi akibat radiasi sinar- γ dengan laju dosis 10 Gy/s, yang berada dalam skala μ M, tidak menunjukkan perubahan yang signifikan berjalan dengan meningkatnya waktu irradiasi.

Komposisi konsentrasi pada kondisi saturasi produk H₂, O₂ dan H₂O₂ dapat dilihat pada Gambar 4. Pada laju dosis 10 Gy/s, terlihat bahwa H₂ adalah produk utama pada sistem deaerasi (pada posisi konsentrasi O₂ terlarut mendekati nol).

Naiknya tekanan didalam suatu sistem air pada temperatur tetap, misalnya 25°C akan mempengaruhi konsentrasi oksigen terlarut yang terkandung didalamnya. Oleh karena itu, pengaruh konsentrasi oksigen terlarut terhadap produk radiolisis H₂, H₂O₂ dan O₂ akibat radiasi sinar- γ menjadi penting untuk dipahami. Hasil simulasinya dapat dilihat pada Gambar 4. Ketiga produk molekul tersebut naik secara tidak linier dengan naiknya konsentrasi O₂ terlarut. Hal ini menunjukkan betapa kompleksnya mekanisme reaksi yang terjadi.



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi oksigen terlarut terhadap produk radiolisis H₂, H₂O₂ dan O₂ akibat radiasi sinar- γ pada temperatur 25°C pada $t=1 \times 10^7$ s, laju dosis 10 Gy/.

Pada Gambar 4 terlihat bahwa pada konsentrasi O₂ mendekati nol, berarti tekanan dibawah 1 atm, produk molekul H₂ menjadi dominan, kemudian disusul oleh H₂O₂ dan yang terendah konsentrasinya adalah O₂. Pada konsentrasi oksigen sekitar $1 \sim 5 \times 10^{-5}$ M terjadi perubahan komposisi, kemudian pada O₂ menjadi produk molekul yang terbanyak diproduksi dibandingkan dengan H₂O₂ dan H₂. Konsentrasi O₂ pada tekanan 1 atm, 25°C adalah $1,5 \times 10^{-4}$ M. Pada tekanan 1 atm atau lebih, O₂ adalah produk utama yang dihasilkan akibat radiasi sinar- γ . Dapat disimpulkan bahwa pengaruh tekanan pada suatu sistem air sangat mempengaruhi konsentrasi produk oksigen akibat radiasi sinar- γ , pada temperatur konstan.

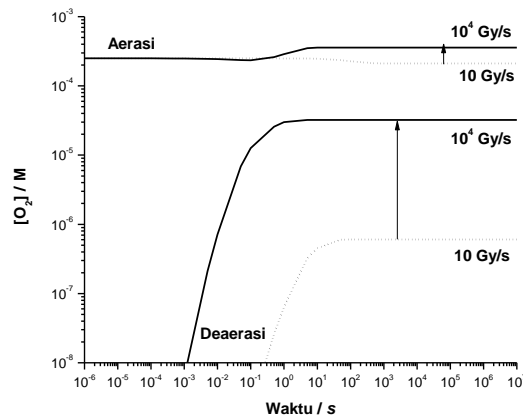
Pengaruh Laju Dosis

Pengaruh laju dosis pada produk O₂ dalam sistem deaerasi dan aerasi dapat dilihat pada Gambar 5. Dalam sistem deaerasi, kenaikan konsentrasi produk O₂ dengan naiknya laju dosis dari 10 Gy/s menjadi 10^4 Gy/s terlihat sangat signifikan, sekitar $3,2 \times 10^{-5}$ M, sedangkan dalam sistem aerasi sekitar $1,5 \times 10^{-4}$ M, pada kondisi saturasi. Dari hasil simulasi ini dapat dipahami bahwa kenaikan laju dosis mengakibatkan kenaikan konsentrasi produk oksigen, tetapi adanya *initial* oksigen di dalam suatu sistem akan mempengaruhi keseluruhan mekanisme reaksi yang terjadi, sehingga secara kuantitas, kenaikan konsentrasi produk oksigen dalam sistem aerasi menjadi lebih tinggi dibandingkan dengan pada sistem deaerasi.

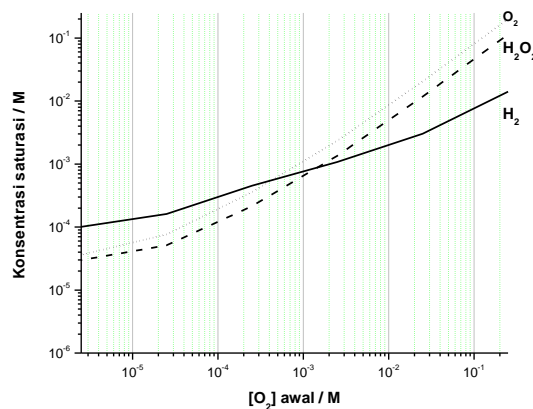
Dalam sistem deaerasi, laju dosis 10 Gy/s, pencapaian kondisi saturasi (kesetimbangan antara reaksi produksi dengan reaksi degradasi O₂) dimulai sekitar setelah 40 detik, sedangkan pada laju dosis 10^4 Gy/s, setelah 1 detik. Dari fakta ini dapat ditarik kesimpulan bahwa pencapaian kondisi saturasi akan menjadi lebih cepat dengan laju dosis yang lebih tinggi.

Pola ketergantungan konsentrasi O₂ terlarut pada laju dosis, 10^4 Gy/s, dapat dilihat pada Gambar 6. Dibandingkan dengan Gambar 4, jelas terlihat bahwa pada laju dosis tinggi, konsentrasi produk ketiga molekul tersebut menjadi lebih tinggi. Pola komposisi konsentrasi ketiga produk molekul tersebut bergeser ke arah konsentrasi oksigen terlarut yang lebih tinggi, dibandingkan dengan pada laju dosis rendah. Pada tekanan 1 atm, atau konsentrasi O₂ terlarut setara dengan $2,5 \times 10^{-4}$ M, konsentrasi produk O₂ akan setara dengan

produk H_2 . Kemudian, pada konsentrasi O_2 terlarut lebih tinggi lagi, produk O_2 menjadi produk utama akibat radiasi sinar- γ .



Gambar 5. Pola ketergantungan konsentrasi oksigen pada waktu iradiasi, akibat radiasi sinar- γ dengan laju dosis 10 dan 10^4 Gy/s pada sistem air deaerasi dan aerasi.



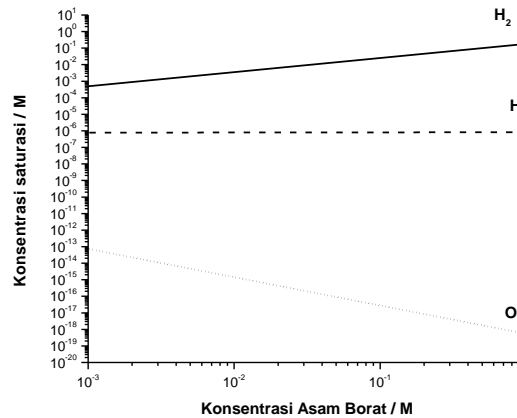
Gambar 6. Pengaruh konsentrasi oksigen terlarut terhadap produk radiolisis H_2 , H_2O_2 dan O_2 akibat radiasi sinar- γ pada temperatur 25°C pada $t=1 \times 10^7$ s, laju dosis 10^4 Gy/s.

Dapat disimpulkan bahwa pada laju dosis rendah, H_2 adalah produk utama proses radiolisis. Tetapi pada laju dosis tinggi, O_2 menjadi produk utama proses radiolisis. Diketahui bahwa proses korosi diinisiasi oleh adanya O_2 terlarut, yang diinisiasi dalam skala konsentrasi 10 ppb. Dari hasil simulasi ini dapat dipahami, bahwa pada temperature 25°C, dibawah kondisi radiasi dengan laju dosis tinggi, konsentrasi oksigen akan menjadi lebih tinggi, sehingga proses korosi akan lebih terakselerasi.

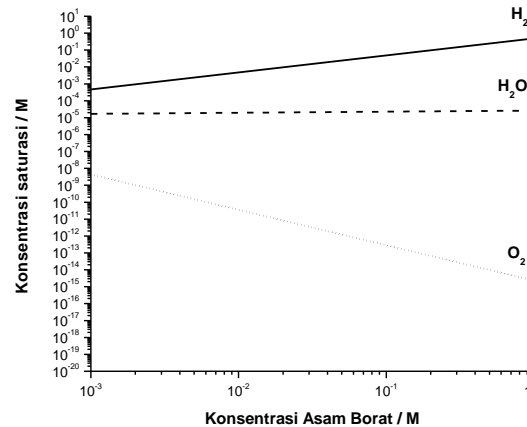
Pengaruh asam Borat

Pola ketergantungan produk H_2 , H_2O_2 dan O_2 terhadap konsentrasi H_3BO_3 dalam sistem deaerasi akibat radiasi sinar- γ dengan laju dosis 10 Gy/s, pada $t = 1 \times 10^7$ s, dapat dilihat pada Gambar 7. Konsentrasi H_2 akan semakin tinggi dengan naiknya konsentrasi asam borat, sedangkan H_2O_2 terlihat konstan dan O_2 menurun. Dapat disimpulkan bahwa adanya penambahan asam borat kedalam sistem deaerasi, akan menurunkan konsentrasi oksigen. Hal ini menjelaskan hipotesa diatas, bahwa reaksi (60) dan (61) telah memberi peluang terjadinya penurunan fraksi reaksi (9), karena radikal OH akan lebih dominan bereaksi

dengan asam borat, dan peningkatan fraksi reaksi (11) degradasi O_2 oleh radikal H. Sehingga terjadi penurunan konsentrasi O_2 .



Gambar 7. Pola ketergantungan konsentrasi O_2 , H_2O_2 dan H_2 pada waktu iradiasi dengan dosis radiasi sinar- γ 10 Gy/s pada sistem air murni deaerasi.



Gambar 8. Pola ketergantungan konsentrasi O_2 , H_2O_2 dan H_2 pada waktu iradiasi dengan dosis radiasi sinar- γ 10⁴ Gy/s pada sistem air murni deaerasi.

Mekanisme yang sama juga terlihat pada laju dosis 10⁴ Gy/s (Gambar 8). Pola penurunan konsentrasi O_2 terlihat lebih curam untuk laju dosis 10⁴ Gy/s. Dari hasil simulasi ini telah dapat dipahami mekanisme reaksi yang terjadi didalam sistem asam borat akibat radiasi sinar- γ pada temperature 25°C, yang merupakan langkah dasar untuk beranjak ke penelitian selanjutnya dalam memahami adanya pengaruh temperatur dan adanya pengaruh radiasi lain selain sinar- γ seperti neutron dan sinar- α .

4. KESIMPULAN

Injeksi H_3BO_3 kedalam air pendingin primer PWR sebagai pengatur reaktifitas neutron terutama dalam kondisi *start up* memberikan imbas positif dalam menekan konsentrasi oksigen. Semakin tinggi konsentrasi H_3BO_3 yang diinjeksikan, akan semakin rendah konsentrasi oksigen yang dihasilkan akibat radiasi sinar- γ pada temperatur kamar. Hubungan kenaikan logaritmik konsentrasi injeksi H_3BO_3 terhadap penurunan logaritmik konsentrasi produk radiolisis memberikan hubungan linear yang menurun. Kecenderungan terjadinya penurunan pH akibat injeksi H_3BO_3 mengharuskan adanya penambahan larutan LiOH di dalam upaya menetralkan pH. Oleh karena itu sejauh mana kisaran pengaruh larutan LiOH terhadap efektifitas larutan H_3BO_3 didalam menekan produksi oksigen menjadi hal yang wajib dipahami, dan akan menjadi langkah penelitian berikutnya.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. CHRISTENSEN H., "Fundamental Aspects of Water Coolant Radiolysis" 6th Int. Workshop on LWR Coolant radiolysis and Electrochemistry, Jeju, Korea, Oct. 27, 2006.
- [2]. TAKIGUCHI H., "Optimization of Dissolved Hydrogen Concentration for Control Of Primary Coolant Radiolysis in Pressurized Water Reactors" Journal Nuclear Science Technology, 41 [5], 601, 2004.

- [3]. NAKAGAWA T., "Influence of Dissolved Hydrogen on Oxide Film and Pwscc of Alloy 600 in Pwr Primary Water" *Journal Nuclear Science Technology*, 40 [1], 39 2003.
- [4]. YEH T. K., "Electrochemical Characterization of ZrO₂-Treated Type 304 Stainless Steels With Various Surface Oxides in Simulated Boiling Water Reactor Environments" *Proceeding Symposium Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plants in Asia*, 2007, Taipei, Taiwan, 149 (2007) and references cited herein.
- [5]. KIM Y.J., "Evaluation of Alternate Reductants for Application in Light Water Reactors" *Corrosion*, 62 [9], 795, 2006.
- [6]. GENI R S and DOMAE M., "Numerical Simulation on Effect of Methanol Addition on Coolant Radiolysis in Pressurized Water Reactor", *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 45, No. 12, pp 1261-1274, 2008.
- [7]. SANESHIGE H. et al., "Study on the Methanol Injection in Reactor Water of BWR Plants" *Proceeding Symp. Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plants in Asia*, 2005, Gyeongju, Korea, 54, 2005.
- [8]. GENI R S., "Aspek Radiolisis Neutron terhadap Injeksi Hidrogen Dalam Menekan PWSCC", *Prosiding Seminar Nasional Pengembangan Energi Nuklir III*, ISSN 1979-1208, p 40-49, 2012.
- [9]. ELLIOT AEJ, "Analyses the Reaction Set, Rate Constants and G-Values for the Simulation of the Radiolysis of Light Water Over the Range 20 to 350°C based on The Information Available in 2008", *Nuclear Platform Research and Development*, 153-1 271 60-450-001, Revision 0, August 2009, AECL, 2009.
- [10]. BUSTON G.V., GREENSTOCK C.L., HELMAN W.P. and ROSS A.B., *Journal Physic Reference Data*, 17, 513 1998.
- [11]. BUXTON G V and SELLERS R M., "Reactivity of Hydrated Electron and Hydroxyl Radical With Boric Acid in Aqueous Solutions", *Radiation Physical Chemistry*, 29, no 2, pp 137-140, 1987.
- [12]. ELLIOT A.J., CHENIER M.P. AND QUELLETTE D.C., *Journal Chemical Society Faraday Transsaction.*, 89, 1193, 1993.