

PENYISIHAN FOSFAT DENGAN PROSES KRISTALISASI DALAM REAKTOR TERFLUIDISASI MENGGUNAKAN MEDIA PASIR SILIKA

PHOSPHATE REMOVAL BY CRYSTALLIZATION IN FLUIDIZED BED REACTOR USING SILICA SAND

Devina Fitrika Dewi¹⁾ dan Ali Masduqi¹⁾

¹⁾Jurusan Teknik Lingkungan FTSP-ITS Surabaya

Abstrak

Salah satu metoda penyesihan fosfat dalam air limbah adalah memanfaatkan kemampuan fosfat membentuk kristal. Pada penelitian ini, fosfat yang hendak dihilangkan diproses menjadi bentuk kristal dalam reaktor fluidized bed dengan menggunakan *seed material* pasir silika berdiameter 0,3 – 0,5 mm, sebagai media penumbuh. Penelitian ini difokuskan pada studi penyisihan fosfat dengan menggunakan variasi nilai pH (pH 9, 10 dan 11) serta variasi perbandingan molar Ca/PO₄ (7/5; 13/5 dan 19/5). Nilai pH yang menghasilkan penyisihan terbesar adalah pH 10. Pengaruh perbandingan molar Ca/PO₄, terhadap penyisihan fosfat juga cukup besar. Nilai perbandingan yang memberikan penyisihan fosfat terbesar adalah 19/5. Efisiensi penyisihan fosfat dengan proses kristalisasi menggunakan reaktor fluidized bed diketahui sekitar 76,5%.

Kata kunci: penyisihan fosfat, kristalisasi, pasir silika, reaktor terfluidisasi.

Abstract

The phosphate removal from wastewater has been developed using different methods. One of these methods is to utilize phosphate ability to cristalize, for recycjle purposes. Fluidized bed reactors using silica sand media of 0,3 – 0,5 mm diameter were constructed. Reactor performance was studied by manipulating the pH (9, 10 and 11) and the molar rasio of Ca/PO₄ (7/5, 13/5, and 19/5). The results show that pH was affected the phosphate removal. pH 10 showed the highed removal. The effect of molar ratio was significant with molar ratio of 19/5 showed the highest removal. Efficiency of phosphate removal was about 76,5%.

Keywords: phosphate removal, crystallization, silica sand, fluidized bed reactor.

1. PENDAHULUAN

Kehadiran fosfat dalam air menimbulkan permasalahan terhadap kualitas air, misalnya terjadinya eutrofikasi. Untuk memecahkan masalah tersebut dengan mengurangi masukan fosfat ke dalam badan air, misalnya dengan mengurangi pemakaian bahan yang menghasilkan limbah fosfat dan melakukan pengolahan limbah fosfat. Salah satu metoda yang tengah dikembangkan adalah memanfaatkan kemampuan fosfat untuk membentuk kristal dengan penambahan reaktan. Fosfat membentuk kristal *hydroxyapatite* dengan penambahan Ca (Hirasawa dan Toya, 1990; Seckler dkk., 1996) dan kristal *struvite* dengan penambahan Mg (Munch dan Barr, 2001).

Kristalisasi adalah peristiwa pembentukan partikel-partikel zat padat dalam dalam suatu fase homogen

(McCabe dkk, 1991). Kristalisasi dari larutan dapat terjadi jika padatan terlarut dalam keadaan berlebih (di luar kesetimbangan, maka sistem akan mencapai kesetimbangan dengan cara mengkristalkan padatan terlarut (Tai dkk, 1999).

Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa pembentukan kristal dari larutan homogen tidak terjadi tepat pada harga konsentrasi ion sesuai dengan hasil kali kelarutan, tetapi baru akan terjadi saat konsentrasi zat terlarut jauh lebih tinggi daripada konsentrasi larutan jenuhnya. Makin tinggi derajat lewat jenuh, makin besar kemungkinan membentuk inti baru.

Penggunaan proses kristalisasi diaplikasikan dalam berbagai jenis reaktor, tetapi reaktor dengan media terfluidisasi menjadi prioritas pilihan (Battistoni dkk, 2001). Reaktor ini mampu menghasilkan pe-

nyisihan fosfat hingga 90% bila digunakan bersama-sama dengan filtrasi serta dilakukan resirkulasi. Bila tanpa resirkulasi hanya menghasilkan efisiensi 50% (Seckler dkk, 1996).

Keuntungan paling utama dari pengolahan menggunakan kristalisasi adalah dihasilkannya kristal fosfat yang hampir murni dan berkadar air rendah. Pada penelitian ini, proses kristalisasi dilangsungkan dalam reaktor terfluidisasi dengan media pasir silika dan menggunakan reaktan Ca. Faktor yang dikaji dalam penelitian ini adalah mencari nilai pH dan perbandingan molar Ca:PO₄ yang menghasilkan penyisihan fosfat terbesar.

Fosfor tidak terdapat dalam bentuk elemen bebas di alam, tetapi terdistribusi secara luas dalam batuan, mineral, tumbuhan, dan makhluk hidup lainnya. Fosfor yang terdapat bebas di alam, terutama di air, dominan berada di dalam bentuk senyawa PO₄³⁻ (*phosphate*; fosfat). Karena itu penggunaan istilah '*fosfat*' lebih umum digunakan. Fosfat terdapat dalam jumlah yang signifikan pada efluen pengolahan air buangan domestik. Komposisi dari input fosfor dapat dilihat pada Tabel 1 berikut ini.

Tabel 1. Komposisi dari input fosfor

Komposisi	Prosentase
Derivasi deterjen	40 %
Buangan manusia (excreta)	44 %
Pembersih rumah	6,7 %
Industri	7,3 %

Sumber : Dojlido dan Best, 1993

Selain itu di air limbah domestik murni, jumlah fosfor total dapat berkisar antara 15 mg P/L, sedangkan pada air limbah tercampur, antara domestik dan industri, konsentrasi fosfor dapat mencapai 50 mg P/L.

Berdasarkan ikatan kimia dan bentuk fisiknya, senyawa fosfat dibedakan dalam beberapa klasifikasi yaitu: *orthophosphate*, *condensed phosphate* (*polyphosphate*), dan *organic phosphate*. Sedangkan klasifikasi ketiga senyawa tersebut adalah terlarut, tidak terlarut (tersuspensi), dan total. Fosfat terlarut dapat dipisahkan dengan membran filter Ø 0,45 µm. Fosfor adalah elemen bukan logam, berada di grup V dari sistem periodik. Unsur-unsur mempunyai berat atom sebesar 30,97 dan hanya membentuk oksida atom. Fosfor mempunyai bilangan oksidasi berkisar antara -3 sampai +5 (PH₃ hingga P₂O₅). Fosfor di air dominan berada dalam bentuk PO₄³⁻ (*phosphate*; fosfat) dengan bilangan oksidasi

+5. Bentuk senyawa yang dari fosfat di air tergantung pada nilai pH yang berbeda-beda, dikarenakan fosfor dapat merupakan asam poliprotik (*polyprotic acid*), yaitu asam yang dapat memberikan dua atau lebih proton pada ionisasi.

Bentuk senyawa fosfat dalam air adalah asam fosfat dan asam fosfat merupakan asam polyprotik (*polyprotic acid*). Asam fosfat adalah asam polyprotik yang dapat terdisosiasi dalam tiga langkah. Senyawa fosfat akan terhidrolisis menjadi jenis senyawa proton yang berbeda, sesuai dengan fungsi pH.

Dalam penelitian ini proses kristalisasi fosfat dalam reaktor fluidized bed dipelajari dengan tujuan untuk mengetahui pengaruh nilai pH terhadap penyisihan fosfat, mengetahui pengaruh perbandingan molar Ca : PO₄ dalam penyisihan fosfat, mengetahui efisiensi penyisihan fosfat dalam proses dan membuktikan terbentuknya kristal *Calcium phosphate* dengan mengetahui konsentrasi fosfat pada kristal yang terbentuk di *seed material*.

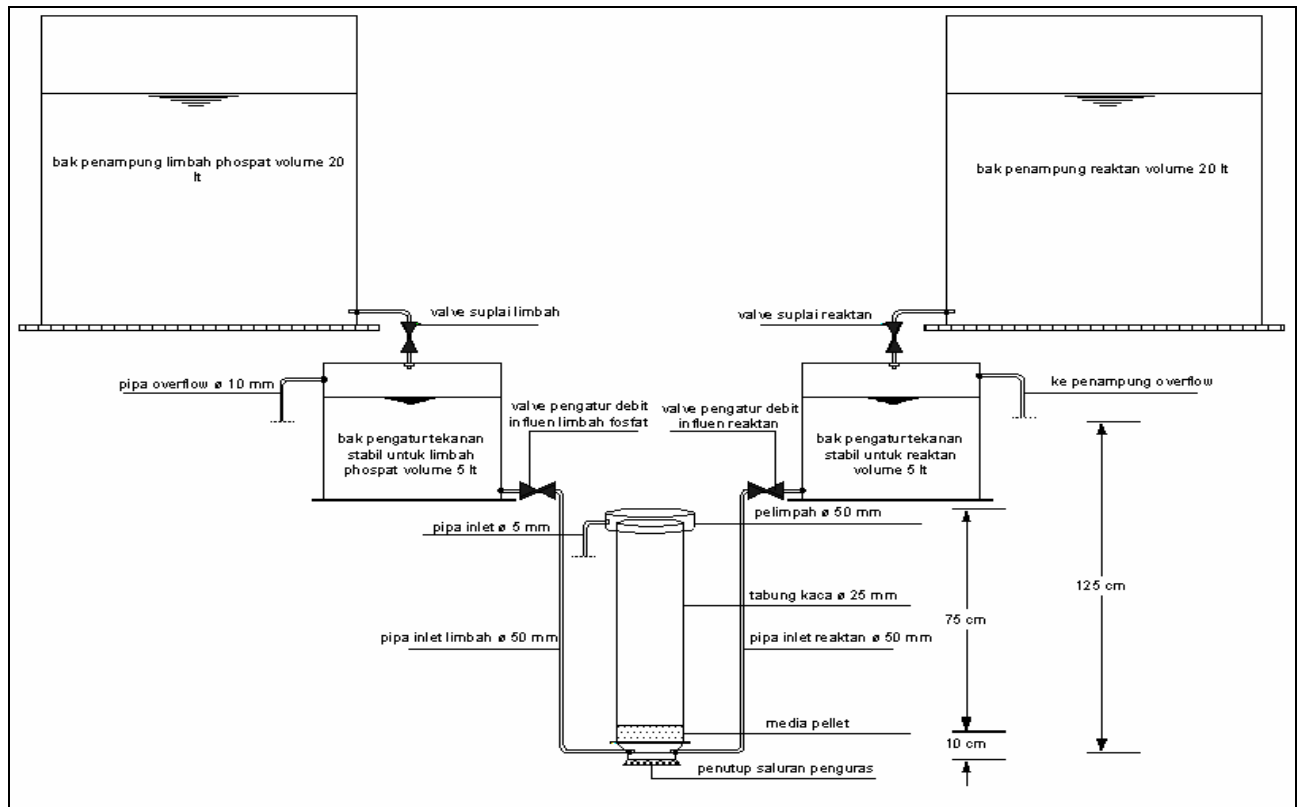
2. METODOLOGI

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Larutan fosfat, yaitu larutan yang digunakan sebagai limbah artifisial yang mengandung kadar fosfat mula-mula 10 mg/l. Dalam penelitian ini, pH larutan divariasikan, yaitu 9, 10, dan 11. Untuk pengaturan nilai pH digunakan larutan NaOH.

Larutan reaktan yang digunakan adalah larutan CaCl₂ yang akan direaksikan dengan fosfat sehingga terbentuk kristal. Kadar CaCl₂ yang digunakan dalam penelitian ini dinyatakan dalam perbandingan molar antara Ca dan PO₄. Variasi perbandingan yang dilakukan adalah 7:5, 13:5, dan 19:5. *Seed material*, yaitu pasir silika yang difluidisasi dan menjadi media tempat terbentuknya kristal.

Proses kristalisasi untuk penyisihan fosfat dilakukan dalam reaktor terfluidisasi dengan media pasir silika. Reaktor terbuat dari tabung kaca berdiameter 50 mm. Influen limbah dan influen reaktan berada di bagian bawah reaktor, sementara efluen berada di bagian atas.

Skema reaktor selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 1 di bawah ini.



Gambar 1. Susunan Reaktor Penelitian

Limbah buatan dan larutan reaktan ditempatkan pada masing-masing bak penampung dan pengatur tekanan yang mempunyai elevasi sama. Dari kedua bak tersebut, secara bersamaan air dialirkan menuju influen reaktor yang terletak di bagian bawah. Selanjutnya air mengalir ke atas (*upflow*) yang menyebabkan terjadinya media pasir silika terfluidisasi. Bercampurnya larutan limbah dan reaktan pada aliran dengan media terfluidisasi akan menghasilkan kristal yang tumbuh/menempel di sekitar butiran pasir silika. Pertumbuhan kristal semakin membesar hingga aliran air ke atas tidak mampu mengangkat lagi. Berikutnya air menuju ke efluen yang berada di bagian atas reaktor. Pemeriksaan kadar fosfat dilakukan pada sampel yang diambil di influen dan di efluen reaktor dengan rentang waktu tertentu.

Efisiensi penyisihan fosfat akibat proses kristalisasi dihitung dengan Persamaan 1 di bawah ini.

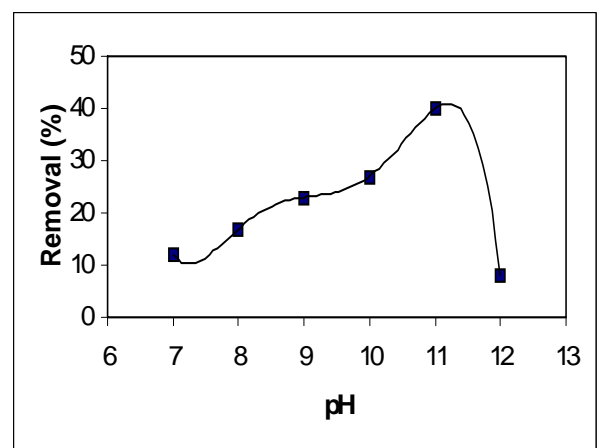
$$E = \frac{[PO_4]_{in} - [PO_4]_{out}}{[PO_4]_{in}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Perhitungan efisiensi tersebut dilakukan untuk berbagai variabel pH dan perbandingan molar. Dengan bantuan metoda statistik, dapat diambil kes-

impulan bahwa penyisihan fosfat terbesar terjadi pada pH dan perbandingan molar tertentu.

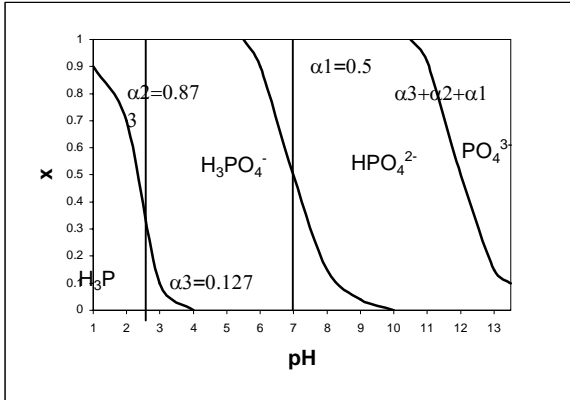
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Percobaan pendahuluan dilakukan untuk menentukan pH operasi dengan pH awal 7 sampai 12. Percobaan ini dilakukan untuk mengetahui rentang nilai pH yang menghasilkan penyisihan fosfat terbesar. Hasil percobaan dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Penentuan Rentang Nilai pH

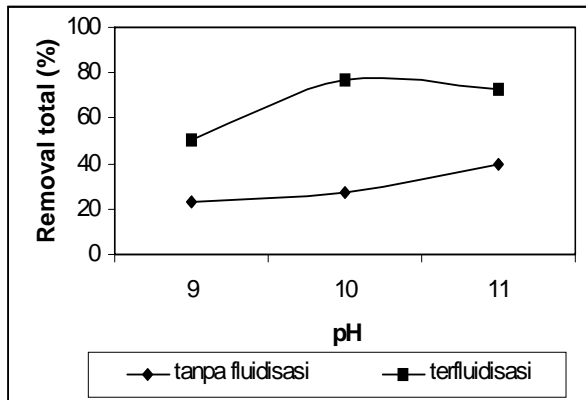
Pada Gambar 2 dapat dilihat kecenderungan nilai pH, dan untuk penentuan pH operasi dapat dilihat perbandingannya dengan Gambar 3. Distribusi senyawa fosfat berdasar nilai pH.



Gambar 3. Diagram Distribusi Bagi Senyawa Fosfat Berdasar Pengaruh pH

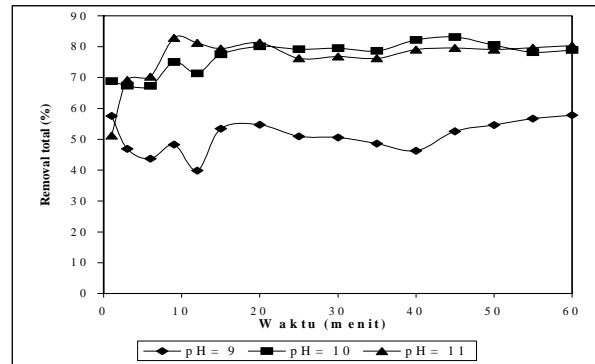
Nilai pH sangat berpengaruh dalam menentukan efisiensi proses. Battistoni (1998) memberikan rentang pH 7 hingga 9, sementara Munch (2000) memberikan rentang pH 7 hingga 11. Berdasarkan percobaan pendahuluan dan distribusi senyawa fosfat berdasar nilai pH, maka ditentukan rentang pH 9 hingga 11, dengan tujuan untuk mendapatkan pH optimum pembentukan kristal *Calcium phosphate*.

Untuk melihat pengaruh fluidisasi terhadap penyisihan fosfat dengan proses kristalisasi, dilakukan percobaan dengan dan tanpa fluidisasi media pasir silika. Gambar 4 menunjukkan hasil percobaan untuk kedua perlakuan tersebut, di mana penyisihan fosfat dengan media yang terfluidisasi lebih besar dibandingkan dengan tanpa fluidisasi.



Gambar 4. Pengaruh Fluidisasi Terhadap Penyisihan Fosfat

Pengaruh pH terhadap penyisihan fosfat dapat dilihat pada Gambar 5 di bawah ini.



Gambar 5. Pengaruh pH Terhadap Penyisihan Fosfat Di Efluen

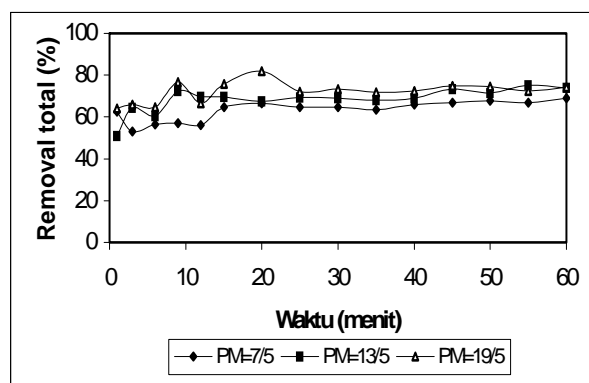
Pada Gambar 5 terlihat bahwa untuk nilai pH 10 dan 11, mempunyai penyisihan fosfat yang cenderung tinggi, pada rentang 65 hingga 80%. Dengan membandingkan nilai rata-rata (mean) ketiga pH, diperoleh bahwa pH 10 mempunyai persentase penyisihan fosfat paling tinggi : 76,5%.

Kondisi pH dianggap sangat berpengaruh terhadap penyisihan fosfat dan proses pembentukan kristal. Kristalisasi dari larutan dapat terjadi jika padatan terlarut (*dissolved solid*) dalam keadaan berlebih (di luar equilibrium/ kesetimbangan), maka sistem akan mencapai kesetimbangan dengan cara mengkristalkan padatan terlarut. Kemudian disimpulkan bahwa nilai pH yang memberikan hasil penyisihan maksimum untuk operasi adalah 10, sesuai dengan plot kesetimbangan larutan untuk *Calcium phosphate*.

Uji anova yang dilakukan terhadap pengaruh pH menerangkan bahwa pengaruh variasi pH terhadap penyisihan fosfat di efluen sangat signifikan, sehingga perlu dilakukan uji lanjutan untuk menentukan nilai pH awal di antara pH 9, 10, dan 11 yang paling optimum untuk proses.

Dari uji korelasi, diperoleh bahwa hubungan antara pH dengan penyisihan fosfat bervariasi antara kurang hingga sangat signifikan (0,1 – 1). Hubungan antara pH 10 dengan penyisihan fosfat sangat signifikan (0,76) berarti nilai penyisihan fosfat berbanding lurus dengan waktu sampel. Semakin lama waktu reaksi (menit 1 hingga 60) maka persentase penyisihan fosfat semakin besar. Sementara untuk pH 9 dan pH 11, kurang signifikan (0,4), berarti nilai penyisihan fosfat cenderung stabil.

Untuk menentukan nilai optimum proses kristalisasi pada reaktor fluidized bed, dilakukan pengendalian nilai perbandingan molar sebagai variabel bebas. Kemudian diamati pengaruh pengendalian ini terhadap variabel tak bebas yaitu konsentrasi fosfat dan Ca pada efluen serta nilai pH akhir. Hasil penyisihan fosfat pada berbagai nilai perbandingan molar dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh Perbandingan Molar Terhadap Penyisihan Fosfat Di Efluen

Uji anova yang dilakukan terhadap pengaruh perbandingan molar menerangkan bahwa pengaruh variasi perbandingan molar terhadap penyisihan fosfat di efluen sangat signifikan. Berarti ada satu nilai yang memberikan hasil penyisihan fosfat paling optimum. Sehingga perlu dilakukan uji lanjutan

Uji Korelasi untuk mengetahui kecenderungan nilai penyisihan fosfat dengan pengaruh variasi perbandingan molar menunjukkan bahwa hubungan antara perbandingan molar Ca:PO₄ dengan penyisihan fosfat bervariasi antara kurang hingga sangat signifikan (0,1 – 1).

Hubungan nilai perbandingan molar Ca/PO₄ = 7/5, dengan penyisihan fosfat: sangat signifikan, berarti nilai penyisihan fosfat berbanding lurus dengan waktu sampel. Semakin lama waktu reaksi maka persentase penyisihan fosfat semakin besar. Sementara untuk perbandingan 19/5, kurang signifikan (0,4), berarti nilai penyisihan cenderung tetap dari waktu ke waktu.

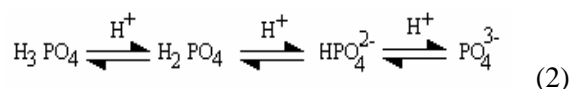
Nilai optimum didapat dari nilai mean penyisihan fosfat terbesar, yang terjadi selama waktu reaksi. Untuk mengetahui nilai perbandingan molar paling optimum, diperoleh dengan membandingkan nilai rata-rata (mean) ketiga variasi

Nilai rata-rata pada perbandingan molar 19/5 adalah paling tinggi, yaitu 72, 11%. Variasi perbandingan molar paling optimum adalah 19/5. Nilai korelasinya yang kurang signifikan, berarti bahwa sejak menit awal reaksi pun, penyisihan fosfat pada perbandingan molar 19/5, sudah besar dan cenderung tetap. Hal ini terlihat dari Gambar 5, di mana grafik perbandingan molar untuk 19/5 berada pada rentang paling besar antara 65 hingga 80 %.

Kondisi optimum yang dicapai dengan perbandingan molar 19/5, yang merupakan variasi perbandingan terbesar dibandingkan dua variasi lainnya membuktikan bahwa kondisi kejenuhan larutan mempengaruhi proses pembentukan kristal. Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa pembentukan kristal dari larutan homogen tidak terjadi tepat pada harga konsentrasi ion sesuai dengan hasil kali kelarutan, tetapi baru akan terjadi saat konsentrasi zat terlarut jauh lebih tinggi daripada konsentrasi larutan jenuhnya. Makin tinggi derajat lewat jenuh, makin besarlah kemungkinan untuk membentuk inti baru, jadi makin besarlah laju pembentukan inti.

Proses didasarkan pada pengkristalan dari *calcium phosphate* dengan pencampuran dari larutan fosfat (limbah) dengan reaktan (ion *calcium*) dalam kondisi pH basa.

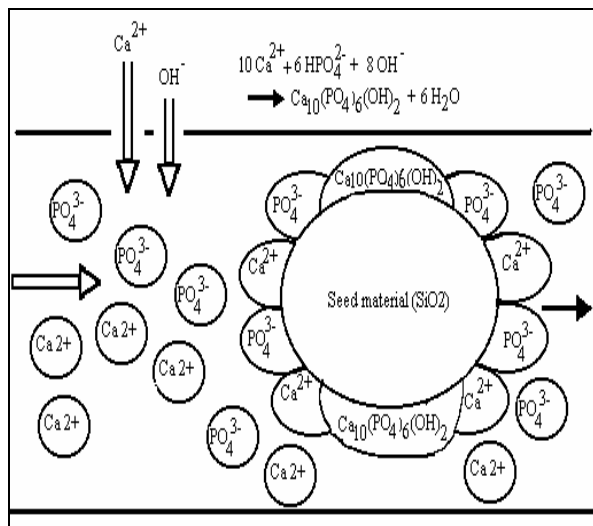
Kondisi basa tersebut diperlukan untuk menjadikan arah reaksi bergeser ke kanan pada kesetimbangan kimia, seperti pada persamaan di bawah, menjadikan terjadinya kondisi supersaturasi seperti pada Persamaan 2 berikut ini.



Persamaan bentuk senyawa fosfat seperti di atas, akan membentuk jenis senyawa *calcium phosphate*, dengan urutan formasi sebagai berikut: *dicalcium phosphate*, *tricalcium phosphate*, *octacalcium phosphate* dan terakhir *hydroxyapatite* (Battistoni dkk, 2001).

Pada reaktor fluidized bed, larutan fosfat, dan reaktan Ca dialirkan dari dasar reaktor, sehingga terjadi fluidisasi dan pencampuran sempurna. Kondisi supersaturasi akan mengakibatkan terjadinya reaksi antara fosfat dengan ion Ca menghasilkan kristal *calcium phosphate*.

Sewaktu reaksi pembentukan kristal *calcium phosphate*, juga terjadi kontak dengan *seed material* yaitu pasir silika (SiO_2). *Seed material* berfungsi sebagai tempat penumbuhan kristal, dengan menggunakan *seed material*, kondisi yang sesuai untuk kristalisasi tak mesti harus *supersaturasi*, sehingga kemungkinan terjadinya kristalisasi lebih besar. Kristalisasi dapat terjadi dengan *primary nucleation* (pembentukan inti kristal dengan kondisi supersaturasi murni) atau *secondary nucleation* (nukleasi dan penumbuhan kristal terjadi pada *seed material* dengan kondisi *metastable* atau di bawah supersaturasi). Kemudian terjadilah proses pengkristalan pada permukaan pasir silika (Hirasawa dkk, 1990, dan Battistoni dkk, 2001). Ilustrasi dari proses ini dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Ilustrasi Skematik Dari Penghilangan Fosfat

(Sumber : Hirasawa dan Toya, 1990)

4. KESIMPULAN DAN SARAN

4.1. Kesimpulan

Pada percobaan untuk mengetahui kondisi optimum yang diperlukan bagi proses kristalisasi, diperoleh hasil bahwa kondisi pH reaktor sangat berpengaruh terhadap efisiensi penyisihan fosfat. Kondisi pH yang paling optimum dengan memberikan nilai penyisihan terbesar adalah pH 10 dengan persentase penyisihan fosfat 76,5%. Pengaruh perbandingan molar Ca/PO_4 , ternyata cukup besar terhadap penyisihan fosfat. Perbandingan molar yang memberikan nilai penyisihan terbesar adalah 19/5 dengan persentase penyisihan fosfat yang diperoleh sebesar 72,11%. Hal ini membuktikan bahwa semakin jenuh larutan, yaitu semakin tinggi

perbandingan molar, maka semakin besar penyisihan fosfat.

4.2. Saran

Penggunaan nilai perbandingan molar Ca/PO_4 yang lebih besar dari 19/5 untuk mengetahui apakah masih dapat terjadi penyisihan yang lebih besar pada kondisi yang sama. Percobaan penggunaan kondisi pH 10 dan perbandingan molar 19/5, untuk proses kristalisasi dengan influen berupa limbah asli dari pabrik atau air buangan domestik, untuk mengetahui pengaruh kondisi tersebut terhadap jenis limbah.

DAFTAR PUSTAKA

- Battistoni, P., De Angelis, A., Pavan, P., Prisciandaro, M., dan Cecchi, F. (2001). **Phosphorus Removal from A Real Anaerobic Supernatant by Struvite Crystallization.** *Water Research.* Vol. 35 (9). hal. 2167-2178.
- Dojlido, J., dan Best, G.A. (1993). **Chemistry of Water and Water Pollution**, Ellis Howard Press. New York.
- Hirasawa, I., dan Toya, Y. (1990). **Fluidized Bed Process for Phosphate Removal by Calcium Phosphate Crystallization.** American Chemical Society.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., dan Harriot, P. (1991). **Unit Operation of Chemical Engineering.** McGraw Hill Book company. USA.
- Munch, E., dan Barr, K. (2001). **Controlled Struvite Crystallisator for Removing Phosphorus from Anaerobic Digester Side-streams.** *Water Research.* Vol. 35 (1). hal. 151-159.
- Seckler, M.M., Leeuwen, M.L.J., Bruinsma, O.S.L. dan Rosmalen, O.M. (1996). **Phosphate Removal in A Fluidized Bed – II. Process Optimization.** *Water Research.* Vol. 30 (7). hal. 1589-1596.
- Tai, C.Y., Chien, W.Y., dan Chen, C.Y. (1999). **Crystal Growth Kinetics of Calcite in A Dense Fluidized Bed Crystallization.** *Journal of Chemical Engineering.* Vol. 45 (8)