



TESIS - RE185401

**RECOVERY FOSFAT DARI LIMBAH CAIR PT
PETROKIMIA GRESIK DENGAN PROSES
KRISTALISASI MENGGUNAKAN REAKTOR
FLUIDIZED BED**

YESSIE ARDINA KUSUMA

NRP 03211650012012

DOSEN PEMBIMBING

IDAA WARMADEWANTHI, ST., MT., PhD

PROGRAM MAGISTER TEKNIK LINGKUNGAN

BIDANG KEAHLIAN TEKNIK LINGKUNGAN

DEPARTEMEN TEKNIK LINGKUNGAN

FAKULTAS TEKNIK SIPIL, LINGKUNGAN, DAN KEBUMIHAN

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2019

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”



THESIS - RE185401

**PHOSPHATE RECOVERY FROM LIQUID WASTE PT
PETROKIMIA GRESIK WITH CRYSTALIZATION
PROCESS USING FLUIDIZED BED REACTOR**

YESSIE ARDINA KUSUMA

NRP 03211650012012

SUPERVISOR

IDAA WARMADEWANTHI, ST., MT., PhD

MASTER PROGRAM OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

FACULTY OF CIVIL, ENVIRONMENTAL, AND GEO ENGINEERING

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2019

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Magister Teknik (MT.)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

oleh :

Yessie Ardina Kusuma

NRP. 03211650012012

Tanggal Ujian : 08 Januari 2019

Periode Wisuda : Maret 2019

Disetujui oleh:

IDAA Warmadewanthi, ST., MT., PhD
NIP. 19750212 199903 2 001

(Pembimbing)

Prof. Dr. Yulinah Trihadiningrum, MAppSc
NIP. 19530706 198403 2 004

(Penguji)

Dr. Ir. R. Irwan Bagyo Santoso, MT
NIP. 19650508 199303 1 001

(Penguji)

Arseto Yekti Bagastyo, ST., MPhil., PhD
NIP. 19820804 200501 1 001

(Penguji)



Fakultas Teknik Sipil, Lingkungan, dan Kebumihan
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Dekan

IDAA Warmadewanthi, ST., MT., PhD
NIP. 19750212 199903 2 001

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

**RECOVERY FOSFAT DARI LIMBAH CAIR PT PETROKIMIA GRESIK
DENGAN PROSES KRISTALISASI MENGGUNAKAN REAKTOR
FLUIDIZED BED**

Nama Mahasiswa : Yessie Ardina Kusuma
NRP : 03211650012012
Departemen : Teknik Lingkungan
Pembimbing : IDAA Warmadewanthi, ST., MT., PhD

ABSTRAK

PT Petrokimia Gresik merupakan salah satu industri penghasil limbah cair dengan kandungan fosfat dan amonium yang tinggi. Limbah cair tersebut dapat menyebabkan eutrofikasi dimana terjadi penurunan kualitas lingkungan dan kematian pada biota perairan. Proses kristalisasi *struvite* dengan menggunakan reaktor *fluidized bed* merupakan salah satu teknologi dalam merecovery kadar fosfat dan amonium pada limbah cair. Kelebihan proses kristalisasi *struvite* adalah selain dapat menurunkan kandungan fosfat dan amonium dengan penggunaan sedikit lahan dan tanpa menghasilkan lumpur, juga dapat membentuk kristal *struvite*. Kristal *struvite* dapat bermanfaat sebagai pupuk dengan keunggulan *slow release*. Beberapa faktor yang mempengaruhi proses kristalisasi *pada fluidized bed* adalah derajat kejenuhan larutan, kecepatan aliran, pengadukan, molar rasio, pH, *seed* material, dan konfigurasi bentuk reaktor. Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan kecepatan aliran, rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ dan konfigurasi bentuk reaktor terbaik dari proses kristalisasi dengan menggunakan reaktor *fluidized bed* serta mengkaji karakteristik bentuk *struvite* yang dihasilkan dari proses kristalisasi tersebut.

Pada penelitian ini terdapat beberapa tahapan penelitian yaitu tahap uji karakteristik limbah cair PT Petrokimia Gresik yang telah diolah melalui proses elektrodialisis dan tahap pembuatan reaktor *fluidized bed*. Tahap selanjutnya adalah proses kristalisasi dengan menggunakan variasi kecepatan aliran *upflow* (0,014 m/s, 0,02 m/s dan 0,027 m/s), variasi rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 dan 1,5:15:1 yang dilakukan pada variasi konfigurasi bentuk reaktor *fluidized bed* (2 kompartemen vertikal dan 3 kompartemen vertikal). Pengoperasian reaktor *fluidized bed* dilakukan dengan sistem kontinyu selama 70 menit dan digunakan pasir silika 30-60 mesh sebagai *seed* material. Bahan presipitan yang digunakan yaitu $MgCl_2$ dengan pengaturan pH 8-9. Parameter yang diujikan dalam penelitian ini meliputi nilai residual amonium, fosfat, fluoride, TSS, karakteristik dan unsur-unsur penyusun kristal *struvite* dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy-Energy Diffraction-X-Ray* (SEM-EDX) serta karakteristik komposisi kristal yang terbentuk dengan *X-Ray Diffraction* (XRD).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses kristalisasi dapat dilakukan dengan menggunakan reaktor *fluidized bed* dimana ditandai dengan adanya penurunan konsentrasi fosfat dan amonium. Pengaruh kecepatan aliran air limbah influen yaitu 0,014 m/s dengan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ efektif sebesar 1,5:1:1,7 pada reaktor *fluidized bed* 3 kompartemen vertikal mampu menyisihkan

fosfat sebesar 85% (dari 7191,61 mg/L menjadi 1076,45 mg/L) dan amonium sebesar 71% (dari 900 mg/L menjadi 263,57 mg/L). Kecepatan aliran semakin rendah maka semakin mampu meningkatkan efisiensi penyisihan fosfat dan amonium. Reaktor *fluidized bed* mampu menghasilkan produk kristal 9 g produk per Liter air limbah. Hasil analisis SEM-EDX menunjukkan kristal *struvite* yang dihasilkan berbentuk seperti *rod like irregular* yaitu balok memanjang dengan permukaan yang tidak rata. Unsur utama penyusun berupa N, P, O dan Mg. Kadar *struvite* yang terbentuk dari analisis XRD menunjukkan kemurnian sebesar 49%. Kemurnian *struvite* dapat ditingkatkan sampai dengan 70% apabila digunakan rasio molar air limbah $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1.

Kata kunci: Fosfat, Kristalisasi, Reaktor *Fluidized Bed*, *Recovery*, *Struvite*

PHOSPHATE RECOVERY FROM LIQUID WASTE PT PETROKIMIA GRESIK WITH CRYSTALLIZATION PROCESS USING FLUIDIZED BED REACTOR

Student Name : Yessie Ardina Kusuma
Student ID Number : 03211650012012
Department : Environmental Engineering
Supervisor : IDAA Warmadewanthi, ST., MT., PhD

ABSTRACT

PT Petrokimia Gresik is one of the industries producing liquid waste with high phosphate and ammonium content. The liquid waste can cause eutrophication where there is a decrease in environmental quality and death in aquatic biota. The crystallization process of struvite using a fluidized bed reactor is one of the technologies in recovering phosphate and ammonium levels in liquid waste. The advantages of struvite crystallization are that it can reduce the phosphate and ammonium content by using less land and without producing sludge, it can also form struvite crystals. Struvite crystals can be useful as fertilizer with the advantage of slow release. Several factors that influence the crystallization process in fluidized bed are the degree of solution saturation, flow velocity, stirring, molar ratio, pH, seed material, and reactor shape configuration. The purpose of this study was to determine flow velocity, molar ratio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ and configure the best form of reactor from the crystallization process using a fluidized bed reactor and examine the characteristics of the struvite produced from the crystallization process.

In this research there are several stages of research, namely the test phase of the characteristics of liquid waste PT Petrokimia Gresik which has been processed through the electrodialysis process and the stage of making a fluidized bed reactor. The next step is the crystallization process using variations of upflow velocity (0.014 m/s, 0.02 m/s and 0.027 m/s), variations in the molar ratio ratio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1.5:1:1.7 and 1.5:15:1 were carried out in various configurations of fluidized bed reactor shapes (2 vertical compartments and 3 vertical compartments). The operation of the fluidized bed reactor is carried out with a continuous system for 70 minutes and silica sand is used 30-60 mesh as a seed material. The precipitating material used is $MgCl_2$ with a pH setting of 8-9. The parameters tested in this study include the residual values of ammonium, phosphate, fluoride, TSS, characteristics and constituent elements of struvite crystals using Scanning Electron Microscopy-Energy Diffracton-X-Ray (SEM-EDX) and the characteristics of crystal composition formed by X-Ray Diffracton (XRD).

The results showed that the crystallization process could be carried out using a fluidized bed reactor which was indicated by a decrease in the concentration of phosphate and ammonium. Effect of influent wastewater upflow velocity of 0.014 m/s with an effective molar ratio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ of 1.5:1:1.7 in the 3 vertical compartment fluidized bed reactor capable of removing phosphate by 85% (from 7191.61 mg /L to 1076.45 mg/L) and ammonium 71% (from 900 mg/L to 263.57 mg/L). The lower the upflow velocity, the more able to increase the

efficiency of phosphate and ammonium removal. The fluidized bed reactor is capable of producing 9 g of crystal products per Liter of waste water. The SEM-EDX analysis shows that the resulting struvite crystals are shaped like rod like irregular, which is a longitudinal beam with an uneven surface. The main constituent elements are N, P, O and Mg. Struvite levels formed from XRD analysis showed purity of 49%. The purity of struvite can be increased up to 70% when used in the wastewater molar ratio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1.5:15:1.

Keyword: Phosphate, Crystallization, Fluidized Bed Reactors, Recovery, Struvite.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah Subhanahu wa Ta'ala karena atas rahmat, karunia dan hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan Tesis ini. Penyusunan laporan Tesis ini tentunya tidak luput dari bantuan saran, arahan dan bimbingan dari banyak pihak terkait oleh karena itu penulis mengucapkan terimakasih kepada:

1. Ibu IDAA Warmadewanthi, ST., MT., PhD selaku dosen pembimbing Tesis yang telah memberikan arahan dan bimbingan hingga terselesaikannya penulisan Tesis.
2. Ibu Prof. Dr. Yulinah Trihadiningrum, MAppSc, Bapak Dr. Ir. R. Irwan Bagyo Santoso, MT dan Bapak Arseto Yekti Bagastyo, ST., MPhil., PhD sebagai dosen pengarah Tesis.
3. Bapak Bagus Eka Saputra selaku pembimbing lapangan dan seluruh pihak PT Petrokimia Gresik yang telah membantu dalam penyelesaian Tesis ini.
4. Seluruh laboran di Departemen Teknik Lingkungan, Teknik Kimia, Teknik Mesin, Teknik Material dan LPPM ITS, yang telah membantu selama pengerjaan Tesis ini.
5. Wahyu Widodo, ST Suami tercinta yang senantiasa mendoakan, memberi semangat dan membantu hingga terselesaikannya Tesis ini.
6. Aisyah Ramadhani Ananda Widodo, Muhammad Hafidz Wahyu Hashif dan Fathimah Althafunnisa Ananda Widodo. Anak-anak tersayang yang selalu menjadi penyemangat dalam penyusunan Tesis.
7. Kedua orang tua dan keluarga semua yang senantiasa memberikan doa, bantuan dan dukungannya kepada penulis.
8. Teman-teman S2 Teknik Lingkungan, khususnya angkatan 2016 atas doa, dukungan dan kebersamaannya.
9. Semua pihak yang telah membantu proses penelitian dan penyusunan Tesis.

Penulis menyadari bahwa masih terdapat kekurangan dalam penyusunan laporan Tesis ini. Oleh karena itulah kritik dan saran sangat penulis harapkan. Semoga laporan Tesis ini nantinya dapat bermanfaat bagi penulis dan para pembaca lainnya.

Surabaya, Januari 2019

Penulis

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

DAFTAR ISI

ABSTRAK.....	iii
ABSTRACT.....	v
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xv
BAB 1 PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan dan Manfaat Penelitian.....	4
1.4 Ruang Lingkup Penelitian.....	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Fosfat	7
2.2 Karakteristik Limbah Cair PT. Petrokimia Gresik.....	8
2.3 Recovery Fosfat Limbah Cair PT. Petrokimia.....	11
2.4 Kristalisasi	12
2.5 Parameter Desain Fluidized Bed.....	20
2.6 Penelitian Terdahulu	23
BAB 3 METODE PENELITIAN	
3.1 Kerangka Penelitian.....	27
3.2 Ide Penelitian	28
3.3 Studi Literatur.....	29
3.4 Pelaksanaan Penelitian.....	29
3.4.1. Persiapan Alat dan Bahan.....	29
3.4.2 Pengambilan Sampel.....	33
3.4.3 Penelitian Pendahuluan.....	34
3.4.4 Pembuatan Reaktor	35
3.4.5 Penelitian Utama.....	38
3.5 Hasil dan Pembahasan	41
3.6 Kesimpulan dan Saran.....	42

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1	Penelitian Pendahuluan.....	43
4.1.1	Uji Karakteristik Air Limbah	43
4.1.2	Uji Kecepatan Reaktor Fluidized Bed.....	45
4.2	Penelitian Utama.....	47
4.2.1	Pengaruh Kecepatan Aliran.....	47
4.2.1.1	Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Fosfat.....	47
4.2.1.2	Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Amonium.....	52
4.2.1.3	Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Fluorida.....	57
4.2.1.4	Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal TSS.....	58
4.2.2	Pengaruh Rasio Molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$	59
4.2.2.1	Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Fosfat.....	60
4.2.2.2	Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Amonium.....	64
4.2.2.3	Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Fluorida.....	70
4.2.2.4	Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal TSS.....	71
4.2.3	Pengaruh Konfigurasi Bentuk Reaktor... ..	73
4.2.3.1	Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Fosfat.....	73
4.2.3.2	Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Amonium.....	77
4.2.3.3	Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Fluorida.....	82
4.2.3.4	Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal TSS.....	83
4.3	Produktivitas Reaktor Fluidized Bed.....	83
4.4	Karakteristik Kristal <i>Struvite</i>	88
4.4.1	Hasil Analisis SEM dan EDX.....	88
4.4.2	Hasil Analisis XRD.....	91

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1	Kesimpulan.....	95
5.2	Saran.....	96

DAFTAR PUSTAKA

DAFTAR LAMPIRAN

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 SEM Kristal Struvite.....	13
Gambar 3.1 Kerangka Penelitian	28
Gambar 3.2 Alat <i>Spectroquant</i> Nova 60 A	30
Gambar 3.3 Alat Scanning Electron Microscopy Energy Diffraction (SEM-EDX)	31
Gambar 3.4 Alat X Ray Diffraction (XRD).....	32
Gambar 3.5 Lokasi pengambilan sampel limbah cair IPAL PT Petrokimia Gresik	34
Gambar 3.6 Sketsa Reaktor Fluidized Bed A (2 kompartemen) dan B (3 kompartemen).....	36
Gambar 3.7 Reaktor Fluidized Bed A (2 kompartemen) dan B (3 kompartemen).....	36
Gambar 4.1. Kondisi Clogging pada Saringan Bawah reaktor Fluidized Bed.....	47
Gambar 4.2 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Fosfat dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal.....	48
Gambar 4.3 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Fosfat dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal	48
Gambar 4.4 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Fosfat dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal.....	50
Gambar 4.5 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Fosfat dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal	50
Gambar 4.6 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Amonium dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal	53

Gambar 4.7 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Amonium dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal	53
Gambar 4.8 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Amonium dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal	54
Gambar 4.9 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Amonium dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal.....	55
Gambar 4.10 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,014 m/s pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal.....	60
Gambar 4.11 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,02 m/s pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal.....	60
Gambar 4.12 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,027m/s pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal	61
Gambar 4.13 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,014m/s pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal.....	62
Gambar 4.14 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,02m/s pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal.....	62
Gambar 4.15 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,027m/s pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal.....	63
Gambar 4.16 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Amonium dengan 0,014m/s pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal.....	65
Gambar 4.17 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,02m/s pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal.....	65
Gambar 4.18 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,027m/s pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal.....	66
Gambar 4.19 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,014m/s pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal.....	67
Gambar 4.20 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,02m/s pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal.....	67

Gambar 4.21 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,027m/s pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal.....	68
Gambar 4.22 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,014m/s pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:1:1,7.....	73
Gambar 4.23 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,02m/s pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:1:1,7.....	74
Gambar 4.24 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,027m/s pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:1:1,7.....	74
Gambar 4.25 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,014m/s pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:15:1	75
Gambar 4.26 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,02m/s pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:15:1	76
Gambar 4.27 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,027m/s pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:15:1	76
Gambar 4.28 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,014m/s pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:1:1,7.....	78
Gambar 4.29 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,02m/s pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:1:1,7.....	78
Gambar 4.30 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,027m/s pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:1:1,7.....	79
Gambar 4.31 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,014m/s pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:15:1	80

Gambar 4.32 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,02m/s pada Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1	80
Gambar 4.33 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,027m/s pada Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1	81
Gambar 4.34 Hasil Analisa SEM Rasio 1,5:15:1	89
Gambar 4.35 Hasil Analisa SEM Rasio 1,5:1:1,7	90
Gambar 4.36 Hasil Analisa XRD Seed Material pada Rasio 1,5:1:1,7	92
Gambar 4.37 Hasil Analisa XRD Seed Material pada Rasio 1,5:15:1	92

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Karakteristik Air Limbah Point L PT. Petrokimia Gresik.....	9
Tabel 2.2 Standar Baku Mutu Limbah Cair PT Petrokimia Gresik.....	10
Tabel 2.3 Standar Baku Mutu Limbah Cair Industri Pupuk PerGub Jatim No 72 Tahun 201.....	11
Tabel 3.1 Variasi Penelitian.....	41
Tabel 4.1 Karakteristik Karakteristik Air Limbah Inlet Point L IPAL PT Petrokimia Gresik Setelah Diolah dengan Elektrodialisis.....	43
Tabel 4.2 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Fluorida.....	58
Tabel 4.3 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal TSS.....	58
Tabel 4.4 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal Fluorida.....	71
Tabel 4.5 Pengaruh Rasio Molar terhadap Removal TSS.....	72
Tabel 4.6 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Fluorida.....	82
Tabel 4.7 Pengaruh Bentuk Reaktor Aliran terhadap Removal TSS.....	83
Tabel 4.8 Mass Balance Reaktor Fluidized Bed.....	86
Tabel 4.9 Efisiensi Reaktor Fluidized Bed.....	87
Tabel 4.10 Produktifitas Reaktor Fluidized Bed.....	87
Tabel 4.11 Hasil Analisis EDX	91
Tabel 4.12 Persentase dan Berat Senyawa Penyusun Produk.....	94

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Fosfat merupakan salah satu sumber daya alam yang jumlahnya terbatas namun memiliki peranan yang sangat penting bagi pertumbuhan tanaman, pembentukan DNA manusia dan hewan. Hampir 80% produksi fosfat digunakan untuk pupuk yang dapat meningkatkan kesuburan tanah dan menjaga stabilisasi produksi pangan (Cusick dan Logan, 2012). PT Petrokimia Gresik merupakan salah satu industri yang menghasilkan limbah cair dengan kandungan fosfat dan amonium yang tinggi. Limbah cair fosfat berasal dari unit produksi III sedangkan limbah cair amonium berasal dari unit produksi I. Berdasarkan hasil uji karakteristik limbah cair di inlet IPAL (*Point L*) PT Petrokimia Gresik didapatkan konsentrasi fosfat dan amonium sebesar 4180,33mg/L dan 12282,60 mg/L (Iswarani, 2018). Pengolahan untuk menurunkan konsentrasi amonium dan fosfat telah dilakukan PT Petrokimia Gresik namun belum optimal sehingga effluen yang dihasilkan masih melebihi baku mutu internal effluen pengolahan limbah cair PT Petrokimia Gresik (Pratama, 2015).

Fosfor dan nitrogen adalah penyebab utama terjadinya eutrofikasi (Fitriana dan Warmadewanthi, 2016). Eutrofikasi dapat mengarah pada hilangnya keanekaragaman hayati dan masalah kualitas air (Guadie *et al.*, 2014). Eutrofikasi ditandai dengan adanya pertumbuhan tanaman air atau alga yang pesat sehingga dapat menyebabkan timbulnya bau dan rasa, penurunan kadar oksigen terlarut, penetrasi cahaya dalam air berkurang, kematian ikan dan efek keracunan terhadap hewan dan manusia (Ibad, 2013). Menurut Paerl *et al.* (2008) disadur dalam Tang dan Ma (2016), menyatakan bahwa nutrisi yang berlebihan pada danau dan kolam menyebabkan kekeruhan dan bau pada air, meningkatkan pertumbuhan fitoplankton dan terjadinya deoksigenasi tanaman air yang berakibat pada kematian ikan.

Berbagai teknik telah dikembangkan untuk menghilangkan amonium dan fosfat dari air limbah, termasuk adsorpsi, presipitasi, pertukaran ion, *reverse*

osmosis, dan metode biologis. Penyisihan amonium dan fosfat tidak hanya mencegah eutrofikasi tetapi juga melestarikan sumber daya alam yang terbatas (Senna *et al.*, 2013 dalam Shih *et al.*, 2017; Warmadewanthi dan Liu, 2009). Presipitasi dengan bahan kimia (koagulan) banyak digunakan untuk penyisihan amonium dan fosfat air limbah karena biayanya rendah, kemudahan implementasi dan efisiensi tinggi. Namun dapat menghasilkan lumpur dengan kadar air yang besar sehingga membutuhkan pengolahan lebih lanjut dengan lahan settling yang cukup besar, waktu tinggal yang lama dengan hasil yang tidak memuaskan untuk pemisahan *solid liquid* (Qasim, 1985). Beberapa penelitian telah dilakukan untuk memanfaatkan kembali amonium dan fosfat yang terkandung dalam air limbah PT Petrokimia Gresik melalui presipitasi dan pembentukan kristal *struvite* ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Teknologi dengan proses kristalisasi menggunakan magnesium dipilih tidak hanya karena dapat meremoval PO_4^{3-} dan NH_4^+ di dalam air limbah namun juga dapat menghasilkan *struvite* sebagai pupuk pilihan (Warmadewanthi dan Liu, 2009). Proses presipitasi *struvite* dipengaruhi oleh faktor rasio molar, pH, kecepatan pengadukan, laju dan waktu aerasi serta keberadaan ion pengotor. Hasil penelitian terdahulu menyatakan bahwa rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang efektif untuk pembentukan *struvite* adalah sebesar 1:1:1 (Fitriana dan Warmadewanthi, 2016) dan 1,5:15:1 (Iswarani, 2018). pH efektif untuk pembentukan *struvite* adalah pH 8,5 (Fitriana dan Warmadewanthi, 2016; Iswarani, 2018) dan pH 9 (Ikhlas, 2017). Peningkatan kecepatan dan waktu pengadukan dapat meningkatkan efisiensi penyisihan fosfat dalam air limbah (Kim *et al.*, 2009 dalam Anggrainy, 2015). Penelitian tersebut dilakukan pada sistem *batch* sehingga diperlukan penelitian lanjutan dengan sistem kontinyu menggunakan reaktor *fluidized bed*.

Pada penelitian ini menggunakan limbah cair yang telah diolah dengan proses elektrokimia menggunakan reaktor elektrodialisis. Elektrodialisis merupakan proses pemisahan elektrokimia yang memindahkan ion melewati membrane semipermeable. Tujuan pengolahan ini adalah untuk menghilangkan ion pengotor seperti fluor dan kalsium pada air limbah yang dapat mengganggu proses pembentukan kristal *struvite* (Bagastyo *et al.*, 2017). Menurut Huang *et al.* (2017) dalam Bagastyo *et al.* (2017) air limbah yang mengandung konsentrasi fluorida

600-1500mg/L dapat mengganggu morfologi kristal *struvite* dimana bentuk kristal menjadi amorf halus dan tidak beraturan serta memiliki kemurnian *struvite* yang rendah. Kalsium dapat mengakibatkan perubahan struktur dan morfologi bentuk kristal *struvite* menjadi tidak beraturan, ukuran Kristal menjadi kecil dan menghambat pertumbuhan Kristal sedangkan fluor dapat menyebabkan penurunan *removal* amonium dan fosfat (Fitriana dan Warmadewanti, 2016; Ikhlas, 2017; Le Corre *et al.*, 2005). Konsentrasi fluorida yang telah melalui proses elektrodialisis pada penelitian ini memiliki konsentrasi fluorida dibawah 600mg/L yaitu hanya sebesar 285mg/L sehingga dipastikan tidak adanya gangguan pada bentuk morfologi kristal yang akan terbentuk pada proses kristalisasi. Penyisihan konsentrasi fluorida sangat menguntungkan bagi badan air karena konsentrasi fluorida yang cukup tinggi dapat terakumulasi dan menimbulkan dampak yang buruk terhadap lingkungan perairan terutama perairan sebagai sumber air minum. Menurut Organisasi Kesehatan Dunia mencatat konsentrasi fluorida lebih dari 1,5 mg/L dapat menyebabkan fluorosis pada gigi sedangkan konsentrasi diatas 10 mg/L dapat menyebabkan fluorosis tulang (Bagastyo *et al.*, 2017).

Kristalisasi pada reaktor *fluidized bed crystallization* (FBC) adalah salah satu teknik granulasi yang menggunakan benih (*seed*) untuk terfluidisasi didalam reaktor dan menghasilkan kristalisasi (J € arvinen *et al.*, 2015 dalam Shih *et al.*, 2017). Proses kristalisasi tersebut membutuhkan lebih sedikit ruang untuk mengolah air limbah dan bentuk butiran kristal *struvite* merupakan pupuk *slow release* terbaik (Bhuiyan *et al.*, 2008). Beberapa faktor yang mempengaruhi proses kristalisasi pada *fluidized bed* adalah derajat kejenuhan larutan, kecepatan aliran, pengadukan, molar rasio, pH, *seed* material, dan konfigurasi bentuk reaktor (Bhuiyan *et al.*, 2008; Guadie *et al.*, 2014). Penyisihan amonium dan fosfat dengan kristalisasi *struvite* menggunakan reaktor *fluidized bed* yang dilakukan Shih *et al.* (2017) menghasilkan pH optimum 9,5 dengan rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ sebesar 4:1. Faktor kecepatan aliran sangat berpengaruh pada proses fluidisasi yaitu untuk menaikkan media sehingga media tidak punya kontak partikel yang konstan, seluruh partikel bergerak melayang dan berperilaku seperti fluida (Kunii dan Levenspiel, 1969 dalam Dewi, 2002). Efisiensi *recovery* fosfat pada reaktor FBC yang menggunakan lebih banyak kompartemen memiliki efisiensi *recovery* fosfat

yang lebih tinggi daripada yang tanpa atau sedikit kompartemen (Guadie *et al.*, 2014).

Penelitian ini dilakukan untuk *recovery* fosfat dari limbah cair PT Petrokimia Gresik dengan proses kristalisasi menggunakan reaktor *fluidized bed*. Beberapa hal yang akan diteliti adalah mengenai pengaruh kecepatan aliran (*up flow velocity*), rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ dan konfigurasi bentuk reaktor pada proses pembentukan *struvite*.

1.2 Rumusan Masalah

Perumusan masalah penelitian berdasarkan pada tingkat kadar amonium dan fosfat yang tinggi pada inlet IPAL PT Petrokimia Gresik yang dapat menyebabkan masalah polusi air seperti eutrofikasi sehingga perlu dilakukan upaya *recovery* dengan proses kristalisasi menggunakan reaktor *fluidized bed*. Kristal *struvite* yang terbentuk dapat dimanfaatkan sebagai pupuk tanaman. Sifat pupuk *struvite* yang *slow release* sangat baik untuk pertumbuhan tanaman. Fosfat yang *recovery* dapat sebagai upaya melestarikan kembali bahan baku fosfat di alam.

Perumusan masalah penelitian meliputi bagaimana kondisi efektif pembentukan kristal *struvite* pada limbah cair industri pupuk dengan menggunakan reaktor *fluidized bed* seperti penentuan kecepatan aliran (*upflow velocity*) efektif yang dibutuhkan dalam menciptakan fluidisasi pada reaktor. Penentuan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang efektif dan konfigurasi bentuk reaktor *fluidized bed* dalam *recovery* fosfat dengan proses kristalisasi *struvite*. Bagaimana karakteristik kristal *struvite* yang terbentuk dalam proses kristalisasi *struvite* limbah cair industri pupuk PT Petrokimia Gresik pada reaktor *fluidized bed* tersebut.

1.3 Tujuan dan Manfaat Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah di atas, maka tujuan penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Menentukan kecepatan aliran yang efektif dalam proses kristalisasi *struvite* dengan menggunakan reaktor *fluidized bed* pada limbah cair industri pupuk PT Petrokimia Gresik

2. Menentukan pengaruh rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang efektif dalam proses kristalisasi *struvite* dengan menggunakan reaktor *fluidized bed* pada limbah cair industri pupuk PT Petrokimia Gresik.
3. Menentukan pengaruh konfigurasi bentuk reaktor *fluidized bed* dalam proses kristalisasi *struvite* pada limbah cair industri pupuk PT. Petrokimia Gresik.
4. Mengkaji karakteristik kristal *struvite* yang terbentuk pada reaktor *fluidized bed* dalam proses kristalisasi *struvite* dengan limbah cair industri pupuk PT Petrokimia Gresik.

Manfaat penelitian ini adalah sebagai bahan rekomendasi PT Petrokimia Gresik untuk mengolah dan *recovery* limbah cairnya dengan menerapkan teknologi proses kristalisasi menggunakan reaktor *fluidized bed*. Manfaat lainnya yaitu produk yang dihasilkan proses tersebut adalah pupuk *struvite* yang memiliki kelebihan *slowrelease* (penyerapan nutrisi lebih lambat) oleh tanaman serta sebagai penyedia sumber fosfat di alam.

1.4 Ruang Lingkup Penelitian

Adapun ruang lingkup pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Penelitian dilakukan dalam skala laboratorium di Laboratorium Teknik Lingkungan – FTSP ITS dengan menggunakan reaktor *fluidized bed*.
2. Air limbah yang digunakan dalam penelitian adalah limbah cair influen IPAL (*point L*) PT Petrokimia Gresik yang telah diolah melalui proses elektrodialisis.
3. Sumber presipitan magnesium yang digunakan dalam penelitian adalah MgCl_2 .
4. Faktor pH yang digunakan berdasarkan penelitian yang terdahulu yaitu 8-9.
5. Variabel yang diuji meliputi:
 - a. Kecepatan aliran influen air limbah.
 - b. Rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$
 - c. Konfigurasi bentuk reaktor *fluidized bed*.
6. Parameter yang dianalisa meliputi: nilai residual fosfat dan amonium, fluorida, TSS serta karakteristik presipitat *struvite* yang terbentuk

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Fosfat

Fosfor tidak terdapat dalam bentuk elemen bebas di alam namun terdistribusi secara luas dalam batuan, mineral, tumbuhan dan makhluk hidup lainnya. Fosfor yang terdapat bebas di alam, terutama di air dominan berada dalam bentuk PO_4^{3-} (*phosphate*; fosfat), oleh karena itu penggunaan istilah fosfat lebih umum digunakan. Fosfat merupakan salah satu sumber daya alam yang jumlahnya terbatas namun memiliki peranan yang sangat penting bagi pertumbuhan tanaman, pembentukan DNA manusia dan hewan. Hampir 79% produksi fosfat digunakan untuk pupuk. Penggunaan lain dari fosfat yaitu sebanyak 11% untuk pembuatan sabun dan deterjen, 5% suplemen makanan ternak, dan 3% untuk aplikasi industri lainnya seperti pembuatan bahan peledak, pestisida, aluminium, katalis, pelumasan dan penghambat korosi (Anggrainy, 2015; Liu *et al.*, 2012). Fosfat dan metafosfat biasa digunakan dalam pengolahan air untuk mencegah terjadinya pergerakan boiler dan mengurangi korosi (Dewi, 2002).

Tingginya angka produksi tambang fosfat pada dasarnya disebabkan oleh peningkatan jumlah penduduk, degradasi kualitas tanah akibat perubahan iklim dan pembukaan lahan pertanian yang baru untuk produksi bahan bakar biologis (*biofuel*). Peningkatan konsumsi fosfat secara global dapat menyebabkan berkurangnya ketersediaan fosfat. Hal ini dapat diatasi dengan mengupayakan teknologi pengolahan untuk *recovery* kembali fosfat yang ada sehingga berkontribusi bagi ketersediaan fosfat di alam. Beberapa strategi yang telah diperkenalkan di Eropa untuk menjaga ketersediaan fosfat diantaranya adalah mencegah terlarutnya fosfat dalam air, tanah atau sampah, efisiensi penggunaan fosfat dilahan pertanian, menggalakkan teknologi *recovery* fosfat dari air limbah dan penggunaan kembali hasil produknya pada industri pupuk dan kimia.

Sumber fosfat dalam badan air dapat dikategorikan menjadi 2 bagian yaitu *point source* dan *non point source*. *Point source* umumnya berasal dari effluen saluran air limbah rumah tangga (kamar mandi, dapur dan tempat cuci), instalasi

pengolahan air limbah (IPAL) domestik dan industri, *runoff* dan perlintian dari TPA sampah, *run off* dan infiltrasi dari peternakan. *Non point source* berasal dari *runoff* pada lahan pertanian, penebangan hutan, erosi dan lain-lain (Carpenter *et al.*, 1998). Kehadiran fosfat yang berlebihan dalam badan air merupakan sumber berbagai macam permasalahan polusi air, antara lain eutrofikasi. Eutrofikasi merupakan suatu ledakan pertumbuhan dari tanaman air maupun alga akibat masuknya nutrien berupa nitrogen dan fosfat dalam jumlah berlebihan ke dalam badan perairan. Pertumbuhan alga berlebih dapat menyumbat fasilitas penjernihan air (peningkatan korosi pipa, penyumbatan pipa dan penurunan transfer panas). Kehadiran alga jenis tertentu akan memberikan rasa kurang enak pada air dan menimbulkan bau serta beberapa diantaranya mengandung racun. Sekitar 25 spesies alga hijau biru yang dapat memproduksi racun sebagai produk samping dari proses fotosintesis yang dilakukannya. Alga jenis ini menghasilkan berbagai jenis racun yang dapat membunuh mamalia, burung, amfibi serta ikan (Dewi, 2002).

Beberapa dampak negatif akibat eutrofikasi antara lain munculnya bau dan rasa, penurunan kadar oksigen terlarut pada malam hari, penetrasi cahaya dalam air berkurang, kematian ikan dan efek keracunan terhadap hewan dan manusia (Ibad, 2013). Berdasarkan penelitian Fitriana dan Warmadewanthi (2016), eutrofikasi dapat menurunkan kadar DO (*Dissolved Oxygen*) sehingga akan terjadi kondisi anoksik. Limbah cair industri pupuk dan asam fosfat mengandung amonium dan fosfat yang tinggi. Oleh karena itu sebelum dibuang ke badan air penerima diperlukan pengolahan terlebih dahulu agar efluennya dapat memenuhi baku mutu yang telah ditetapkan.

2.2 Karakteristik Limbah Cair PT Petrokimia Gresik

PT Petrokimia Gresik menghasilkan limbah cair yang berbeda-beda sesuai dengan unit produksinya. Beberapa unit produksi yang ada pada PT Petrokimia Gresik meliputi unit produksi I terdiri atas pabrik amoniak, urea dan ZA I/III; unit produksi II terdiri atas pabrik SP-36 I/II dan Phonska; unit produksi III terdiri atas pabrik asam fosfat, asam sulfat, CR, AlF₃, dan ZA II (Iswarani, 2018). Limbah cair yang dihasilkan industri PT Petrokimia mengandung amonium dan fosfat yang tinggi oleh karena itu sebelum dibuang ke badan air penerima diperlukan

pengolahan terlebih dahulu agar *effluennya* dapat memenuhi baku mutu. Limbah cair fosfat berasal dari unit produksi III sedangkan limbah cair amonium berasal dari unit produksi I (Fitriana dan Warmadewanthi, 2016). Hasil uji karakteristik air limbah *inlet* point L IPAL PT Petrokimia Gresik terdapat pada Tabel 2.1.

**Tabel 2.1 Karakteristik Air Limbah *Inlet* IPAL
PT Petrokimia Gresik**

Parameter	Satuan	Nilai
COD	mg/L	670,00
Amonium	mg/L	12282,60
Fosfat	mg/L	4180,33
Fluorida	mg/L	941,97
Kalsium	mg/L	0,06
Magnesium	mg/L	0,11
Silika	mg/L	0,83
Aluminium	mg/L	1,15
Sulfat	mg/L	8858,05
Alkalinitas (HCO ₃ -CaCO ₃)	mg/L	5280,00
DO	mg/L	0,00
pH	-	8,60

Sumber : Iswarani, 2018

Dalam proses produksi PT Petrokimia Gresik menggunakan berbagai bahan kimia serta material pertambangan seperti asam amonia, asam fosfat dan asam sulfat yang dapat menimbulkan pencemaran lingkungan hidup. Pengolahan limbah cair yang telah dilakukan oleh PT Petrokimia Gresik menggunakan 2 (dua) tahapan pengolahan. Tahapan pertama yaitu dengan cara penambahan CaCO₃ pada limbah yang akan dialirkan menuju kolam pengolahan dan tahapan kedua dengan cara melakukan penambahan NaOH cair pada outlet kolam *equalizer*. Penambahan CaCO₃ dan NaOH tersebut bertujuan untuk meningkatkan nilai pH limbah selama proses pengolahan agar tingkat keasamannya tidak terlalu tinggi dan meningkatkan nilai pH limbah mendekati pH netral sesuai dengan ketentuan baku mutu limbah cair untuk industri pupuk urea (pH 6-9) (Ibad, 2013). Pengolahan tersebut dilakukan

dalam suatu Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL), yang memiliki titik *inlet* bernama *point L*. *Point L* menerima limbah dari unit produksi I, II, dan III.

Dalam proses pengolahan air limbah, PT Petrokimia Gresik memiliki standar baku mutu internal limbah cair effluen *treatment* yang dikeluarkan oleh Departemen Lingkungan dan K3, yang tercantum pada Tabel 2.2. Standar baku mutu internal PT Petrokimia Gresik ini didasarkan pada Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. Kep-10/MENLH/10/1995 tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri dan Surat Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia No. B-2079/MENLH.04/2004 tentang Penetapan Baku Mutu Air Limbah bagi Kompleks Industri Pupuk. Terdapat dua jenis air hasil olahan dalam effluen *treatment*, yaitu air ternetralisasi atau *neutralized water* (NW) dan air terolah atau *treated water* (TW).

Tabel 2.2 Standar Baku Mutu Limbah Cair Internal PT Petrokimia Gresik

Parameter	Satuan	Batasan	
		<i>Neutralized Water</i>	<i>Treated Water</i>
pH	-	6,5-8,5	6,5-8,5
Fosfat (PO ₄ ³⁻)	mg/L	50	5
TSS	mg/L	-	120
Florida (F-)	mg/L	110	10

Sumber : Oktarina dan Yunanda, 2015 dalam Ikhlas, 2017

Standar baku mutu terhadap limbah cair industri pupuk juga dapat dilihat pada Tabel 2.3, yaitu standar baku mutu limbah cair berdasarkan Peraturan Gubernur Jawa Timur No. 72 Tahun 2017. Peraturan standar baku mutu terhadap industri pupuk adalah sebagai standar acuan limbah cair yang dihasilkan dari kegiatan produksi oleh industri pupuk tersebut diharapkan tidak melebihi standar baku mutu yang telah ditetapkan. Unit instalasi pengolahan limbah cair diharapkan dapat maksimal mengolah air limbah sehingga dapat menurunkan kadar polutan berada dibawah baku mutu yang ada.

**Tabel 2.3 Standar Baku Mutu Limbah Cair Industri Pupuk Pergub Jatim
No. 72 Tahun 2017**

Parameter	Kadar Maksimum mg/L			
	Pupuk Fosfat	Asam Fosfat	Pupuk Nitrogen	Amoniak
COD	200	200	200	200
TSS	200	200	200	200
Minyak dan Lemak	20	20	20	20
NH ₃ -N	-	-	100	-
TKN	-	-	150	-
F	50	50	-	50
pH	6-9			

2.3 Recovery Fosfat Limbah Cair PT Petrokimia Gresik

Pengembangan teknologi penyisihan fosfat dalam air limbah dimulai pada tahun 1950an sebagai respon terhadap permasalahan eutrofikasi dan adanya kebutuhan untuk mengurangi konsentrasi fosfat yang masuk ke badan air (Morse *et al.*, 1998). Fosfat merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui dimana keberadaannya akan sangat langka di masa yang akan datang. Teknologi untuk *recovery* fosfat, tidak hanya untuk mencegah terjadinya eutrofikasi namun juga dapat menyediakan sumberdaya alam yang terbatas (Warmadewanthi dan Liu., 2009). Air limbah PT Petrokimia Gresik banyak mengandung fosfat sehingga berpotensi untuk dilakukan upaya *recovery* fosfat dengan proses kristalisasi *struvite* menggunakan reaktor *fluidized bed*. *Struvite* atau *Magnesium Ammonium Phosphate Hexahydrate* ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) adalah zat berbentuk kristal putih yang terdiri dari kandungan molar yang sama dari unsur magnesium, amonium dan fosfat (Rahaman, 2008). Kristalisasi merupakan metode terkini yang paling banyak digunakan untuk *recovery* fosfat (Ronteltap, 2009 dalam Anggrainy, 2015). Reaktor kristalisasi skala pilot ataupun skala penuh telah dikembangkan dan diaplikasikan oleh beberapa Negara, salah satu diantaranya adalah *fluidized bed crystallizer* (FBC). Kelebihan dari proses kristalisasi fosfat dibandingkan dengan pengolahan biologis *Enhanced Biological Phosphate Removal* adalah tidak dihasilkannya lumpur pada akhir pengolahan.

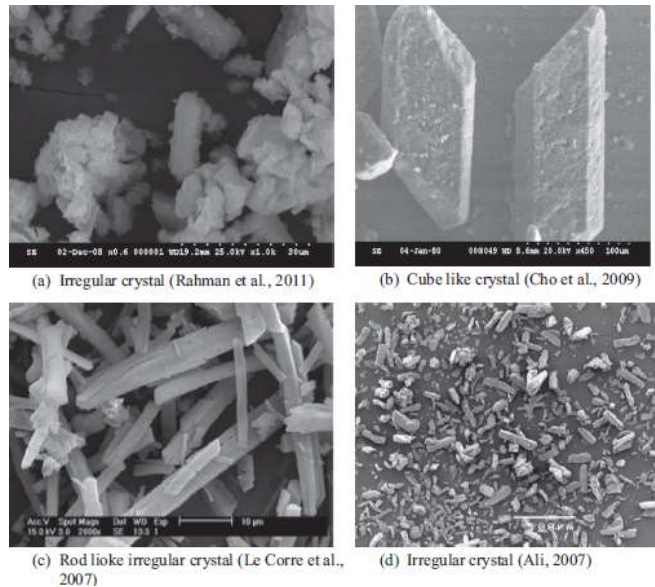
Produk hasil proses kristalisasi adalah kristal *struvite* yang dapat digunakan sebagai pupuk tanaman. Pupuk *struvite* memiliki keunggulan daripada pupuk yang lain yaitu memiliki kemampuan pelepasan nutrisi yang lambat sehingga tanaman dapat menyerap lebih banyak nutrisi sebelum nutrisi tersebut terlepas dan hanyut ke aliran air tanah. Kemampuan *slow release* tersebut juga dapat menghemat penggunaan pupuk. Kandungan zat pengotor atau logam berat pada *struvite* yang dipulihkan 2-3 kali lebih rendah dibandingkan pupuk komersial dan nutrisi penting fosfat (P), Nitrogen (N) dan Magnesium (Mg) dapat terserap secara bersamaan tanpa menggunakan komponen artifisial lainnya dalam pupuk (Bhuiyan *et al.*, 2008; Warmadewanthi dan Liu, 2009). Pemakaian berlebih akan pupuk *struvite* juga tidak akan membakar akar tanaman (Rahman *et al.*, 2014). Pupuk *struvite* telah berhasil digunakan pada jenis tanaman hias, sayuran, rumput dan bibit pohon. Begitu juga pada tanaman gula bit yang membutuhkan nutrisi magnesium untuk tumbuh. Pupuk *struvite* juga sangat cocok untuk jenis tanaman rumput karena selain membutuhkan nutrisi N dan P, tanaman tersebut juga membutuhkan magnesium sebagai elemen penting *klorofil* dalam memberikan warna hijau pada tanaman (Rahman *et al.*, 2014).

2.4 Kristalisasi

Kristalisasi merupakan proses pemisahan padatan-larutan. Kristalisasi adalah peristiwa pembentukan partikel-partikel zat padat di dalam suatu fase homogen. Kristalisasi dari larutan dapat terjadi jika padatan terlarut dalam keadaan berlebih (di luar kesetimbangan) maka sistem akan mencapai kesetimbangan dengan cara mengkristalkan padatan terlarut. *Driving force* yang terjadi karena gradient konsentrasi ini disebut supersaturasi (Mc Cabe *et al.*, 1991 dalam Dewi, 2002). Pada umumnya produk yang terbentuk dari proses kristalisasi fosfat adalah *magnesium ammonium phosphate* (MAP) atau sering disebut *struvite* ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). *Struvite* adalah zat kristal berwarna putih yang terdiri dari magnesium, amonium dan fosfor dalam konsentrasi molar yang sama. Reaksi pembentukan *struvite* berdasar Ronteltap (2010) dengan pKsp 13,26, rasio Mg/P (1,5) dan suhu 25°C adalah:



Bentuk kristal *struvite* dapat diamati menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) sedangkan komposisi pembentuknya dapat diamati menggunakan *Energy Diffraction X-Ray* (EDX), dimana dapat diamati pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 SEM Kristal *Struvite*

Sumber: Rahman *et al.* (2004)

Proses kristalisasi merupakan rangkaian proses yang terdiri dari supersaturasi, pembentukan inti kristal (nukleasi) dan pertumbuhan kristal. Supersaturasi adalah tahapan dimana apabila konsentrasi bahan-bahan terlarut melebihi fase kesetimbangan (Mullin, 2001). Tingkat supersaturasi akan menentukan terjadinya pembentukan kristal di dalam larutan. Tingkat supersaturasi dalam larutan dapat dibedakan menjadi 3 yaitu:

- *Undersaturated*, artinya konsentrasi molar ion dari suatu produk lebih kecil dari kelarutan produk, dengan demikian kristalisasi tidak akan terbentuk.
- *Metastable*, artinya larutan telah mengalami saturasi namun nukleasi spontan tidak terjadi. Pada zona ini pembentukan kristal dapat dipicu dengan adanya penambahan seed material.
- *Oversaturated*, artinya konsentrasi bahan-bahan terlarut telah melebihi nilai kesetimbangan sehingga nukleasi dapat terbentuk.

Tingkat supersaturasi dapat didefinisikan sebagai rasio *ionic activity product* dibandingkan dengan kelarutan produk (K_{sp}). Berdasarkan Ye *et al.* (2018), nilai supersaturasi dapat dihitung dengan rumus:

$$SI = \left(\frac{[Mg^{2+}] [NH_4^+] [PO_4^{3-}]}{K_{sp}} \right) \dots \dots \dots (2.2)$$

Dimana:

SI = *Index* supersaturasi

K_{sp} = *Solubilitas equilibrium struvite* = $10^{-13,26}$

Menurut Ohlinger (2003), dalam menentukan kondisi fasa saturasi, diperlukan data mengenai fasa ekuilibrium *struvite*, yang dapat dihitung melalui persamaan berikut

$$Q_{sp} = [Mg^{2+}] \times [NH_4^+] \times [PO_4^{3-}] \dots \dots \dots (2.3)$$

Keterangan :

- Q_{sp} = *solubilitas struvite*
- $[Mg^{2+}]$ = ion magnesium
- $[NH_4^+]$ = ion ammonium
- $[PO_4^{3-}]$ = ion fosfat

Apabila kondisi $S > 1$ maka kondisi berada pada *oversaturated* yang artinya presipitasi *struvite* dapat terbentuk. Apabila kondisi berada pada $S \leq 1$ dimana terjadi pada kondisi *equilibrium* atau *undersaturated* yang artinya presipitasi *struvite* tidak akan terbentuk.

Nukleasi merupakan permulaan dari proses kristalisasi dan sebagai awal fase terbentuknya kristal baru. Nukleasi terbagi menjadi 2 yaitu nukleasi primer dan nukleasi sekunder. Nukleasi primer homogen adalah proses ketika padatan terbentuk secara spontan pada kondisi supersaturasi sedangkan nukleasi primer heterogen padatan akan langsung terbentuk pada permukaan material-material lain yang biasa terdapat dalam air limbah (seperti pasir, silika, debu, koloid dan lain-lain). Pada prakteknya proses nukleasi primer heterogen lebih sering terjadi dibandingkan dengan nukleasi sekunder (Tchobanaoglous *et al.*, 2014). Nukleasi primer homogen atau heterogen hanya terjadi pada proses *metastable supersaturation* (Mersmann, 2001 dalam Anggrainy, 2015). Nukleasi sekunder

terbentuk akibat adanya interaksi antara dinding reaktor kristalisasi, propeller dan kuster Kristal yang terbentuk pada nukleasi primer.

Pertumbuhan kristal terbentuk setelah nukleus mengalami perbesaran akibat penambahan molekul ion dari larutan yang mengalami supersaturasi (Myerson, 2002). Semakin meningkatnya dimensi kristal maka kecepatan pengendapan kristal akan meningkat pula sehingga pemisahan antara padatan kristal dan cairan akan lebih mudah dilakukan. Periode induksi didefinisikan sebagai waktu yang dibutuhkan mulai dari awal reaksi sampai dengan terjadinya supersaturasi yaitu ketika pH mulai turun dan terbentuk kristal. Dalam merencanakan reaksi kimia kompleks ini, maka perlu pengontrolan beberapa faktor.

Beberapa parameter fisik-kimia yang dapat mempengaruhi jalannya reaksi tersebut ialah pH, supersaturasi (kejenuhan), penyampuran, temperatur dan kehadiran ion pengganggu (Rahman, 2014). Kinetika *struvite* menunjukkan bahwa pembentukan *struvite* terjadi lebih baik pada tempat dengan energi penyampuran yang tinggi. Disisi lain, reaktor *fluidized bed* memiliki keunggulan dalam energi pencampuran, hal tersebut telah dilakukan pada reaksi presipitasi *struvite* (Ohlinger *et al.*, 2000). Selain itu *fluidized bed* dapat melakukan pengolahan dengan nilai *Hydraulic Retention Time*/Waktu Retensi Hidrolik yang rendah, hal tersebut dikarenakan keuntungan mekanis yang berbeda dan luas area kontak yang tinggi antara media dengan air limbah pada reaktor *fluidized bed*, dan dalam perbandingan efisiensi pengolahan, volume reaktor dapat berkurang banyak (Sokol, 2003).

Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi pembentukan kristal *struvite*:

1. pH

pH memainkan bagian penting selama proses presipitasi *struvite* karena pH dapat mempengaruhi aktifitas dan spesies dari masing-masing ion, keefektifan reagen presipitasi serta mekanisme ion pengganggu (Warmadewanthi *et al.*, 2012). *Struvite* dapat terendapkan dalam kisaran pH yang luas yaitu diantara 7,5–9. Berdasarkan hasil penelitian oleh Warmadewanthi dan Liu, (2009) bahwa pH optimum dalam pembentukan *struvite* yaitu 8-9. pH optimum sangat berkaitan erat dengan tingkat kelarutan *struvite* dan keberadaan N sebagai NH_4 , dimana semakin besar konsentrasi NH_4 dapat meningkatkan pembentukan *struvite* (Warmadewanthi dan Liu,

2009). Kecepatan penurunan pH berbanding lurus pada kecepatan pertumbuhan kristal dan dapat mempengaruhi kualitas kristal yang terendapkan. pH dapat digunakan sebagai indikator terjadinya nukleasi *struvite* (Rahman *et al.*, 2014). pH air limbah *influen* juga penting dalam proses pengubahan NH_4^+ ion menjadi gas amonia melalui amonia *stripping*. Hasil investigasi beberapa ilmuwan menunjukkan bahwa peningkatan efisiensi penyisihan N dan P berbanding lurus dengan kenaikan pH. Hal tersebut dikarenakan pH larutan mempengaruhi kecepatan pertumbuhan kristal *struvite*. pH yang dinaikkan sampai 8,3 keatas dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat sebesar lebih dari 90%. Nilai pH diatas 10 dapat terbentuk kristal selain *struvite* yaitu kristal *bohierrite* (Iswarani, 2018). Berdasarkan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Fitriana dan Warmadewanthi, (2016) pH optimum dalam proses kristalisasi *struvite* ialah 8,5 dengan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ sebesar 1:1:1. Menurut Warmadewanthi dan Liu (1009), pH optimum untuk pembentukan *struvite* adalah 8-9. Berdasarkan Munch dan Bar (2001) dalam Guadie *et al.* (2014), kristal *struvite* memiliki tingkat kelarutan yang rendah pada pH netral sehingga *struvite* dapat disebut pupuk *slow release*. Penggunaan berlebih pupuk *struvite* tidak akan membakar akar tanaman dikarenakan sifat *slow release* tersebut (Shu *et al.*, 2006 dalam Guadie *et al.*, 2014)

2. Rasio molar

Pembentukan *struvite* dapat terjadi jika adanya kehadiran ion amonia, fosfat dan magnesium. Penambahan magnesium yang berlebihan dapat meningkatkan efisiensi penyisihan proses, tetapi juga dapat menurunkan kemurnian *struvite* yang terbentuk (Demeestere *et al.*, 2001 dalam Wang, 2006). Penyisihan amonium semakin menurun seiring dengan pertambahan rasio molar. Semakin besarnya penambahan Mg pada pH basa dapat menyebabkan terbentuknya *bohierrite*. *Bohierrite* menyebabkan penyisihan amonium semakin menurun karena magnesium hanya akan mengikat fosfat saja. Semakin besar rasio molar Mg maka semakin besar penyisihan fosfat. Magnesium mempengaruhi level supersaturasi dan laju proses presipitasi

(Rahaman, 2008). Tingginya kadar magnesium dapat meningkatkan penyisihan fosfat. Pada pH yang diberikan, setiap penambahan rasio molar dapat meningkatkan derajat saturasi pembentukan *struvite*, sehingga mempengaruhi *removal* fosfat (Adnan dkk, 2004 disadur dari Fitriana dan Warmadewanthi, 2016). Pada rasio Mg/P 1:1 ke 2:1 dapat meningkatkan *removal* amonium 1,9-40% (Warmadewanthi dan Liu, 2009). Penambahan magnesium dengan rasio Mg/P 1,5 dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat sebesar 28%, namun juga dapat meningkatkan biaya pembelian reagen (Chi Su *et al.*, 2014 ; Wang, 2006).

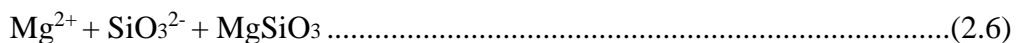
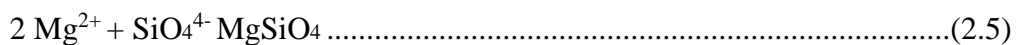
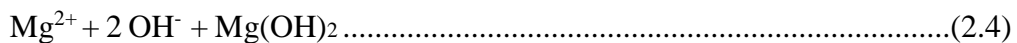
Berdasarkan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Iswarani (2018) rasio molar yang optimum dalam pembentukan *struvite* adalah $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1, dapat menyisihkan konsentrasi fosfat 99,99% yaitu dari 4180,33 mg/L menjadi 1,90 mg/L dan *removal* amonium sebesar 33%. Pada penelitian oleh Guadie *et al.* (2014) menyebutkan bahwa air limbah sintetis dengan rasio molar N/P 1-10 dengan Mg/P 1,25 dan pH 9 dapat meningkatkan *removal* fosfat dari 65% ke 90% sedangkan *removal* amonium meningkat dari 15% ke 70%. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Fattah *et al.* (2008); Pastor *et al.* (2008) dan Zhao *et al.* (2008) dalam Guadie *et al.* (2014) dimana penambahan amonium berlebih dengan rasio N/P antara 1-6 dapat meremove fosfat 50% sampai 80%. Menurut Sudarma (2010) proses kristalisasi secara kontinyu pada air limbah lindi TPA dengan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1:18:1 menghasilkan *removal* fosfat dan amonium sebesar 93,8% dan 82,3%. Konsentrasi amonium yang tinggi dalam air limbah memiliki kelebihan dalam pembentukan *struvite* dalam fase padat (Warmadewanthi dan Liu, 2009).

3. Ion Pengotor

Berdasarkan Ikhlas (2017), kehadiran ion pengganggu seperti kalsium dan silika memiliki pengaruh negatif terhadap *recovery* amonium dan fosfat dengan menurunkan *removal* efisiensi sebesar 50%. Kehadiran ion fluor pada air limbah juga dapat menyebabkan penurunan *removal* amonium dan fosfat, sehingga diperlukan pengolahan pendahuluan untuk menurunkan kadar fluor

pada air limbah (Fitriana dan Warmadewanthi, 2016). Berdasarkan penelitian oleh Bagastyo *et al.* (2017), reaktor elektrodialisis dapat menurunkan kadar fluor dan kalsium pada air limbah. Maka, sebelum air limbah melewati proses *fluidized bed*, air limbah diolah terlebih dahulu dengan menggunakan reaktor elektrodialisis. Ion pengotor silika dapat mempengaruhi pembentukan kristal *struvite* menjadikan ukuran lebih kecil, homogenitas yang lebih rendah dan menghasilkan bentuk geometris kristal *struvite* menjadi beragam sehingga menjadi bentuk yang cacat tidak beraturan.

Hal tersebut dikarenakan SiO₂ dalam air lebih cenderung terikat oleh ion Mg²⁺ dengan reaksi kimia sebagai berikut (Zeng *et al.*, 2007 dalam Iswarani, 2018) :



Persamaan tersebut menunjukkan bahwa presipitasi Mg(OH)₂ dapat mengikat silika dengan menggunakan magnesium berupa MgCl₂ yang lebih efektif atau lebih cepat mengikat silika daripada MgO.

4. Kecepatan Aliran Influen (Kecepatan Upflow)

Kecepatan aliran merupakan faktor yang berperan dalam pembentukan *struvite* dimana kecepatan aliran harus memadai untuk proses pertumbuhan kristal *struvite*. Kristal *struvite* dengan pertumbuhan yang baik diharapkan agar mencapai ukuran yang diharapkan dapat mengendap lebih cepat daripada ukuran yang lebih kecil. Kecepatan aliran selain memberikan keuntungan, juga dapat memberikan efek negatif seperti pada kecepatan aliran yang terlalu tinggi dapat menyebabkan nukleus kristal yang baru tumbuh dapat terpecah dan menyebabkan ukuran krsital dapat berkurang ukurannya (Wang, 2006).

Berdasarkan Tarrago (2016) kecepatan upflow menentukan diameter minimum *struvite* yang akan ter-recovery. Diameter minimum *struvite* akan meningkat seiring meningkatnya debit influen. Hal tersebut terjadi karena semakin meningkatnya kecepatan *upflow*, massa jenis cairan akan berkurang sehingga dapat menimbulkan aliran resirkulasi yang tinggi, maka dapat

meningkatkan diameter minimum *struvite* yang ter-recovery. Kristal *struvite* dengan diameter minimum yang dapat terendapkan pada kolektor, sementara *struvite* dengan diameter lebih rendah akan tetap ter-resirkulasi, hingga mencapai diameter minimum yang ditentukan. Hal tersebut juga dikarenakan, semakin tinggi kecepatan upflow maka dapat mempercepat nukleasi kristal dan kecepatan pengadukan yang baik bagi pertumbuhan kristal (Bhuiyan, 2008). Berdasarkan Tarrago (2016), diameter minimum terotis (*Minimum Theoretical Diameter*) *struvite* dapat dihitung dengan menggunakan rumus berikut:

$$MTD = \sqrt{\frac{v \times 18 \times \mu}{(\rho_b - \rho_f) \times g}} \dots \dots \dots (2.7)$$

Keterangan:

- MTD = *Minimum Theoretical Diameter* (m)
- v = Kecepatan Aliran (m/s)
- μ = Viskositas fluida kinematik (kg.m/s)
- ρ_b = Densitas bed (kg/m³)
- ρ_f = Densitas fluida (kg/m³)
- g = Percepatan Gravitasi (m/s²)

5. Seed Materials

Seed material sangat berperan dalam pembentukan *struvite*, dikarenakan *seed* material menyediakan permukaan untuk pertumbuhan *struvite*. *Seed* material yang cocok digunakan untuk pembentukan *struvite* harus memiliki kelarutan yang rendah dalam kondisi larutan asam (Wang, 2006; Tang dan Ma, 2016). Efek dari seeding dapat meningkatkan kristalisasi *struvite* dan membuktikan bahwa *seeding* material seharusnya dapat menghasilkan ukuran yang cukup dengan meniru struktur kristal yang mengendap. *Seeding* dianggap dapat meningkatkan kristalisasi *struvite* dengan menyediakan permukaan yang cukup untuk reaksi. Sehingga, luas permukaan *seed* dapat mempengaruhi penyisihan fosfat (Rahaman, 2008). Selain itu Tarrago *et al.* (2016), juga mengatakan, *Seeding* kristal atau *seeding* material inert dapat digunakan untuk meningkatkan nukleasi sekunder. Berdasarkan Liu (2011), *seed* kristal dapat menurunkan waktu induksi dan

waktu *ekuilibrium* secara signifikan, dan korelasi diantara konsentrasi reaktan dan waktu kristalisasi selama proses kristalisasi *struvite*. *Seed* material yang digunakan adalah *seed* material inert. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, terdapat beberapa peneliti yang menggunakan *seed* material berupa pasir silika. (Wang *et al.*, 2006, Tang dan Ma, 2016).

6. Konfigurasi reaktor FBC

Pada penelitian sebelumnya ditemukan bahwa adanya pengaruh konfigurasi bentuk reaktor FBC dengan variasi kompartemen yang ada. Pada jenis air limbah yang sama yaitu limbah sintetis, efisiensi *removal* fosfat lebih tinggi terjadi pada bentuk reaktor *fluidized bed* dengan 3 kompartemen yaitu sebesar 60-98%. Sedangkan efisiensi *removal* fosfat dengan 2 kompartemen hanya menunjukkan 40-80% saja (Guadie *et al.*, 2014).

2.5 Parameter Desain Fluidized Bed

Reaktor *fluidized bed* merupakan reaktor silindris yang diisi dengan *seed* material, dimana fosfat dialirkan ke atas reaktor dengan penambahan dosis reagen dan pengaturan pH untuk proses fluidisasi dalam membentuk kristal. Pada reaktor *fluidized bed* dapat digunakan untuk meremoval fosfat dan amonium tanpa penggunaan lahan yang luas dan tanpa menghasilkan limbah berupa lumpur (Chi Su *et al.*, 2014). Menurut Sahoo (2012), reaktor *fluidized bed* digunakan untuk tempat reaksi kimia multifasa. Sebuah fluida, dapat berupa gas atau cairan dialirkan melalui sebuah padatan bergranula pada kecepatan yang cukup tinggi untuk membuat partikel padatan tersuspensi dan menyebabkan padatan tersebut berperilaku seperti fluida. Terdapat beberapa keunggulan dari reaktor *fluidized bed* yaitu pengadukan partikel yang seragam, gradien temperatur yang seragam dan kemampuan untuk mengoperasikan reaktor dalam bentuk kontinyu. Dalam proses desain suatu reaktor *fluidized bed* terdapat beberapa parameter yang harus diperhatikan, yaitu:

- Kecepatan Fluidisasi Minimum (u_{mf})

Berdasarkan Fogler dan Gurmet (2008) fluidisasi akan terjadi ketika kecepatan fluida yang melalu padatan, ialah sama dengan berat gravitasi

padatan dan gaya *drag* yang dimiliki partikel. Berikut merupakan rumus untuk menghitung Kecepatan Fluidisasi Minimum:

$$v_{mf} = \frac{(\psi dp)^2}{150\mu} \times \eta \times \frac{\epsilon_{mf}^3}{1-\epsilon_{mf}} \dots \dots \dots (2.8)$$

Keterangan:

- v_{mf} = Kecepatan fluidisasi minimum (m/s)
- ψ = Spheresitas/faktor bentuk
- dp = Diameter partikel rata rata (m)
- μ = Viskositas fluida kinematik (kg.m/s)
- g = Percepatan Gravitasi (m/s²)
- ρ_b = Massa Jenis bed (kg/m³)
- ρ_f = Massa Jenis Fluida (kg/m³)
- ϵ_{mf} = Fraksi void saat fluidisasi minimum

Sebelum dapat menghitung kecepatan fluidisasi minimum, maka tahap sebelumnya ialah dengan menghitung ϵ_{mf} dengan menggunakan rumus berikut:

$$\epsilon_{mf} = 0,586 \times \psi^{-0,72} \times \left(\frac{\mu^2}{\rho_f \times \eta \times dp^3} \right)^{0,029} \times \left(\frac{\rho_f}{\rho_b} \right)^{0,021} \dots \dots \dots (2.9)$$

$$H = g(\rho_b - \rho_f) \dots \dots \dots (2.10)$$

- Kecepatan Fluidisasi Maksimum (v_t)

Berdasarkan Fogler dan Gurmet (2008), hal ini terjadi ketika kecepatan fluida terlalu tinggi sehingga gaya keatas dari partikel melampaui gaya gravitasi, dan partikel akan masuk kedalam gelembung fluida yang kemudian akan terbawa keluar dari bed. Titik ketika gaya keatas akan melampaui gaya gravitasi disebut kecepatan fluidisasi maksimum. Berikut merupakan rumus untuk menghitung v_t

Ketika $Re < 0,4$, $v_t = \eta \times dp^2 / 18\mu \dots \dots \dots (2.11)$

Ketika $0,4 < Re < 500$, $v_t = (1,78 \times 10^{-2} \times \eta^2 / \rho_f \times \mu)^{1/3} \times dp \dots \dots \dots (2.12)$

- Ekspansi Bed

Pengaturan terhadap fluidisasi dilakukan agar tidak mengakibatkan partikel terlempar keluar dari bed, maka reaktor *Fluidized Bed* harus dioperasikan dengan kecepatan aliran masuk (v) diantara v_{mf} dan v_t . Ketika tinggi reaktor telah ditentukan, maka massa *seed* material yang digunakan harus menyesuaikan, agar partikel tidak terlempar keluar dari reaktor. Rumus massa *seed* material maksimum yang dapat digunakan, berdasarkan Fogler dan Gurmet (2008) adalah:

$$M = H \times A_c \times (1-\epsilon) \times \rho_b \dots \dots \dots (2.13)$$

Keterangan:

M = Massa *Seed* Material Maksimum (kg)

H = Tinggi reaktor (m)

A_c = Luas penampang aliran (m^2)

ϵ = Fraksi void saat kecepatan tertentu

Nilai ϵ bergantung pada Kecepatan aliran masuk, berikut merupakan rumus untuk menghitung ϵ pada nilai tertentu yang disadur dari Richardson dan Zaki (1954)

$$\epsilon^n = \frac{v}{v_t} \dots \dots \dots (2.14)$$

Dengan nilai n sebagai berikut:

$$n = 4,65 \text{ ketika } Re_t < 0,2 \dots \dots \dots (2.15)$$

$$n = 4,4 \times Re_t^{-0.03} \text{ ketika } 0,2 < Re_t < 1 \dots \dots \dots (2.16)$$

$$n = 4,4 \times Re_t^{-0.03} \text{ ketika } 1 < Re_t < 500 \dots \dots \dots (2.17)$$

$$n = 2,4 \text{ ketika } 500 < Re_t \dots \dots \dots (2.18)$$

Re ialah bilangan Reynold, sementara huruf kecil t ialah saat kecepatan fluidisasi maksimum

$$Re_t = \frac{d_p \times \rho_f \times v_t}{\mu} \dots \dots \dots (2.19)$$

Keterangan

n = Konstanta

v = Kecepatan Aliran (m/s)

v_t = Kecepatan Aliran Maksimum(m/s)

Re_t = Bilangan Reynold Partikel saat Kecepatan Maksimum

- Efisiensi Reaktor

Efisiensi reaktor *fluidized bed* berdasarkan Aldaco (2007) dapat dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut:

$$X_r = \frac{W_f \text{ grains}}{W_f \text{ bottom reactor}} \dots\dots\dots(2.20)$$

Keterangan

X_r = Efisiensi reaktor

$W_f \text{ grains}$ = Debit molar fluorida yang menempel pada seed material (mol/menit)

$W_f \text{ bottom reactor}$ = Debit molar fluorida yang masuk pada reaktor (mol/menit)

Berdasarkan Aldaco (2007) rumus perhitungan efisiensi reaktor digunakan dalam penelitian *recovery* fluorida. Oleh karena zat yang digunakan dalam penelitian ini adalah untuk *recovery* menghasilkan zat *struvite* maka konstanta fluorida dalam rumus diganti dengan *struvite*.

2.6 Penelitian Terdahulu

Beberapa penelitian terkait kristalisasi *struvite* yang telah dilaksanakan sebelumnya, yaitu:

1. Bhuiyan *et al.* (2008) dengan judul *Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: a sustainable approach*. Berdasarkan penelitian ini *struvite* dapat diperoleh secara optimum pada pH 8,0-8,2; recycle ratio 2-6; kecepatan aliran sebesar 400-410 cm/menit dapat *removal* fosfat sebesar 75-85%.
2. Sudarma (2010) dengan judul Pengolahan Ammonium Nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) Pada Lindi TPA Benowo Dengan Presipitasi Struvite (Magnesium Ammonium Phosphate) Menggunakan *Continuous Flow Stirred Tank Reactor*. Pada penelitian ini menggunakan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:18:1 dimana dengan konsentrasi molar amonia yang tinggi menghasilkan efisiensi *removal* fosfat dan amonia sebesar 67,2% dan 41,5%, pada waktu pengadukan 45 menit, kecepatan pengadukan 200 rpm, pH optimum 9 dan dengan proses batch. Pada proses

kontinyu removal fosfat dan amonia menjadi 93,8% dan 82,3%. Apabila rasio molar dinaikkan menjadi 2,5:18:1 maka efisiensi *removal* fosfat pada proses batch menjadi 72,9% dan 94,1%. Hasil penelitian tersebut didapat dari kadar fosfat dan amonia 318 mg/L dan 1083 mg/L, debit limbah 70 ml/menit dengan waktu tinggal optimum 45 menit.

3. Guadie *et al.* (2014) dengan judul *Enhanced Struvite Recovery From Wastewater Using A Novel Cone-Inserted Fluidized Bed Reactor*. Konfigurasi reaktor *fluidized bed* berdasarkan perbedaan jumlah unit kompartemen dimana reaktor dengan 4 unit kompartemen memiliki persentase *removal* fosfat dan amonium yang lebih tinggi daripada reaktor 1 atau lebih sedikit kompartemen (Guadie *et al.*, 2014). Pada penelitian ini juga disebutkan bahwa nilai presipitasi *struvite* dan efisiensi *recovery* fosfat dengan menggunakan reaktor menggunakan reaktor FBR dengan cone adalah sebesar 97,5% dan 92%. Pada penelitian ini dilakukan proses kristalisasi pada air limbah sintesis dengan HRT 1 jam menghasilkan *removal* fosfat dan amonium sebesar 80% dan 25%. HRT mulai dari 2 jam menuju 10 jam hanya menaikkan *removal* fosfat dari 90% menjadi 92,5%. Adapun rasio molar N/P yang ditingkatkan dari 1-10, mampu menaikkan *removal* fosfat dari 65% menjadi 90% dan *removal* amonium dari 15% menjadi 60%.
4. Anggrainy (2015) dengan judul penyisihan dan Recovery Fosfat dari Air Limbah Rumah Sakit dengan Proses Kristalisasi. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa *removal* penyisihan fosfat sebesar 84,62% pada pH optimum 9 dan kecepatan pengadukan 150 rpm. Pada waktu pengadukan 90 menit menunjukkan adanya kekeruhan pada air limbah yang ditandai penurunan pH dan terbentuknya nukleus kristal. Penambahan *seed* material dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat sehingga digunakan *seed* material silika 15 mg dengan ukuran 297-595 μm (30-50 mesh).
5. Fitriana dan Warmadewanthi (2016) dengan judul Penurunan Kadar Amonium dan Fosfat pada Limbah Cair Industri Pupuk. Berdasarkan penelitian ini, presipitasi *struvite* optimum terjadi pada kondisi pH 8,5, rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:1:1, kecepatan pengadukan 158 rpm

dan waktu pengadukan 60 menit. Pada pH 8,5 *removal* fosfat dan amonia akan menurun karena terbentuknya mineral MgF_2 dan mineral *bohierrite*. MgF_2 tidak terlalu berpengaruh banyak terhadap penurunan *removal* ammonia dan fosfat karena MgF_2 yang terbentuk tidak sebanding dengan *struvite*.

6. Tang dan Ma (2016) dengan judul *Effects of Solution pH and Seed Material on MAP Crystallization*. Berdasarkan penelitian ini pH optimum dalam proses kristalisasi *struvite* adalah 8,5. Air limbah yang digunakan adalah air limbah sintesis dengan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,2:3:1. *Seed* material terbukti dapat meningkatkan *removal* fosfat dari kondisi *unseed* 26,5% menjadi 33,25%. *Seed* material yang digunakan adalah pasir silika karena memiliki kelarutan yang rendah pada kondisi alkali.
7. Tarrago *et al.* (2016) dengan judul *Controlling Struvite Particles Size Using The Up-Flow Velocity*. Berdasarkan penelitian ini kecepatan aliran mempengaruhi diameter minimum teroris kristal *struvite* yang dihasilkan. Semakin tinggi kecepatan aliran maka dapat menyebabkan diameter *struvite* meningkat.
8. Ikhlas (2017) dengan judul Pengaruh pH, Rasio Molar, Jenis Presipitan, dan Ion Pengganggu dalam *Recovery* Amonium dan Fosfat Pada Limbah Cair PT Petrokimia Gresik dengan Metode Presipitasi *Struvite*. Berdasarkan penelitian ini presipitasi *struvite* optimum terjadi pada pH 9 dan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:1:1. Presipitan yang digunakan yaitu $MgCl_2$. Keberadaan kalsium dan silika memiliki pengaruh negatif terhadap presipitasi *struvite*.
9. Iswarani (2018) dengan judul Pengaruh Aerasi Terhadap *Recovery* Fosfat dari Limbah Cair PT Petrokimia Gresik Menggunakan Teknik Presipitasi. Pada penelitian ini proses kristalisasi dilakukan dengan sistem *batch* menggunakan air limbah industri pupuk dengan pH $8,5 \pm 0,2$ dan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1. *Recovery* fosfat dan amonium yang dihasilkan adalah sebesar 99,99% dan 33%.

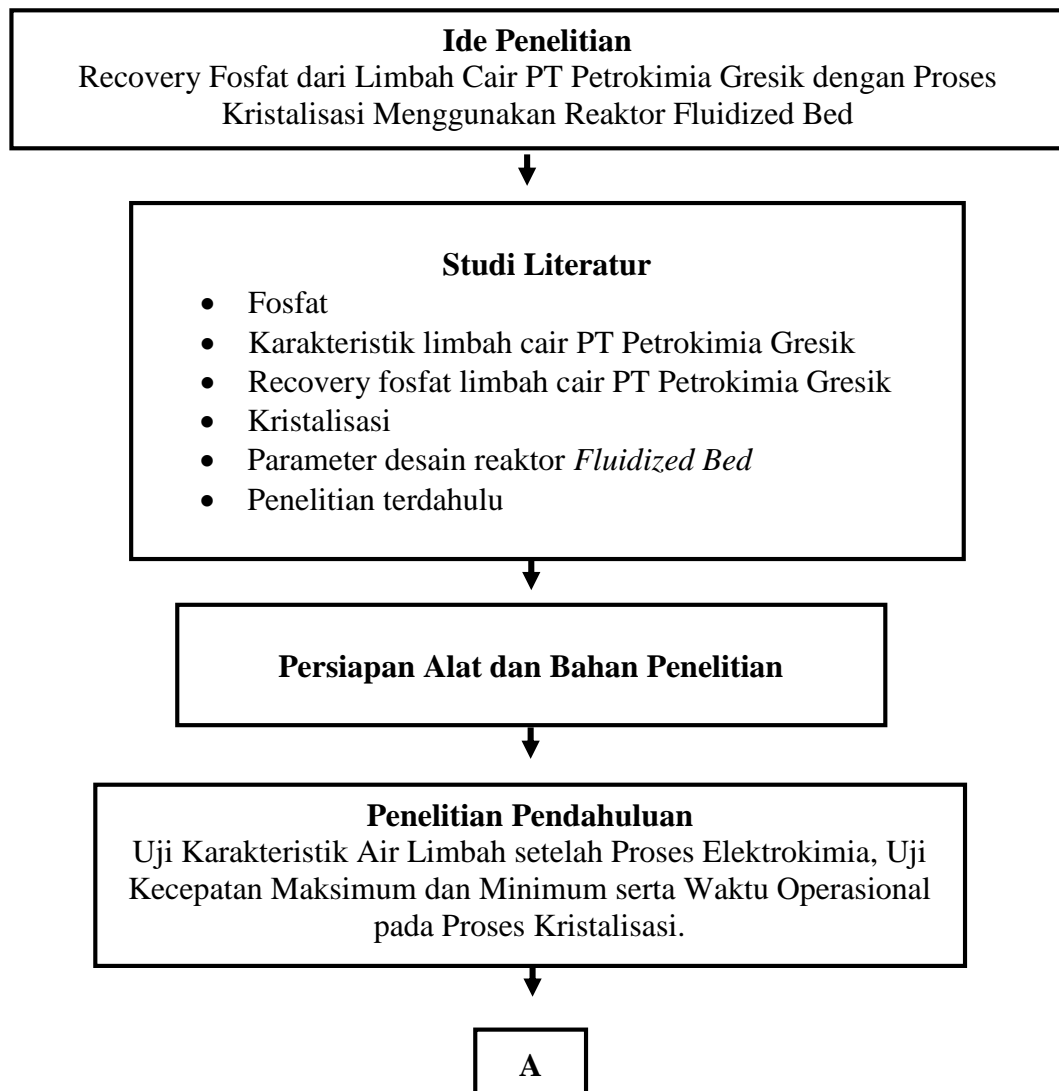
“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

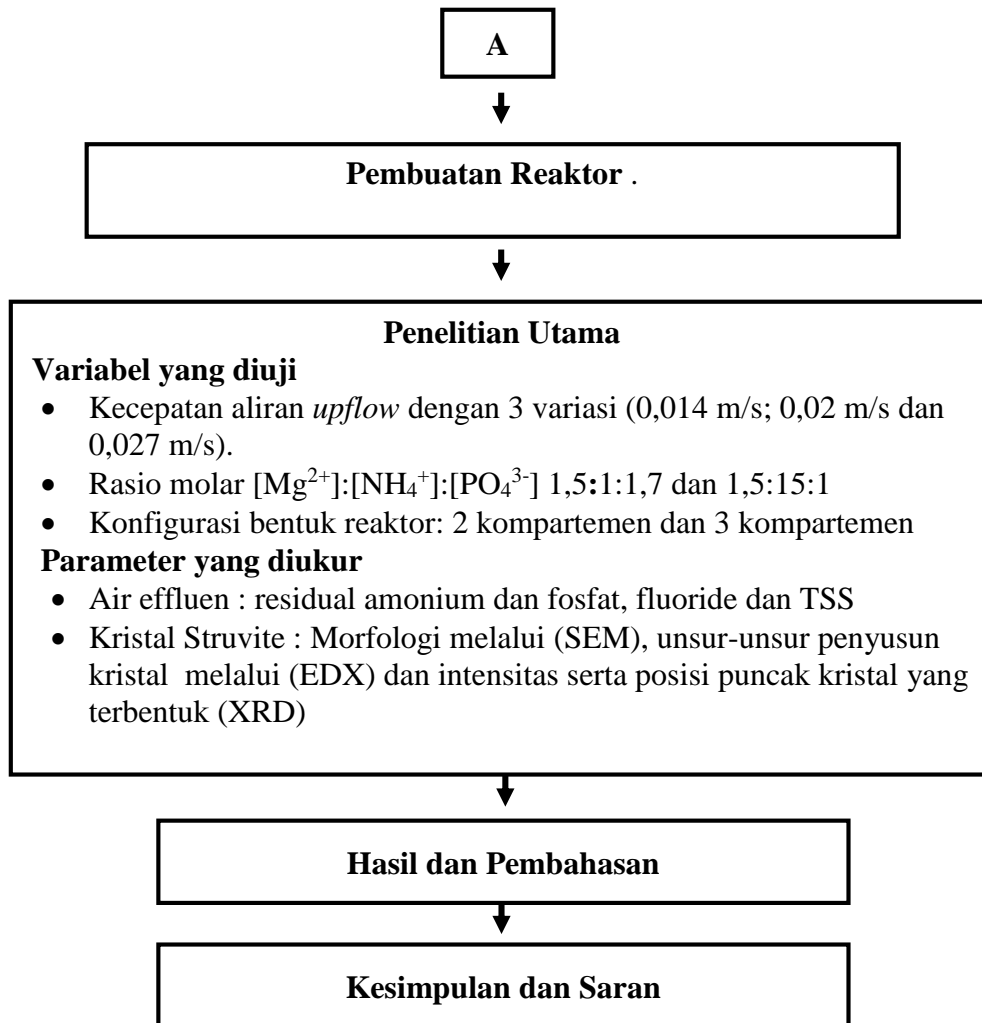
BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Kerangka Penelitian

Metode penelitian digunakan sebagai acuan dalam melakukan penelitian. Metode penelitian disajikan dalam bentuk kerangka penelitian sebagai gambaran awal tahap penelitian. Kerangka penelitian berisi rangkaian kegiatan yang telah dilakukan dalam penelitian. Kerangka penelitian digunakan sebagai pedoman untuk memudahkan dalam melakukan penelitian, sehingga kesalahan dapat diminimalisasi. Adapun kerangka penelitian dapat dilihat pada Gambar 3.1





Gambar 3.1 Kerangka Penelitian

3.2. Ide Penelitian

Limbah cair PT Petrokimia Gresik yang belum diolah mengandung amonium dan fosfat yang sangat tinggi. Berdasarkan hasil uji karakteristik limbah cair unit IPAL, konsentrasi fosfat sebesar 1.965,97 mg/L dan amonium sebesar 2.031,25 mg/L (Ikhlas, 2017). PT Petrokimia Gresik telah melakukan pengolahan air limbah secara fisik dan kimiawi namun pengolahan ini belum optimum karena berdasarkan kondisi saat ini, kadar residual fosfat dan amonium effluen tangki pengolahan masih melebihi baku mutu limbah cair effluen treatment PT Petrokimia Gresik (Pratama, 2015 dalam Ikhlas, 2017). Kandungan amonium dan fosfat yang tinggi akan sangat berbahaya jika dibuang pada air permukaan. Amonia dalam keadaan tidak terdisosiasi akan lebih berbahaya untuk biota perairan dan juga dapat menimbulkan eutrofikasi. Beberapa dampak negatif akibat eutrofikasi antara lain

munculnya bau dan rasa, penurunan kadar oksigen terlarut pada malam hari, penetrasi cahaya dalam air berkurang, kematian ikan dan efek keracunan terhadap hewan dan manusia (Ibad, 2013).

Berdasarkan penelitian-penelitian terdahulu, teknologi *recovery* fosfat dengan proses kristalisasi telah banyak dilakukan. Proses kristalisasi ini akan menghasilkan produk kristal *struvite* ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) yang sangat bermanfaat sebagai pupuk tanaman. Penggunaan reaktor *fluidized bed* dalam proses *removal* fosfat juga telah banyak dilakukan oleh beberapa peneliti, dimana persentase *removal* fosfat dapat mencapai 81-98% (Guadie *et al.*, 2014) dan 95,8% (Shih *et al.*, 2017), penelitian dilakukan pada air limbah sintetis yang mengandung ion pembentuk *struvite*. Efisiensi *removal* fosfat sebesar 94% dihasilkan dari pengolahan air limbah jenis *dewatering liquor* dengan menggunakan reaktor *fluidized bed* (Munch dan Bar, 2001 dalam Guadie *et al.*, 2014). Berdasarkan hal tersebut maka dilakukan penelitian untuk *recovery* fosfat pada air limbah industri pupuk dengan proses kristalisasi menggunakan reaktor *fluidized bed*.

3.3. Studi Literatur

Studi literatur bertujuan untuk menambah pemahaman terkait penelitian yang akan dilakukan dan menentukan variabel tetap yang akan digunakan pada penelitian ini. Studi literatur yang akan digunakan berupa jurnal penelitian, peraturan, textbook, disertasi, website, laporan tugas akhir, laporan kerja praktek serta makalah dan seminar yang berkaitan dengan penelitian ini. Literatur yang diperlukan adalah fosfat, karakteristik air limbah PT Petrokimia Gresik, pengolahan air limbah yang mengandung amonium dan fosfat, *recovery* fosfat limbah cair PT Petrokimia Gresik, kristalisasi reaktor *fluidized bed*, faktor yang mempengaruhi kristalisasi *struvite*, karakteristik dari kristal *struvite* dan penelitian terdahulu.

3.4 Pelaksanaan Penelitian

3.4.1 Persiapan Alat Dan Bahan

Berikut merupakan alat dan bahan yang digunakan pada penelitian ini:

A. Alat.

Instrumen utama yang akan digunakan pada penelitian ini ialah sebagai berikut:

1. pH meter digunakan sebagai alat mengukur pH dari limbah cair sebelum dan sesudah eksperimen.
2. *Spectrophotometer (Spectroquant Nova 60A)* dapat dilihat pada Gambar 3.2, alat ini digunakan untuk menganalisa kandungan fosfat, amonium dan fluorida pada air limbah sebelum dan sesudah pengolahan.
3. Neraca Analitik, alat ini digunakan untuk mengukur berat zat analisis dan berat kristal *struvite* yang dihasilkan.
4. *Oven* dan *vacuum pump*, alat ini digunakan untuk mengukur kadar TSS dalam air limbah.
5. Reaktor *fluidized bed* yang digunakan sebagai tempat reaksi utama kristalisasi *struvite* dari air limbah PT Petrokimia Gresik.
6. Reaktor elektrodialisis yang digunakan sebagai tempat reaksi utama dalam penurunan ion pengganggu pembentuk *struvite*.
7. Pipet dan propipet, digunakan untuk memindahkan sampel air limbah cair dan reaktan dari satu wadah ke wadah yang lain.
8. Spatula dan pengaduk kaca, digunakan untuk mengambil reagen kimia dan pengadukan.
9. Kuvet, digunakan untuk wadah sampel air limbah yang akan dianalisis menggunakan alat spectrophotometer.
10. Labu Ukur, digunakan untuk mengencerkan larutan sampai volume tertentu secara akurat dan untuk membuat larutan dengan konsnetrasi tertentu.
11. Gelas ukur, digunakan untuk mengukur volume larutan.
12. Pompa peristaltik, digunakan untuk mengalirkan air limbah cair yang akan diolah dan larutan presipitan magnesium klorida.



Gambar 3.2 Alat *Spectroquant Nova 60*

B. Alat dari luar Laboratorium Teknik Lingkungan.

Alat dari luar Laboratorium Teknik Lingkungan yang digunakan adalah:

1. *Scanning Electron Microscopy-Energy Diffraction-X-Ray* (SEM-EDX) (Hitachi FlexSem1000), dapat dilihat pada Gambar 3.3. Alat ini digunakan untuk analisis SEM yaitu mengamati karakteristik permukaan presipitat kristal *struvite* yang terbentuk atau morfologi presipitat kristal *struvite* dan struktur. Alat SEM-EDX berasal dari Laboratorium Teknik Mesin ITS.
2. EDX yaitu menganalisis unsur-unsur penyusun presipitat dan untuk memetakan peta persebaran unsur-unsur dalam presipitat kristal *struvite*. Alat *X-Ray Diffraction* (XRD) (*Philips Xpert Pro*) untuk menganalisis karakteristik komposisi kristal yang terbentuk. Alat XRD dapat dilihat pada Gambar 3.4. Alat XRD berasal dari Laboratorium Teknik Material ITS.

Alat dari luar yang digunakan berasal dari Laboratorium Teknik Sipil ITS adalah berupa ayakan pasir *seed* material silika.



Gambar 3.3. Alat *Scanning Electron Microscopy-Energy Diffraction-XRay* (SEM-EDX)



Gambar 3.4. Alat X-Ray Diffraction (XRD)

C. Bahan.

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah:

1. Magnesium Klorida (MgCl_2)

Magnesium Klorida digunakan sebagai sumber magnesium dari proses kristalisasi *struvite*. Magnesium Klorida berfungsi sebagai presipitan fosfat dan amonia yang terkandung pada air limbah. MgCl_2 dipilih berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Fitriana dan Warmadewanthi (2016), yang menyatakan bahwa MgCl_2 memiliki sifat kelarutan yang tinggi dalam presipitasi *struvite*. Limbah cair ini digunakan sebagai sumber amonia dan fosfat dalam proses kristalisasi *struvite*. Limbah cair yang diambil berasal dari inlet IPAL point L PT Petrokimia Gresik yang telah diolah dengan reaktor elektrodialisis.

2. NH_4OH

NH_4OH digunakan pada penelitian ini sebagai sumber amonium sintetis untuk proses kristalisasi *struvite*. Penambahan NH_4OH ini menunjukkan adanya penggunaan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang berbeda beda dengan memvariasikan nilai NH_4^+ pada air limbah. Tujuan dari penambahan NH_4OH adalah untuk menaikkan nilai molar NH_4^+ pada air limbah asli dengan rasio

molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 menjadi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1.

3. *Seed* material. *Seed* material yang digunakan dalam penelitian ini adalah pasir silika dengan mesh 30-60. Pasir silika dipilih sebagai *seed* pada proses kristalisasi karena memiliki kelarutan yang rendah pada kondisi alkali (Tang dan Ma, 2016; Wang, 2006). Material *seed* ini digunakan sebagai media penumbuh kristal *struvite*. Sebelum digunakan sebagai *seed* material, pasir silika diasidifikasi dengan asam kuat HCl untuk menghilangkan bahan organik dan karbonat (Dewi, 2002 dan Gaudie *et al.*, 2014).
4. NaOH dan H₂SO₄
Zat NaOH dan H₂SO₄ ini digunakan untuk mengatur pH limbah cair menjadi pH yang ditetapkan. Penggunaan NaOH akan lebih sering digunakan dalam penelitian ini untuk mendapatkan kondisi basa dan pH tertentu (Munch dan Bar, 2001 dalam Dewi, 2002). Begitu juga dengan H₂SO₄ yang ditambahkan pada saat setelah dilakukan penambahan sejumlah NH₄OH pada air limbah. Hal ini dikarenakan kondisi air limbah memiliki pH basa diatas batas pH yang diinginkan yaitu antara pH 8 dan 9.
5. Reagen untuk analisis amonium, fosfat dan fluorida. Pada penelitian ini digunakan reagen kimia untuk analisis dengan menggunakan alat *Spectroquant Nova 60A*.
6. Aquades. Bahan ini digunakan sebagai pelarut/blanko dalam analisis karakteristik air limbah.

3.4.2 Pengambilan Sampel

Pengolahan limbah cair PT Petrokimia Gresik dilakukan dalam suatu Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL), yang memiliki titik inlet bernama point L. Point L menerima limbah dari unit produksi I, II, dan III. Pada unit pengolahan limbah cair PT Petrokimia Gresik terdiri dari tangki ekualisasi dan kolam pengendapan (Iswarani, 2018). Pada akhir proses pengolahan terdapat pintu air yang digunakan untuk membuang air limbah ke laut. Sampel limbah cair pada penelitian ini diambil dari inlet point L IPAL PT Petrokimia Gresik, dapat dilihat pada Gambar 3.5. Pengambilan sampel pada lokasi tersebut dikarenakan

karakteristik limbah cair di inlet point L tersebut masih mengandung fosfat dan amonium yang tinggi. Beberapa hal yang perlu diperhatikan dalam pengambilan sampel yaitu lokasi, frekuensi, teknik pengambilan dan pengawetan sampel.

Lokasi titik pengambilan sampel sudah ditetapkan oleh pihak PT Petrokimia Gresik. Teknik *composite sampling* adalah pengambilan campuran beberapa sampel pada titik lokasi yang sama pada waktu yang berbeda. Pada penelitian ini akan diambil sampel pada 2 waktu yaitu pagi hari (pukul 10), dan sore hari (pukul 15). Sampel yang telah diambil akan dibawa ke workshop dan laboratorium Teknik Lingkungan ITS untuk dianalisis.

Pengawetan sampel akan dilakukan di workshop Teknik Lingkungan ITS hanya saja harus dipastikan bahwa karakteristik limbah cair tersebut tidak berubah seiring waktu pengawetan. Analisis sampel sebaiknya segera dilakukan setelah pengambilan sampel dan apabila ada perubahan yang signifikan pada karakteristik sampel maka perlu ditambahkan fosfat dan amonium buatan pada air limbah agar konsentrasinya kembali seperti semula.



**Gambar 3.5 Lokasi Pengambilan Sampel Limbah Cair
IPAL PT Petrokimia Gresik**

3.4.3 Penelitian Pendahuluan

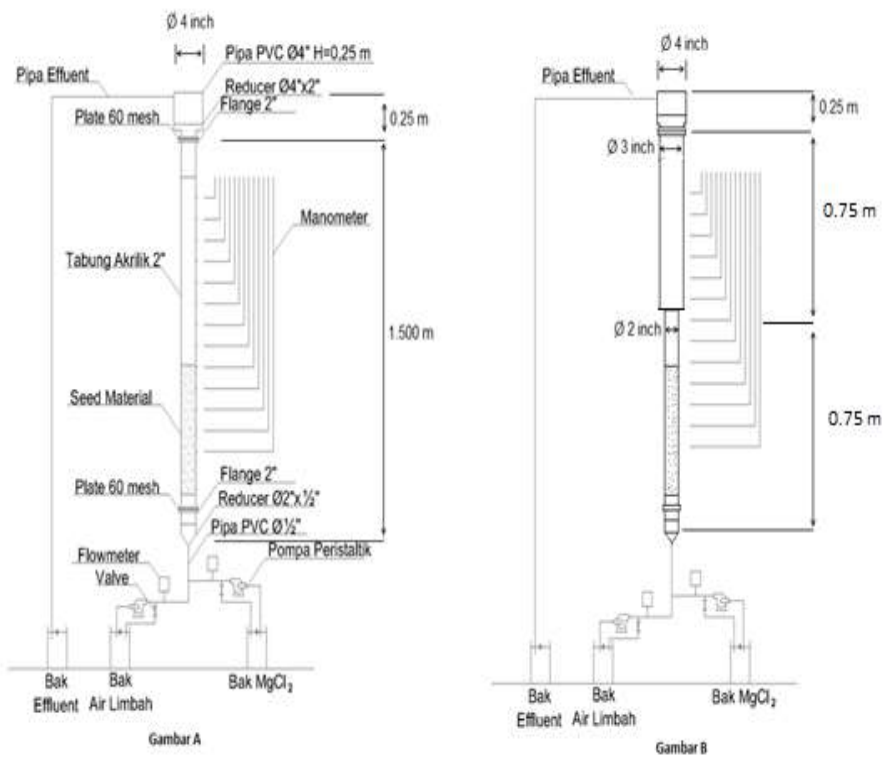
Penelitian pendahuluan dilakukan untuk mengetahui karakteristik effluen pengolahan dengan reaktor elektrodialisis dari limbah cair IPAL Point L PT Petrokimia Gresik yang akan diolah dengan proses kristalisasi. Parameter uji yang dianalisis adalah pH, kandungan fosfat dan amonium, magnesium, fluorida. Metode

yang digunakan untuk menguji fosfat, amonium dan fluorida, adalah dengan metode spektrofotometri. Parameter magnesium diuji dengan menggunakan *atomic absorption spectrophotometer* (AAS) di Laboratorium Teknologi Air Dan Konsultasi Industri Departemen Teknik Kimia ITS. Analisis pH diuji dengan pH meter sedangkan untuk parameter TSS diuji dengan metode *gravimetri*.

Penelitian pendahuluan juga dilakukan untuk menentukan kecepatan minimum dan maksimum fluidisasi menggunakan reaktor *fluidized bed* 2 kompartemen vertikal dan 3 kompartemen vertikal. Eksperimen pendahuluan dilakukan di Workshop Teknik Lingkungan ITS menggunakan air PDAM dengan *seed* material pasir silika. Pada penentuan waktu lamanya proses kristalisasi menggunakan reaktor *fluidized bed* dilakukan melalui eksperimen pendahuluan dengan kecepatan aliran air limbah terendah 0,014m/s pada kedua reaktor *fluidized bed*. Penelitian pendahuluan untuk mengetahui waktu lamanya proses kristalisasi dilakukan selama 70 menit, dimana mengacu pada penelitian sebelumnya oleh Yahdini (2018) yang menyatakan bahwa waktu 70 menit cukup untuk proses kristalisasi dengan menggunakan reaktor *fluidized bed* 2 kompartemen vertikal.

3.4.4 Pembuatan Reaktor

Pada penelitian ini menggunakan 2 jenis reaktor *fluidized bed* yaitu reaktor 2 kompartemen vertikal dan 3 kompartemen vertikal. Pembuatan reaktor *fluidized bed* dilakukan dengan cara menentukan bentuk reaktor yang efektif dalam proses pembentukan *struvite*, hal ini didapat dari studi literatur yang dilakukan sebelumnya. Sistem reaktor akan berpengaruh pada jalannya reaksi kimia kristalisasi yang akan terjadi didalamnya. Pada Gambar 3.6 dan Gambar 3.7 dapat dilihat sketsa gambar reaktor dan bentuk reaktor *fluidized bed* yang digunakan dalam penelitian.



Gambar 3.6. Sketsa Reaktor *Fluidized Bed* A (2 kompartemen vertikal) dan B (3 kompartemen vertikal)



Gambar 3.7. Reaktor *Fluidized Bed* A (2 kompartemen vertikal) dan B (3 kompartemen vertikal)

Dalam memproduksi kristal *struvite* telah digunakan percobaan dengan menggunakan beberapa jenis reaktor yang digunakan seperti reaktor pengaduk mekanis atau disebut *a mechanical stirring reactor* (MSR), reaktor unggun terfluidisasi-gas atau disebut *a gas-agitated atau fluidized-bed reactor* (AAFBR) dan reaktor unggun terfluidisasi-air atau *water-agitated fluidized-bed reactor* (WAFBR). Kelebihan dari MSR adalah konfigurasi bentuk dan operasional reaktor sangatlah simpel dan mudah namun membutuhkan banyak energi untuk proses pengadukan. Kelebihan reaktor AAFBR dan WAFBR adalah pertumbuhan kristal *struvite* yang cukup cepat namun kelemahannya membutuhkan energi yang tinggi di dalam prosesnya (Guadie *et al.*, 2014).

Pada penelitian ini digunakan reaktor *fluidized bed* dimana diharapkan mampu *recovery* fosfat dengan meningkatkan persen *removal* yang tinggi pada kandungan fosfat dan amonium serta meningkatkan produksi kristal *struvite* dengan menekan biaya produksi akan energi yang dibutuhkan selama proses kristalisasi berlangsung. Konfigurasi reaktor *fluidized bed* berdasarkan perbedaan jumlah unit kompartemen vertikal dimana reaktor dengan 4 unit kompartemen memiliki persen *removal* yang lebih tinggi daripada reaktor 1 atau lebih sedikit kompartemen (Guadie *et al.*, 2014). Proses pada reaktor terjadi secara kontinyu dengan waktu kristalisasi selama 70 menit. Reaktor yang akan digunakan meliputi 2 jenis reaktor *fluidized bed* yaitu reaktor *fluidized bed* 2 kompartemen vertikal dan 3 kompartemen vertikal. Reaktor *fluidized bed* terbuat dari bahan akrilik dan PVC. Reaktor 2 kompartemen vertikal terdiri dari bagian atas dan bawah dengan ketinggian dan diameter kompartemen bawah yaitu 1,5m dan 0,05m. Kompartemen bawah merupakan zona pembentukan kristalisasi sedangkan pada bagian kompartemen atas merupakan zona yang berfungsi sebagai penangkap *seed* material sehingga diharapkan tidak ada *seed* material yang terbawa menuju effluen unit. Fungsi lainnya adalah juga berfungsi sebagai *freeboard*, yang memiliki ketinggian 0,25 m dan diameter 0,1m. Pada reaktor 3 kompartemen vertikal terdapat 3 bagian yaitu bawah, tengah dan atas. Ketinggian dan diameter reaktor pada bagian bawah kompartemen yaitu 0,75m dan 0,05m sedangkan bagian tengah reaktor ketinggian dan diameternya sebesar 0,75m dan 0,08m. Bagian atas reaktor

3 kompartemen vertikal memiliki ukuran yang sama dengan reaktor 2 kompartemen vertikal .

Pada setiap reaktor terdapat 3 buah saluran yaitu inlet dari bak air limbah, inlet bak reaktan magnesium klorida dan outlet effluen air limbah. Bak influen berisi air limbah PT Petrokimia Gresik yang telah diolah menggunakan reaktor elektrodialisis dan telah disesuaikan pH yang diinginkan. Pada bagian bawah reaktor terdapat *seed* material pasir silika 30-60 mesh yang telah ditentukan (berat *seed* material yang digunakan akan dihitung lebih lanjut pada Lampiran 1.2). Air limbah dan reaktan $MgCl_2$ mengalir menuju reaktor dengan menggunakan pompa peristaltik. Sebelum memasuki pompa, limbah cair tersebut melewati flowmeter atau alat pengukur debit. Air Limbah mengalir menuju reaktor dengan kecepatan aliran (*upflow velocity*) yang telah ditentukan. Air limbah yang telah memenuhi waktu detensi dalam reaktor maka akan menuju pipa *effluent* menuju bak outlet. Kristal *struvite* yang telah mencapai diameter minimum dan terbesar akan terakumulasi pada bagian *bottom* dan *middle zone* lalu kemudian mengendap dan terkumpul pada bagian penampungan.

Kristal *struvite* yang terkumpul dikeluarkan melalui effluen dibagian bawah reaktor. Efisiensi tersebut dapat ditandai dengan kehadiran partikel-partikel kristal di aliran proses dan juga jumlah fosfor yang hilang melalui effluen (Pastor *et al.*, 2010 dalam Guadie *et al.*, 2014). Pada reaktor juga dilengkapi alat *pressure gauge* untuk mengukur tinggi tekanan air (head) selama percobaan fluidisasi. Semakin bertambahnya waktu fluidisasi maka head semakin menurun karena terjadi *clogging* yang menyebabkan *headloss* meningkat, bahkan bisa mencapai head negatif artinya tinggi air di *pressure gauge* berada dibawah dasar media *seed* material (Masduqi dan Assomadi, 2012).

3.4.5 Penelitian Utama

Air limbah industri pupuk PT Petrokimia Gresik yang telah diolah dengan proses elektrokimia menggunakan reaktor elektrodialisis untuk menghilangkan ion pengotor berupa fluorida, selanjutnya akan diolah dengan proses kristalisasi. Tahapan penelitian utama yaitu mengolah *effluent* air limbah dari proses elektrokimia dengan proses kristalisasi menggunakan reaktor *fluidized bed*. Tahap

kristalisasi ini dilakukan secara kontinyu dengan menggunakan reaktor *fluidized bed* selama 70 menit dan menggunakan *seed* material pasir silika berukuran 30-60 mesh. Pemilihan waktu tersebut berdasarkan pada penelitian sebelumnya dimana pada waktu 70 menit kristal *struvite* dapat terbentuk dan telah terjadi *clogging* pada bawah reaktor *fluidized bed* (Yahdini, 2018). Waktu 70 menit cukup untuk pengolahan dikarenakan telah terjadi penurunan debit aliran dan *pressure gauge* akibat terjadinya *clogging* pada bagian bawah reaktor *fluidized bed*. Pada tahap awal proses kristalisasi dilakukan terlebih dahulu analisis kandungan fosfat dan amonium sehingga dapat diketahui rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ nya. Rasio molar tersebut dapat digunakan untuk menghitung jumlah presipitan MgCl_2 yang dibutuhkan dengan ketentuan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:1. Sebelum pencampuran dengan MgCl_2 , air limbah ditambahkan dengan NaOH atau H_2SO_4 sehingga pH dapat mencapai 8-9. Penentuan nilai pH tersebut berdasarkan pada penelitian sebelumnya oleh Iswarani (2018) dan Warmadewanthi dan Liu (2009), dimana pada pH 8-9 tidak hanya mampu *meremoval* fosfat dengan persentase yang tinggi namun juga dalam *meremoval* amonium. Apabila pH yang diinginkan telah didapatkan maka air limbah diolah ke dalam reaktor bersama dengan penambahan MgCl_2 .

Rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang digunakan dalam penelitian ini meliputi rasio molar air limbah asli (1,5:1:1,7) dan rasio molar (1,5:15:1). Rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 ditentukan berdasarkan penelitian Iswarani, (2018) dimana dengan rasio molar tersebut mampu *meremoval* fosfat dan amonium sebesar 99,99% dan 33%. Kristalisasi dengan penggunaan konsentrasi amonium yang lebih tinggi pada rasio molar tersebut juga dilakukan pada penelitian Shih *et al.* (2017) dimana rasio Mg/N/P pada air limbah sintetis yaitu 1,3/4/1 mampu *meremoval* fosfat sebesar 95,8%. Menurut Sudarma (2010) proses kristalisasi pada lindi TPA dengan rasio Mg/N/P 1;18:1 dapat *meremoval* fosfat dan amonium sebesar 93,8% dan 82,3%. Air limbah dengan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 dapat dicapai dengan cara menambahkan NH_4OH pada air limbah asli. Penambahan NH_4OH sebagai sumber amonium sintetis yang bertujuan untuk menaikkan angka molar amonium yang terlalu rendah sehingga didapat rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ mendekati atau sesuai yang diinginkan yaitu 1,5:15:1.

Pencampuran air limbah dan $MgCl_2$ dilakukan di dalam reaktor *fluidized bed* dengan mengatur debit yang masuk pada alat *flow meter*. Pada tahap ini kecepatan aliran *upflow* diatur sesuai dengan kecepatan yang diinginkan. Pengambilan sampel akan dilakukan setiap 5 menit untuk mengetahui pH, kandungan fosfat dan amonium dalam air limbah. Apabila telah mencapai waktu 70 menit maka effluen diambil sampelnya untuk diuji sesuai parameter yang dituju seperti uji TSS, residu fosfat dan amonium, fluorida dan karakteristik kristal *struvite*. Kristal *struvite* yang melekat pada *seed material* akan diambil setelah dikeringkan terlebih dahulu dengan bantuan panas sinar matahari. Hal ini dilakukan agar tidak merusak struktur kristal *struvite* yang terbentuk (Iswarani, 2018). Kristal *struvite* yang telah dikeringkan diuji untuk mengetahui karakteristik permukaan kristal *struvite* dan unsur-unsur penyusun kristal *struvite* dengan *Scanning Electron Microscopy-Energy Diffraction-X-Ray* (SEM-EDX) serta mengetahui intensitas dan puncak kristal yang terbentuk dengan *X-Ray Diffraction* (XRD).

Hydraulic loading rate adalah besarnya laju pembebanan hidraulis limbah cair terhadap suatu bidang permukaan dalam satuan waktu tertentu. Perhitungannya meliputi nilai debit dibagi dengan luas permukaan reaktor. Pada penelitian ini *hydraulic loading rate* pada kompartemen bawah reaktor adalah $14 \text{ L/m}^2\text{s}$, $20 \text{ L/m}^2\text{s}$ dan $27 \text{ L/m}^2\text{s}$, sedangkan pada kompartemen bagian tengah adalah $5,4 \text{ L/m}^2\text{s}$, $7,8 \text{ L/m}^2\text{s}$ dan $10,5 \text{ L/m}^2\text{s}$. Pada perhitungan tersebut diketahui bahwa semakin kecil nilai *Hydraulic Loading Rate* (HLR) maka *Hydraulic Retention Time* (HRT) dalam reaktor *fluidized bed* semakin lama sehingga *struvite* yang terbentuk semakin banyak. Kondisi tersebut dapat mempercepat terjadinya *clogging* namun hal tersebut menandakan efisiensi reaktor dalam membentuk *struvite* semakin tinggi.

Pada tahapan penelitian sebelum memasuki penelitian utama maka dilakukan uji coba pendahuluan terhadap reaktor *fluidized bed* dengan menggunakan kecepatan dan debit yang telah ditentukan. Tujuan uji coba tersebut adalah untuk memastikan apakah pada kecepatan dan debit tersebut limbah cair yang akan diolah akan terfluidisasi bersama *seed material* didalam reaktor *fluidized bed*. Hal tersebut juga untuk memastikan air effluen yang telah terolah dapat keluar melalui reaktor menuju bak effluen serta untuk memastikan bahwa *seed material*

tidak terlempar keluar dari reaktor menuju bak effluen. Variasi yang digunakan dalam penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 3.1 berikut:

Tabel 3. 1 Variasi Penelitian

Kecepatan	Rasio Molar $\text{NH}_4 : \text{PO}_4^{3-}$	FBC 2 kompartemen	FBC 3 kompartemen
		X	Y
1	A	AX1	AY1
	B	BX1	BY1
2	A	AX2	AY2
	B	BX2	BY2
3	A	AX2	AY3
	B	BX3	BY3

Keterangan

- 1 : Kecepatan Aliran 1
- 2 : Kecepatan Aliran 2
- 3 : Kecepatan Aliran 3
- A : Rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:1,7
- B : Rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 15:1
- X : Bentuk reaktor *Fluidized bed* 2 kompartemen
- Y : Bentuk reaktor *Fluidized bed* 3 kompartemen

3.5 Hasil Dan Pembahasan

Pada hasil dan pembahasan akan dituliskan secara deskriptif untuk menjelaskan hasil penelitian akibat pengaruh variabel dan parameter yang telah ditentukan. Hasil penelitian yang dituliskan meliputi beberapa hal berikut:

1. Penentuan kecepatan aliran yang efektif pada proses kristalisasi *struvite* dengan menggunakan reaktor *fluidized bed*.
2. Penentuan pengaruh rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang efektif pada proses kristalisasi *struvite* dengan menggunakan reaktor *fluidized bed*.
3. Penentuan pengaruh konfigurasi dari bentuk reaktor *fluidized bed* dalam proses kristalisasi *struvite*.

4. Analisis karakteristik kristal *struvite* yang terbentuk dengan analisis SEM yaitu mengamati karakteristik permukaan presipitat kristal *struvite* yang terbentuk atau morfologi presipitat kristal *struvite* dan analisis EDX yaitu menganalisis unsur-unsur penyusun presipitat dan untuk memetakan peta persebaran unsur-unsur dalam presipitat kristal *struvite*. Alat X-Ray Diffraction (XRD) untuk mengamati intensitas dan posisi puncak kristal *struvite* yang terbentuk.

3.6 Kesimpulan Dan Saran

Kesimpulan disusun berdasarkan hasil analisis data penelitian serta pembahasan. Kesimpulan berisi jawaban atas rumusan masalah dan sebanding dengan yang diharapkan dalam penelitian. Kesimpulan merupakan poin – poin yang dapat dibuat secara ringkas dari pembahasan yang dibuat.

Saran disusun berdasarkan analisis data hasil penelitian. Saran berisi masukan terhadap penelitian selanjutnya yang berhubungan dengan penelitian ini. Saran juga berisi rekomendasi terhadap penelitian terkait untuk meminimalisasi kesalahan dan untuk meningkatkan efisiensi.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Penelitian Pendahuluan

Penelitian pendahuluan dilakukan untuk mengetahui karakteristik air limbah yang telah diolah secara elektrokimia menggunakan reaktor elektrodialisis. Selanjutnya air limbah akan diolah kembali dengan proses kristalisasi menggunakan reaktor *fluidized bed*. Uji kecepatan maksimum dan minimum aliran air limbah serta uji terhadap waktu maksimum operasional pada reaktor *fluidized bed* juga dilakukan pada penelitian pendahuluan.

4.1.1 Uji Karakteristik Air Limbah

Air limbah industri pupuk yang akan digunakan dalam penelitian ini merupakan air limbah yang telah diolah dengan proses elektrokimia menggunakan reaktor elektrodialisis. Hal tersebut bertujuan untuk menghilangkan ion pengotor seperti fluorida yang dapat mengganggu proses pembentukan kristal *struvite*. Konsentrasi fluorida sekitar 600-1500mg/L dapat menyebabkan kristal *struvite* yang terbentuk berbentuk amorf halus dan tidak beraturan (Bagastyo *et al.*, 2017). Berdasarkan Tabel 4.1 konsentrasi fluorida yang telah diolah melalui reaktor elektrodialisis adalah sebesar 285mg/L, konsentrasi tersebut masih berada dibawah 600mg/L sehingga dapat dipastikan *struvite* yang akan terbentuk pada proses kristalisasi tidak mengalami gangguan morfologi bentuk kristal. Hasil analisis karakteristik air limbah yang telah diolah melalui reaktor elektrodialisis dapat dilihat pada Tabel 4.1.

**Tabel 4.1 Karakteristik Air Limbah Inlet Point L IPAL PT Petrokimia
Gresik Setelah Diolah dengan Elektrodialisis.**

No	Parameter Uji	Satuan	Nilai
1	Amonium	mg/L	900
2	Fosfat	mg/L	8245,16
3	Fluorida	mg/L	285
4	Magnesium	mg/L	5,17
5	Kalsium	mg/L	21,43
6	TSS	mg/L	0,26
7	pH	mg/L	8

Pada Tabel 4.1 diketahui bahwa air limbah industri pupuk PT Petrokimia Gresik mengandung fosfat dan amonium yang cukup tinggi. Kandungan amonium dan fosfat tersebut berasal dari Unit Produksi II dan Unit Produksi III. Berdasarkan data karakteristik air limbah pada Tabel 4.1 dapat diketahui rasio molar antara amonium dan fosfat $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ air limbah asli adalah sebesar 1,5:1:1,7. Pada penelitian Fitriana dan Warmadewanthi (2016) disebutkan bahwa rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum dalam pembentukan *struvite* adalah 1:1:1. Kandungan amonium berlebih menurut penelitian Iswarani (2018) dimana rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ sebesar 1,5:15:1 dapat meningkatkan pembentukan *struvite* dan persentase *removal* konsentrasi fosfat serta amonium sebesar 99,99% dan 33%. Begitu juga pada penelitian yang dilakukan Guadie *et al.* (2014) dimana air limbah sintesis dengan rasio molar N/P 1-10 dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat dari 65% ke 90% dan amonium dari 15% ke 60%. Mengacu pada hal tersebut maka penelitian ini selain menggunakan variasi rasio molar air limbah asli juga menggunakan variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ sebesar 1,5:15:1.

Magnesium digunakan juga dalam penelitian ini dengan rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ sebesar 1,5:1 dimana pada penelitian Iswarani (2018) disebutkan bahwa rasio tersebut optimum untuk proses pembentukan kristal *struvite*. Kandungan magnesium pada sampel air limbah yang sangat kecil dapat diatasi dengan menambahkan agen presipitasi MgCl_2 pada air limbah. Penggunaan MgCl_2 sebagai sumber magnesium karena memiliki kelarutan yang tinggi dalam presipitasi *magnesium ammonium fosfat* (MAP) atau yang disebut *struvite* (Fitriana dan Warmadewanthi, 2016).

Pada penelitian ini air limbah yang digunakan memiliki perbedaan karakteristik konsentrasi fosfat di awal proses kristalisasi. Hal tersebut dikarenakan pada saat penyimpanan sampel air limbah di ruang Workshop Teknik Lingkungan ITS, fosfat dalam air limbah mengalami degradasi berupa hidrolisis fosfat dimana laju degradasi pada air buangan dapat berlangsung lebih cepat daripada air bersih. Menurut Engelbreth dan Morgan (1959) disadur oleh Dewi (2002) bahwa degradasi fosfat dalam air bersih dapat mencapai 10 tahun, sedangkan pada air permukaan dan air limbah mencapai waktu 4-5 hari dan 20 jam. Kecepatan degradasi dipengaruhi oleh temperatur, komposisi, pH, keberadaan bakteri enzim.

Pada temperatur dan pH tinggi degradasi dapat berlangsung lebih cepat (Sawyer, 1978). Fosfat dalam air limbah berupa ortofosfat, polifosfat dan fosfat organik. Ortofosfat mempunyai atom fosfor dipusat dengan empat atom oksigen seperti PO_4^{3-} , HPO_4^{-2} dan H_2PO_4^- (Tchobanoglous dan Burton, 1991 dalam Dewi, 2002). Senyawa fosfor anorganik contohnya yaitu polifosfat yang terbentuk dengan menggabungkan 2 senyawa ortofosfat seperti P-O-P (Sawyer, 1978 dalam Dewi, 2002). Polifosfat dapat terhidrolisa dalam air menjadi ortofosfat dengan reaksi kimia sebagai berikut:



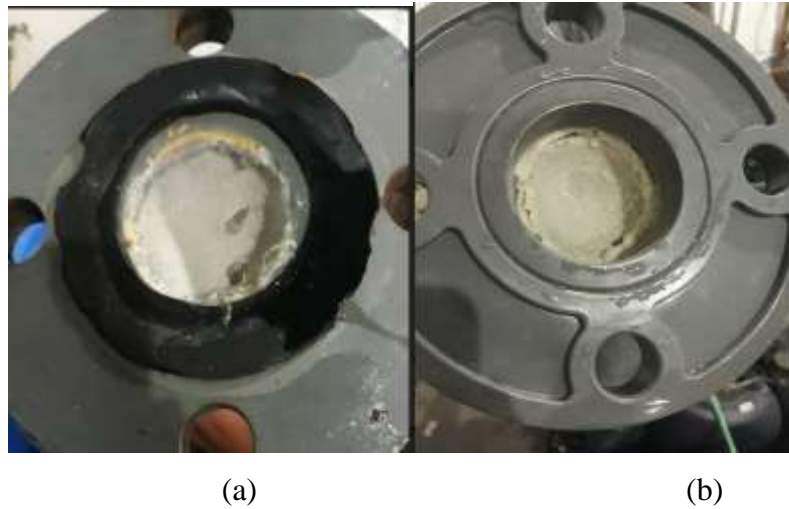
4.1.2 Uji Kecepatan Reaktor Fluidized Bed

Pada penelitian ini menggunakan *seed* material berupa pasir silika dengan mesh 30-60 dimana diameter rata-ratanya sebesar 0,34 mm dengan *specific gravity* 2,62 (Yahdini, 2018). Pasir silika yang digunakan telah melalui proses ayakan di Laboratorium Mekanika Tanah di Teknik Sipil ITS. *Seed* material pasir silika sebelum digunakan pada proses fluidisasi dilakukan pengujian terlebih dahulu untuk mengetahui kecepatan minimum dan maksimum fluidisasi pada masing-masing konfigurasi bentuk reaktor. Apabila menurut perhitungan dengan rumus 2.8 dan 2.12 maka didapatkan kecepatan aliran minimum dan maksimum sebesar $6,92 \times 10^{-3}$ m/s dan $9,49 \times 10^{-2}$ m/s. Sedangkan menurut uji kecepatan aliran pada reaktor 2 kompartemen vertikal didapat hasil pengujian kecepatan minimum dan maksimum sebesar 0,0043 m/s dan 0,0339 m/s. Pada reaktor 3 kompartemen vertikal didapat hasil pengujian kecepatan minimum dan maksimum sebesar 0,0068 m/s dan 0,051 m/s. Berdasarkan hasil uji kecepatan pada kedua bentuk reaktor maka didapat range kecepatan aliran minimum dan maksimum adalah sebesar 0,0068-0,0339 m/s. Apabila menggunakan kecepatan dibawah 0,0068 m/s maka proses fluidisasi pasir silika didalam reaktor belum terlihat sedangkan apabila menggunakan kecepatan aliran diatas 0,0339 m/s maka *seed* material dapat terlempar ke bagian atas (hooper) reaktor.

Variabel kecepatan aliran air limbah yang digunakan dalam penelitian ini adalah 0,014 m/s, 0,02 m/s dan 0,027 m/s dengan debit air limbah 1,6 L/min, 2,4 L/min dan 3,2 L/min. Kecepatan aliran terendah 0,014 m/s dipilih berdasarkan

penelitian Yahdini (2018), dimana dengan kecepatan tersebut mampu meremoval fosfat dan amonium sebesar 85% dan 55% dengan proses kristalisasi pada air limbah pupuk menggunakan reaktor *fluidized bed* 2 kompartemen vertikal. Pemilihan kecepatan aliran terendah 0,014 m/s, 0,02 m/s dan 0,027 m/s juga berdasarkan bahwa kecepatan tersebut merupakan 2 kali, 3 kali dan 4 kali dari kecepatan minimum 0,0068 m/s. Kecepatan tersebut diharapkan dapat mewakili kecepatan *seed material* terfluidisasi dengan kecepatan rendah, sedang dan tinggi. Meskipun demikian, untuk penelitian selanjutnya dapat menggunakan kecepatan minimum 0,0068 m/s agar diketahui efisiensi *removal* fosfat dan amonium apabila dibandingkan dengan ke 3 kecepatan tersebut diatas. Kecepatan aliran 0,0339 m/s tidak dipilih dalam penelitian ini dikarenakan pada kecepatan 0,027 m/s *seed material* sudah terfluidisasi secara keseluruhan pada reaktor 2 kompartemen sehingga dikhawatirkan *seed* dapat terlempar keluar apabila kecepatan dinaikkan lagi menjadi 0,0339 m/s.

Waktu maksimum operasional ditandai dengan adanya penurunan debit aliran akibat *clogging* pada saringan bawah reaktor *fluidized bed*. Peristiwa *clogging* tersebut dikarenakan adanya penumpukan kristal *struvite*. Uji pendahuluan dalam menentukan waktu maksimum operasional reaktor selama 70 menit juga dilakukan dalam penelitian ini. Reaktor yang digunakan dalam uji pendahuluan adalah reaktor dengan 2 kompartemen vertikal dan 3 kompartemen vertikal. Hasil menunjukkan bahwa terjadi penurunan debit aliran akibat *clogging* pada bagian bawah reaktor *fluidized bed* pada waktu ke 70 menit, terutama terjadi pada kecepatan terendah yaitu 0,014 m/s. Berdasarkan hasil uji tersebut maka waktu operasional yang digunakan pada penelitian ini adalah 70 menit. Kondisi saringan bawah reaktor dapat dilihat pada Gambar 4.1. Pengamatan terhadap waktu retensi hidraulik (HRT) dalam operasional reaktor *fluidized bed* juga dilakukan oleh Gaudi *et al.* (2014) yang menyatakan bahwa HRT selama operasional proses kristalisasi tidak terlalu signifikan dalam efisiensi *removal* fosfat. Pada 1 jam pertama *removal* fosfat mencapai 80% dan pada jam ke 2 sampai jam ke 10 efisiensi *removal* fosfat meningkat dari 90% ke 92,5%.



**Gambar 4.1 Kondisi *Clogging* pada Saringan Bawah Reaktor *Fluidized Bed*
(a) 2 Kompartemen Vertikal dan (b) 3 Kompartemen Vertikal.**

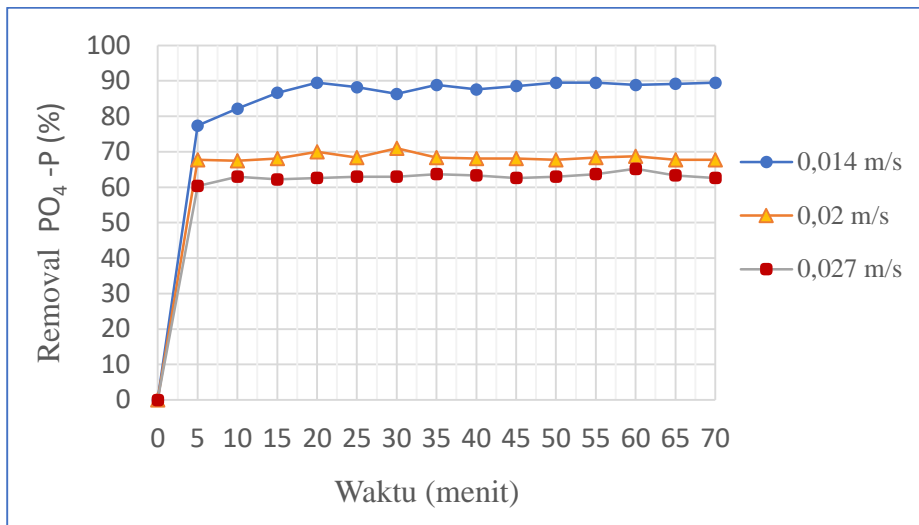
4.2 Penelitian Utama

4.2.1 Pengaruh Kecepatan Aliran

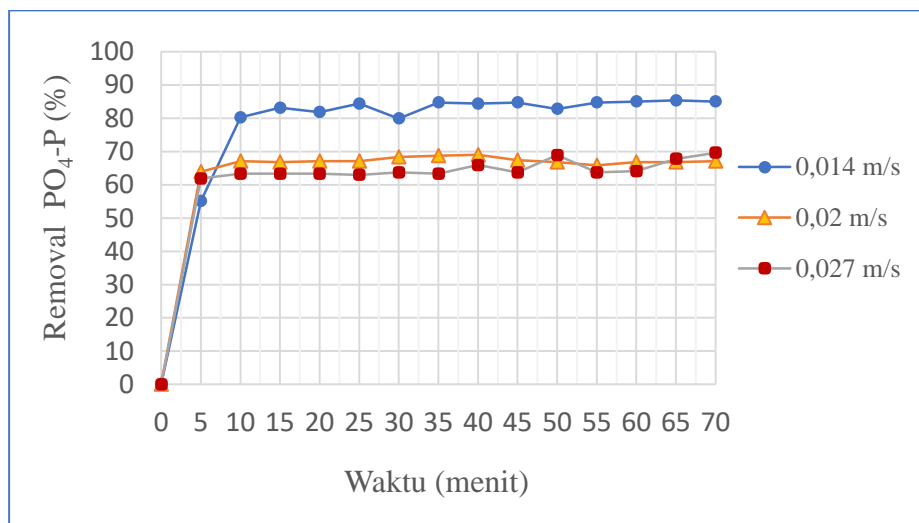
Kecepatan aliran influen dapat digunakan untuk menentukan diameter minimum *struvite* dimana seiring meningkatnya kecepatan aliran maka diameter minimum *struvite* juga akan meningkat. Kecepatan aliran juga berpengaruh pada waktu induksi dimana seiring meningkatnya kecepatan aliran maka waktu induksi semakin menurun. Hal ini berarti bahwa pada kecepatan aliran tertinggi dapat menyebabkan nukleus pertama terbentuk lebih cepat karena meningkatnya energi pencampuran (Tarrago, 2006).

4.2.1.1 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap *Removal* Fosfat

Kecepatan aliran sangat berpengaruh terhadap hasil analisis *removal* fosfat. Pada Gambar 4.2 – 4.5 dapat dilihat hasil analisis *removal* fosfat dari tiap-tiap kecepatan aliran yang berbeda. Pada Gambar 4.2 dan 4.3 menunjukkan bahwa kecepatan aliran influen air limbah memiliki pengaruh terhadap *removal* fosfat. Pada kecepatan aliran terendah yaitu 0,014 m/s merupakan kecepatan yang paling efektif dalam *removal* fosfat sebesar 89%.



Gambar 4.2. Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap *Removal* Fosfat dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal



Gambar 4.3. Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap *Removal* Fosfat dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal

Apabila kecepatan aliran dinaikkan menjadi 0,02 m/s dan 0,027 m/s maka persentase *removal* fosfat menurun sebanyak 21% dan 26% menjadi 68% dan 63%. Pada kecepatan paling rendah inilah air limbah memiliki waktu detensi atau *Hydraulic Retention Time* (HRT) di dalam reaktor yang lebih lama untuk

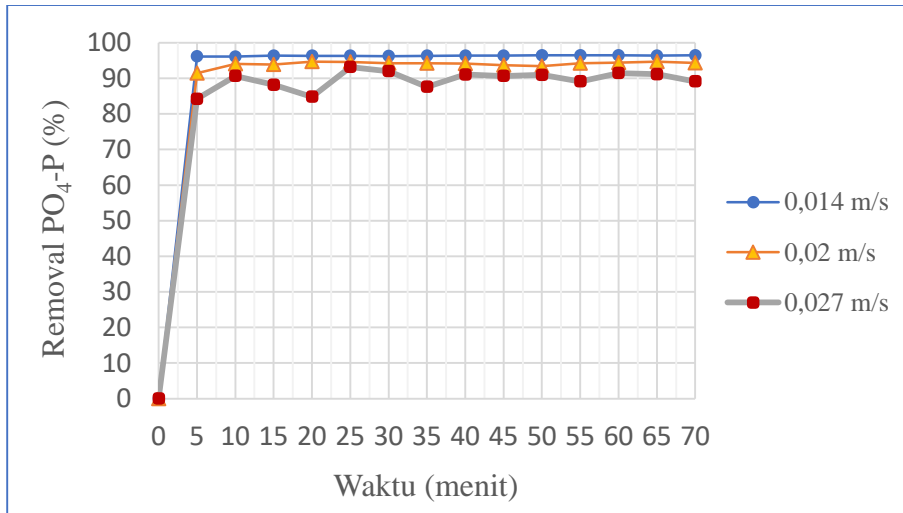
membentuk supersaturasi sehingga kristalisasi dan pengendapan magnesium fosfat (*struvite*) menjadi lebih banyak terbentuk. Menurut Kim *et al.* (2009) menyatakan bahwa peningkatan kecepatan dan waktu pengadukan dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat, artinya apabila hanya kecepatan pengadukan saja yang ditingkatkan maka tidak dapat meningkatkan *removal* fosfat.

Pada Gambar 4.2 dan 4.3 menunjukkan bahwa kecepatan aliran influen air limbah memiliki pengaruh terhadap *removal* fosfat. Pada kecepatan aliran terendah yaitu 0,014m/s merupakan kecepatan yang paling efektif dalam *removal* fosfat sebesar 89%. Apabila kecepatan aliran dinaikkan menjadi 0,02 m/s dan 0,027 m/s maka persentase *removal* fosfat menurun sebanyak 21% dan 26% menjadi 68% dan 63%. Pada kecepatan paling rendah inilah air limbah memiliki waktu detensi atau *Hydraulic Retention Time* (HRT) di dalam reaktor yang lebih lama untuk membentuk supersaturasi sehingga kristalisasi dan pengendapan magnesium fosfat (*struvite*) menjadi lebih banyak terbentuk. Menurut Kim *et al.* (2009) menyatakan bahwa peningkatan kecepatan dan waktu pengadukan dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat, artinya apabila hanya kecepatan pengadukan saja yang ditingkatkan maka tidak dapat meningkatkan *removal* fosfat.

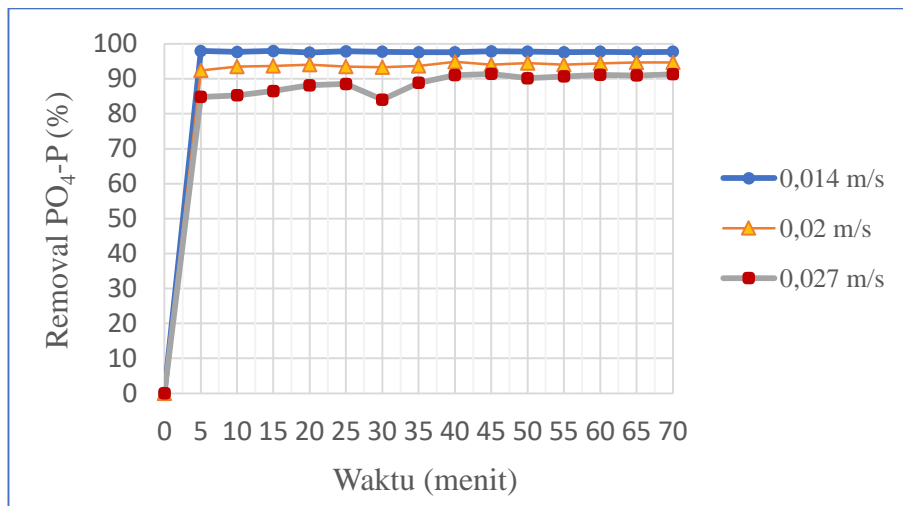
Semakin besar kecepatan aliran maka semakin menurunkan efisiensi *removal* fosfat, namun hal ini tidak terjadi pada Gambar 4.3 dimana pada saat kecepatan aliran meningkat dari kecepatan 0,02m/s menuju 0,027m/s maka persentase *removal* fosfat semakin meningkat. Hal ini dikarenakan pada saat kecepatan tertinggi tersebut *seed* material pasir silika terfluidisasi naik ke bagian tengah reaktor 3 kompartemen. Bagian tengah reaktor tersebut memiliki dimensi ruang yang lebih besar daripada bagian bawah reaktor sehingga *seed* material silika memiliki permukaan yang lebih besar dalam pembentukan kristal *struvite* selama proses fluidisasi berlangsung, hal ini juga menyebabkan meningkatnya efisiensi *removal* fosfat.

Peningkatan persentase *removal* fosfat akibat pasir silika terfluidisasi ke bagian tengah reaktor yaitu sebesar 3%. Meskipun demikian, kecepatan terendah 0,014 m/s masih memiliki persentase *removal* fosfat yang lebih besar daripada kecepatan 0,027 m/s yaitu sebesar 85%. Kecepatan aliran 0,02 m/s dan 0,027m/s memiliki persentase *removal* fosfat sebesar 67% dan 70%. Menurut Chi Su *et al.*

(2014) dan Wang *et al.* (2006), penggunaan *seed* material silika juga merupakan faktor yang dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat karena *seed* material dapat menyediakan permukaan yang cukup untuk menempelnya nukleus dan pertumbuhan kristal.



Gambar 4.4. Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap *Removal* Fosfat dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal



Gambar 4.5. Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap *Removal* Fosfat dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal

Pada Gambar 4.4 dan 4.5 dapat diketahui juga bahwa kecepatan terendah 0,014 m/s mampu menghasilkan persentase *removal* fosfat yang tertinggi yaitu sebesar 98%. Semakin besar kecepatan aliran semakin menurunkan efisiensi *removal* fosfat. Penurunan *removal* fosfat terlihat pada Gambar 4.5 dimana kecepatan 0,014 m/s menuju 0,02 m/s dan 0,027 m/s yaitu sebesar 3% dan 7%. Persentase tersebut tidak terlalu signifikan dalam memberikan pengaruh terhadap persentase *removal* fosfat namun pada Gambar 4.2 dan 4.3 pengaruh yang diberikan cukup signifikan sehingga disimpulkan bahwa kecepatan yang efektif dalam proses kristalisasi untuk *removal* fosfat dan pembentukan *struvite* adalah kecepatan terendah yaitu 0,014 m/s.

Berbeda dari hasil yang tertera pada Gambar 4.3, bahwa pada kecepatan yang paling tinggi mampu menaikkan efisiensi *removal* pada reaktor 3 kompartemen vertikal sedangkan pada Gambar 4.5 kecepatan tertinggi semakin menurunkan persentase *removal* fosfat. Penurunan persentase terjadi karena *seed* material silika tidak terfluidisasi pada kompartemen tengah pada reaktor 3 kompartemen vertikal. Menurut Wang (2006) bahwa semakin besar energi pengadukan mekanis dengan gradien kecepatan 33 S^{-1} dan 76 S^{-1} dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat sebesar 80,2 dan 91,9%. Hasil tersebut berbeda dengan hasil penelitian ini dikarenakan semakin besar kecepatan maka semakin kecil waktu detensi atau *Hydraulic Retention Time* (HRT) air limbah didalam reaktor sehingga menyebabkan menurunnya pembentukan kristal *struvite* dan *removal* fosfat. Menurut Guadi dan Xia (2012) bahwa semakin tinggi waktu detensi air limbah di dalam reaktor maka dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat. Waktu detensi yang lama pada reaktor dapat menyebabkan penyerapan kandungan fosfat untuk pembentukan kristal *struvite* semakin optimal sehingga dapat meningkatkan *removal* fosfat (Yahdini, 2018).

Menurut Wang (2006) bahwa kecepatan dapat memberikan energi yang cukup baik untuk pertumbuhan kristal *struvite* namun juga dapat memberikan efek negatif apabila terlalu besar kecepatan alirannya. Efek negatif yang dapat ditimbulkan adalah dapat terpecahnya nukleus yang telah terbentuk sehingga kristal *struvite* semakin kecil ukurannya dan mengakibatkan menurunnya efisiensi *removal* fosfat. Waktu induksi adalah waktu yang dibutuhkan mulai dari awal reaksi

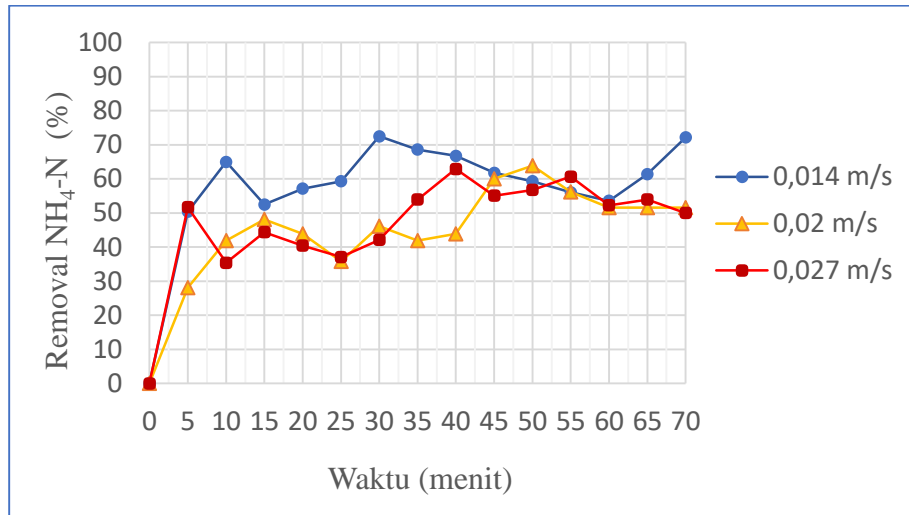
hingga terjadinya supersaturasi yaitu ketika pH mulai turun dan terbentuknya kristal (Mehta dan Batistone, 2013 dalam Anggrainy, 2015). Berdasarkan pada Gambar 4.2-4.5 dapat diketahui bahwa efisiensi *removal* fosfat mulai meningkat pada menit ke5 dan ke10, hal ini selaras dengan penurunan pH yang terjadi pada menit tersebut. Berdasarkan kondisi diatas, berarti waktu induksi terjadi pada menit ke 5-10 ditandai oleh penurunan pH dimana pada penelitian ini pH awal setelah diadjust menggunakan penambahan H₂SO₄ (pada rasio molar 1,5:15:1) dan NaOH (pada rasio molar 1,5:1:1,7) adalah sebesar 9 dan 8,8 lalu akan mengalami penurunan pH sekitar 0,4. Pengaturan pH diupayakan agar ketika terjadi penurunan pH maka pH tetap berada pada rentang 8-9.

Waktu induksi dipengaruhi level supersaturasi, kecepatan pengadukan, adanya ion *precursor* dan lain-lain. Menurut Bhuiyan (2008) dan Myerson (2002), penurunan waktu induksi disebabkan oleh terjadinya peningkatan energi pengadukan dan turbulensi pada reaktor sehingga proses supersaturasi dan pembentukan nukleus akan terjadi lebih cepat. Pada hasil penelitian ini semakin besar kecepatan dapat meningkatkan energi pengadukan pada reaktor sehingga fluidisasi dan pembentukan nukleus kristal lebih cepat terjadi namun karena waktu detensi yang terlalu singkat maka pertumbuhan *struvite* tidak terjadi secara maksimal dan dapat menurunkan *removal* fosfat. Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Kim *et al.* (2009) yang menyatakan bahwa efisiensi *removal* fosfat akan menjadi lebih besar apabila kecepatan dan waktu pengadukan ditingkatkan.

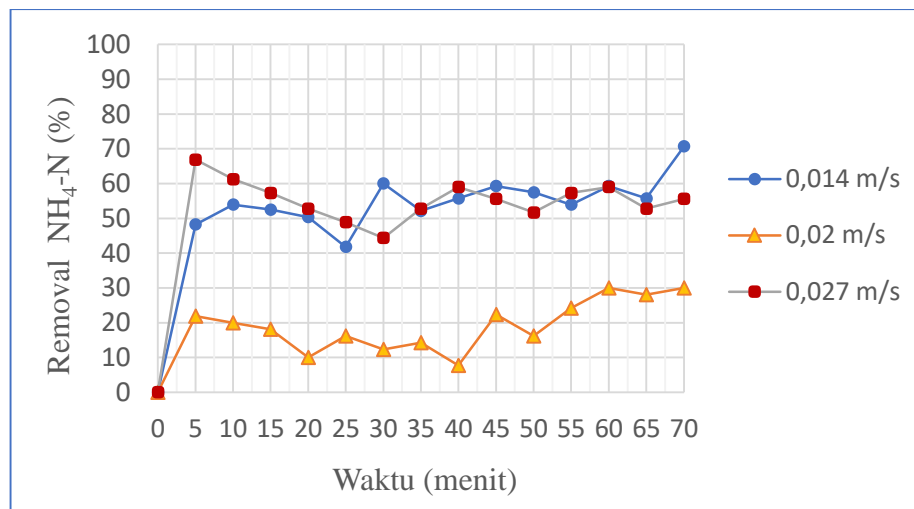
4.2.1.2 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap *Removal* Amonium

Hasil analisis *removal* amonium dapat dilihat pada Gambar 4.6 – 4.8. *Removal* amonium terjadi pada reaktor *fluidized bed* ketika amonium bereaksi dengan fosfat dan presipitat magnesium dalam membentuk kristal *struvite*. Menurut Ohlinger *et al.* (1998), bahwa *struvite* terbentuk ketika amonium, fosfat dan magnesium melebihi produk kelarutan (K_{sp}) *struvite*. Efisiensi *removal* amonium dan fosfat tertinggi terjadi pada kecepatan aliran air limbah terendah yaitu 0,014m/s. Menurut Guadie *et al.* (2014) bahwa efisiensi *removal* fosfat dan amonium dalam proses kristalisasi menggunakan reaktor *fluidized bed* selama 1 jam pertama,

sebesar 80% dan 25%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa *removal* amonium lebih kecil daripada *removal* fosfat. Sesuai dengan hasil penelitian ini bahwa *removal* fosfat dan amonium terbesar yaitu 98% dan 77

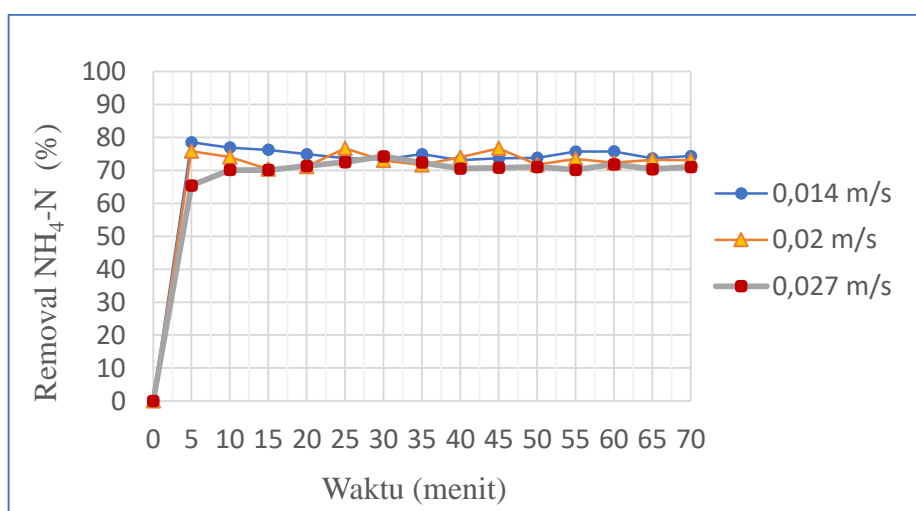


Gambar 4.6. Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap *Removal* Amonium dengan Rasio Molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] 1,5:1:1,7 pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal

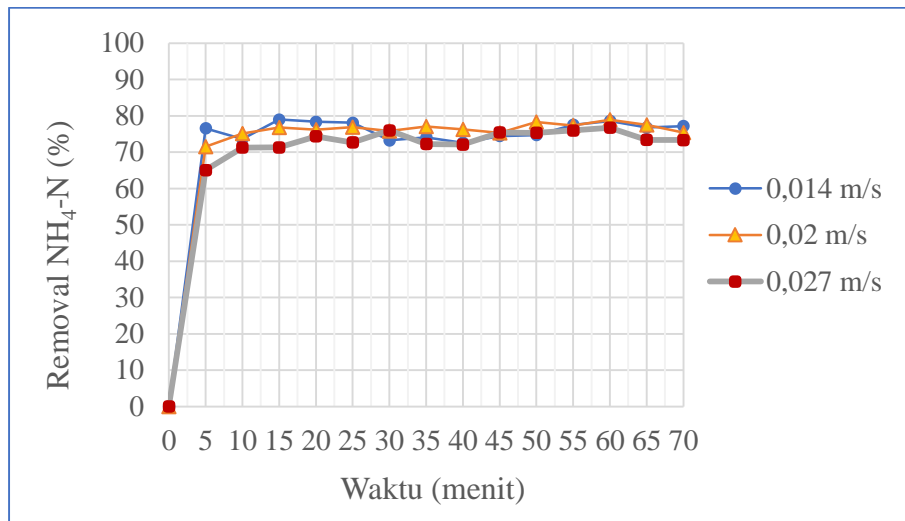


Gambar 4.7. Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap *Removal* Amonium dengan Rasio Molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] 1,5:1:1,7 pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal

Kecepatan aliran dapat memberikan pengaruh terhadap *removal* amonium dimana diketahui pada Gambar 4.6-4.7 efisiensi *removal* amonium tertinggi sebesar 72% ketika kecepatan aliran air limbah 0,014m/s. Efisiensi akan menurun sebanyak 20% dan 22% pada kecepatan 0,02 dan 0,027m/s. Persentase *removal* amonium pada kecepatan 0,02 dan 0,027m/s adalah sebesar 52% dan 50%. Pada Gambar 4.7 selaras dengan *removal* fosfat bahwa efisiensi *removal* amonium dapat meningkat sebesar 26% akibat kecepatan dinaikkan dari 0,02m/s menjadi 0,027m/s. Meskipun demikian, kecepatan terendah 0,014m/s pada Gambar 4.7 masih memiliki efisiensi *removal* amonium tertinggi yaitu sebesar 71%. Kenaikan persentase *removal* tersebut dikarenakan naiknya *seed* material pasir silika menuju kompartemen tengah pada reaktor 3 kompartemen vertikal. Pada Gambar 4.6-4.7 dapat disimpulkan penurunan *removal* amonium cukup signifikan terjadi apabila kecepatannya bertambah.



Gambar 4.8. Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap *Removal* Amonium dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal



Gambar 4.9. Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap *Removal* Amonium dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal

Pada Gambar 4.8 diketahui bahwa persentase *removal* amonium tertinggi mencapai 74% pada kecepatan 0,014m/s, sedangkan pada kecepatan 0,02 dan 0,027m/s persentase *removal* turun menjadi 73% dan 71%. Pada Gambar 4.9 menyebutkan bahwa pada kecepatan aliran terendah 0,014m/s mampu menghasilkan efisiensi *removal* amonium tertinggi sebesar 77%. Apabila kecepatan dinaikkan menjadi 0,02m/s dan 0,027m/s maka dapat menurunkan persentase *removal* amonium masing-masing sebesar 2% dan 5%. Kedua Gambar grafik 4.8 dan 4.9 menunjukkan bahwa penurunan *removal* amonium akibat bertambahnya kecepatan, penurunan tidak terlalu signifikan terjadi apabila dibandingkan dengan hasil pada Gambar 4.6 dan 4.7.

Berdasarkan persentase penurunan *removal* amonium seiring dengan bertambahnya kecepatan aliran air limbah pada Gambar 4.6-4.7 memberikan pengaruh yang cukup signifikan yaitu sebesar 20-22% sedangkan pada Gambar 4.8-4.9 persentase penurunan *removal* hanya mencapai 2-5% saja sehingga kecepatan aliran tidak berpengaruh signifikan pada *removal* amonium. Berdasarkan dari informasi tersebut maka dapat disimpulkan bahwa kecepatan aliran air limbah cukup berpengaruh terhadap *removal* amonium dimana kecepatan terendah

0,014m/s merupakan kecepatan yang efektif dalam menghasilkan *removal* amonium yang paling tinggi.

Pada penelitian ini *removal* amonium dan fosfat akan semakin menurun seiring dengan bertambahnya kecepatan, nukleasi *struvite* yang terbentuk pada kecepatan pengadukan awal terjadi lebih cepat seiring meningkatnya kecepatan namun pertumbuhan kristal yang terjadi tergantung dari energi pengadukan tidak mengalami pertumbuhan maksimal seperti pada kecepatan terendah 0,014 m/s. Hal ini dikarenakan pada kecepatan yang paling tinggi 0,027 m/s stabilitas kristal *struvite* dapat menurun dan mengakibatkan kristal terpecah (Fitriana dan Warmadewanthi, 2016). Selain itu pengaruh HRT yang lebih singkat pada kecepatan 0,027 m/s menyebabkan pertumbuhan kristal tidak terjadi secara optimal.

Menurut Bhuiyan (2008) ketika air limbah dialirkan menuju reaktor maka terjadi penurunan waktu induksi yang menyebabkan terbentuknya nukleasi heterogen oleh adanya *seed* material. Terbentuknya nukleasi ditandai oleh penurunan pH. Berdasarkan penelitian oleh Bhuiyan (2008) tersebut diketahui bahwa semakin tinggi kecepatan aliran maka semakin meningkatkan *removal* fosfat. Kecepatan dari 400 ke 410 cm/min pada reaktor *fluidized bed* 4 kompartemen vertikal dapat meningkatkan *removal* fosfat dari 75% menjadi 85%, keadaan tersebut terjadi pada HRT $4,44 \pm 0,26$ min. Pada penelitian ini menunjukkan hasil yang berbeda dengan penelitian Bhuiyan (2008), pada kecepatan tertinggi 0,027m/s kecepatan fluidisasi terjadi terlalu cepat sehingga nukleus yang telah terbentuk akan terpecah kembali sehingga ukuran kristal menjadi lebih kecil, hal ini menyebabkan menurunnya *removal* fosfat dan amonium (Wang, 2006). Nukleasi kristal terbentuk pada awal pengadukan, sedangkan pertumbuhan kristal tergantung pada energi pengadukan, kristal juga tidak dapat tumbuh maksimal pada energi pengadukan yang terlalu besar dengan waktu detensi fluidisasi yang semakin singkat (Jones, 2002; Kim *et al.*, 2009)

Salah satu faktor yang mempengaruhi proses kristalisasi adalah penambahan ion hidroksida yang dapat meningkatkan pH sehingga dapat meningkatkan supersaturasi dan pengendapan kristalisasi *struvite*. Kontrol terhadap pH sangat diperlukan dikarenakan pH yang terlalu tinggi dapat memisahkan ion amonium didalam air limbah akibat terjadinya ion amonium yang berubah sebagai

gas (Guadie *et al.*, 2014). Menurut Ohlinger *et al.* (1998) dan Fattah (2008), pH optimum pembentukan *struvite* berada dalam range 8-10, apabila nilai pH pada air limbah terlalu tinggi dapat terjadi perubahan amonium menjadi gas sehingga dapat menurunkan eksisting amonium yang akan diolah dalam proses kristalisasi. Hal tersebut dapat diatasi dengan penambahan NH_4OH sintetis yang berlebih agar dapat menyediakan amonium yang cukup didalam air limbah selama proses kristalisasi.

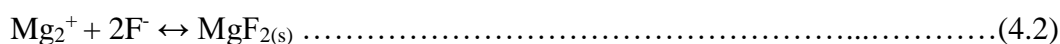
Pada hasil penelitian ini diketahui bahwa semakin kecil kecepatan maka semakin meningkatkan *removal* fosfat dan amonium, dimana kecepatan 0,014 m/s merupakan kecepatan yang efektif dalam proses kristalisasi dalam membentuk kristal *struvite*. Meskipun 0,014 m/s merupakan kecepatan yang paling efektif diantara 2 variasi kecepatan yang lain seperti 0,02 dan 0,027 m/s namun masih ada nilai kecepatan terendah dari range kecepatan yang diperbolehkan dalam penelitian ini yaitu 0,0068m/s. Diharapkan pada penelitian selanjutnya dapat menggunakan kecepatan minimum dengan nilai kecepatan terendah dari *range* yang diperbolehkan untuk proses kristalisasi pembentukan *struvite* sehingga diharapkan hasil *removal* fosfat dan amonium dapat lebih besar lagi.

4.2.1.3 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Removal Fluorida

Hasil analisis menunjukkan adanya pengaruh kecepatan aliran air limbah terhadap *removal* fluorida, dapat dilihat pada Tabel 4.2. Hal tersebut menunjukkan bahwa semakin besar kecepatan aliran air limbah maka efisiensi *removal* fluorida semakin berkurang. Penurunan *removal* fluorida dikarenakan adanya waktu detensi dalam air limbah yang terlalu singkat. Kecepatan aliran yang paling efektif untuk *removal* fluorida yaitu 0,014 m/s dengan efisiensi *removal* fluorida tertinggi sebesar 60%. Sedangkan pada kecepatan tertinggi 0,027 m/s menghasilkan efisiensi *removal* terendah sebesar 31%.

Konsentrasi fluorida dalam air limbah dapat membentuk mineral $\text{MgF}_{2(s)}$ seiring dengan meningkatnya pH, hal tersebut dapat menurunkan persentase *removal* fosfat dan amonium. Ion fosfat dan amonium akan berkompetisi dengan ion fluor untuk berikatan dengan presipitan MgCl_2 . Meskipun demikian, pembentukan $\text{MgF}_{2(s)}$ ini tidak terlalu berpengaruh banyak terhadap penurunan *removal* fosfat dan amonium karena $\text{MgF}_{2(s)}$ yang terbentuk tidak sebanding dengan

terbentuknya *struvite* (Fitriana dan Warmadewanthi, 2016). reaksi pembentukan $MgF_{2(s)}$ adalah sebagai berikut:



Tabel 4.2 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap *Removal* Fluorida

No	Parameter	Kecepatan	Konsentrasi F (mg/L)		% Removal
			Awal	Akhir	
1	2 Kompartemen (X) A ratio 1:1,7	0,014	211,3	88,8	58%
2		0,020	212,5	101,0	52%
3		0,027	143,8	82,1	43%
4	2 Kompartemen (X) B ratio 15:1	0,014	268,8	134,4	50%
5		0,020	243,8	142,2	42%
6		0,027	275,0	190,0	31%
7	3 Kompartemen (Y) A ratio 1:1,7	0,014	211,3	94,9	55%
8		0,020	212,5	111,5	48%
9		0,027	143,8	99,3	31%
10	3 Kompartemen (Y) B ratio 15:1	0,014	268,8	106,4	60%
11		0,020	243,8	121,9	50%
12		0,027	275,0	180,2	34%

4.2.1.4 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap TSS

Hasil analisis pada Tabel 4.3 dapat diketahui bahwa tidak ada pengaruh antara kecepatan aliran terhadap TSS. Jumlah konsentrasi TSS awal yang terlihat pada Tabel 4.3 menunjukkan adanya nilai TSS yang berbeda akibat dari adanya penambahan bahan kimia NH_4OH dimana konsentrasi dengan penambahan NH_4OH memiliki nilai TSS awal yang lebih besar. Seiring dengan kecepatan yang meningkat tidak memberikan pengaruh dalam *removal* TSS sehingga diperlukan penanganan lanjutan dengan menyediakan bak sedimentasi untuk *removal* TSS dalam air limbah effluen dari proses kristalisasi.

Tabel 4.3 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap *Removal* TSS

No	Parameter	Kecepatan	Konsentrasi TSS		% Removal
			Awal	Akhir	
1	2 Kompartemen (X) A ratio 1:1,7	0,014	172,0	40,0	77%
2		0,020	242,0	34,0	86%
3		0,027	286,0	74,0	74%

No	Parameter	Kecepatan	Konsentrasi TSS		% Removal
			Awal	Akhir	
4	2 Kompartemen (X) B ratio 15:1	0,014	576,0	257,0	55%
5		0,020	332,0	236,0	29%
6		0,027	220,0	120,0	45%
7	3 Kompartemen (Y) A ratio 1:1,7	0,014	172,0	6,0	97%
8		0,020	242,0	76,0	69%
9		0,027	286,0	84,0	71%
10	3 Kompartemen (Y) B ratio 15:1	0,014	576,0	152,0	74%
11		0,020	332,0	135,0	59%
12		0,027	220,0	122,0	44%

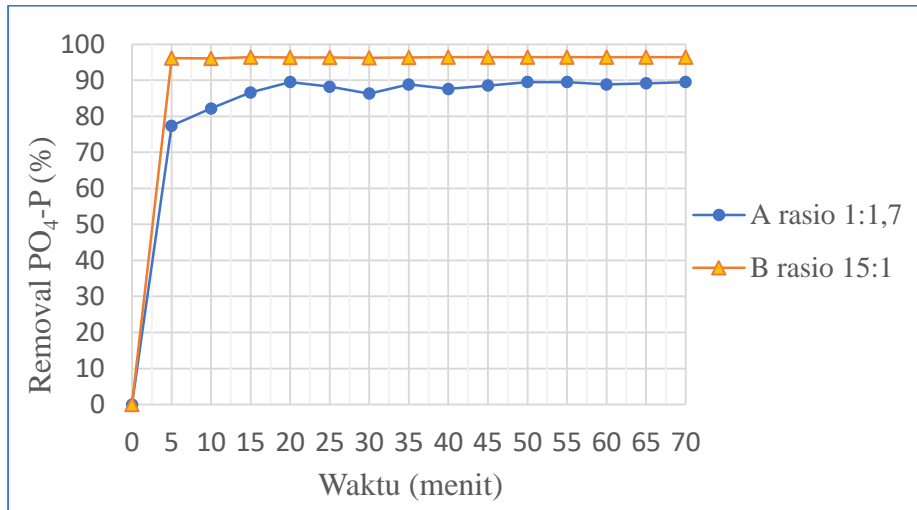
4.2.2 Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$

Beberapa faktor dapat mempengaruhi pembentukan kristal *struvite* diantaranya adalah rasio molar antara $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$. Faktor rasio molar merupakan faktor yang berpengaruh terhadap kondisi supersaturasi didalam larutan. Supersaturasi dipengaruhi oleh konsentrasi masing-masing elemen *struvite* yang dapat berpengaruh terhadap hasil kali kelarutan *struvite* (Pratama, 2015). Rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ yang efektif dalam pembentukan *struvite* menurut Fitriana (2006) adalah 1:1:1 sedangkan menurut Ikhlas (2017) dan Iswarani (2018) adalah 3:1:1 dan 1,5:15:1.

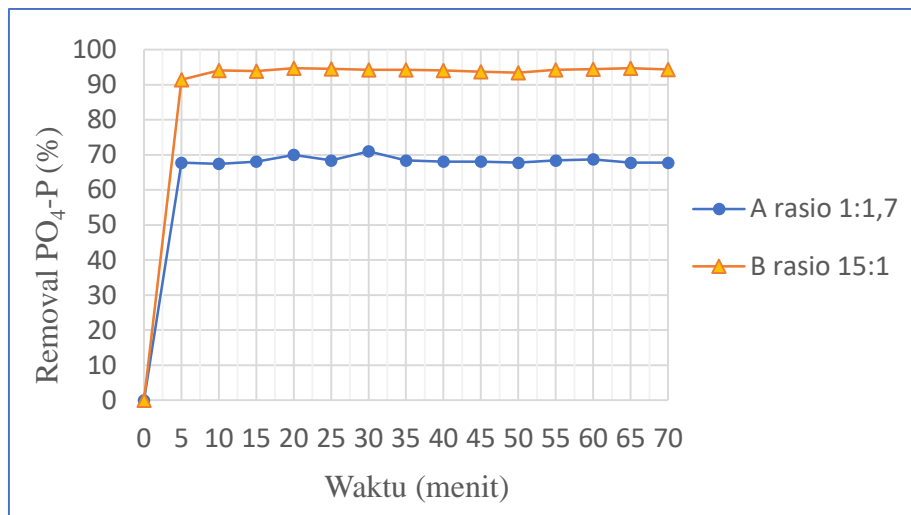
Pada penelitian ini digunakan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ sebesar 1,5:1:1,7 dan 1,5:15:1. Menurut Wang *et al.* (2006); Warmadewanthi dan Liu (2009), penambahan magnesium yang berlebih dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat dan amonium pada proses pembentukan *struvite*. Faktor pH juga dapat berpengaruh dalam supersaturasi rasio molar yang ada sehingga perlu diatur agar meningkatkan proses terbentuknya *struvite*. Menurut Chimenos *et al.* (2006) menyatakan bahwa kristal *struvite* tidak akan terbentuk pada pH kurang dari 7, meski demikian masih terbentuk kristal *newberyte*. Pada pH lebih dari 10 selain terbentuk kristal *struvite* juga terbentuk mineral *brucite* dan *bobierrite*. Berdasarkan hal tersebut diatas maka pada penelitian ini digunakan range pH 8-9.

4.2.2.1 Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Fosfat

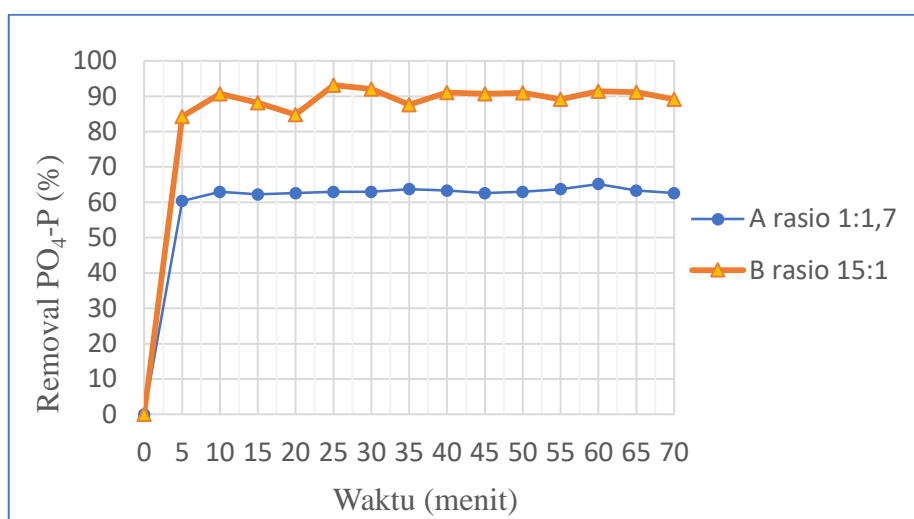
Hasil penelitian menunjukkan adanya pengaruh rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *removal* fosfat, dapat dilihat pada Gambar 4.10 – 4.14.



Gambar 4.10. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Fosfat dengan Kecepatan 0,014 m/s pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal



Gambar 4.11. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Fosfat dengan Kecepatan 0,02 m/s pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal

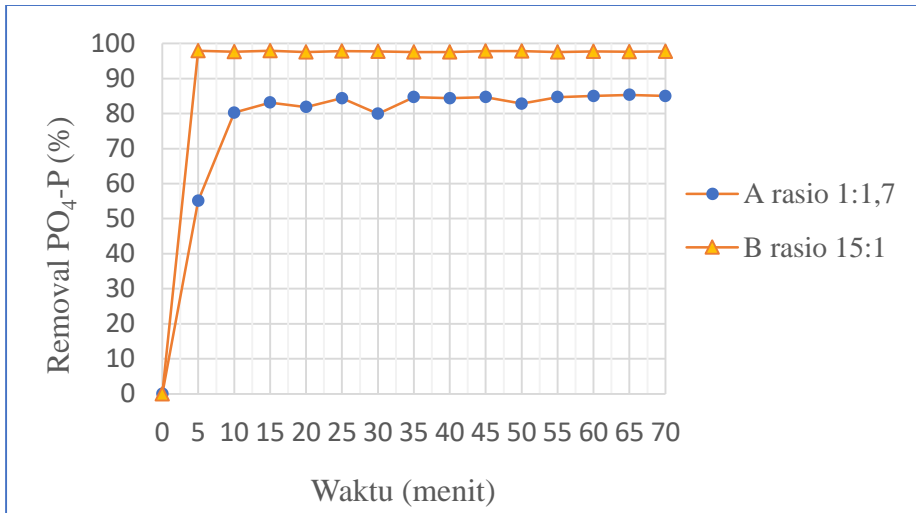


Gambar 4.12. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Fosfat dengan Kecepatan 0,027 m/s pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal

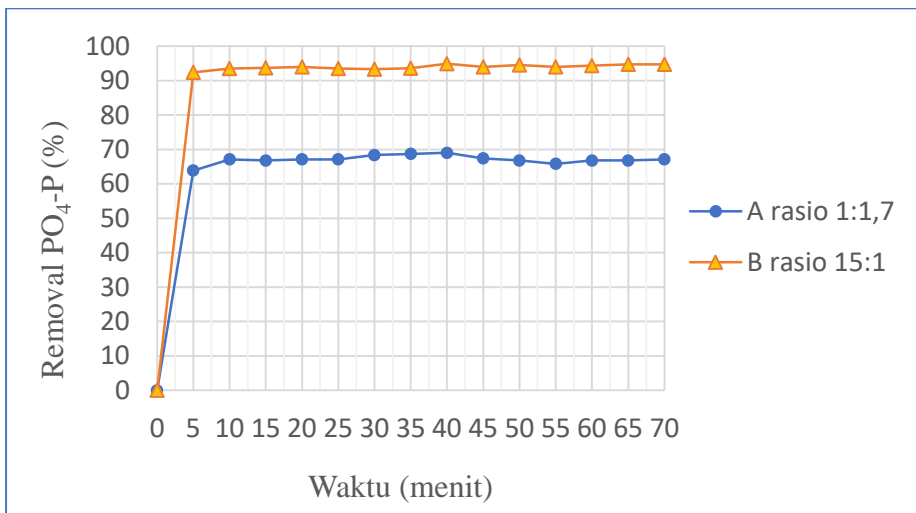
Pada Gambar 4.10 – 4.12 dapat kita ketahui bahwa rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 menghasilkan efisiensi *removal* fosfat yang lebih besar daripada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7. Pada ketiga gambar tersebut dapat terlihat bahwa efisiensi *removal* fosfat yang tertinggi terdapat pada Gambar 4.10 yaitu sebesar 96% dimana terjadi pada penggunaan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1. Sedangkan pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 hanya mampu *meremoval* fosfat sebesar 89%. Penggunaan rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 dapat menambah persentase *removal* fosfat sebesar 7%.

Hasil tersebut sesuai dengan penelitian Warmadewanthi dan Liu (2009) yang menyatakan bahwa semakin besar rasio molar maka dapat meningkatkan persentase *removal* fosfat. Berdasarkan penelitian Iswarani (2018), persentase *removal* fosfat dapat meningkat seiring bertambahnya rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 yaitu sebesar 99,99%. Pada penelitian Shih *et al.* (2017) rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ pada air limbah sintesis 1,3:4:1 juga cukup efektif *meremoval* fosfat sebesar 95,8%. Begitu juga pada penelitian kristalisasi secara batch yang dilakukan oleh Wang (2006) dimana penggunaan rasio molar air limbah sintesis $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2,63:23,3:0,87 dapat

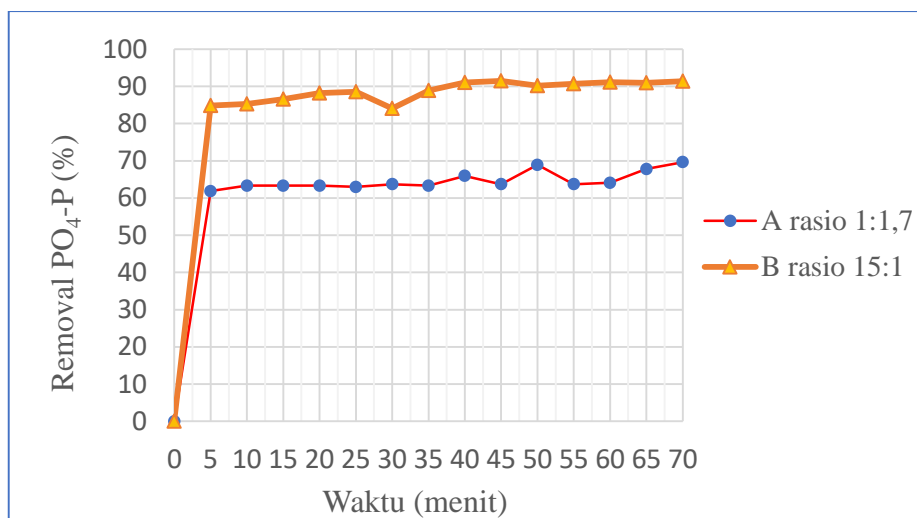
menghasilkan efisiensi *removal* fosfat sebesar 91,9%. Berdasarkan hasil penelitian ini dan juga penelitian terdahulu maka dapat disimpulkan bahwa rasio molar dimana molar amonium lebih besar daripada molar fosfat maka dapat menghasilkan *removal* fosfat yang lebih tinggi.



Gambar 4.13. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Fosfat dengan Kecepatan 0,014 m/s pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal



Gambar 4.14. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Fosfat dengan Kecepatan 0,02 m/s pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal



Gambar 4.15. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Fosfat dengan Kecepatan 0,027 m/s pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal

Pada Gambar 4.13–4.15 dapat terlihat bahwa rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 juga menghasilkan efisiensi *removal* fosfat yang lebih besar daripada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7. Pada ketiga gambar tersebut dapat terlihat bahwa efisiensi *recovery* fosfat yang tertinggi terdapat pada Gambar 4.13 yaitu sebesar 98% dimana terjadi pada penggunaan rasio molar 1,5:15:1. Sedangkan pada rasio molar 1,5:1:1,7 hanya mampu *removal* fosfat sebesar 85%. Peningkatan persentase *removal* fosfat dengan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 adalah sebesar 13%.

Menurut Warmadewanthi dan Liu (2009) bahwa efisiensi *removal* fosfat dapat meningkat sampai 92,5% ketika rasio molar menjadi $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2,5:15:1. Supersaturasi meningkat ketika terdapat amonium berlebih pada air limbah, dimana diketahui index saturasi dapat meningkat dari 1,19 sampai 1,46. Supersaturasi dapat meningkatkan terbentuknya nukleasi struvite. Menurut penelitian oleh Guadie *et al.* (2014) pada kristalisasi air limbah sintesis, menyatakan bahwa rasio air limbah N/P yang ditingkatkan dari 1-10 dapat meningkatkan persentase *removal* fosfat sebesar 25% yaitu dari persentase *removal* 65% menjadi 90%. Berdasarkan hal tersebut maka peningkatan persentase *removal* fosfat sebesar

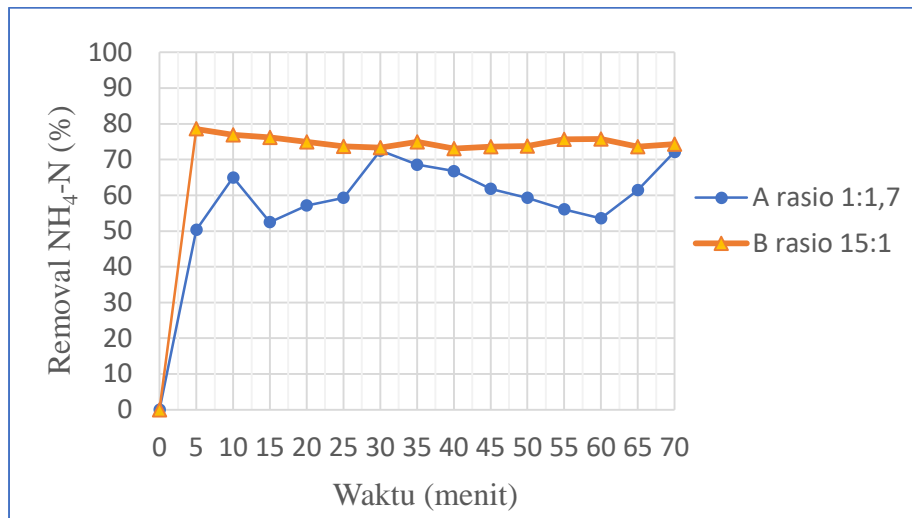
13% pada penelitian ini, dari penggunaan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 menuju 1,5:15:1 tidaklah berpengaruh secara signifikan sehingga boleh tidak dilakukan penambahan NH_4OH untuk mendapatkan *removal* fosfat tertinggi karena dengan rasio air limbah asli 1,5:1:1,7 sudah cukup baik dalam *removal* fosfat pada air limbah.

Secara teoritis, apabila rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ sebesar 1:1:1 maka seluruh fosfat dan amonium akan habis bereaksi (*recovery*). Meskipun demikian, menurut Warmadewanthi dan Liu (2009) adanya amonium yang berlebih dapat menguntungkan dalam pembentukan kristal *struvite* karena dapat dipastikan bahwa yang akan terbentuk dalam reaksi adalah *struvite*, bukan co-presipitat pengotor lainnya. Selain memiliki keuntungan dapat meningkatkan efisiensi *recovery* fosfat dan pembentukan kristal *struvite*, rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 menghasilkan residual amonium yang berlebih dibandingkan dengan penggunaan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7. Oleh karena itu diperlukan strategi lanjutan untuk mengatasi residual amonium tersebut.

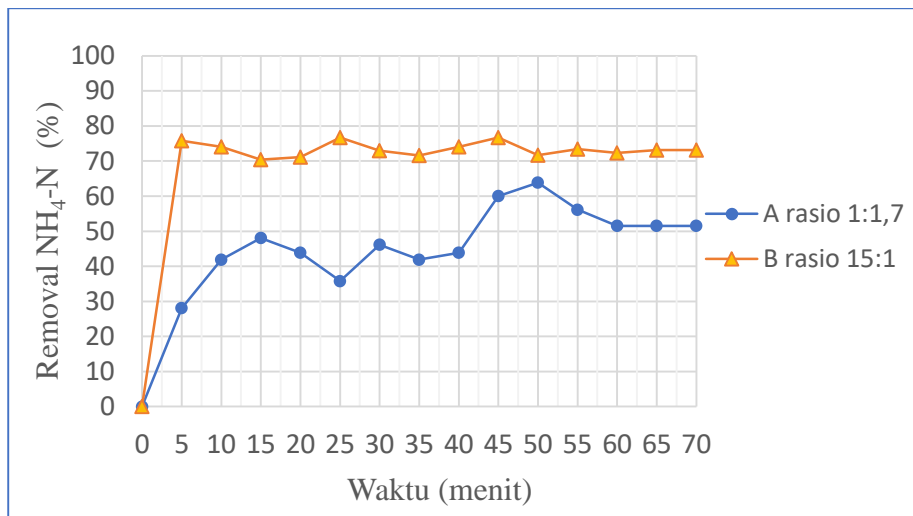
Semakin besar rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ maka menghasilkan residual fosfat yang semakin kecil. Namun semakin besar rasio molar juga dapat meningkatkan penggunaan presipitan MgCl_2 . Menurut Wang *et al.* (2006) penambahan magnesium juga dapat dilakukan untuk meningkatkan efisiensi *removal* fosfat namun hal tersebut dapat menyebabkan besarnya biaya akibat pemakaian magnesium. Menurut Chi Su *et al.*, (2014) efisiensi *removal* fosfat dapat meningkat sebesar 28% apabila ditambahkan presipitat magnesium pada air limbah dengan rasio Mg:P sebesar 1,5.

4.2.2.2 Pengaruh Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Amonium

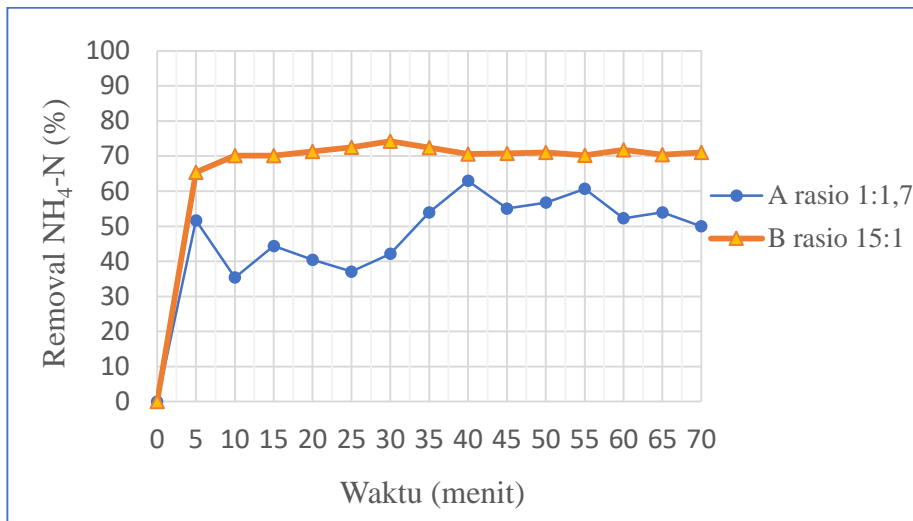
Pada rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ sebesar 1,5:15:1 tidak hanya sangat efektif dalam *removal* fosfat namun juga terhadap *removal* amonium sehingga efektif juga untuk pembentukan kristal *struvite* (Iswarani, 2018). Hasil penelitian adanya pengaruh rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ terhadap *removal* amonium dapat dilihat pada Gambar 4.16 – 4.21.



Gambar 4.16. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Amonium dengan Kecepatan 0,014 m/s pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal



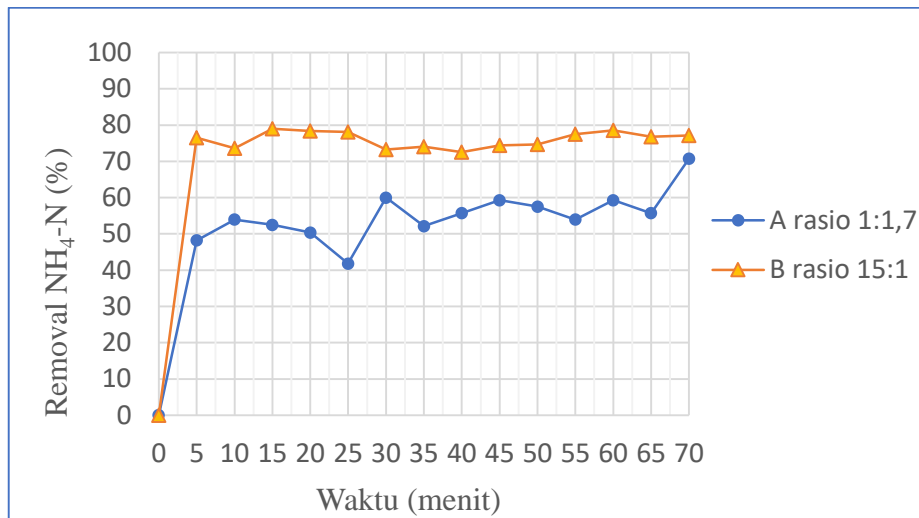
Gambar 4.17. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Amonium dengan Kecepatan 0,02 m/s pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal



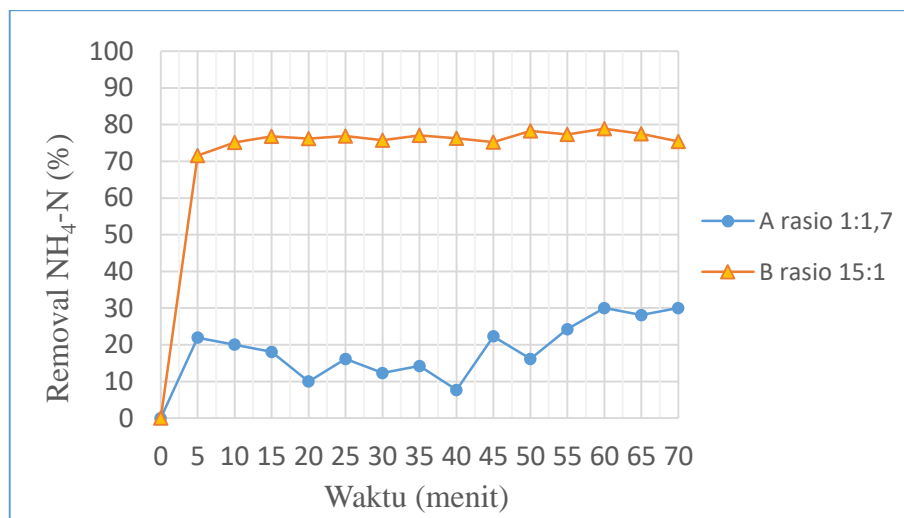
Gambar 4.18. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Amonium dengan Kecepatan 0,027 m/s pada Reaktor 2 Kompartemen Vertikal

Menurut penelitian Sudarma (2010), pada proses kristalisasi dengan menggunakan lindi TPA dengan rasio molar 1:18:1 dapat menghasilkan *removal* amonium yang cukup tinggi yaitu sebesar 82,3%. Pada Gambar 4.16 – 4.18 juga dapat terlihat bahwa rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 dapat menghasilkan efisiensi *removal* amonium yang lebih besar daripada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7. Hal tersebut selaras dengan hasil *recovery* fosfat. Efisiensi *removal* amonium yang tertinggi pada ketiga gambar tersebut terdapat pada Gambar 4.16 yaitu sebesar 74% dimana terjadi pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1. Sedangkan pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 mampu *removal* amonium sebesar 72%. Pengaruh yang diberikan pada perbedaan kedua rasio molar tersebut hanya 2% saja.

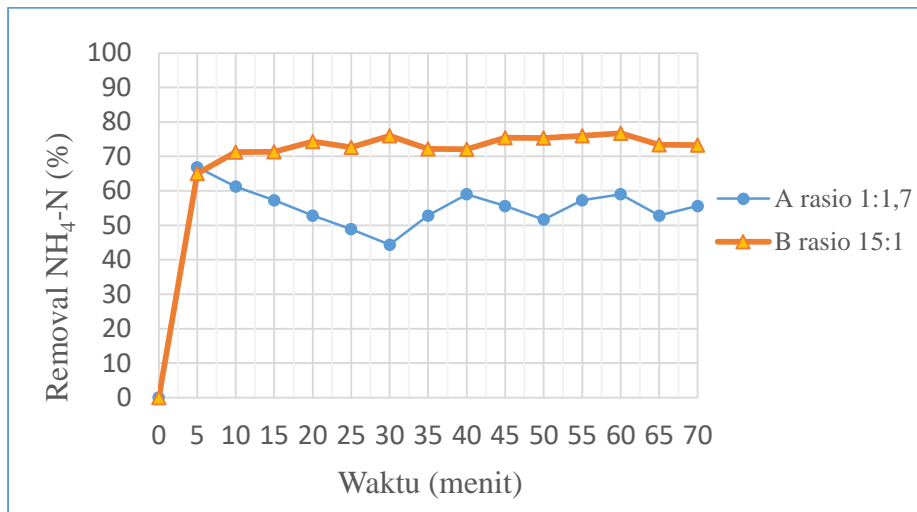
Hasil penelitian pada Gambar 4.19-4.21 menyebutkan bahwa rasio molar yang memiliki efisiensi *removal* tertinggi terdapat pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1:15:1. Pada Gambar 4.19 rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1:15:1 memiliki efisiensi *removal* amonium tertinggi yaitu sebesar 77% sedangkan pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 dapat *removal* amonium sebesar 71% saja. Hal ini menunjukkan adanya peningkatan *removal* amonium sebesar 6% apabila rasio molar menjadi $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1:15:1.



Gambar 4.19. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Amonium dengan Kecepatan 0,014 m/s pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal



Gambar 4.20. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Amonium dengan Kecepatan 0,02m/s pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal



Gambar 4.21. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Amonium dengan Kecepatan 0,027 m/s pada Reaktor 3 Kompartemen Vertikal

Hal ini berarti pengaruh antara penggunaan rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 dan 1,5:15:1 tidak terlalu signifikan sehingga apabila tidak dilakukan penambahan amonium sintetis (NH_4OH) pada air limbah maka sudah memiliki persentase *removal amonium* yang cukup tinggi. Apabila dibandingkan dengan sistem batch yang dilakukan oleh Iswarani (2018) maka sistem kontinyu dengan reaktor *fluidized bed* mampu meningkatkan persentase *removal amonium* sampai dengan 44% yaitu dari 33% menjadi 77%.

Adapun kelebihan dari penggunaan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1, antara lain yaitu:

1. Menurut Warmadewanthi dan Liu (2009), tingkat supersaturasi dapat meningkat ketika terdapat konsentrasi amonium yang berlebih pada air limbah, dimana index saturasi meningkat dari 1,19 sampai 1,46. Supersaturasi dapat meningkatkan pembentukan nukleasi struvite. Begitu juga pada rasio molar Mg/P dari 1:1 menjadi 2:1 dapat meningkatkan persentase *removal amonium* sebesar 1,9-40%. Namun pada rasio molar Mg/P 2,5:1 maka dapat menurunkan *removal amonium* karena terbentuknya *bobierite*.

2. Penelitian oleh Guadie *et al.* (2014) pada pengolahan air limbah sintesis menggunakan FBR, menyatakan bahwa rasio air limbah N/P yang ditingkatkan dari 1-10 dapat meningkatkan persentase *removal* amonium sebesar 45% dari persentase *removal* 15% menjadi 60%. Penelitian oleh Sudarma (2010) pada proses kristalisasi secara kontinyu pada lindi TPA dengan rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:18:1 dapat *removal* amonium sebesar 82,3%. Berdasarkan hasil penelitian ini dimana rasio molar N/P dari 1 ke 15 dapat meningkatkan 2-6% *removal* amonium sehingga cukup memberikan pengaruh namun tidak terlalu signifikan.
3. Konsentrasi amonium yang berlebih dalam air limbah dapat menguntungkan dalam pembentukan *struvite* karena dapat dipastikan mineral yang terbentuk dalam reaksi adalah kristal *struvite* bukan co-presipitat pengotor lainnya (Warmadewanthi dan Liu, 2009).

Penggunaan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang besar juga memiliki kekurangan antara lain yaitu:

1. Menurut Wang *et al.* (2006) semakin besar rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 yang dilakukan dengan meningkatkan pemakaian magnesium sebagai presipitan dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat namun juga dapat menyebabkan besarnya biaya pembelian bahan kimia.
2. Pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 juga perlu penambahan biaya untuk pemakaian amonium (NH_4OH) sintesis agar rasio molar dari air limbah asli 1,5:1:1,7 menjadi rasio molar 1,5:15:1.
3. Pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 diketahui menghasilkan residual amonium yang berlebih setelah proses kristalisasi berakhir. Konsentrasi residual amonium berlebih tersebut dapat menimbulkan masalah baru apabila tidak ditangani dengan baik, seperti terjadinya eutrofikasi pada badan air, terbentuknya ammonia bebas (NH_3) yang dihasilkan dari temperatur dan pH yang tinggi sehingga menyebabkan nitrifikasi tidak stabil dan keracunan pada biota air serta keracunan pada ikan (ammonia pada rentang 0,2-2 mg/L) dan organisme yang lebih tinggi (ammonia pada rentang 0,2-9 mg/L) (Titaesmi dan Sopiah, 2006).

Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk mengatasi permasalahan diatas adalah dengan memanfaatkan residual amonium tersebut sebagai pupuk cair tanaman, diantaranya juga bisa berfungsi sebagai media kultur mikroalga. Amonium merupakan salah satu sumber nutrient penting bagi mikroalga. Senyawa nitrogen yang lebih disukai oleh mikroalga adalah amonium (NH_4^+) karena proses transportasi dan asimilasi ion amonium oleh sel mikroalga membutuhkan energi yang lebih sedikit dibandingkan dengan transportasi dan asimilasi ion nitrat (NO_3^-) (Ohama & Miyachi (1998) dalam Amini dan Susilowati, 2010). Mikroalga adalah organisme yang hidup di lingkungan perairan dan menggunakan cahaya dan CO_2 untuk membentuk biomassa. Kandungan senyawa pada mikroalga bervariasi tergantung dari jenisnya, faktor lingkungan dan nutrisinya. Mikroalga jenis *Botryococcus braunii*. (*B. braunii*) yang dikenal sebagai bahan biodiesel merupakan tanaman sel tunggal berwarna hijau, banyak dijumpai di perairan danau, tambak ataupun perairan payau sampai laut (Metzger & Largeau, 2005 dalam Amini dan Susilowati, 2010). Penurunan kadar amonium yang tertinggi terjadi pada kultivasi mikroalga *Botryococcus braunii*. pada medium limbah cair tahu dengan efisiensi sebesar 86,3% (Simamora, dkk, 2017). Selain dapat menurunkan amonium mikroalga tersebut dapat dimanfaatkan sebagai biodiesel karena memiliki kandungan minyak sebesar 75% berat kering (Banerjee *et al.*, 2002; Gouveia & Oliveira, 2009 dalam Amini dan Susilowati, 2010). Di antara mikroalga yang lain, spesies *B. braunii* memiliki kandungan hidrokarbon yang sangat tinggi yaitu mencapai $\pm 15-76\%$ dari berat kering. Hidrokarbon rantai panjang dalam bentuk minyak atau triterpen tak bercabang dari spesies ini dikenal dengan nama *botryococcene* sehingga sangat potensial sebagai sumber energi atau biodiesel (Metzger & Largeau, 2005; Rao *et al.*, 2007 dalam Amini dan Susilowati, 2010).

4.2.2.3 Pengaruh Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ terhadap Removal Fluorida

Hasil analisis adanya pengaruh rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ terhadap removal fluorida dapat dilihat pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* Fluorida

No	Parameter	Ratio	Konsentrasi F (mg/L)		% Removal
			Awal	Akhir	
1	2 Kompartemen (X) dengan kecepatan 0.014 m/s	A ratio 1:1,7	211,3	88,8	58%
2		B ratio 15:1	268,8	134,4	50%
3	2 Kompartemen (X) dengan kecepatan 0.02 m/s	A ratio 1:1,7	212,5	101,0	52%
4		B ratio 15:1	243,8	142,2	42%
5	2 Kompartemen (X) dengan kecepatan 0.027 m/s	A ratio 1:1,7	143,8	82,1	43%
6		B ratio 15:1	275,0	190,0	31%
7	3 Kompartemen (Y) dengan kecepatan 0.014 m/s	A ratio 1:1,7	211,3	94,9	55%
8		B ratio 15:1	268,8	106,4	60%
9	3 Kompartemen (Y) dengan kecepatan 0.02 m/s	A ratio 1:1,7	212,5	111,5	48%
10		B ratio 15:1	243,8	121,9	50%
11	3 Kompartemen (Y) dengan kecepatan 0.027 m/s	A ratio 1:1,7	143,8	99,3	31%
12		B ratio 15:1	275,0	180,2	34%

Pada hasil penelitian dalam Tabel 4.4 dapat diketahui bahwa rasio molar yang efektif *removal* fluorida yaitu rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 dengan efisiensi *removal* fluorida sebesar 60% sedangkan pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 hanya *removal* sebesar 31%. Peningkatan persentase *removal* fluorida sebesar 29%, hal ini cukup memiliki pengaruh yang signifikan disebabkan oleh rasio molar dengan kandungan amonium berlebih juga mampu *removal* lebih banyak fluorida. Menurut Kabdasli *et al.* (2006) dalam Fitriana dan Warmadewanthi (2016) kandungan fluorida dapat menyebabkan presipitat kristal yang terbentuk menjadi cacat dan berukuran kecil. Ion pengotor dapat menghambat laju pertumbuhan karena ion tersebut memblokir bagian pertumbuhan yang aktif, sehingga kristal berukuran kecil. Adanya pengaruh morfologi dan pembentukan kristal yang diiringi dengan penurunan fluorida terkait adanya ion pengotor dalam kristal dapat diketahui lebih lanjut dengan analisis XRD.

4.2.2.4 Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap *Removal* TSS

Pada hasil analisa diketahui bahwa pengaruh rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap TSS adalah bahwa penambahan rasio molar dapat memberikan nilai TSS awal yang lebih tinggi. Penambahan rasio molar juga dapat

meningkatkan kekeruhan pada air limbah sehingga diperlukan sedimentasi untuk menurunkan nilai kekeruhan (Warmadewanthi dan Liu, 2009). Rasio molar yang berlebih $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 memerlukan penambahan NH_4OH pada air limbah dan penambahan H_2SO_4 untuk pengaturan pH sesuai pH yang diinginkan. Kondisi inilah yang menyebabkan nilai TSS awal pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 meningkat daripada nilai TSS pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7.

Pada hasil akhir pengolahan dengan reaktor *fluidized bed* menunjukkan bahwa kadar residual TSS pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 masih lebih besar daripada rasio molar 1,5:1:1,7, dikarenakan pada proses fluidisasi terjadi pencampuran (supersaturasi) air limbah yang menghasilkan endapan berupa kristal *struvite* yang juga lebih banyak. Endapan itulah yang menyebabkan semakin besar TSS yang dihasilkan sehingga diharapkan setelah proses pengolahan kristalisasi dengan reaktor *fluidized bed* sebaiknya dilakukan proses pengendapan pada bak sedimentasi untuk menurunkan nilai TSS.

Tabel 4.5. Pengaruh Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terhadap Removal TSS

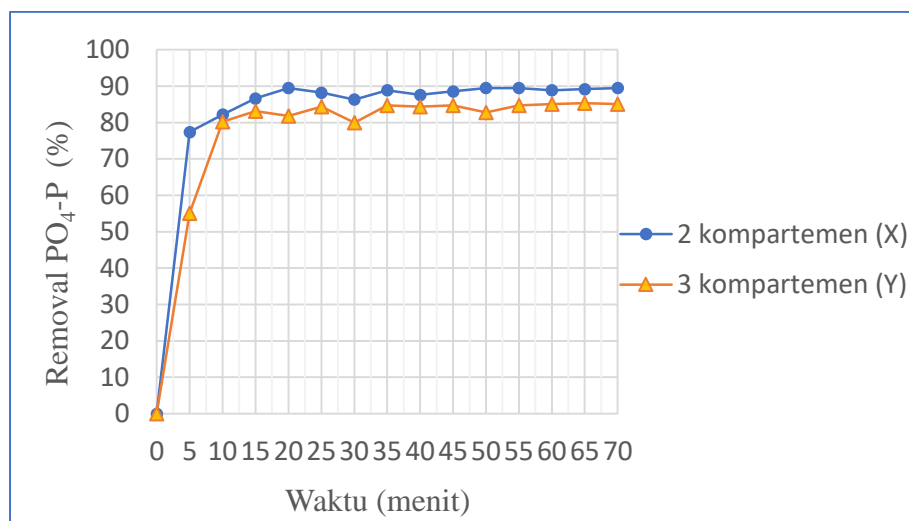
No	Parameter	Ratio	Konsentrasi		% Removal
			Awal	Akhir	
1 2	2 Kompartemen (X) dengan kecepatan 0.014 m/s	A ratio 1:1,7	172,0	40,0	77%
		B ratio 15:1	576,0	257,0	55%
3 4	2 Kompartemen (X) dengan kecepatan 0.02 m/s	A ratio 1:1,7	242,0	34,0	86%
		B ratio 15:1	332,0	236,0	29%
5 6	2 Kompartemen (X) dengan kecepatan 0.027 m/s	A ratio 1:1,7	286,0	74,0	74%
		B ratio 15:1	220,0	120,0	49%
7 8	3 Kompartemen (Y) dengan kecepatan 0.014 m/s	A ratio 1:1,7	172,0	6,0	97%
		B ratio 15:1	576,0	152,0	74%
9 10	3 Kompartemen (Y) dengan kecepatan 0.02 m/s	A ratio 1:1,7	242,0	76,0	69%
		B ratio 15:1	332,0	135,0	59%
11 12	3 Kompartemen (Y) dengan kecepatan 0.027 m/s	A ratio 1:1,7	286,0	84,0	71%
		B ratio 15:1	220,0	122,0	44%

4.2.3 Pengaruh Konfigurasi Bentuk Reaktor.

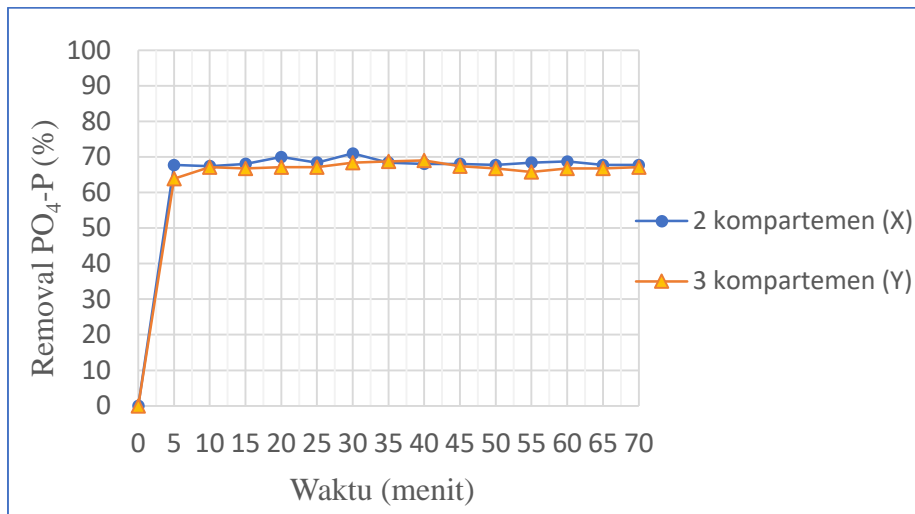
Reaktor *fluidized bed* adalah reaktor berbentuk silinder yang bagian dalamnya terisi oleh *seed* material. Reaktor *fluidized bed* dapat merecovery fosfat dengan proses kristalisasi menggunakan ion metal Ca dan Mg (Chi Su *et al.*, 2014). Konfigurasi bentuk reaktor *fluidized bed* yang digunakan dalam penelitian ini menggunakan bentuk reaktor 2 kompartemen vertikal dan 3 kompartemen vertikal.

4.2.3.1 Pengaruh Konfigurasi Bentuk Reaktor terhadap Removal Fosfat

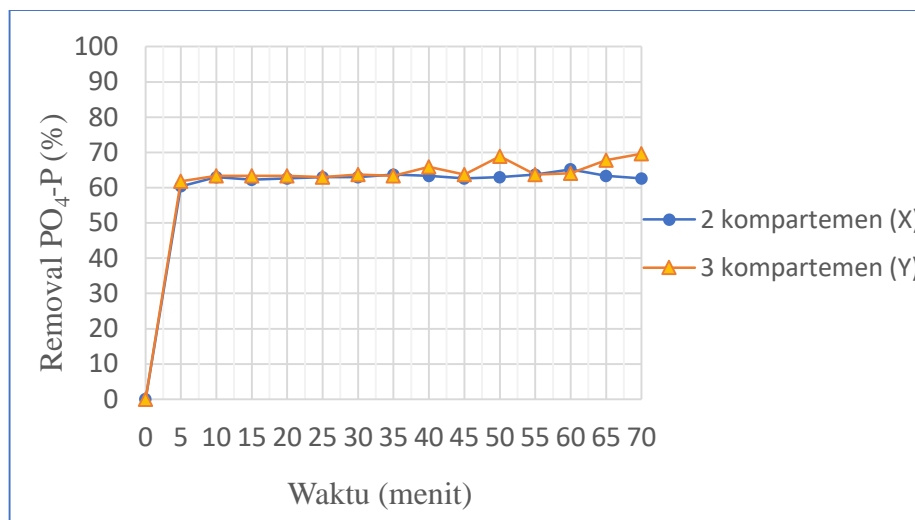
Menurut Battistoni *et al.* (1997) dalam Guadie *et al.* (2014) menyatakan bahwa efisiensi *removal* fosfat terjadi lebih besar pada reaktor *fluidized bed* dengan jumlah bagian kompartemen yang lebih banyak yaitu sebesar 68,5-86,6% pada 2 kompartemen dan 58-81% pada 1 kompartemen. Hasil analisis adanya pengaruh konfigurasi bentuk reaktor terhadap *removal* fosfat pada masing-masing rasio molar dan kecepatan dapat dilihat pada Gambar 4.22 – 4.27.



Gambar 4.22. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Fosfat dengan Kecepatan 0,014 m/s pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7



Gambar 4.23. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Removal* Fosfat dengan Kecepatan 0,02 m/s pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1

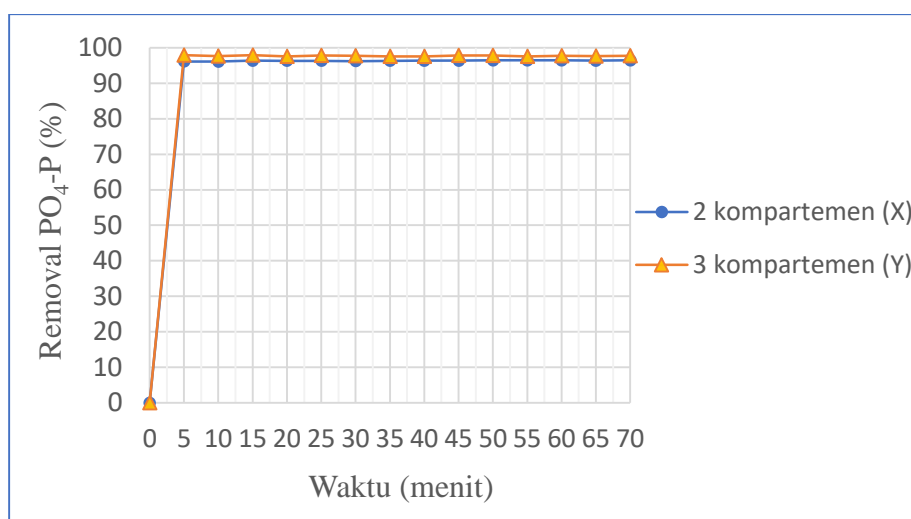


Gambar 4.24. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Removal* Fosfat dengan Kecepatan 0,027 m/s pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7

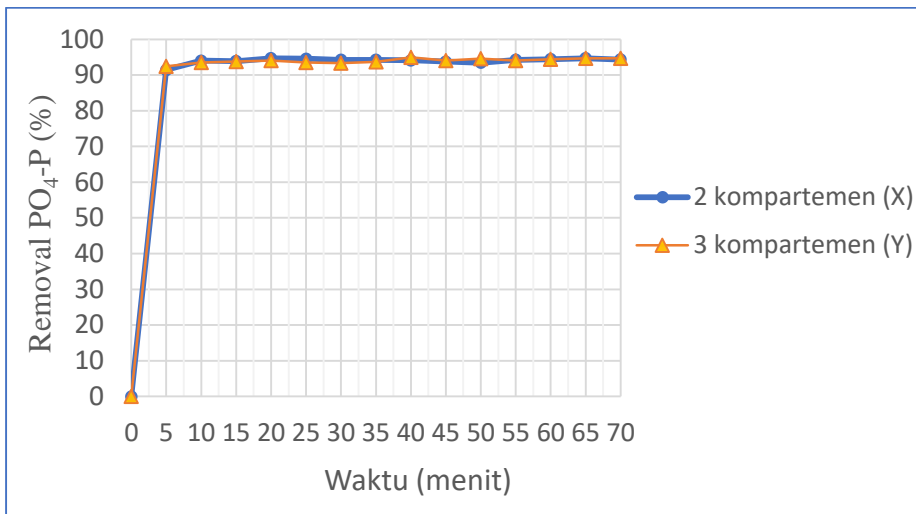
Bentuk reaktor *fluidized bed* dapat berpengaruh pada *removal* fosfat, dimana pada penelitian ini pengaruh bentuk reaktor tersebut dapat berdasarkan oleh perbedaan kecepatan dan rasio molarnya. Pada Gambar 4.22 dan 4.23 dapat terlihat bahwa reaktor yang efektif dalam *removal* fosfat tertinggi yaitu reaktor *fluidized bed* dengan 2 kompartemen vertikal, persentase *removal* fosfatnya sebesar 89%. Namun pada penggunaan rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 tersebut,

konfigurasi bentuk reaktor 3 kompartemen vertikal menunjukkan performa yang lebih baik daripada bentuk reaktor 2 kompartemen vertikal ketika kecepatan dinaikkan menjadi 0,027m/s. Bentuk reaktor 3 kompartemen vertikal dapat meningkatkan persentase *removal* fosfat ketika kompartemen tengah terfluidisasi bersama *seed* pasir silika dalam proses kristalisasi. Kompartemen tengah memiliki dimensi luas yang lebih besar daripada kompartemen bawah sehingga pasir silika yang terfluidisasi dapat lebih banyak dan memberikan permukaan yang lebih luas untuk terbentuknya nukleasi dan pertumbuhan kristal sehingga menghasilkan kristal *struvite* yang lebih banyak serta meningkatkan persentase *removal* fosfat.

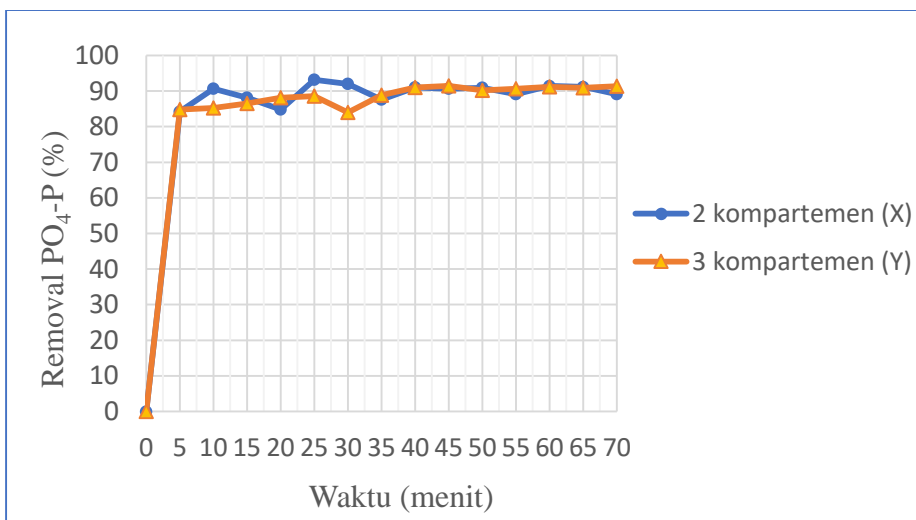
Pada Gambar 4.22-4.24 dapat diketahui bahwa pengaruh peningkatan persentase *removal* fosfat pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 mencapai 4% apabila menggunakan reaktor 2 kompartemen vertikal daripada menggunakan reaktor 3 kompartemen vertikal. Namun pada kecepatan tertinggi yaitu 0,027m/s, peningkatan *removal* fosfat mencapai 7% apabila menggunakan reaktor 3 kompartemen. Peningkatan *removal* fosfat sebesar 7% tersebut masih dapat meningkat lagi apabila kecepatan dinaikkan lagi, dikarenakan *seed* material belum sepenuhnya berada pada kompartemen tengah, artinya masih ada ruang fluidisasi yang belum termaksimalkan oleh *seed* pasir silika untuk lebih banyak lagi *removal* fosfat dan terbentuknya *struvite*.



Gambar 4.25. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Removal* Fosfat dengan Kecepatan 0,014 m/s pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1



Gambar 4.26. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Removal* Fosfat dengan Kecepatan 0,02 m/s pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1



Gambar 4.27. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Rmoval* Fosfat dengan Kecepatan 0,027 m/s pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1

Pada Gambar 4.25 – 4.27 dapat terlihat bahwa persentase *removal* fosfat terbesar terjadi pada bentuk reaktor 3 kompartemen vertikal. Pada Gambar 4.25 memiliki persentase *removal* fosfat yang tertinggi yaitu sebesar 98%. Hal ini menandakan kondisi supersaturasi terbaik terjadi pada bentuk reaktor 3 kompartemen vertikal dengan penggunaan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1. Meskipun demikian, pengaruh peningkatan persentase *removal* hanya

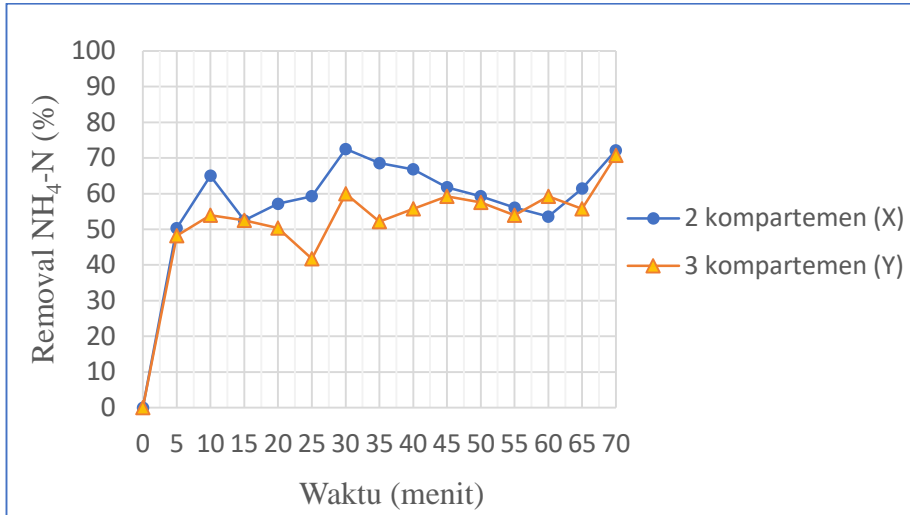
mencapai 2% saja bila menggunakan reaktor 3 kompartemen vertikal, dikarenakan kecepatan tertinggi tidak menjadikan *seed* pasir silika terangkat sampai memenuhi kompartemen tengah dari reaktor 3 kompartemen vertikal. Hal ini berarti pada hasil penelitian ini pengaruh bentuk reaktor terhadap *removal* fosfat tidak terlalu signifikan. Pengaruh bentuk reaktor pada penelitian ini dapat dimaksimalkan dengan meningkatkan kinerja operasional keseluruhan reaktor 3 kompartemen terutama area kompartemen tengah sehingga didapatkan hasil bahwa pengaruh bentuk reaktor 3 kompartemen vertikal lebih besar dalam *removal* fosfat daripada reaktor 2 kompartemen vertikal.

Penggunaan reaktor 3 kompartemen vertikal dapat memberikan hasil efisiensi *removal* fosfat yang lebih baik juga bisa dikarenakan adanya volume reaktor yang lebih besar daripada reaktor dengan 2 kompartemen vertikal. Besarnya volume reaktor dapat memberikan waktu detensi terjadinya pembentukan kristal *struvite* lebih lama sehingga menghasilkan jumlah produk endapan kristal *struvite* yang lebih banyak pula serta dapat menurunkan residual fosfat dalam air limbah. Berdasarkan penelitian Battistoni *et al.* (1997) dalam Guadie *et al.* (2014) yang menyatakan bahwa efisiensi *removal* fosfat meningkat pada reaktor *fluidized bed* dengan jumlah kompartemen vertikal reaktor yang lebih banyak. Pada penelitian Guadie *et al.* (2014) pada air limbah sintetis dengan menggunakan reaktor 3 kompartemen vertikal menghasilkan persentase *removal* fosfat sebesar 60-98%. Sedangkan pada penelitian Pastor *et al.* (2008) disadur dalam Guadie *et al.* (2014), bahwa kristalisasi pada air limbah sintetis dengan menggunakan reaktor 2 kompartemen vertikal mampu menghasilkan *removal* fosfat hanya sebesar 40-80% saja.

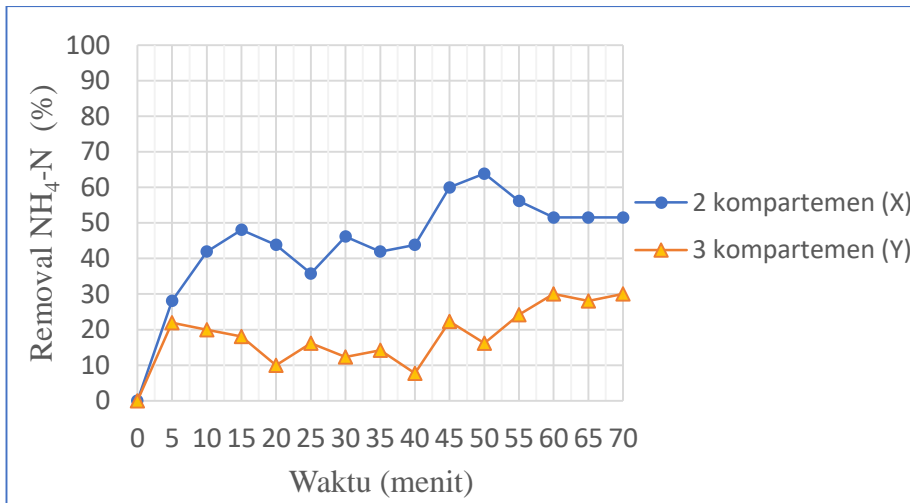
4.2.3.2 Pengaruh Konfigurasi Bentuk Reaktor terhadap *Removal* Amonium.

Hasil analisis adanya pengaruh konfigurasi bentuk reaktor terhadap *removal* amonium pada masing-masing rasio molar dan kecepatan dapat dilihat pada gambar 4.28 – 4.33. Pada Gambar 4.28 dan 4.30 dapat terlihat bahwa bentuk reaktor yang efektif dalam *removal* amonium adalah reaktor *fluidized bed* dengan 2 kompartemen vertikal yaitu sebesar 72%. Namun pada penggunaan rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 tersebut konfigurasi bentuk reaktor 3

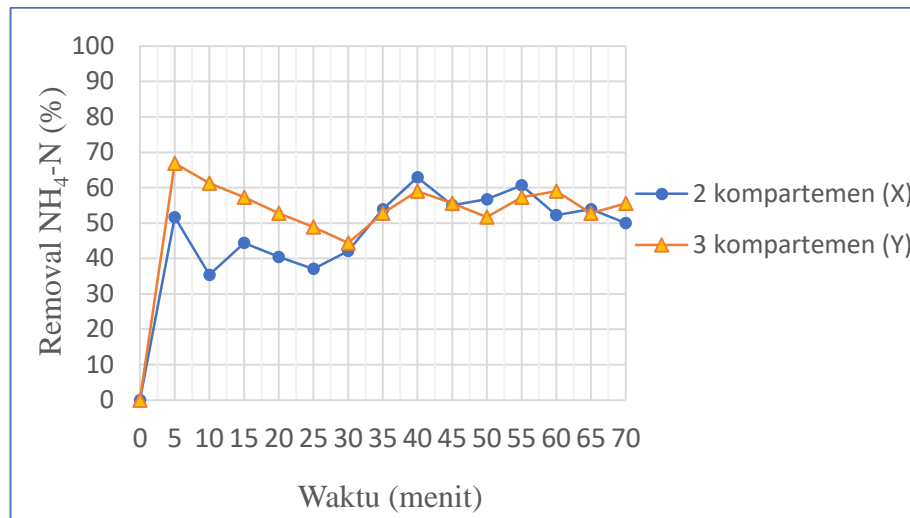
kompertemen vertikal juga dapat meremoval amonium dengan lebih baik lagi apabila kecepatan diperbesar sampai *seed* material pasir silika mencapai kompartemen tengah dari reaktor 3 kompartemen vertikal.



Gambar 4.28. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,014 m/s pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7



Gambar 4.29. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap Removal Amonium dengan Kecepatan 0,02 m/s pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7

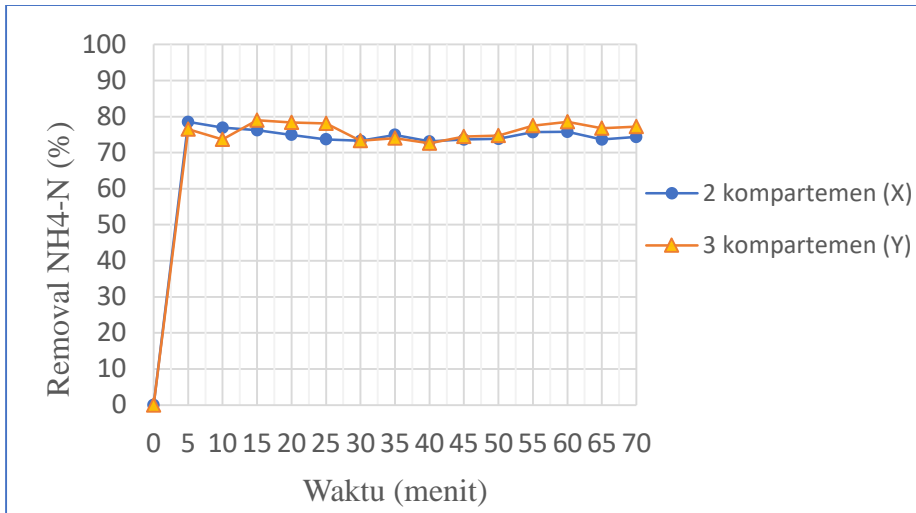


Gambar 4.30. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Removal* Amonium dengan Kecepatan 0,027 m/s pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7

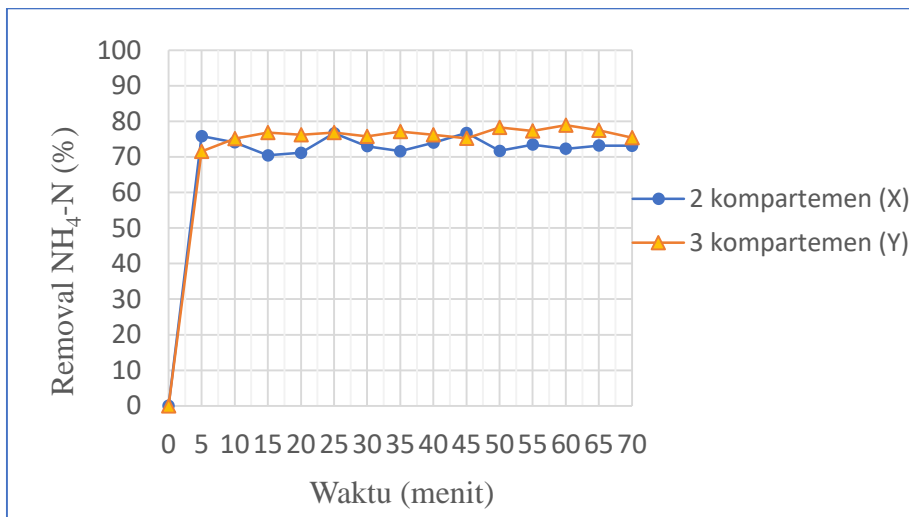
Peningkatan persentase *removal* amonium mencapai 26% pada kecepatan tertinggi, hal ini karena *seed* pasir silika terfluidisasi sampai ke kompartemen tengah pada reaktor 3 kompartemen vertikal. Peningkatan persentase *removal* amonium tersebut masih dapat ditingkatkan lagi karena *seed* pasir silika belum sepenuhnya terfluidisasi pada keseluruhan kompartemen tengah reaktor. Berdasarkan hal tersebut maka dapat disimpulkan bahwa bentuk reaktor 3 kompartemen vertikal lebih efektif dalam *removal* amonium dan pembentukan *struvite* yang lebih banyak daripada reaktor 2 kompartemen vertikal.

Hasil penelitian pada Gambar 4.31-4.33 dapat terlihat bahwa bentuk reaktor 3 kompartemen vertikal sangat efektif dalam efisiensi *removal* amonium tertinggi. Hal tersebut selaras dengan *removal* fosfat yang juga efektif terjadi pada bentuk reaktor 3 kompartemen vertikal pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1. Peningkatan persentase *removal* amonium sekitar 2% saja dengan menggunakan reaktor 3 kompartemen vertikal. Pengaruh bentuk reaktor terhadap *removal* amonium dari penggunaan reaktor 3 kompartemen ke 2 kompartemen vertikal tidaklah terlalu berpengaruh signifikan, dikarenakan pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 telah memberikan hasil *removal* fosfat yang lebih baik sehingga bentuk reaktor 3 kompartemen sebagai pendukung dalam

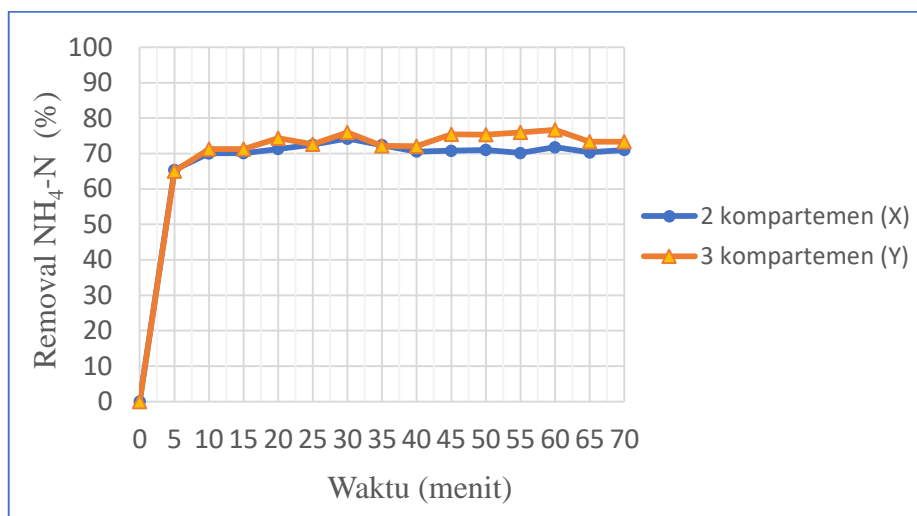
peningkatan *removal* amonium. Selain itu peningkatan persentase *removal* amonium yang terlalu kecil juga disebabkan karena *seed* material silika belum terangkat seluruhnya menuju kompartemen tengah pada reaktor 3 kompartemen vertikal, sehingga fluidisasi yang terjadi kurang maksimal.



Gambar 4.31. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Removal* Amonium dengan Kecepatan 0,014 m/s pada Rasio Molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] 1,5:15:1



Gambar 4.32. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Removal* Amonium dengan Kecepatan 0,02 m/s pada Rasio Molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] 1,5:15:1



Gambar 4.33. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Removal* Amonium dengan Kecepatan 0,027 m/s pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1

Pada reaktor *fluidized bed* 3 kompartemen vertikal memiliki dimensi ruang yang lebih luas daripada reaktor 2 kompartemen vertikal sehingga pada kecepatan aliran masuk yang sama maka reaktor 3 kompartemen vertikal memiliki HRT atau waktu detensi reaksi kristalisasi didalam reaktor yang lebih lama. HRT yang lebih lama tersebut terjadi karena kecepatan berkurang pada saat air limbah masuk ke kompartemen tengah pada reaktor 3 kompartemen vertikal sehingga semakin banyak *struvite* yang akan terbentuk dan semakin meningkatkan efisiensi *removal* amonium dan fosfat. Berdasarkan hal tersebut maka reaktor 3 kompartemen vertikal merupakan bentuk reaktor yang efektif dalam proses kristalisasi dibandingkan dengan 2 kompartemen vertikal. Pada penelitian ini kristalisasi limbah cair pupuk menggunakan 3 kompartemen vertikal menghasilkan *removal* amonium sebesar 71% sedangkan pada kristalisasi air limbah yang sama dengan menggunakan reaktor 2 kompartemen vertikal pada penelitian Yahdini (2018) menghasilkan *removal* amonium sebesar 55%. Hal ini menunjukkan bahwa reaktor dengan 3 kompartemen vertikal menghasilkan efisiensi *removal* amonium yang lebih besar daripada reaktor 2 kompartemen vertikal.

4.2.3.3 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Removal* Fluorida

Hasil analisis adanya pengaruh bentuk reaktor terhadap *removal* fluorida dapat dilihat pada Tabel 4.7. Pada hasil analisis dapat diketahui bahwa bentuk reaktor yang efektif dalam *removal* fluorida adalah bentuk reaktor dengan 3 kompartemen vertikal karena memiliki efisiensi *removal* tertinggi sebesar 60%. Hal ini dikarenakan adanya jumlah kompartemen berlebih yang menyebabkan semakin besarnya dimensi reaktor dan lamanya HRT waktu detensi di dalam reaktor sehingga dapat meningkatkan efisiensi *removal* fluorida. Reaktor dengan 2 kompartemen vertikal juga cukup efektif dalam *removal* fluorida dengan efisiensi *removal* sebesar 58%.

Adanya persentase *removal* fluorida yang meningkat pada bentuk reaktor 3 kompartemen kemungkinan menunjukkan bahwa terjadi presipitasi fluorida yang berikatan dengan beberapa ion magnesium, kalsium, fosfat maupun amonium yang terkandung dalam air limbah dalam membentuk beberapa senyawa seperti *Selait* (MgF_2), *Fluorite* (CaF_2), *fluoroapatite* ($Ca_5(PO)_4$)₃. Senyawa-senyawa tersebut dapat diidentifikasi dengan analisis X-Ray Diffraction (XRD).

Tabel 4.6. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Removal* Fluorida

No	Parameter	Ratio	Konsentrasi F (mg/L)		% Removal
			Awal	Akhir	
1	Ratio 1:1,7 dengan kecepatan 0.014 m/s	2 Kompartemen (X)	211,3	88,8	58%
2		3 Kompartemen (Y)	211,3	94,9	55%
3	Ratio 1:1,7 dengan kecepatan 0.02 m/s	2 Kompartemen (X)	212,5	101,0	52%
4		3 Kompartemen (Y)	212,5	111,5	48%
5	Ratio 1:1,7 dengan kecepatan 0.027 m/s	2 Kompartemen (X)	143,8	82,1	43%
6		3 Kompartemen (Y)	143,8	99,3	31%
7	Ratio 15:1 dengan kecepatan 0.014 m/s	2 Kompartemen (X)	268,8	134,4	50%
8		3 Kompartemen (Y)	268,8	106,4	60%
9	Ratio 15:1 dengan kecepatan 0.02 m/s	2 Kompartemen (X)	243,8	142,2	42%
10		3 Kompartemen (Y)	243,8	121,9	50%
11	Ratio 15:1 dengan kecepatan 0.027 m/s	2 Kompartemen (X)	275,0	190,0	31%
12		3 Kompartemen (Y)	275,0	180,2	34%

4.2.3.4 Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Removal* TSS

Hasil analisis pada Tabel 4.7 menunjukkan bahwa tidak adanya pengaruh antara bentuk reaktor terhadap nilai TSS. Pada nilai TSS awal yang cukup tinggi pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 menyebabkan residu TSS yang tersisa pada kedua bentuk reaktor juga lebih tinggi. Hal ini dapat diatasi dengan penanganan lebih lanjut untuk menurunkan TSS effluen diantaranya dengan menambahkan unit sedimentasi setelah melalui proses kristalisasi. TSS effluen dari unit sedimentasi juga diharapkan telah memenuhi baku mutu TSS effluen limbah industri pupuk sebelum dibuang ke sungai.

Tabel 4.7. Pengaruh Bentuk Reaktor terhadap *Removal* TSS

No	Parameter	Ratio	Konsentrasi TSS		%
			Awal	Akhir	Removal
1	Ratio 1:1,7 dengan kecepatan 0.014 m/s	2 Kompartemen (X)	172,0	40,0	77%
		3 Kompartemen (Y)	172,0	6,0	97%
3	Ratio 1:1,7 dengan kecepatan 0.02 m/s	2 Kompartemen (X)	242,0	34,0	86%
		3 Kompartemen (Y)	242,0	76,0	69%
5	Ratio 1:1,7 dengan kecepatan 0.027 m/s	2 Kompartemen (X)	286,0	74,0	74%
		3 Kompartemen (Y)	286,0	84,0	71%
7	Ratio 15:1 dengan kecepatan 0.014 m/s	2 Kompartemen (X)	576,0	257,0	55%
		3 Kompartemen (Y)	576,0	152,0	74%
9	Ratio 15:1 dengan kecepatan 0.02 m/s	2 Kompartemen (X)	332,0	236,0	29%
		3 Kompartemen (Y)	332,0	135,0	59%
11	Ratio 15:1 dengan kecepatan 0.027 m/s	2 Kompartemen (X)	220,0	120,0	45%
		3 Kompartemen (Y)	220,0	122,0	44%

4.3 Produktifitas Reaktor *Fluidized Bed*.

Reaktor *fluidized bed* merupakan reaktor silindris yang diisi dengan seed material, dimana fosfat dialirkan ke atas reaktor dengan penambahan dosis reagen dan pengaturan pH untuk proses fluidisasi dalam membentuk kristal *struvite*. Reaktor *fluidized bed* mampu meremoval kandungan fosfat dan amonium pada limbah cair tanpa penggunaan lahan yang luas dan tanpa menghasilkan lumpur (Chi Su *et al.*, 2014). Pada penelitian ini, reaktor *fluidized bed* mampu meremoval fosfat dan amonium tertinggi sebesar 98% dan 77% dengan kecepatan aliran air limbah 0,014 m/s. Pada Tabel 4.8 dan 4.9 dapat dilihat *mass balance* dan efisiensi reaktor

fluidized bed dalam menghasilkan kristal *struvite*. Data hasil *mass balance* menunjukkan bahwa pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 selain dapat *removal* fosfat dan amonium dengan persentase tertinggi namun juga menghasilkan residual amonium yang lebih tinggi daripada rasio molar air limbah asli $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7. Hal tersebut dapat diatasi dengan melakukan pemanfaatan terhadap sejumlah amonium yang berlebih untuk kultivasi mikroalga dimana mikroalga yang telah menyerap amonium dapat dimanfaatkan sebagai energi bahan bakar alternative (biodiesel).

Efisiensi reaktor untuk menghasilkan persentase *removal* fosfat dan amonium tertinggi 98% dan 77% adalah sebesar 83,9%, efisiensi reaktor tersebut lebih rendah daripada hasil *removal* fosfat dan amonium 85% dan 70% yang mencapai 88,05%. Hal tersebut dikarenakan pada persentase *removal* fosfat dan amonium tertinggi terjadi pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 dimana adanya konsentrasi amonium yang berlebih (ditandai TSS yang lebih tinggi) dapat menyebabkan nilai *W Bottom* yang lebih besar sehingga menghasilkan nilai efisiensi reaktor yang semakin kecil. Perhitungan efisiensi reaktor dapat dihitung dengan menggunakan Persamaan 2.20.

Proses *recovery* fosfat dan amonium pada reaktor *fluidized bed* menggunakan *seed* material pasir silika sebagai media yang menyediakan permukaan untuk menempelnya nukleus kristal. Kristal *struvite* yang menempel pada permukaan pasir silika merupakan produk dari *recovery* fosfat dan amonium pada reaktor *fluidized bed*, produktifitas reaktor *fluidized bed* dapat dilihat pada Tabel 4.10. Produktifitas terbesar yaitu 9,33 g/L terjadi pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 dengan kecepatan aliran 0,014m/s menggunakan reaktor 3 kompartemen vertikal, sedangkan produktifitas dengan rasio air limbah asli mencapai 9g/L. Selisih produktifitas *struvite* diantara keduanya sangat sedikit sehingga sebaiknya dalam pemilihan rasio molar efektif untuk skala industri yaitu pada rasio air limbah asli $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 dimana selain mengurangi biaya penggunaan amonium sintetis juga dapat mencegah timbulnya pencemaran lingkungan akibat residual amonium yang cukup tinggi.

Pada pemilihan bentuk reaktor yang efektif untuk skala industri adalah reaktor dengan 3 kompartemen vertikal, meskipun pengaruh bentuk reaktor yang

dihasilkan pada penelitian ini tidak terlalu signifikan namun reaktor dengan 3 kompartemen vertikal dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat dan amonium dengan hasil yang lebih baik lagi. Hal tersebut dapat dibuktikan pada penelitian selanjutnya dengan memaksimalkan fluidisasi terjadi pada keseluruhan kompartemen tengah pada reaktor 3 kompartemen vertikal. Menurut penelitian Guadie *et al.* (2014) proses kristalisasi air limbah sintetis dengan menggunakan reaktor *fluidized bed* 3 kompartemen vertikal menghasilkan *removal* fosfat sebesar 60-98% sedangkan pada reaktor dengan 2 kompartemen vertikal menghasilkan *removal* fosfat sebesar 40-80% saja. Kristalisasi menghasilkan kristal *struvite* sebagai pupuk slowrelease yang baik bagi pertumbuhan tanaman, teknologi ini dapat diterapkan dengan menggunakan reaktor *fluidized bed* dengan efisiensi *removal* fosfat dan amonium yang cukup besar 80-95% (Koch *et al.*, 2009; Ueno dan Fuji., 2010), tanpa menggunakan lahan yang luas dan tanpa menghasilkan lumpur (Chi Su *et al.*, 2014).

Pada penelitian ini menggunakan 2 konfigurasi bentuk reaktor *fluidized bed* dengan volume reaktor yang berbeda-beda sehingga keduanya memiliki waktu detensi (HRT) didalam reaktor yang berbeda-beda pula. Reaktor 3 kompartemen vertikal memiliki waktu detensi yang lebih lama sehingga efisiensi *removal* terhadap fosfat dan amonium lebih besar daripada reaktor dengan 2 kompartemen vertikal. Namun, untuk penelitian selanjutnya dalam mevariasikan bentuk reaktor sebaiknya digunakan kedua bentuk reaktor yang memiliki volume sama. Hal ini dimaksudkan agar konfigurasi bentuk reaktor dengan menggunakan variasi kecepatan aliran yang berbeda dapat dibandingkan lebih baik dalam mengetahui performa dari masing-masing bentuk reaktor.

Tabel 4.8 Mass Balance Reaktor Fluidized Bed

NO	Parameter	Kode	Kecepatan Aliran (m/s)	Masuk (g/L)			Terecovery (g/L)	Hilang (g/L)	Sisa (g/L)		
				PO4	NH4	Mg		Outlet	PO4	NH4	Mg
1	2 Kompartemen (X) A ratio 1:1,7	AX1	0,014	7,19	0,90	2,73	9,04	0,48	0,76	0,25	0,29
2		AX2	0,020	7,10	0,84	2,69	6,04	1,02	2,29	0,41	0,87
3		AX3	0,027	6,18	0,57	2,34	4,55	1,07	2,31	0,29	0,88
4	2 Kompartemen (X) B ratio 15:1	BX1	0,014	5,95	16,92	2,26	9,28	11,22	0,21	4,35	0,08
5		BX2	0,020	6,14	17,45	2,33	6,22	14,52	0,35	4,69	0,13
6		BX3	0,027	4,76	13,54	1,81	4,69	10,79	0,52	3,92	0,20
7	3 Kompartemen (Y) A ratio 1:1,7	AY1	0,014	7,19	0,90	2,73	9,00	0,07	1,08	0,26	0,41
8		AY2	0,020	7,10	0,84	2,69	6,02	0,80	2,34	0,59	0,89
9		AY3	0,027	6,18	0,57	2,34	4,57	1,69	1,88	0,25	0,71
10	3 Kompartemen (Y) B ratio 15:1	BY1	0,014	5,95	16,92	2,26	9,33	11,76	0,13	3,86	0,05
11		BY2	0,020	6,14	17,45	2,33	6,25	14,92	0,33	4,29	0,12
12		BY3	0,027	4,76	13,54	1,81	4,71	11,21	0,41	3,61	0,16

Keterangan:

- Influen (g/L) : Massa kandungan fosfat, amonium dan magnesium yang memasuki reaktor
- Terecovery (g/L) : Massa *Struvite* yang menempel pada pasir sebagai *Seed Material*
- Hilang (g/L) : Massa *Struvite* yang tidak *terecovery*
- Sisa (g/L) : Massa kandungan fosfat, amonium dan magnesium yang tersisa pada air efluen

Tabel 4.9 Efisiensi Reaktor Fluidized Bed

NO	Parameter	Kode	Kecepatan Aliran (m/s)	Struvite (mol/menit)			Efisiensi reaktor (%)
				W grains	W Losses	W Bottom	
1	2 Kompartemen (X) A ratio 1:1,7	AX1	0,014	0,0591	0,0031	0,0706	88,05%
2		AX2	0,020	0,0395	0,0067	0,0694	66,47%
3		AX3	0,027	0,0297	0,0070	0,0594	61,80%
4	2 Kompartemen (X) B ratio 15:1	BX1	0,014	0,0606	0,0733	0,1642	81,56%
5		BX2	0,020	0,0406	0,0949	0,1692	80,06%
6		BX3	0,027	0,0306	0,0704	0,1313	76,95%
7	3 Kompartemen (Y) A ratio 1:1,7	AY1	0,014	0,0588	0,0004	0,0706	83,84%
8		AY2	0,020	0,0393	0,0052	0,0694	64,18%
9		AY3	0,027	0,0298	0,0110	0,0594	68,75%
10	3 Kompartemen (Y) B ratio 15:1	BY1	0,014	0,0609	0,0768	0,1642	83,90%
11		BY2	0,020	0,0408	0,0974	0,1692	81,70%
12		BY3	0,027	0,0308	0,0732	0,1313	79,21%

Tabel 4.10 Produktifitas Reaktor Fluidized Bed

NO	Parameter	Kode	Kecepatan Aliran (m/s)	Berat Produk Akhir (g)	Volume Air Limbah (L)	Produktifitas (g/L)
1	2 Kompartemen (X) A ratio 1:1,7	AX1	0,014	1013	112	9,04
2		AX2	0,020	1015	168	6,04
3		AX3	0,027	1019	224	4,55
4	2 Kompartemen (X) B ratio 15:1	BX1	0,014	1039	112	9,28
5		BX2	0,020	1045	168	6,22
6		BX3	0,027	1050	224	4,69
7	3 Kompartemen (Y) A ratio 1:1,7	AY1	0,014	1008	112	9,00
8		AY2	0,020	1012	168	6,02
9		AY3	0,027	1023	224	4,57
10	3 Kompartemen (Y) B ratio 15:1	BY1	0,014	1045	112	9,33
11		BY2	0,020	1050	168	6,25
12		BY3	0,027	1056	224	4,71

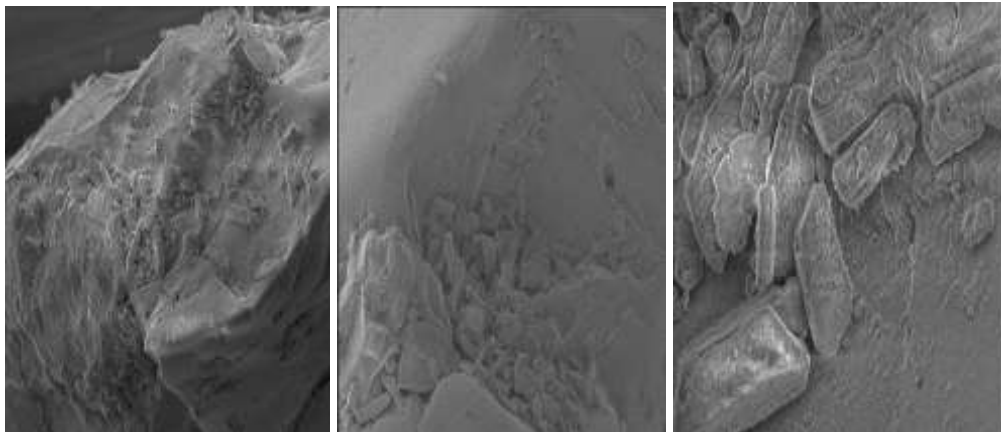
4.4 Karakteristik Kristal Struvite

Karakteristik kristal *struvite* dapat diketahui dengan melakukan 3 analisis terhadap pasir silika yang telah ditumbuhi kristal *struvite*. 3 Analisis tersebut meliputi analisis SEM (*Scanning Electron Microscopy*) yang digunakan untuk mengamati karakteristik permukaan atau morfologi *seed material* yang terbentuk beserta endapannya. Analisis EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) digunakan untuk menganalisis unsur-unsur penyusun *seed material* yang telah tertempel *struvite*. Analisis XRD (*X-Ray Powder Diffractions*) untuk mengetahui senyawa penyusun *seed material* yang telah tertempel oleh *struvite*. Sampel yang dianalisis adalah *seed material* dan Endapan yang berasal dari masing masing variabel rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 dan 1,5:15:1 dengan kecepatan efektif yaitu 0,014 m/s.

4.4.1 Hasil Analisis SEM dan EDX

Analisis SEM dan EDX dilakukan di Laboratorium Karakterisasi Material, Departemen Teknik Mesin, ITS.

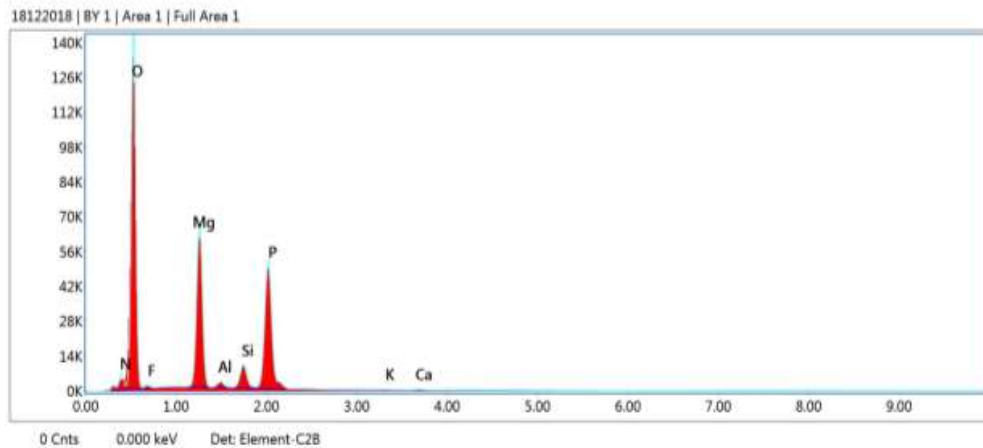
- a. Hasil SEM dan EDX pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1



(a)

(b)

(c)

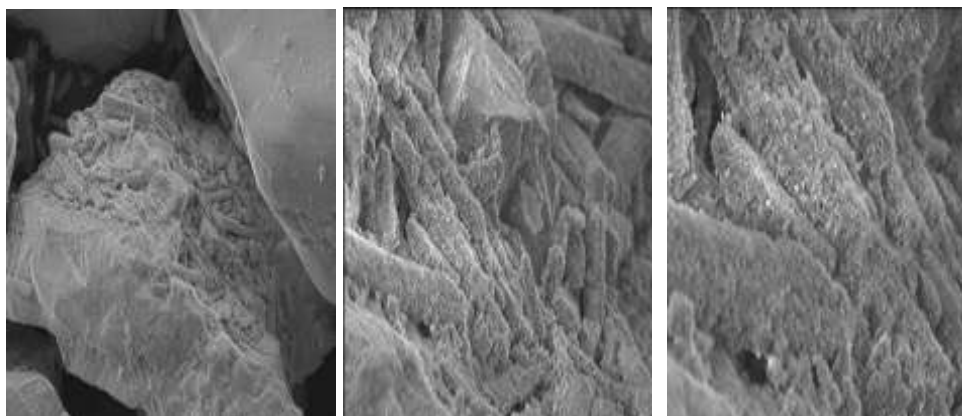


(d)

Gambar 4.34. Hasil Analisis SEM *Seed* Material Silika dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1: (a) Hasil SEM pada *seed* material silika perbesaran 300 kali. (b) Hasil SEM pada *seed* material silika perbesaran 1500 kali. (c) Hasil SEM pada *seed* material silika perbesaran 3000 kali. (d) Hasil analisis EDX pada *seed* material silika.

Pada Gambar 4.34 (a) dapat dilihat bahwa *struvite* yang terbentuk menempel pada permukaan *seed* material pasir silika. Pada Gambar 4.34 (a) dan (b) terlihat bahwa kristal yang terbentuk menyerupai *cube like crystals* yaitu berbentuk kubus dengan permukaan yang rata. Pada Gambar (d) dapat terlihat bahwa kandungan pengotor F sangat kecil dan tidak adanya kandungan Ca sehingga dapat dipastikan morfologi permukaan kristal tampak rata dan beraturan.

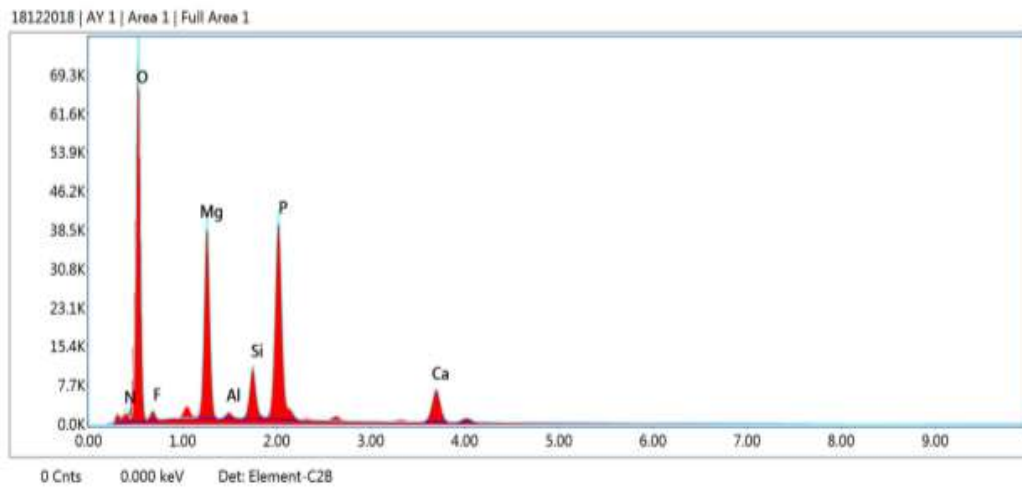
b. Hasil SEM dan EDX pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7



(a)

(b)

(c)



(d)

Gambar 4.35. Hasil Analisis SEM *Seed* Material Silika dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7: (a) Hasil SEM pada *seed* material silika perbesaran 300 kali. (b) Hasil SEM pada *seed* material silika perbesaran 1500 kali. (c) Hasil SEM pada *seed* material silika perbesaran 3000 kali. (d) Hasil analisis EDX pada *seed* material silika.

Pada Gambar 4.35 (a) terlihat bahwa *struvite* yang terbentuk menempel pada permukaan *seed* material pasir silika. Pada Gambar 4.34 (a) dan (b) dapat dilihat bahwa kristal yang terbentuk menyerupai bentuk *rod like irregular* yaitu balok memanjang tidak beraturan dengan permukaan yang tidak rata. Pada Gambar (d) dapat terlihat bahwa kandungan pengotor F dan Ca yang lebih besar daripada kandungan pengotor F dan Ca pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1. Hal ini menyebabkan morfologi permukaan kristal tampak tidak rata karena banyak endapan putih yang menyelimuti permukaan kristal.

Data pada Tabel 4.11 menunjukkan unsur-unsur penyusun endapan pada *seed* material pasir silika dan persentase berat unsur-unsur tersebut. Komposisi utama penyusun kristal *struvite* pada Tabel 4.11 adalah Mg, P, N, dan O sedangkan Si, Ca, F merupakan ion pengotor dalam proses kristalisasi. Pada analisis EDX dapat diketahui setiap unsur yang terdapat pada kristal *struvite*. Unsur oksigen yang tinggi dalam hasil analisis EDX dapat berasal dari kandungan senyawa yang memiliki unsur oksigen didalam air limbah yang akan diolah dengan proses

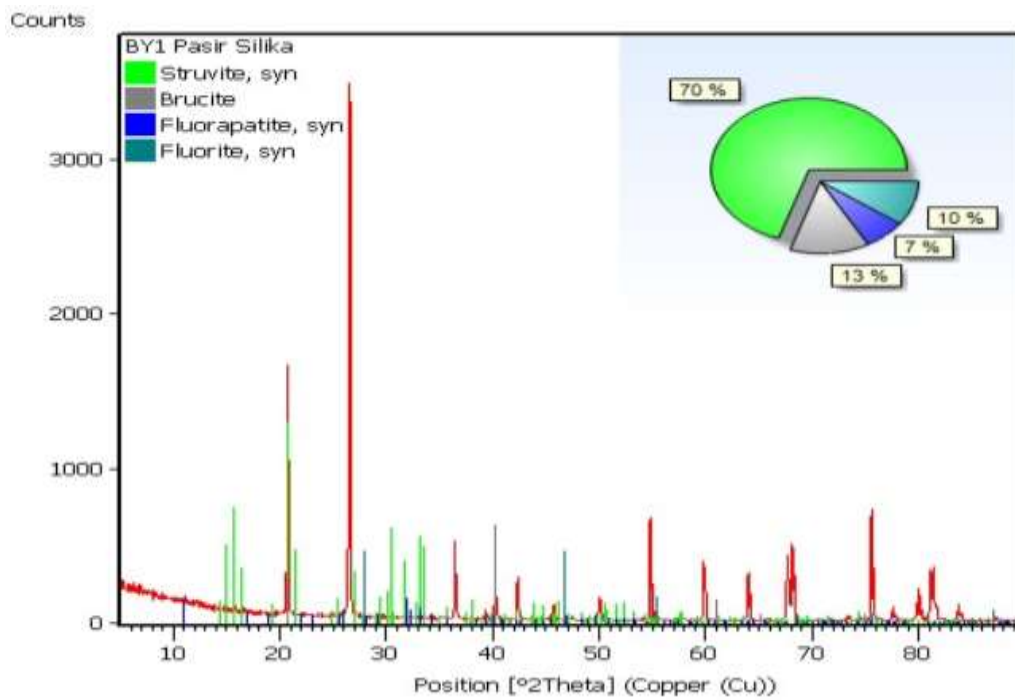
kritisasi seperti contohnya fosfat dan magnesium klorida. Pada kristal *struvite* dan jenis kristal yang lainnya juga mengandung unsur oksigen yang tinggi melalui rumus senyawa *struvite* $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$, *Fluorapatite* $(Ca_5(PO)_4)_3$. Melalui Tabel 4.11 dapat diketahui bahwa kandungan ion pengotor Ca dan F lebih terdapat banyak pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7, hal tersebut mengakibatkan pertumbuhan kristal *struvite* dapat terganggu (Iswarani, 2018).

Tabel 4.11 Hasil Analisis EDX

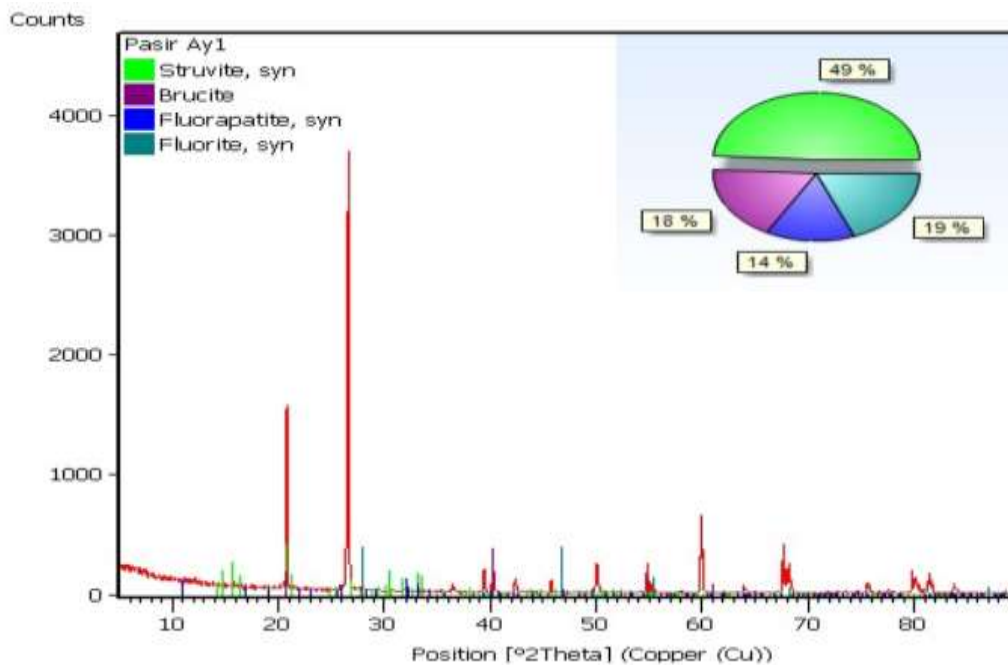
Unsur	Rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$	Rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$
	1,5:15:1	1,5:1:1,7
	% Berat	% Berat
Mg	18,53	15,59
Si	2,68	3,94
F	1,03	2,03
P	19,59	20,88
N	4,48	3,06
O	52,64	47,11
Ca	0,17	6,89

4.4.2 Hasil Analisis XRD

Analisis XRD dilakukan pada kedua variasi rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 dan 1,5:15:1, dimana keduanya berada pada kecepatan aliran dan jenis reaktor *fluidized bed* yang sama yaitu 0,014m/s dan menggunakan reaktor 3 kompartemen vertikal. XRD berfungsi untuk mengamati intensitas dan posisi puncak kristal yang terbantu (Pratama, 2015).



Gambar 4.36 Hasil Analisis XRD *Seed* Material Silika dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1



Gambar 4.37 Hasil Analisis XRD *Seed* Material Silika dengan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7

Pengujian XRD dilakukan pada benda uji (pasir silika yang telah ditumbuhi *struvite*) dengan berat 1 gram (sesuai wadah benda uji pada alat XRD). Analisis data untuk hasil uji XRD dilakukan dengan menggunakan software *Highscore Plus Analysis* pada Laboratorium Teknik Material ITS. Pada Gambar 4.36 menunjukkan hasil XRD pada variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1, dimana dapat kita ketahui bahwa terdapat 4 titik puncak yang dominan pada kristal, teridentifikasi sebagai jenis kristal *struvite* ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (70%), kristal *bruchite* (MgOH_2) (13%), kristal Fluorite (CaF_2) (10%) dan kristal *Fluorapatite* ($\text{Ca}_5(\text{PO})_4\text{F}$) (7%). Sedangkan pada Gambar 4.37 menunjukkan hasil XRD pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 dimana teridentifikasi 4 titik puncak dominan kristal yaitu jenis kristal *struvite* (49%), kristal *bruchite* (18%), kristal Fluorite (19%) dan kristal *Fluorapatite* (14%). Hasil persentase kristal merupakan persentase berat dari benda uji yang masuk ke dalam alat XRD.

Pada kedua Gambar 4.36 dan 4.37 dapat diketahui bahwa kristal *struvite* banyak terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 yaitu sebesar 70%. Hasil XRD tersebut sesuai dengan hasil EDX dimana pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 konsentrasi Ca hanya sebesar 0,17% saja sehingga dapat dipastikan kristal yang terbentuk pada rasio molar tersebut mengandung lebih banyak *struvite* murni. Menurut Guadie *et al.* (2014) menyatakan bahwa apabila keberadaan Ca tidak terdapat pada kristal maka hasil SEM, XRD dan komposisi kimia menyatakan bahwa produk yang *terecovery* hampir seluruhnya mengandung *struvite* murni. Berbeda pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 kristal *struvite* yang terbentuk hanya 49% saja, hal ini dikarenakan masih adanya ion pengotor berupa Ca khususnya dan F yang menyebabkan kemurniannya berkurang, kalsium dan fluorida yang berkompetisi dapat membentuk senyawa *fluorapatite* ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) dan *fluorite* (CaF_2). Menurut Guadie *et al.* (2014) Ca pada air limbah dapat menghambat terbentuknya *struvite* karena Ca akan bereaksi dengan fosfat membentuk kalsium fosfat.

Keberadaan konsentrasi amonium yang besar pada air limbah sangat menguntungkan dalam pembentukan *struvite* fase padat. Dalam tujuan merecovery fosfat dan amonium untuk menghasilkan kristal *struvite* maka diperlukan pengaturan pH optimum pada 8-9 dan pengaturan konsentrasi amonium yang tinggi

pada rasio molar $[Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}]$ agar didapat efisiensi pengolahan dan kemurnian struvite yang memuaskan (Warmadewanthi dan Liu, 2009). Pada penelitian yang dilakukan oleh Warmadewanthi dan Liu, dengan konsentrasi amonium berlebih $[NH_4^+:PO_4^{3-}]$ 15:1 dapat meningkatkan penyisihan fosfat 92,5% dengan menghasilkan presipitat kristal *struvite* yang lebih tinggi. Pada Tabel 4.12 dapat dilihat komposisi penyusun dari produk yang dihasilkan dan beratnya. Zat yang terkandung dalam produk adalah kristal *struvite*, kristal *bruchite*, kristal *fluorite* dan kristal *fluorapatite*.

Tabel 4.12. Persentase dan Berat Senyawa Penyusun Produk

No	Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$	Seed material	Persentase Berat (%)	Total produk (g)	Berat zat (g)
1	1,5:15:1	<i>Fluorapatite</i>	7	1045	73,15
		<i>Fluorite</i>	10		104,50
		<i>Bruchite</i>	13		135,85
		<i>Struvite</i>	70		731,50
2	1,5:1:1,7	<i>Fluorapatite</i>	14	1008	141,12
		<i>Fluorite</i>	19		191,52
		<i>Bruchite</i>	18		181,44
		<i>Struvite</i>	49		493,92

Berdasarkan data tersebut maka sampel endapan pasir silika dengan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 memiliki jumlah kristal *struvite* sebesar 731,5 gram, jumlah tersebut lebih banyak bila dibandingkan dengan sampel endapan pasir silika yang memiliki rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7. Jumlah banyaknya *struvite* yang terbentuk merupakan perkalian antara persen kemurnian *struvite* yang terbentuk pada *seed* pasir silika dengan total produk yang dihasilkan setelah proses kristalisasi.

Pada penelitian ini sebaiknya diperlukan analisis terhadap konsentrasi kalsium awal pada setiap proses kristalisasi yang bertujuan untuk mengetahui penyisihan kalsium yang terjadi dan melihat kinetika reaksi dari mineral kalsium fosfat yang terbentuk terhadap kedua variasi rasio molar air limbah yang digunakan dalam penelitian.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang didapat pada penelitian ini adalah:

1. Kecepatan aliran yang efektif dalam proses kristalisasi limbah cair pupuk PT Petrokimia Gresik adalah 0,014m/s. Pengaruh kecepatan aliran terhadap *removal* fosfat dan amonium adalah semakin rendah kecepatan aliran maka semakin meningkatkan efisiensi *removal* fosfat dan amonium serta semakin banyak dalam pembentukan kristal *struvite*.
2. Rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:1:1,7 adalah rasio molar yang efektif dalam proses kristalisasi limbah cair pupuk PT Petrokimia Gresik apabila diaplikasikan dalam skala industri, dimana mampu meremoval fosfat dan amonium sebesar 85% dan 71%. Pemilihan rasio molar tersebut berdasarkan pertimbangan biaya pemakaian bahan kimia amonium sintetis dan pencegahan dampak pencemaran lingkungan akibat residual amonium yang.
3. Bentuk reaktor *fluidized bed* yang efektif dalam proses kristalisasi limbah cair pupuk PT Petrokimia Gresik adalah reaktor dengan 3 kompartemen vertikal. Reaktor *fluidized bed* 3 kompartemen vertikal memiliki dimensi reaktor yang lebih besar sehingga waktu detensi (HRT) didalam reaktor lebih lama dan menyebabkan peningkatan efisiensi *removal* fosfat dan amonium lebih besar daripada reaktor 2 kompartemen vertikal dan *struvite* yang dihasilkan juga lebih banyak.
4. Hasil analisa SEM menunjukkan bahwa kristal *struvite* menempel pada permukaan *seed* pasir silika. Bentuk kristal seperti *rod like irregular* menyerupai balok memanjang dengan permukaan tidak rata. Hasil EDX menunjukkan bahwa unsur utama penyusun *struvite* yaitu N, P, O, dan Mg. Kemurnian *struvite* berdasarkan analisa XRD yaitu 49%. Kemurnian *struvite* dapat ditingkatkan dengan penggunaan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 sehingga kemurnian *struvite* dapat mencapai 70% dan bentuk kristal seperti *cube like crystal* menyerupai kubus berpermukaan rata.

5.1 Saran

Saran yang diberikan untuk penelitian ini adalah:

1. Diperlukan penelitian lanjutan dengan menggunakan kecepatan aliran yang lebih tinggi hingga fluidisasi mencapai kompartemen tengah dari reaktor *fluidized bed* 3 kompartemen vertikal. Hal ini dimaksudkan untuk mengetahui adanya pengaruh terhadap efisiensi *removal* fosfat dan amonium serta produktifitas *struvitenya*.
2. Diperlukan adanya penelitian lanjutan menggunakan reaktor *fluidized bed* dengan penambahan proses resirkulasi air limbah. Hal ini bertujuan untuk membandingkan efisiensi *removal* fosfat dan amonium serta produktifitas *struvite* dengan yang tanpa resirkulasi.
3. Pada penelitian selanjutnya, untuk membandingkan antara 2 konfigurasi bentuk reaktor *fluidized bed* sebaiknya digunakan reaktor yang memiliki volume reaktor yang sama. Hal ini dimaksudkan agar dengan variasi kecepatan penelitian yang berbeda maka dapat diketahui performa terbaik diantara kedua bentuk reaktor *fluidized bed*.

DAFTAR PUSTAKA

- Aldaco, R., Garea, A. dan Irabien, A. 2007. *Calcium Fluoride Recovery from Fluoride Wastewater in A Fluidized Bed Reactor*. Water Research. 41 : 810-818.
- Amini, S. dan Susilowati, R. 2010. *Produksi Biodiesel dari Mikroalga Botryococcus braunii*. Balai Besar Riset Pengolahan Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan, KKP.
- Anggrainy, A. D. 2015. *Penyisihan dan Recovery Fosfat dari Air Limbah Rumah Sakit dengan Proses Kristalisasi*. Tesis. ITS : Surabaya.
- Bagastyo, A. Y., Anggrainy, A. D., Nindita, C. S., dan Warmadewanthi. 2017. *Electrodialytic removal of fluoride and calcium ions to recover phosphate from fertilizer industry wastewater*. Sustainable Environment Research. Vol. 27, hal 230-237.
- Bhuiyan, M. I. H., Mavinic, D. S., dan Kochl, F. A. 2008. *Phosphorus Recovery from Wastewater Through Struvite Formation in Fluidized Bed Reactors. A Sustainable Approach*.
- Carpenter, S., Caraco, N.F., Corell, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N dan Smith, V.H. (1998). *Nonpoint Pollution Of Surface Water With Phosphorus And Nitrogen*. Ecological application. Vol. 8 (3), hal 559-568.
- Cusick, D. R. dan Logan, B. E. 2012. *“Phosphate Recovery as Struvite Within A Single Chamber Microbial Electrolysis Cell”*. Bioresource Technology Vol.107, hal 110-115.
- Chi Su, C., Dulfo, L.D., Dalida, M.L.P dan Lu, M.C. 2014. *Magnesium Phosphate Crystallization In A Fluidized-Bed Reactor: Effect Of pH, Mg:P Molar Ratio And Seed*. Separation and Purification Technology. Vol. 125, hal 90-96.
- Dewi, D. F. 2002. *Studi Penyisihan Fosfat dengan Proses Kristalisasi Menggunakan Reactor Fluidized Bed*. Tugas Akhir ITS: Surabaya.
- Fattah, K., Mavinic, D.S., Koch, F.A., Jacob, C., 2008. *Determining the Feasibility Of Phosphorus Recovery As Struvite From Filter Press Centrate In A*

- Secondary Wastewater Treatment Plant*. J. Environ. Sci. Health Vol 43 (7), hal 756-764.
- Fitriana, A. dan Warmadewanthi, IDAA. 2016. *Penurunan Kadar Amonium dan Fosfat pada Limbah Cair Industri Pupuk*. Jurnal Teknik ITS. Vol 5 (2), hal 107-111.
- Fogler, H.S., Gurmen, M.N. 2008. *Elements of Chemical Reaction Engineering 4th Edition*. Michigan : University of Michigan.
- Guadie, A., Xia, S., Jiang, W., Zhang, Z., Hermanowich, S.W., Xu, X dan Shen, S. (2014). *Enhanced Struvite Recovery From Wastewater Using A Novel Cone-Inserted Fluidized Bed Reactor*. Journal of Environmental Sciences. Vol. 26, hal 765-774.
- Huang, H., Liu, j., Zhang,P., Zhang, D dan Gao, F. *Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and from semiconductor wastewater using chemical precipitation*. Journal of Chemical Engineering. Vol. 307, hal 696-706, 2017.
- Ibad, M. M. 2013. *Bioremediasi Limbah Cair PT Petrokimia Gresik dengan Bakteri Indigenus*. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Iswarani, W. P. 2018. *Recovery Fosfat dari Limbah Cair PT Petrokimia Gresik Menggunakan Teknik Aerasi dan Presipitasi*. Tugas Akhir. ITS : Surabaya.
- Ikhlas, N. 2017. *Pengaruh Ph, Rasio Molar, Jenis Presipitan, dan Ion Pengganggu dalam Recovery Amonium dan Fosfat Pada Limbah Cair PT Petrokimia Gresik dengan Metode Presipitasi Struvite*. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Koch, F. A., Mavinic, S., dan Yonemitsu, N. 2009. *Fluidized Bed Wastewater Treatment*. United States Patent US 7622047 B2.
- Liu, Zhigang., Zhao, Qingliang., Wei, Liangliang., Wu, Deli dan Ma, Luming. 2011. *Effect of Struvite Seed Crystals on MAP Crystallization*. Chemical Technology Biotechnol. Vol. 86, hal 1394–1398.
- Li, X.Z., Q.L.Zhao dan X.D.Hao. 1999. *Ammonium Removal From Landfill Leachate By Chemical Precipitation*. Waste Management. Vol. 19, hal 409-415.

- Masduqi, A. dan Assomadi, A.F. 2012. *Operasi dan Proses Pengolahan Air*. ITS Press: Surabaya.
- Mullin, J.W. 2001. *Crystallization* 4th edition. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Myerson, A.S. 2002. *Handbook of industrial crystallization*. 2nd edition, Butterworth-Heinemann, USA.
- Morse, G.K, Brett, S.W., Guy, J.A dan Lestar, J.N. 1998. *Review: Phosphorus Removal and Recovery Technologies*. *The Science of the Total Environment*. Vol. 212, hal 69-81.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M. and Schroeder, E.D. 1998. *Struvite Scale Potential Determination Using a Computer Model*. *World Water & Environmental Resources Congress in Philadelphia, PA*. Vol. 32(12), hal 3607-3614.
- Ohlinger, K.N dan Mahmood, R.J. 2003. *Struvite Scale Potential Determination Using a Computer Model*. *World Water & Environmental Resources*.
- Pratama, R.R.P. 2015. *Recovery Amonium dan Fosfat Limbah Cair PT Petrokimia Gresik melalui Proses Presipitasi menggunakan Magnesium*. Tugas Akhir. ITS : Surabaya
- Qasim, S.R. 1985. *Wastewater Treatment Plants : Planning, Design, and Operation*. CBS College Publishing New York. USA.
- Rahaman, M.S., Ellis, N., Mavinic, D. S. 2008. *Effects of Various Process Parameters on Struvite Precipitation Kinetics and Subsequent Determination of Rate Constants*. Vol. 57 (5), hal 647 – 654.
- Rahman, M.M., Salleh, M.A., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M.M., dan Ra, C.S. 2014. *Production Of Slow Release Crystal Fertilizer from Wastewaters Through Struvite Crystallization – A review*. *Arabian Journal of Chemistry* Vol. 7, hal 139-155.
- Ronteltap, M., Maurer, M., dan Gujer, W. 2007. *Struvite Precipitation Thermodynamics in Source-Separated Urine*. *Water research*. Vol. 5, hal 977-984.
- Ronteltap, M., Maurer, M., Hausherr, R dan Gujer, W. 2007. *Struvite Precipitation From Urine- Influencing Factors On Particle Size*. *Water research*. Vol. 44, hal 2038-2046.

- Sahoo, S. 2012. *Fluidized Bed Reactor: Design and Application for Abatement of Fluoride*. Rourkela: Institut Teknologi Nasional Rourkela.
- Simamora, L.A., dan Sudarno., Istirokhatun, T. *Kultivasi Mikroalga Sebagai Metode Pengolahan Dalam Menyisihkan Kadar Cod Dan Amonium Pada Limbah Cair Tahu*. 2017. *Jurnal Teknik Lingkungan*. Vol. 6, No. 1.
- Sudarma, W. 2010. *Pengolahan Ammonium Nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) Pada Lindi TPA Benowo Dengan Presipitasi Struvite (Magnesium Ammonium Phosphate) Menggunakan Continuous Flow Stirred Tank Reactor*. Tesis. ITS : Surabaya.
- Shih, Y. Jen., Ralf Ruffle.M. Abarca., Mark Daniel G. de Luna., Yao Hui Huang., Ming Chun Lu. 2017. *Recovery Of Phosphorus From Synthetic Wastewaters By Struvite Crystallization In A Fluidized Bed Reactor: Effect Of Ph, Phosphate Concentration And Coexisting Ions*. *Chemosphere*. Vol. 173, hal 466-473.
- Sokol, W. 2003. *Digested Wastewater Treatment by Using 3 Step od Fluidized Bed Reactor by Using Low Density*. *Biochemical Engineering Journal*. Vol. 15, hal 1-10.
- Tang, P dan Ma, Huan. 2016. *Effects of Solution pH and Seed Material on MAP*. *International Journal of Environmental Protection and Policy*. Vol. 4 (6), hal 171-177.
- Tarrago, E., Puig, S., Rusalleda, M., Balaquer, M.D dan Colprim, J. 2016. *Controlling Struvite Particles Size Using The Up-Flow Velocity*. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 302, hal 819-827.
- Titiresmi dan Sopiah, N. 2006. *Teknologi Biofilter untuk Pengolahan Limbah Ammonia*. *Jurnal Teknik Lingkungan*. Vol. 7, hal 173-179.
- Ueno, Y. dan Fuji, M. 2001. *Three Years Experience of Operating and Selling Recovered Struvite from Full Scale Plant*. *Environmental Technology*. 22 : 1373-1381.
- Wang, J., Burken, J.G., dan Zhang, X. 2006. *Effect of Seeding Materials and Mixing Strength on Struvite Precipitation*. *Water Environment Research*. Vol. 78, hal 125-132.

- Warmadewanthi, Liu, J.C. 2009. “*Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater*”. *Journal of Separation and Purification Technology*. Vol 64, pp. 368–373.
- Ye, X., Gao, Y., Cheng, J., Chu, D., Ye, Z.L dan Chen, S. 2018. *Numerical Simulation Of Struvite Crystallization In Fluidized Bed Reactor*. Vol. 176, hal 242-253.
- Bachtiar, Y.F.R. 2018. *Studi Kristalisasi Struvite Pada Air Limbah Industri Pupuk Dengan Menggunakan Reaktor Fluidized Bed*. Tugas Akhir Departemen Teknik Lingkungan ITS.

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

LAMPIRAN 1
PERHITUNGAN VARIABEL KECEPATAN ALIRAN (Y) DAN
KEBUTUHAN SEED MATERIAL (M)

1. Perhitungan Variabel Kecepatan Aliran (v) Silica sebagai Seed Material

Diketahui

$$\begin{aligned}\psi &= 0,75 \\ \rho_b &= 2650 \text{ kg/m}^3 \\ dp &= 0,341 \text{ mm} = 3,41 \times 10^{-4} \text{ m (No. Sieve: 30/60)} \\ \rho_f &= 1000 \text{ kg/m}^3 \\ \mu &= 8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m.s (pada suhu } 25^\circ\text{C)}\end{aligned}$$

Perhitungan

• Menghitung η

$$\begin{aligned}\eta &= g (\rho_b - \rho_f) \\ &= 9,8 \text{ m/s}^2 (2650 - 1000) \text{ kg/m}^3 \\ &= 16170 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}^2\end{aligned}$$

• Menghitung ϵ_{mf}

$$\epsilon_{mf} = 0,586 \times \psi^{-0,72} \times \left(\frac{\mu^2}{\rho_f \times \eta \times dp^3} \right)^{0,029} \times \left(\frac{\rho_f}{\rho_b} \right)^{0,021}$$

$$\epsilon_{mf} = 0,586 \times 0,78^{-0,72} \times$$

$$\left(\frac{(8,91 \times 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{m}} \cdot \text{s})^2}{1000 \text{ kg/m}^3 \times 16170 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}^2 \times (3,41 \times 10^{-4} \text{ m})^3} \right)^{0,029} \times$$

$$\left(\frac{1000 \text{ kg/m}^3}{2650 \text{ kg/m}^3} \right)^{0,021}$$

$$\epsilon_{mf} = 0,581$$

• Menghitung kecepatan fluidisasi minimum (v_{mf})

$$v_{mf} = \frac{(\psi dp)^2}{150\mu} \times \eta \times \frac{\epsilon_{mf}^3}{1 - \epsilon_{mf}}$$

$$v_{mf} = \frac{(0,75 \times 3,41 \times 10^{-4} \text{ m})^2}{150 \times 8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m.s}} \times 16170 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}^2 \times \frac{(0,581)^3}{1 - (0,581)}$$

$$v_{mf} = 3,704 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

- Menghitung kecepatan fluidisasi maksimum (v_t) dengan menggunakan rumus saat $0,4 < N_{re} < 500$)

$$v_t = (1,78 \times 10^{-2} \times \eta^2 / (\rho_f \times \mu)^{1/3}) \times dp$$

$$v_t = ((1,78 \times 10^{-2} \times (16170 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}^2)^2) / (1000 \text{ kg/m}^3 \times 8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m} \cdot \text{s})^{1/3}) \times 3,41 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$v_t = 5,92 \times 10^{-2} \text{ m/s}$$

- Mengecek N_{re}

$$N_{re} = \frac{dp \times \rho_f \times v}{\mu}$$

$$N_{re} = \frac{3,41 \times 10^{-4} \text{ m} \times 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 5,92 \times 10^{-2} \text{ m/s}}{8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m} \cdot \text{s}}$$

$$N_{re} = 22,656 \text{ (OK, dikarenakan dalam range } 0,4 < N_{re} < 500)$$

Berdasarkan perhitungan diatas maka dapat disimpulkan nilai v_{mf} dan v_t dari material silika adalah $3,704 \times 10^{-3} \text{ (m/s)}$ dan $5,92 \times 10^{-2} \text{ (m/s)}$. Pada perhitungan seperti dengan rumus diatas, dimana mempertimbangan bahwa berat jenis seed material silika telah dibebani berat jenis struvite (berat jenis struvite 1700 kg/m^3) maka nilai v_{mf} dan v_t dari material silika adalah $6,92 \times 10^{-3} \text{ (m/s)}$ dan $9,49 \times 10^{-2} \text{ (m/s)}$. Variabel kecepatan aliran (v) yang digunakan dalam penelitian harus memasuki rentang nilai v_{mf} dan v_t . Maka nilai v yang diambil adalah:

$$(v) \text{ variabel 1} = 0,014 \text{ m/s}$$

$$(v) \text{ variabel 2} = 0,02 \text{ m/s}$$

$$(v) \text{ variabel 3} = 0,027 \text{ m/s}$$

Dalam mengatur kecepatan aliran yang memasuki reaktor, maka digunakan pompa yang dapat diatur debit. Pengaturan debit pompa disesuaikan dengan nilai v yang akan digunakan. Berdasarkan nilai v diatas maka Debit (Q) yang digunakan ialah:

$$Q = v \times A_c$$

$$Q_1 = 0,014 \text{ m/s} \times 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = 2,74 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} = 1,6 \text{ L/menit}$$

$$Q_2 = 0,02 \text{ m/s} \times 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = 3,92 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} = 2,4 \text{ L/menit}$$

$$Q_3 = 0,027 \text{ m/s} \times 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = 5,29 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} = 3,2 \text{ L/menit}$$

Pada penelitian ini durasi dari running reaktor adalah 70 menit, sehingga total air limbah yang digunakan ialah:

$$Q \text{ total 1} = 1,6 \text{ L/menit} \times 70 \text{ menit} = 112 \text{ L}$$

$$Q \text{ total 2} = 2,4 \text{ L/menit} \times 70 \text{ menit} = 168 \text{ L}$$

$$Q \text{ total 3} = 3,2 \text{ L/menit} \times 70 \text{ menit} = 224 \text{ L}$$

Perhitungan kecepatan dan waktu tinggal pada reaktor 2 kompartemen vertikal:

- **Variabel 1 (1,6 L/menit)**

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 1} &= 1,6 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/ml} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00196 \text{ m}^2) \\ &= 0,014 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 2} &= 1,6 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/ml} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00785 \text{ m}^2) \\ &= 0,0034 \text{ m/s} \end{aligned}$$

- **Variabel 2 (2,4 L/menit)**

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 1} &= 2,4 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/ml} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00196 \text{ m}^2) \\ &= 0,02 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 2} &= 2,4 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/ml} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00785 \text{ m}^2) \\ &= 0,0051 \text{ m/s} \end{aligned}$$

- **Variabel 3 (3,2 L/menit)**

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 1} &= 3,2 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/ml} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00196 \text{ m}^2) \\ &= 0,027 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 2} &= 3,2 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/ml} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00785 \text{ m}^2) \\ &= 0,0068 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Perhitungan kecepatan dan waktu tinggal pada reaktor 3 kompartemen vertikal:

Berikut merupakan cek ulang kecepatan aliran dengan debit yang telah ditentukan

- **Variabel 1 (1,6 L/menit)**

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 1} &= 1,6 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/mL} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00196 \text{ m}^2) \\ &= 0,014 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 2} &= 1,6\text{L/menit} / (1000 \text{ L/mL} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00503 \text{ m}^2) \\ &= 0,0053 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 3} &= 1,6 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/mL} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00785 \text{ m}^2) = \\ &0,0034 \text{ m/s} \end{aligned}$$

- **Variabel 2 (2,4 L/menit)**

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 1} &= 2,4 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/mL} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00196 \text{ m}^2) = \\ &0,02 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 2} &= 2,4 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/mL} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00503 \text{ m}^2) = \\ &0,0079 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 3} &= 2,4 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/mL} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00785 \text{ m}^2) = \\ &0,0051 \text{ m/s} \end{aligned}$$

- **Variabel 3 (3,2 L/menit)**

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 1} &= 3,2 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/mL} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00196 \text{ m}^2) = \\ &0,027 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 2} &= 3,2 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/mL} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00503 \text{ m}^2) = \\ &0,0106 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kompartemen 3} &= 3,2 \text{ L/menit} / (1000 \text{ L/mL} \times 60 \text{ detik/menit} \times 0,00785 \text{ m}^2) = \\ &0,0068 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Berikut merupakan perhitungan waktu detensi air limbah dalam reaktor 2 kompartemen vertikal: .

$$\begin{aligned} \text{Volume Reaktor} &= (A1 \times H1) + (A2 \times H2) \\ &= (0,00196 \text{ m}^2 \times 1,5\text{m}) + (0,00785 \text{ m}^2 \times 0,25 \text{ m}) = 0,00294 + 0,00196 \\ &= 0,004906 \text{ m}^3 = 4,906 \text{ L} \end{aligned}$$

- Td Variabel 1 (kecepatan 0,014 m/s) = 4,906 L / 1,6 L/menit = 3,066 menit
- Td Variabel 2 (kecepatan 0,02 m/s) = 4,906 L / 2,4 L/menit = 2,044 menit
- Td Variabel (kecepatan 0,027 m/s) 3 = 4,906 L / 3,2 L/menit = 1,533 menit

Berikut merupakan perhitungan waktu detensi air limbah dalam reaktor 3 kompartemen vertikal: .

$$\begin{aligned}\text{Volume Reaktor} &= (A1 \times H1) + (A2 \times H2) + (A3 \times H3) \\ &= (0,00196 \text{ m}^2 \times 0,75 \text{ m}) + (0,00503 \text{ m}^2 \times 0,75) + (0,00785 \text{ m}^2 \times 0,25 \text{ m}) \\ &= 0,00147 + 0,0038 + 0,0019 \text{ m}^3 = 0,00717 \text{ m}^3 = 7,17 \text{ L}\end{aligned}$$

- Td Variabel 1 (kecepatan 0,014 m/s) = 7,17 L / 1,6 L/menit = 4,48 menit
- Td Variabel 2 (kecepatan 0,02 m/s) = 7,17 L / 2,4 L/menit = 2,99 menit
- Td Variabel 3 (kecepatan 0,027 m/s) = 7,17 L / 3,2 L/menit = 2,24 menit

Perhitungan *Hdraulic Loading Rate (HLR)* dan *Hdraulic retention time (HRT)* pada reaktor 2 kompartemen vertikal:

HLR = Hydraulic loading rate

$$\begin{aligned}\text{HLR Variabel 1 (kecepatan 0,014 m/s)} &= Q/A = 2,74 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} / 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\ &= 14 \text{ L/m}^2\text{s}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{HLR Variabel 2 (kecepatan 0,02 m/s)} &= Q/A = 3,92 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} / 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\ &= 20 \text{ L/m}^2\text{s}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{HLR Variabel 3 (kecepatan 0,027 m/s)} &= Q/A = 5,29 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} / 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\ &= 27 \text{ L/m}^2\text{s}\end{aligned}$$

HRT = Hydraulic Retention Time

- HRT Variabel 1 (kecepatan 0,014 m/s) = 4,906 L / 1,6 L/menit = 3,066 menit
- HRT Variabel 2 (kecepatan 0,02 m/s) = 4,906 L / 2,4 L/menit = 2,044 menit
- HRT Variabel 3 (kecepatan 0,027 m/s) = 4,906 L / 3,2 L/menit = 1,533 menit

Semakin kecil HLR maka HRT dalam reaktor FBR semakin besar dimana waktu detensi semakin lama sehingga *struvite* semakin banyak terbentuk dan mempercepat terjadinya *clogging*.

Perhitungan *hydraulic loading rate* (HLR) dan *Hydraulic retention time* (HRT) pada reaktor 3 kompartemen vertikal:

Kompartemen bawah:

$$\text{HLR Variabel 1 (kecepatan 0,014 m/s)} = Q/A = 2,74 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} / 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\ = 14 \text{ L/m}^2\text{s}$$

$$\text{HLR Variabel 2 (kecepatan 0,02 m/s)} = Q/A = 3,92 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} / 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\ = 20 \text{ L/m}^2\text{s}$$

$$\text{HLR Variabel 3 (kecepatan 0,027 m/s)} = Q/A = 5,29 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} / 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\ = 27 \text{ L/m}^2\text{s}$$

Kompartemen tengah:

$$\text{HLR Variabel 1 (kecepatan 0,014 m/s)} = Q/A = 2,74 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} / 5,03 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\ = 5,4 \text{ L/m}^2\text{s}$$

$$\text{HLR Variabel 2 (kecepatan 0,02 m/s)} = Q/A = 3,92 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} / 5,03 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\ = 7,8 \text{ L/m}^2\text{s}$$

$$\text{HLR Variabel 3 (kecepatan 0,027 m/s)} = Q/A = 5,29 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} / 5,03 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\ = 10,5 \text{ L/m}^2\text{s}$$

HRT = *Hydraulic retention time*

- Td Variabel 1 (kecepatan 0,014 m/s) = 7,17 L / 1,6 L/menit = 4,48 menit
- Td Variabel 2 (kecepatan 0,02 m/s) = 7,17 L / 2,4 L/menit = 2,99 menit
- Td Variabel 3 (kecepatan 0,027 m/s) = 7,17 L / 3,2 L/menit = 2,24 menit

Pada reaktor 3 kompartemen, HLR lebih kecil daripada reaktor 2 kompartemen sehingga HRT dalam reaktor 3 kompartemen semakin besar. Hal ini berarti waktu detensi didalam reaktor 3 kompartemen semakin lama sehingga *struvite* semakin banyak terbentuk dan mempercepat terjadinya *clogging*.

2. Perhitungan Kebutuhan Seed Material (M)

Kebutuhan *Seed Material* yang digunakan harus menyesuaikan dengan tinggi reaktor dan tinggi ekspansi bed saat kecepatan aliran maksimum, sehingga *Seed Material* tidak terlempar keluar reaktor.

Silica sebagai Seed Material

$$N_{re} = \frac{dp \times \rho_f \times v}{\mu}$$

$$N_{re} = \frac{3,9 \times 10^{-4} \text{ m} \times 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 0,01 \text{ m/s}}{8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m.s}}$$

$$N_{re} = 4,4$$

- Menghitung n

$$n = 4,4 \times Re_t^{-0,03}$$

$$n = 4,4 \times 4,4^{-0,03}$$

$$n = 4,21$$

- Menghitung ϵ

$$\epsilon^n = \frac{v}{vt}$$

$$\epsilon^{4,21} = \frac{0,01 \text{ m/s}}{0,0677 \text{ m/s}}$$

$$\epsilon = 0,635$$

- Menghitung M maksimum

$$M = A_c \times H \times (1-\epsilon) \times \rho_b$$

$$M = 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \times 1,5 \text{ m} \times (1-0,635) \times 2650 \text{ kg/m}^3$$

$$M = 2,84 \text{ kg}$$

M *Seed Material* yang digunakan tidak boleh melebihi M maksimum dari setiap *Seed Material*. Berdasarkan perhitungan diatas massa *Seed Material* yang dapat digunakan adalah sebesar 2,84 kg, namun untuk lebih aman maka digunakan massa 1 kg.

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

LAMPIRAN 2 PERHITUNGAN KEBUTUHAN MgCl₂

Konsentrasi Mg²⁺ yang ditambahkan mengacu pada kadar PO₄³⁻ eksisting pada air limbah. Pada penelitian ini rasio molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] sebesar 1,5: 15: 1 dan 1,5: 1:1,7, semisal konsentrasi [PO₄³⁻] pada air limbah sebesar a mg/L. Maka Mg²⁺ yang dibutuhkan sebesar:

$$\text{Mg}^{2+} = 1,5 \times \text{PO}_4^{3-}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 1,5 \times a \text{ mg/L} : \text{Mr PO}_4^{3-}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 1,5 \times a \text{ mg/L} : 95 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 1,5 a/95 \text{ mmol/L}$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ (mg/L)} = (1,5 a/95) \text{ mmol/L} \times \text{Mr Mg}$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ (mg/L)} = (1,5 a/95) \text{ mmol/L} \times 24 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ (mg/L)} = 0,3789 a \text{ mg/L}$$

Air sampel sebanyak 1 L, maka MgCl₂ yang ditambahkan sebanyak:

$$\text{Berat MgCl}_2 = 0,3789 a \text{ mg/L} \times 1 \text{ L} \times \text{Mr MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 24$$

$$\text{Berat MgCl}_2 = 0,3789 a \text{ mg/L} \times 1 \text{ L} \times 203,30 / 24$$

$$\text{Berat MgCl}_2 = 3,209 a \text{ mg.}$$

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

LAMPIRAN 3 PERHITUNGAN KEBUTUHAN NH₄OH

Perhitungan Nilai Molar Air limbah menjadi [NH₄⁺] : [PO₄³⁻] 15:1

Penentuan rasio molar air limbah [NH₄⁺] : [PO₄³⁻] = 15:1 mengacu pada rasio molar [NH₄⁺] : [PO₄³⁻] eksisting pada air limbah yang akan diolah. Apabila diketahui rasio molar [NH₄⁺] : [PO₄³⁻] air limbah adalah 2,3 : 1 maka diperlukan penambahan [NH₄⁺]. Penambahan [NH₄⁺] dilakukan dengan menambahkan sejumlah larutan NH₄OH ke dalam air limbah. Perhitungan penambahannya adalah sebagai berikut:

- [NH₄⁺] yang diinginkan : [NH₄⁺] air limbah = 15 : 2,3 = 6,52. Hal ini menunjukkan perlu penambahan [NH₄⁺] sebanyak 6,52 kali dari kondisi eksisting air limbah.
- Misal massa [NH₄⁺] yang tersedia dalam 10 L air limbah = 3600 mg/L x 10L = 36000mg.
- Massa [NH₄⁺] yang dibutuhkan = 6,52 x 36000 mg = 234.720 mg
- Massa [NH₄⁺] yang perlu ditambahkan = [NH₄⁺] yang dibutuhkan - [NH₄⁺] tersedia = 234.720 – 36.000 = 198.720 mg
- Apabila diketahui larutan NH₄OH dalam 1L = 0,903 kg/L= 903.000mg/L
Maka massa NH₄ dalam NH₄OH = (mr NH₄ : mr NH₄OH) x massa NH₄OH = (18/35) x 903.000 mg/L = 464.399 mg/L
Massa [NH₄⁺] yang perlu ditambahkan = 198.720 mg.
- Volume NH₄OH yang perlu ditambahkan = 198.720 / 464.399 mg/L = 0,42 L= 420 mL NH₄OH (dalam 10L air limbah).

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

LAMPIRAN 4
PERHITUNGAN KEMURNIAN STRUVITE

Berat atom N (Ar N) = 14 g/mol

Berat molekul relatif *struvite*, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mr *struvite*) = 245,41 g/mol

Mol 1 g *struvite* = 1 g / Mr *struvite*

Mol 1 g *struvite* = 1 g / 245,41

Mol 1 g *struvite* = 0,00407 mol/g

$\text{NH}_4\text{-N}$ *struvite* teoritis = Ar N x mol 1 g *struvite*

$\text{NH}_4\text{-N}$ *struvite* teoritis = 14 g/mol x 0,00407 mol/g

$\text{NH}_4\text{-N}$ *struvite* teoritis = 0,057 g/g

$\text{NH}_4\text{-N}$ *struvite* teoritis = 57 mg/g

Berat atom N (Ar N) = 14 g/mol

Berat molekul relatif *dittmarite*, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mr *dittmarite*) = 155,33 g/mol

Mol 1 g *dittmarite* = 1 g / Mr *dittmarite*

Mol 1 g *dittmarite* = 1 g / 155,33

Mol 1 g *dittmarite* = 0,006437 mol/g

$\text{NH}_4\text{-N}$ *dittmarite* teoritis = Ar N x mol 1 g *dittmarite*

$\text{NH}_4\text{-N}$ *dittmarite* teoritis = 14 g/mol x 0,006437 mol/g

$\text{NH}_4\text{-N}$ *dittmarite* teoritis = 0,09 g/g

$\text{NH}_4\text{-N}$ *dittmarite* teoritis = 90 mg/g

Seluruh kristal yang terbentuk pada proses kristalisasi tidak dapat dipastikan mengandung 6 molekul H_2O , maka perhitungan didasarkan pada $\text{NH}_4\text{-N}$ *dittmarite* teoritis. Dari hasil penelitian diperoleh kandungan $\text{NH}_4\text{-N}$ dalam Kristal yaitu sebesar 64,28 mg/g maka kemurnian kristal yaitu:

$$\text{Purity} = \text{NH}_4\text{-N presipitat} / \text{NH}_4\text{-N teoritis}$$

$$\text{Purity} = (64,28 \text{ mg/g} / 90 \text{ mg/g}) \times 100\%$$

$$\text{Purity} = 71,42\%$$

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

LAMPIRAN 5
HASIL PENELITIAN

A. Konsentrasi Amonium

No	Td	2 kompartemen (X)			3 kompartemen (Y)		
		A rasio 1:1,7			A rasio 1:1,7		
		0,014	0,02	0,027	0,014	0,02	0,027
1	0	900,00	835,71	572,14	900,00	835,71	572,14
2	5	446,79	601,07	276,43	466,07	652,50	189,64
3	10	315,00	485,36	369,64	414,64	668,57	221,79
4	15	427,50	433,93	318,21	427,50	684,64	244,29
5	20	385,71	469,29	340,71	446,79	752,14	270,00
6	25	366,43	536,79	360,00	523,93	700,71	292,50
7	30	247,50	450,00	331,07	360,00	732,86	318,21
8	35	282,86	485,36	263,57	430,71	716,79	270,00
9	40	298,93	469,29	212,14	398,57	771,43	234,64
10	45	343,93	334,29	257,14	366,43	649,29	253,93
11	50	366,43	302,14	247,50	382,50	700,71	276,43
12	55	395,36	366,43	225,00	414,64	633,21	244,29
13	60	417,86	405,00	273,21	366,43	585,00	234,64
14	65	347,14	405,00	263,57	398,57	601,07	270,00
15	70	250,71	405,00	286,07	263,57	585,00	253,93
efisiensi		72%	52%	50%	71%	30%	56%

No	Td	2 kompartemen (X)			3 kompartemen (Y)		
		B rasio 15:1			B rasio 15:1		
		0,014	0,02	0,027	0,014	0,02	0,027
1	0	16924,32	17445,06	13539,42	16924,32	17445,06	13539,42
2	5	3632,14	4217,14	4686,43	3972,86	4967,45	4731,43
3	10	3908,57	4525,71	4050,00	4461,43	4339,33	3889,29
4	15	4024,29	5162,14	4047,68	3561,43	4047,68	3882,86
5	20	4242,86	5033,57	3882,86	3664,29	4153,47	3471,43
6	25	4455,00	4073,39	3722,14	3709,29	4038,13	3702,86
7	30	4519,29	4711,06	3490,71	4525,71	4224,00	3252,86
8	35	4242,86	4951,47	3741,43	4397,14	3996,44	3760,71
9	40	4551,43	4534,93	3985,71	4641,43	4143,92	3780,00
10	45	4461,43	4060,54	3953,57	4326,43	4316,93	3330,00
11	50	4435,71	4935,49	3921,43	4281,43	3781,74	3342,86
12	55	4114,29	4630,99	4037,14	3805,71	3954,75	3252,86
13	60	4101,43	4836,13	3818,57	3625,71	3675,95	3150,00
14	65	4461,43	4682,23	4011,43	3934,29	3925,91	3606,43
15	70	4345,71	4686,43	3921,43	3863,57	4294,52	3612,86

efisiensi	74%	73%	71%	77%	75%	73%
-----------	------------	------------	------------	------------	------------	------------

B. Konsentrasi Fosfat

no	td	2 kompartemen (X)			3 kompartemen (Y)		
		A rasio 1:1,7			A rasio 1:1,7		
		0,014	0,02	0,027	0,014	0,02	0,027
1	0	7191,61	7100,00	6183,87	7191,61	7100,00	6183,87
2	5	1626,13	2290,32	2450,65	3229,35	2565,16	2359,03
3	10	1282,58	2313,23	2290,32	1420,00	2336,13	2267,42
4	15	961,94	2267,42	2336,13	1213,87	2359,03	2267,42
5	20	755,81	2130,00	2313,23	1305,48	2336,13	2267,42
6	25	847,42	2244,52	2290,32	1122,26	2336,13	2290,32
7	30	984,84	2061,29	2290,32	1442,90	2244,52	2244,52
8	35	801,61	2244,52	2244,52	1099,35	2221,61	2267,42
9	40	893,23	2267,42	2267,42	1122,26	2198,71	2107,10
10	45	824,52	2267,42	2313,23	1099,35	2313,23	2244,52
11	50	755,81	2290,32	2290,32	1236,77	2359,03	1923,87
12	55	755,81	2244,52	2244,52	1099,35	2427,74	2244,52
13	60	801,61	2221,61	2152,90	1076,45	2359,03	2221,61
14	65	778,71	2290,32	2267,42	1053,55	2359,03	1992,58
15	70	755,81	2290,32	2313,23	1076,45	2336,13	1878,06
efisiensi		89%	68%	63%	85%	67%	70%

no	td	2 kompartemen (X)			3 kompartemen (Y)		
		B rasio 15:1			B rasio 15:1		
		0,014	0,02	0,027	0,014	0,02	0,027
1	0	5954,84	6138,06	4763,87	5954,84	6138,06	4763,87
2	5	229,03	526,77	751,23	121,39	467,23	723,74
3	10	233,61	366,45	444,32	137,42	398,52	700,84
4	15	215,29	375,61	563,42	121,39	384,77	641,29
5	20	219,87	325,23	723,74	147,73	366,45	563,42
6	25	219,69	334,39	325,23	127,11	398,47	545,10
7	30	224,41	352,71	380,19	132,84	407,68	760,39
8	35	219,69	352,37	590,90	143,15	389,35	531,35
9	40	215,29	361,87	426,00	143,15	311,48	426,00
10	45	215,29	384,77	444,32	127,11	366,45	407,68
11	50	210,71	403,10	430,58	131,69	334,39	467,23
12	55	210,71	352,71	517,61	143,15	366,45	444,32
13	60	210,71	343,55	407,68	133,98	343,55	421,42
14	65	215,29	325,23	421,42	142,00	325,18	430,58
15	70	210,71	348,13	517,61	132,84	325,23	412,26
efisiensi		96%	94%	89%	98%	95%	91%

BIOGRAFI PENULIS



Penulis bernama lengkap Yessie Ardina Kusuma, merupakan anak kedua dari 3 bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan SMA di SMAN 1 Gresik, pendidikan S1 di Departemen Teknik Lingkungan Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya pada tahun 2000 dan juga berkesempatan menempuh pendidikan S1 di Jurusan Pendidikan Matematika Universitas Adi Buana (UNIPA) Surabaya pada tahun 2008. Pada tahun 2016, penulis melanjutkan pendidikan Magister di Departemen Teknik Lingkungan Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya. Segala bentuk komunikasi yang ingin disampaikan kepada penulis terkait Tesis ini dapat disampaikan melalui email yessie.ardina@gmail.com.