

# Recovery Fosfat dan Amonium Menggunakan Teknik Presipitasi *Struvite*

Widya Prihasti Iswarani dan IDAA Warmadewanthi

Departemen Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik Sipil Lingkungan dan Kebumihan, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

*e-mail*: warma@its.ac.id

**Abstrak**—Limbah industri pupuk yang mengandung fosfat dan amonium dengan konsentrasi tinggi dapat diolah menggunakan teknik presipitasi *struvite*. Penelitian ini dilakukan dengan sistem *batch*. pH diatur pada pH 8; 8,2; dan 8,5. Rasio molar yang digunakan adalah 1,5:15:1; 2:15:1; 2,5:15:1; dan 3:15:1 dengan presipitan  $MgCl_2$ . *Running* presipitasi dilakukan dengan kecepatan pengadukan 158 rpm selama 60 menit dan dilanjutkan dengan sedimentasi selama 30 menit. Hasil penelitian menunjukkan pH optimum untuk presipitasi *struvite* adalah 8,5 dan rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  optimum adalah 1,5:15:1. Konsentrasi awal amonium adalah 12.282,60 mg/L dan *residual* amonium adalah 8.215,28 mg/L. Konsentrasi awal fosfat adalah 4180,33 mg/L dan *residual* fosfat adalah 1,90 mg/L.

**Kata Kunci**—Amonium, Fosfat, Presipitasi, *Struvite*,

## I. PENDAHULUAN

BATUAN fosfat adalah sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui. Berdasarkan jumlah kebutuhan fosfat saat ini, diperkirakan batuan fosfat hanya akan bertahan dalam waktu 30 sampai 300 tahun [1]. Untuk menjaga stabilitas fosfat, diperlukan sumber fosfat baru yang berkelanjutan [2]. Air limbah yang kaya dengan fosfat dapat digunakan sebagai sumber sekunder untuk memproduksi pupuk fosfat [3]. Air limbah industri pupuk yang memiliki konsentrasi fosfat dan amonium yang tinggi dapat dimanfaatkan untuk *direcovery* dalam bentuk *struvite*. *Struvite* adalah endapan yang terbentuk dari reaksi magnesium, amonium, dan fosfat dengan rasio molar yang sama membentuk  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  [4]. Dalam proses *recovery* fosfat sebagai *struvite* diperlukan sumber magnesium tambahan seperti  $MgCl_2$  dan  $MgSO_4$  [5]. Pada penelitian ini digunakan sumber magnesium  $MgCl_2$  karena memiliki kelarutan yang tinggi dan memiliki kemampuan *removal* fosfat yang baik [6].

Presipitasi *struvite* dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu rasio molar, pH, kecepatan pengadukan, laju dan waktu aerasi, dan keberadaan ion pengotor. Rasio molar memiliki dampak besar terhadap komposisi presipitat *struvite*. Penambahan magnesium yang berlebih dapat meningkatkan efisiensi *removal* pada proses ini, akan tetapi juga dapat menurunkan kemurnian *struvite* yang terbentuk [7]. pH merupakan faktor penting dalam pembentukan *struvite* karena berpengaruh pada kelarutan dan sifat termodinamikanya [8]. Penelitian ini akan dilakukan secara *batch* untuk menentukan kemampuan teknik presipitasi untuk *recovery* fosfat dari limbah cair PT Petrokimia Gresik dalam bentuk *struvite*. Permodelan pH dan rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  akan dilakukan terlebih dahulu menggunakan aplikasi PHREEQC *Interactive* (versi 3.3.12).

Setelah didapatkan variasi optimum, dilakukan pengujian di laboratorium untuk menentukan pengaruh pH dan rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  optimum pada proses *recovery* fosfat dalam bentuk *struvite*.

## II. METODE PENELITIAN

### A. Penelitian Pendahuluan

Penelitian pendahuluan dilaksanakan untuk mengetahui karakteristik limbah cair industri pupuk. Parameter yang akan diuji pada penelitian pendahuluan adalah COD, alkalinitas, amonium, fosfat, pH, DO, silika, fluor, kalsium, magnesium, aluminium, dan sulfat. Selain menguji karakteristik limbah cair industri pupuk, penelitian pendahuluan juga dilakukan untuk memilih variasi yang digunakan dalam penelitian. Untuk memilih variasi ini, dilakukan permodelan menggunakan aplikasi PHREEQC *Interactive* versi 3.3.12. Prediksi pembentukan spesies *struvite* dilakukan dengan cara memasukkan nilai  $K_{sp}$  *struvite*, karakteristik eksisting limbah, pH, dan variasi rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ . *Input* variasi pH ke aplikasi PHREEQC adalah pH 7-9. *Input* variasi rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  adalah mulai dari rasio molar 1:15:1 sampai dengan 4:15:1 dengan kenaikan rasio molar  $Mg^{2+}$  sebesar 0,5.

### B. Penelitian Utama

Reaktor yang digunakan dalam penelitian ini adalah *jar test apparatus* dan reaktor akrilik yang dilengkapi dengan kran untuk mengeluarkan presipitat. Pengoperasian reaktor dilakukan dengan sistem *batch*. Sampel limbah sebanyak 1 L dimasukkan ke dalam reaktor akrilik bervolume 1,2 L, selanjutnya ditambahkan  $MgCl_2$  ke dalam sampel untuk mendapatkan rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  sesuai hasil permodelan. pH akan diatur hingga tercapai pH optimum sesuai hasil permodelan. Setelah penambahan  $MgCl_2$ , *jar test apparatus* dinyalakan dan diatur pada kecepatan pengadukan yang digunakan mengacu pada penelitian [9] yaitu 158 rpm dan waktu pengadukan selama 60 menit. Pengadukan dilanjutkan dengan sedimentasi selama 30 menit. Selama proses presipitasi berlangsung, pH akan terus dipantau menggunakan pH meter tipe pH-*pen*. Parameter yang diuji adalah pH, *residual* fosfat, dan *residual* amonium.

## III. HASIL DAN PEMBAHASAN

### A. Karakteristik Air Limbah

Pada penelitian ini digunakan air limbah industri pupuk. Air limbah yang digunakan adalah air limbah tanpa

pengenceran ataupun pencampuran. Rasio molar  $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  adalah 15:1. Rasio molar ini di-input ke aplikasi PHREEQC untuk memperoleh variasi penelitian. Tabel 1 menunjukkan karakteristik air limbah industri pupuk.

Tabel 1.  
Hasil Karakterisasi Air Limbah Industri Pupuk

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	8858,00
Alkalinitas ( $HCO_3^-$ $CaCO_3$ )	mg/L	5280,00
DO	mg/L	0,00
pH	-	8,60

**B. Hasil Prediksi Variasi pH dan Rasio Molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$**

Variasi pH dan rasio molar dipilih dengan pertimbangan banyaknya presipitat *struvite* yang terbentuk dan konsentrasi *residual* fosfat serta amonium yang terkecil. Berdasarkan prediksi presipitat yang terbentuk, maka variasi pH yang digunakan dalam penelitian ini adalah 8; 8,2; dan 8,5. pH ini adalah pH yang akan dipertahankan dalam keadaan setimbang (pH *equilibrium*). Pemilihan variasi pH ini dikarenakan pada pH 8; 8,2; dan 8,5 terbentuk paling banyak presipitat *struvite* dibandingkan pada pH lain. Selain itu, pada pH 8; 8,2; dan 8,5 efisiensi *removal* amonium lebih tinggi dibandingkan pada pH lain pada *range* pH 7-9. Pada nilai pH 7-9, efisiensi *removal* fosfat sudah mencapai 99% sehingga pemilihan pH hanya didasarkan pada banyaknya *struvite* yang terbentuk serta efisiensi *removal* amonium.

**C. Pengaruh pH terhadap Efisiensi Removal Fosfat dan Amonium**

Derajat keasaman atau pH merupakan faktor penting dalam pembentukan *struvite*. Nilai pH akan mempengaruhi kelarutan *struvite* dan sifat termodinamikanya [8]. Kenaikan pH dapat meningkatkan laju nukleasi kristal *struvite* [10]. Selama proses presipitasi akan terjadi penurunan pH akibat penambahan reagen  $MgCl_2$  dan juga karena pelepasan proton selama pembentukan *struvite* [11].

Berdasarkan hasil eksperimen diperoleh *residual* amonium terbaik yaitu 6.006,31; 6.812,76; 6.917,95; dan 8.215,28 mg/L. *Residual* amonium 6.006,31 mg/L tidak dipilih sebagai hasil optimum karena menyisakan *residual* fosfat yang masih besar. *Residual* amonium 6.917,95 mg/L tidak dipilih sebagai hasil optimum karena membutuhkan penambahan magnesium dalam jumlah besar sehingga membutuhkan biaya yang besar. Sementara itu, *residual* amonium sebesar 6.812,76 mg/L yang dicapai pada pH 8 dan rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  tidak dipilih sebagai hasil optimum karena berdasarkan hasil permodelan PHREEQC pada pH 8 dihasilkan *struvite* yang lebih sedikit daripada pada pH 8,2

dan 8,5. Dengan demikian dari hasil penelitian diperoleh bahwa pH optimum dalam presipitasi *struvite* adalah pH 8,5. Meskipun dari hasil permodelan PHREEQC terlihat bahwa pada pH 8,5 dapat terbentuk presipitat lain selain *struvite*, hal ini dapat diatasi dengan mengatur rasio molar. Tabel 2 menunjukkan hubungan antara pH dengan *residual* amonium dan fosfat.

Tabel 2.  
Hubungan Antara pH dengan *Residual* Amonium dan Fosfat

Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1				
pH	<i>Residual</i>	% <i>Removal</i>	<i>Residual</i>	%
	Amonium (mg/L)	Amonium	Fosfat (mg/L)	<i>Removal</i> Fosfat
8	6.812,76	44,53	0,53	99,99
8,2	11.265,77	8,28	2,86	99,90
8,5	8.215,28	33,11	1,90	99,95
Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:15:1				
pH	<i>Residual</i>	% <i>Removal</i>	<i>Residual</i>	%
	Amonium (mg/L)	Amonium	Fosfat (mg/L)	<i>Removal</i> Fosfat
8	10.704,77	12,85	0,49	99,99
8,2	10.880,00	11,42	5,97	99,86
8,5	9.372,37	23,69	1,24	99,97
Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2,5:15:1				
pH	<i>Residual</i>	% <i>Removal</i>	<i>Residual</i>	%
	Amonium (mg/L)	Amonium	Fosfat (mg/L)	<i>Removal</i> Fosfat
8	11.861,85	3,43	0,45	99,99
8,2	6.006,31	51,10	8,55	99,80
8,5	11.300,84	7,99	0,30	99,99
Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:15:1				
pH	<i>Residual</i>	% <i>Removal</i>	<i>Residual</i>	%
	Amonium (mg/L)	Amonium	Fosfat (mg/L)	<i>Removal</i> Fosfat
8	6.917,95	43,68	0,41	99,99
8,2	9.021,74	26,55	17,64	99,58
8,5	11.441,09	6,85	0,20	99,99

**D. Pengaruh Rasio Molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  terhadap Efisiensi Removal Fosfat dan Amonium**

Faktor rasio molar adalah faktor yang sangat berpengaruh terhadap kondisi supersaturasi di dalam larutan. Kondisi supersaturasi sangat dipengaruhi oleh konsentrasi masing-masing elemen pembentuk *struvite* [12]. Penambahan magnesium yang berlebih dapat meningkatkan efisiensi *removal* pada proses ini, akan tetapi juga dapat menurunkan kemurnian *struvite* yang terbentuk [7]. Semakin besar rasio molar maka efisiensi *removal* fosfat juga akan semakin besar, akan tetapi kemurnian *struvite* yang terbentuk akan menurun [13].

Berdasarkan hasil eksperimen diketahui bahwa pH optimum presipitasi *struvite* adalah pH 8,5. Selanjutnya dibuat *plot* pengaruh rasio rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  terhadap efisiensi *removal* fosfat dan amonium pada pH 8,5. Dari hasil eksperimen diperoleh bahwa rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  optimum adalah 1,5:15:1 dengan efisiensi penyisihan fosfat sebesar 99,95% dan *residual* fosfat 1,9 mg/L dari semula 4.180,33 mg/L. Efisiensi penyisihan amonium sebesar 33,11% dan *residual* amonium 8.215,28 mg/L dari semula 12.282,6 mg/L. *Residual* fosfat lebih kecil pada rasio molar yang lebih besar, akan tetapi rasio molar yang besar membutuhkan penambahan Mg yang berlebih sehingga dibutuhkan biaya yang besar. Pada rasio molar yang lebih besar juga dihasilkan *residual* amonium yang lebih besar. Berdasarkan penjelasan di atas maka ditarik

kesimpulan bahwa rasio molar optimum dalam eksperimen ini adalah rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  1,5:15:1. Tabel 3 menunjukkan hubungan antara rasio molar dengan *residual* amonium dan fosfat.

Pada rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  1,5:15:1 masih dihasilkan *residual* amonium dengan konsentrasi yang besar. Secara teoritis, apabila rasio molar  $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  adalah 1:1, maka seluruh amonium dan fosfat akan habis bereaksi. Akan tetapi, Warmadewanthi dan Liu (2009) menyatakan bahwa kelebihan amonium akan menguntungkan dalam pembentukan *struvite* karena dapat dipastikan bahwa presipitat yang akan terbentuk dalam reaksi adalah *struvite*, bukan co-presipitat pengotor lainnya. Selain itu, efisiensi *removal*  $PO_4^{3-}$  meningkat seiring dengan meningkatnya rasio molar  $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ . Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian untuk mengetahui pengaruh rasio molar  $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  dalam presipitasi *struvite* serta pengaruhnya dalam menurunkan *residual* amonium dan *residual* fosfat.

Tabel 3.  
Hubungan Antara Rasio Molar dengan *Residual* Amonium dan Fosfat

Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$	<i>Residual</i> Amonium (mg/L)	% <i>Removal</i> Amonium	<i>Residual</i> Fosfat (mg/L)	% <i>Removal</i> Fosfat
1,5:15:1	8.215,3	33,1	1,9	99,9
2:15:1	9.372,4	23,7	1,2	99,9
2,5:15:1	11.300,8	7,9	0,3	99,9
3:15:1	11.441,1	6,8	0,2	99,9

#### IV. KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan yang dapat ditarik dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Teknik presipitasi dapat digunakan untuk *recovery* fosfat dalam bentuk *struvite*.
2. pH optimum untuk presipitasi *struvite* adalah 8,5 dengan rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  untuk pembentukan *struvite* optimum adalah 1,5:15:1.

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah diperlukan penelitian lanjutan untuk mengetahui pengaruh rasio molar  $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$  dalam presipitasi *struvite* serta pengaruhnya dalam menurunkan *residual* amonium dan *residual* fosfat.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada LPPM ITS dan seluruh pihak yang telah membantu dalam penyelesaian penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] J. Shepherd, S. Sohi, and K. V. Heal, "Optimising the recovery and re-use of phosphorus from wastewater effluent for sustainable fertiliser development," *Water Res.*, vol. 94, pp. 155–165, 2016.
- [2] B. Ebbers, L. M. Ottosen, and P. E. Jensen, "Electrodialytic treatment of municipal wastewater and sludge for the removal of heavy metals and recovery of phosphorus," *Electrochim. Acta*, vol. 181, pp. 90–99, 2015.
- [3] I. Zohar, J. A. Ippolito, M. S. Massey, and I. M. Litaor, "Innovative approach for recycling phosphorous from agrowastewaters using water treatment residuals (WTR)," *Chemosphere*, vol. 168, pp. 234–243, 2017.
- [4] W. de Buck, "Struvite Crystallization and Separation in Digested Sludge," Delft University of Technology, Delft, 2012.
- [5] S. Katakai, H. West, M. Clarke, and D. C. Baruah, "Phosphorus recovery as struvite: recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 107, pp. 142–156, 2016.
- [6] L. Zeng and X. Li, "Nutrient removal from anaerobically digested cattle manure by struvite precipitation," *Journal Environ. Eng. Sci.*, vol. 5, pp. 285–294, 2006.
- [7] J. Wang, J. G. Burken, and X. Zhang, "Effect of seeding materials and mixing strength on struvite precipitation," *Water Environ. Res.*, vol. 78, pp. 125–132, 2006.
- [8] M. Ronteltap, M. Maurer, and W. Gujer, "Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine," *Water Res.*, vol. 5, pp. 977–984, 2007.
- [9] A. R. Fitriana, "Penurunan Amonium dan Fosfat Pada Limbah Cair PT Petrokimia Gresik Unit Produksi I dan III," Surabaya, 2016.
- [10] N. Hutnik, A. Kozik, A. Mazienczuk, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, and A. Matynia, "Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process," *Water Res.*, vol. 47, pp. 3635–3643, 2013.
- [11] P. Stolzenburg, A. Capdevielle, S. Teychené, and B. Biscans, "Struvite precipitation with MgO as a precursor: application to wastewater treatment," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 133, pp. 9–15, 2015.
- [12] R. Pratama, "Recovery Amonium dan Fosfat Limbah Cair PT Petrokimia Gresik Melalui Proses." .
- [13] Warmadewanthi and J. C. Liu, "Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 64, pp. 368–373, 2009.