

SINTESA LIMBAH BIOGAS SEBAGAI BAHAN PEMBENTUK *STRUVITE* MENGGUNAKAN REAKTOR SEKAT SECARA SINAMBUNG

Exsellin Priskasella^{1)*}, Alwis Agung Wijaya²⁾, Luluk Edahwati³⁾

¹⁾ Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur, email: exsellinps@gmail.com

²⁾ Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur, email: alwisagungw@gmail.com

³⁾ Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur: lulukedahwati@gmail.com

Jl. Rungkut Madya, Gunung Anyar, Surabaya, 60294. Telp (031) 8782179

* Penulis Korespondensi: E-mail: exsellinps@gmail.com

Abstrak

Keberadaan limbah biogas yang biasanya dibuang dapat diolah kembali menjadi produk yang bermanfaat. Teknologi kristalisasi struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) merupakan proses reaksi yang memanfaatkan ion-ion dalam limbah air biogas untuk diendapkan menjadi struvite. Struvite adalah kristal yang terdiri dari magnesium, amonium dan fosfat dalam konsentrasi yang sama ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). Laporan ini mempelajari pembentukan kristal struvite dengan variabel pH larutan dan laju aerasi di reaktor kolom bersekat yang bekerja kontinyu dengan perbandingan molar Mg: PO₄: NH₄ 1: 1: 1. Pada analisis, hasil penelitian menunjukkan bahwa diperoleh minimal P pada kondisi pH 8 dengan laju udara 0,5 L / menit, yaitu 41,3%. Kandungan unsur Mg terbesar yang terbentuk menjadi mineral struvite diperoleh pada pH 12 dengan kecepatan udara 1,5 L / menit yaitu sebesar 6,1%. Hasil Scanning Electron Microscope (SEM) dan analisis XRD (X-Ray Diffractometer) mineral struvite berbentuk kristal ortorombik.

Kata kunci: kristal struvite; limbah biogas; mineral; pupuk; reaktor kontinyu; struvite

SYNTHESIS OF BIOGAS WASTE AS A *STRUVITE* FORMING USING CONTINUOUS REACTOR PROCESS

Abstract

The existence of biogas waste which is usually be disposed of can be processed again into useful products. Struvite crystallization technology ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) is a reaction process that utilizes ions in biogas water waste to be precipitated to form struvite. Struvite is a crystal consisting of magnesium, ammonium and phosphate in the same concentration ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). This report studied the formation of crystalline struvite with variable pH of solution and aeration rate in the insulated column reactor that works continuously with Mg: PO₄: NH₄ molar ratio 1: 1: 1. At the analysis results showed that the highest P element content in struvite minerals formed under pH 12 conditions with an air rate of 1.5 L / min which is 58.9%. The results of the Scanning Electron Microscope (SEM) and XRD (X-Ray Diffractometer) analysis of struvite minerals are proven by the orthorombic crystal form.

Key words: biogas waste; continous reactor; crystal struvite; fertilizer; mineral; struvite

PENDAHULUAN

Keberadaan limbah biogas yang biasanya dibuang dapat diolah kembali menjadi produk yang bermanfaat. Teknologi kristalisasi struvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) merupakan suatu proses reaksi yang memanfaatkan ion-ion dalam limbah air biogas untuk diendapkan menjadi struvit (Examiner, Examiner and Chatterjee, 2018). Struvite adalah kristal putih yang terdiri dari magnesium, amonium dan fosfat dalam konsentrasi yang sama ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) (Parsons and Doyle, 2002). Struvite telah ditemukan dalam suatu pengolahan limbah pabrik, berbentuk sedimen atau kerak yang muncul pada alat-alat industri tersebut terkadang menyebabkan degradasi suatu alat dalam industri. Menyebabkan penyumbatan pipa, kerusakan pompa sentrifugal, penukar panas, dan peralatan yang bersentuhan dengan limbah. (Le Corre *et al.*, 2005) Pada penelitian ini, limbah biogas diperoleh dari pengolahan biogas di Tukur, Pasuruan. Limbah biogas selama ini hanya dibuang begitu saja, bahkan ada yang langsung dibuang ke sungai. Jika ini terus berlanjut, dapat menyebabkan kerusakan pada ekosistem perairan yang ada. Juga bisa menimbulkan keresahan terhadap bau yang ditimbulkan warga.

Oleh karena itu kami ingin memanfaatkan limbah biogas sebagai struvite pembentuk yang nantinya akan digunakan sebagai produk pupuk struvite. Oleh karena itu penelitian kami difokuskan pada pengembangan struvite yang telah dilakukan sebelumnya dengan memanfaatkan limbah biogas untuk pengendapan kristal struvite menggunakan proses reaktor kontinyu.

Teknologi biogas merupakan teknologi konversi biokimia dari konversi bioenergi dimana terjadi dekomposisi atau degradasi bahan organik tanpa oksigen oleh mikroorganisme. Pengolahan biogas memiliki empat hal utama: Pra-pemrosesan, destruksi, pemulihan gas, dan pemrosesan residu. Residu dalam limbah biogas sangat penting untuk diperhatikan guna meminimalkan komposisi patogen, pengenceran yang terlalu banyak, pengaturan

yang tidak tepat, dan menghemat waktu retensi yang optimal saat pembuatan biogas dapat menjadi hasil pengukuran kadar NPK rendah (Muhammad, 2015). Oleh karena itu perlu dilakukan pengolahan lebih lanjut limbah biogas sebelum dijadikan pupuk, salah satunya diolah menjadi pupuk struvite.

Endapan struvite akan terjadi jika Ion Activity Product (IAP) Mg^{2+} , NH_4^+ , dan PO_4^{3-} lebih besar dari kelarutan hasil kali (KSP). (Parsons and Doyle, 2002) Parson, menjelaskan bahwa perbedaan dari mineral Ksp struvite disebabkan oleh aktivitas dan molar ion yang dikandung. Rasio molar kejadian minimum presipitasi struvite $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$ adalah 1: 1: 1.

Persamaan umum untuk pembentukan struvite:



Pembentukan kristalisasi struvite melewati dua tahap, nukleasi dan pertumbuhan. Nukleasi terjadi ketika ion-ion pembentuk struvite bereaksi membentuk inti endapan (Ohlinger *et al.*, 1999). Selanjutnya inti kristal yang terbentuk akan tumbuh hingga mencapai kondisi kesetimbangan. Kristalisasi merupakan teknik pemisahan dimana fase padat dipisahkan dari cairan induk (McCabe W.I, 1985). Waktu yang berlalu antara pembentukan kejenuhan dan perubahan pertama sifat fisik (karena terbentuknya fase padat) disebut periode induksi kristalisasi. (Bhuiyan, Mavinic and Beckie, 2008)

Waktu pembentukan kristal sangat tinggi bergantung pada parameter fisika kimiawi, seperti pH, tingkat kejenuhan, pengadukan, ukuran kristal, suhu, dan penggabungan ion dalam larutan (Ariyanto, Melani and Anggraini, 1846). pH menjadi parameter yang sangat penting dalam proses kristalisasi struvite, proses pembentukan kristal Struvite, menurut Crutchik (Crutchik and Garrido, 2016) antara pH 8 sampai 10. Penelitian yang dilakukan oleh Liu (Liu *et al.*, 2018) kristal struvite terbentuk dengan jumlah yang paling banyak pada pH 7 dan 8. Kisaran pH optimum berbeda di setiap penelitian. Namun, tetap dalam kondisi basa.

Kemungkinan lain akan terbentuk beryite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) pada $pH < 6$ dan trimagnesium ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$) pada $pH > 9$ (Warmadewanthi and Liu, 2009). (Nelson, Mikkelsen and Hesterberg, 2003) Ion aktivitas dikontrol oleh pH larutan, jadi peningkatan pH juga akan meningkatkan nilai aktivitas ion. (Sutiyono *et al.*, 2016) Sutiyono melakukan penelitian karakterisasi struvite melalui analisis kimia dan mineralogi dengan perbandingan molar 1: 1: 1. Studi ini membuktikan bahwa penggunaan bahan kemurnian yang berbeda dalam sintesis struvite memberikan mineral yang berbeda.

Kelarutan (S) adalah maksimum zat terlarut terlarut. Jika terjadi penambahan zat terlarut yang sama lagi, maka zat tersebut akan mengendap. Produk kelarutan (K_{sp}) merupakan hasil kali konsentrasi ion dalam larutan jenuh yang dinaikkan oleh bilangan koefisien dalam persamaan reaksi ionisasi pada suhu tertentu. Dalam pembentukan kristal struvite, nukleasi merupakan proses pengaturan pembentukan struvite selama periode induksi dalam larutan murni dan air limbah. Ini menunjukkan bahwa nukleasi dipengaruhi oleh tingkat saturasi. (Ohlinger *et al.*, 1999)

Tabel 1. Kandungan umum pada struvite

Composition	(%)
Magnesium	9,1
Phosporus	12,62
Hydrogen	1,6
Nitrogen	4,93
Oxygen	65,20

(Company, no date)

Pada tabel 1. Berdasar data dari Excalibur Mineral Company, standar mineral struvite mengandung 9% magnesium; fosfor 12,62% dan nitrogen 5,71%. Dengan bentuk dan warna kristal ortorombik terbentuk kristal putih, kristal kuning atau kristal coklat kekuningan.

METODE PENELITIAN

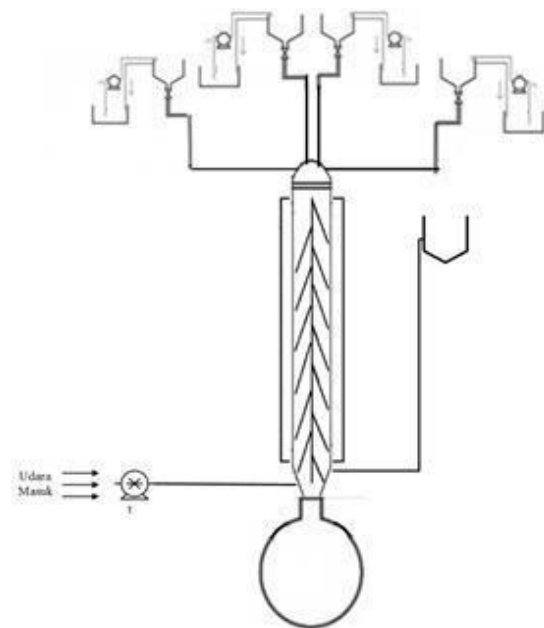
Bahan

Material yang kami gunakan adalah limbah biogas yang diperoleh dari Tutur, Pasuruan. Bahan pendukung lainnya termasuk $MgCl$, NH_4OH (l), $NaOH$ (s)

diperoleh dari toko bahan kimia di Surabaya.

Alat

Pada penelitian kami menggunakan reactor kolom bersekat dengan proses kontinyu berdiameter 2.5 cm terbuat dari kaca, tinggi 50 cm, sekat berbahan karet dipasang menyamping. Suspense disalurkan dari bagian atas kolom dan udara dialirkan dari bawah melalui selang sesuai laju aliran udara yang diinginkan. Rangkaian alat penelitian tersusun pada gambar 1. (Soemargono, 2001) sering terjadi pada proses pola aliran kontinyu, mengalami gangguan terutama pada laju aliran yang tinggi, hal tersebut menyebabkan pola aliran yang tidak diinginkan, reactor kolom miring diharapkan dapat mengurangi masalah pola aliran.



Gambar 1. Reaktor

Prosedur

Air limbah sintesis disiapkan sebagai larutan pencampur, $MgCl_2$, NH_4OH dengan perbandingan molar 1: 1: 1 dalam volume 1000mL reaktor bersekat miring. $NaOH$ 2N ditambahkan untuk mengatur pH yang ditentukan. Endapan struvite yang terbentuk disaring dan dikeringkan pada suhu kamar selama kurang lebih 48 jam. Struvite kering dianalisis

menggunakan metode XRD untuk mengetahui komposisi fasa kristal.

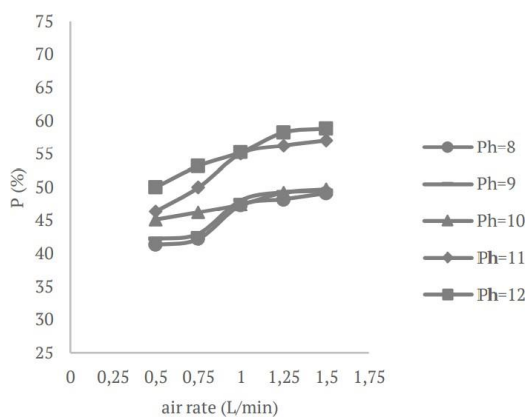
HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode XRF (X-Ray Fluorescence) merupakan teknik analisis unsur yang membentuk bahan dengan interaksi sinar-X dan bahan analit.

Tabel 2. Hasil analisis dengan metode XRF pada pH 8,9,10,11,12

pH	Komponen (%)	Rate Udara (L/menit)				
		0,5	0,75	1	1,25	1,5
8	Mg	0,9	1	1,8	2,05	2,3
	P	41,3	42,2	47,3	48,2	49,1
9	Mg	1	1,5	2,7	3,9	4
	P	42,2	43	48,1	49,3	49,5
10	Mg	1	1,7	3	5	5,5
	P	45,1	46,2	47,4	49,2	49,7
11	Mg	1,5	2	4	6	6
	P	46,4	50	55,1	56,3	57,1
12	Mg	1,7	3,3	4	6	6,1
	P	50	53,2	55,3	58,3	58,9

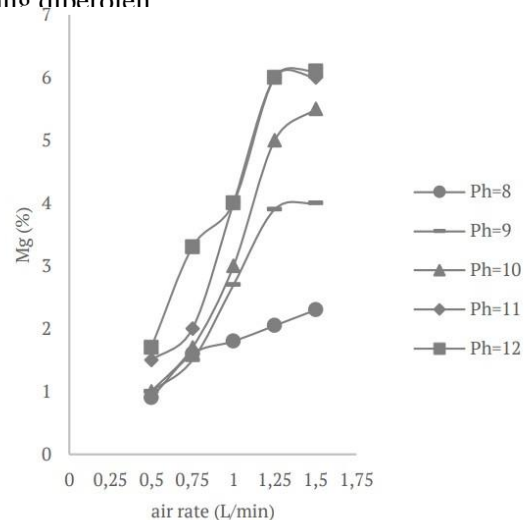
Tabel 2 menunjukkan hasil X-ray Analisis Spektrometri Fluoresensi mineral struvite. Komponen mineral banyak terbentuk struvite pada pH 12 dan rate 1,5 yaitu 58,9% P dan 6,1% Mg, sisanya berupa unsur lain yaitu K, Ca, Mn.



Grafik 1. Pengaruh laju udara pada persentase kandungan unsur P dalam mineral struvite

Grafik pertama menjelaskan korelasi laju udara dengan persentase fosfat yang terkandung dalam struvite. Terlihat grafik berfluktuasi setelah laju aliran udara 0,5 L/menit. Salah satu parameter pembentukan struvite dipengaruhi oleh kecepatan

pengadukan. Udara masuk mencampur larutan di dalam reaktor. Namun kadar fosfat yang terkandung dalam mineral struvite terlalu tinggi dibandingkan dengan kadar data mineral General Struvite Information yaitu P level 12,62%, sedangkan Kadar P terendah dari hasil analisis yang diperoleh adalah 41,3% pada kecepatan 0,5 L / menit dan pH 8. Hal ini karena fosfat dalam larutan mungkin telah bereaksi dengan Ca yang terkandung dalam limbah biogas dengan cara meningkatkan pH dan laju udara. Karena dari hasil analisis XRF terdapat unsur Ca yang cukup besar yaitu sekitar 14%. Kandungan Ca dapat membentuk Tricalcium Phosphate $Ca_3(PO_4)_2$ mineral putih yang bercampur dengan butiran mineral struvite (Examiner, Examiner and Chatterjee, 2018). Hal ini membuat kandungan P meningkat pada hasil yang diperoleh

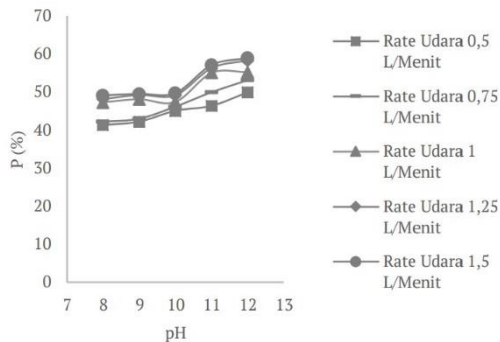


Grafik 2. Pengaruh rate udara pada persentase kandungan unsur Mg dalam mineral struvite

Pada grafik di atas menjelaskan hubungan rate udara dalam persentase magnesium (Mg) yang terkandung di dalam mineral struvite. Pada kecepatan pengadukan tinggi, larutan akan lebih homogen. Namun, kandungan magnesium yang terkandung dalam mineral struvite terlalu rendah dibandingkan dengan level dari kandungan umum struvite, yaitu 9%, sedangkan kandungan Mg terbesar dari

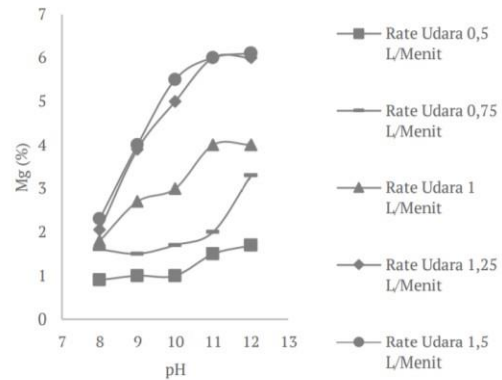
hasil analisis 6,1% dengan laju 1,5 L / menit saat pH 12. Hal ini dikarenakan magnesium dalam larutan mungkin tidak telah bereaksi sepenuhnya. Karena karakteristik limbah biogas itu sendiri, dimana senyawa Mg dalam limbah memang sulit untuk diolah bereaksi terhadap limbah yang mengandung asam tinggi tersebut seperti limbah biogas (Examiner, Examiner and Chatterjee, 2018). Limbah biogas mungkin masih mengandung senyawa yang dapat menghambat Mg bereaksi membentuk struvite. Efek ini membuat aktivitas ion Mg kecil sehingga sulit untuk bereaksi.

Kadar P dari hasil yang diperoleh melebihi data standar struvite.



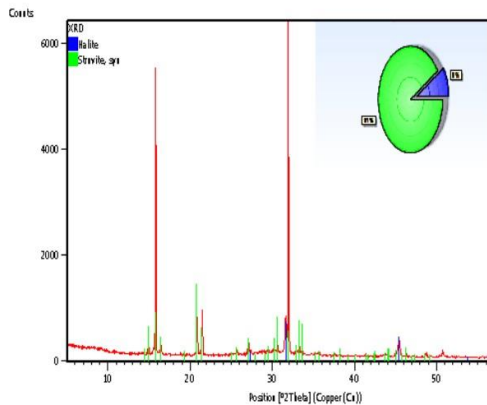
Grafik 3. Pengaruh pH dengan persentase kandungan unsur P dalam mineral struvite

Grafik diatas menjelaskan hubungan antara pH dan laju udara 0,5, 0,75, 1, 1,25, dan 1,5 L / menit pada persentase fosfat yang terkandung dalam mineral struvite. Mineral struvite akan dibentuk dalam kondisi pH basa membentuk kristal halus, dengan bantuan laju udara sebagai media pengaduk untuk membuat reaksi pembentukan lebih cepat, dari tabel di atas pada pH 8 dan rate udara 0,5 L / menit memiliki level P terendah 41, 3%, dimana levelnya terlalu tinggi dari data kandungan umum struvite yaitu kadar P 12,62%. Ini bisa jadi karena pengaruh kandungan Ca dari limbah biogas yang bereaksi dengan P untuk membentuk Trikalsium fosfat $Ca_3(PO_4)_2$. Tricalcium fosfat hampir sama dengan struvite yang akan membentuk kristal pada pH basa dan kristal yang berbentuk putih halus. Efek ini membuat



Grafik 4. Pengaruh pH dengan persentase kandungan unsur P dalam mineral struvite

Grafik diatas menjelaskan hubungan rate udara dalam hal besarnya magnesium (Mg) yang terkandung dalam struvite. Pada kecepatan udara 0,5 L / menit dan pH 8 struvite memiliki kandungan Mg 0,9%. Dengan pengadukan kecepatan tinggi diharapkan akan lebih homogen. Bisa terlihat pada grafik saat kecepatan udara 1,5 L / menit dan pH 12 memiliki tingkat 6,1%. Peningkatan pH dan aktivitas ion membentuk mineral struvite yang menjadikan ionik ikatan lebih dekat membentuk kristal struvite. Studi Nelson, dkk (Nelson, Mikkelsen and Hesterberg, 2003) mengatakan bahwa aktivitas ionik dikontrol oleh pH larutan, sehingga peningkatan pH akan meningkatkan nilai aktivitas ionik, yang membuat ikatan ion akan banyak membentuk kristal struvite dengan rapat. Sebagai tambahan, menurut Ariyanto, (Ariyanto, Melani and Anggraini, 1846) bila unsur kandungan Mg meningkat seiring dengan meningkatnya pH. Kandungan Mg di limbah biogas masih ada yang memiliki ikatan dengan bentuk senyawa lain yang menyebabkan ion Mg sukar membentuk kristal struvite. Unsur impuritis yang menyebabkan proses pembentukan senyawa lainnya dapat terjadi.



Gambar 2. Hasil analisis XRD struvite pada pH 12, kecepatan udara 1,5 L / menit

Berdasarkan hasil XRD (X-Ray Difraksi) analisis di Laboratorium Laboratorium XRD (X-Ray Diffraction) di ITS Laboratorium Jurusan Teknik Material. Terbukti dengan adanya grafik puncak di sana adalah 32,7% senyawa lain dan 67,3% struvite.

Berdasarkan data analisis XRD, sudah disebutkan bahwa kristal yang terbentuk adalah ortorombik. Beberapa factor yang mempengaruhi potensi pembentukan struvite dan formasi mineral lainnya diantaranya kondisi (pH, suhu, dan konduktivitas), dengan mengetahui komposisi bahan dan faktornya bisa memprediksi potensi formasi struvite sehingga meminimalisir pembentukan senyawa mineral lainnya.

SIMPULAN

Pada penelitian ini dapat disimpulkan struvite yang terbentuk memiliki tipe kristal ortorombik. Kondisi (pH, laju alir, konduktivitas, dan faktor lain) menentukan potensi pembentukan. Rate udara berpengaruh karena semakin tinggi kecepatan udara yang diberikan maka larutan semakin homogen. Faktor pH mempengaruhi pembentukan mineral struvite karena aktivitas ion-ion tersebut dapat membentuk struvite. Karakteristik berbagai limbah perlu dipertimbangkan karena akan mempengaruhi pembentukan mineral struvite. Dalam studi ini, diperoleh minimal P pada kondisi pH 8 dengan laju udara 0,5 L / menit, yaitu 41,3%.

Kandungan unsur Mg terbesar yang terbentuk menjadi mineral struvite diperoleh pada pH 12 dengan kecepatan udara 1,5 L / menit yaitu sebesar 6,1%.

DAFTAR PUSTAKA

- Ariyanto, E., Melani, A. and Anggraini, T. (1846) 'Penyisihan Po 4 Dalamair Limbah Rumah Sakit Untuk', (November 2015), pp. 1–8.
- Bhuiyan, M. I. H., Mavinic, D. S. and Beckie, R. D. (2008) 'Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor', *Journal of Crystal Growth*, 310(6), pp. 1187–1194. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.12.054.
- Company, E. M. (no date) 'No Title'.
- Le corre, k. S. *Et al.* (2005) 'impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity', *journal of crystal growth*, 283(3–4), pp.514–522. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.06.012
- Crutchik, D. and Garrido, J. M. (2016) 'Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallisation', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 154, pp.567–572. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.134.
- Examiner, S. T., Examiner, J. R. and Chatterjee, P. (2018) 'Jukka Poranen Biogas Production and Struvite Precipitation From', (August).
- Liu, X. *et al.* (2018) 'Coupling effects of pH and Mg/P ratio on P recovery from anaerobic digester supernatant by struvite formation', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier B.V., 198, pp.633–641. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.073.
- McCabe W.I (1985) *Unit Operation of Chemical Engineering*. 4th edn. McGraw Hill Book Company Singapore.
- Muhammad, mustafa y (2015) 'Biogas From Organic Waste', *Procedia Engineering 146 (2016) 310 – 317*.
- Nelson, N. O., Mikkelsen, R. L. and Hesterberg, D. L. (2003) 'Struvite precipitation in anaerobic swine



-
- lagoon liquid: Effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant’, *Bioresource Technology*, 89(3), pp. 229–236. doi: 10.1016/S0960-8524(03)00076-2.
- Ohlinger et al (1999) ‘Kinetics Effect on Preferential Struvite Accumulation in Waste Water’, *Journal Of Enviromental Engineering*, 125, pp. 730–737.
- Parsons, S. A. and Doyle, J. D. (2002) ‘Struvite formation, control and recovery’, *Water Research*, 36(16), pp. 3925–3940.
- Soemargono (2001) ‘kinetika reaksi karbonatasi suspensi serbuk batuan marmer dalam reaktor kolom bersekat miring’, 5, pp. 84–89.
- Sutiyono, S. *et al.* (2016) ‘Synthesis and characterisation of struvite family crystals by an aqueous precipitation method’, *MATEC Web of Conferences*, 58. doi: 10.1051/mateconf/20165801006.
- Warmadewanthi and Liu, J. C. (2009) ‘Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater’, *Separation and Purification Technology*, 64(3), pp.368–373. doi: 10.1016/j.seppur.2008.10.040.