



Kinetika Pembentukan *Struvite* Kristal Menggunakan Zeolit Alam sebagai Adsorben pada *Aeration Cone Column Crystallizer*

Eko Ariyanto^{1,2*}, Yuyun Niyati¹, Dian Kharismadewi¹, Robiah²

¹Program Studi Magister Teknik Kimia, Program Pascasarjana, Universitas Muhammadiyah Palembang

²Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Palembang
Jl. Ahmad Yani 13 Ulu Palembang

*Alamat korespondensi : eko_ariyanto@um-palembang.ac.id

(Submisi: 19 September 2019; Revisi: 14 Januari 2020; Penerimaan: 6 Februari 2020)

ABSTRACT

Wastewater from the fertilizer industry contains a high concentration of PO_4^{3-} and NH_4^+ . Those ions formed deposits that frequently clogged the conduits and reduced the pump efficiency of the wastewater treatment plant. A high concentration of PO_4^{3-} and NH_4^+ in this wastewater can be used as a secondary source of PO_4^{3-} fertilizer through the recovery process into struvite compounds ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). In this research, Struvite was crystallized in *Aeration Cone Column Crystallizer* (ACCC) with Magnesium modified natural Zeolite (Zeo-Mg) as adsorbent. Research also has been done using the Batch process, and the results were used as basis variables in the ACCC system. Effects of Zeolite activation, amounts of Zeo-Mg (10 – 30 g), PO_4^{3-} and NH_4^+ reactant ratio (1:1 – 1:3), pH (6 – 9), and reaction time (0 – 60 minutes) to the removal percentage of PO_4^{3-} were used as research parameters that analyzed in struvite crystallization process. Zeo-Mg and struvite produced were analyzed using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. Research results in the ACCC system with Zeo-Mg as adsorbent showed that the percentage of PO_4^{3-} removal was 65% in 16 minutes and followed pseudo-first-order reaction kinetics with a reaction rate constant of 0.21 min^{-1} . The PO_4^{3-} removal reached equilibrium at pH 8.10 after 28 minutes. Simultaneous removal of PO_4^{3-} to formed struvite crystals using Zeo-Mg as an adsorbent and without the addition of Mg ions solution in the ACCC system is a novel process in wastewater treatment. Moreover, this PO_4^{3-} recovery process can be implemented in the industrial scale due to the practical operation.

Keywords: adsorption; *Aeration Cone Column Crystallizer*; reaction kinetics; struvite; zeolite

ABSTRAK

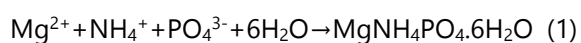
Air limbah industri pupuk banyak mengandung PO_4^{3-} dan NH_4^+ . Ion-ion ini membentuk endapan yang seringkali menyumbat aliran pipa yang menyebabkan penurunan efisiensi

pompa di instalasi pengolahan air limbah. Kandungan PO_4^{3-} dan NH_4^+ berkonsentrasi tinggi ini dapat dijadikan sumber sekunder untuk membuat pupuk PO_4^{3-} dengan melakukan *recovery* sebagai senyawa *struvite* ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Pada penelitian ini, *struvite* dibentuk menjadi kristal menggunakan *Aeration Cone Column Crystallizer* (ACCC) dengan adsorben zeolit alam yang telah dimodifikasi menggunakan ion magnesium (Zeo-Mg). Penelitian juga dilakukan dengan menggunakan proses *batch*, yang hasilnya dijadikan basis variabel pada sistem ACCC. Pengaruh pengaktifan zeolit, penambahan Zeo-Mg (10–30 g), rasio reaktan PO_4^{3-} dan NH_4^+ (1:1–1:3), perubahan pH larutan (6–9), dan lamanya waktu reaksi (0–60) menit terhadap persentase penyisihan PO_4^{3-} menjadi parameter yang dianalisis pada proses kristalisasi *struvite*. Zeo-Mg dan *struvite* yang dihasilkan dianalisis menggunakan *scanning electron microscopy* dan *energy dispersive X-ray spectroscopy*. Penelitian menggunakan ACCC menghasilkan persentase penyisihan PO_4^{3-} dengan adsorben Zeo-Mg sebesar 65% dalam 16 menit dan mengikuti persamaan kinetika reaksi orde satu, dengan konstanta laju reaksi $0,21 \text{ min}^{-1}$. Penyisihan PO_4^{3-} mencapai kesetimbangan pada pH 8,10 setelah 28 menit. Proses pemisahan PO_4^{3-} dengan adsorben Zeo-Mg menjadi *struvite* secara berkesinambungan pada sistem ACCC merupakan proses baru pengolahan air limbah. Selain itu, proses pemanfaatan kembali PO_4^{3-} ini dapat diterapkan ke dalam skala industri karena kemudahan dalam pengoperasiannya.

Kata kunci: *Aeration Cone Column Crystallizer*, zeolit; *struvite*; kinetika reaksi; zeolit

1. Pendahuluan

Struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) merupakan kristal putih hasil reaksi antara ion Mg^{2+} , NH_4^+ dan PO_4^{3-} dengan perbandingan molar 1:1:1. *Struvite* memiliki nilai *solubility* (K_{sp}) sebesar 7×10^{-14} - $3,89 \times 10^{-10}$ (Abbona dkk., 1982; Agrawal dkk., 2018; Booram dkk., 1975; Buchanan dkk., 1994; Burns dan Finlayson, 1982; Mamais dkk., 1994; J. R. Buchanan dkk., 2013; Rahaman dkk., 2006; Snoeyink dan Jenkins, 1980). Reaksi kimia pembentukan *struvite* kristal ditunjukkan pada Persamaan (1).



Proses kristalisasi yang umum digunakan dalam *recovery* fosfor adalah proses dalam reaktor unggun terfluidisasi dan reaktor berpengaduk (Bhuiyan dkk., 2008). Pada reaktor unggun terfluidisasi, terdapat *seed* kristal di bagian dalam kolom reaktor guna

membantu pertumbuhan kristal *struvite* (Durrant dkk., 1999), akan tetapi *seed* kristal yang digunakan dapat mengurangi kemurnian produk (Le Corre dkk., 2009). Pada reaktor berpengaduk, kristal *struvite* yang terbentuk dapat melekat pada pengaduk. Peningkatan kecepatan pengadukan dapat mengakibatkan peningkatan konsumsi energi dan pecahnya kristal *struvite* yang terbentuk akibat proses tabrakan antar kristal dan kristal dengan permukaan dinding reaktor, *baffle* dan *impeller* (Ariyanto dkk., 2014; Frawley dkk., 2012).

Pada penelitian ini, proses kristalisasi menggunakan *Aeration Cone Column Crystallizer* (ACCC) yang berbentuk kerucut. Proses kristalisasi pada kolom aerasi berbentuk kerucut menawarkan keunggulan dibandingkan dengan menggunakan reaktor unggun terfluidisasi dan reaktor berpengaduk karena kecepatan aliran akan

melambat sebagai akibat dari pola aliran yang diubah membesar pada bagian atas kolom. Desain kolom berbentuk kerucut ini akan membantu proses pembentukan kristal dan mempertahankan ukuran partikel.

Proses aerasi pada ACCC menggunakan aliran udara yang diinjeksikan ke dalam kolom kristalisasi. Aerasi ini berfungsi dalam proses pengadukan dan peningkatan laju penyisihan PO_4^{3-} dan NH_4^+ dari air limbah, sehingga pembentukan kristal *struvite* akan meningkat (Myerson, 2002; Suzuki dkk., 2007; Yetilmezsoy dan Sapci-Zengin, 2009). Laju pembentukan kristal *struvite* sebanding dengan laju aerasi (Rabinovich dkk., 2018; Suzuki dkk., 2007). Selain itu, proses aerasi juga dapat meningkatkan CO_2 stripping yang dapat membantu meningkatkan nilai pH air limbah (Khan dkk., 2016). Untuk mempercepat laju pembentukan kristal *struvite*, zeolit digunakan sebagai adsorben dan media pembentukan kristal pada permukaan. Zeolit yang digunakan merupakan zeolit alam dan zeolit yang telah dimodifikasi dengan menggunakan ion Mg^{2+} . Sehingga pada proses pembentukan *struvite* kristal pada ACCC tidak diperlukan lagi penambahan larutan ion Mg^{2+} .

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan dan Alat Penelitian

Zeolit alam yang digunakan telah dihaluskan dan disaring dengan ukuran 100 mesh. Larutan $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ digunakan sebagai prekursor ion Mg^{2+} dalam memodifikasi zeolit alam. Larutan NH_4Cl dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ digunakan sebagai prekursor ion NH_4^+ dan PO_4^{3-} dalam pembentukan kristal *struvite*. Larutan NaOH digunakan sebagai pengatur pH larutan.

2.2 Prosedur Modifikasi Zeolit Alam

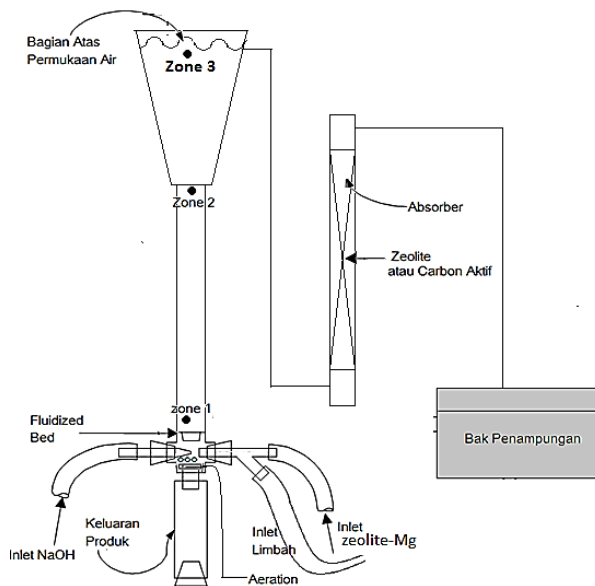
Zeolit alam (100 mesh) dicuci tiga kali dengan menggunakan akuades untuk menghilangkan zat pengotor, kemudian dikeringkan di dalam oven pada temperatur $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam. Sebanyak 25 g zeolit ditambahkan ke dalam larutan $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mol/L) yang telah dipanaskan pada temperatur $80\text{ }^\circ\text{C}$ dan diaduk selama 3 jam. Setelah 3 jam proses pengadukan, zeolit disaring menggunakan kertas saring. Proses pencampuran dan pengadukan ini diulang sebanyak 3 kali, agar ion Mg^{2+} dapat terjerap secara maksimal ke dalam zeolit. Zeolit yang telah dimodifikasi kemudian disaring kembali dan dikeringkan di dalam oven pada temperatur $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam. Selanjutnya zeolite ini dinamakan Zeo-Mg dalam pembahasan selanjutnya.

2.3 Prosedur Pembentukan Kristal *Struvite* pada Sistem *Batch*

Penelitian awal dilakukan menggunakan proses secara *batch*, untuk mempelajari pengaruh pembentukan kristal *struvite* dengan menggunakan adsorben zeolit alam dan Zeo-Mg. Di dalam *beaker glass* 500 mL dicampurkan larutan yang mengandung ion NH_4^+ dan PO_4^{3-} dari larutan NH_4Cl (1–3 mol/L) dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1 mol/L) dan diaduk dengan kecepatan pengadukan 100 rpm, sementara pH larutan (8–10) diatur dengan penambahan larutan NaOH . Adsorben zeolit alam atau Zeo-Mg (10–30 g) dan larutan ion Mg^{2+} dari larutan $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mol/L) kemudian ditambahkan ke dalamnya. Sampel diambil pada setiap variasi waktu (0–60 menit) untuk dipelajari pengaruh modifikasi adsorben, pH, berat adsorben, dan rasio reaktan $\text{PO}_4^{3-} : \text{NH}_4^+$.

2.4 Proses Pembentukan *Struvite* Kristal pada *Aeration Cone Column Crystallizer*

Aeration Cone Column Crystallizer (ACCC) terbuat dari bahan akrilik, yang dilengkapi dengan penyuplai udara menggunakan aerator untuk membantu proses pembentukan kristal *struvite*. Skema alat ACCC ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema alat *Aeration Cone Column Crystallizer*

Larutan yang mengandung ion NH_4^+ dan PO_4^{3-} dari larutan NH_4Cl (1 mol/L) dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1 mol/L) dicampur dan diatur pH-nya dengan menggunakan larutan NaOH. pH larutan ditunjukkan oleh pH meter digital yang telah dikalibrasi terhadap larutan buffer pH 4, 7, dan 9. Larutan tersebut kemudian dialirkan ke kolom ACCC menggunakan pompa. Pada saat larutan tersebut berada di zona 1 (Gambar 1), adsorben Zeo-Mg (30 g) kemudian diinjeksikan bersamaan dengan udara (10 L/min) yang dipompakan untuk menghasilkan proses aerasi. Larutan $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mol/L) diinjeksikan bersamaan dengan udara hanya pada

percobaan tanpa menggunakan adsorben Zeo-Mg. Pengamatan terhadap penurunan konsentrasi PO_4^{3-} dilakukan di zona 3 (Gambar 1).

2.5 Karakterisasi

Morfologi dan komposisi kimia adsorben dan *struvite* dianalisis menggunakan *scanning electron microscopy-electron diffraction X-Ray* (SEM-EDX) ZEISS EVO® MA 10. Sampel yang akan dianalisis dilapisi dengan emas 99% selama 3 menit dengan arus 230 A, sebelum dilakukan pengecekan dengan metoda *secondary electron*. Konsentrasi penyisihan PO_4^{3-} dianalisis menggunakan metode *Phosphate High Range* pada instrumen Hanna HI83300 multiparameter fotometer. Reagen yang digunakan adalah *Phosphate HR Reagent A* dan B (HI93717A-0 dan HI93717B-0). Persentase penyisihan PO_4^{3-} ($\% \text{PO}_4^{3-}$) dihitung menggunakan Persamaan (2).

$$\% \text{PO}_4^{3-} = \frac{[c_{\text{PO}_4^{3-}}]_{t=0} - [c_{\text{PO}_4^{3-}}]_{t=t}}{[c_{\text{PO}_4^{3-}}]_{t=0}} \times 100\% \quad (2)$$

Dengan:

$[c_{\text{PO}_4^{3-}}]_{t=0}$ adalah konsentrasi PO_4^{3-} pada saat $t = 0$ (mg/L)

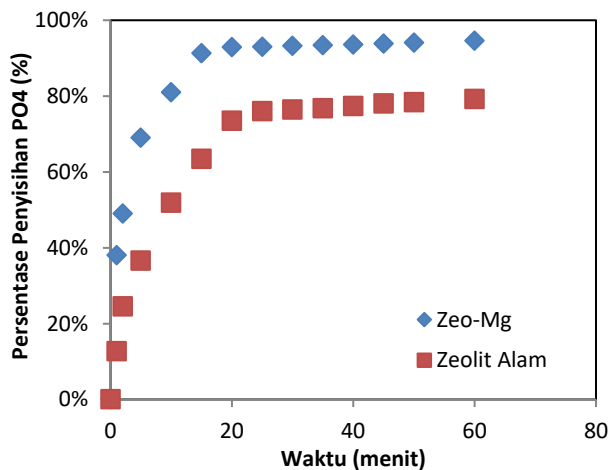
$[c_{\text{PO}_4^{3-}}]_{t=t}$ adalah konsentrasi PO_4^{3-} pada saat $t = t$ (mg/L)

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh Pengaktifan Zeolit

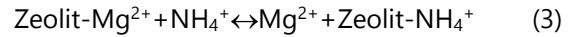
Pengaruh modifikasi zeolit dengan ion Mg^{2+} terhadap persen efisiensi penyisihan PO_4^{3-} di dalam larutan ditunjukkan pada Gambar 2. Rasio reaktan $\text{PO}_4^{3-} : \text{NH}_4^+$ yang digunakan adalah 1:1, dengan penambahan

10 g zeolit ke dalam 1 liter larutan. Larutan diaduk dengan kecepatan 100 rpm dan diatur menjadi pH 9 pada temperatur ruang. Dari Gambar 2 tampak bahwa persentase penyisihan PO_4^{3-} dengan menggunakan adsorben Zeo-Mg menghasilkan persentase penyisihan yang lebih baik dibandingkan dengan zeolit alam. Persentase penyisihan PO_4^{3-} menggunakan Zeo-Mg mencapai kesetimbangan 93% dalam waktu 15 menit dan zeolit alam mencapai kesetimbangan 76% dalam waktu 25 menit.



Gambar 2. Pengaruh pengaktifan zeolit dengan ion Mg terhadap persen efisiensi penghilangan konsentrasi PO_4^{3-} pada kondisi operasi pH 9 dan 100 rpm

Modifikasi zeolit alam menjadi Zeo-Mg meningkatkan kapasitas pertukaran kation sebesar 141,3 meq/100 g dari 130,5 meq/100 g, yang berakibat pada semakin bertambahnya permukaan zeolit yang bersifat kationik sehingga pertukaran kation akan lebih banyak terjadi (Soudejani dkk., 2019) dan kesetimbangan lebih cepat tercapai (Huang dkk., 2014). Zeo-Mg di dalam larutan yang mengandung NH_4^+ akan melepaskan ion Mg^{2+} ke dalam larutan dan mengadsorb NH_4^+ mengikuti reaksi pada Persamaan (3) (Huang dkk., 2014).

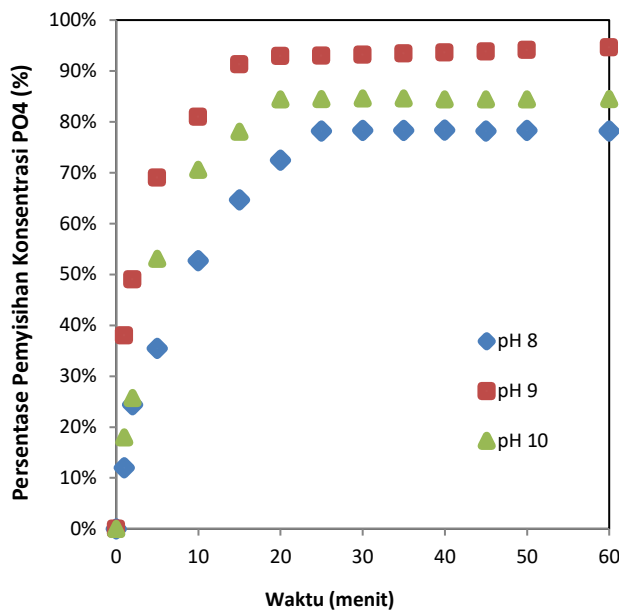


Ion Mg^{2+} yang terlepas menjadi sumber tambahan Mg^{2+} di dalam reaksi pembentukan kristal *struvite*. Persentase penyisihan PO_4^{3-} menjadi *struvite* meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi kation sesuai urutan berikut: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ (Wang dkk., 2019).

3.2 Pengaruh pH Larutan

Gambar 3 menunjukkan persentase penyisihan PO_4^{3-} menggunakan Zeo-Mg pada variasi pH 8, 9, dan 10. Persentase penyisihan PO_4^{3-} pada pH 9 lebih tinggi dibandingkan pada pH 8 dan 10, yaitu 93,58% dalam 15 menit, sehingga pH 9 merupakan pH maksimum untuk terjadinya proses pembentukan kristal *struvite*. Sedangkan pada pH 8 dan pH 10 adalah 77,55% dan 84,48% dalam 15 menit. Hasil yang sama juga didapatkan oleh Nelson et al (2003) dan Huang et al. (2014), yaitu persentase penyisihan PO_4^{3-} dari zeolit yang dimodifikasi akan mengalami peningkatan pada pH 7–8,5 dan stabil pada pH 8,5–9, serta mengalami penurunan pada pH 5–6 dan pH 9,5–10. Peningkatan pH akan meningkatkan supersaturasi dan laju pertumbuhan kristal (Le Corre dkk., 2009). Akan tetapi kristal yang terbentuk memiliki ukuran yang sangat kecil, sehingga persentase pengendapan kristal *struvite* akan menurun dengan meningkatnya pH (Rahman dkk., 2014). Ukuran kristal *struvite* akan menurun hingga lima kalinya dari pH 8 hingga 11 (Matynia dkk., 2006). Selain itu, pada pH > 8,5, semakin banyak NH_4^+ yang akan terkonversi menjadi gas NH_3 sehingga menurunkan konsentrasi NH_4^+ di dalam larutan dan menurunkan persentase

penyisihan PO_4^{3-} menjadi kristal *struvite* (Huang dkk., 2014).

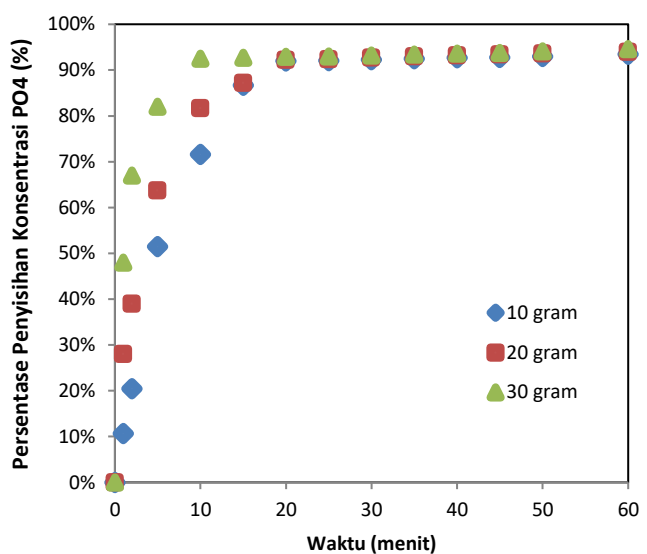


Gambar 3. Persentase efisiensi PO_4^{3-} removal terhadap variasi pH larutan (kondisi operasi: 100 rpm, 10 gr, Zeo-Mg, rasio $PO_4^{3-} : NH_4^+ = 1:1$)

3.3 Pengaruh Penambahan Jumlah Zeolit terhadap Persen Penyisihan PO_4^{3-}

Pengaruh berat Zeo-Mg merupakan faktor penting dalam proses pembentukan *struvite*. Pada penelitian ini berat Zeo-Mg divariasikan dengan berat 10, 20, dan 30 g dengan volume larutan ion PO_4^{3-} dan NH_4^+ 500 ml. Gambar 4 menunjukkan perubahan laju persentase penyisihan konsentrasi PO_4^{3-} yang signifikan terhadap variasi berat Zeo-Mg. Gambar 4 juga mengindikasikan bahwa semakin meningkat berat Zeo-Mg yang ditambahkan ke dalam larutan semakin meningkat juga laju persentase penyisihan konsentrasi PO_4^{3-} . Persentase penyisihan konsentrasi PO_4^{3-} yang didapatkan dalam penelitian ini adalah sekitar 94,54% untuk seluruh variasi berat Zeo-Mg dari 10–30 g. Namun, seperti yang terlihat pada Gambar 4, pencapaian waktu kesetimbangan pada

masing–masing berat Zeo-Mg menghasilkan waktu yang berbeda-beda. Peningkatan berat Zeo-Mg menghasilkan peningkatan waktu kesetimbangan reaksi pembentukan *struvite* kristal. Berat Zeo-Mg 30 g mencapai waktu kesetimbangan 10 menit dan ini lebih cepat dibandingkan dengan berat Zeo-Mg 10 dan 20 g. Hal ini mengindikasikan bahwa penambahan Zeo-Mg ke dalam larutan menunjukkan peningkatan jumlah ion Mg^{2+} yang digunakan untuk reaksi pembentukan *struvite* kristal (Byden dkk., 2000).

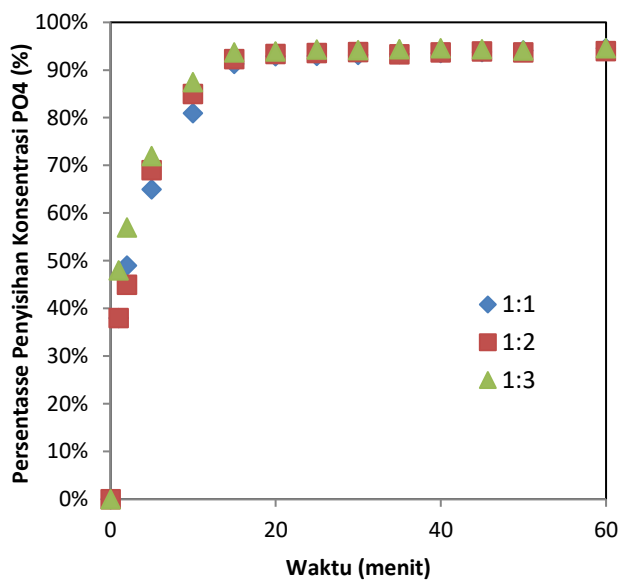


Gambar 4. Pengaruh penambahan jumlah zeolit terhadap persen penyisihan PO_4^{3-}

3.4 Pengaruh Rasio Reaktan PO_4^{3-} dan NH_4^+

Pengaruh rasio reaktan ion PO_4^{3-} dan NH_4^+ terhadap persentase penyisihan PO_4^{3-} ditunjukkan pada Gambar 5. Peningkatan rasio reaktan ion PO_4^{3-} dan NH_4^+ tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap persentase penyisihan PO_4^{3-} . Dari semua rasio reaktan ion PO_4^{3-} dan NH_4^+ , persentase penyisihan PO_4^{3-} mencapai kesetimbangan dalam 15 menit. Persentase penyisihan PO_4^{3-} mencapai 93,85% pada rasio reaktan ion PO_4^{3-} dan NH_4^+ adalah 1:3. Jumlah ion NH_4^+ yang sedikit lebih banyak

dapat digunakan untuk mengkompensasi ion NH_4^+ yang terserap pada zeolit dan yang hilang akibat terkonversi menjadi gas NH_3 , sehingga rasio $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ yaitu 1:1:1 untuk pembentukan kristal *struvite* tetap dapat terpenuhi. Walaupun, Zhang et al. (2009) menyebutkan bahwa rasio $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ yang optimum adalah 1,15:1:1 untuk menyisihkan NH_4^+ secara efektif dan mencegah konsentrasi PO_4^{3-} yang tinggi di dalam larutan.



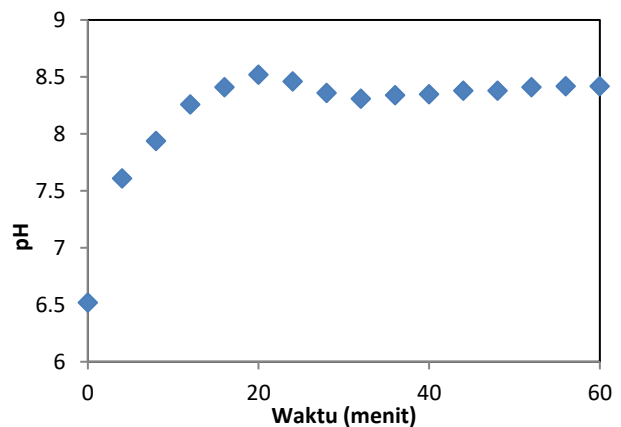
Gambar 5. Persentase efisiensi PO_4^{3-} removal terhadap variasi rasio reaktan $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ (kondisi operasi: 100 rpm, 10 gr Zeo-Mg, pH larutan 9)

3.5 Proses Pembentukan Kristal *Struvite* pada *Aeration Cone Column Crystallizer*

Pada penelitian menggunakan alat ACCC, air limbah yang mengandung ion NH_4^+ dan PO_4^{3-} disimulasikan dari campuran larutan NH_4Cl dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Air limbah ini dimasukkan ke dalam alat ACCC secara *batch* untuk mempelajari waktu optimum yang diperlukan dalam penyisihan PO_4^{3-} menjadi kristal *struvite*. Laju alir yang tinggi pada aliran air limbah yang masuk ke dalam *Aerated Fluidized Bed Reactor* akan

menurunkan efisiensi penyisihan PO_4^{3-} dan mencegah proses nukleasi kristal *struvite*, sebagai akibat terlarutnya kembali kristal yang sudah mulai terbentuk ke dalam air limbah baru yang terus dipompakan secara kontinu. Hal ini juga mengakibatkan lamanya *induction time* pada proses pembentukan kristal *struvite* (Casoni dkk., 2018).

Gambar 6 menunjukkan perubahan pH larutan terhadap waktu proses pembentukan *struvite* kristal dengan kecepatan aliran udara 10 L/min pada alat ACCC. Pada Gambar 6 menunjukkan peningkatan pH larutan dari 6,52 hingga mencapai titik maksimum 8,55. Peningkatan pH larutan meningkat secara signifikan sampai pada menit ke-20. Peningkatan perubahan pH larutan tersebut diakibatkan peningkatan CO_2 stripping yang dihasilkan dari proses aerasi (Suzuki dkk., 2007).

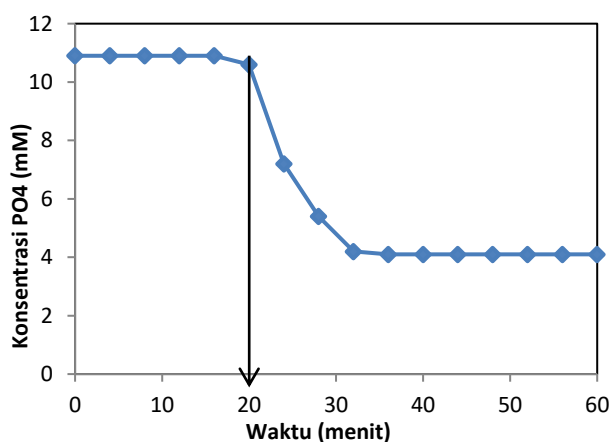


Gambar 6. Pengaruh variasi kecepatan aliran udara terhadap perubahan pH larutan (kondisi operasi temperatur ruang, pH awal 6,5, kecepatan aliran udara 10 L/min)

Hasil penelitian pada Gambar 6 menunjukkan bahwa setelah mencapai titik pH maksimum, pH larutan menurun secara progresif karena proses pembentukan *struvite* dan kemudian mencapai kesetabilan. Menurut Ariyanto dkk. (2014) penurunan pH

larutan sebagai akibat dari pelepasan proton dalam larutan sehingga terjadi proses nukleasi. Hasil penelitian menunjukkan pembentukan *struvite* kristal terjadi pada pH 8,55. Nelson dkk. (2003) menunjukkan bahwa pembentukan *struvite* kristal dapat terjadi pada rentang pH 8-9. Hasil yang sama juga didapatkan dari penelitian yang dilakukan oleh Le Corre dkk., (2005).

Laju pembentukan nukleasi dari *struvite* kristal dapat ditentukan dengan mengamati waktu induksi (*induction time, t_i*). Waktu induksi didefinisikan sebagai waktu yang dibutuhkan ketika larutan mencapai *supersaturation* (S) dan kemudian kristal pertama kali terdeteksi yang ditandai dengan peningkatan kekeruhan, penurunan konduktivitas, perubahan pH, dan penurunan konsentrasi (Ariyanto, dkk., 2014; Bhuiyan dkk., 2008).

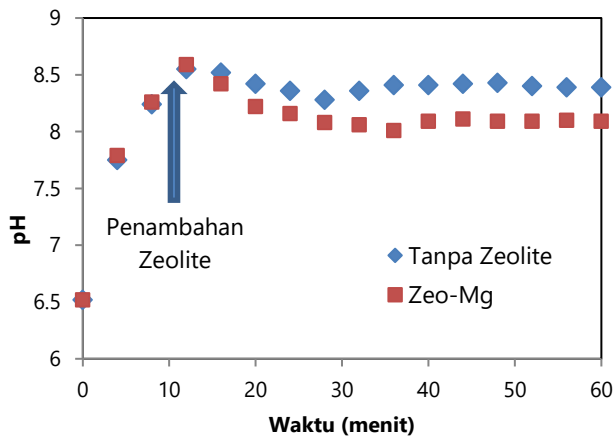


Gambar 7. Proses induksi *struvite* kristal

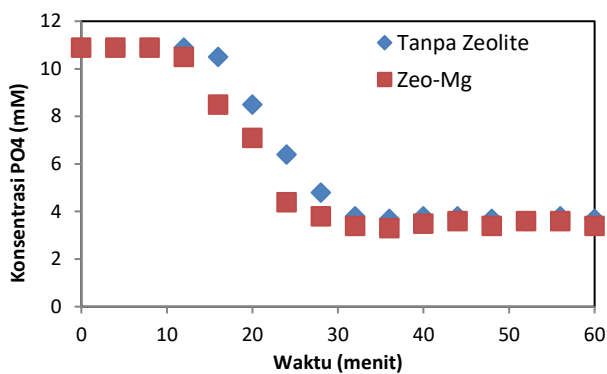
Hasil penelitian pada Gambar 7 menunjukkan bahwa *induction time* terjadi ketika laju penurunan konsentrasi PO_4^{3-} pada menit ke-20. Laju penurunan konsentrasi PO_4^{3-} pada kecepatan aliran udara 10 L/min adalah mencapai 65%. Persentase penyisihan PO_4^{3-} pada penelitian ini hanya mencapai 65% karena pada sistem

ACCC ini tidak ada penambahan ion Mg^{2+} dalam larutan. Ion Mg^{2+} yang berada di dalam sistem hanya berasal dari ion Mg^{2+} yang terserap pada permukaan Zeo-Mg yang mengalami pertukaran kation dengan NH_4^+ pada saat di dalam larutan. Selain itu, hal ini diakibatkan oleh kecenderungan NH_4^+ menjadi gas NH_3 yang terlepas dengan adanya dorongan dari laju alir udara yang terlalu besar (Rahman dkk., 2014).

Penambahan Zeo-Mg pada larutan PO_4^{3-} dan NH_4^+ menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap proses pembentukan *struvite* kristal pada ACCC seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8 dan Gambar 9. Penambahan Zeo-Mg pada menit ke-12 dengan kecepatan aliran udara 10 L/min dapat memengaruhi proses penurunan pH larutan dari 8,59 sampai 8,01 dan mencapai kesetimbangan pada pH 8,10 (Gambar 8). Jika dibandingkan dengan tanpa penambahan Zeo-Mg penurunan pH larutan mencapai 8,28 dan mencapai kesetimbangan pada pH 8,41. Investigasi lebih lanjut dengan pengamatan proses penurunan konsentrasi PO_4^{3-} di dalam larutan ditunjukkan pada Gambar 9. Pada Gambar 9 tampak bahwa penambahan Zeo-Mg dapat memengaruhi laju penurunan PO_4^{3-} di dalam larutan sebagai indikasi pembentukan *struvite* kristal. Laju penurunan konsentrasi PO_4^{3-} mencapai kesetimbangan pada menit ke-28 pada penambahan Zeo-Mg. Peningkatan laju penurunan PO_4^{3-} dengan penambahan Zeo-Mg mengindikasikan bahwa keberadaan Mg^{2+} pada zeolit dapat meningkatkan jumlah Mg^{2+} yang dapat membantu proses *mass transfer* ion pembentuk *struvite* kristal (Byden dkk., 2000; Wang dkk., 2016).



Gambar 4. Pengaruh penambahan Zeo-Mg pada pembentukan *struvite* kristal terhadap perubahan pH larutan



Gambar 5. Pengaruh penambahan Zeo-Mg pada pembentukan *struvite* kristal terhadap perubahan konsentrasi PO_4^{3-}

3.6 Kinetika Pembentukan *Struvite* Kristal pada *Aeration Cone Column Crystallizer*

Kinetika pembentukan *struvite* kristal dianalisis dengan menggunakan kinetika orde satu dan kinetika orde dua. Secara umum persamaan kinetika pembentukan *struvite* kristal ditunjukkan pada Persamaan (4) (Shalaby dan El-Rafie, 2015).

$$-dC/dt = k(C - C_{eq})^n \quad (4)$$

dengan k adalah konstanta laju reaksi, n adalah orde reaksi, C adalah konsentrasi reaktan PO_4^{3-} pada waktu, t menit, C_{eq} adalah konsentrasi reaktan PO_4^{3-} pada

kesetimbangan reaksi, dan $-dC/dt$ adalah laju perubahan reaktan PO_4^{3-} dalam larutan.

Kinetika orde satu telah digunakan dalam berbagai penelitian proses pembentukan *struvite* kristal (Nelson dkk., 2003; Quintana dkk., 2005; Rahaman dkk., 2008). Persamaan umum kinetika model orde satu didapatkan dari integral Persamaan (4) dengan mengasumsikan $n = 1$. Hasil integral Persamaan (2) dapat dilihat pada Persamaan (5).

$$\ln(C_t - C_{eq}) = -k_1 t + \ln(C_i - C_{eq}) \quad (5)$$

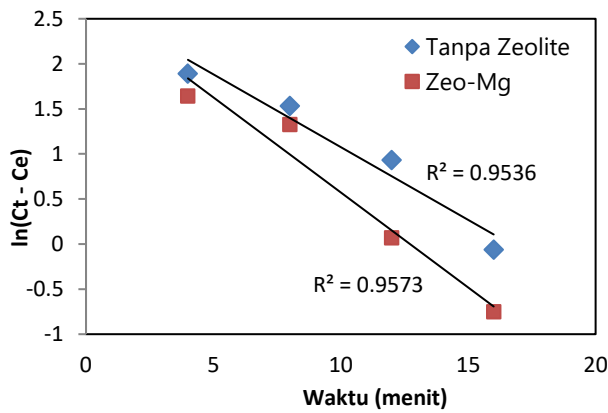
dengan C_t adalah konsentrasi reaktan PO_4^{3-} pada waktu t menit, C_i adalah konsentrasi reaktan PO_4^{3-} awal, t adalah waktu reaksi dan k_1 adalah konstanta laju reaksi orde satu. Untuk integrasi dengan kinetika model orde dua didapatkan Persamaan (6).

$$\frac{1}{(C_t - C_{eq})} = \frac{1}{(C_i - C_{eq})} + k_2 t \quad (6)$$

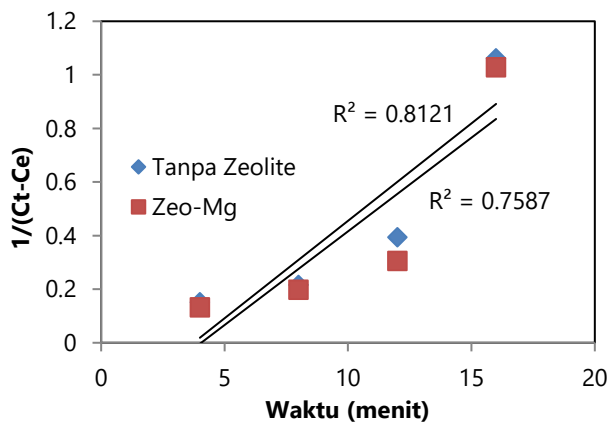
dengan k_2 adalah konstanta laju reaksi orde dua.

Selanjutnya dilakukan *fitting* data eksperimen pada persamaan kinetika orde satu (Persamaan (5)) dan kinetika orde dua (Persamaan (6)). Hasil *fitting* ditunjukkan pada Gambar 10 dan 11. Nilai tertinggi dari koefisien regresi linier (R^2) menunjukkan bahwa penurunan PO_4^{3-} dalam larutan mengikuti kinetika orde satu. Dari Gambar 10 dapat dihitung nilai konstanta laju reaksi (k_1) untuk kinetika orde satu adalah $0,21$ dan $0,16 \text{ min}^{-1}$ untuk penambahan Zeo-Mg dan tanpa penambahan Zeo-Mg. Berdasarkan hasil penelitian dengan penambahan Zeo-Mg yang diperoleh dari penelitian ini adalah $0,21 \text{ min}^{-1}$ yang lebih tinggi dari hasil penelitian yang dilakukan oleh Nelson, dkk.,

(2003). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan Zeo-Mg mampu meningkatkan reaksi pembentukan *struvite* kristal.



Gambar 6. Plotting data persamaan kinetika orde satu



Gambar 7. Plotting data persamaan kinetika orde dua

3.7 Proses Pembentukan *Struvite* Kristal pada Zeolite secara *Batch*

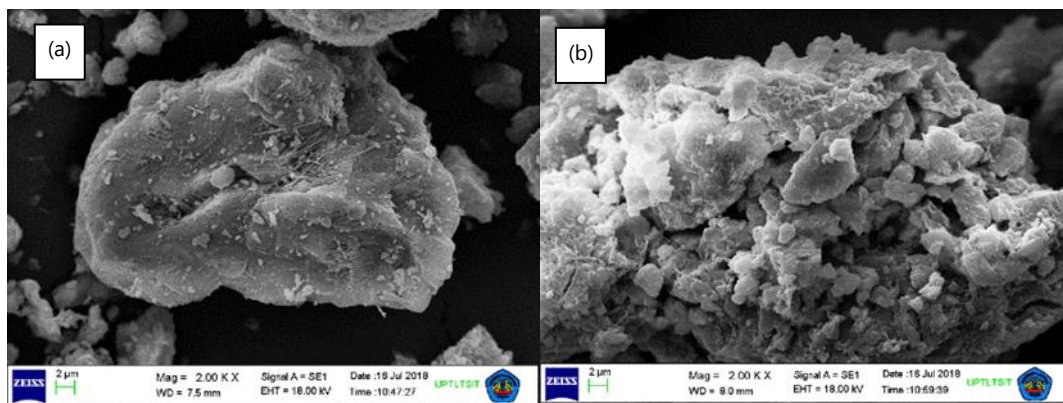
Hasil *Scanning Electron Microscope* (SEM) zeolit alam dan Zeo-Mg ditunjukkan pada Gambar 12a dan 12b. Gambar 12a adalah

zeolit alam yang belum dimodifikasi dengan menggunakan ion Mg^{2+} . Perubahan di permukaan zeolit pada Gambar 12b menunjukkan bahwa permukaan zeolit berhasil diisi dengan ion Mg^{2+} .

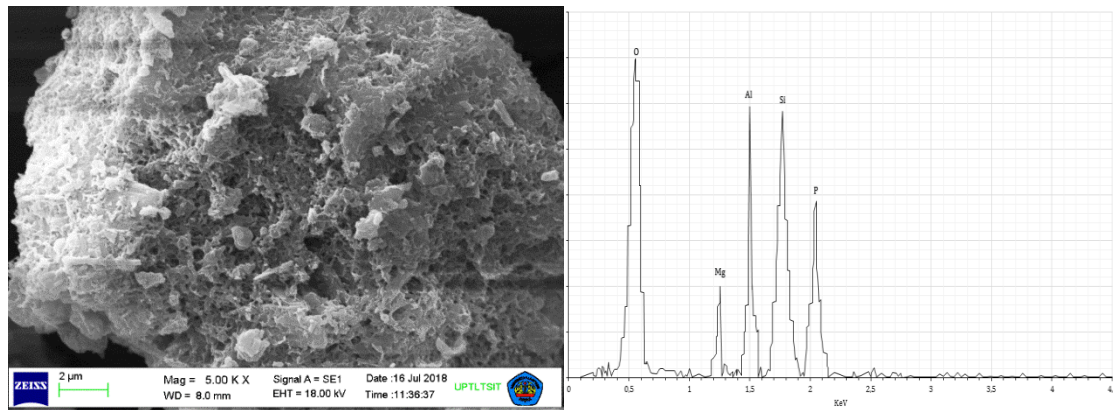
Analisis unsur zeolit alam dan Zeo-Mg dianalisis menggunakan EDX. Tabel 1 menunjukkan bahwa jika Zeo-Mg dibandingkan dengan zeolit alam, unsur kimia K, Ca dan Na menurun dan unsur kimia Mg meningkat pada Zeo-Mg. Pengamatan ini menunjukkan bahwa Mg^{2+} ion dalam larutan $MgCl_2$ mengalami pertukaran ion pada zeolit alam dan K^+ , Ca^{2+} dan Na^+ digantikan oleh ion Mg^{2+} .

Tabel 1. Analisis komposisi kimia zeolite alam dan zeolite yang dimodifikasi menggunakan EDX

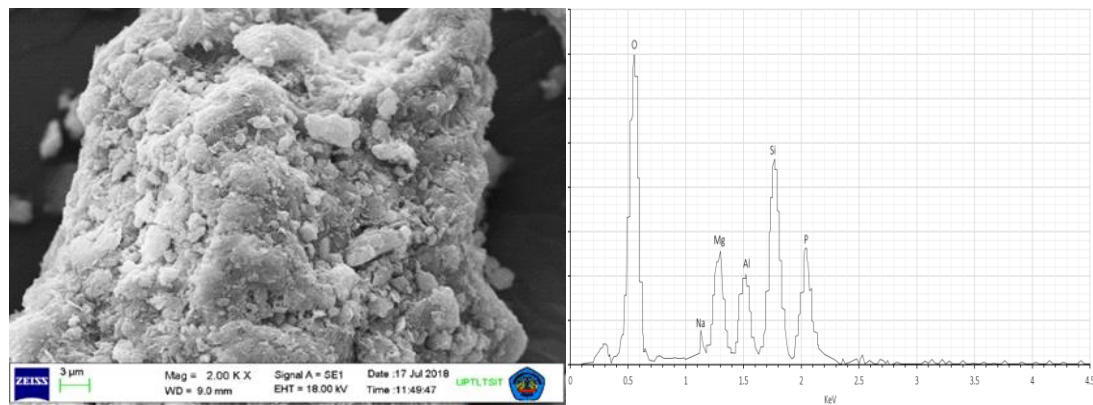
Unsur kimia	Zeolit alam (wt.%)	Zeolit termodifikasi (wt.%)
O	34,46	34,83
Si	48,41	47,71
Al	8,06	8,29
Na	1,41	0,52
Mg	0,55	5,31
K	1,03	0,37
Ca	2,66	0,41
Fe	3,42	2,56



Gambar 8. Mikrograf SEM untuk zeolit alam: (a) sebelum modifikasi magnesium, (b) setelah modifikasi



(a)



(b)

Gambar 9. Analisis SEM dan EDX (a) zeolit alam dan (b) Zeo-Mg

Lebih lanjut sebagai konfirmasi penelitian ini, padatan yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan SEM-EDX. Dari hasil SEM seperti yang ditunjukkan pada Gambar 13a dan 13b, nampak jelas terlihat adanya *struvite* kristal pada permukaan zeolit alam dan Zeo-Mg. Spektrum EDX menunjukkan puncak Mg, P dan O, yang merupakan elemen utama *struvite* kristal.

4. Kesimpulan

Analisis SEM EDX menunjukkan bahwa zeolit berhasil dimodifikasi dengan ion magnesium (Zeo-Mg) dan terbentuk *struvite* ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pada permukaannya. Zeo-Mg digunakan sebagai adsorben pada proses pembentukan kristal *struvite* dari air limbah yang banyak mengandung senyawa

PO_4^{3-} dan NH_4^+ . Kristalisasi *struvite* pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan *Aeration Cone Column Crystallizer* (ACCC) yang dapat mempercepat proses pembentukan kristal dan mempertahankan ukuran partikel. Persentase penyisihan PO_4^{3-} menggunakan Zeo-Mg pada sistem ACCC adalah sebesar 65% dalam 16 menit dan mencapai kesetimbangan pada menit ke-28 dengan pH 8,10. Penambahan jumlah adsorben dan rasio reaktan PO_4^{3-} dan NH_4^+ tidak memberikan pengaruh yang besar terhadap persentase penyisihan PO_4^{3-} . Proses adsorpsi PO_4^{3-} dan NH_4^+ menjadi *struvite* pada permukaan Zeo-Mg menggunakan sistem ACCC ini mengikuti kinetika reaksi adsorpsi orde satu, dengan konstanta laju reaksi $0,21 \text{ min}^{-1}$.

Daftar Pustaka

- Abbona, F., Lundager Madsen, H.E. and Boistelle, R., 1982, Crystallization of two magnesium phosphates, *struvite* and newberyite: Effect of pH and concentration, *J. Cryst. Growth*, 57 (1), 6–14.
- Agrawal, S., Guest, J.S. and Cusick, R.D., 2018, Elucidating the impacts of initial supersaturation and seed crystal loading on *struvite* precipitation kinetics, fines production, and crystal growth, *Water Res.*, 132, 252–259.
- Ariyanto, E., Ang, H.M. and Sen, T.K., 2014, Impact of various physico-chemical parameters on spontaneous nucleation of *struvite* ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) formation in a wastewater treatment plant: kinetic and nucleation mechanism, *Desalin. Water Treat.*, 52 (34–36), 6620–6631.
- Ariyanto, E., Sen, T.K. and Ang, H.M., 2014, The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of *struvite* crystallisation, *Adv. Powder Technol.*, The Society of Powder Technology Japan, 25 (2), 682–694.
- Bhuiyan, M.I.H., Mavinic, D.S. and Beckie, R.D., 2008, Nucleation and growth kinetics of *struvite* in a fluidized bed reactor, *J. Cryst. Growth*, 310 (6), 1187–1194.
- Booram, C. V., Smith, R.J. and Hazen, T.E., 1975, Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoon liquors, *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.*, 18 (2), 340–343.
- Buchanan, J.R., Mote, C.R. and Robinson, R.B., 1994, Thermodynamics of *struvite* formation, *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.*, 37 (2), 617–621.
- Burns, J.R. and Finlayson, B., 1982, Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures, *J. Urol.*, The American Urological Association Education and Research, Inc., 128 (2), 426–428.
- Byden, S., Lind, B. and Ban, Z., 2000, Nutrient recovery from human urine by *struvite* crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite, *Bioresour. Technol.*, 73, 169–174.
- Casoni, S.M., Purnomo, C.W. and Hidayat, M., 2018, The efficiency of phosphorus removal of synthetic wastewater through *struvite* crystallization in an aerated fluidized bed reactor, *Key Eng. Mater.*, 789, 59–63.
- Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P. and Parsons, S.A., 2005, Impact of calcium on *struvite* crystal size, shape and purity, *J. Cryst. Growth*, 283 (3–4), 514–522.
- Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P. and Parsons, S.A., 2009, Phosphorus recovery from wastewater by *struvite* crystallization: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 39, 433–477 available at: <https://doi.org/10.1080/10643380701640573>.
- Daniel Mamais, Paul A. Pitt, Yao Wen Cheng, J.L. and D.J., 1994, Determination of ferric chloride dose to control *struvite* precipitation in anaerobic sludge digesters, *Water Environ. Res.*, 66 (7), 912–918.
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I. and Lester, J.N., 1999, Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry, *Environ. Technol.*, 20 (7), 749–758.

- Frawley, P.J., Mitchell, N.A., Ó'Ciardhá, C.T. and Hutton, K.W., 2012, The effects of supersaturation, temperature, agitation and seed surface area on the secondary nucleation of paracetamol in ethanol solutions, *Chem. Eng. Sci.*, 75, 183–197.
- Huang, H., Xiao, D., Pang, R., Han, C. and Ding, L., 2014, Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with *struvite* crystallization, *Chem. Eng. J.*, 256, 431–438.
- J. R. Buchanan, C. R. Mote and R. B. Robinson., 2013, Thermodynamics of *Struvite* Formation, *Trans. ASAE*, 37 (2), 617–621.
- Khan, A.A., Yudachev, V. and Lew, B., 2016, Feasibility of phosphate precipitation from digested anaerobic sludge in a continuous aerated reactor, *Desalin. Water Treat.*, 57 (51), 24450–24455.
- Matynia, A., Koralewska, J., Wierzbowska, B. and Piotrowski, K., 2006, The influence of process parameters on *struvite* continuous crystallization kinetics, *Chem. Eng. Commun.*, 193 (2), 160–176.
- Myerson, A., 2002, *Handbook of Industrial Crystallization*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann.
- 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, *Bioresour. Technol.*, 89 (3), 229–236.
- Quintana, M., Sánchez, E., Colmenarejo, M.F., Barrera, J., García, G. and Borja, R., 2005, Kinetics of phosphorus removal and *struvite* formation by the utilization of by-product of magnesium oxide production, *Chem. Eng. J.*, 111 (1), 45–52.
- Rabinovich, A., Rouff, A.A., Lew, B. and Ramlogan, M. V., 2018, Aerated fluidized bed treatment for phosphate recovery from dairy and swine wastewater, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6 (1), 652–659.
- Rahaman, M.S., Ellis, N. and Mavinic, D.S., 2008, Effects of various process parameters on *struvite* precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants, *Water Sci. Technol.*, 57 (5), 647–654.
- Rahaman, M.S., Mavinic, D.S., Bhuiyan, M.I.H. and Koch, F.A., 2006, Exploring the determination of *struvite* solubility product from analytical results, *Environ. Technol.*, 27 (9), 951–961.
- Rahman, M.M., Salleh, M.A.M., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M.M. and Ra, C.S., 2014, Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through *struvite* crystallization - A review, *Arab. J. Chem.*, King Saud University, 7 (1), 139–155.
- Shalaby, M.S. and El-Rafie, S., 2015, *Struvite* precipitation and phosphorous removal from urine synthetic solution: Reaction kinetic study, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, 10 (1), 88–97.
- Snoeyink, V.L. and Jenkins, D., 1980, *WATER CHEMISTRY*, John Wiley & Sons, New York.
- Soudejani, H.T., Heidarpour, M., Shayannejad, M., Kazemian, H., Shariatmadari, H. and Afyuni, M., 2019, Improving quality of municipal solid waste compost through Mg-modified zeolite, *J. Agric. Sci. Technol.*, 21 (3), 747–760.
- Suzuki, K., Tanaka, Y., Kuroda, K., Hanajima, D., Fukumoto, Y., Yasuda, T. and Waki, M.,

- 2007, Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and *struvite* accumulation device, *Bioresour. Technol.*, 98 (8), 1573–1578.
- Wang, H., Wang, X., Chen, J., Xia, P. and Zhao, J., 2016, Recovery of nutrients from wastewater by a $MgCl_2$ modified zeolite and their reuse as an amendment for Cu and Pb immobilization in soil, *RSC Adv.*, 6 (61), 55809–55818.
- Wang, H., Wang, X. and Zhao, J., 2019, Application of MgO-modified palygorskite for nutrient recovery from swine wastewater: Effect of pH, Ions, and organic acids, *Environ. Sci. Pollut. Res., Environmental Science and Pollution Research*, 26 (19), 19729–19737.
- Yetilmezsoy, K. and Sapci-Zengin, Z., 2009, Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer, *J. Hazard. Mater.*, 166 (1), 260–269.
- Zhang, T., Ding, L. and Ren, H., 2009, Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation, *J. Hazard. Mater.*, 166 (2–3), 911–915.
-