

KAJIAN PEMANFAATAN KOAGULAN *RECOVERY* ALUMINIUM DAN BESI DARI ABU TERBANG

STUDY OF COAGULANT *RECOVERY* UTILIZATION OF ALUMINUM AND IRON FROM FLY ASH

Nafiah Afuw Rouf¹⁾ dan Arseto Yekti Bagastyo^{*1)}

Departemen Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Kompleks Kampus ITS, Sukolilo, Surabaya, 60111

*)E-mail: bagastyo@enviro.its.ac.id

Abstrak

Abu terbang batu bara merupakan sisa pembakaran batu bara pada PLTU. Berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 101 Tahun 2014, abu terbang dikategorikan sebagai limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (B3). Di sisi lain, abu terbang dapat digunakan sebagai sumber mineral karena komposisi kimianya didominasi oleh SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, dan CaO. Kajian pustaka dilakukan berdasarkan studi kasus pada abu terbang batu bara PT PJB UBJ O&M PLTU Paiton Unit 9. Abu terbang di *recovery* dengan metode pengasaman secara langsung dengan HCl 20%, rasio L/S (10:1), dan suhu 100°C. Kemudian abu terbang sebanyak 100 kg/jam di *recovery* dengan sistem *pilot plant*. Hasil *recovery* berupa koagulan aluminium dan besi sebanyak 21,8 kg/jam. Koagulan hasil *recovery* aluminium dan besi digunakan untuk proses koagulasi dan flokulasi air limbah sisa pencucian batu bara. Hasilnya koagulan mampu menyisihkan TSS sebanyak 1.033,2 kg/hari (awal = 1.275,6 kg/hari).

Kata Kunci: aluminium, besi, *fly ash*, koagulan, *recovery*

Abstract

Coal fly ash is a by product of coal-fired power plants. According to the Government Regulation Number 101/ 2014, fly ash is identified as hazardous waste (Limbah B3). In consequence, the unmanaged fly ash leads to serious environmental and health concerns. On the other hand, coal fly ash can be considered as low cost mineral sources containing predominant oxides such as SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, and CaO. This study included a case study on coal fly ash of PT PJB UBJ O&M PLTU Paiton Unit 9. Recovery of fly ash by using direct acid leaching method with HCl 20%, L/S ratio (10:1), and then heated until 100°C. Then, the pilot plant recovery system was designed for 100 kg/h of fly ash capacity. The estimated recovery of aluminum and iron was about 21,8 kg/h. The fly ash-based coagulant could be applied in the coagulation flocculation process for coal washing wastewater. The coagulant could remove TSS approximately 1.033,2 kg/day (from the initial TSS of 1.275,6 kg/day).

Keywords: aluminum, coagulant, fly ash, iron, recovery

1. PENDAHULUAN

Batu bara merupakan sumber produksi listrik terbesar di dunia yang setiap tahun penggunaannya mengalami peningkatan secara drastis (Shaheen *et al.*, 2014). Selama 15 tahun terakhir, konsumsi batu bara oleh Pembangkit Listrik Tenaga Uap (PLTU) di Indonesia telah meningkat hingga 44% (Arinaldo, 2019). Berdasarkan kuantitasnya, abu terbang lebih banyak daripada abu bawah sekitar 80-90% sehingga perlu dilakukan penelitian terkait pemanfaatannya lebih lanjut (Wardani, 2008). Ada beberapa penelitian terkait potensi pemanfaatan limbah abu terbang. Salah satu penelitian yang telah dilakukan adalah memanfaatkan limbah abu terbang untuk keperluan bahan komposit koagulan (Hu *et al.*, 2017; Yan *et al.*, 2012). Komposisi kimia abu terbang didominasi oleh kandungan oksida berupa SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , dan CaO . Kandungan Al_2O_3 dan Fe_2O_3 ini dimanfaatkan oleh peneliti sebagai sumber mineral komposit koagulan untuk pengolahan limbah industri maupun domestik (Mushtaq *et al.*, 2019; Hu *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2015). Koagulan hasil *recovery* aluminium dan besi dari abu terbang dengan asam sulfat berupa $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ maupun polimer (Fan *et al.*, 2003; Hu *et al.*, 2015; Hu *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2011; Valeev *et al.*, 2018). Sedangkan koagulan hasil *recovery* aluminium dan besi dari abu terbang dengan asam klorida berupa FeCl_3 , AlCl_3 maupun polimer (Hu *et al.*, 2017; Yan *et al.*, 2012; Yan *et al.*, 2015). Kelebihan koagulan aluminium dan besi adalah rentang pH lebih lebar, residu bahan kimia sedikit, dan *total dissolved solid* (TDS) kecil (Bratby, 2016). Air limbah sisa pencucian batu bara memiliki TSS dan COD masing-masing sebesar 12.445 mg/L dan 7.480 mg/L (Yan *et al.*, 2012). Kemudian koagulan abu terbang dapat menyisihkan TSS dan COD masing-masing sebesar 92% dan 65%. Pada dasarnya setiap metode *recovery* aluminium dan besi dari abu terbang yang telah digunakan memiliki tahapan dan hasil yang berbeda. Selain itu, asam kuat yang digunakan juga mampu

memengaruhi hasil *recovery* aluminium dan besi. Oleh karena itu, perlu kajian potensi hasil *recovery* aluminium dan besi abu terbang untuk mengolah air limbah.

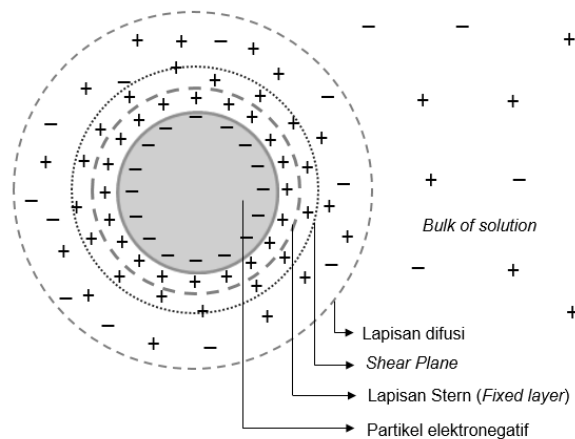
2. METODE STUDI

Pustaka yang digunakan dalam studi berupa jurnal ilmiah nasional dan internasional, buku teks, serta referensi ilmiah lain terkait dengan studi. Data yang dikumpulkan meliputi: (1) mekanisme koagulasi dan flokulasi, (2) jenis koagulan, (3) karakteristik abu terbang dan air limbah sisa pencucian batu bara, (4) metode *recovery* aluminium dan besi dari abu terbang, dan (5) pemanfaatan hasil koagulan abu terbang untuk mengolah limbah.

3. KAJIAN PUSTAKA

Mekanisme Koagulasi dan Flokulasi

Sistem koloid terbentuk dengan dua fase yakni fase pendispersi (pelarut) dan fase terdispersi (terlarut). Sistem koloid pada air limbah adalah jenis sol cair dengan fase pendispersi berupa cairan dan fase terdispersi berupa padatan. Kondisi koloid (sol cair) terjadi ketika padatan dengan molekul-molekul yang berukuran sangat kecil (10^{-6} - 10^{-3} mm) terdispersi dalam cairan. Selain itu, kondisi ini menyebabkan partikel koloid tidak dapat terendapkan dengan gaya gravitasi. Hal ini dikarenakan cairan koloid memiliki gaya saling tolak menolak (zeta potensial) antar partikel yang cukup besar. Berdasarkan ikatan partikel koloid dengan air, ada dua jenis ikatan yakni koloid hidrofilik dan koloid hidrofobik. Pada koloid hidrofilik, ikatan dengan air disebabkan oleh gugus fungsi polar ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) seperti pada air limbah domestik. Sedangkan koloid hidrofobik tidak memiliki ikatan dengan air seperti pada air sungai yang keruh akibat tanah (anorganik). Akan tetapi, pada praktiknya air limbah seringkali memiliki kedua sifat ikatan sekaligus (Bratby, 2016; Sincero dan Sincero, 2003).



Gambar 1. Skema *electric double layer* koloid

Partikel koloid (padatan) menyebabkan kekeruhan atau warna pada air limbah sehingga perlu diolah untuk memisahkan fase pendispersi dan fase terdispersinya. Oleh karena itu, untuk memisahkan partikel koloid dilakukan suatu proses destabilisasi. Pada dasarnya proses destabilisasi koloid (koagulasi) memiliki empat mekanisme yakni: (1) *double layer compression* (Gambar 1), (2) adsorpsi dan netralisasi muatan, (3) pengendapan atau *sweep floc*, dan (4) adsorpsi dan *interparticle bridging* (Benjamin dan Lawler, 2013; Bratby, 2016; Crittenden *et al.*, 2012; Faust dan Aly, 1998; Sincero dan Sincero, 2003). Mekanisme proses destabilisasi koloid dipengaruhi oleh karakteristik air limbah, jenis koagulan, dosis koagulan, dan derajat keasaman (pH) proses destabilisasi.

Flokulasi adalah suatu proses tumbukan antar mikroflor, mikroflor dengan partikel koloid, maupun partikel dengan partikel untuk membentuk gumpalan flok (makroflor). Flokulasi terjadi setelah proses destabilisasi koloid selesai. Tujuan dari proses ini adalah agar flok dapat mengendap sehingga dapat disisihkan menggunakan mekanisme sedimentasi secara gravitasi maupun filtrasi (Crittenden *et al.*, 2012; Hendricks, 2011). Proses flokulasi partikel memiliki 2 mekanisme yakni flokulasi perikinetik dan orthokinetik (Benjamin dan Lawler, 2013; Bratby, 2016; Crittenden *et al.*, 2012;

Hendricks, 2011).

Keberhasilan proses koagulasi dan flokulasi tidak terlepas dari faktor - faktor yang memengaruhinya. Faktor - faktor tersebut diantaranya adalah pengadukan, nilai pH, dan zeta potensial. Pengadukan cepat berlangsung pada kecepatan gradien $500-1000 \text{ s}^{-1}$ selama 60 detik. Sedangkan pengadukan lambat berlangsung selama 30 menit dengan kecepatan gradien $5-100 \text{ s}^{-1}$ (Benjamin dan Lawler, 2013; Bratby, 2016). Berdasarkan Lin *et al.* (2013), intensitas pengadukan cepat tidak berbanding lurus dengan pembentukan flok koagulan. Air limbah dengan kekeruhan rendah ($\pm 15 \text{ NTU}$) meningkat pembentukan floknya di akhir flokulasi seiring dengan peningkatan intensitas pengadukan cepat ($400-800 \text{ s}^{-1}$). Sedangkan pada air limbah dengan kekeruhan tinggi (200 NTU), flok terbentuk pada intensitas pengadukan cepat yang rendah (200 s^{-1}). Kemudian tidak mengalami perubahan ukuran flok meskipun intensitas dinaikkan hingga 800 s^{-1} . Ukuran flok pada koagulasi yang baik sebesar $2-15 \mu\text{m}$, sedangkan apabila ukuran partikel hanya $0,2-2 \mu\text{m}$ berarti koagulasi belum optimal (Kan *et al.*, 2002).

Efektivitas koagulan anorganik cenderung bergantung pada pH atau alkalinitas. Penambahan koagulan alum/besi ke dalam koloid dapat diasumsikan sebagai asam kuat, sehingga akan menurunkan pH serta alkalinitas. Apabila semakin besar konsentrasi koagulan yang ditambahkan, maka semakin banyak proses hidrolisis dalam air. Hal ini yang mengakibatkan ion-ion H^+ terionisasi dalam air semakin besar sehingga nilai pH akan semakin rendah atau asam (Safutra dkk., 2017). Fluktuasi perubahan pH setelah penambahan koagulan bergantung pada alkalinitas awal koloid. Kondisi pH koloid harus dijaga sesuai nilai optimum untuk setiap jenis koagulan dengan menambahkan alkalinitas (Cheremisnoff, 2002; Howe *et al.*, 2012). Koagulan dari aluminium efektif pada rentang pH 5-8. Pada proses koagulasi dan flokulasi limbah sintesis kaolin koagulan

$AlCl_3$ dan $Al_2(SO_4)_3$ optimum direntang pH 6-7. Sedangkan PAC (*polyaluminum chloride*) menunjukkan hasil penyisihan kekeruhan yang stabil pada rentang pH yang lebih luas yakni 5-8. Nilai pH akan berpengaruh pada hidrolisis koagulan (Lihat subbab 2.2). Apabila nilai pH di bawah 5, koagulan menghasilkan ion kompleks positif dan pada pH 6-8 cenderung membentuk hidropolimer bermuatan positif (Yang *et al.*, 2010b). Koagulan besi memiliki rentang pH antara 4,5-10. Secara empiris metode jartes akan digunakan untuk menentukan pH optimum proses koagulasi dan flokulasi (Bratby, 2016; Cheremisinoff, 2002; Howe *et al.*, 2012; Saritha *et al.*, 2017; Spellman, 2009). Koagulan besi memiliki rentang pH operasi yang lebih lebar sehingga lebih menguntungkan untuk pH air limbah yang bervariasi (Wardani dkk., 2009).

Secara empiris apabila nilai zeta potensial dapat mengalami penurunan hingga <20 mV maka akan terjadi flokulasi (Crittenden *et al.*, 2012). Secara umum koloid cenderung bermuatan negatif, akan tetapi zeta potensial jenis limbah tertentu dapat bernilai positif. Contohnya pada limbah *electroplating* nilai zeta potensialnya sebesar 45 mV dengan pH 0,8. Hal ini dapat mengindikasikan adanya partikel bermuatan positif yang kemungkinan karena keberadaan ion logam di dalam air limbah. Langkah pertama proses koagulasi dan flokulasi adalah menaikkan nilai pH air limbah hingga mencapai titik isoelektrik (0 mV). Selanjutnya koagulan *anionic polyelectrolytes* ditambahkan ke dalam air limbah. Hasilnya dengan dosis koagulan optimum 40,2 mg/L didapatkan penurunan TSS sebesar 99% (awal = 4.510 mg/L, akhir = 20 mg/L). Nilai zeta potensial limbah *electroplating* juga mengalami penurunan hingga -1,56 mV (Maldonado *et al.*, 2014). Di sisi lain, pada limbah sintesis kaolin dengan koagulan *polyferric sulfate* (PFS) menunjukkan perubahan zeta potensial yang berbeda-beda. Melalui penambahan konsentrasi dosis koagulan dapat menaikkan nilai zeta potensial dari -22,4 mV menjadi -

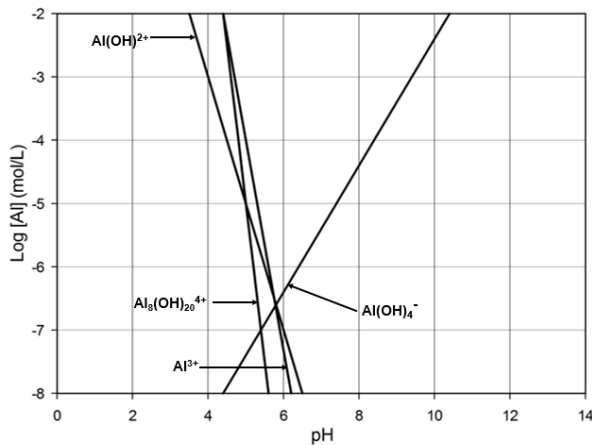
3,1 mV (terjadi koagulasi). Kemudian apabila pH dinaikkan dapat menurunkan nilai zeta potensial dari 12,6 mV menjadi -25,1 mV. Sedangkan kenaikan suhu cenderung tidak memberikan pengaruh signifikan pada nilai zeta potensial (Chen *et al.*, 2015).

Koagulan

Koagulan adalah bahan kimia yang ditambahkan ke dalam koloid untuk memberikan efek destabilisasi sehingga terbentuk mikrofluk. Sedangkan flokulan adalah bahan kimia yang digunakan untuk meningkatkan pembentukan mikrofluk menjadi makrofluk. Dosis koagulan adalah salah satu faktor terpenting untuk menentukan kondisi optimal dalam koagulasi dan flokulasi (Patel dan Vashi, 2013; Stephenson dan Stuetz, 2009; WEF, 2008). Koagulan yang sering digunakan berasal dari logam besi dan aluminium. Contoh koagulan dari aluminium seperti *aluminum sulfate*, *aluminum chloride*, *aluminum chlorohydrate*, *polyaluminum chloride*, *polyaluminum sulfate chloride*, dan *polyaluminum silicate chloride*. Sedangkan contoh koagulan dari besi adalah *ferric sulfate*, *ferrous sulfate*, *ferric chloride*, *ferric chloride sulfate*, dan *polyferric sulfate* (Bratby, 2016; Cheremisinoff, 2002; Ghafari *et al.*, 2009). Kemudian pada perkembangannya *polyelectrolytes* muncul sebagai hasil dari sintesis organik polimer (Bratby, 2016).

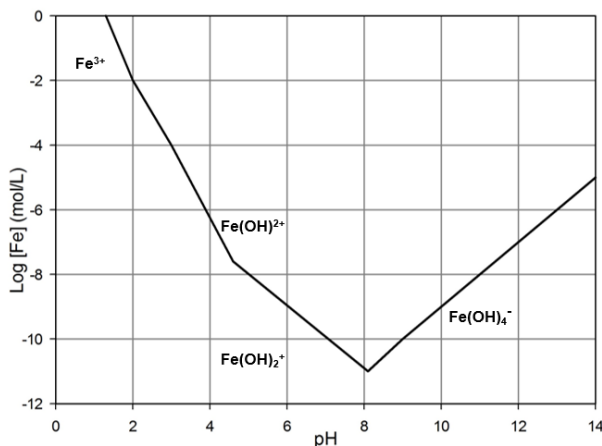
Aluminium sulfat adalah jenis koagulan yang paling umum digunakan untuk pengolahan air limbah maupun air minum. Koagulan ini cukup mudah ditemukan dipasaran dengan nama dagang alum atau tawas. Rumus kimia koagulan dinyatakan sebagai $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ dengan kadar aluminium di antara rentang 7,4% hingga 9,5% dari massanya. Di sisi lain, tingkat kestabilan flok berkisar $1,2 \times 10^4 \mu m/G^2$ (Hendricks, 2011). Secara umum, aluminium sulfat bereaksi pada kondisi basa untuk membentuk senyawa berupa $Al(OH)_3$ (Bratby, 2016; Crittenden *et al.*, 2012).

Pada Gambar 2 menunjukkan pengaruh perubahan pH terhadap mekanisme destabilisasi koloid. Hal ini terjadi karena



Gambar 2. Diagram kelarutan koagulan $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$

dalam pH tertentu hidrolisis koagulan di dalam air dapat menghasilkan senyawa kimia yang berbeda (Bratby, 2016; Crittenden *et al.*, 2012). Senyawa kimia ini yang akan bereaksi dengan partikel koloid untuk membentuk flok. Tingkat keasaman (pH) optimum koagulan aluminium berada di antara rentang 5-8 seperti yang telah dijelaskan sebelumnya. Koagulan besi dapat digunakan untuk rentang pH lebih luas dibanding koagulan aluminium dengan harga yang lebih terjangkau. Tingkat kestabilan flok yang dihasilkan oleh besi lebih besar yakni $7,1 \times 10^5 \mu m/G^2$ (Hendricks, 2011). Akan tetapi, secara umum memiliki sifat korosif dan sulit terlarut serta kemungkinan konsentrasi besi terlarut cukup



Gambar 3. Diagram kelarutan koagulan $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

besar pada efluennya (Cheremisinoff, 2002; Nawaz *et al.*, 2014).

Koagulan ($FeCl_3$) dapat diperoleh secara komersial dalam bentuk larutan, kristal, atau anhidrat. Pada kondisi cair dan kristal koagulan ini bersifat sangat korosif. Sedangkan bentuk anhidratnya harus disimpan dengan tangki baja tanpa kelembaban. Hal ini karena senyawa $FeCl_3$ sangat higroskopis (Bratby, 2016; Crittenden *et al.*, 2012). Gambar 3 menunjukkan pengaruh perubahan pH terhadap mekanisme hidrolisis koagulan besi di air sehingga dapat menghasilkan senyawa kimia kompleks berbeda.

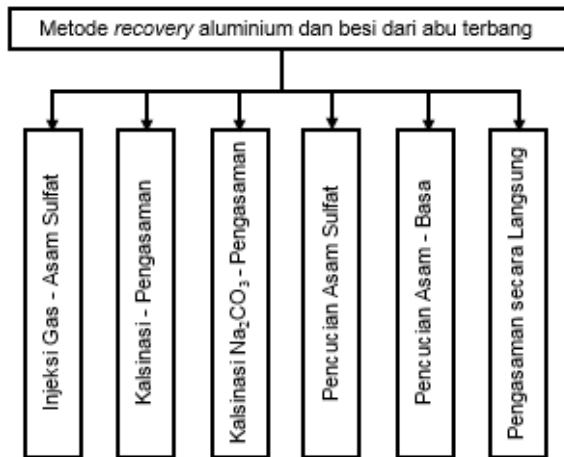
Abu Terbang

Abu terbang batu bara merupakan limbah dengan material *pozzolan* yang kompleks serta kandungan fase kristalin dan amorf. Selain itu, abu terbang juga banyak mengandung silika dan alumina (Puput *et al.*, 2016; Tanikella dan Olek, 2017). Secara komposisi, abu terbang batu bara yang dihasilkan PLTU sebesar 65-95% dari total abu. Penimbunan secara langsung membutuhkan banyak lahan sehingga diperlukan inovasi pemanfaatan abu terbang untuk mengurangi jumlah volumenya. Secara fisik kimia, abu terbang dapat dimanfaatkan untuk keperluan bahan tambahan produksi semen (Gaol, 2019). Spesifikasi abu terbang yang umum digunakan adalah *American Standard Testing and Material* (ASTM C 618). Spesifikasi ini membagi abu terbang menjadi dua kelas yakni F dan C ditunjukkan

Tabel 1. Spesifikasi ASTM C 618 untuk abu terbang

Kelas	Deskripsi	Karakteristik kimia
F	Pada umumnya dihasilkan dari pembakaran batu bara jenis antrasit dan bitumen. Abu terbang ini memiliki karakteristik pozzolan.	$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \geq 70\%$
C	Pada umumnya dihasilkan dari pembakaran batu bara lignit atau sub bitumen. Abu terbang ini memiliki beberapa sifat semen dan karakteristik pozzolan. Beberapa abu terbang kelas C mengandung kapur lebih dari 10%.	$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \geq 50\%$

pada Tabel 1. Perbedaan utama dari keduanya adalah jumlah kandungan kalsium, silika, aluminium dan kadar besi. Tipe F mempunyai sifat *pozzolan* sehingga untuk mendapatkan sifat semen harus diberi penambahan kapur, *hydrated lime*, atau semen (Gaol, 2019; Wardani, 2008). Dalam perkembangannya, US ASTM C 618 membuat tambahan kategori yakni kelas N dengan campuran mineral. Kelas N berasal dari *pozzolan* alami seperti: (1) tanah diatom, (2) serpihan opaline,



Gambar 4. Metode *recovery* aluminium dan besi dari abu terbang

(3) abu vulkanik, dan (4) material lainnya yang membutuhkan kalsinasi untuk membentuk *pozzolan* atau sifat semen (Bhatt *et al.*, 2019).

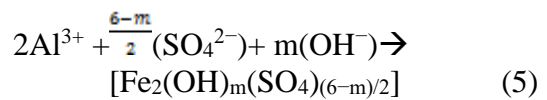
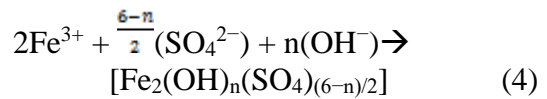
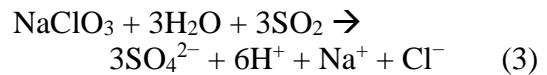
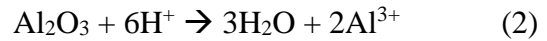
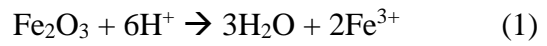
Metode Recovery Aluminium dan Besi

Oksida aluminium dan besi memiliki komposisi yang cukup dominan di dalam abu terbang. Hal ini berpotensi untuk dilakukan *recovery* aluminium dan besi sebagai koagulan (Hu *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2011). Metode *recovery* besi dan aluminium dari abu terbang ditunjukkan oleh Gambar 4.

Metode Injeksi Gas – Asam Sulfat

Metode penambahan asam dengan injeksi gas merupakan modifikasi dari metode sintesis *polymeric ferric sulfate* (PFS). *Pretreatment* abu terbang dilakukan melalui pencucian dengan air panas. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan kandungan alkali dan alkali tanah seperti CaO, MgO, dan Na₂O. Lalu,

asam sulfat ditambahkan untuk menghasilkan Fe³⁺ dan Al³⁺. Kemudian penambahan NaClO₃ akan bereaksi dengan gas SO₂. Reaksi pembentukan *polymeric ferric sulfate* (PFS) dan *polymeric aluminum sulfate* (PAS) ditunjukkan oleh Persamaan 1-5 (Butler *et al.*, 2004; Fan *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2009).



Metode Kalsinasi – Pengasaman

Kalsinasi abu terbang dibutuhkan untuk menghilangkan material organik dan juga menurunkan fase padatan amorf menjadi kristalin. Metode kalsinasi memanfaatkan pemanasan suhu tinggi hingga 950°C. (Hu *et al.*, 2017; Kalifa *et al.*, 2015; Temuujin dan Riessen, 2009; Yan *et al.*, 2012). Kemudian dilanjutkan dengan penambahan asam kuat (H₂SO₄/HCl) untuk mengambil aluminium dan besi sebagai komposit koagulan.

Metode Kalsinasi Na₂CO₃ – Pengasaman

Zat aditif Na₂CO₃ ditambahkan pada proses kalsinasi untuk meningkatkan kemampuan ekstraksi alumina. Menurut Guo *et al.* (2013), aditif Na₂CO₃ pada kalsinasi dengan suhu >600°C dapat meningkatkan secara signifikan ekstraksi alumina. Studi ini juga menunjukkan bahwa kalsinasi dengan suhu lebih rendah (400-600°C) efektif menggunakan zat aditif NaOH untuk meningkatkan ekstraksi alumina. Hal ini karena material *inert* seperti *mullite* (Al₂O₃.2SiO₂) pada abu terbang berubah ikatan menjadi *nepheline* (NaAlSiO₄) dan

zeolite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Material kristal tersebut lebih mudah larut di dalam asam kuat.

Metode Pencucian Asam Sulfat

Metode ini diawali dengan pengolahan pendahuluan abu terbang melalui pencucian menggunakan air panas. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan kandungan alkali dan alkali tanah. Kemudian dilanjutkan dengan penambahan asam sulfat untuk mengambil logam aluminium dan besi (Fan *et al.*, 2003; Fan *et al.*, 2005).

Metode Pencucian Asam – Basa

Metode ini cukup kompleks karena melibatkan tiga tahap utama. Tahap pertama adalah pencucian dengan asam sulfat untuk mengambil logam aluminium dan besi. Kemudian tahap kedua adalah pencucian dengan basa (NaOH) melalui pemanasan. Hal ini bertujuan untuk mengambil material silika pada abu terbang. Pencucian pada tahap pertama maupun kedua dilakukan berulang untuk memastikan material dapat di *recovery* secara optimal. Polimerisasi adalah tahap terakhir untuk metode pencucian asam - basa ini. Tahap ini dilakukan dengan mencampurkan supernatan dari tahap pertama dan kedua. Hasil dari metode ini merupakan koagulan *poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate* (Sun *et al.*, 2011).

Metode Pengasaman secara Langsung

Pada metode pengasaman secara langsung pencampuran asam kuat dengan abu terbang dilakukan tanpa *pretreatment*. Asam kuat yang digunakan dapat berupa asam sulfat maupun asam klorida. Koagulan hasil *recovery* aluminium dan besi dengan asam sulfat berupa $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ maupun polimer (Hu *et al.*, 2015; Hu *et al.*, 2017; Valeev *et al.*, 2018). Sedangkan koagulan hasil *recovery* aluminium dan besi dengan asam klorida berupa FeCl_3 , AlCl_3 maupun polimer (Yan *et al.*, 2012; Yan *et al.*, 2015; Hu *et al.*, 2017).

4. STUDI KASUS

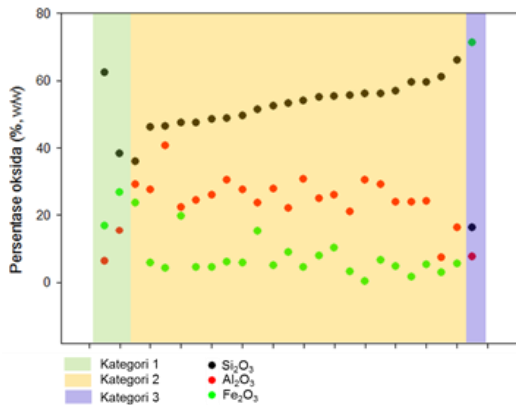
Pada studi kasus ini abu terbang dimanfaatkan sebagai koagulan. Abu terbang yang digunakan berasal dari PT PJB UBJ O&M PLTU Paiton Unit 9. Karakterisasi abu terbang batu bara PT PJB UBJ O&M PLTU Paiton menggunakan uji XRF (*X-ray*

Tabel 2. Hasil uji XRF abu terbang PLTU Paiton

Oksida	%	Oksida	%
Fe_2O_3	41,10%	BaO	0,44%
SiO_2	30,30%	MgO	0,40%
CaO	11,30%	Re_2O_7	0,10%
Al_2O_3	10,50%	ZnO	0,08%
MoO_3	2,89%	V_2O_5	0,06%
TiO_2	1,33%	CuO	0,05%
K_2O	0,93%	Cr_2O_3	0,03%
MnO	0,48%		

fluorescence). Uji XRF dapat menentukan persentase oksida maupun unsur yang ada pada sampel abu terbang. Karakteristik abu terbang akan menentukan jenis metode *recovery* yang akan dilakukan. Hasil uji XRF abu terbang ditunjukkan oleh Tabel 2.

Kandungan oksida Fe_2O_3 mendominasi hingga 41,1% diikuti oleh SiO_2 , CaO, Al_2O_3 berturut-turut sebesar 30,3%, 11,3%, dan 10,5%. Apabila dijumlahkan maka $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ sebesar 81,9%. Sehingga menurut ASTM C 618, jenis abu terbang termasuk kategori kelas F dengan kandungan oksida $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ lebih dari 70%. Abu terbang kelas F memiliki tiga kategori karakteristik komposisi kimia yang berbeda (Gambar 5). Kategori 1 adalah abu terbang yang secara berurutan didominasi oleh SiO_2 , Fe_2O_3 , dan Al_2O_3 . Kemudian kategori 2 adalah abu terbang yang secara berurutan didominasi oleh SiO_2 , Al_2O_3 , dan Fe_2O_3 . Sedangkan kategori 3 adalah abu terbang yang secara berurutan didominasi oleh Fe_2O_3 , SiO_2 , dan Al_2O_3 . Berdasarkan kategori ini karakteristik abu terbang dari PT PJB UBJ O&M PLTU Paiton dalam studi kasus termasuk kategori 3. Oleh karena itu, pembahasan studi kasus ini lebih efektif apabila dapat diterapkan untuk abu terbang kelas F dengan kategori yang sama.

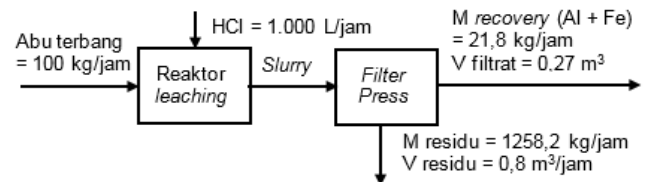


Gambar 5. Persebaran tiga kategori kelas F abu terbang

Metode *recovery* koagulan aluminium dan besi dari abu terbang dipilih berdasarkan pertimbangan faktor – faktor yang meliputi: (1) persentase *recovery* (aluminium dan besi), (2) jumlah bahan kimia, (3) konsumsi energi, (4) waktu operasi, (5) produk sisa, dan (6) konsentrasi koagulan (aluminium dan besi). Kemudian dilakukan pembobotan untuk menentukan metode *recovery* yang efektif. Pada proses pembobotan metode *recovery* dengan persentase besi lebih tinggi akan diprioritaskan (bobot 0,2). Hal ini bertujuan agar kandungan oksida besi pada abu terbang dapat diambil secara optimal. Jenis bahan kimia yang digunakan juga menjadi prioritas karena secara tidak langsung akan memengaruhi biaya operasional (bobot 0,2). Faktor – faktor selain kedua hal tersebut diberikan bobot sama yakni 0,1. Kemudian terpilih metode pengasaman secara langsung dengan asam klorida dengan nilai pembobotan yakni 5,25.

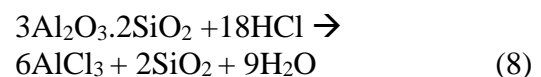
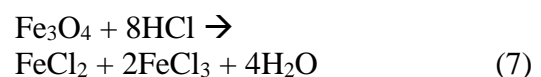
Berdasarkan studi Valeev *et al.* (2018), yang dilakukan pada skala laboratorium maka direncanakan desain sistem *pilot plant recovery*. Skema konfigurasi diagram alir *pilot plant* ditunjukkan oleh Gambar 6. Pada sistem *pilot plant* terdiri dari dua tahap utama. Tahap pertama adalah *recovery* aluminium dan besi dari abu terbang. Kemudian tahap kedua memisahkan filtrat dari *slurry* abu terbang. Filtrat yang dihasilkan dari proses ini

kemudian digunakan sebagai koagulan. Koagulan aluminium dan besi di *recovery* dalam bentuk FeCl₃, FeCl₂, AlCl₃ dan polimernya. Sedangkan residunya dapat digunakan lebih lanjut sebagai bahan zeolit. Hal ini karena di dalam residu abu terbang telah kehilangan besi sebagai kontaminan utamanya (Liu *et al.*, 2018). Unit-unit yang dibutuhkan dalam sistem *pilot plant recovery* meliputi: (1) reaktor *leaching*, (2) tangki asam, (3) *filter press*, (4) tangki koagulan, dan (5) tempat penyimpanan residu abu terbang.



Gambar 6. Skema diagram alir sistem *pilot plant recovery*

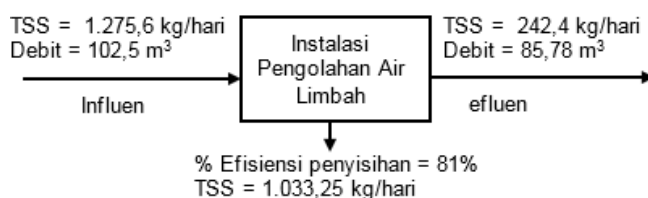
Gambar 6 menunjukkan kesetimbangan massa *pilot plant* yang direncanakan dengan input abu terbang sebesar 100 kg/jam (Arroyo *et al.*, 2015). Kemudian ditambahkan larutan HCl dengan konsentrasi 20% sebanyak 1.000 L/jam (perbandingan 1 kg/10 L). Reaktor *leaching* diatur dengan suhu 100°C pada tekanan atmosfer. Kandungan Fe₂O₃ dan Al₂O₃ di dalam abu terbang masing-masing 41,1% dan 10,5%. Persentase *recovery* besi dan aluminium dari abu terbang sebanyak 52% dan 3,5% (Valeev *et al.*, 2018). Maka total hasil *recovery* besi dan aluminium di dalam filtrat sebesar 21,8 kg/jam. Sedangkan residu yang dihasilkan sebesar 78,2 kg/jam. Performa persentase pemisahan *filter press* sebesar 75% (Bourgeois dan Haque, 2000).



Pada mulanya abu terbang sudah termasuk

dalam kategori 2 limbah B3 dari sumber spesifik khusus (kode B409). Oleh karena itu, residu dari *recovery* abu terbang masih memiliki sifat B3 karena kandungan logam berat yang masih tertinggal. Kemudian reaksi dengan asam klorida pada reaktor *leaching* membuat residu bersifat korosif (pH 1-2). Sehingga perlu ditambahkan basa dari logam alkali atau alkali tanah (NaOH atau Ca(OH)₂) untuk menaikkan pH hingga 6-8.

Penerapan koagulan hasil *recovery* abu terbang digunakan untuk mengolah air limbah sisa pencucian batu bara yang dihasilkan oleh PLTU. Air limbah ini berwarna cokelat-kehitaman dengan kandungan TSS cukup tinggi yakni 6.000-12.455 mg/L (Ardiansyah dan Margana, 2013; Yan *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2012). Sedangkan baku mutu TSS air limbah PLTU berdasarkan Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. 400 Tahun 2013 sebesar 100 mg/L. Oleh karena itu, perlu adanya pengolahan air limbah sebelum di buang ke lingkungan. Pengolahan air limbah pada instalasi pengolahan air limbah PT PJB UBJ O&M PLTU Paiton menggunakan proses koagulasi dan flokulasi. Kestimbangan massa pada instalasi pengolahan air limbah direncanakan dengan input air limbah sebesar 102,5 m³ (Gambar 7). Koagulan hasil *recovery* abu terbang menghasilkan % *removal* TSS sebesar 81% (Yan *et al.*, 2015).



Gambar 7. Preliminary mass balance IPAL (koagulan *recovery* aluminium dan besi dari abu terbang)

Pada karakteristik awal komposisi kimia abu terbang terdapat lima logam berat kategori limbah B3 yang ditunjukkan Tabel 1. Keberadaan logam berat (Mo, Zn, Cu, Cr, dan Ba) dalam abu terbang kemungkinan untuk

terbawa bersama koagulan saat proses *recovery*. Pada Tabel 3 ditunjukkan perkiraan nilai konsentrasi logam berat (Mo, Zn, Cu, Cr, dan Ba) di dalam koagulan. Berdasarkan Permen LHK RI No. P.10/MENLHK/SETJEN/PLB.3/4/2020 untuk logam Zn, Cu, Cr, dan Ba di dalam koagulan memiliki kandungan di bawah nilai TK-B sehingga termasuk kategori non B3. Sedangkan prediksi kandungan logam molibdenum di dalam koagulan lebih besar dari TK-A sehingga masuk kategori 1 B3. Molibdenum memiliki densitas 10,2 g/cm³ dengan sifat tidak larut dalam air (WHO, 2011). Oleh karena itu, meskipun senyawa molibdenum terbawa di dalam koagulan ketika proses *recovery* tidak akan larut dalam air limbah. Hal ini mengakibatkan molibdenum ikut terendapkan bersama lumpur IPAL. Pada awalnya lumpur IPAL dari PLTU telah masuk dalam kategori 2 limbah B3. Keberadaan molibdenum dalam lumpur dapat meningkatkan kategori limbah B3. Akan tetapi, hal ini dapat dipastikan dengan uji karakteristik dan penetapan status limbah B3 sesuai Permen LHK RI No. P.10/MENLHK/SETJEN/PLB.3/4/2020.

Tabel 3. Nilai konsentrasi logam berat di koagulan dari abu terbang

Logam berat	Pada abu terbang (mg/kg)	% <i>recovery</i>	Pada koagulan (mg/kg)	Kategori
Molibdenum (Mo)	29.500	56% ^a	16.520	1
Seng (Zn)	2.000	80% ^b	1.600	Non B3
Tembaga (Cu)	900	9% ^c	81	Non B3
Kromium (Cr)	400	37% ^d	148	Non B3
Barium (Ba)	6.500	2% ^e	130	Non B3

Sumber: ^aStas, 2007; ^bHailu *et al.*, 2019; ^cKukier *et al.*, 2003; ^dGong *et al.*, 2010; ^eKim *et al.*, 2003

5. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil studi pustaka terkait abu terbang PLTU dan potensinya sebagai koagulan maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut penerapan koagulan *recovery* aluminium dan besi dari abu terbang untuk mengolah air limbah sisa pencucian batu bara.

Abu terbang sebanyak 100 kg/jam diprediksi dapat menghasilkan koagulan aluminium dan besi sebesar 21,8 kg/jam. Koagulan hasil *recovery* aluminium dan besi ini mampu menyisihkan TSS sebesar 1.033,2 kg/hari dengan kadar awal 1.275,6 kg/hari. Potensi penerapannya pada sistem pilot plant *recovery* masih membutuhkan penelitian lebih lanjut.

DAFTAR PUSTAKA

- Ardiansyah, F., & Margana. (2013). Pengolahan Air Limpasan Batu bara Pada PLTU Tanjung Jati B Unit 3 dan 4. *EKSERGI Jurnal Teknik Energi* 9, 3:93-96.
- Arinaldo, D. (2019). *Dinamika Batu Bara Indonesia: Menuju Transisi Energi yang Adil Edisi Pertama*. Jakarta: Institute for Essential Services Reform (IESR).
- Arroyo, F., Pereira, C. F., & Bermejo, P. (2015). Demonstration Plant Equipment Design and Scale-Up from Pilot Plant of a Leaching and Solvent Extraction Process. *Minerals*, (5):298-313.
- Benjamin, M. M., & Lawler, D. F. (2013). *Water Quality Engineering: Physical/Chemical Treatment Processes*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Bhatt, A., Priyadarshini, S., Mohanakrishnan, A. A., Abri, A., Sattler, M., & Techapaphawit, S. (2019). Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review. *Case Studies in Construction Materials* 11, e00263.
- Bourgeois, F. S., & Haque, M. (2000). Investigation of the effect of mechanical mixing on dewatering of fine coal vacuum filter cakes. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 21:177-195.
- Bratby, J. (2016). *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, 3rd Edition*. London: IWA Publishing.
- Butler, A. D., Fan, M., Brown, R. C., Cooper, A. T., Leeuwen, J. H., & Sung, A. (2004). Absorption of dilute SO₂ gas stream with conversion to polymeric ferric sulfate for use in water treatment. *Chemical Engineering Journal* 98, 265–273.
- Chen, W., Zheng, H., Teng, H., Wang, Y., Zhang, Y., Zhao, C., & Liao, Y. (2015). *Enhanced Coagulation-Flocculation Performance of Iron-Based Coagulants: Effects of PO₄³⁻ and SiO₃²⁻ Modifiers*. PLOS ONE, 1-20.
- Cheremisinoff, N. P. (2002). *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Woburn: Butterworth-Heinemann.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *Water Treatment Principles and Design, 3rd Edition*. New Jersey: John Wiley and Sons.
- Fan, M., Brown, R. C., Sung, W. S., & Zhuang, Y. (2002). A process for synthesizing polymeric ferric sulphate using sulphur dioxide from coal combustion. *International Journal of Environment and Pollution (IJEP)* 17.
- Fan, M., Brown, R. C., Wheelock, T. D., Cooper, A. T., Nomura, M., & Zhuang, Y. (2005). Production of a complex coagulant from fly ash. *Chemical Engineering Journal* 106, 269–277.
- Fan, M., Brown, R. C., Leeuwen, V. J., Nomura, M., & Zhuang, Y. (2003). The kinetics of producing sulfate-based complex coagulant from fly ash. *Chemical Engineering and Processing* 42, 1019–1025.
- Faust, S. D., & Aly, O. (1998). *Chemistry of water treatment 2nd ed*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Gaol, B. L. (2019). *Pemanfaatan abu terbang pada subgrade lapisan perkerasan jalan dengan tambahan semen*. Universitas Sumatera Utara: Tugas Akhir.
- Ghafari, S., Aziz, H. A., Isa, M. H., & Zinatizadeh, A. A. (2009). Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-

- aluminum chloride (PAC) and alum. *Journal of Hazardous Materials*, 163:650-656.
- Gong, X., Yao, H., Zhang, D., Qiao, Y., Li, L., & Xu, M. (2010). Leaching characteristics of heavy metal in fly ash from a chinese coal fires power plant. *Asia Pasific Journal of Chemical Engineering*, 5:330-336.
- Guo, Y., Li, Y., Cheng, F., Wang, M., & Wang, X. (2013). Role of additives in improved thermal activation of coal fly ash for alumina extraction. *Fuel Processing Technology* 110, 114-121.
- Hailu, S. L., McCrindle, R. I., Seopela, M. P., & Combrinck. (2019). Speciation of major and trace elements leached from coal fly ash and the kinetic involved. *Journal of Environmental Science and Health*, 1-12.
- Hendricks, D. (2011). *Water Treatment Unit Processes : Physical, Chemical, and Biological*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Hu, K., Zhao, Q. L., Chen, W., Tang, F., & Xu, H. (2015). Preparation and performance of fly ash-based coagulants in chemically enhanced primary treatment of domestic wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 1-10.
- Hu, K., Zhao, Q. L., Chen, W., & Tang, F. (2017). Preparation of an Alumunium and Iron-Based Coagulant From Fly Ash for Industrial Wastewater Treatment. *Clean – Soil, Air, Water* 45, 9:1-9.
- Howe, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J., Trussell, R., & Tchobanoglous, G. (2012). *Principles of Water Treatment*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Kalifa, H. N., Yahya, O. J., & Mohsen, Y. (2015). Effect of Calcined and Non Calcined Fly Ash Addition on The Strength of Concrete. *Journal of Kerbala University* 13, (1):141-149.
- Kan, C., Huang, C., & Pan, J. R. (2002). Coagulation of high turbidity water: the effects of rapid mixing. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 77-86.
- Kim, A. G., Kazonich, G., & Dahlberg, M. (2003). Relative solubility of cations in class F fly ash. *Environmental Science Technology* 37, 4507-4511.
- Kukier, U., Ishak, C. F., Sumner, M. E., & Miller, W. P. (2003). Composition and element solubility of magnetic and non-magnetic fly ash fractions. *Enviromental Pollution* 123, 255-266.
- Li, L., Fan, M., Brown, R. B., Koziel, J., & Leeuwena, J. V. (2009). Production of a new wastewater treatment coagulant from fly ash with concomitant flue gas scrubbing. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1430-1437.
- Lin, J., Pan, J., & Huang, C. (2013). Enhanced particle destabilization and aggregation by flash-mixing coagulation for drinking water treatment. *Separation and Purification Technology* 115 , 145-151.
- Liu, Y., Luo, Q., Wang, G., Li, X., & Na, P. (2018). Synthesis and characterization of zeolite from coal fly ash. *Material Research Express*, 5(5): 1-10.
- Maldonado, E., Guzman, M. T., Baizaval, J. L., & Terán, A. (2014). Coagulation–flocculation mechanisms in wastewater treatmentplants through zeta potential measurements. *Journal of Hazardous Materials* 279, 1-10.
- Mushtaq, F., Zahid, M., Bhatti, I. A., Nasir, S., & Hussain, T. (2019). Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management* 240, 27-46.
- Nawaz, A., Ahmed, Z., Shahbaz, A., Khan, Z., & Javed, M. (2014). Coagulation–flocculation for lignin removal from wastewater – a review. *Water Science and Technology*, 1589-1598.
- Patel, H., & Vashi, R. T. (2013). Comparison of Naturally Prepared Coagulants for Removal of COD And Color from Textile Wastewater. *Global NEST Journal* 15, 4:522-528.

- Puput, R., Poppy, P., & Ekaputri, J. J. (2017). Chemical and Physical Characterization of Fly Ash as Geopolymer Material. *MATEC Web of Conferences* 97.
- Safutra, Y., Amin, B., & S., A. (2017). Potensi Limbah Abu Layang (Coal Fly Ash) Sebagai Koagulan Cair Dalam Pengolahan Air Gambut. *Dinamika Lingkungan Indonesia* 4, 2: 99-108.
- Saritha, V., Srinivas, N., & Vuppala, N. V. (2017). Analysis and optimization of coagulation and flocculation process. *Applied Water Science* 7, 451–460.
- Shaheen, S. M., Hooda, P. S., & Tsadilas, C. D. (2014). Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soilimprovements review. *Journal of Environmental Management*, 249-267.
- Sincero, A. P., & Sincero, G. A. (2003). *Physical–Chemical Treatment Of Water And Wastewater*. London: IWA Publishing.
- Spellman, F. R. (2009). *Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Stas, J., Dahdouh, A., & Al-chayah, O. (2007). Recovery of vanadium, nickel and molybdenum from fly ash of heavy oil-fired electrical power station. *Periodica Polytechnica*, 67-70.
- Stephenson, T., & Stuetz, R. (2009). *Principles of Water and Wastewater Treatment Processes*. London: IWA Publishing .
- Sun, T., Sun, C., Zhu, G., Miao, X., Wu, C., Lv, S., & Li, W. (2011). Preparation and coagulation performance of poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate from fly ash. *Desalination* 268, 270-275.
- Tanikella, P., & Olek, J. (2017). *Updating physical and chemical characteristics of fly ash for use in concrete*. West Lafayette: Purdue University.
- Temuujin, J., & Riessen, A. V. (2009). Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymer. *Journal of Hazardous Materials* 164, 634–639.
- Valeev, D., Mikhailova, A., & Atmadzhidi, A. (2018). Kinetics of Iron Extraction from Coal Fly Ash by Hydrochloric Acid Leaching. *Metals* 8, 533:1-9.
- Wardani, S. P. (2008). *Pemanfaatan limbah batu bara (Abu terbang) untuk stabilisasi tanah maupun keperluan teknik sipil lainnya dalam mengurangi pencemaran lingkungan*. Universitas Diponegoro: Disertasi.
- Wardani, R. S., Iswanto, B., & Winarni. (2009). Pengaruh pH pada Proses Koagulasi dengan Koagulan Alumunium Sulfat dan Ferri Klorida. *Jurnal Teknik Lingkungan* 5, 2:40-45.
- WEF. (2008). *Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal Task Force*. Virginia: WEF Press.
- WHO. (2011). *Molybdenum in Drinking-water*.
- Yan, L., Wang, Y., Ma, H., Han, Z., Zhang, C., Qua, T., & Chen, W. (2012). Feasibility of fly ash-based composite coagulant for coal washing wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* 203-204, 221-228.
- Yan, L., Wang, Y., Lia, J., Shena, H., Zhang, C., & Qua, T. (2015). Preparation of polymeric aluminum ferric chloride (PAFC) coagulant from fly ash for the treatment of coal-washing wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 1–15.
- Yang, Z. L., Gao, B. Y., Yue, Q. Y., & Wang, Y. (2010). Effect of pH on the coagulation performance of Al-based coagulants and residual aluminum speciation during the treatment of humic acid–kaolin synthetic water. *Journal of Hazardous Materials* 178, 596–603.