

PENGOLAHAN LIMBAH KHROM RESIDU PROSES RECOVERY KHROM MENGGUNAKAN KALSIMUM KARBONAT

Endro Kismolo, Prayitno dan Nurimaniwathy
Puslitbang Teknologi Maju BATAN, Yogyakarta.

ABSTRAK

PENGOLAHAN LIMBAH KHROM RESIDU PROSES RECOVERY KHROM MENGGUNAKAN KALSIMUM KARBONAT. Tujuan penelitian ini adalah untuk menerapkan teknologi proses presipitasi pada pengolahan limbah cair khrom fase air limbah industri penyamakan kulit. Limbah cair khrom diambil dari efluen sisa proses recovery limbah khrom menggunakan magnesium oksida. Precipitan yang digunakan adalah kalsium karbonat secara mandiri. Percobaan dilakukan dengan memvariasi konsentrasi kalsium karbonat yang ditambahkan divariasi dari 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 350 ppm dan 400 ppm. Kecepatan pengadukan divariasi dari 50 rpm, 75 rpm, 100 rpm, 125 rpm, 150 rpm, 175 rpm dan 200 rpm. Waktu pengadukan divariasi dari 30 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit dan 150 menit. Dari percobaan diperoleh kesimpulan bahwa kondisi terbaik dicapai pada konsentrasi presipitan kalsium karbonat sebanyak 300 ppm, kecepatan pengadukan 125 rpm dan waktu pengadukan selama 60 menit. Pada kondisi ini efisiensi pemisahan (Ep) khrom yang diperoleh sebesar 99,985 %.

ABSTRACT

WASTE TREATMENT OF CHROME RESIDUE OF CHROMIUM RECOVERY PROCESS USING CALSIUM CARBONATE. The aim of the research was to apply the precipitation technology for the treatment of aqueous wastes of leather tanning industries. The chrome liquid wastes taken was the effluent from the residue of the chromium recovery process using magnesium oxide. The precipitant used was calcium carbonate. The experiments was performed by adjusting the concentration of calcium carbonate from 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 350 ppm to 400 ppm. The stirring speed was varied from 50 rpm, 75 rpm, 100 rpm, 125 rpm, 150 rpm, 175 rpm to 200 rpm. The time of mixing was varied from 30 minutes, 60 minutes, 90 minutes, 120 minutes, 150 minutes, 175 minutes and 200 minutes. The result from the experiments lead to the best condition obtained were the concentration of precipitant was 300 ppm, flow rates of mixing was 125 rpm and time of mixing was 60 minutes. At this condition the separations efficiency of chrome obtained was 99,985 %.

PENDAHULUAN

Pengendalian pencemaran lingkungan oleh berbagai bahan pencemar yang dihasilkan dari kegiatan industri kimia pada saat sekarang, baik yang berupa polutan cair, polutan padat maupun polutan gas menjadi pertimbangan penting setelah polusi bahan kimia semakin memprihatinkan. Bahan kimia pencemar dimaksud termasuk di dalamnya adalah logam-logam berbahaya antara lain logam khrom. yang terdapat dalam polutan cair sisa industri penyamakan kulit. Larutan bekas proses penyamakan kulit biasanya masih mempunyai kandungan krom cukup tinggi, sehingga tidak dapat langsung di buang ke lingkungan. Adanya pertimbangan ekonomi, maka larutan sisa proses penyamakan tersebut setelah melalui proses *recovery* dapat dipergunakan kembali untuk proses penyamakan kembali⁽⁴⁾.

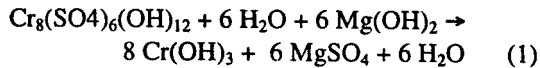
Proses *recovery* dimaksudkan selain untuk mengambil logam khrom dalam limbah, juga bertujuan untuk meminimalkan kandungan khrom dalam limbah cair yang dibuang ke lingkungan.

Dalam industri penyamakan kulit, biasanya dipergunakan Cr_2O_3 sebagai bahan penyamak kulit dalam suasana asam sulfat. Biasanya tidak semua khrom yang terkandung dalam larutan penyamak dapat terserap oleh kulit, sehingga larutan sisa proses penyamakan pada akhirnya akan mengandung logam khrom. Limbah cair khrom sisa proses penyamakan kulit biasanya mempunyai pH = 2,5 dan konsentrasi khrom didalamnya sekitar 3000 ppm. Konsentrasi khrom sebesar itu tidak boleh langsung di buang ke lingkungan, karena logam khrom termasuk logam berbahaya pencemar lingkungan. Salah satu cara untuk meminimalkan kandungan khrom dalam larutan limbah tersebut adalah dengan cara pengendapan. Beberapa bahan pengendap dalam proses *recovery* yang dapat dipergunakan antara lain NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaSO_4 dan MgO .^(1, 3)

Dalam percobaan ini limbah yang diteliti adalah efluen sisa proses *recovery* logam khrom menggunakan bahan presipitan MgO dan H_2SO_4 sebagai larutan dijes. Penggunaan natrium hidroksida, magnesium oksida dan tawas secara

kombinasi pernah diteliti dan memberikan efisiensi pemisahan logam khrom dalam limbah sebesar 98,21 % pada pH = 8 sampai dengan pH = 9 (Endro dkk, 2000 dan Endro dkk, 2001). Tetapi penggunaan keduanya secara kombinasi akan menimbulkan kesulitan pada proses dijesti dan efluen sisa proses *recovery* masih mengandung konsentrasi logam khrom cukup besar. ^(2,5,6)

Logam khrom dalam suasana basa mudah mengendap, dan secara umum proses pengendapan khrom menggunakan bahan pengendap MgO dapat digambarkan dengan reaksi sebagai berikut :



Logam khrom dalam larutan limbah akan mengendap sebagai Cr (OH)₂ dalam suasana basa alkali pada konsentrasi alkali dan pH tertentu. Setiap alkali yang ditambahkan akan memberikan kecepatan pengendapan sesuai dengan sifat alkali tersebut. Setelah melalui proses penguapan beberapa waktu dan melalui proses penyaringan atau ditiriskan, maka akan diperoleh dua fase yaitu fase endapan yang kaya logam khrom dan fase efluen yang miskin logam khrom. Efisiensi pemisahan logam khrom dari larutan limbah dapat ditentukan dengan rumus sebagai berikut :

$$E_p = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \% \quad (1)$$

Dengan :

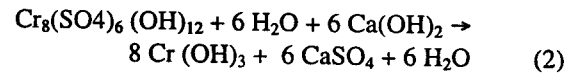
E_p : Efisiensi pemisahan

C_o : Konsentrasi khrom dalam limbah awal

C_f : Konsentrasi khrom dalam filtrat

Dari penelitian yang telah dilakukan terdahulu memberikan data awal bahwa dalam efluen masih mengandung logam khrom yang tidak boleh langsung di buang ke lingkungan. Ini berarti bahwa tidak semua logam khrom dapat terambil pada proses *recovery*. Oleh karena itu maka sebelum efluen ini dibuang ke lingkungan masih perlu dilakukan perlakuan lagi agar kandungan logam khrom yang ada di dalamnya memenuhi syarat untuk dibuang ke lingkungan. Beberapa proses yang dapat diterapkan untuk meminimalkan kandungan khrom dalam efluen tersebut adalah dengan cara elektromagnetik plating, flotasi, penyerapan dan dengan cara pengolahan kimia lanjut ^(8,9). Salah satu cara pengolahan kimia lanjutan yang dipakai dalam penelitian ini adalah dengan cara pengendapan yaitu menggunakan presipitasi kalsium karbonat. Proses pengendapan

dimaksud dapat ditentukan dengan reaksi sebagai berikut:



Dengan menentukan konsentrasi khrom dalam efluen atau konsentrasi khrom dalam endapan khrom hidrosida yang terjadi, maka dapat dihitung efisiensi pemisahan logam khrom dalam larutan limbah ^(4,7,8). Dengan memvariasi konsentrasi kalsium karbonat yang ditambahkan, kecepatan pengadukan dan waktu pengadukan, diharapkan dapat diperoleh pemisahan logam khrom secara maksimal. Dengan cara ini diharapkan diperoleh filtrat yang miskin logam khrom dan telah memenuhi syarat untuk di buang ke lingkungan.

TATA PERCOBAAN

Bahan yang digunakan

1. Limbah khrom efluen sisa proses *recovery* logam khrom limbah penyamakan kulit.
2. Kalsium karbonat
3. Aquades

Peralatan yang digunakan

1. Unit pengaduk *Jar test*
2. pH meter
3. Kertas saring
4. Piranti gelas
5. Ampul teflon untuk wadah sampel analisis metode APN

Cara kerja

Preparasi Limbah

Larutan limbah efluent residu proses *recovery* logam khrom (pH = 8), setelah dienapkan beberapa hari disaring menggunakan kertas saring teknis untuk memisahkan endapan sisa. Filtrat yang diperoleh dipergunakan sebagai larutan limbah umpan proses presipitasi. Untuk mengetahui konsentrasi khrom dalam larutan limbah tersebut dilakukan analisis menggunakan metode APN.

Percobaan Presipitasi dan analisis sampel.

1. Diambil sebanyak 50 ml larutan limbah khrom (pH = 8,0) menggunakan pipet volume, dimasukkan dalam gelas beker 100 ml. Sambil diaduk menggunakan *Jar test*, ke dalam larutan limbah tersebut ditambahkan CaCO₃ sebanyak 50 ppm pada kecepatan pengadukan 50 rpm

selama 30 menit. Setelah diapakan selama 12 jam, dilakukan penyaringan sehingga diperoleh fase endapan dan fase filtrat/ supernatan.

2. Dengan cara yang sama dilakukan untuk presipitasi CaCO_3 sebanyak 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 350 ppm dan 400 ppm.
3. Dengan cara yang sama dilakukan untuk kecepatan pengadukan 75 rpm, 100 rpm, 125 rpm, 150 rpm, 175 rpm dan 200 rpm.
4. Dengan cara yang sama dilakukan untuk waktu pengadukan selama 60 menit, 90 menit, 120 menit dan 150 menit
5. Diambil 2,0 ml larutan filtrat yang diperoleh menggunakan pipet volume, dimasukkan dalam ampul teflon. Selanjutnya dilakukan analisis kandungan khrom menggunakan metode APN.

HASIL DAN PEMBAHASAN

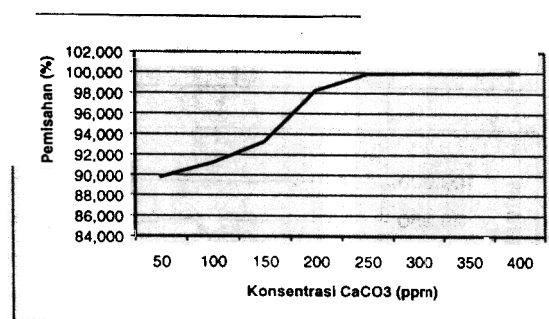
1. Penentuan pengaruh konsentrasi presipitasi CaCO_3

Pengaruh penambahan presipitasi CaCO_3 terhadap harga efisiensi pemisahan logam khrom dapat dilihat dalam Tabel 1. Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi CaCO_3 yang ditambahkan maka harga efisiensi pemisahan yang diperoleh semakin besar pula. Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan endapan hidroksida logam khrom semakin besar dengan adanya perubahan konsentrasi presipitasi yang ditambahkan.

Hal ini terjadi karena semakin besar konsentrasi CaCO_3 dalam proses pengendapan, maka basa Ca(OH)_2 yang terjadi semakin besar dan kemungkinan terbentuknya endapan Cr(OH)_3 juga semakin besar pula. Semakin banyak khrom yang terendapkan mengakibatkan semakin kecil konsentrasi khrom dalam supernatan, sehingga efisiensi pemisahan yang diperoleh semakin besar. Dari Tabel 1 diperoleh informasi bahwa penambahan presipitasi CaCO_3 diatas 250 ppm pada proses presipitasi lanjut logam khrom mampu memberikan harga efisiensi pemisahan cukup baik. Selanjutnya pada konsentrasi CaCO_3 antara 300 ppm sampai dengan 400 ppm memberikan harga efisiensi pemisahan yang cenderung tetap. yaitu dengan harga efisiensi pemisahan logam khrom di atas 99,90 % dan mempunyai kecenderungan tidak berpengaruh apabila ditingkatkan konsentrasi presipitannya.

Tabel 1. Pengaruh penambahan CaCO_3 terhadap harga efisiensi pemisahan logam khrom dalam larutan limbah, pada kecepatan pengadukan 50 rpm dan waktu pengadukan 30 menit.

No	Konsentrasi CaCO_3 (ppm)	Efisiensi Pemisahan, E_p (%)
1.	0	0,000
2.	50	89,767
3.	100	91,207
4.	150	93,268
5.	200	98,228
7.	250	99,854
8.	300	99,923
9.	350	99,928
10	400	99,978



Gambar 1. Gambar hubungan antara konsentrasi CaCO_3 terhadap efisiensi pemisahan

2. Penentuan pengaruh kecepatan pengadukan

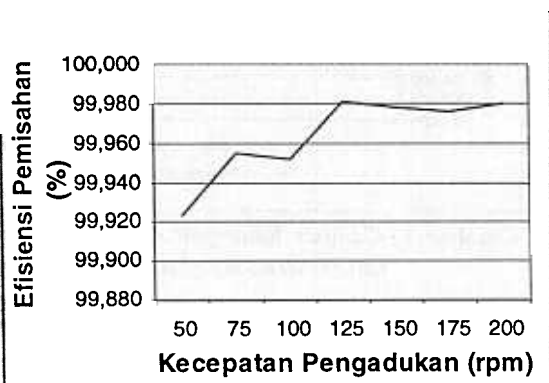
Pengaruh kecepatan pengadukan dapat dilihat pada Tabel 2. Dari Tabel 2 dapat dilihat bahwa perubahan kecepatan pengadukan pada proses presipitasi lanjut logam khrom dalam larutan limbah sisa proses *recovery*, memberikan perubahan harga efisiensi pemisahan yang diperoleh., meskipun kenaikan harga efisiensi yang diperoleh tidak begitu besar.

Dari Tabel 2 dapat diperoleh informasi bahwa kenaikan kecepatan pengadukan akan memberikan kemungkinan terbentuknya Ca(OH)_2 yang semakin besar pula, sehingga pH larutan akan naik. Pada konsentrasi logam khrom yang rendah, maka kecepatan pengadukan yang semakin cepat akan mempengaruhi kemungkinan terbentuknya endapan hidroksida dari logam khrom. Selain harga valensi alkalinya, perubahan pH, maka faktor terbentuknya hidroksida dari kalsium juga berpengaruh terhadap perolehan harga efisiensi pemisahan logam khrom. Apabila kecepatan terbentuknya basa dari kalsium rendah, juga mengakibatkan lambatnya terbentuknya hidroksida dari logam khrom. Pada kecepatan pengadukan

yang lebih besar memungkinkan terjadinya tumbukan antar molekul reaktan menjadi lebih besar, sehingga akan menaikkan perolehan efisiensi pemisahan yang lebih besar.

Tabel 2. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap harga efisiensi pemisahan logam khrom dalam larutan limbah, pada konsentrasi $\text{CaCO}_3 = 300 \text{ ppm}$ dan waktu pengadukan 30 menit

No	Kecepatan Pengadukan (rpm)	Efisiensi Pemisahan, Ep (%)
1.	50	99,923
2.	75	99,955
3.	100	99,952
4.	125	99,981
5.	150	99,978
6.	175	99,976
7.	200	99,980



Gambar 2. Gambar hubungan antara kecepatan pengadukan terhadap efisiensi pemisahan

Dari Tabel 2 diperoleh informasi bahwa kecepatan pengadukan terbaik untuk proses presipitasi lanjut ini dicapai pada kecepatan pengadukan 125 rpm. Pada kondisi ini harga efisiensi pemisahan yang diperoleh sebesar 99,981 %. Di atas kecepatan pengadukan tersebut, harga efisiensi pemisahan yang diperoleh cenderung tetap.

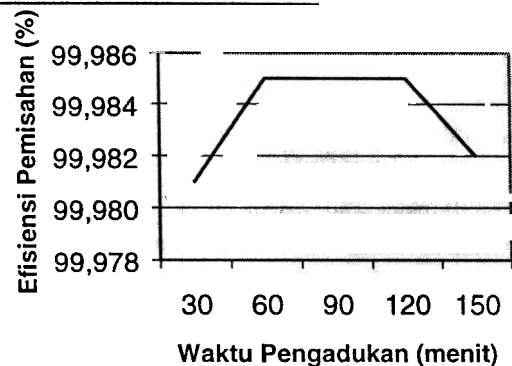
3. Penentuan pengaruh waktu pengadukan

Pengaruh waktu pengadukan dapat dilihat pada Tabel 3. Dari Tabel 3 dapat dilihat bahwa variabel waktu pengadukan kurang berpengaruh terhadap perolehan harga efisiensi pemisahan terhadap logam khrom. Semakin lama waktu proses pengadukan yang dilakukan tidak memberikan perubahan harga efisiensi pemisahan logam khrom yang diperoleh secara signifikan. Hal

ini terjadi karena pada konsentrasi logam khrom yang rendah, maka ketersediaan hidroksida yang cukup menjadi faktor yang terpenting.

Tabel 3. Pengaruh waktu pengadukan terhadap harga efisiensi pemisahan logam khrom dalam larutan limbah, pada konsentrasi $\text{CaCO}_3 = 300 \text{ ppm}$ dan kecepatan pengadukan 125 rpm.

No	Waktu pengadukan (menit)	Efisiensi Pemisahan, Ep (%)
1.	30	99,981
2.	60	99,985
3.	90	99,982
4.	120	99,985
5.	150	99,982



Gambar 3. Gambar hubungan antara waktu pengadukan terhadap efisiensi pemisahan

Dari percobaan sangat nyata bahwa pada variasi waktu pengadukan kenaikan waktu pengadukan sampai 150 menit hanya memberikan kenaikan harga efisiensi pemisahan logam khrom rerata sebesar 0,751 %. Harga efisiensi terbesar dari percobaan ini diperoleh pada waktu pengadukan selama 60 menit, yaitu memberikan $E_p = 99,985 \%$. Pada waktu pengadukan di atas 60 menit memberikan harga efisiensi pemisahan logam khrom yang cenderung tetap dan bahkan turun. Hal ini kemungkinan terjadi karena tidak tercapainya aglomerasi dari $\text{Cr}(\text{OH})_3$ yang selanjutnya mengendap, tetapi dengan bertambahnya waktu pengadukan maka $\text{Cr}(\text{OH})_3$ selalu berada dalam larutan yang mengapung. Sehingga bagian endapan yang di bawah menjadi semakin sedikit dan selanjutnya efisiensi pemisahan yang diperoleh semakin kecil pula.

KESIMPULAN

Dari teori, pembahasan dan data percobaan pendahuluan yang diperoleh, dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Kalsium karbonat (CaCO_3) dapat dipergunakan sebagai bahan presipitan pada pengolahan lanjutan residu proses *recovery* limbah khrom sebelum di buang ke lingkungan.
2. Kondisi terbaik dicapai pada konsentrasi CaCO_3 = 300 ppm, kecepatan pengadukan 125 rpm dan waktu pengadukan selama 60 menit. Pada kondisi ini diperoleh harga efisiensi pemisahan logam khrom sebesar 99,985 %.

PUSTAKA

1. DWI WAHINI NURHAYATI, DKK, Ekstraksi Ion Khrom dalam Asam Nitrat dengan Teknologi Membran Cair untuk Limbah Industri Penyamakan Kulit, Majalah Kulit Karet dan Plastik, XV : 2, Jogjakarta (1999), Hal 3-12.
2. ENDRO.K, DKK, Pengolahan Kimia Limbah Khrom Menggunakan Teknologi Flokulasi Koagulasi, Prosiding Pertemuan dan Presentasi Penelitian dan Pengelolaan Perangkat Nuklir, P3TM - BATAN, Jogjakarta (2000).
3. CHAUVET,P, DIPPEL, T, Chemical Precipitation, Advanced Management Methods fo Medium Liquid Wastes, CEN and AERE (1981).
4. S.RAJAMANI, A System for Recovery and Reuse of Chromium from Spent Tanning Liqour Using Magnesium Oxide and Sulphuric Acid, Technical Expert Enviromental Engineering UNIDO,Viennna (1998).
5. KAUFMAN, J, NESBITT, B, J, GOLDMAN, I, M, ELIASSEN, R, The Removal of Radioactive anions by Water Treatment, Technical Information Service, Oak Ridge, Tennessee (1951).
6. BENEDICT, M, PIGFORD, T.H, and LEVIH, W, Nuclear Chemical engineering, Second Edition, Mc Graw Hill Book Company (1981).
7. TECHNICAL REPORT SERIES NO.89, "Chemical Treatment of Radioactive Waste", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1986.
8. ENDRO, Dijesti Lumpur Hasil Pengolahan kimia Limbah Khrom Menggunakan Asam sulfat, Prosiding Seminar Penelitian

Pengelolaan Perangkat Nuklir, P3TM - BATAN, Jogjakarta (2001).

9. NURIMANIWATHY, DKK, Pengolahan Konsentrat Limbah Cair Khrom Menggunakan Natrium Hidroksida dan Natrium Bikarbonat, Prosiding Seminar Penelitian Pengelolaan Perangkat Nuklir, P3TM - BATAN, Jogjakarta (2001).

TANYA JAWAB

Heny Suseno

- Pengolahan Cr menggunakan cara presipitasi akan menghasilkan limbah sekunder berupa "sludge" Cr, bagaimana cara mere-used karena sludge tersebut telah bercampur dengan berbagai macam bahan kimia lainnya, kenyataan di lapangan re-used tidak berjalan dan sludge dikirim ke penimbunan limbah.
- Apa keunggulannya dibandingkan dengan cara elektrokimia yang telah establish dan teknologinya telah dijual di pasar.

Endro Kismolo

- *Sebelum dire-used maka "sludge" yang diperoleh di dijesti menggunakan H_2SO_4 dan dilanjutkan pemanasan sampai diperoleh serbuk khrom yang bersifat re-used.*
- *Dibanding dengan cara elektrokimia, maka proses kimia (presipitasi) lebih optivatif, karena konsentrasi chrom yang ada cukup besar. Sedangkan pada kasus ini proses elektrokimia dapat diterapkan untuk meminimalkan logam khrom dalam supernatan (masih dicoba untuk disempurnakan).*

Philips

- Apakah sudah ada data kandungan khrom dalam limbah yang diteliti ? misalnya % berat khrom.
- Apakah sudah diketahui limbah khrom yang ada sebagai ikatan garam yang sejenis atau tidak mengingat sumber khrom bagi pabrik kulit berasal dari berbagai jenis

Endro Kismolo

- *Konsentrasi awal dari instalasi penyamakan kulit, logam khrom \pm s/d 3000 ppm.*

- *Betul, masih pada ikatan garam yang sejenis sehingga proses recoverynya mengarah kesana.*

Jati Susilo

- ▶ Dari tiga parameter variasi konsentrasi kalsium karbonat, kecepatan pengadukan dan waktu pengadukan, mana yang mempunyai pengaruh dominan terhadap efisiensi pemisahan khrom ?

Endro Kismolo

- *variabel yang dominan pada proses presipitasi khrom residu proses recovery khrom adalah konsentrasi CaCO_3 , sedangkan variabel kecepatan pengadukan dan waktu pengadukan untuk menyempurnakan proses presipitasinya.*