Jurnal Techno Bahari
Vol. 2, No. 2, October 2022, pp. 61-64

P-ISSN: 2406-8829
E-ISSN: 2746-8399

Aplikasi $Ca(OH)_2$ Untuk Limbah Kegiatan *Pickling* dengan Metode Netralisasi dan Presipitasi

Astri Rino Okvitasari[1]

[1]*Jurusan Teknik Bangunan Kapal, Politeknik Negeri Madura, Jl. Raya Taddan Km4 Camplong Sampang, Jawa Timur, Indonesia*
E-mail: astri.rino@poltera.ac.id

Abstrak

Kegiatan *pickling* merupakan proses pencucian pipa *stainless steel* untuk menghilangkan zat pengotor yang menempel pada pipa. Larutan *pickling* terbuat dari zat asam, sehingga hasil akhir dari kegiatan *pickling* menghasilkan limbah yang disebut *water rinse*. *Water rinse* masih bisa di buang ke badan air IPAL kawasan industri, asalkan memenuhi baku mutu. Penggunaan metode netralisasi dan presipitasi dengan menggunakan agent $Ca(OH)_2$ sebesar 0.56 kg/hari untuk kapasitas 1 bak *water rinse* dengan volume 2.043 m^3 mampu memberikan presentase *removal* Fe sebanyak 100%, Cr 100%, dan Ni 99.99%. Dimana dalam metode tersebut mengahsilkan lumpur atau *sludge* sebanyak 574.10 gram tiap hari yang mengandung logam berat.

Kata Kunci: $Ca(OH)_2$; netralisasi; *pickling*; presipitasi; *water rinse*

Abstract

Pickling activity is a process of washing stainless steel pipes to remove impurities attached to the pipes. The pickling solution is made of acidic substances, so the end result of the pickling activity produces waste called water rinse. Water rinse can still be disposed of into the WWTP water bodies in industrial areas, as long as it meets the quality standards. The use of the neutralization and precipitation methods using $Ca(OH)_2$ agent of 0.56 kg/day for the capacity of 1 tub of water rinse with a volume of 2,043 m^3 is able to provide a percentage removal of Fe as much as 100%, Cr 100%, and Ni 99.99%. Where in this method produces as much as 574.10 grams of sludge every day which contains heavy metals.

Keywords: $Ca(OH)_2$; netralisasi; *pickling*; presipitasi; *water rinse*

I. PENDAHULUAN

Perusahaan fabrikator pipa adalah perusahaan manufaktur yang bergerak dibidang pembuatan pipa baja, pipa stainless steel, engsel, dan pemotongan plat baja yang terletak di Surabaya, Jawa Timur. Perusahaan ini didirikan tahun 1971. Kegiatan komersial baru dimulai pada tahun 1972 dan saat ini mengoprasikan enam unit pabrik.

Pickling adalah suatu pembersihan secara kimiawi pada permukaan oksida atau area sekitar logam dengan cara pencelupan ke larutan asam [1], untuk menghilangkan zat pengotor seperti zat kontaminan anorganik, karat pada logam besi, tembaga, dan aluminium [2]. Asam yang digunakan untuk *pickling* biasanya asam *bisulfate*, asam *chloride*, asam nitrit, dan campuran asam-asam lainnya [3]. Pada pipa dengan jenis logam *stainless steel* pada proses *pickling* sering menggunakan campuran 2 (dua) asam yaitu asam nitrit (HNO_3) dan *hydrofluoric acid* (HF) yang biasanya disebut dengan *mixed acid*, untuk menghilangkan bekas proses pengelasan pipa yang panas dan karat di seluruh permukaan pipa *stainless steel* [4]. Pada pencelupan pipa *stainless steel* ke dalam bak *pickling*, maka larutan *pickling* akan terkontaminasi dengan logam yang terlarut (Fe, Cr, dan Ni) ketika proses pencelupan berlangsung [1], [5] . Komposisi khusus dari beberapa substansi di larutan pickling dapat dilihat di Tabel 1 berikut [6].

Tabel 1. Komposisi beberapa komponen dalam larutan *pickling*

Komposisi Komponen	**(g/l)**
Free HNO_3	*100 – 130*
Total NO_3	*120 – 160*
Free *HF*	*20 – 40*
Total F^-	*60 – 80*
Fe(III)	*35 – 45*
Cr(III)	*5 – 10*
Ni(II)	*3 – 6*

Peran HNO_3 dalam pross *pickling* bertujuan utama untuk menghilangkan oksida dan menghilangkan lapisan kromium, sedangkan HF mencegah pembentukan *sludge* yang ditimbukan dari HNO_3, serta membentuk HNO_3 yang baru dengan melepas ion H^+. Seiring proses pencelupan pipa *stainless steel* ke dalam bak *pickling*, maka konsentrasi logam pada larutan *pickling* akan meningkat dan konsentrasi larutan asam akan menurun, sehingga effisiensi dari proses *pickling* untuk menghilangkan lapisan karat dan bekas pengelasan akan menurun, sehingga penggantian asam baru perlu dilakukan dengan membuang larutan asam *pickling* yang lama dengan tujuan untuk tetap meningkatkan kualitas pipa *stainless steel*. Limbah dari proses *pickling* yang dihasilkan

yaitu limbah larutan asam yang berasal dari bak pencelupan dan limbah air pembilasan (*water rinse*) [7]. *Water rinse* dalam proses *pickling stainless steel* terkandung ion Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+} , nitric (HNO_3) dan *hydrofluoric acids* (HF).

Berdasarkan hasil penelitian lapangan pada tahun 2021 diperoleh temuan yaitu *output* baku mutu dari pengenceran air dan limbah pencucian pipa dengan asam (*water rinse*) dari proses *pickling* ialah pH 1-4 dan Ni ≥ 3. Karakteristik tersebut tidak sesuai dengan Peraturan Gurbenur Jawa Timur Nomor 72 tahun 2013 tentang Baku Mutu Air Limbah Bagi Industri dan/ atau Kegiatan Usaha Lainnya (Untuk Industri Galvanis, Perabot, Enamel, dan Logam dengan Pembersihan Karat/ *Pickling*) dan baku mutu IPAL kawasan industri Surabaya (pH 6-9 dan Ni ≤ 2).

Untuk mencegah pencemaran lingkungan, setiap negara memiliki standar sendiri untuk air limbah yang di lepas ke badan air. Oleh karena itu untuk mencegah pencemaran lingkungan dan untuk mencapai nilai baku mutu efluen limbah maka perlu teknik pengolahan limbah yang sesuai dan mudah di terapkan sebelum di buang ke badan air.

II. METODE

Pengukuran pH pada *water rinse* menggunakan kertas pH 2 indikator, sedangkan pengukuran kadar nikel menggunakan alat ukur yang bernama *nickel test*. Kemudian melakukan perhitungan secara teoritis menggunakan persamaan dari grafik *solubility* untuk mengetahui jumlah hubungan konsentrasi logam dengan kondisi pH. Persamaan kesetimbangan dapat dijadikan sebagai cara untuk menghitung konsentrasi logam yang terlarut. Dibawah ini merupakan persamaan-persamaan yang digunakan dalam menentukan konstanta kesetimbangan (Ksp) [5]:

$$pH = -\log[H^+] \rightarrow [H^+] = 10^{-pH} \quad (1)$$

$$pOH = -\log[OH^-] \rightarrow [OH^-] = 10^{-pOH} \quad (2)$$

$$pH + pOH = 14 \quad (3)$$

Presipitasi logam hidroksida besi (Fe^{3+}): (4)

$$2Fe^{3+} + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2\,Fe(OH)_{3(s)} + 3Ca^{2+}$$

$$Fe(OH)_{3(s)} \leftrightarrow Fe^{3+}{}_{(aq)} + 3OH^-{}_{(aq)}$$

$$Ksp = [Fe^{3+}](OH^-)^3 = 10^{-37.4}$$

Presipitasi logam hidroksida kromium (Cr^{3+}): (5)

$$2Cr^{3+} + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2\,Cr(OH)_{3(s)} + 3Ca^{2+}$$

$$Cr(OH)_{3(s)} \leftrightarrow Cr^{3+}{}_{(aq)} + 3OH^-{}_{(aq)}$$

$$Ksp = [Cr^{3+}](OH^-)^3 = 10^{-30}$$

Presipitasi logam hidroksida nikel (Ni^{2+}): (6)

$$Ni^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow Ni(OH)_{3(s)} + Ca^{2+}$$

$$Ni(OH)_{2(s)} \leftrightarrow Ni2^+{}_{(aq)} + 2OH^-{}_{(aq)}$$

$$Ksp = [Ni^{2+}](OH^-)^2 = 10^{-17.2}$$

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Limbah *water rinse* yang dihasilkan dari proses kegiatan *pickling* mengandung konsentrasi logam berat yang tinggi diantaranya Besi (Fe), Krom (Cr), Nikel (Ni), yaitu 209.4 mg/L , 44.6 mg/L , 27.01 mg/L dan pH yang rendah yaitu 3.5. Langkah awal untuk dapat menurunkan kadar logam yang terlarut pada limbah water rinse proses *pickling* ialah dengan mengetahui baku mutu konsentrasi logam berat Ni, Cr, dan Fe yang dapat masuk bak IPAL kawasan industri.

Berdasarkan tentang ketentuan dan standart air limbah kawasan industri Surabaya, nilai baku mutu dari 4 (empat) parameter dalam penelitian limbah water rinse yang dapat masuk IPAL kawasan industri, perbandingannya dapat dilihat pada Tabel 2 berikut.

Tabel 2. Perbandingan Nilai Baku Mutu dengan Pengujian Parameter Limbah

Parameter	Nilai Pengujian	Baku Mutu IPAL
pH	3.5	6-9
Fe	209.4 mg/L	3 mg/L
Ni	27.01 mg/L	2 mg/L
Cr	44.6 mg/L	2 mg/L

(Sumber: Hasil analisis, 2021)

Langkah kedua ialah menentukan nilai pH yang dapat mengendapkan konsentrasi logam Ni, Cr, dan Fe yang terlarut dalam limbah *water rinse* menggunakan grafik *solubility* [8]. Pada Gambar 2 tentang grafik *solubility* diketahui bahwa logam berat Ni dan Cr memiliki kelarutan dibawah 2 mg/L pada pH 9-10 yang dilihat dari garis titik potong kurva Cr dan Ni. Logam berat Fe^{3+} memiliki pH optimum pada nilai 5.5 hingga 12.5, sehingga pH yag digunakan untuk mengendapkan logam berat Fe, Ni, dan Cr ialah pada pH 9 yang disesuaikan dengan rentang pH baku mutu yaitu 6-9.

Metode untuk menetralkan pH *water rinse* dengan menggunakan metode *Pickling Handbook Surface Treatment of Stainless Steel* [9]. Netralisasi menggunakan bahan kimia dilakukan dengan menambahkan bahan atau agent yang bersifat asam kuat atau basa kuat. Air limbah yang bersifat asam pada umumnya dinetralkan dengan larutan kapur [$Ca(OH)_2$], soda kostik (NaOH) atau (lihat)natrium karbonat (Na_2CO_3) [10]. Netralisasi digunakan untuk mereduksi kandungan logam berat dan menaikkan kadar pH. Netralisasi limbah diperlukan jika kondisi limbah masih di luar range pH baku mutu (pH 6 – 9) limbah yang diperlukan, sebab dalam di luar kondisi tersebut dapat bersifat racun [11]dan korosif (asam).

Pengolahan limbah *water rinse* yang paling ekonomis ialah netralisasi menggunakan kapur [$Ca(OH)_2$] [2]. Kapur atau $Ca(OH)_2$ merupakan bahan atau *agent* yang cocok untuk netralisasi limbah *water rinse* dari proses *pickling* [5], [7]. Setelah kapur ditambahkan dan larut dengan larutan asam, hasilnya akan menaikkan pH. Larutan *pickling* dapat diberikan perlakuan menyeluruh dengan metode presipitasi dengan kapur atau $Ca(OH)_2$ dengan memberikan agitasi dan aerasi yang efisien [6], [12].

Dalam menetralkan limbah dengan $Ca(OH)_2$ perlu pengadukan setiap saat [9], dimana reaksi netralisasi akan terjadi seketika di tempat atau di bak netralisasi. Presipitasi logam berat secara optimal pada pH 9.5 dimana kondisi tersebut merupakan kondisi yang dapat diterima.

Keistimewaan dari asam saat terlarut dalam air ialah ia mampu melepas ion *hydrogen* bebas (H+) yang mana akan terikat dengan molekul air [5]. Setiap asam memiliki perbedaaan kapasitas ionisasi, asam kuat mudah melepaskan ion dari pada asam lemah. Contoh persamaan reaksi dengan jenis asam HA:

P-ISSN: 2406-8829
E-ISSN: 2746-8399

$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

Pada proses netralisasi, ion hidroksida (OH^-) ditambahkan, maka terdapat kemampuan untuk mengikat ion hydrogen bebas, sehingga terbentuklah air. Berikut persamaan reaksi:
$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\ H_2O$

Kemampuan kelarutan kapur yang tinggi ketika bercampur dengan asam akan menghasilkan logam berat dalam bentuk *sludge* atau lumpur. Hal tersebut dikarenakan ion bebas hidroksida (OH^-) akan bereaksi dengan asam, dan ion logam dari logam hidroksida yang akan mengendap dengan kondisi pH tertentu.

$2\ HF + Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_{(s)} + 2\ H_2O$
$2\ HNO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO2)_3 + 2\ H_2O$

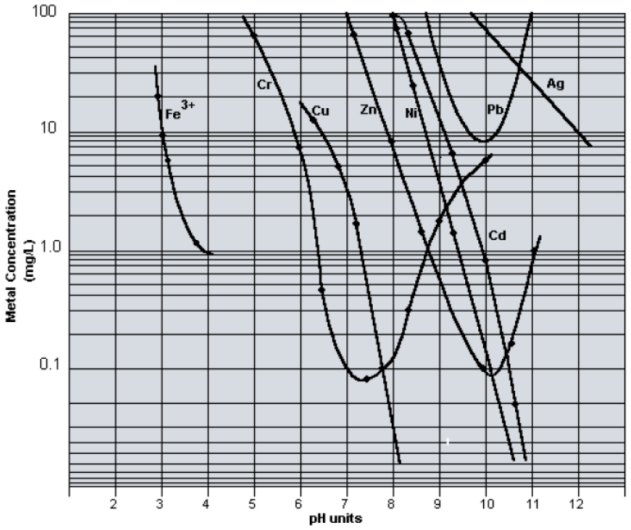
Sehingga diperoleh persamaan presipitasi logam hidroksida yaitu;
$2Fe^{3+} + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2\ Fe(OH)_{3(s)} + 3Ca^{2+}$
$2Cr^{3+} + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2\ Cr(OH)_{3(s)} + 3Ca^{2+}$
$Ni2^+ + Ca(OH)_2 \rightarrow Ni(OH)_{3(s)} + Ca^{2+}$

Dari reaksi logam yang terhidroksida pada persamaan di atas dapat dilihat bahwa 1.5 mol Ca^{2+} akan membentuk tiap mol logam hidroksida. Selama proses netralisasi berlangsung, karbondioksida CO_2 dalam udara terlarut dalam air dan beraksi dengan kapur. Karbon dioksida juga terdapat pada larutan itu sendiri. Selama dalam reaksi, akan terbentuk fraksi karbonat. Karbonat akan beraksi dengan kalsium dan membentuk kalsit $CaCO_3$ pada proses presipitasi (pengendapan).

$CO_{2\ (g)} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H+$
$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$
$Ca(OH)_2 + CO_3^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow CaCO_3 + H^+ + 2H_2O$
Reaksi total : $Ca(OH)_2 + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O$

Dari reaksi di atas menunjukkan bahwa tiap mol dari kalsit yang terbentuk memakan 1 mol dari kapur untuk netralisasi. Kalsit merupakan suatu indikator efisiensi kapur. Semakin efisien proses netralisasi maka akan terbentuk sedikit kalsit. Salah satu ukuran dari jumlah kalsit ialah dari sludge yang terbentuk dari proses netralisasi dan kalsit telah terbentuk selama netralisasi atau berasal dari tidak bereaksinya kapur pada sludge yang terlalu lama tereaksi dengan CO_2 di udara. Jika ditemukan banyak sludge, menandakan bahwa buruknya penggunaan kapur selama netralisasi.

Langkah selanjutnya ialah presipitasi atau pengendapan yang merupakan pemisahan logam berat dari limbah dengan menggunakan prinsip gravitasi. Pengendapan dapat dlakukan dengan cara megubah bentuk logam yang ada ke dalam bentuk hidroksidanya. Hal ini dapat dilakukan dengan menambahkan larutan kapur [$Ca(OH)_2$] dengan memperhatikan kondisi pH akhir larutan.



Gambar 1. Hubungan Konsentrasi Logam dengan pH
(Sumber: intecna srl)

Gambar 1 menunjukkan bahwa besi (Fe) memiliki pH optimum di atas pH 4. Hal ini di dukung pada penelitian *Physical-Chemical Treatment Of Water And Wastewater* dimana *Ferrous* (Fe^{3+}) *removal* pada $Fe(OH)_3$ terdapat pada $5.5 \leq$ optimum pH ≤ 12.5. Tembaga (Cu) pada pH 6 memiliki *solubility* (kelarutan) 20 mg/l dan pada pH 8 *solubility* Cu adalah 0.05 mg/l [8]. Kurva nikel (Ni) memiliki 3 titik potong pada kurva Cadmium (Cd), Cromium (Cr), dan Seng (Zn). Titik pH tinggi kurva Ni ialah pada pH 8 yang memiliki solubility 70 mg/l dan pada pH 10.2 nilai *solubilIity* nikel 0.1 mg/l. Beberapa logam berat seperti kromium dan besi merupakan amphoteric, yang dapat larut pada kondisi alkali atau asam. Jika Cr harus diendapkan pada konsentrasi kurang dari 0.5 mg/l, maka pH yang harus dioperasikan ialah 7-8. Cr mencapai kelarutan secara teoritis yaitu 0.08 mg/l pada pH 7.5. Jika untuk presipitasi kandungan logam Cr dan Ni, maka digunakan kurva Cr dan Ni yang berpotongan pada nilai pH 9 – 9,5. Untuk memperoleh proses presipitasi ini dapat dilakukan secraa optimal, jika kondisi pH 9.5 [9].

yang membutuhkan pengelolaan lumpur yang tepat termasuk meminimalkan limbah dan pembuangan yang aman [6].

Di bawah ini adalah Tabel 3 yang menunjukkan perbandingan hasil yang telah di peroleh dengan menambahkan agent $Ca(OH)_2$ sebanyak 0.56 kg/hari yang di peroleh dari perhitungan kesetimbangan pada persamaan 4,5, dan 6 tentang presipitasi logam hidroksida besi (Fe^{3+}), presipitasi logam hidroksida kromium (Cr^{3+}), dan presipitasi logam hidroksida nikel (Ni^{2+}) pada 1 bak penampung limbah *water rinse* dengan volume bak sebesar 2.043 m^3.

Tabel 3. Perbandinganhasil perhitungan dengan nilai baku mutu dan pengujian lab

Parameter	Nilai Pengujian	Baku Mutu IPAL	Perhitungan Konsentrasi Akhir
pH	3.5	6-9	9
Fe	209.4 mg/L	3 mg/L	2.2 × 10-18 mg/L
Ni	27.01 mg/L	2 mg/L	3.7 × 10-3 mg/L

Cr	44.6 mg/L	2 mg/L	5.2 × 10-11 mg/L

(Sumber: Hasil analisis, 2021)

Berdasarkan tabel di atas, di gunakan pH 9 untuk mengendapkan logam berat Fe, Cr, dan Ni yang menyisakan logam berat Fe yang terlarut dalam limbah water rinse sebanyak 2.2 x 10^{-18} mg/L, Ni sebanyak 3.7 x 10^{-3} mg/L, dan Cr sebanyak 5.2 x 10^{-11} mg/L. Konsentrasi akhir dari ketiga parameter di atas telah memenuhi baku mutu sehingga limbah dapat dibuang ke saluran pembuangan IPAL kawasan industri.

Endapan yang dihasilkan dari proses presipitasi yaitu *sludge* atau lumpur yang mengandung logam berat Fe, Ni, dan Cr yang diperoleh dengan mencari presentase (%) *removal* logam berat. Di bawah ini adalah Tabel 4 hasil endapan yang terbentuk dari proses presipitasi.

Tabel 4. Endapan dari proses presipitasi

Parameter	**Nilai Pengujian**	**Baku Mutu IPAL**	**Perhitungan Konsentrasi Akhir**	**Hasil Endapan (*sludge*)**
pH	3.5	6-9	9	-
Fe	209.4 mg/L	3 mg/L	2.2 × 10-18 mg/L	427.80 gram
Ni	27.01 mg/L	2 mg/L	3.7 × 10-3 mg/L	55.18 gram
Cr	44.6 mg/L	2 mg/L	5.2 × 10-11 mg/L	91.12 gram
Total *sludge*				**574.10 gram**

(Sumber: Hasil analisis, 2021)

Berdasarkan dari Tabel 4 total endapan yang dihasilkan dari proses netralisasi dan presipitasai dengan menambahkan agent $Ca(OH)_2$ sebanyak 0.56 kg/hari untuk kapasitas 1 bak dengan volume 2.043 m^3 untuk menampung *water rinse* ialah 574.10 gram tiap hari.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulakan bahwa penambahan agent kapur atau $Ca(OH)_2$ efektif untuk menetralkan kondisi pH *water rinse* proses *pickling*. Dilanjutkan dengan proses presipitasi bahwa $Ca(OH)_2$ mampu mengikat logam berat yang ada di *water rinse* dengan presentase *removal* Fe 100%, Cr 100%, dan Ni 99.99%. Sehingga aplikasi $Ca(OH)_2$ pada *water rinse* dapat di terapkan pada perusahan fabrikator pipa atau kegiatan sejenis, untuk menyesuaikan baku mutu limbah sebelum di rilis ke IPAL atau badan air.

DAFTAR PUSTAKA

[1] C. J. Brown, "Productivity improvements through recovery of pickle liquors with the APU process," *Iron and Steel Engineer*, vol. 67, no. 1, pp. 55–60, 1990.
[2] A. Devi, A. Singhal, and R. Gupta, "A review on spent pickling liquor," *International Journal of Environmental Sciences*, vol. 4, no. 3, pp. 284–295, 2013.
[3] S. Yudo and N. I. Said, "Pengolahan air limbah industri kecil pelapisan logam," *Jurnal Air Indonesia*, vol. 1, no. 1, 2005.
[4] R. Crookes, "Pickling and passivating stainless steel," *Materials and application series*, vol. 4, pp. 1–12, 2007.
[5] L. Dahlgren, "Treatment of Spent Pickling Acid from Stainless Steel Production: A review of regeneration technologies with focus on the neutralisation process for implementation in Chinese industry," 2010.
[6] A. Devi, A. Singhal, R. Gupta, and P. Panzade, "A study on treatment methods of spent pickling liquor generated by pickling process of steel," *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 16, pp. 1515–1527, 2014.
[7] J. E. Barker, S. MELZER, and R. SNOOK, "Limestone Treatment of Rinse Waters from Hydrochloric Acid Pickling of Steel," 1971.
[8] A. P. Sincero and G. A. Sincero, *Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater*. CRC Press, 2002.
[9] A. Bornmyr, J. Toesch, and F. Winkler, "Pickling Handbook: Surface Treatment of Stainless Steels," 2009.
[10] A. Agrawal, N. Naman, and S. K. Dubey, "A Review on Regeneration Process of Waste Pickling Acid at Steel Industries," vol. 2, no. 4, 2014.
[11] R. Fitriyanti, "KAJIAN INSTALASI PENGOLAHAN LIMBAH CAIR STOCKPILE BATUBARA," *Berkala Teknik*, vol. 5, no. 2, Art. no. 2, Sep. 2015.
[12] M. A. Deyab, "Understanding the anti-corrosion mechanism and performance of ionic liquids in desalination, petroleum, pickling, de-scaling, and acid cleaning applications," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 309, p. 113107, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113107