

KARAKTERISTIK UNSUR PADA ABU DASAR DAN ABU TERBANG BATU BARA MENGUNAKAN ANALISIS AKTIVASI NEUTRON INSTRUMENTAL

Diah Dwiana Lestiani, Muhayatun dan Natalia Adventini

Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri – BATAN
Jl. Tamansari 71, Bandung 40132
Email: diahdwiana@batan-bdg.go.id

ABSTRAK

KARAKTERISTIK UNSUR PADA ABU DASAR DAN ABU TERBANG BATU BARA MENGGUNAKAN ANALISIS AKTIVASI NEUTRON INSTRUMENTAL. Pembangkit Listrik Tenaga Uap (PLTU) dan cerobong-cerobong industri yang menggunakan batu bara menghasilkan sisa pembakaran berupa limbah padat abu dasar (*bottom ash*) dan abu terbang (*fly ash*). Penentuan unsur pada limbah tersebut secara kualitatif dan kuantitatif merupakan langkah awal untuk mengevaluasi dampak terhadap lingkungan terkait dengan risiko kontaminasi lingkungan dan biologis. Pada kegiatan ini, dilakukan analisis unsur pada sampel abu dasar dan abu terbang batubara menggunakan teknik analisis aktivasi neutron instrumental (AANI). Sampel diiradiasi pada fasilitas rabbit sistem di reaktor G.A Siwabessy, dengan neutron fluks $\sim 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, selanjutnya dicacah menggunakan detektor spektrometri gamma HPGe. Validasi metode dilakukan dengan menganalisis *standard reference material* (SRM) 1633b *coal fly ash* dari National Institute of Standards and Technology (NIST). Beberapa unsur seperti Al, As, Ce, Co, Cr, Fe, K, La, Mn, Na, Sc, Sm, Ti dan V terdeteksi pada kedua sampel. Konsentrasi unsur toksik yang berdampak pada lingkungan seperti As dan Cr pada sampel abu dasar masing-masing sebesar 6,24 dan 137,4 mg/kg, adapun pada abu terbang masing-masing sebesar 6,37 dan 39,0 mg/kg. Konsentrasi As pada kedua sampel tersebut telah melebihi batas baku mutu yang ditetapkan dalam PP no.85 tahun 1999.

Kata kunci: analisis aktivasi neutron instrumental, abu dasar, abu terbang, unsur toksik

ABSTRACT

CHARACTERISTIC OF ELEMENTS IN COAL BOTTOM ASH AND FLY ASH BY INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS (INAA). Coal-fired power plant and industrial stacks that using coal produce solid waste such as bottom ash and fly ash. Determination of elements in these wastes qualitatively and quantitatively is usually the first step taken for subsequent evaluation of the associated environmental and biological risks. In this study, the determination of trace elements in bottom ash and fly ash by instrumental neutron activation analysis was carried out. The samples were irradiated at rabbit facility in G.A. Siwabessy reactor with neutron flux $\sim 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, and then counted by HPGe spectrometer gamma detector. The validation of method was performed by characterization of standard reference material (SRM) 1633b coal fly ash from National Institute of Standards and Technology (NIST). Some elements such as Al, As, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, K, La, Mn, Na, Sc, Sm, Ti and V were detected in both samples. The concentration of environmentally toxic elements, As and Cr in bottom ash were 6.24 and 137.4 mg/kg, whereas in fly ash were 6.37 and 39.0 mg/kg respectively. Arsenic concentrations had been over the standard value based on PP no.85/1999.

Key word: instrumental neutron activation analysis, bottom ash, fly ash, toxic elements

1. PENDAHULUAN

Akhir-akhir ini perhatian terhadap salah satu permasalahan terkait dengan

dampak lingkungan yang disebabkan oleh pemakaian batu bara semakin meningkat. Hal ini menuntut untuk dilakukannya

penelitian dan kajian mengenai evaluasi dampak lingkungan secara mendalam. Pembakaran batu bara di PLTU dan cerobong-cerobong asap pabrik industri menghasilkan sisa pembakaran berupa limbah padat abu dasar 25% (*bottom ash*) dan abu terbang 75% (*fly ash*) (1). Abu terbang merupakan partikel abu yang terbawa gas buang, sedangkan abu dasar adalah abu yang tertinggal dan dikeluarkan dari bawah tungku. Limbah abu ini mengandung unsur toksik dan berpotensi besar menjadi masalah lingkungan, bahkan Kementerian Negara Lingkungan Hidup (KNLH) telah me-netapkannya ke dalam kategori limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (B3) berdasarkan PP No. 85 Tahun 1999 tentang Perubahan Atas Peraturan Pemerintah No. 18 Tahun 1999 Tentang Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (2). Pada tahun 2009 diperkirakan jumlahnya akan mencapai 3,3 juta ton dan terus meningkat pada tahun-tahun mendatang (3).

Namun di sisi lain, telah diketahui pula bahwa limbah batu bara ini mempunyai potensi untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan refraktori cor, keperluan industri semen dan beton, bahan pengisi untuk bahan tambang dan galian, bahan pembenah tanah (*soil conditioner*) serta sumber beberapa hara mikro pada tanah ampas (*tailing*) (3,4,5,6).

Salah satu PLTU terbesar di Indonesia yang dikelola oleh PT Indonesia Power UBP Suralaya selain sebagai pensuplai tenaga listrik Jawa Bali sebesar 30% dari seluruh kapasitas pembangkit listrik lainnya, juga bergerak dalam bidang *trading* batubara

atau *fly ash* sebagai *non core business*. Saat ini UBP Suralaya dapat memproduksi total abu 219 ribu ton per tahun (3). Mengingat jumlah limbah abu yang sangat besar, maka perlu dilakukan pengelolaan agar tidak mencemari lingkungan. Salah satu penanganan lingkungan yang dapat diterapkan untuk limbah batu bara ini adalah dengan mengoptimalkan potensinya. Akan tetapi hal ini perlu penelitian secara menyeluruh mengenai toksisitas abu batu bara yang digolongkan dalam limbah B3. Untuk itu diperlukan indentifikasi limbah dengan uji karakteristik abu batu bara.

Karakterisasi limbah tersebut secara kualitatif dan kuantitatif merupakan langkah awal untuk mengevaluasi dampak terhadap lingkungan terkait dengan risiko kontaminasi lingkungan dan biologis, serta meningkatkan prospek pemanfaatannya di bidang lain. Pada umumnya beberapa penelitian yang telah dipublikasikan sebagian besar menitikberatkan pada pengukuran unsur-unsur runutan yang berada orde renik dengan menggunakan metode *X-ray fluorescent* (7), *atomic absorption spectrometry* (1,7), *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy* (1,8,9,10,11), *inductively coupled plasma mass spectrometry* (1,7,10,12) dan *instrumental neutron activation analysis* (11,13,14,15). Beberapa aplikasi AAN dilakukan oleh Fardy et al (13) yang mengkarakterisasi 40 unsur dalam sampel abu dan batubara Australia. Bahkan hampir lebih dari 45 unsur mampu dideteksi secara rutin menggunakan NAA pada berbagai sampel abu oleh Orvini (14). Upaya-upaya penelitian tersebut dilakukan dengan

harapan, bukan saja dapat mengatasi masalah lingkungan di PLTU berbahan bakar batu bara, tetapi sekaligus dapat memberi nilai tambah terhadap limbah. Hal itu merupakan bagian penting dari konsep *sustainable production*.

Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi limbah abu batu bara menggunakan teknik analisis aktivasi neutron instrumental (AANI). AAN merupakan suatu teknik analisis yang sangat representatif untuk analisis sampel dalam jumlah banyak, sensitivitas tinggi, akurat dan limit deteksi yang mencapai orde nanogram (16). Di Indonesia, karakterisasi limbah batu bara menggunakan AANI masih sedikit dilakukan dan dipublikasikan, oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan penentuan konsentrasi unsur runutan pada abu terbang dan abu dasar untuk mengetahui konsentrasi berbagai unsur runutan dan tingkat toksisitas limbah tersebut. Untuk validasi metode, dilakukan pula analisis pada sampel *standard reference material* (SRM) 1633b *coal fly ash* produk dari *National Institute of Standards and Technology*, USA

2. TATAKERJA

2.1. Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah standar campuran dari berbagai unsur tunggal tritisol E-Merck, vial polietilen Bel Art ukuran 0,273 mL. Peralatan yang digunakan adalah fasilitas iradiasi *rabbit system* di reaktor G.A. Siwabessy Serpong, spektrometer gamma multi saluran dengan detektor HPGe Canberra yang memiliki resolusi 1,88 keV

pada energi 1332 keV untuk ^{60}Co , *peak to Compton* rasio 42 dan relatif efisiensi 12%.

2.2. Preparasi sampel, SRM dan standar

Sampel abu terbang dan abu dasar yang diperoleh dari PLTU di kawasan Indonesia Timur, serta SRM NIST 1633b *coal fly ash* dikocok selama 2 menit, ditentukan berat kering dari masing-masing sampel dengan menimbang sampel ≥ 250 mg kemudian dikeringkan dalam oven selama 2 jam pada temperatur 105°C. Sampel dibuat sebanyak 3 buah (triplikat) dengan berat masing-masing 5 – 10 mg, dan dimasukkan ke dalam vial polietilen.

2.3. Iradiasi dan Pencacahan

Sampel diiradiasi bersama dengan standar sintesis campuran pada fasilitas rabbit reaktor G.A. Siwabessy Serpong pada fluks neutron $\sim 10^{13}\text{n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ selama 1-2 menit untuk pengukuran radionuklida waktu paro pendek, 10 menit untuk waktu paro sedang dan 1 jam untuk waktu paro panjang. Selanjutnya untuk sampel yang diiradiasi selama 1-2 menit, langsung dicacah menggunakan spektrometer sinar gamma HPGe selama 200 detik, sedangkan untuk yang diiradiasi 10 menit dilakukan *cooling* 1-2 hari sebelum pencacahan. Untuk pencacahan sampel iradiasi 1 jam dilakukan setelah *cooling* 2 minggu. Analisis spektrum dilakukan menggunakan *software* Genie-2000, Canberra Inc, USA.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam kegiatan ini, digunakan teknik analisis aktivasi neutron dengan metode pembanding. Pada metode pembanding,

standar dan sampel diiradiasi bersama-sama sehingga diperoleh kondisi yang sama pada saat iradiasi. Kadar unsur dalam sampel dapat dihitung dengan membandingkan aktivitas sampel (A_{sampel}) dengan aktivitas standar (A_{std}) yang diketahui kadarnya (17). Untuk mendapatkan metode uji yang valid dan menjamin mutu hasil pengujian, dilakukan validasi dengan melakukan pengujian SRM NIST 1633b *coal fly ash* yang memiliki matriks serupa dengan sampel, dianalisis menggunakan metode yang sama pada sampel. Hasil analisis unsur pada SRM tersebut dan perbandingan dengan nilai sebenarnya pada sertifikat ditunjukkan pada Tabel 1. Data ini menunjukkan bahwa terdapat kesesuaian yang baik antara nilai analisis dengan nilai pada sertifikat dengan rentang bias relatif 0,4 – 9,5%. Hal ini berarti metode uji yang digunakan valid dan dapat dipercaya untuk analisis pada sampel abu batu bara.

Tabel 1. Hasil analisis SRM NIST 1633b *coal fly ash*%

Unsur	Nilai sertifikat (mg/kg)	Hasil analisis (mg/kg)	Bias (%)
Al*	15,05 ± 0,27	15,52 ± 0,73	3,1
As	136,2 ± 2,6	135,7 ± 2,3	0,4
Ce	190	182 ± 10,2	4,2
Co	50	51,3 ± 3	2,6
Cr	198,2 ± 4,7	192,3 ± 9,4	3,0
Fe*	7,78 ± 0,23	7,74 ± 0,23	0,5
K*	1,950 ± 0,030	1,980 ± 0,037	1,5
La	94	88,4 ± 3,1	6,0
Mn	131,8 ± 1,7	131 ± 6,0	0,6
Na*	0,201 ± 0,003	0,221 ± 0,003	9,5
Sc	41	40,8 ± 0,6	0,5
Sm	20	19,0 ± 0,1	5,0
Ti*	0,791 ± 0,014	0,788 ± 0,118	0,4
V	295,7 ± 3,6	283,6 ± 28,1	4,1

Ket: * nilai dalam satuan persen

Hasil analisis unsur mayor dan

runutan pada sampel abu terbang dan abu dasar diperoleh total 14 unsur terdeteksi, yaitu Al, As, Ce, Co, Cr, Fe, K, La, Mn, Na, Sc, Sm, Ti dan V, yang dirangkum pada Tabel 2. Dari hasil tersebut, dapat diketahui bahwa abu terbang dan abu dasar yang dikarakterisasi memiliki konsentrasi unsur Al, Fe, dan K dalam presentase yang cukup besar. Hal ini juga selaras dengan beberapa penelitian lain yang menunjukkan bahwa secara kimia, abu terbang dan abu dasar mengandung unsur Si, Al, Fe, Ca, K dan Mg dalam presentase yang tinggi (4, 8,15).

Tabel 2. Konsentrasi unsur pada sampel abu terbang dan abu dasar batu bara

Unsur	Abu terbang (AT) (mg/kg)	Abu dasar (AD) (mg/kg)
Al	85150 ± 1110	80240 ± 1180
As	6,37 ± 0,84	6,24 ± 1,09
Ce	40,3 ± 4,5	68,75 ± 6,1
Co	12,47 ± 1,3	22,20 ± 1,5
Cr	39 ± 3,3	137,4 ± 5,4
Fe	59860 ± 1920	91890 ± 2596
K	6405 ± 607	9925 ± 599
La	11,43 ± 1,3	23,3 ± 1,7
Mn	225,6 ± 10,1	302,5 ± 14,7
Na	4580 ± 100	6890 ± 100
Sc	8,93 ± 0,2	17,37 ± 0,2
Sm	1,9 ± 0,1	3,60 ± 0,1
Ti	2150 ± 340	3380 ± 590
V	114,4 ± 8,9	111,5 ± 12,6

Dari hasil yang dirangkum pada Tabel 2, teridentifikasi unsur toksik As dan Cr pada abu terbang sebesar 6,37 dan 39,0 mg/kg, adapun pada abu dasar masing-masing sebesar 6,24 dan 137,4 mg/kg. Sejak tahun 1995 unsur Cr dimasukkan ke dalam kategori logam berat toksik karena terdapat kemungkinan adanya bentuk Cr^{+6} yang berpotensi bersifat karsinogen sehingga direkomendasikan untuk memonitor secara rutin asesmen risiko kesehatan akibat emisi unsur ini (1,2). Dari

hasil analisis dapat diketahui bahwa konsentrasi unsur Cr lebih besar terdapat pada abu dasar. Hal ini disebabkan karena unsur-unsur tersebut *non volatile* dan memiliki sifat segregasi yang lemah (10, 18). Segregasi yang lemah ini umumnya berkaitan erat dengan efisiensi rendah pada proses pembakaran batu bara karena kandungan mineral yang tinggi pada batu bara (>50%). Sedangkan untuk unsur As, dari hasil pengujian sekalipun konsentrasi As pada abu terbang lebih besar dibandingkan dengan konsentrasi pada abu dasar, tetapi nilai tersebut tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa umumnya kandungan As lebih terkonsentrasi pada abu terbang, dikarenakan dalam proses pembakaran batu bara, unsur As mengalami kondensasi seiring dengan temperatur yang menurun, atau teremisikan bersama gas buangan (10). Goodarzi (9) melakukan penelitian dengan menggunakan *relative enrichment index* (RE) dan menyimpulkan bahwa konsentrasi As tidak terkonsentrasi pada sampel abu dasar batu bara, yang diindikasikan dengan nilai RE yang rendah untuk unsur-unsur tersebut. Hal ini dikarenakan unsur tersebut pada umumnya *volatile* dan lebih banyak terkonsentrasi pada abu terbang (9,10,18,19,20). Hasil pengujian yang dilakukan pada penelitian ini belum menunjukkan demikian, hal ini dapat disebabkan karena sampel yang tidak representatif atau teknik pengambilan sampel yang tidak tepat, sehingga perlu dibuktikan dengan kajian dan pengujian lebih lanjut.

Mengacu kepada PP No. 85 Tahun 1999 tentang perubahan atas Peraturan Pemerintah No. 18 Tahun 1999 tentang Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (2), batas baku mutu konsentrasi As dan Cr adalah 5 mg/L. Hasil analisis As dan Cr pada penelitian ini, terdeteksi dengan konsentrasi lebih dari 5 mg/kg pada kedua sampel. Dengan berat jenis limbah batu bara >1 g/cm³, maka kadar As dan Cr yang terdapat pada limbah abu batu bara tersebut telah melebihi batasan yang diperbolehkan. Nilai ini menunjukkan bahwa kedua sampel memiliki tingkat toksisitas yang telah melewati batas ambang baku mutu yang dipersyaratkan. Sedangkan untuk unsur-unsur lainnya, tidak berbeda secara signifikan dengan data-data karakterisasi abu terbang dan abu dasar di Malaysia (15), Kanada (8,9), Argentina (11) ataupun Brazil (10).

4. KESIMPULAN.

Telah dilakukan karakterisasi sampel abu dasar dan abu terbang batu bara, terdeteksi 14 unsur yang terdiri dari Al, As, Ce, Co, Cr, Fe, K, La, Mn, Na, Sc, Sm, Ti dan V pada kedua sampel. Konsentrasi unsur toksik yang berdampak pada lingkungan seperti As dan Cr pada sampel abu dasar masing-masing sebesar 6,24 dan 137,4 mg/kg, adapun pada abu terbang masing-masing sebesar 6,37 dan 39,0 mg/kg. Konsentrasi As dan Cr pada kedua sampel tersebut telah melebihi batas baku mutu yang ditetapkan dalam PP no.85 tahun 1999. Hal ini perlu menjadi pertimbangan dalam pengolahannya dan kajian mengenai peluang penggunaan limbah ini sebagai

bahan produksi lainnya harus melalui suatu proses tertentu agar kandungan unsur toksik tersebut dapat diminimalisir.

5. DAFTAR PUSTAKA

1. Goodarzi F, Huggins FE, Sanei H. Assesment of elements, speciation of As, Cr, Ni and emitted Hg for a Canadian power plant burning bituminous coal. *Int. J of Coal Geol* 2008;74:1-12.
2. Kementrian Negara Lingkungan Hidup. Peraturan Pemerintah no 85 tahun 1999.
3. Muchtar Aziz, Ngurah Ardha dan Lili Tahli, Karakterisasi abu terbang PLTU Suralaya dan evaluasinya untuk refraktori Cor. *Jurn Tekn Mindan Batubara* 2006;14(36):1-8.
4. Nia Rosnia Hadijah, Retno Damayanti. Penelitian abu batu bara sebagai pembenah tanah. *Jurn Tekno Min dan Batubara* 2006;14(36):9-17.
5. Shen Junfeng, Powell MA, Hayden DB. Phosporous treated coal combustion products as an agricultural source of phosphorus. *Earth Sci Front* 2008;15(6):112-117.
6. Kurama H, Kaya M. Usage of coal combustion bottom ash in concrete mixture. *Constr and Buil Mat* 2008;22:1922–1928
7. Spears DA, Martinez-Tarrazona MR. Trace elements in combustion residues from a UK power station. *Fuel* 2004;83:2265-2270.
8. Goodarzi F. Characteristics and composition of fly ash form Canadian coal- fired power plants. *Fuel* 2006;85:1418-1427.
9. Goodarzi F. Assessment of elements content of milled coal, combustion residues, and stack emitted materials: Possible environmental effects for a Canadian pulverized coal-fired power plant. *Int. J of Coal Geol.*2006;65:17-25.
10. Marcal P, Querol X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by product. *Int J of Coal Geol* 2004;60:57-72.
11. Marrero J, Polla G, Rebagliati RJ, Pla R, Gomez D, Smichowski P. Characterization and determination of 28 elements in fly ashes collecterd in a thermal power plant in Argentina using different instrumental techniques. *Spectrochim Act Part B* 2007; 62:101-108.
12. Spears DA. The use of laser ablation inductively plasma-mass spectrometry (LA ICP-MS) for the analysis of fly ash. *Fuel* 2004; 83:1765-1770.
13. Fardy JJ, McOrist GD, Farrary J. Neutron activation analysis and radioactivity measurements of Australian coals and fly ashes. *J of Radioanal and Nucl Chem* 1989;133(2):217-226.
14. Orvini E, Pirico R. Mass balance evaluation in power plants using Neutron Activation Analysis. *Microchem Jour* 1995; 51: 159-165.
15. Wadeah M, Al-arqi, Amrah Ab Majid, Sukiman Sarmani. Analysis of trace elements in power plant and industrial incinerator fly ashes by instrumental neutron activation analysis (INAA). *The Malaysian J. of Anal Sci.*2008;12(2): 375-379.

-
16. Glascock MD. Overview of neutron activation analysis. [akses pada tgl 31 Maret 2009] Available from URL :http://archaeometry.missouri.edu/naaa_aa_overview.html
 17. William D Ehmann, Diane E, Vance. Radiochemistry and nuclear methods of analysis. New York: John Wiley & Sons Inc; 1991.
 18. Goodarzi F, Huggins FE. Speciation of nickel in Canadian subbituminous and bituminous feed coals and their ash byproducts. *J of Environ Monit* 2004; 6: 787–791.
 19. Mardon SM, Hower JC. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from Kentucky power plant. *Int J of Coal Geol* 2004;59:153–169.
 20. Mastalerz M, Hower JC, Drobniak A., Mardon SM, Lis G. 2004. From in situ to fly ash: a study of coal mines and powerplants from Indiana. *Int J of Coal Geol.*2004; 59:171–192.

