PEMBUATAN GAS METHANE DARI LIMBAH PADAT PENYAMAKAN KULIT

Oleh : Prayitno

ABSTRACT

Leather tanning industry is one of the industry which potentially causes environmental problem. For processing, a lot of water and chemical are used, generates a lot of liquid waste, which are powerful pollution in water and in soil. There will also be animal residues from such operation as cleaning, fleshing, splitting and trimming. Each of these generates solid waste which must be disposed. It is a big problem for handling the solid waste because of their volume and highly odours when they decompose in their solid form. Untanned solid waste and liquid waste generated in the tanning process have a high organic content (protein and fats) and their humidity are such that they are readily degraded by methane fermentation.

ABSTRAK

Industri penyamak kulit adalah salah satu industri yang sangat potensial menyebabkan problem lingkungan. Dalam prosesnya diperlukan banyak air dan bahan kimia yang akan menjadi limbah cair yang dapat menyebabkan terjadinya pencemaran air atau masuk dalam tanah. Juga sisa-sisa dari proses pencucian, fleshing, splitting dan trimming akan menghasilkan limbah padat. Untuk menangani limbah padat banyak menimbulkan permasalahan karena volume yang cukup besar dan bau yang ditimbulkan. Limbah tak tersamak dan limbah cair yang diperoleh dalam proses penyamakan mempunyai kandungan bahan organik yang cukup tinggi (protein dan lemak) dan juga kandungan air yang cukup sehingga memungkinkan untuk didegradasi dengan cara fermentasi methane.

PENDAHULUAN

Industri penyamakan kulit merupakan salah satu industri yang sangat potensial dalam menyebabkan terjadinya pencemaran lingkungan. Tahap-tahapan dalam prosesnya diperlukan banyak bahan kimia serta air dan juga proses mekanis yang masing-masing akan menghasilkan cemaran.

Jenis limbah pada industri penyamakan kulit pada garis besarnya dibagi dalam 3 (tiga) kategori, yaitu limbah tak tersamak, limbah tersamak dan limbah cair. Limbah tak tersamak dapat berasal dari sisa fleshing dan trimings sedangkan limbah tersamak berasal dari chrome shavings, chrome split, buffing dan finishing trimming dan padatan dari sludge yang diperoleh pada proses penangan limbah. Limbah cair berasal dari saat pencucian sampai finishing.

Menurut UNEP untuk 1 ton kulit dapat menghasilkan 680 - 840 kg limbah padat yang terdiri dari :

Triming	=	120 kg
Fleshing	=	70 - 230 kg
Chrome shaving	=	99 kg
Chrome split waste	=	115 kg
Buffing dust	=	2 kg
Finishing trimming	=	32 kg
Solid in treatment sludge	=	120 kg

Sedang karakteristik limbah cair sangat bervariasi bergantung pada proses yang digunakan. Secara umum UNIDO memberikan gambaran komposisi dari limbah cair samak kombinasi sebagai berikut :

Tabel I. Komposisi limbah cair Industri penyamakan kulit tanpa Treatment.

Parameter	Satuan	Chrome Tanning	Vegetable Tanning
pH	-	9	9
Total Solid	mg/l	10.000	10.000
Total Ash	mg/l	6.000	6.000
Total Suspended Solid	mg/l	2.500	2.500
Ash in Suspended Solid	mg/l	1.000	1.000
Settled Solid (2h)	mg/l	100	50
BOD ₅	mg/l	900	1.700
KMnO ₄ Value	mg/l	1.000	2.500
COD (K ₂ Cr ₂ O ₇)	mg/l	2.500	3.000
Sulphide	mg/l	160	160
Total Nitrogen	mg/l	120	120
Ammonia Nitrogen	mg/l	70	70
Chrome (Cr)	mg/l	70	-
Chloride (Cl ⁻)	mg/l	2.500	2.500
Sulphate (SO ₄)	mg/l	2.000	2.000
Phosphorus (P)	mg/l	1	1
Ether Extracable	mg/l	200	200

Dari ketiga kategori limbah tersebut diatas, limbah padat yang belum tersamak dan limbah cair mengandung bahan organik (protein dan lemak) yang cukup tinggi dengan kandungan air yang cukup. Bahan-bahan tersebut akan dapat didegradasi dengan *Methanic fermentasi* yang prosesnya dikenal dengan *Biomethanisasi*. Biomethanisasi pada proses ini diharapkan akan dapat memecahkan permasalahan dalam penanganan limbah padat penyamakan kulit.

MEKANISASI BIOLOGI PEMBENTUKAN METHAN

Proses pemecahan bahan organik untuk menghasilkan gas methane dilakukan dalam kondisi anaerobic melalui 3(tiga) tingkatan proses, yang dapat digambarkan sebagai berikut :

Pada tingkatan I group mikroorganisme fakultatif akan memecah zat-zat organik dengan hydrolysis enzym. Bentuk polymer zat-zat organik akan dirubah menjadi monmer-monmer yang terlarut yang akan menjadi substrat untuk mikroorganisme pada tingkat II. Pada tingkat II zat organik terlarut akan dipecah menjadi asam organik, utamanya adalah asam asetat yang mana merupakan substrat pada mikroorganisme pada tingkat ke tiga yaitu bakteri methanogenik. Bakteri methanogenik merupakan bakteri anaerobic yang akan memproduksi gas

methane melalui dua jalan :

1. Dengan fermentasi asam asetat.

$$\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$$
2. Dengan mereduksi CO_2 dengan H_2

$$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi aktivitas dari bakteri methanogen antara lain adalah :

- p H (pH Optimum antara 6,6 - 7,6)
- Ammonia (total ammonia nitrogen lebih dari 1.500 mg/l pada pH > 7,4)
- Sulfida (> 200 mg/l)
- Larutan garam, Zn , Nikel.
- Temperatur.

Temperatur berpengaruh langsung pada proses methanisasi, optimum temperatur pada mesophylic bakteri adalah antara 33°-38°C

METHANISASI PADA LIMBAH PADAT KULIT

Limbah padat industri penyamakan kulit yang memungkinkan untuk diolah menjadi gas methane adalah limbah padat dari sisa - sisa fleshing, trim serta sludge dari limbah cair.

Limbah padat ini banyak menimbulkan permasalahan dalam penanganannya. Selain masalah dalam pembuangannya (biasanya untuk land dumping) jumlah volume dari limbah tersebut sangat besar, sebagai gambaran untuk memproyeksikan 48.000 ton kulit sapi pertahun dan 37 juta lembar kulit domba/sapi akan diperoleh limbah tak tersamak dan sludge seperti tabel II berikut :

Tabel II Komposisi limbah padat penyamakan kulit sapi dan domba/kambing.

Bahan Baku	Limbah	Ton/tahun
Kulit sapi	Raw hide waste	750
	Fleshing	6.650
	Trimming	2.300
	Sludge limbah cair	93.000
Kulit domba/kambing	Fleshing	7.600
	Sludge limbah cair	35.000

Dari data diatas industri penyamakan kulit akan menghasilkan limbah padat yang memungkinkan untuk diolah menjadi gas methane.

Keuntungan dengan biomethanisasi :

Dapat diproduksi gas methane, yang mana dapat digunakan sebagai sumber energi untuk dapat digunakan dalam proses penyamakan.

Volume limbah akan sangat berkurang dan limbah hasil digester sudah dalam keadaan stabil hingga bisa digunakan untuk pupuk, selain itu juga akan mereduksi biaya transportasi.

EFEK TOKSISITAS

Diatas telah disebutkan bahwa aktivitas bakteri methanogenic sangat dipengaruhi oleh pH, ammonia, sulfida, larutan garam logam berat (Chrom) yang mana keseluruhan parameter cemaran tersebut terkandung didalam limbah cair penyamakan industri kulit.

Jackson C.A. (3) menyatakan bahwa konsentrasi NaCL sampai dengan 17.000mg/l tidak mempunyai efek menghambat pada proses anaerobic digestion, untuk Chromium Valensi III menurut Aloy M. (1) sampai dengan konsentrasi 1.000 mg/l tidak menurunkan produksi gas pada proses pembentukan gas methane. Untuk limbah yang mengandung ammonia dan sulfida dilaporkan bahwa kadar toksik untuk total ammonia dan sulfida berturut-turut adalah 3.000 mg/l dan 200 mg/l. Melihat hal tersebut bila dibandingkan dengan kandungan zat pencemar pada limbah cair industri penyamakan kulit seperti telah diuraikan diatas, maka kadar toksik belum terlampaui.

KRITERIA DESAIN DIGESTER

Secara umum desain ukuran dari reaktor dipengaruhi oleh :

Jumlah bahan yang digunakan .

Type dari bahan.

Rata-rata ukuran dari partikel.

Panas yang diperlukan

Pencampur.

Bahan untuk kontruksinya.

Faktor-faktor diatas sangat penting dalam menentukan jumlah serta kandungan gas methane. Dalam kondisi lingkungan yang optimum, volume gas yang diproduksi proporsional dengan jumlah limbah yang digunakan. Sifat dari

bahan serta perbandingan antara kadar C dan N sangat berpengaruh pada proses biometanisasi. Bahan-bahan yang mudah didegradasi akan distabilkan dengan cepat dibandingkan dengan bahan yang tidak mudah didegradasikan. Oleh karena itu waktu tinggal (detention time) dari bahan-bahan yang mudah tergradasi akan lebih cepat bila dibandingkan dengan bahan-bahan yang tidak mudah terdegradasi, sehingga ukuran dari reaktor juga akan lebih kecil. Ukuran partikel dari limbah juga berpengaruh pada jumlah gas yang dihasilkan. Bahan-bahan yang dipotong-potong dalam ukuran kecil akan lebih cepat difermentasikan dan tidak menimbulkan banyak problem dibandingkan dengan bahan yang tidak dipotong-potong. Gas yang diproduksi akan lebih besar pada bahan yang dipotong-potong karena luas permukaan yang kontak dengan biogas akan lebih besar, sehingga juga akan mengurangi waktu tinggal, tambahan pada bahan akan lebih mudah masuk dalam digester dengan sedikit produksi senyawa. Dengan memotong-motong bahan material juga akan mengurangi terjadinya clogging. Jika dimungkinkan untuk memanaskan reaktor, hal tersebut juga akan mempercepat penghancuran ini berarti akan mengurangi detention time di reaktor akan dapat diperkecil. Jumlah pengadukan berpengaruh pada ukuran reaktor sama seperti pada ukuran partikel, pengadukan ini akan memperluas permukaan kontak bahan dengan biogas.

Aloy M. (1) telah melaksanakan percobaan biometanisasi limbah pada industri penyamak kulit yang menggunakan bahan baku dari kulit sapi. Limbah tak tersamak dihasilkan berupa :

- Sisa fleshing
- Trimming dari lime splitting
- Sludge yang berasal dari pengolahan limbah secara fisiko-kimia yang terdapat dari :
 - Desulphurisasi plant untuk unhairing dan liming dengan oksidasi katalitik
 - Bak homogenisasi
 - Bak pengendap bentuk kerucut.

Rata-rata kulit diolah 5 ton perhari kulit garaman basah menghasilkan limbah tak tersamak :

- Sisa fleshing = 1,5 m³
- Sisa trimming = 0,5 m³
- Sludge dari bak pengendap I = 7,0 m³

Volume campuran yang akan dibiometanisasi adalah 8,5 m³. Dari limbah diatas diharapkan akan diperoleh gas methane yang 75% volume adalah 19,3 m³, diproduksi 5 hari setiap minggu dan energi yang akan diperoleh sekitar

1.345.000 kkal. Dengan Mesophilic fermentasi (operasi dengan temperatur 35°C) diperlukan waktu tinggal 20 hari.

Volume digester yang diperlukan :

$$(8,5 \times 20) \times \frac{5}{7} = 122 \text{ m}^3$$

Digunakan 2 buah digester dengan volume masing-masing 65 m³.

Peralatan digester dilengkapi dengan :

- Bak pencampur kapasitas 10 m³, dilengkapi dengan submersible mixer 3,5 kw.
- Fleshing grinder, kapasitas daya = 26 kw.
- Submersible centrifugal pump, kapasitas 25 m³/h, untuk memindahkan biogas ke preparation tank.
- Preparation tank, volume 2 x 1 m³, dari dalam mana biogas dipindahkan.
 - o Centrifugal pump, kapasitas daya 6,4 Kw untuk feeding.
 - o Bak pemanasan ulang biogas.
 - o 4 centrifugal pump, tiap digester 2 buah untuk mengaduk biogas.
- 2 (dua) buah pengukur tekanan (1 buah per digester)
- Rubber storage tank, untuk biogas tekanan rendah, volume 100 m³.
- Gas compressor 2,2 Kw.

Pengoperasian Digester.

Start-up : seeding Biogas Plant.

Pembentukan biogas adalah proses mikrobiologi, dilakukan utamanya oleh dua grup mikroorganisme yang biasa ada dalam limbah. Salah satu grup mikroorganisme (bakteri pembentuk asam) terdapat dalam jumlah melimpah, sedangkan grup yang lain (grup pembentuk gas methane) lebih sedikit dan sangat terpengaruh oleh perubahan cuaca.

Pada proses start up, yang biasa dikerjakan adalah dengan *seeding* menggunakan jumlah yang cukup dari kedua biogas bakteri pembentuk asam dan bakteri pembentuk gas, pada umumnya diambilkan dari digesting sludge dari pengolahan limbah rumah tangga. Sebagai petunjuk dalam operasi kontinyu maupun semi kontinyu jumlah dari sludge yang ditambahkan paling sedikit 2 kali bahan yang akan di digester selama start up.

Dari percobaan diatas diperoleh hasil sebagai berikut :

	Substrate	Digestate
GOD	47,29 g/l	11,95 g/l
Dry Solid	45,91 g/l	25,75 g/l
Volatile Solids	22,49 g/l	8,52 g/l

Dengan demikian proses biomethanisasi ini akan dapat menurunkan kadar cemaran. Untuk COD = 74,7%, Dry solid = 43,9% dan volatile solid = 62,1%. Juga proses ini akan dapat mengurangi volume limbah melalui sistem dehidratasi sampai 40 %. Bio gas yang dihasilkan sebanyak 13.500 m³ yang mana 73,7% adalah gas methane.

KESIMPULAN

Dari kenyataan diatas dapat disimpulkan bahwa penanganan limbah pada proses penyamakan kulit dapat dilakukan dengan proses biomethanisasi dimana selain dapat mereduksi volume limbah sampai 40% dan penurunan intensitas cemaran sebesar 74,7% COD, 43,9% dry solid dan 62,1% volatile solid juga memberikan keuntungan dengan dihasilkannya gas methane.

PERPUSTAKAAN

1. Aloy. M. Cs. (1989), Biomethanization of Tannery Waste An Industrial Experiment, JAICA : Vol. 84. 1989
2. Anonymous (1977), Methane Generation From Human, Animal and Agriculture Wastes, National Academic of Sciences Washington D.C.
3. Jackson C.A. Cs (1989), The Effect of Sodium Chloride on Anaerobic Digestion, JAICA. vol. 84, 1989.
4. Jackson C.A. Cs (1990), Anaerobic Digestion at high Sulphate Concentration, JAICA. Vol. 85, 1990