

PENERAPAN DASAR PERHITUNGAN KEBUTUHAN KATALISATOR UNTUK OKSIDASI SULFIDA

Oleh : Ir. Puji Ediari Suryaningsih*

ABSTRACT

Sulphides beared in tannery wastewater are harmful pollutant which be turned to disastrous hydrogen sulphide gas under acidic circumstances. The previous study on Sulphides Oxydation System of varied catalist ($MnSO_4$) added has not indicated a satisfactory result yet. The main objective of this study is to verify the merit of Mn^{++} dosage based on the sulphides content. Futher, whether or not it will be useful to optimize the oxydation process and economize the daily cost of tannery wastewater treatment. The data of sulpides content monitored during 12 hours oxydation period showed that there was significant difference between the curve (sulpides vs time) with Mn^{++} and the curve without Mn^{++} treated as the control. When a foamy oxydated wastewater appeared such as liming waste it would be a problem and the foam should be removed in such a way that not to be harmful to the oxydation and other chemical processes. However, anti foam substance must be provided or introduced to clean Technology in the system. The experiment, observation and chemical tests data of this study gives proves the advantages of adding Mn^{++} in sulphides oxydation system. The catalist adding based on the sulphides content can be considered realistic.

INTISARI

Sulfida yang terkandung dalam air limbah penyamakan kulit dapat berbahaya jika berubah menjadi gas H_2S dibawah kondisi asam. Penelitian sebelumnya yang memvarisi penambahan $Mn SO_4$ sebagai katalisator oksidasi sulfida belum menunjukkan hasil yang mantap. Adapun tujuan penelitian ini adalah untuk memastikan dosis penambahan $Mn SO_4$ kedalam sistem oksidasi sulfida sehingga dapat digunakan sebagai patokan. Kegunaan dari dosis optimum adalah untuk menghemat biaya operasional harian pada unit pengolah air limbah. Data kandungan sulfida yang dimonitor dalam 12 jam menunjukkan perbedaan nyata antara curva oksida (sulfida vs waktu) dengan Mn^{++} dan cuva oksidasi yang tanpa Mn^{++} sebagai kontrol. Jika air limbah yang berbuih diokidasi dengan cara ini maka akan menimbulkan masalah, akan tetapi masalah buih

*) Staf Penelitian pada Kelompok Peneliti Pencemaran Industri Kulit, BBKKP, Yogyakarta.

apat diatasi dengan ati buih sejauh tidak mengganggu proses pengolahan atau bahkan menambah zat cemaran. Penelitian ini menunjukkan data uji yang positif menguntungkan dengan penambahan katalisator Mn^{++} pada sistem oksidasi sulfida.

I. PENDAHULUAN

Sulfida ($S^{=}$) dalam air limbah penyamakan kulit dapat menyebabkan bau yang tidak sedap. Adapun sulfida dalam air limbah penyamakan kulit berasal dari sisa penggunaan Na_2S sebagai agensia perontok bulu, sebelum kulit masuk tahap penyamakannya. Bau tidak sedap dapat menyebar disekitar aliran badan air penerima air limbah (Sungai). Dampak negatif adanya sulfida dalam perairan antara lain ada (3) :

- 1. Mengurangi kandungan oksigen dalam air karena sulfida akan bereaksi dengan oksigen : $4S^{=} + 3 O_2 \rightleftharpoons 2 S_2O_3^{=}$
 - 2. Dapat menjadi racun bagi ikan dan menaikkan pH air.
 - 3. Menyebabkan korosi misalnya pada pipa besi melalui aktifitas bakteri.
- Terbentuknya gas H_2S berbahaya bahkan mematikan bagi manusia jika konsentrasinya diatas ambang batas toleransi.

Apabila pH turun sampai lebih rendah dari 8,5 maka akan timbul gas H_2S yang dapat mematikan. Tingkat bahaya ini akan semakin besar apabila air limbah tersebut bertemu dengan cairan yang asam (3).

Ada 2 cara untuk oksidasi sulfida yaitu (2) :

- a. Pemisahan air limbah pengapuran dan pencucian pertama dari pengapuran tanpa oksidasi terlebih dahulu.
- b. Pemisahan air limbah pengapuran dan cucian I pengapuran yang diikuti oksidasi sulfida.

Untuk alternatif a, maka air limbah pengapuran dan cucian I cukup ditampung, baru kemudian dialirkan dengan debit yang teratur ke bak ekuivalisasi. Sedang untuk alternatif b ada beberapa faktor yang perlu diperhatikan yakni : banyaknya oksigen dan katalisator yang dibutuhkan dalam proses oksidasinya. Banyaknya oksigen yang dibutuhkan dapat dilihat dari persamaan reaksi : $4S^{=} + 3 O_2 \rightleftharpoons 2 S_2O_3^{=}$.

Ini berarti setiap 0,75 kg O_2 dibutuhkan untuk mengoksidasi 1 Kg $S^{=}$ menjadi thiosulfat, tetapi dalam praktek biasa digunakan perbandingan 1 : 1 untuk menjamin terpenuhinya kebutuhan oksigen. Katalisator yang di-

butuhkan sebanyak 0,15 kg $Mn^{=}$ per Kgs $S^{=}$, atau 0,325 kg $MnSO_4 \cdot H_2O / M^3$ limbah cair.

Ketentuan lain yang digunakan sebagai dasar perhitungan adalah : banyaknya cairan limbah pengapuran adalah 200 - 300% berat kulit total yang di proses sedangkan berat kulit rata-rata dianggap 25 kg/lembar kulit sapi sehingga jika menyamak 50 lembar kulit sapi maka kita peroleh 12.500 kg kulit yang kita proses dan kita dapatkan ± 37.500 liter cairan limbah pengapuran. Konsentrasi sulfida sisa yang masih tinggal dalam cairan limbah pengapuran 50 - 80% residu.

Dalam resep pengapuran, penambahan Na_2S sebesar 4% dari berat kulit butuh $0,04 \times 12.500 \text{ kg} = 500 \text{ kg } Na_2S$. Oleh karena yang dipakai adalah tidak murni maka secara umum ditentukan : $1 \text{ kg } Na_2S \rightarrow 0,254 \text{ kg } S^{=}$ sehingga sulfida dalam cairan pengapuran adalah $(500 \times 0,254) \text{ Kg } S^{=} = 127 \text{ Kg}$. Jika residu sulfida dalam cairan limbah pengapuran adalah 50% maka sisa yang ada $0,50 \times 127 \text{ kg} = 63,5 \text{ Kg } S^{=}$.

II. BAHAN DAN METODE

1. Bahan.

a. Percobaan Oksidasi Sulfida :

- tangkai oksidasi, yang terdiri dari bak kaca dengan ukuran $(20 \times 30 \times 50) \text{ cm}^3 = 30.000 \text{ cm}^3$.
- Sistem aerasi terdiri dari : pipa pvc dengan $\varnothing 3/4"$ yang dirangkai seperti pada gambar dan diberi lubang-lubang pada bagian dasar tangki.
- Air limbah penyamakan kulit yang mengandung sulfida yaitu cairan buang bulu dari Laboratorium Percobaan Gambiran (BBKGP) Yogyakarta.
- $Mn SO_4$ teknis.
- Blower dengan kapasitas : 1,1 HP.

b. Anasila Kadar Sulfida (1) :

Pereaksi kimia yang diperlukan untuk analisa kuantitatif sulfida dengan metode titrasi (Iodometri) :

1. Larutan Zn Asetat 2N
2. Larutan $NaOH$ 6N
3. Larutan $Na_2S_2O_3$ 0,025 N
4. Larutan Iod 0,025 N
5. Larutan Indikator pati

c. Perhitungan Kadar Sulfida

Satu mililiter larutan Iodine 0,025 N bereaksi dengan 0,4 mg S⁼ maka :

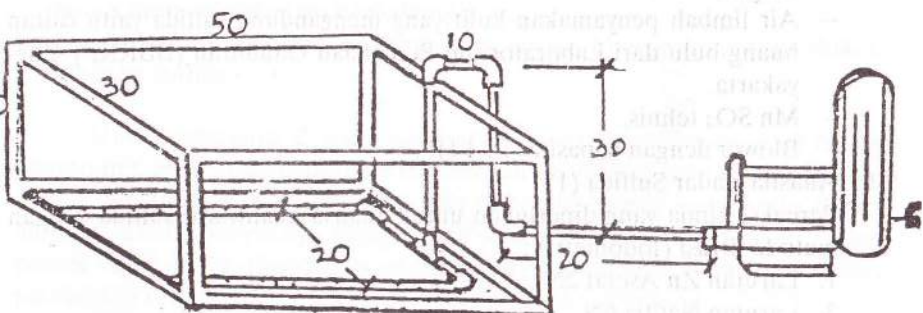
$$\text{mg S} = \frac{\text{liter}}{\text{ml sampel}} = \frac{((A \times B) - (C \times D)) \times 16.000}{\text{ml sampel}}$$

Keterangan :

- A : ml larutan Iodine
- B : normalitas larutan Iodine
- C : ml larutan Na₂S₂O₃
- D : ml normalitas larutan Na₂S₂O₃

2. Metode

- Sampel air limbah penyamakan kulit buang kapur diambil dari Laboratorium Percobaan Penyamakan Gambiran, BBKKP, Yogyakarta.
- Disaring agar bebas dari limbah padat seperti partikel-partikel kulit, bulu dan limbah padat lain.
- Sampel dianalisa kadar sulfidanya.
- Dari hasil analisa kadar sulfida, maka kebutuhan MnSO₄ teknis sebagai katalisator dapat ditentukan banyaknya untuk ditambahkan kedalam cairan limbah yang dioksidasi.
- Sejumlah MnSO₄ teknis ditambahkan pada awal masa aerasi.
- Oksidasi dilakukan dengan aerasi menggunakan blower berkapasitas 1,1 HP.
- Adapun rangkaian alat untuk percobaan oksidasi sulfida adalah sebagai berikut :



- Sampel yang diperlukan sebanyak 20 liter.
- Waktu aerasi yang diberikan adalah selama 12 jam.
- Setelah waktu aerasi selesai, kemudian cairan dianalisa kadar sulfidanya.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Percobaan I

- Hasil analisa sulfida pada awal/sebelum oksidasi katalitik 219 mg/l.
- Sampel air limbah adalah dari reliming kulit buaya di Laboratorium Gambiran.
- Dari analisa sulfida pada awal/sebelum oksidasi maka pemberian MnSO₄ teknis adalah 0,5 gr/3 liter atau 1,0 gr/l.
- pH = 12
- berbuih
- Setelah diaerasi selama 4 jam maka kadar sulfidanya tinggal 39 mg/L.

Perhitungan

Dari ketentuan penggunaan Mn⁺⁺ 0,15/kg S⁼ atau 100 mg Mn⁺⁺/L limbah dapat diketahui pula bahwa jika yang dipakai adalah Mn SO₄ maka = 0,325 kg Mn SO₄. H₂O/M³ limbah.

- Dalam 10 liter mengandung 2190 mg S⁼
- Kebutuhan katalisator = 0,15 x 2190 mg = 328,5 mg Mn⁺⁺

$$= \frac{169}{55} \times 328,5 \text{ mg} = 1009 \text{ mg Mn SO}_4$$
- Sehingga penambahan katalisator dalam sistim oksidasi adalah 0,1 gram MnSO₄ Teknis per liter limbah

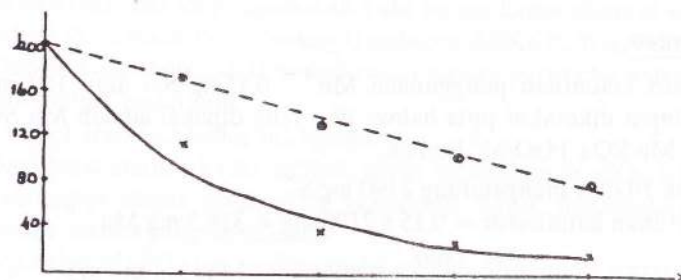
Hasil Percobaan II

- Sampel air limbah buang kapur (reliming) di ambil dari laboratorium Gambiran pada tanggal 4 Desember 1991
- Analisa sulfida terhadap air limbah sebelum diaerasi adalah 200 mg/L
- Keadaan sampel yang lain : pH : 12 - 13 dan berbuih
- Dengan penambahan katalisator MnSO₄ 0,1 g per liter limbah.
- Untuk memperoleh penurunan kadar sulfida sebesar mungkin adalah dengan menambahkan waktu tinggal dalam sistim oksidasi.
- Waktu oksidasi berlangsung selama 12 jam dengan beberapa kali sampling untuk memantau penurunan kadar sulfidanya.
- Hasil pemantauan kadar sulfida selama periode oksidasi berlangsung adalah:

Waktu Oksidasi (jam)	Kadar sulfida	
	Dengan katalisator	Tanpa katalisator
Awal	200	200
3	115	170
6	39	135
9	26,5	108
12	19,5	82

Secara grafis hasil tersebut dapat berupa garis lengkung sebagai berikut :

Kurva penurunan Kadar S=
dengan penambahan MnSO_4 0,1 g/l



Hasil Percobaan III

Percobaan ini dimaksudkan untuk ulangan dan pemantapan dari percobaan terdahulu.

Sampel diambil dari Lab. Gambiran pada 9 Januari 1992 dengan keadaan sebagai berikut :

1. pH = 13
2. warna abu-abu kotor
3. berbau menyengat (busuk)
4. dengan aerasi sangat berbuih
5. kadar sulfida 635 mg/l

Setelah diketahui kadar sulfida awal maka berdasarkan perhitungan kebutuhan Mn^{++} ($0,15 \text{ mg Mn}^{++}/\text{mg S}^-$) maka perlu ditambahkan 3 g MnSO_4 dalam 10 liter limbah atau 0,3 g MnSO_4/l limbah.

Hasil pemantauan kadar sulfida selama diaerasi adalah sebagai berikut :

Waktu aerasi (jam)	Kadar sulfida	
	Dengan katalisator	Tanpa katalisator
0	635	635
3	148	428
6	130	336
9	114	260
12	60,8	225

PEMBAHASAN

1. Telah dilakukan beberapa kali percobaan dengan dasar perhitungan kebutuhan Mn^{++} sebagai katalisator oksidasi 0,15 kg Mn^{++} per kg S= sehingga untuk menentukan banyaknya penambahan MnSO_4 harus ditentukan dulu kandungan sulfida limbah melalui analisa kuantitatif. Dasar perhitungan tersebut dari catatan dan pengalaman dari beberapa Expert UNIDO yang berkecimpung dalam pengolahan limbah penyamakan kulit.
2. Dalam hal oksidasi sulfida dari limbah penyamakan kulit khususnya akan selalu terbentur masalah buih selama formula bahan-bahan kimia dalam proses buang bulu masih seperti yang dikerjakan sampai saat ini. Oleh karena bahan yang berbuih jika mendapat aerasi maka selama oksidasi (aerasi) berlangsung, luapan buih beresiko akan menghabiskan cairan diluar tangki penampung. Timbulnya buih tersebut dapat berasal dari air perendaman, jika yang di proses adalah kulit awet kering. Adanya detergent dan zat pembasah (Wetting agent) lain dapat menimbulkan buih dalam cairannya. Buih dalam cairan buang bulu dapat dihindari jika pembuatan cairan buang bulu atau pengapuran tidak memanfaatkan air rendam kulit yang biasanya ditambah Wetting agent. Dengan demikian pengolahan air limbah penyamakan kulit ini perlu dikaji benar-benar tentang bahan kimia yang telah digunakan untuk penyamakannya. Dari karakter bahan kimia dan cara pengerjaannya dalam proses beam house maupun penyamakan dan finishing maka akan lebih mudah untuk mengatasi cara pengolahan limbahnya.
3. Dari hasil pemantauan kadar sulfida selama oksidasi dapat dilihat bahwa penambahan katalisator Mn^{++} nyata mempercepat penurunan kadar sulfida sampai waktu oksidasi 6 jam dan setelah itu penurunnya jauh lebih kecil. Sedangkan oksidasi tanpa katalisator sebagai kontrol juga menunjukkan penurunan yang cukup berarti meskipun kecepatannya jauh lebih kecil.

Dengan aerasi selama 12 jam atau 6 jam yang kedua ternyata menunjukkan penurunan yang berarti. Sedang jika kadar sulfida yang cukup tinggi pada awal oksidasi tentu tidak akan mencapai angka nol atau setidaknya tidaknya memenuhi ambang batas pencemaran (1 mg/l). Oleh karena itu penambahan waktu tentu tidak efektif dan ekonomis. Dibandingkan dengan hasil penelitian yang lalu yang memvariasi kadar katalisator maka penambahan katalisator berdasarkan kadar sulfida limbah adalah lebih realistis selain berguna untuk menghindari pemborosan bahan kimia dalam pengolahan limbah. Pengolahan limbah khususnya untuk menghilangkan sulfida lebih mudah dan aman jika dilakukan dalam bak homogenisasi. Selain tidak perlu fasilitas khusus untuk pengolahan limbah buang bulu (Oksidasi Sulfida), juga dapat memperkecil resiko timbulnya buih karena sudah mendapatkan pengenceran dari bercampurnya limbah buang bulu dengan air limbah yang lainnya.

Air limbah penyamakan kulit yang dioksidasi pulus Mn^{++} memang lebih cepat menurunkan kadar sulfidanya daripada yang tanpa katalisator Mn^{++} . Penambahan $MnSO_4$ dengan ketentuan 0,15 kg Mn^{++} /kg S^- tidak mengganggu analisa kuantitatif sulfida. Oleh karena fungsi Mn^{++} untuk mempercepat reaksi oksidasi dan oksidasi sendiri sangat tergantung tersedianya oksigen dalam sistem maka penambahan katalisator akan nyata pengaruhnya sepanjang kondisi untuk tetap berlangsungnya oksidasi sulfida masih ada.

KESIMPULAN

Penelitian dengan menerapkan dasar penambahan katalisator oksidasi (Mn^{++}) dari kadar sulfidanya dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

Penambahan $MnSO_4$ nyata mempercepat oksidasi yang dapat diketahui dari kurva penurunan kadar sulfida limbah sampai dengan waktu aerasi 6 jam.

Oksidasi sulfida air limbah penyamakan kulit, khususnya air limbah pengapuran (buang bulu) dapat menemui kesulitan karena adanya kandungan zat pembasah (wetting agent) yang berbuih dalam aerasi.

Penambahan $MnSO_4$ dalam oksidasi sulfida berdasarkan kadar sulfida limbahnya yakni 0,15 kg Mn^{++} /kg S^- adalah lebih realistis dan baik untuk menghindari pemborosan bahan kimia dalam pengolahan air limbah penyamakan kulit.

SARAN

Dari hasil percobaan, analisa kimia dan pengamatan lain dalam penelitian ini perlu adanya tindak lanjut yang berupa :

1. Pemikiran untuk mengatasi masalah buih dalam air limbah pengapuran yang dapat menjadi kendala usaha penghilangan sulfida dengan cara oksidasi katalitik. Meskipun untuk sementara penambahan minyak tanah (kerosin) dapat meredakan buih namun perlu dikaji lebih lanjut pengaruhnya terhadap reaksi kimia dan biologis dalam pengolahan air limbahnya.
2. Penghematan bahan kimia ($MnSO_4$) harus diimbangi dengan penghematan energi listrik yang digunakan untuk pengoperasian blower atau aerator. Kebutuhan oksigen dan oksidasi dan pengadukan air limbah yang dihitung dengan baik dapat menentukan kebutuhan blower (kapasitas) yang cukup namun tidak berlebihan.

DAFTAR PUSTAKA

1. American Public Health Association (APHA), AWWA, WPCF), (1985) 16th Ed. Standard Methods for examination of Water and Waster. Washington D.C, USA.
2. Aloy M, A Folachier B. Vuliermer. (1979), Tannery and Pollution Centre Technique on Cuir. 181. Avenue Jean James - 69007. Lyon - France.
3. Winters, David (1984), Techno - Economic Study on Measures to Minigate the Environmental Impact of the Leather Industry. Particularly in developing Contries. UNIDO Innsbruck, Austria.