

PENGOLAHAN LIMBAH ORGANIK DARI FASILITAS PEMURNIAN ASAM FOSFAT PT. PETROKIMIA GRESIK DENGAN METODE OKSIDASI BIOKIMIA

Endang Nuraeni

Pusat teknologi Limbah Radioaktif-BATAN

ABSTRAK

PENGOLAHAN LIMBAH ORGANIK DARI FASILITAS PEMURNIAN ASAM FOSFAT PT. PETROKIMIA GRESIK DENGAN METODE OKSIDASI BIOKIMIA. Limbah organik PT. Petrokimia Gresik ditimbulkan dari proses pemurnian asam fosfat terhadap pengotornya yaitu uranium. Pengkajian ini dilakukan sebagai upaya untuk mendapatkan alternatif pengolahan limbah organik yang efektif dan ekonomis. Dalam hal ini alternatif pengolahan yang dipilih adalah metode oksidasi biokimia. Metode ini menggunakan bakteri aerob yang diketahui mampu mendegradasi limbah organik dan mampu menyerap unsur-unsur radioaktif uranium dan anak luruhnya pada dinding sel bakteri.

ABSTRACT

THE TREATMENT OF ORGANIC WASTE FROM PHOSPHORIC ACID PURIFICATION PT. PETROKIMIA GRESIK BY BIOCHEMICAL OXIDATION METHOD. Organic waste of PT. Petrokimia Gresik generated from phosphoric acid purification process which is containing uranium as its impurity. The assessment was carried out as effort to find the effectively and economically alternative of organic waste treatment. The preferable process is biochemical oxidation method using aerobic microorganism. The microorganism were able to degrade organic waste and absorb uranium and its daughter on the cell wall of bacteria.

PENDAHULUAN

PT. Petrokimia Gresik merupakan industri yang salah satu hasil produksinya adalah pupuk fosfat. Pupuk ini diproduksi dari asam fosfat yang dihasilkan dengan bahan dasar batuan fosfat (*phosphat rock*). Dalam kegiatan produksinya bahan baku asam fosfat yang digunakan masih mengandung pengotor berupa uranium sehingga perlu dilakukan proses pemurnian asam fosfat dengan memisahkan senyawa uranium dari asam fosfat tersebut. Uranium alam yang terkandung dalam asam fosfat (P_2O_5 berkadar 54%) mengandung uranium alam berkisar 110-180 ppm. Uranium alam (U-238) ini memancarkan sinar alpha (α) dengan umur paruh $4,51 \times 10^9$ tahun dengan anak luruhnya^[1].

Proses pemurnian uranium dilakukan dengan menggunakan metode ekstraksi basah, prinsip ekstraksi ini adalah memindahkan uranium dari larutan asam fosfat ke dalam pelarutnya. Dalam hal ini pelarut yang digunakan adalah pelarut organik yang *non miscible solvent* (tidak larut dalam asam). Pelarut organik yang digunakan merupakan campuran dari D2EHPA [*di(2-ethylhexyl) phosphoric acid*] dan TOPO (*trioctyl phosphine oxide*) ($C_{24}H_{51}OP$) dalam kerosin sebagai diluennya dengan rasio berat berturut-turut 4:1:16. Pelarut ini dipilih karena memiliki nilai *recovery* pengambilan

uranium yang tinggi sehingga dinilai lebih ekonomis dibandingkan dengan pelarut lain^[1,2].

Dari proses pemurnian asam fosfat ini akan dihasilkan asam fosfat yang murni, *yellow cake* dengan kandungan 85% uranium oksida U_3O_8 dan limbah organik yang berasal dari pelarut yang terdiri dari D2EHPA, TOPO dan *kerosene* serta *gunk*. *Gunk* merupakan cairan yang mengandung pelarut organik yang terletak di antara dua permukaan fasa organik dan fasa air.

Berdasarkan data hasil inventarisasi jenis limbah organik primer yang dihasilkan dari proses pemurnian asam fosfat serta keberadaannya di PT. Petrokimia Gresik limbah ditampung dalam tangki-tangki sebagai berikut:

- TK 423, *Organic Surge Tank*, berisi limbah filtrat dari unit ekstraksi siklus 1 dan pelarut D2EHPA, TOPO serta kerosin, mengandung uranium oksida (U_3O_8) yang terlarut dalam larutan organik. Volume limbah dalam tangki ini sekitar $26 m^3$.
- TK 436, *Loaded Organic Tank*, berisi limbah filtrat dari *gunk separator*. Limbah ini juga mengandung uranium oksida U_3O_8 yang terlarut dalam pelarut organik. Volume limbah dalam tangki ini sekitar $26 m^3$.

- TK 752, *Gunk Separator*, merupakan tangki untuk memisahkan filtrat, rafinat dan *gunk* yang berasal dari ekstraksi siklus 1. Dalam tangki ini berisi campuran larutan asam fosfat dan organik yang di dalamnya terlarut juga uranium oksida (U_3O_8). Volume limbah dalam tangki ini sekitar 10 m^3 .
- TK 753, *Gunk Surge Tank*, merupakan tangki untuk menampung *gunk* yang berasal dari *Gunk Separator*. *Gunk* ini merupakan campuran asam fosfat dan pelarut organik yang di dalamnya mengandung uranium oksida (U_3O_8). Volume limbah dalam tangki ini sekitar 76 m^3 .

Limbah-limbah tersebut merupakan limbah radioaktif cair organik yang termasuk limbah B3 (limbah bahan berbahaya dan beracun) yang mengandung unsur radioaktif uranium dan anak luruhnya. Limbah-limbah tersebut harus dilakukan pengelolaan yang optimal untuk menjamin keselamatan pekerja maupun masyarakat serta untuk perlindungan lingkungan hidup terhadap potensi bahaya radiasi baik untuk generasi sekarang maupun yang akan datang. Pengelolaan limbah tersebut dilakukan dengan standar keselamatan yang berlaku melalui proses pengolahan sampai menjadi kemasan limbah yang siap disimpan dalam fasilitas penyimpanan limbah.

Untuk maksud tersebut di atas maka dalam makalah ini dilakukan pengkajian pengolahan limbah cair organik dari PT. Petrokimia Gresik yang mengandung unsur radioaktif uranium dan anak luruhnya dengan metode oksidasi biokimia dibandingkan dengan metode insenerasi, dilanjutkan dengan proses imobilisasi (pemadatan) menjadi kemasan limbah yang siap disimpan dalam fasilitas penyimpanan.

PENGOLAHAN LIMBAH CAIR ORGANIK

Pengolahan dengan Metode Insenerasi

Pengolahan limbah organik dengan insenerasi atau pembakaran sudah lazim digunakan karena prosesnya yang sederhana, limbah pelarut organik mudah dibakar sehingga tidak memerlukan energi pembakaran namun menimbulkan polutan gas CO_2 .

Untuk pengolahan dengan insenerasi ada kriteria-kriteria umpan limbah sebagai berikut:

1. Kandungan maksimal $\alpha = 3,7.10^6\text{ Bq/m}^3$, $\beta/\gamma = 3,7.10^5\text{ Bq/m}^3$
2. Viskositas 6°E (4,56 cSt)
3. Tekanan uap $< 130\text{ mbar}$ pada 30°C
4. Nilai panas pembakaran maksimal 10.000 kkal
5. Bukan cairan sintilasi seperti *xylene-toluene*
6. Maksimal fosfat (TBP) 20% dengan pengencer *dodecane*
7. Kandungan air rendah

Dari proses pengolahan limbah organik dengan insenerasi dihasilkan abu limbah yang mengandung logam atau unsur radioaktif dalam hal ini uranium dan anak luruhnya. Proses pengolahan ini memberikan reduksi volume yang tinggi. Abu limbah yang dihasilkan kemudian diimobilisasi dengan matrik semen.

Pengolahan dengan Metode Oksidasi Biokimia

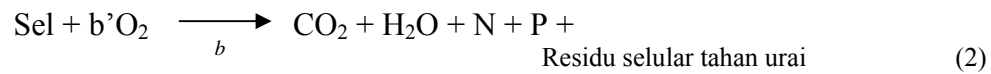
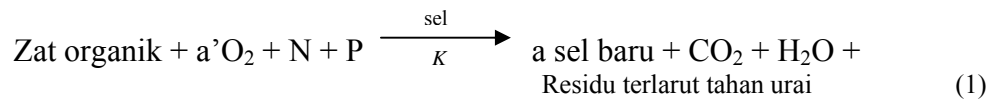
Pengolahan limbah organik yang mengandung nuklida uranium oksida (U_3O_8) dengan oksidasi biokimia akan mereduksi volume limbah menjadi lebih kecil dengan penggunaan energi yang kecil juga. Oleh karena itu pengolahan limbah dengan metode oksidasi biokimia dapat dijadikan alternatif pengolahan yang efektif dan ekonomis.

Di PTLR –BATAN, pengolahan limbah organik cair yang mengandung unsur radioaktif dengan metode insenerasi kurang disukai karena metode insenerasi perlu pengontrolan proses dan persyaratan lain yang rumit dan ketat untuk memenuhi jaminan keselamatan. Oleh karena itu dipilih pengembangan proses pengolahan limbah organik cair dengan metode oksidasi biokimia.

OKSIDASI BIOKIMIA

Prinsip Oksidasi Biokimia

Oksidasi biokimia terjadi ketika melakukan pengolahan limbah yang mengandung zat organik melalui proses biologi dengan bantuan mikroba. Pada proses ini oksigen dikonsumsi oleh mikroba untuk memperoleh energi dan pembentukan massa sel baru. Oksigen ini diperoleh dari proses aerasi yaitu pengelembungan udara dalam larutan organik. Mikroba juga mengalami autooksidasi secara progresif dalam massa selulernya^[4]. Reaksi dapat digambarkan melalui persamaan sebagai berikut^[5]:



Dimana

- k : koefisien laju reaksi
- a' : fraksi zat organik yang dioksidasi menghasilkan produk dan energi
- a : fraksi zat organik untuk mensintesa massa sel baru
- b : fraksi biomassa yang dapat mendegradasi per hari
- b' : oksigen yang dibutuhkan untuk proses oksidasi

Hal utama yang perlu diperhatikan dalam perencanaan operasi proses pengolahan limbah dengan mikroba adalah jumlah oksigen, nutrisi dan jumlah lumpur biologi yang dihasilkan. Lumpur biologi terdiri dari sel baru dan residu selular tahan urai serta logam berat dan unsur radioaktif yang terjerap di dalamnya sehingga terjadi kontaminasi dalam lumpur.

Zat organik sebagian besar terdegradasi sesuai dengan reaksi (1) dan terkonversi menjadi lumpur biologi yang selanjutnya akan mengendap karena gaya

gravitasi. Sebagian kecil zat organik tersisa menjadi hasil samping yang tidak terdegradasi dan larut dalam efluen. Kandungan zat organik dalam efluen memberikan pengaruh terhadap besarnya TOC (*Total Organic Carbon*) atau COD (*Chemical Oxygen Demand*). Unsur radioaktif juga akan ikut terjerap dalam lumpur tersebut.

Beberapa contoh akumulasi unsur radioaktif uranium oleh mikroba ditunjukkan pada **Tabel 1**. Dalam proses oksidasi kimia diperlukan beberapa unsur mineral sebagai nutrisi metabolisme mikroba dalam mendegradasi zat organik. Air digunakan sebagai media karena dalam air mengandung mineral-mineral yang diperlukan kecuali nitrogen dan fosfor, oleh karena itu diperlukan penambahan suplemen nutrisi berupa nitrogen dan fosfor. Nitrogen yang diberikan dalam bentuk urea sedangkan fosfornya dalam bentuk asam fosfat atau diamonium fosfat.

Tabel 1 : Beberapa contoh akumulasi unsur radioaktif uranium oleh mikroba ^[4].

Mikroorganisme (Mikroba)	% bobot kering (<i>uptake</i>)
Bakteri	
<i>streptococcus sp.</i>	2 – 14 %
<i>s.viridochromogenes</i>	30 %
<i>bacillus cereus</i>	44 %
<i>citrobacter sp.</i>	90 %
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	15 %
Ganggang	
<i>Chlorella regularis</i>	15 %
Jamur	
<i>Penicillium sp</i>	8 – 17 %
<i>Rhizopus arrhizus</i>	19,5 %
<i>Aspergillus niger</i>	21,5 %
Ragi	
<i>Saccharomices cereviceae</i>	10 – 15 %

Nutrisi dibutuhkan untuk oksidasi biokimia dalam jumlah yang kecil (bentuk ion). Jenis-jenis nutrisi yang diperlukan untuk proses oksidasi biokimia ditunjukkan pada **Tabel 2**.

Preparasi Proses Oksidasi Biokimia

Tahap awal pada proses pengolahan limbah sebelum dilakukan proses biokimia terlebih dahulu limbah organik dipreparasi sebagai perlakuan awal. Preparasi ini meliputi pengenceran, pengaturan pH, pemekatan dan pengendapan.

PH efektif pada kebanyakan proses oksidasi biokimia adalah 5-9 dengan kondisi optimum pada pH 6,5 - 8,5 [5,6,7]. PH tersebut adalah pH campuran larutan dalam kontak dengan pertumbuhan biologi dan bukan pH larutan masuk karena larutan limbah terencerkan dalam tangki aerasi dan netralisir oleh CO₂ yang dihasilkan bakteri.

Pengenceran dilakukan untuk mencegah terjadinya keracunan mikroorganisme pada sistem oksidasi biokimia. Beberapa penyebab keracunan antara lain logam berat yang pekat, garam anorganik dan amonia pada konsentrasi tinggi serta zat organik seperti fenol pada konsentrasi tinggi, tetapi pada konsentrasi rendah mudah terurai.

Pengaruh Temperatur

Ada 3 pembagian temperatur pada proses oksidasi kimia, yaitu:

1. *Mesophilic* 4 – 39 °C
2. *Thermophilic* 5 °C
3. *Psychrophilic* < 4 °C

Untuk alasan ekonomi dan geografi sebagian besar proses pengolahan biologi

aerobic dilakukan pada *range mesophilic*. Reaksi biologi akan meningkat sesuai peningkatan temperatur sampai dengan maksimum pada 31 °C untuk bakteri aerob, lebih dari 39 °C laju pertumbuhan mikroba akan menurun [5].

Proses Oksidasi Biokimia

Pengolahan air limbah organik secara biologi dengan proses oksidasi biokimia berdasarkan pada penguraian biologi dari zat organik secara alami oleh bakteri. Proses yang digunakan biasanya proses lumpur aktif. Dalam proses ini bakteri disuspensikan sehingga terus bergerak dan tidak mengendap melalui adukan, arus resirkulasi atau gerakan lain ditimbulkan oleh aerator [5,8]. Bakteri akan tumbuh dan berkembang biak di bak aerasi pada kondisi operasi yang baik dimana aerasi dan nutrisi (bahan makanan) yang diberikan cukup.

Uranium dan anak luruhnya yang terkandung dalam limbah organik dengan proses oksidasi biokimia dan penguraian biologi secara alami oleh bakteri akan mengalami regenerasi biomassa dan produknya dari sel mikroba sehingga diperoleh biomassa yang termuati unsur-unsur radioaktif dan beningan yang telah mengalami detoksifikasi dan dekontaminasi.

Biomassa hasil proses oksidasi biokimia diharapkan akan termuati unsur radioaktif (uranium dan anak luruhnya) yang kemudian terflokulasi dan terenapkan oleh gaya gravitasi sehingga terjadi akumulasi uranium pada flok biologi dan lumpur aktif. Bakteri *pseudomonas* dapat mengakumulasi uranium sampai 15% berat kering [9,10,11].

Tabel 2 : Jenis-jenis nutrisi yang diperlukan untuk oksidasi biokimia dalam jumlah yang kecil (bentuk ion) dan kadar BOD (*Biological Oxygen Demand*) nya [4].

No	Jenis nutrisi	Kadar mg/mg BOD
1	Mn	10 x 10 ⁻⁵
2	Cu	14,6 x 10 ⁻⁵
3	Zn	16 x 10 ⁻⁵
4	Mo	43 x 10 ⁻⁵
5	Se	14 x 10 ⁻¹⁰
6	Mg	30 x 10 ⁻⁴
7	Co	13 x 10 ⁻⁵
8	Ca	62 x 10 ⁻⁴
9	Na	5 x 10 ⁻⁵
10	K	45 x 10 ⁻⁴
11	Fe	12 x 10 ⁻³
12	CO ₃	27 x 10 ⁻⁴

Proses Imobilisasi

Limbah *sludge* (lumpur) aktif yang mengandung unsur radioaktif uranium dan anak luruhnya yang dihasilkan dari proses pengolahan limbah organik cair dari PT. Petrokimia Gresik selanjutnya dilakukan proses imobilisasi. Proses imobilisasi limbah *sludge* dilakukan melalui proses pemadatan (solidifikasi) menggunakan bahan matriks. Bahan matriks yang dapat digunakan adalah resin epoksi (dengan proses polimerisasi), aspal/bitumen (dengan proses bituminasi), dan semen (dengan proses sementasi). Ketiga bahan matriks tersebut perlu dilakukan penelitian untuk mendapatkan pilihan bahan matriks yang bisa menghasilkan kemasam limbah yang terbaik, yaitu mempunyai kuat tekan dan densitas terbesar serta laju pelindihan terendah.

KESIMPULAN

Limbah organik yang mengandung uranium dan anak luruhnya dengan proses oksidasi biokimia dan penguraian biologi oleh bakteri akan mengalami regenerasi biomassa dari sel mikroba sehingga diperoleh biomassa yang termuati uranium dan anak luruhnya, serta beningan yang telah mengalami detoksifikasi dan dekontaminasi.

Pengolahan limbah organik yang mengandung uranium dengan oksidasi biokimia akan mereduksi volume limbah menjadi lebih kecil dengan penggunaan energi yang kecil juga. Oleh karena itu pengolahan limbah dengan metode ini dapat dijadikan alternatif pengolahan yang efektif dan ekonomis.

DAFTAR PUSTAKA

1. ZAINUS SALIMIN, "Pengolahan Limbah Radioaktif Cair yang Mengandung Detergen dengan Proses Biologi Lumpur Aktif" , Hasil Penelitian dan Kegiatan Pengelolaan Limbah Radioaktif, 2003.
2. MULYONO DARYOKO, "Studi Dekontaminasi In Situ dan di Instalasi Dekontaminasi, Limbah Dekomisioning Pabrik Pemurnian Asam Fosfat-Petrokimia Gresik" , Hasil Penelitian dan Kegiatan Pengelolaan Limbah Radioaktif, 2003.
3. SUTOTO, "Pengkajian Pengolahan Limbah Organik Gunk sebagai Alternatif Program Pengolahan di Fasilitas P2PLR-BATAN" , Hasil Penelitian dan Kegiatan Pengelolaan Limbah Radioaktif, 2003.
4. ZAINUS SALIMIN, "Pengolahan Limbah Radioaktif Cair Aktivitas Rendah yang Mengandung Detergen Persil dengan Proses Oksidasi Biokimia" , Program Pasca Sarjana, Institut Pertanian Bogor, 2002.
5. W. WESLEY ECKENFELDER, Jr, "Industrial Water Pollution Control" , Mc Graw-Hill, 1989.
6. J.J PERRY AND ALLGOOD G.S, "Effect of Methyl Viologen and Oxygen Concentration on Thermophilic Bacteria", J. Basic Microbiol, 26:379-382, 1984.
7. HANEL LBH, "Biological Treatment of Sewage by The activated sludge Process", Theory and Operation. 3-th Ed, New York, 1979.
8. LARRY D. BENEFIELD, CLIFFORD W. RANDALL, "Biological Process Design for Wastewater Treatment" , Prentice-Hall, Inc, 1980.
9. SHUMATE, S.E., and Strandberg, G.W, Accumulation of Metals by Microbial Cells, in: Comprehensive Biotechnology, vol.4, pp. 235-247. Pergamon Press, New York, 1985
10. HUTCHIN SR ET AL, "Microorganism in Reclamation of Metal", A.Rev. Microbiol.40:311-336, 1986.
11. GADD GM, DE ROME L, "Biosorption of Copper by Fungal Melanin", Appl. Microbiol. Biotechnol. 29:610-617, 1988.