

**KAJIAN PENGOLAHAN VANADIUM PADA LIMBAH BENFIELD
SECARA SOLIDIFIKASI, KIMIA DAN THERMAL SEBAGAI
UPAYA PENGELOLAAN LINGKUNGAN**



TESIS

Sri Djuwani Ekowati

L4K002036

**PROGRAM MAGISTER ILMU LINGKUNGAN
PROGRAM PASCASARJANA
UNIVERSITAS DIPONEGORO
2004**

LEMBAR PENGESAHAN

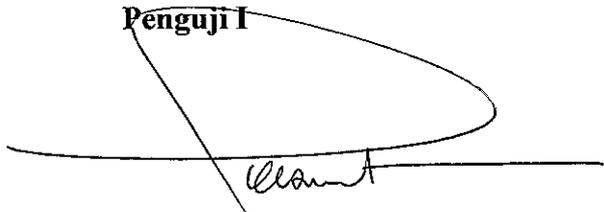
**KAJIAN PENGOLAHAN VANADIUM PADA LIMBAH BENFIELD
SECARA SOLIDIFIKASI, KIMIA DAN THERMAL SEBAGAI UPAYA
PENGELOLAAN LINGKUNGAN**

Disusun oleh :

Ir. Sri Djuwani Ekowati, IP
L4K002036

Menyetujui dan mengesahkan

Penguji I



(DR. Ir. Purwanto, DEA)

Penguji II



(Ir. Dwi Handayani, MT)

Mengetahui Komisi Pembimbing

Pembimbing I



(DR. Ir. Setia Budi Sasongko, DEA)

Pembimbing II



(Ir. Syafrudin CES, MT)



Ketua Program
Magister Ilmu Lingkungan,

Prof. DR. Sudharto P. Hadi, MES

UPT-PUSTAK-UNDIP

No. Daft: 3204/H/MIL / e.f.
Tgl. 30/12 04

TESIS

**KAJIAN PENGOLAHAN VANADIUM PADA LIMBAH BENFIELD
SECARA SOLIDIFIKASI, KIMIA DAN THERMAL SEBAGAI UPAYA
PENGELOLAAN LINGKUNGAN**

Disusun oleh :

Ir. Sri Djuwani Ekowati, IP
NIM : L4K002036

**Telah dipertahankan di depan Tim Penguji
Pada tanggal 11 Juni 2004
dan dinyatakan telah memenuhi syarat untuk diterima**

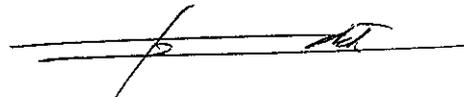
Menyetujui,

Pembimbing I



(DR. Ir. Setia Budi Sasongko, DEA)

Pembimbing II



(Ir. Syafrudin CES, MT)

**Ketua Program
Magister Ilmu Lingkungan,**



(Prof. DR. Sudharto P. Hadi, MES)

KATA PENGANTAR

Tesis ini disusun dengan maksud memenuhi sebagian persyaratan untuk mencapai derajat Sarjana S-2 pada Program Pasca Sarjana Magister Ilmu Lingkungan Universitas Diponegoro Semarang.

Dengan selesainya tesis ini, menjadi kewajiban penulis untuk menyampaikan ucapan terima kasih dan penghargaan kepada semua pihak baik secara langsung maupun tidak langsung telah mendorong, memberi semangat dan membantu penulis sampai tersusunnya tesis ini.

Pertama-tama, penulis panjatkan rasa syukur ke hadirat Allah Bapa, yang telah memberi hikmat akal budi kepada penulis dan atas kasih karunia-Nya penulis mendapat kesempatan untuk menyelesaikan program S-2 di Universitas Diponegoro Semarang. Sebab segala sesuatu adalah dari Dia, oleh Dia dan kepada Dia, bagi Dialah kemuliaan sampai selama-lamanya (Roma 11 : 36)

Penulis sampaikan rasa terima yang tak terhingga kepada suami tercinta penulis, Joedi Hartono dan kedua anak tersayang penulis, Benaya Chrisyukananda dan Andreas Chrisdikananda, atas pengertian, kesabaran dan bantuan mereka, sehingga selain tugas penulis untuk memenuhi kewajiban keluarga, penulis masih sempat melakukan studi lanjutan dan penelitian, sampai terselesaikannya tesis ini. Demikian juga kepada ayahnda tersayang penulis, Bp. Djuwali dan ibunda mertua tersayang penulis, Ibu Kamini, adik-adik dan saudara-saudara semua yang senantiasa turut mendukung dalam segala usaha dan doa dalam menyelesaikan thesis ini.

Dalam kesempatan ini, penulis sampaikan terima kasih yang setinggi-tingginya kepada Prof. Ir. Eko Budihardjo, M. Sc. selaku Rektor Undip Semarang, Prof. Dr. dr. Suharyo selaku Direktur Program Pasca Sarjana Undip Semarang, Prof. Dr. Sudharto P. Hadi, MES selaku Ketua Program S-2 Ilmu Lingkungan Undip Semarang, yang telah memberikan kesempatan kepada penulis untuk mengikuti program pasca sarjana di Universitas Diponegoro Semarang.

Rasa terima kasih dan penghargaan yang sedalam-dalamnya disampaikan oleh penulis kepada Dr. Ir. Setio Budi Sasongko, DEA dan Ir. Syafrudin CES, MT yang telah bertindak sebagai Dosen Pembimbing I dan Dosen Pembimbing II serta para dosen MIL yang telah mengajar dengan tulus hati.

Pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih kepada : Manajemen PT.Pupuk Kaltim,Tbk yang telah memberikan ijin memakai ruangan diklat selama perkuliahan berlangsung, Kepala Biro Teknologi, Kepala Biro K3LH, Kasubro Process Engineering, Kasubro Laboratorium dan rekan-rekan dari unit kerja Biro Teknologi dan Biro K3LH yang senantiasa memberikan dukungan selama penelitian tesis dan penyelesaian tugas-tugas, management dan staff CV Carina yang telah memberikan ijin kepada penulis untuk melakukan percobaan pembuatan batako dan paving, serta semua pihak yang membantu kelancaran dalam penelitian tesis ini.

Akhir kata tak ada gading yang tak retak, oleh sebab itu kritik dan saran dari semua pihak penulis harapkan untuk penyempurnaan tesis ini. Akhirnya penulis berharap tesis ini bermanfaat bagi yang berkepentingan.

Kiranya Allah sebagai sumber kasih dan damai sejahtera selalu melimpahkan berkat kepada kita sekalian.

Bontang, 11 Juni 2004

Penulis,

Sri Djuwani Ekowati

DAFTAR ISI

	Halaman
COVER DEPAN	i
LEMBAR PENGESAHAN	ii
KATA PENGANTAR	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR TABEL	viii
ABSTRAK	ix
Istilah kata yang dipakai	xi
BAB I : PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat penelitian	4
BAB II : TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Sumber Limbah Benfield	5
2.2. Originalitas Penelitian	24
2.3. Hipotesis Penelitian	24
BAB III : METODE PENELITIAN	
3.1. Jenis Penelitian	25
3.2. Bahan dan Peralatan	26
3.3 Ruang Lingkup Penelitian	35
3.4. Lokasi Penelitian	35
3.5. Variabel Penelitian yang diamati	35
3.6. Jenis dan Sumber Data	36
3.7. Rancangan Penelitian	37
3.8. Teknik Pengambilan Sampel	37
3.9. Teknik Pengumpulan Data	37
3.10. Analisis Data	38
BAB IV : HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	
4.1. Kondisi awal limbah Benfield	39
4.2. Pengolahan secara kimia	40
4.3 Penelitian yang dilakukan	42
4.4 Penelitian Secara fisis	46
4.5 Pengikatan vanadium secara kimia	49
4.6 Peringsakan kristal Benfield dengan cara thermal	59
4.7 Model pengelolaan limbah Benfield	61

BAB V : SIMPULAN DAN SARAN	
5.1. Simpulan	63
5.2. Saran	64
DAFTAR PUSTAKA	65
DAFTAR LAMPIRAN	66

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1.1, Skema asal limbah Benfield	3
Gambar 2.1, Tumpukan drum limbah Benfield di gudang	7
Gambar 2.2, Lantai kotor dibawah tumpukan limbah Benfield	7
Gambar 2.3, Limbah cair benfield di drum	8
Gambar 2.4, Kristal limbah benfield	8
Gambar 2.5, Cara Menentukan Limbah B3	13
Gambar 2.6, Skema pengelolaan limbah B3	18
Gambar 2.7, Diagram fase	21
Gambar 3.1, Blok Diagram Penelitian	25
Gambar 3.2, Alat spectrophotometer	27
Gambar 3.3, Peralatan titrasi dan potensiometri	27
Gambar 3.4, Timbangan listrik dan desiccator	27
Gambar 3.5, Reagent kimia untuk analisa	27
Gambar 4.1, Sampel limbah benfield cair	39
Gambar 4.2, Bahan kimia DSP	41
Gambar 4.3, Bahan kimia FeSO_4	41
Gambar 4.4, Batako pejal hasil pra penelitian	44
Gambar 4.5, Batako berongga hasil pra penelitian	44
Gambar 4.6, Paving hasil pra penelitian	45
Gambar 4.7, Hasil reaksi reduksi dan pengikatan	52
Gambar 4.8, Hasil reaksi kimia dengan DSP	54
Gambar 4.9, Hasil reaksi bertahap dengan TSP dan FeSO_4	57
Gambar 4.10, Skema pengelolaan limbah Benfield	62

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 3.1 : Rencana hasil pengikatan vanadium dengan KH_2PO_4	29
Tabel 3.2 : Rencana hasil pengikatan vanadium dengan DSP	30
Tabel 3.3 : Rencana hasil pengikatan vanadium dengan Na_3PO_4	31
Tabel 3.4 : Rencana hasil reduksi V^{+5} dengan variabel waktu	31
Tabel 3.5 : Rencana hasil reduksi V^{+5} dengan persentase FeSO_4	32
Tabel 3.6 : Rencana hasil pengikatan bertahap	33
Tabel 3.7 : Rencana hasil analisa V_2O_5 dalam larutan	34
Tabel 3.8 : Rencana hasil pembakaran suhu tinggi	34
Tabel 3.9 : Rencana hasil pelarutan sisa pembakaran	35
Tabel 4.1 : Hasil analisa limbah Benfield	39
Tabel 4.2 : Hasil perhitungan komposisi batako	43
Tabel 4.3 : Hasil perhitungan komposisi paving	45
Tabel 4.4 : Hasil kekerasan batako - paving	46
Tabel 4.5 : Hasil analisa TCLP batako - paving	48
Tabel 4.6 : Hasil pengikatan limbah Benfield secara kimia	49
Tabel 4.7 : Hasil reduksi dengan FeSO_4 variabel waktu	51
Tabel 4.8 : Hasil reduksi dengan FeSO_4 variabel konsentrasi	51
Tabel 4.9 : Hasil penelitian dengan pengikatan KH_2PO_4	53
Tabel 4.10 : Hasil penelitian dengan pengikatan Na_2HPO_4	54
Tabel 4.11 : Hasil penelitian dengan pengikatan Na_3PO_4	55
Tabel 4.12 : Hasil penelitian secara bertahap	56
Tabel 4.13 : Hasil analisa pelarutan pasta	58
Tabel 4.14 : Hasil penimbangan residu cara thermal	59
Tabel 4.15 : Hasil pelarutan residu cara thermal	60

KAJIAN PENGELOLAAN VANADIUM PADA LIMBAH BENFIELD SECARA SOLIDIFIKASI, KIMIA DAN THERMAL SEBAGAI UPAYA PENGELOLAAN LINGKUNGAN

Sri Djuwani Ekowati*, Setio Budi Sasongko**, Syafrudin ***

Abstrak

Limbah Benfield PT. Pupuk Kaltim, Tbk berasal dari larutan Benfield pabrik Amoniak Kaltim-3 yang tercemar oleh ion clorida. Ion clorida ini bersifat merusak lapisan pasif pada peralatan sistim CO₂ removal. Berbagai upaya dilakukan untuk mengambil ion clorida dari larutan Benfield yang berada di sistem namun tidak berhasil, selanjutnya larutan Benfield dikeluarkan dari sistem CO₂ removal sehingga menjadi limbah benfield. Metode pengolahan limbah Benfield yang bersifat B3 secara praktis di lapangan belum banyak dikembangkan dan belum tersedia cara yang paling sesuai untuk menurunkan kandungan vanadium. Model pengelolaan untuk penanganan limbah Benfield yang dapat diterapkan pada pabrik amoniak belum banyak dikembangkan yang selama ini masih dilakukan penyimpanan sementara. Oleh sebab itu dalam penelitian ini mencari cara pengolahan vanadium di dalam limbah Benfield yang sesuai sehingga tidak bersifat sebagai limbah B3 dan mencari alternatif pengelolaan limbah Benfield yang dapat diterapkan di pabrik amoniak.

Metode yang digunakan adalah analisa kandungan awal vanadium pentaoksida dan vanadium valensi 5 dalam limbah Banfield, kemudian di solidifikasi dengan dijadikan batako dan paving dengan bahan dasar pasir, semen dan limbah Benfield cair sebagai pengganti air, sedangkan limbah Benfield kristal sebagai pengganti pasir, lalu dilanjutkan dengan uji kekerasan dan uji TCLP. Cara kimia dilakukan dengan mereaksikan limbah cair Benfield dengan bahan kimia KH₂PO₄, Na₂HPO₄, Na₃PO₄ dan reduksi vanadium valensi 5 (V⁺⁵) menjadi valensi 4 (V⁺⁴) dengan FeSO₄. Kemudian hasil reaksi kimia dilakukan analisa terhadap kandungan vanadium pentaoksida dan vanadium valensi 5. Selanjutnya dilakukan perhitungan % yield pengikatan vanadium pentaoksida dan % yield reduksi V⁺⁵. Hasil uji kekerasan pada solidifikasi untuk batako dan paving adalah 33 kg/cm² dan 72.3 kg/cm² memenuhi syarat dan uji TCLP pada ekstrak rendaman batako dan paving kadar V₂O₅ pada hari ke-53 1093 ppm dan 517 ppm, artinya tidak memenuhi syarat, sehingga tidak dapat direkomendasikan. Dengan reduksi V⁺⁵ ke V⁺⁴ dengan FeSO₄, yield 48.65%, biaya untuk pengolahan seluruh limbah Benfield cair sebesar Rp 70.872.000,-, dengan Tri Sodium Phosphat (TSP), yield 56.79 %, biaya yang dibutuhkan Rp 411.587.484,- dengan reaksi kimia bertahap memadukan TSP dan FeSO₄ hasil pengikatan sangat kecil, artinya masih banyak vanadium yang belum terikat, sehingga cara kimia kurang efisien dan masih membahayakan lingkungan. Dengan cara thermal pada pembakaran suhu 800°C, peringkasan limbah sebesar 66.06%, biaya yang dibutuhkan Rp 68.922.000,- termasuk tenaga kerja, namun belum termasuk biaya analisa, pembelian detector flue gas dan biaya penimbunan sisa pembakaran.

Pengelolaan limbah Benfield yang memungkinkan adalah dengan cara thermal pada suhu dibawah 800°C, namun perlu perhatian terhadap gas buangnya agar dideteksi kandungan gas vanadiumnya dan sisa pembakaran harus ditimbun sesuai dengan peraturan pemerintah no.85 tahun 1999. Apabila peralatan pendukung belum memadai sebaiknya dikirim ke pihak 3 dengan biaya US\$ 23625.

Kata kunci : Limbah Benfield, ion clorida, vanadium

**STUDI VANADIUM AT WASTE BENFIELD WITH
SOLIDIFICATION ,CHEMIS AND THERMAL AS EFFORT
ENVIRONMENT MANAGEMENT**

Sri Djuwani Ekowati*, Setio Budi Sasongko**, Syafrudin ***

Abstract

Source Waste Benfield PT. Pupuk Kaltim, Tbk is from solution of Benfield of impure Ammonia Kaltim-3 plant by ion chloride. This ion chloride have the character of damage passive coat at equipments of systems of CO₂ removal. Various effort have been done to take the ion chloride from solution Benfield residing in system but fail to, after that Benfield unloaded from system of CO₂ removal. Treatment of Waste Benfield as dangerous waste in the field not provide yet to decrease vanadium content. Treatment model for handling Waste Benfield not innovation yet so in the field it still temporary storage. This research giving treatment vanadium in waste Benfield so the poisoning become decrease and looking for alternative treatment waste Benfield.that usage in the plant.

The methode usage in practice is pre analyse V₂O₅ and V⁺⁵ content in waste Benfield, and then solidification process made bataco and paving with raw material sand, cement, Benfield liquid as replacing water, for Crystal Benfield as replacing sand, and then for testing crusing strength and TCLP test. Chemis methode is done with added chemical KH₂PO₄, Na₂HPO₄, Na₃PO₄, FeSO₄ in waste Benfield. Furthermore the result of reaction to analyze V₂O₅ and V⁺⁵, afterthat calculating % yield V₂O₅ and %yield reduction V⁺⁵.

At solidification process the result of crusing strength Bataco and paving are 33 kg/cm² and 72.3 kg/cm² are accepted but not for TCLP test, because extrac water from bataco and paving concentration of V₂O₅ are 1093 ppm and 517 ppm at 53th day. By chemistry reduce V⁺⁵ to V⁺⁴ by FeSO₄, yield got 48.65%, expense required for purchasing of FeSO₄ equal to Rp 70.872.000,-, by Three Sodium Phospat (TSP), yield got 56.79 % with the expense chemical required Rp 411.587.484,- is not including man power. With reaction in phases combine the chemicals of TSP and FeSO₄ result of cordage very small, its meaning still a lot of vanadium which not application yet . By thermal at temperature combustion 800°C, waste elimination to 66.06%, expense required Rp 68.922.000,- inclusive of labour, but this is not including expense analyse and purchasing of detector flue gas for the vanadium and landfill residu.

Alternative treatment for waste Benfiled is thermal methode, but it must be monitored vanadium gas in flue gas and residu must be landfill according to regulation of government. When the equipment not provide yet for thermal process, the last alternative must be sent to party third, expense required US\$ 23625 exclude send off.

Keywords : Waste Benfield, ion chloride, vanadium

*Process Engineer PT.Pupuk Kaltim Bontang, ** Fakultas Teknik Jurusan Teknik Kimia Undip,***
Fakultas
Teknik Jurusan Teknik Lingkungan Undip.

Istilah kata yang dipakai

- Absorber : Suatu menara penyerap gas CO₂ dalam gas synthesis di pabrik Amoniak
- Black tank : Tanki berwarna hitam setengah lingkaran dengan panjang 3 meter serta diameter 60 cm biasanya untuk chemical cleaning di pabrik.
- Hammer Jack : Sejenis palu listrik yang digunakan untuk menghancurkan kristal Benfield di black tank.
- Heat exchanger : Alat penukar panas yang berfungsi memanaskan dan mendinginkan suatu zat di pabrik.
- Larutan Benfield : Larutan penyerap gas CO₂ di pabrik amoniak, komposisi utamanya adalah K₂CO₃ dan ada zat anti korosi yaitu V₂O₅/KVO₃
- Lay down : Gudang terbuka tempat untuk menyimpan barang-barang yang frekwensi pemakaiannya jarang atau tempat menyimpan limbah B3 sementara.
- Make-up : Tambahkan suatu zat tertentu ke dalam proses
- Stripper : Suatu menara tempat pelucutan gas CO₂ dalam larutan Benfield di pabrik amoniak
- Syn Gas : Gas synthesis di pabrik amoniak yang mengandung metana, etana, propana, butana, nitrogen yang digunakan untuk pembuatan amoniak, sifatnya mudah terbakar.

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

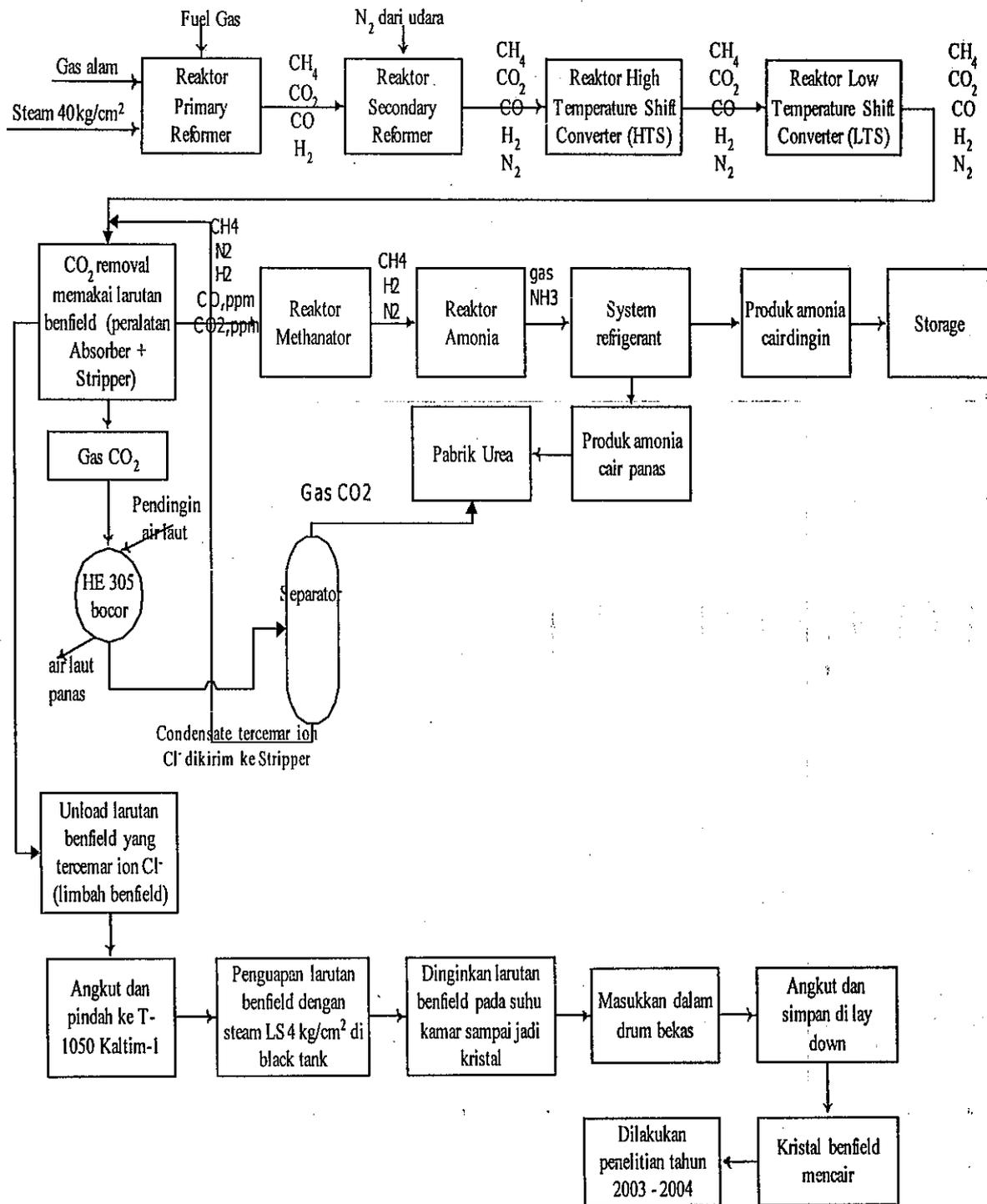
PT. Pupuk Kalimantan Timur, Tbk adalah salah satu produsen pupuk urea di Indonesia. Produk yang dihasilkan adalah urea prilli dan urea granul yang merupakan pupuk nitrogen. Bahan baku pembuatan pupuk urea berasal dari gas karbondioksida dan amoniak. Gas karbondioksida merupakan hasil samping dari proses pembuatan amoniak. Sedangkan bahan baku pembuatan amoniak adalah gas nitrogen dan gas hidrogen. Gas nitrogen didapatkan dari udara sedangkan gas hidrogen didapatkan dari gas alam melalui proses *steam reforming*. Reaksi *steam reforming* adalah reaksi antara gas alam yang terdiri dari sebagian besar gas metana (CH_4), etana (C_2H_6), propana (C_3H_8) dan sedikit butana (C_4H_{10}) serta impuritas seperti gas CO_2 dan sulphur direaksikan dengan kukus (*steam*) sehingga dihasilkan *syn gas* (gas synthesis). *Syn gas* terdiri dari gas hidrogen (H_2), CO , CO_2 dan CH_4 kemudian ditambahkan udara untuk diambil gas nitrogennya (N_2). Gas CO , CO_2 merupakan racun bagi katalis amoniak sehingga harus dihilangkan dari *syn gas*.

Pengambilan gas CO_2 dari *syn gas* dilakukan di unit *CO₂ removal* yang terdiri dari menara *absorber* (menara penyerap gas CO_2) dan menara *stripper* (menara pelepas gas CO_2), dimana sebagai zat penyerap CO_2 digunakan larutan *Benfield*. Larutan *Benfield* terdiri dari kalium karbonat (K_2CO_3), Di Ethanol Amien (DEA), Vanadium Pentaoksida (V_2O_5) atau Kalium Vanadat (KVO_3), dan zat anti busa. Larutan *Benfield* setelah menyerap gas CO_2 menjadi jenuh sehingga tidak dapat menyerap gas CO_2 lagi, namun larutan *Benfield* ini dapat di regenerasi kembali di menara *stripper* sehingga gas CO_2 terlepas dan larutan *Benfield* menjadi *fresh* kembali sehingga dapat digunakan untuk menyerap gas CO_2 kembali. Gas CO_2 ini kemudian dikirim ke pabrik urea, namun sebelumnya didinginkan terlebih dahulu di *heat exchanger* (HE) E-305, sebagai service di sisi shell adalah gas CO_2 dan di sisi tube adalah air laut.

Secara tiba-tiba sisi tube dari HE E-305 bocor sehingga air laut masuk ke sisi shell yang berisi gas CO_2 dan ion clorida ini terikut dalam kondensate pada saat gas CO_2 terkondensasi di separator. Kondensate ini digunakan sebagai *make up* di *stripper* yang didalamnya berisi larutan *Benfield*, sehingga menyebabkan larutan *Benfield* ini tercemar oleh ion clorida. Ion clorida ini merusak lapisan pasif pada peralatan sistem *CO₂ removal*. Beberapa usaha dilakukan untuk memisahkan ion clorida dari larutan *Benfield* yang masih di dalam system *CO₂ removal*, namun tidak berhasil, sehingga larutan *Benfield* yang sudah tercemar ion clorida ini dikeluarkan dari sistem *CO₂ removal* dan menjadi limbah *Benfield* yang merupakan limbah B3 karena mengandung vanadium pentaoksida/kalium vanadat. Limbah *Benfield* mengandung vanadium dalam bentuk V_2O_5 atau KVO_3 dan sesuai dengan Peraturan Pemerintah Nomor 85 Tahun 1999 Lampiran III, masuk salah satu daftar zat pencemar limbah yang bersifat kronis dengan kode Limbah D 5482, sehingga tergolong limbah B3 (Bahan Beracun dan Berbahaya).

Menurut Peraturan Pemerintah tersebut limbah *Benfield* termasuk limbah B3 maka diperlukan pengelolaan secara khusus seperti limbah B3 lainnya. Hal yang sama juga berlaku untuk sisa kemasan limbah B3 dan bahan kimia kadaluarsa. Sebaliknya bila suatu limbah tak tercantum dalam Lampiran I Peraturan Pemerintah ini, lolos uji karakteristik limbah B3, lolos uji Lethal Dose (LD) 50 dan tidak bersifat kronis maka limbah tersebut bukan limbah B3. Pasal 13 dalam Peraturan Pemerintah tersebut menyatakan bahwa pengumpul limbah dapat menyimpannya selama 90 hari sebelum diserahkan ke pengolah limbah B3. Dengan demikian limbah *Benfield* perlu dilakukan penanganan secara khusus dan tidak boleh dibuang langsung ke lingkungan seperti ditanam langsung dalam tanah maupun dibuang langsung ke badan air (laut) dalam bentuk tailing. Disamping itu mengacu pelaksanaan komitmen perusahaan melalui penerapan aplikasi ISO 14.000 maka perlu menjaga lingkungan dan tidak mencemarinya.

Bertitik tolak dari Peraturan Pemerintah Nomor. 85 Tahun 1999 maka diperlukan kajian akademik teknik pengelolaan bagi keberadaan limbah *Benfield* ini secara solidifikasi, kimia dan thermal. Secara skematis asal mula limbah *Benfield* digambarkan pada Gb.1.1 sebagai berikut.



Gambar 1.1, Skema asal limbah Benfield dari Kaltim-3

1.2. Rumusan Masalah

Mengacu pada latar belakang yang telah diuraikan sebelumnya maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Metode pengolahan limbah Benfield yang bersifat B3 secara praktis di lapangan belum banyak dikembangkan dan belum tersedia cara yang paling sesuai untuk menurunkan kandungan vanadium.
2. Model pengelolaan untuk penanganan limbah Benfield yang dapat diterapkan pada pabrik amoniak belum banyak dikembangkan yang selama ini masih dilakukan penyimpanan sementara.

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian pengelolaan limbah Benfield ini bertujuan ;

1. Mencari cara pengolahan vanadium di dalam limbah Benfield yang sesuai sehingga tidak bersifat sebagai limbah B3.
2. Mencari alternatif pengelolaan limbah Benfield yang dapat diterapkan di pabrik amoniak.

1.4. Manfaat Penelitian

Manfaat yang akan diperoleh dari penelitian pendahuluan pengelolaan limbah Benfield adalah :

1. Vanadium di dalam limbah Benfield diharapkan dapat diikat sehingga limbah Benfield dapat dilakukan pengelolaan dengan menggunakan teknik solidifikasi kimia dan thermal sebagaimana syarat pengolahan limbah B3 sesuai dengan Peraturan Pemerintah nomor 85 tahun 1999.
2. Limbah Benfield dapat dikelola dengan baik sehingga tidak lagi menumpuk di lay down PT. Pupuk Kaltim, Tbk. Dengan demikian dapat dihindari resiko terjadinya pencemaran lingkungan akibat vanadium di dalam limbah Benfield.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sumber limbah Benfield di PT. Pupuk Kaltim, Tbk

Di dalam proses pembuatan amoniak larutan Benfield berfungsi sebagai penyerap gas CO₂ yang ada dalam *syn gas* (gas sintesis), gas CO₂ harus diminimalkan keberadaannya karena merupakan racun bagi katalis amoniak. Larutan Benfield terbuat dari beberapa komponen bahan kimia yaitu kalium karbonat (K₂CO₃), Vanadium oksida (V₂O₅) atau Kalium Vanadat (KVO₃), Di Ethanol Amien (DEA), zat anti busa dan beberapa impuritas yang tidak dikehendaki yang berasal dari bahan kimia yang digunakan seperti Fe (logam besi) dan Cl⁻ (ion klorida) yang mana keberadaannya dalam sistem tidak bisa dihilangkan namun harus diminimalkan, karena logam Fe dapat menggores lapisan pasif dan ion klorida dapat menetrasi lapisan pasif yang telah terbentuk dalam sistem.

Selama dalam proses, larutan benfield di kontrol unjuk kerjanya dengan cara pengamatan terhadap sisa hasil penyerapan gas CO₂ di gas sintesis yang keluar dari absorber yang dibatasi maksimal 0.1% v/v, bila diatas 0.1% v/v diperlukan penambahan K₂CO₃, konsentrasi K₂CO₃ maximum di sistem 30% berat. Disisi lain agar terjaga secara baik lapisan pasif di peralatan sistem *Benfield*, maka KVO₃ ataupun V₂O₅ dijaga sekitar 0.5 – 1 % berat karena bila lebih dapat merusak lapisan pasif akibat tererosi. Penambahan zat anti busa diperlukan untuk mencegah terbentuknya busa di larutan, maximum 0.1% berat. Sedangkan DEA sebagai promotor penyerapan keberadaannya di larutan Benfield sekitar 2-3 % berat.

Penyerapan gas CO₂ oleh larutan benfield terjadi di menara penyerab (*Absorber*), bila kondisi larutan *Benfield* ini sudah jenuh dengan gas CO₂, agar larutan *Benfield* dapat dipergunakan kembali maka dilakukan pelucutan gas CO₂ dari larutan *Benfield* di menara pelepas (*Stripper*), sehingga didapatkan kembali larutan *Benfield* yang tidak mengandung gas CO₂ agar dapat digunakan lagi sebagai penyerap gas CO₂. Gas CO₂ dengan kemurnian 99.5% v/v yang dilepaskan oleh larutan *Benfield* tersebut dikirim ke pabrik urea sebagai bahan baku pembuatan urea. Namun sebelumnya didinginkan terlebih dahulu di *Heat*

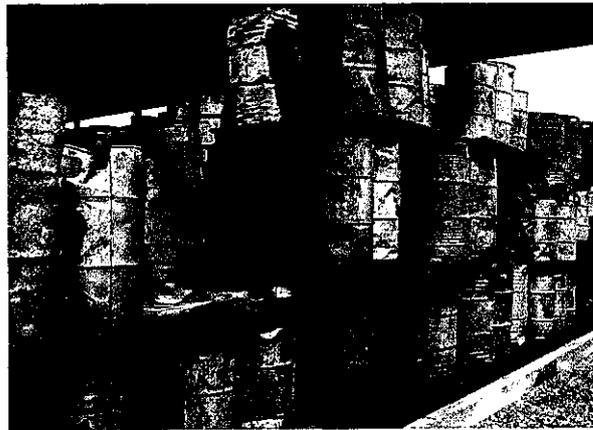
Exchanger (HE) E-305. Gas CO₂ di sisi *shell* dan air laut di sisi *tube*, setelah itu masuk ke separator untuk memisahkan gas CO₂ dan kondensat yang terkandung di dalamnya. Kondensat hasil kondensasi dari pendinginan gas CO₂ tersebut digunakan sebagai *make up* di *stripper* untuk menjaga *level*.

Heat Exchanger E-305 secara tiba-tiba *tube* bocor lalu air laut masuk ke sisi *shell*. Air laut mengandung ion klorida (Cl⁻) sebesar ± 18980 ppm. Ion klorida dalam larutan benfield keberadaannya sangat dibatasi, maximum dalam larutan benfield adalah 100 ppm. Ion klorida ini dapat merusak seluruh lapisan pasif di sistem peralatan *CO₂ Removal* sehingga seluruh peralatan tersebut akan menjadi terkorosi dan akhirnya rusak.

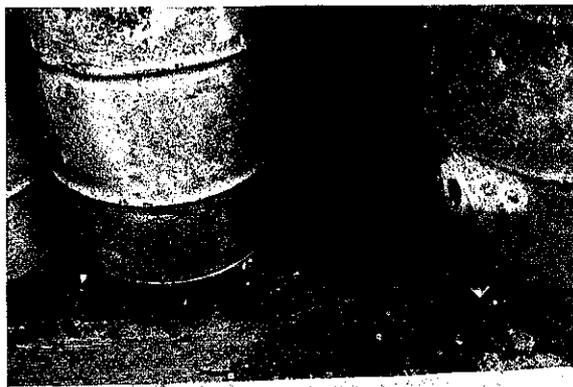
Oleh karena HE E-305 bocor, maka air laut masuk ke sisi *shell* dan bercampur dengan gas CO₂, sehingga saat terkondensasi di separator kondensat tersebut mengandung ion klorida, karena kondensat ini digunakan sebagai *make up* di *stripper* maka larutan Benfield tercemar dengan ion klorida, kadar ion klorida di dalam larutan mencapai 400 ppm. Selanjutnya dilakukan upaya untuk memisahkan ion klorida dari larutan Benfield tetapi tidak berhasil, sehingga menyebabkan larutan Benfield tidak dapat digunakan lagi. Larutan Benfield sebanyak 240 m³ atau setara 288 ton larutan harus dikeluarkan dari sistem *CO₂ Removal* K-3 kemudian diangkat untuk dipindahkan di tanki penampungan sementara T-1050 Kaltim-1. Selanjutnya larutan Benfield dimasukkan ke dalam *black tank* untuk diuapkan kandungannya dengan menggunakan steam tekanan rendah 4 kg/cm² hingga menjadi jenuh kemudian dibiarkan dingin pada *black tank* tersebut pada suhu kamar. Setelah dingin didapatkan kristal Benfield sebagai bagian awal proses solidifikasi dalam pengelolaan Bahan Berbahaya dan Beracun (B3).

Kristal Benfield yang terbentuk sangat keras, kemudian diambil dari bak penguapan/*black tank* tersebut dengan *hammer jack* dan dipindahkan ke drum bekas dan akhirnya disimpan di gudang *lay down* PT. Pupuk Kaltim Tbk. Total kristal Benfield yang didapat adalah 300 drum (@ 200 lt) yang masing-masing drum berisi ¾ atau setara dengan 78.75 ton khusus untuk Benfield dari Kaltim-3. Keberadaan drum-drum penyimpanan limbah Benfield di *lay down* tersebut jelas mengurangi area penyimpanan barang, membuat *lay down* kumuh dan beresiko

terjadinya pencemaran lingkungan sekitar. Penyimpanan kristal Benfield ini sudah cukup lama mulai tahun 1999. Oleh karena itu diperlukan teknologi pengelolaan limbah Benfield tersebut karena dikuatirkan limbah Benfield yang termasuk limbah kronis ini beresiko mencemari lingkungan apabila langsung ditanam di dalam tanah. Sedangkan bila dikirim ke pengolah limbah memerlukan biaya yang sangat besar untuk pengolahannya. Bila biaya pengolahan dihitung dari Pelabuhan Tanjung Priok Jakarta, tiap 1 ton kristal Benfield biaya pengolahannya US\$ 300, bila bentuknya larutan Benfield tiap 1 drum (200 lt) biayanya US\$ 100. Total biaya yang dibutuhkan untuk pengolahan limbah kristal Benfield di pihak ketiga sebesar US\$ 23625, ini tidak termasuk biaya pengepakan dan pengiriman dari Bontang ke Tanjung Priok. (Pupuk Kaltim, 2002).



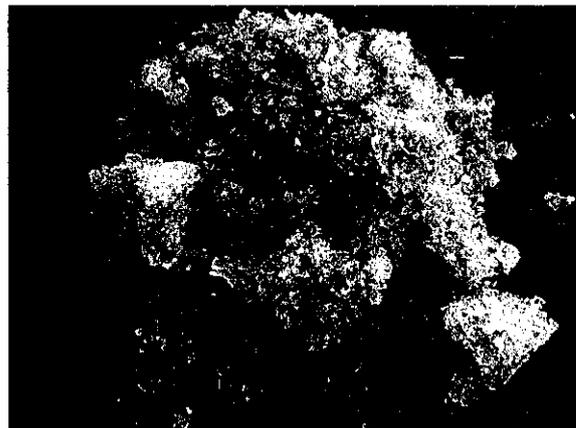
Gambar 2.1, Tumpukan drum yang berisi limbah Benfield di lay down



Gambar 2.2, Lantai kotor di bawah tumpukan drum limbah Benfield



Gambar 2.3, Limbah Cair Benfield di drum



Gambar 2.4, Kristal limbah Benfield

2.1.1. Sifat fisis dan fungsi komponen penyusun Benfield

Berdasarkan pengujian karakteristik dan fungsi komponen benfield adalah terdiri dari berbagai komponen penyusun sebagai berikut :

a. Kalium Carbonat (K_2CO_3)

Fungsinya sebagai penyerap gas CO_2 sedangkan sifat fisisnya adalah memiliki berat molekul (BM) sebesar 40, berbentuk powder, konsentrasi dalam larutan benfield berkisar 27 – 30% wt.

b. Kalium Vanadat atau Vanadium Pentaoksida (V_2O_5 / KVO_3)

Fungsinya sebagai zat anti korosi /pembentuk lapisan pasif di seluruh peralatan proses di unit "CO₂ Removal". Memiliki sifat-sifat fisis seperti berat molekul (BM) sebesar 181.90, penampakan kuning–orange, titik leleh 800°C, *spesifik gravity* (SG) 3.357, larut dalam asam dan basa serta tidak larut dalam alcohol 95 %. Konsentrasi dalam larutan Benfield sekitar 1 %, juga terdapat dalam bentuk ion V^{+5} serta V^{+4} .

c. Di Ethanol Amin (DEA)

Fungsinya sebagai promotor di dalam proses penyerapan CO₂ sedangkan sifat fisisnya adalah memiliki berat molekul (BM) 105.14, berbentuk cair, penampakan bening agak kekuningan, titik leleh 28°C, boiling point 270°C dan *spesifik gravity* (SG) 1.097. Konsentrasi dalam larutan Benfield sekitar 2-3 % berat.

d. Anti busa (*foaming agent*)

Fungsinya sebagai antibusa di dalam proses penyerapan CO₂, sedangkan sifat fisisnya adalah bentuk cair dengan *spesifik gravity* (SG) 1.1. Konsentrasi yang dianjurkan dalam larutan Benfield sekitar 0.1 %

e. Besi (ferrum/ Fe)

Dalam larutan Benfield maksimum 100 ppm, sebagai impuritas yang tidak dikehendaki keberadaannya, karena mengindikasikan bahwa lapisan pasif dalam sistem kurang baik apabila jumlah besi (*ferrum*) melebihi 100 ppm.

f. Ion klorida (Cl⁻)

Dalam larutan Benfield dibatasi keberadaannya maksimum 100 ppm, karena dapat merusak lapisan pasif di permukaan peralatan proses Benfield.

2.1.2. Vanadium komponen berbahaya di limbah Benfield

Diantara komponen limbah Benfield yang sangat berbahaya adalah vanadium karena merupakan logam berat dan termasuk dalam limbah B3 kronis. Secara terinci

keberadaan vanadium di lingkungan, sampai ke manusia ataupun pengaruhnya terhadap kesehatan adalah sebagai berikut :

a. Keberadaan vanadium di lingkungan

Berasal dari sumber-sumber alam dan pembakaran bahan bakar minyak. Berada di udara, air dan tanah untuk waktu yang lama. Memiliki sifat tidak larut dalam air, dapat berkombinasi dengan elemen dan partikel lain serta melekat pada sediment tanah. Pada level yang rendah dijumpai pada tanaman, tetapi itu tidak dikehendaki berada dalam jaringan tubuh binatang.

b. Keberadaan vanadium pada manusia

Terpapar pada level yang rendah di udara ; air dan makanan ; makan makanan dalam jumlah banyak untuk makanan tertentu; menghirup udara yang berdekatan dengan industri yang membakar minyak bumi atau batubara ; bekerja dalam industri yang menggunakan vanadium ; udara pernafasan dan air minum yang terkontaminasi vanadium karena lokasinya berdekatan dengan pembuangan limbah atau penimbunan vanadium ; vanadium tidak langsung diserap oleh tubuh melalui perut, pencernaan, atau sentuhan dengan kulit

c. Pengaruh vanadium terhadap kesehatan manusia

Paparan yang tinggi dari vanadium dapat menyebabkan terganggunya kesehatan. Pengaruh vanadium yang dominan adalah terganggunya alat pernafasan yaitu pada paru-paru, tenggorokan dan juga mata. Pekerja yang bernafas pada lokasi yang tercemar vanadium pada waktu yang singkat atau lama seringkali mendapat iritasi paru-paru, batuk, bersin, nyeri punggung, pilek dan iritasi tenggorokan. Pengaruh ini berhenti segera setelah mereka tidak berada pada lingkungan yang udaranya tercemar vanadium.

Pengaruh vanadium pada hewan dari hasil penelitian menunjukkan, bila hewan tersebut makan dalam dosis tinggi akan mati, bila pada dosis rendah dalam air maka kehamilan dari hewan tersebut berpengaruh pada kelahiran anaknya. Beberapa hewan dapat bernafas atau menelan dengan paparan vanadium yang lama dan ini berpengaruh pada perubahan hati dan ginjalnya.

Departemen kesehatan dan pelayanan manusia, dari agen internasional untuk riset kanker dan EPA (Environmental Protection Agency) tidak mengklasifikasikan vanadium sebagai *carcinogenicity* (kemampuan untuk menyebabkan kanker). Rekomendasi untuk perlindungan kesehatan, OSHA (The Occupational Safety and Health Administration) telah memberikan batasan 0.05 mg/m^3 untuk debu vanadium pentaoksida (V_2O_5) dan 0.01 mg/m^3 untuk uap V_2O_5 di udara pada area pekerja selama 8 jam per hari, 40 jam per minggu. The American Conference of Governmental Industri Hygienists (ACGIH) telah merekomendasikan pada pekerja batasan paparan V_2O_5 dibatasi 0.05 mg/m^3 sedangkan The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) merekomendasikan bahwa 35 mg/m^3 vanadium berbahaya terhadap kesehatan dan kehidupan.

2.1.3. Pengelolaan limbah B3

Pengelolaan limbah B-3 adalah suatu rangkaian kegiatan yang mencakup reduksi, penyimpanan, pengumpulan, pengangkutan pemanfaatan, pengolahan dan penimbunan limbah B3 menurut Peraturan Pemerintah No. 85 Tahun 1999. Pengelolaan ini dapat mencakup aspek organisasi, legalitas, tata cara yang bersifat teknis dan operasional, serta pembiayaan.

Dalam aspek yang bersifat teknis operasional, pengelolaan limbah B3 dapat mencakup ;

- a. Pengurangan/reduksi kehadiran limbah baik pada awal proses, proses terjadi dan ketika akhir proses.
- b. Penerapan proses Reuse, Recovery, Recycling, Refilling dan Replacing limbah agar yang pengelolaan limbah lanjutan lebih sedikit .
- c. Penerapan penyimpanan menyimpan (*storage*) dan mengumpulkan sementara.
- d. Penerapan pemindahan limbah baik cair atau padat dari satu tempat ke tempat lain.
- e. Penerapan pengolahan awal (*pre treatment*) hingga limbah lebih mudah untuk dilakukan pengangkutannya.
- f. Penerapan teknologi pengolahan akhirnya dari limbah termasuk teknologi penyingkiran limbah (*landfilling*).

- g. Penerapan pengontrolan dan perbaikan terhadap lingkungan akibat dampak yang ditimbulkan limbah apabila sebuah media telah tercemar limbah.

Khusus untuk limbah B3 membutuhkan analisis yang hati-hati. Oleh karenanya dikenal konsep *Risk Assessment* pada sumber limbah, *pathway*, reseptor. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa pengelolaan limbah B3 ini bertujuan untuk mencegah dan menanggulangi pencemaran dan/atau kerusakan lingkungan hidup yang diakibatkan oleh limbah B3 serta melakukan pemulihan kualitas lingkungan yang sudah tercemar sehingga sesuai fungsinya kembali.

2.1.4. Karakteristik Limbah Bahan Beracun dan Berbahaya (B3)

Menurut Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 85 tahun 1999 tentang pengelolaan limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (B3), pasal 7 ayat 1 menyebutkan jenis limbah B3 menurut sumbernya adalah :

- a. Limbah B3 dari sumber tidak spesifik,
- b. Limbah B3 dari sumber spesifik,
- c. Limbah B3 dari bahan kimia kadaluarsa, tumpahan, bekas kemasan, dan buangan produk yang tidak memenuhi spesifikasi karena tidak memenuhi spesifikasi yang ditentukan atau tidak dapat dimanfaatkan kembali.

Menurut pasal 7 ayat 2 Peraturan Pemerintah Nomor 85 Tahun 1999 menyebutkan karakteristik limbah B3 yaitu mudah meledak, mudah terbakar, bersifat reaktif, beracun, infeksius dan korosif.

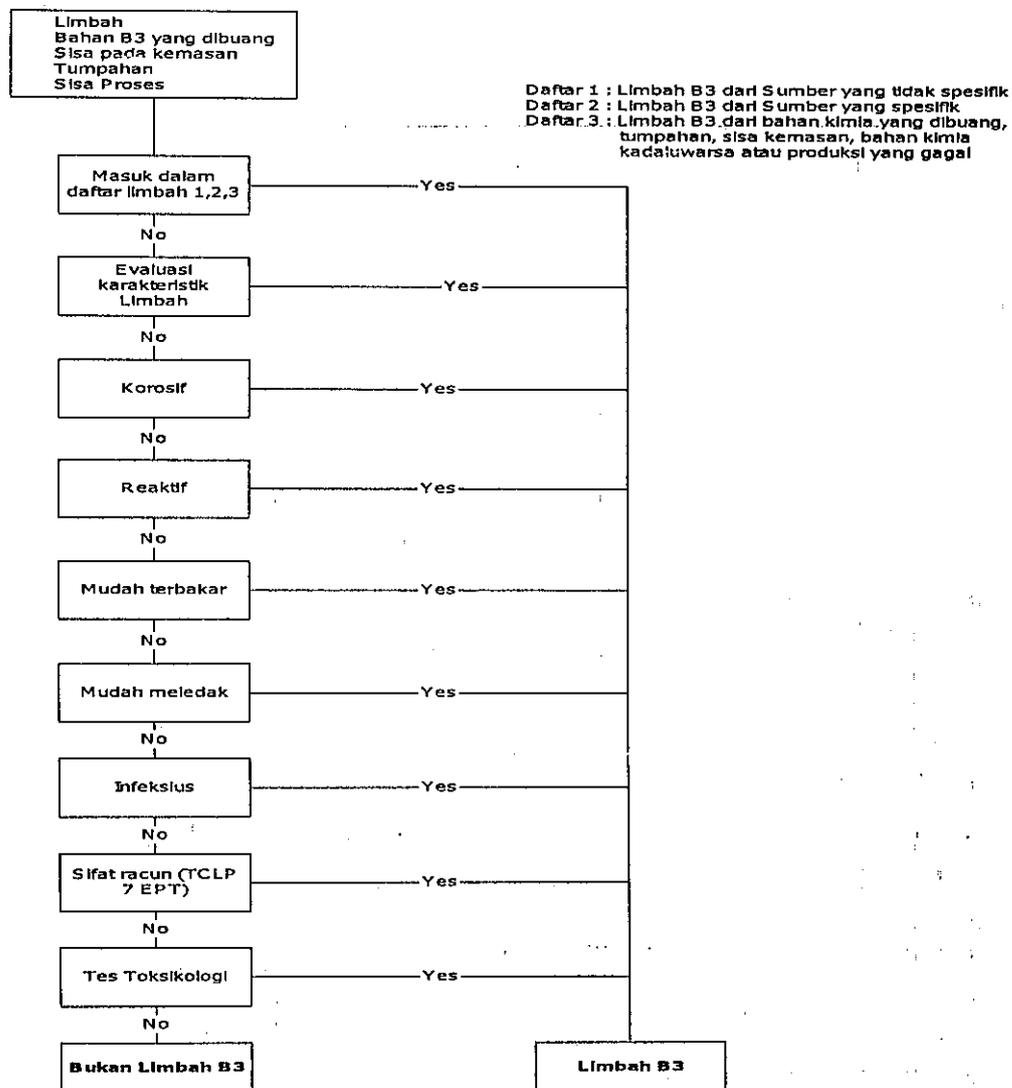
Identifikasi limbah B3

Suatu limbah digolongkan sebagai limbah B3 perlu dilakukan pengecekan terhadap karakteristik limbah tersebut, caranya dengan mengidentifikasi terlebih dahulu seperti yang tergambar pada gambar 2.5, cara menentukan limbah B3.

2.1.5. Penerapan Peraturan Pengelolaan Limbah B3

Menurut Peraturan Pemerintah Nomor 85 Tahun 1999, Larutan Benfield Konsentrate mengandung unsur pencegahan korosi (inhibitor korosi) yaitu V_2O_5 atau

KVO_3 (unsur vanadium) yang termasuk dalam daftar Lampiran I Tabel 3 dengan kode D-3174 yaitu Daftar Limbah bahan berbahaya dan beracun (B3) ; termasuk dalam daftar Lampiran II karena limbah ini bersifat basa dan mempunyai pH lebih besar atau sama dengan 12.5 ; disamping itu juga termasuk dalam daftar Lampiran III dengan kode D-5482 (yaitu limbah yang bersifat kronis). Serta dari hasil klasifikasi yang ditentukan pihak ketiga, limbah benfield termasuk dalam limbah "Used Catalyst Fertilizer Industry" dengan "kode limbah D-201".



Gambar 2.5, Cara Menentukan Limbah B3
(Sumber : PP no 85 tahun 1999)

Persyaratan lain bila limbah mengandung zat pencemar yang terdapat dalam baku mutu Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) dengan konsentrasi

sama atau lebih besar dari nilai ambang batas seperti tercantum dalam baku mutu TCLP sebagaimana tertera pada Lampiran I Peraturan Pemerintah Nomor 85 Tahun 1999 maka limbah tersebut adalah termasuk limbah B3. Oleh karena itu, Limbah Benfield tergolong limbah B3 dan bersifat kronis, maka dalam pengelolaannya harus mengikuti peraturan pemerintah no. 85 tahun 1999.

a. Penyimpanan limbah B3

- Penghasil limbah B3 dapat menyimpan limbah B3 yang dihasilkannya paling lama 90 hari sebelum diserahkan kepada pengumpul atau pengolah atau penimbun limbah B3.
- Bila limbah B3 yang dihasilkan kurang dari 50 kg per hari, penghasil limbah B3 dapat menyimpan limbahnya lebih dari 90 hari dengan persetujuan BAPEDAL.

b. Pengumpul Limbah B3

- Pengumpul limbah B3 dapat menyimpan limbah B3 yang dikumpulkannya paling lama 90 hari sebelum diserahkan kepada pemanfaat, pengolah dan penimbun limbah B3.
- Pengumpul limbah B3 bertanggungjawab terhadap limbah B3 yang dikumpulkannya.

c. Pengangkut limbah B3

- Pengangkut limbah B3 dilakukan oleh badan usaha kegiatan pengangkutan limbah B3 atau oleh penghasil limbah B3 memenuhi ketentuan yang berlaku.
- Setiap pengangkut limbah B3 wajib disertai dokumen limbah B3.

d. Pemanfaatan limbah B3

- Pemanfaatan limbah B3 meliputi pemanfaatan kembali (recovery), penggunaan kembali (reuse) dan daur ulang (recycle).

e. Pengolahan limbah B3

- Pengolahan limbah B3 dapat dilakukan dengan cara thermal, stabilisasi dan solidifikasi, secara fisika, kimia, biologi atau cara lainnya sesuai perkembangan teknologi.
- Pemilihan lokasi untuk pengolahan limbah B3 harus memenuhi ketentuan : bebas banjir, tidak rawan bencana dan bukan kawasan lindung, berdasarkan rencana tata ruang merupakan lokasi yang ditetapkan sebagai kawasan industri.
- Pengolahan limbah B3 dengan cara stabilisasi dan solidifikasi wajib memenuhi syarat, melakukan analisis dengan prosedur ekstraksi untuk mengetahui jenis senyawa organik dan anorganik , melakukan penimbunan hasil pengolahannya sesuai dengan ketentuan penimbunan limbah B3 (landfill).
- Pengolahan limbah B3 secara fisik dan atau kimia yang menghasilkan limbah cair wajib memenuhi syarat baku mutu limbah cair, sedangkan hasil limbah padat B3 wajib memenuhi pengelolaan limbah padat B3.
- Pengolahan limbah B3 dengan cara thermal dengan mengoperasikan incinerator wajib memenuhi ketentuan yang berlaku

f. Penimbunan Limbah B3

- Lokasi penimbunan limbah B3 wajib memenuhi syarat :
Bebas dari banjir, permeabilitas tanah maksimum 10 pangkat negatif 7 centimeter per detik, merupakan lokasi yang ditetapkan sebagai lokasi limbah B3, secara geologis dinyatakan aman, stabil tidak rawan bencana dan diluar kawasan lindung, tidak merupakan daerah resapan air tanah.
- Penimbunan limbah B3 wajib menggunakan sistim pelapis yang dilengkapi dengan saluran untuk pengaturan aliran air permukaan, pengumpulan air lindi dan pengolahannya, sumur pantau dan lapisan penutup akhir.
- Terhadap lokasi penimbunan limbah B3 yang telah dihentikan wajib memenuhi ketentuan ketentuan :
 - Menutup bagian paling atas tempat penimbunan dengan tanah setebal min 0.6 meter.
 - Melakukan pemagaran dan diberi tanda tempat penimbunan limbah B3.

- Melakukan pemantauan kualitas air tanah, menanggulangi dampak negatif yang mungkin timbul selama 30 tahun.
- Penutupan lokasi penimbunan yang telah dihentikan tidak dapat dijadikan pemukiman atau fasilitas umum lainnya.

2.1.6. Teknologi Pengolahan Limbah B3

Mempertimbangkan penerapan konsep minimasi limbah akan tetap menghasilkan limbah yang masih membutuhkan pengolahan lebih lanjut (*treatment*) agar tingkat bahaya limbah tersebut bisa dihilangkan atau dikurangi. Beberapa cara pengolahan limbah berbahaya dapat dikelompokkan sebagai berikut:

- a. Secara fisis
- b. Secara kimia
- c. Secara biologi
- d. Secara thermal

Untuk limbah Benfield dilakukan pengolahan secara fisis solidifikasi yaitu dengan dijadikan batako dan paving, dilanjutkan dengan cara kimia untuk mengikat vanadium pentaoksida yang terkandung di dalamnya dan secara thermal untuk peringkasan jumlah limbahnya.

Pengolahan secara fisis

Pengolahan secara fisis sudah dikenal sejak lama. Bila limbah mengandung bagian cair dan padatan, maka pengolahan secara fisis perlu dipertimbangkan dahulu. Beberapa cara fisis ini adalah : screening, sedimentasi/klarifikasi, sentrifugasi, flotasi, filtrasi, sorpsi, evaporasi/distilasi, stripping dan reverse osmosis. Setiap tahap dari proses ini melibatkan tahapan pemisahan materi tersuspensi dari fase cairnya.

Pengolahan secara kimia

Pengolahan secara kimiawi pada dasarnya memanfaatkan reaksi-reaksi kimia untuk mentransformasi limbah berbahaya menjadi tidak berbahaya. Berbagai bentuk pengolahan tersebut adalah :

- a. Solubility
- b. Netralisasi

- c. Presipitasi
- d. Koagulasi dan flokulasi
- e. Oksidasi dan reduksi
- f. Pengurangan warna
- g. Desinfektan
- h. Penukaran ion
- i. Sistem stabilisasi

Pengolahan Secara Biologis

Pengolahan limbah secara biologis telah banyak digunakan untuk mengolah limbah yang *biodegradable*, misalnya untuk limbah berbahaya yang berasal dari industri, lindi lahan – urug dan pencemaran tanah. Mikroba-mikroba yang bekerja dapat digolongkan menjadi heterotrophic atau autotrophic tergantung dari sumber nutrisinya.

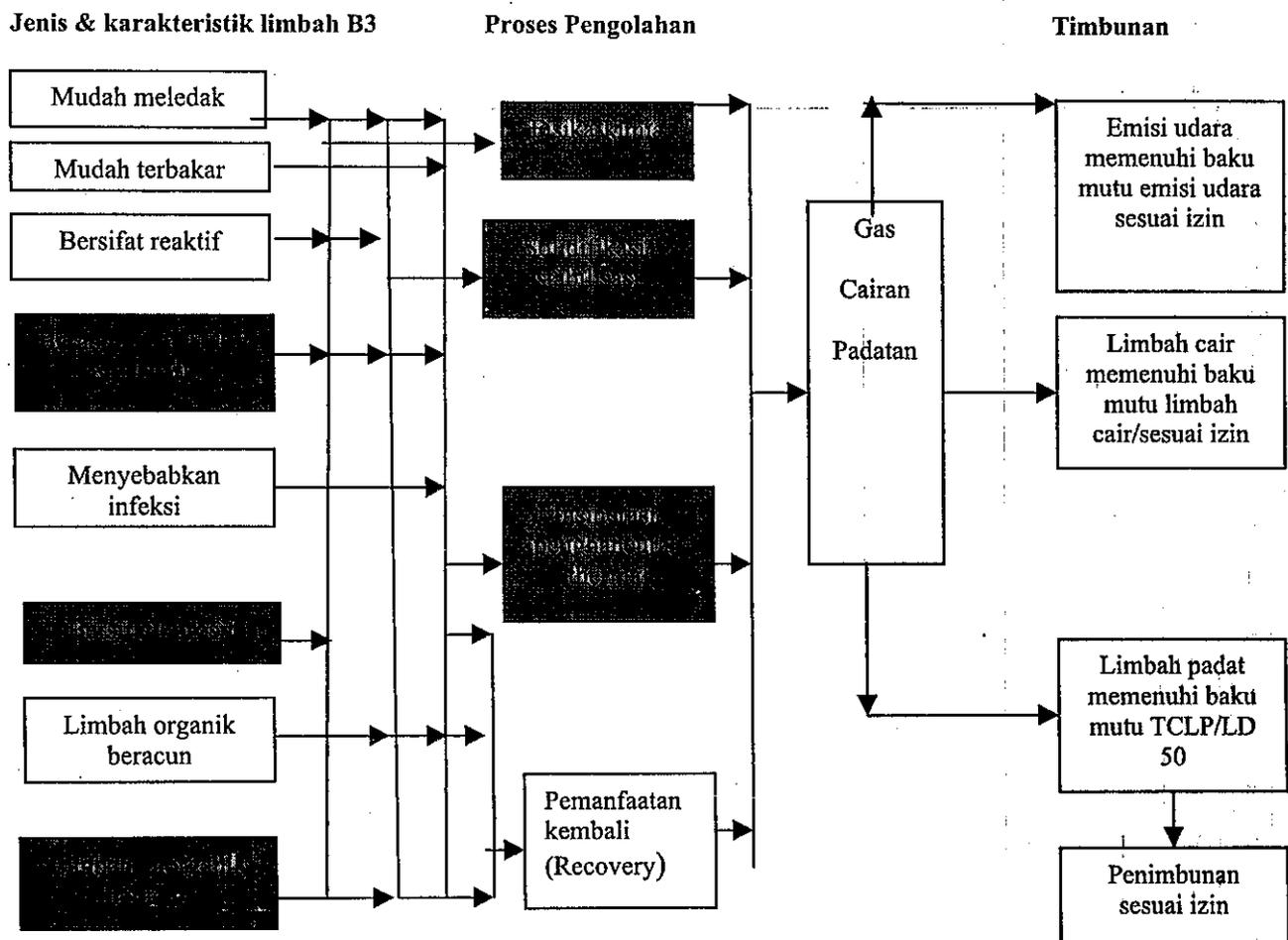
Pengolahan secara thermal

Pengolahan limbah secara thermal atau insinerasi hendaknya menggunakan instrumen insinerator yang memiliki spesifikasi yang sesuai dengan karakteristik dan besarnya jumlah limbah yang akan diolah. Outlet buangan udara hasil pembakaran harus dilengkapi dengan pengendalian pencemaran udara yang hasilnya harus memenuhi standar emisi cerobong serta peraturan baku mutu udara yang berlaku. Adapun efisiensi proses pembakaran harus memenuhi tingkat efisiensi 99.99% dan efisiensi penghancuran dan penghilangan sebagai berikut :

- a. Efisiensi penghancuran dan penghilangan untuk *polyorganic hydrocarbons* (POHCs) sebesar 99.99 %.
- b. Efisiensi penghancuran dan penghilangan untuk *polychlorinated biphenyl* (PCBs) sebesar 99.9999%
- c. Efisiensi penghancuran dan penghilangan untuk *polychlorinated dibenzofurans* sebesar 99.9999%
- d. Efisiensi penghancuran dan penghilangan untuk *polychlorinated dibenzo-p-dioxins* sebesar 99.999%

Akhir dari proses pembakaran, residu pada abu insinerator harus ditimbun dengan mengikuti ketentuan prosedur stabilisasi dan solidifikasi atau penimbunan (*landfill*).

Secara skematik pengelolaan limbah B3 digambarkan pada gambar 2.6. Didalam skematik tersebut untuk vanadium di dalam limbah Benfield cair mulai dari identifikasi awal limbah termasuk jenis dan karakteristik limbah B3 yaitu limbah anorganik beracun, korosif. Sedangkan proses pengolahannya menggunakan cara fisika-kimia, solidifikasi-stabilisasi dan insinerasi.



Gambar 2.6, Skema Pengelolaan Limbah B3
(Sumber : PP no 85 tahun 1999)

2.1.7. Teknik Solidifikasi dan Stabilisasi

Solidifikasi adalah teknik peringkasan limbah berbahaya yang dimasukkan ke dalam suatu bahan padat dari kesatuan struktur yang tinggi. Peringkasan meliputi

buangan partikel halus, peringkasan mikro atau sebuah blok besar atau pengemasan dari buangan, peringkasan makro.

Stabilisasi adalah teknik mengolah limbah berbahaya dan beracun (B3) yang bersifat larut untuk diubah ke dalam bentuk kurang larut, kurang menyebar atau racunnya berkurang. Solidifikasi/stabilisasi (S/S) adalah proses penyediaan satu atau keduanya dari teknik tersebut yang dilakukan secara simultan.

Target dari proses solidifikasi dan stabilisasi adalah aman membuang limbah berbahaya. Empat alasan utama yang dikemukakan oleh Liu, 1997 untuk pengolahan limbah B3 dengan menggunakan teknik solidifikasi dan stabilisasi adalah :

- Memperbaiki karakteristik penanganan untuk pengangkutan di tempat atau dari area limbah tersebut.
- Membatasi penyebaran atau kelarutan dari polutan yang terkandung dalam buangan.
- Mengurangi area paparan sepanjang pengangkutan.
- Penghilangan racun yang terkandung dalam cecaran.

2.1.8. Reaksi Redoks

Reaksi redoks adalah gabungan dari reaksi reduksi – oksidasi. Pengertian dari reduksi adalah penambahan elektron atau penurunan bilangan oksidasi, sedangkan oksidasi adalah kehilangan elektron atau kenaikan bilangan oksidasi.

Bilangan oksidasi atau keadaan oksidasi suatu atom dalam suatu senyawa memberikan gambaran jumlah sifat muatan positif atau negatif suatu atom. Dengan perkataan lain hal ini memperlihatkan jumlah elektron yang hilang atau yang ditambahkan suatu atom dalam keadaan yang normal, jika bergabung dengan atom lainnya.

Oksidator adalah suatu zat yang pada reaksi redoks menerima elektron-elektron. Hasil reaksi ini adalah bahwa oksidator mengalami reduksi dan zat lainnya dioksidasi. Biasanya berlaku bagi unsur-unsur bukan logam seperti pada golongan VI misalnya oksigen dan pada golongan VII misalnya klor. Sedangkan reduktor adalah suatu zat yang pada reaksi redoks memberikan elektron. Hasil dari reaksi ini adalah bahwa reduktor mengalami oksidasi dan zat lainnya direduksi. Biasanya dari unsur-unsur logam golongan I dan II misalnya natrium dan magnesium atau logam-logam transisi

misalnya perak dan titanium kehilangan elektron untuk memperoleh konfigurasi elektron yang lebih stabil.

Dalam larutan Benfield V_2O_5 yang terpecah menjadi ion V^{+5} dan V^{+4} yang mana ion V^{+5} di sistem berfungsi sebagai lapisan pasif pada permukaan logam yang melindungi peralatan seluruh sistem Benfield yang terbuat dari *carbon steel* agar tidak terkorosi karena larutan Benfield bersifat sangat korosif. Sebagai indikasinya bahwa lapisan pasif di sistem Benfield baik adalah dilihat dari hasil analisa komponen logam besi (Fe/ferrum) dan nilai ratio V^{+5}/V^{+4} sebesar 1 di larutan Benfield. Bila dalam larutan Benfield komponen logam besi hasil analisisnya masih dibawah 100 ppm berarti sistem passivasi berjalan dengan baik dan sebaliknya. Sedangkan keberadaan V^{+4} dalam sistem Benfield dibatasi, performance lapisan pasif di sistem Benfield berjalan dengan baik ditunjukkan juga dengan nilai ratio V^{+5}/V^{+4} sebesar 1. Bila ratio tersebut dibawah 1 yang artinya keberadaan ion V^{+4} di sistem lebih banyak maka dilakukan oksidasi dengan menggunakan KNO_2 sebagai oksidator yang akan mengoksidasi ion V^{+4} menjadi V^{+5} agar passivasi di sistem Benfield berjalan dengan baik. (Bresnick Stephen, 2002, 6-7).

2.1.9. Ikatan logam

Ikatan logam didefinisikan sebagai ikatan yang terbentuk akibat gerakan bebas elektron valensi yang melingkupi ion-ion positif logam tersebut. Bedanya dengan ikatan kovalen adalah ikatan logam terbentuk akibat pemakaian bersama elektron valensi oleh seluruh bahan, sedangkan pada ikatan kovalen pemakaian bersama pasangan elektron hanya terjadi antar 2 atom yang berikatan.

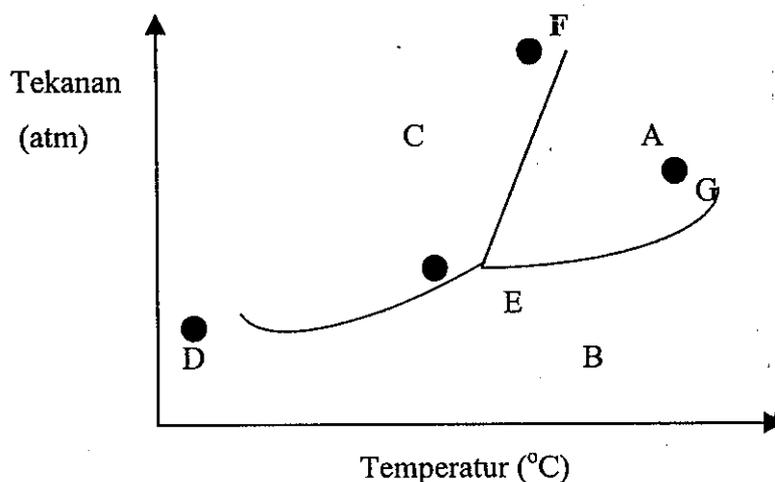
Elektron valensi adalah elektron yang menempati sub kulit terluar dari suatu orbital. Sub kulit dari suatu orbital dilambangkan dengan sub kulit s, p, d dan f. Tiap sub kulit hanya dapat diisi oleh sejumlah elektron tertentu yaitu misalnya sub kulit s maksimum 2 elektron, sub kulit p maksimum 6 elektron, sub kulit d maksimum 10 elektron dan tiap sub kulit tersebut mempunyai energi yang berbeda. Urutan tingkat energi mulai dari yang terendah sampai yang tertinggi dimulai dari sub kulit s, p, d dan f. Pengisian elektron di sub kulit tersebut dimulai dari sub kulit yang mempunyai tingkat energi yang terendah sampai yang tertinggi. Urutan pengisian elektron di sub

kulit tersebut adalah $1s^{2e \text{ maks}}$, $2s^{2e \text{ maks}}$, $2p^{6e \text{ maks}}$, $3s^{2e \text{ maks}}$, $3p^{6e \text{ maks}}$, $4s^{2e \text{ maks}}$, $3d^{10e \text{ maks}}$, $4p^{6e \text{ maks}}$, $5s^{2e \text{ maks}}$, $4d^{10e \text{ maks}}$, $5p^{6e \text{ maks}}$, $6s^{2e \text{ maks}}$ dst

Kekuatan ikatan logam ditentukan oleh seberapa banyak jumlah valensi yang dimiliki setiap atomnya dan juga jari-jari atom itu sendiri. Semakin banyak jumlah valensinya semakin kuat ikatannya, sebaliknya semakin besar jari-jari atomnya semakin lemah ikatannya. Ikatan logam dapat digunakan untuk menjelaskannya berbagai sifat logam, seperti titik leleh logam natrium adalah valensi 1 ada 97.6°C , aluminium valensi 3 titik lelehnya 660°C dan untuk vanadium pentaoksida valensi 5 titik lelehnya 800°C . (Bresnick Stephen, 2002, 17).

2.1.10. Diagram fase

Diagram fase penting karena dapat menggambarkan fase suatu zat berdasarkan suhu dan tekanannya. Diagram ini berlaku untuk setiap senyawa dan menunjukkan ketiga fase suatu zat sebagai fungsi suhu dan tekanan. Pada gambar 2.3 fase cair ditunjukkan pada daerah A, gas di daerah B dan padat di daerah C. Sedangkan garis yang memisahkan padat dan gas adalah garis sublimasi (garis D-E) yang menggambarkan posisi tempat padat dan gas berada dalam keadaan setimbang. Garis yang memisahkan padat dan cair adalah garis cair atau beku (garis E-F) yang menggambarkan posisi tempat padat dan cair berada dalam keadaan setimbang. Garis yang memisahkan cair dan gas (garis E-G) adalah garis penguapan, yang menggambarkan keadaan setimbang antara uap dan cair. Titik E adalah titik tripel, tempat padat, cair dan gas berada dalam keadaan setimbang.



Gambar 2.7, Diagram fase
(Sumber : Bresnick Stephen tahun 2002, halaman 49).

Yang perlu diketahui berkaitan dengan diagram fase ini adalah definisi atau istilah penting yang berkaitan dengan perubahan fase tersebut yaitu titik beku, titik leleh, titik didih dan titik sublimasi. Titik beku adalah temperatur pada saat fase cair berubah menjadi fase padat pada tekanan yang sama dengan tekanan udara luar. Titik leleh adalah temperatur pada saat fase padat berubah menjadi fase cair pada tekanan yang sama dengan tekanan udara luar. Titik didih adalah temperatur pada saat fase cair berubah menjadi gas pada tekanan yang sama dengan tekanan udara luar. Pada titik ini tekanan uap sama dengan tekanan sekitarnya. Titik sublimasi adalah temperatur pada saat fase padat berubah menjadi gas pada tekanan sama dengan tekanan udara luar. (Bresnick Stephen tahun, 2002, 90).

2.1.11. Toxicity Characteristic Leaching Prosedure (TCLP)

TCLP adalah salah satu proses pengujian terhadap suatu limbah, apakah limbah tersebut tergolong limbah B3 atau bukan. Hal ini bertujuan untuk mengetahui kandungan logam-logam berat yang terlindungi dalam suatu limbah apakah masih dibawah baku mutu yang ditetapkan seperti yang tercantum dalam PP no.85 tahun 1999.

Parameter logam berat yang diuji dalam TCLP adalah timbal (Pb), Cadmium (Cd), tembaga (Cu), Seng (Zn), Crom (Cr), nikel (Ni). Sedangkan untuk vanadium belum ada ketentuan baku mutunya, sehingga dalam uji TCLP untuk vanadium agar aman bagi lingkungan diambil patokan nil (tidak ada).

Untuk proses solidifikasi batako dan paving dari limbah Benfield cair dilakukan uji perendaman (pra TCLP), dimana batako dan paving yang telah lolos dari uji kekerasan dilakukan perendaman dalam air ledeng PH=7 dengan volume air 5 liter selama waktu yang ditentukan, kemudian dianalisa kadar V_2O_5 yang berada dalam air rendaman batako dan paving. Bila hasilnya nil (tidak ada kadar V_2O_5 dalam air rendaman), maka batako dan paving dinyatakan baik dan bisa diterima sebagai bahan bangunan.

2.1.12. Pengelolaan Limbah Benfield

Sebelum menjadi limbah Benfield, pengolahan larutan Benfield yang tercemar ion clorida diupayakan sedemikian rupa guna mengurangi kandungan ion clorida di

dalam larutan tersebut namun belum berhasil. Pengolahan ini dilakukan dengan cara pengambilan sampel di *lean solution* dan *rich solution* lalu direaksikan dengan kalsium selanjutnya diuapkan dan menjadi kristal. Kristal tersebut dilarutkan dalam air dan dianalisa, hasilnya kandungan ion klorida dalam sampel *lean solution* dan *rich solution* masih tetap tinggi, sehingga larutan Benfield dalam sistem di-*unload* dan akhirnya menjadi limbah Benfield.

Pengelolaan limbah Benfield dari Kaltim-3 sebanyak 240 m³ selanjutnya dilakukan dengan penguapan menggunakan tanki terbuka yang disebut *black tank* karena berwarna hitam, *black tank* merupakan pipa dengan diameter besar sekitar 30 cm dan panjang 3 m yang dibelah tengahnya, sehingga berbentuk setengah lingkaran memanjang yang didalamnya dilengkapi dengan alat penukar panas khusus yang dirancang sendiri dan dilengkapi dengan peralatan tambahan. Sebagai pemanasnya digunakan kukus/*steam* tekanan rendah yang didapat dari pabrik Kaltim-1. Cara pengerjaannya mula-mula larutan Benfield dari tanki T-1050 dipompa dan dimasukkan ke dalam *black tank* sampai hampir penuh, kemudian *steam* tekanan rendah dialirkan didalam alat penukar panas tersebut, sehingga terjadi penguapan larutan Benfield, pemanasan dilakukan selama 8 jam, setelah itu aliran *steam* dihentikan. Kemudian larutan Benfield tersebut dari hasil pemanasan dibiarkan dingin pada suhu kamar hingga mengeras menjadi kristal. Untuk pengambilannya dari *black tank* digunakan *hammer jack* sehingga didapat gumpalan kristal Benfield, gumpalan tersebut dimasukkan ke dalam drum seng bekas dan di letakkan diatas palet. Tiap palet berisi 4-6 drum lalu diangkut ke gudang terbuka (*lay down*) dan disusun antar palet. Kristal Benfield tersebut dibiarkan begitu saja dan belum ada tindak lanjut pengelolaannya, sehingga sebagian kristal benfield di dalam drum tersebut mencair (bagian atas sampai tengah drum, sedangkan bagian tengah sampai dasar drum masih berbentuk kristal). Selanjutnya limbah Benfield yang ada di lay tersebut akan dilakukan pengolahan dengan cara solidifikasi, kimia dan thermal.

2.2. Originalitas Penelitian

Penelitian terdahulu dilakukan dengan maksud menurunkan ion clorida yang masih berada dalam sistem, dengan cara mengikat ion clorida menggunakan kalsium, namun belum berhasil. Selanjutnya limbah Benfield dikristalkan lalu dimasukkan dalam drum dan disusun di lay down (gudang terbuka).

Penelitian limbah Benfield saat ini dilakukan dengan cara solidifikasi, kimia dan cara thermal sesuai dengan peraturan pemerintah mengenai pengelolaan limbah B3 yang belum pernah dilakukan sebelumnya.

2.3. Hipotesis Penelitian

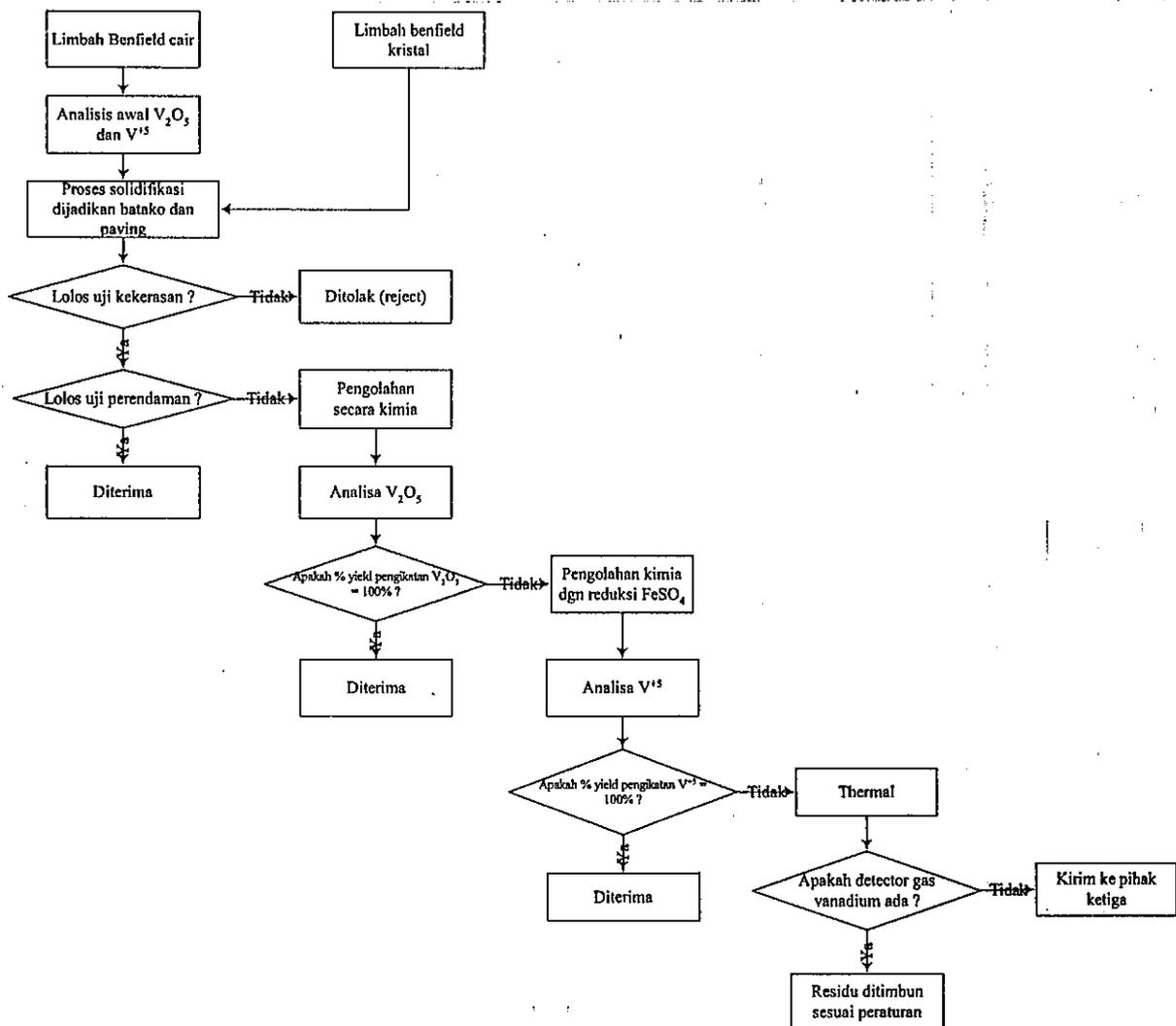
Hipotesis ditentukan dalam penelitian pendahuluan pengelolaan limbah benfield ini dan akan dibuktikan kemungkinannya adalah :

- Vanadium dalam limbah Benfield dapat diikat oleh semen dalam solidifikasi.
- Vanadium dalam limbah Benfield dapat diikat oleh garam fosphat valensi 1 dan valensi 2 dengan adanya proses substitusi ion hidrogen digantikan oleh ion vanadium.
- Vanadium dalam bentuk ion V^{+5} dapat direduksi menjadi V^{+4} dengan ferrosulfat dalam reaksi redoks.

BAB III METODE PENELITIAN

3.1. Jenis Penelitian

Jenis penelitian yang akan dilakukan adalah eksperimental dengan skala Laboratorium. Penelitian ini melakukan kajian pendahuluan pengolahan limbah Benfield secara fisika dan kimia. Blok diagram rancangan penelitian disajikan dalam gambar berikut.



Gambar 3.1 : Blok diagram Penelitian

3.2 Bahan dan Peralatan

3.2.1 Bahan dan peralatan untuk solidifikasi

Bahan dan peralatan yang digunakan untuk melakukan kajian eksperimental pengikatan vanadium di dalam limbah Benfield adalah :

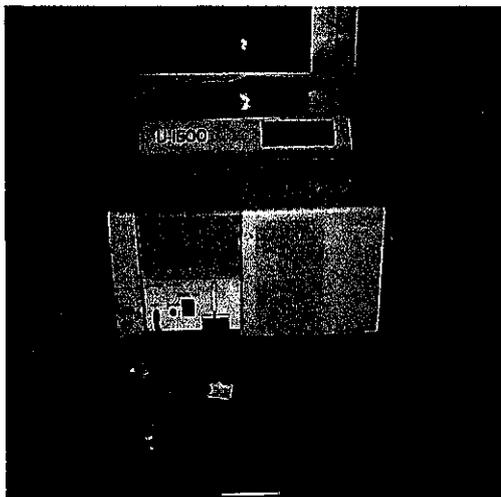
- Bahan : Limbah Benfield yang ada di lay down PT Pupuk Kaltim Timur, Tbk, Semen portland merek Tonasa, pasir lokal yang ada dipasaran Bontang Kalimantan Timur dan air Perusahaan Daerah Air Minum (PDAM) Bontang Kalimantan Timur.
- Peralatan : Cetakan batako besar berongga dan cetakan batako kecil pejal (tidak berongga), cetakan paving segi enam, papan alas, ember, alat press tanpa merk untuk uji tekan, sedangkan peralatan uji untuk perendaman adalah : PH meter, potensiometer, spectrophotometer, peralatan titrasi, pengaduk magnetik, timbangan, labu takar, erlemeyer, pipet ukur, pemanas, oven, densitometer, thermometer, aringan kawat, kertas saring.

3.2.2 Bahan dan peralatan untuk pengolahan kimiawi

Bahan dan peralatan yang digunakan untuk melakukan kajian eksperimental pengikatan vanadium di dalam limbah Benfield adalah :

- Bahan : Limbah Benfield, Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , FeSO_4 , larutan FAS (Ferro Ammonium Sulfat), NPA indikator, urea prill, Buffer asam asetat PH = 9.5, Gallic acid, STPP.
- Peralatan: peralatan titrasi, PH meter, potensiometer, spectrophotometer, pengaduk magnetik, timbangan, labu takar, erlemeyer, pipet ukur, pemanas, oven, densitometer, thermometer.

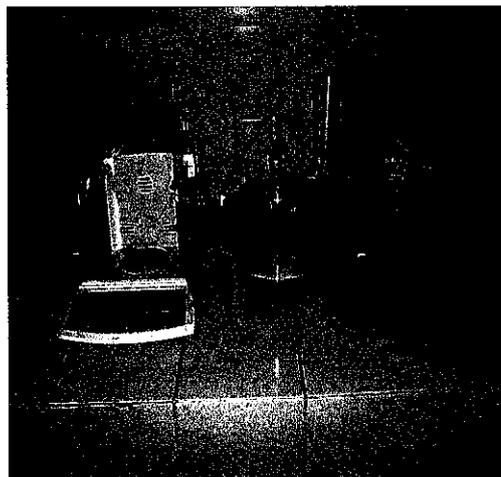
Beberapa peralatan, bahan kimia yang digunakan disajikan pada gambar berikut :



Gambar 3.2, Spectrophotometer



Gambar 3.3, Peralatan titrasi, potensiometri



Gambar 3.4, Timbangan dan desiccator



Gambar 3.5, Reagen kimia

3.2.3 Cara Kerja

3.2.3.1 Cara kerja pengolahan solidifikasi

Dalam penelitian ini, teknik solidifikasi dilakukan dengan urutan cara kerja sebagai berikut :

a. Membuat batako di pasaran umum (di Bontang, Kalimantan Timur)

Bahan terdiri dari campuran pasir, semen, air dengan kuat tekan $30 - 42 \text{ kg/cm}^2$.

Perbandingan bahan baku yang dipakai di pasaran dalam satuan berat adalah :

Pasir : semen : air = 99.47% : 0.18% : 0.35%, kemudian diaduk dan di press, setelah itu dijemur di terik matahari agar kering, kemudian disiram lagi dengan air dan dijemur lagi di terik matahari.

Tiap sampel dibuat 4 biji dengan waktu *curing time* 7 hari kemudian dilakukan uji tekan, bila hasilnya baik dilakukan uji perendaman (pra TCLP).

b. Melakukan uji kuat tekan

Setelah batako mencapai *curing time* yang diinginkan, kemudian dilakukan uji tekan terhadap batako percobaan dengan menggunakan mesin tekan hingga retak dan sebagai standart kuat tekan dipakai batako di pasaran umum dan mengacu pada SNI 15-2094-2000. Nama alat uji tekannya adalah Compact, Merk ELE international Limited Seri 1706 – 8 – 1375 tahun 1996.

c. Melakukan uji perendaman (Uji pra TCLP)

Batako yang dilakukan uji perendaman adalah batako yang baik yang memenuhi uji kuat tekan seperti standart di pasaran umum Bontang Kalimantan Timur dan SNI 15-2094-2000. Demikian juga dengan paving yang memenuhi uji kuat tekan seperti standart di pasaran umum Bontang Kalimantan Timur dan SNI – 03 – 0691 – 1996.

Uji perendaman dititik beratkan terutama pada hasil analisa kandungan vanadium pentaoksida dari filtrat rendaman batako ataupun rendaman dari paving kemudian dibandingkan dengan baku mutu Vanadium pentaoksida, sedangkan untuk kandungan logam-logam lainnya di dalam limbah Benfield murni sudah dilakukan uji TCLP oleh pihak ketiga dan hasilnya masih dibawah baku mutu ekstrak TCLP.

Pengamatan dilakukan secara visual konvensional dengan mata biasa. Sebagai parameter awal adalah hasil analisa kandungan vanadium pentaoksida yang berada dalam air untuk merendam batako, kemudian sebagai parameter akhir dari perlindian juga dilakukan analisa kandungan vanadium pentaoksida rendaman air batako ataupun air rendaman paving tersebut. Selanjutnya persentase vanadium pentaoksida akhir dibandingkan dengan persentase vanadium pentaoksida awal, bila terdapat selisih berarti vanadium pentaoksida belum terikat sempurna pada batako tersebut, bila selisihnya nol (tidak ada) berarti vanadium pentaoksidanya sudah terikat semua. Apabila hal ini terjadi maka pengolahan dilanjutkan dengan cara stabilisasi / secara

kimia untuk mengurangi bahkan mengikat vanadium pentaoksida agar tidak terjadi perliindian bila digunakan sebagai bahan baku batako ataupun paving.

3.2.3.2 Cara kerja pengolahan kimiawi

a. Teknik Pengikatan Vanadium dengan menggunakan KH_2PO_4 padat (*powder* warna putih).

- Menimbang sample limbah Benfield cair sebanyak 100 gr sebagai variabel tetap dalam beaker glass
- Menimbang KH_2PO_4 teknis 15 %, 20%, 25%, 30% dan 35% berat terhadap limbah Benfield sebagai variabel berubah dalam beaker glass
- Memasukkan KH_2PO_4 setiap variabelnya ke dalam beaker glass yang sudah berisi limbah Benfield
- Kemudian memanaskan sample dan melakukan pengadukan dengan *magnetic stirer* hingga larut semua kemudian sample didinginkan pada suhu kamar.
- Mengambil sample sesuai dengan ketentuan dan menganalisa sesuai dengan prosedur spectrophotometer yang berlaku.

Secara ringkas hasilnya akan dituangkan dalam tabel 3.1 sebagai berikut :

Tabel 3.1, Rencana Pengikatan Vanadium dengan KH_2PO_4
(V_2O_5 mula-mula=1.51 % berat)

No	Item	Satuan	I	II	III	IV	V
1	Berat limbah benfield	gr	100	100	100	100	100
2	Berat KH_2PO_4	gr	5	7.5	10	12.5	15
3	Perbandingan KH_2PO_4 thp limbah Benfield	% berat	5	7.5	10	12.5	15
4	Waktu aduk	menit	15	15	15	15	15
5	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	75	75	75	75	75

Dengan respon yang diamati adalah V_2O_5 sisa terhadap jumlah mula-mula dalam % berat dan % yield.

b. Teknik Pengikatan Vanadium dengan menggunakan Na_2HPO_4 padat (*powder* warna putih)

- Menimbang sample limbah Benfield cair sebanyak 100 gr sebagai variabel tetap dalam beaker glass
- Menimbang Na_2HPO_4 teknis 15 %, 20%, 25%, 30% dan 35% berat terhadap limbah Benfield sebagai variabel berubah dalam beaker glass

- Memasukkan Na_2HPO_4 setiap variabelnya ke dalam beaker glass yang sudah berisi limbah Benfield
- Kemudian melakukan pengadukan dengan *magnetic stirer* selama 15 menit atau sampai Na_2HPO_4 larut semua
- Mengambil sample sesuai dengan ketentuan dan menganalisa sesuai dengan prosedur spectrophotometer yang berlaku.

Secara ringkas hasilnya akan dituangkan dalam tabel 3.2 sebagai berikut .

Tabel 3.2, Rencana Hasil Penelitian Pengikatan Vanadium dengan DSP
(V_2O_5 mula-mula=1.51 % berat)

No	Item	Satuan	I	II	III	IV	V
1	Berat limbah benfield	gr	100	100	100	100	100
2	Berat Na_2HPO_4	gr	15	20	25	30	35
3	Perbandingan Na_2HPO_4 thp limbah Benfield	% berat	15	20	25	30	35
4	Waktu aduk	menit	15	15	15	15	15
5	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	kamar	kamar	kamar	kamar	kamar

Dengan respon yang diamati adalah V_2O_5 sisa terhadap mula-mula dalam % berat dan % yield.

c. Teknik Pengikatan Vanadium dengan menggunakan Na_3PO_4 padat (powder warna putih)

- Menimbang sample limbah Benfield cair sebanyak 100 gr sebagai variabel tetap dalam beaker glass
- Menimbang Na_3PO_4 teknis 15 %, 20%, 25%, 30% dan 35% berat terhadap limbah Benfield sebagai variabel berubah dalam beaker glass
- Memasukkan Na_3PO_4 setiap variabelnya ke dalam beaker glass yang sudah berisi limbah Benfield.
- Kemudian melakukan pengadukan dengan *magnetic stirer* hingga Na_3PO_4 larut semua
- Mengambil sample sesuai dengan ketentuan dan menganalisa sesuai dengan prosedur spectrophotometer yang berlaku.

Secara ringkas hasilnya akan dituangkan dalam tabel 3.3 sebagai berikut :

Tabel 3.3, Rencana Pengikatan Vanadium dengan TSP
(V_2O_5 mula-mula=1.51 % berat)

No	Item	Satuan	I	II	III	IV
1	Berat limbah benfield	gr	100	100	100	100
2	Berat Na_3PO_4	gr	15	20	25	30
3	Perbandingan Na_3PO_4	% berat	15	20	25	30
	thp limbah Benfield					
4	Waktu aduk	menit	15	15	15	15
5	Temperatur	$^{\circ}C$	Kamar	Kamar	Kamar	Kamar

Dengan respon yang diamati adalah V_2O_5 sisa terhadap mula-mula dalam % berat dan % yield.

d. Reaksi reduksi oksidasi dengan variabel waktu reaksi

- Menimbang sampel limbah Benfield cair 100 gr sebagai variabel tetap
- Menimbang ferro sulfat sebanyak 5% berat terhadap sampel limbah
- Mengaduk dengan magnetic stirer dengan waktu 10 , 20, 30, 40, 50 dan 60 menit untuk setiap variabel dan memanaskannya pada suhu $60^{\circ}C$
- Menyaring filtrat dari endapannya dengan kertas saring dan menganalisa V^{+5} dalam filtratnya sesuai dengan prosedur potensiometri.
- Mengulangi percobaan kembali dengan prosedur yang sama dengan variabel berubah yaitu waktu pengadukkan.

Secara ringkas hasilnya akan dituangkan dalam tabel 3.4.

Tabel 3.4, Rencana Reduksi V^{+5} dengan $FeSO_4$, variabel waktu kontak
(V_2O_5 mula-mula=0.78 % berat)

Item	Satuan	I	II	III	IV	V	VI
Berat limbah benfield	Gr	100	100	100	100	100	100
Berat $FeSO_4$	Gr	5	5	5	5	5	5
Perbandingan $FeSO_4$	% berat	5	5	5	5	5	5
thp limbah Benfield							
Waktu aduk	menit	10	20	30	40	50	60
Temperatur	$^{\circ}C$	60	60	60	60	60	60

Dengan respon yang diamati adalah V_2O_5 sisa terhadap mula-mula dalam % berat dan % yield.

e. **Reaksi reduksi oksidasi variabel persentase berat FeSO_4**

- Menimbang sample limbah Benfield cair 150 gr sebagai variabel tetap
- Menimbang ferro sulfat sebanyak 5%, 7.5 %, 10%, 12.5% dan 15 % berat terhadap sample limbah
- Mengaduk dengan magnetic stirer selama 1 jam dan memanaskannya pada suhu 90°C
- Menyaring filtrat dari endapannya dengan kertas saring dan menganalisa V^{+5} dalam filtratnya sesuai dengan prosedur potensiometri.
- Mengulangi percobaan kembali dengan prosedur yang sama dengan variabel berubah jumlah ferro sulfat-nya sesuai dengan variabel berubah yang telah ditetapkan dengan waktu pengadukkan 1 jam dan temperatur pemanasan 90°C .

Secara ringkas hasilnya akan dituangkan dalam tabel 3.5

Tabel 3.5, Rencana Reduksi V^{+5} dengan variabel persentase FeSO_4
(V_2O_5 mula-mula=0.78 % berat)

Item	Satuan	I	II	III	IV	V
Berat limbah benfield	gr	150	150	150	150	150
Berat FeSO_4	gr	7.5	11.25	15.1	18.75	22.5
Perbandingan FeSO_4	% berat	5	7.5	10	12.5	15
thp limbah Benfield						
Waktu aduk	menit	60	60	60	60	60
Temperatur	$^\circ\text{C}$	90	90	90	90	90

Dengan respon yang diamati adalah V_2O_5 sisa terhadap mula-mula dalam % berat dan % yield.

e. **Reaksi kimia bertahap**

Tahap pertama teknik pengikatan vanadium dengan menggunakan Na_3PO_4

- Menimbang sample limbah Benfield cair sebanyak 100 gr sebagai variabel tetap dalam beaker glass
- Menimbang Na_3PO_4 teknis 20% dan 25% berat terhadap limbah Benfield sebagai variabel berubah dalam beaker glass
- Memasukkan Na_3PO_4 setiap variabelnya ke dalam beaker glass yang sudah berisi limbah Benfield.
- Kemudian melakukan pengadukan dengan *magnetic stirer* hingga Na_3PO_4 larut semua

- Tahap kedua mereaksikan sample hasil reaksi tahap pertama dengan ferro sulfat
- Menimbang ferro sulfat sebanyak 15 % berat terhadap sample limbah Benfield cair
 - Memasukkan ferro sulfat tersebut ke dalam sample hasil reaksi tahap awal
 - Mengaduk dengan magnetic stirer selama 1 jam dan memanaskannya pada suhu 90 – 105 °C sampai menjadi pasta
 - Mendinginkan pasta yang terbentuk pada suhu kamar
 - Membuat larutan pasta 50% dengan air demin
 - Melakukan analisa larutan tersebut dengan spektrofotometer untuk mengetahui V_2O_5 yang masih sisa / tidak terikat.

Secara ringkas hasilnya dapat dituangkan dalam tabel 3.6 sebagai berikut.

Tabel 3.6, Rencana Pengikatan bertahap dgn TSP dan redoks

No	Item	Satuan	Variabel I	Variabel II
	Tahap 1, pengikatan dgn TSP			
1	Berat sample limbah Benfield	gr	150	150
2	% TSP terhadap sample Benfield	%	20	25
3	Waktu pengadukkan	menit	15	15
4	Temperatur	°C	50	50
5	Hasilnya	visual	warna coklat kental	warna coklat kental
	Tahap 2, dilanjutkan dgn redoks			
6	% $FeSO_4$ sample Benfield	% berat	15	15
7	Temperatur	°C	100 - 105	80 - 85

Dengan respon pengamatan penampakan secara visual keadaan sampel yang berbentuk pasta dari hasil reaksi.

Selanjutnya semua sampel yang hasil reaksinya berbentuk pasta dibuat larutan 50% berat dalam demin water kemudian dilakukan analisa. Hasilnya dituangkan dalam tabel 3.7 sebagai berikut :

Tabel 3.7, Analisa % berat V_2O_5 setelah pengenceran pasta DSP, redoks dan pasta pengikatan bertingkat dengan air.

No	Item	Satuan	Pasta DSP	Pasta FeSO4	Pasta 1 TSP + FesO4	Pasta 2 TSP + FesO4
1	Berat sample pasta	gr	10	10	10	10
2	Volume air	ml	10	10	10	10
3	Waktu pengadukkan dengan magnetic stirrer	menit	1	1	1	1

Dengan respon yang diamati adalah visualisasi larutan hasil pengenceran dan hasil analisa persentase kandungan V_2O_5 tersebut dalam larutan.

f. Cara Thermal

- Menimbang kristal Benfield 10 gram
- Membakar dengan oven pada suhu 800°C dan 900°C selama 2 jam
- Mendinginkan sample pada *desiccant* sampai suhu kamar
- Menimbang sisa peng-oven-an dan mencatat hasilnya
- Melakukan analisa kadar vanadium pentaoksida pada endapan sisa pembakaran sesuai prosedur.

Hasilnya secara ringkas akan dituangkan dalam tabel 3.8 sebagai berikut:

Tabel 3.8, Rencana Peringkasan kristal Benfield dengan oven suhu tinggi (Berat mula-mula=10 gr kristal)

No	Item	Satuan	I	II
1	Berat kristal benfield	Gr	10	10
2	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	800	900
3	Waktu	Jam	2	2

Dengan respon yang dilakukan adalah menimbang sisa berat endapan, persentase endapan sisa pembakaran dan perhitungan % yield.

Selanjutnya hasil sisa peng-oven-an dilarutkan dalam air dan dilakukan perendaman selama 1 malam, lalu dianalisa % berat V_2O_5 dengan menggunakan spectrophotometer. Secara ringkas hasilnya dituangkan dalam table 3.9.

Tabel 3.9, Rencana analisa % V_2O_5 setelah pelarutan sisa endapan pembakaran dari kristal Benfield

No	Item	Satuan	Pembakaran	Pembakaran
			pd T=800°C	pd T=900°C
1	Berat sample sisa pembakaran	gr	2	2
2	Volume air	ml	20	20
3	Lama perendaman	jam	24	24

Dengan respon yang diambil adalah pengamatan secara visual hasil larutan, warna, pengukuran PH dan hasil analisa % V_2O_5 dalam larutan.

3.3. Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini memfokuskan pada pengikatan vanadium pentaoksida yang ada pada limbah Benfield baik secara fisis melalui proses solidifikasi maupun secara kimia dengan menggunakan bahan kimia seperti : Kalium di Hidro Phosphat (KH_2PO_4), Di Sodium Phosphat (Na_2HPO_4), Tri Sodium Phosphat (Na_3PO_4), Ferro Sulfat ($FeSO_4$) dan larutan Asam Clorida 50%.

3.4. Lokasi Penelitian

Lokasi penelitian dilakukan di lay down dan laboratorium control PT. Pupuk Kalimantan Timur, Tbk Bontang - Kalimantan Timur.

3.5. Variabel Penelitian yang diamati

1. Untuk proses solidifikasi batako dan paving dengan limbah Benfield cair
 - a. Sebagai variabel bebas adalah perbandingan % berat pasir : % berat semen : % berat limbah Benfield cair.
 - b. Sebagai variabel kendali adalah waktu pengadukkan dan jumlah putaran (rpm) pengaduk.
 - c. Sebagai variabel terikat adalah kekerasan batako dan paving
2. Untuk proses solidifikasi paving dengan limbah Benfield kristal
 - a. Sebagai variabel bebas adalah perbandingan % berat pasir : % berat semen : % berat limbah Benfield kristal.
 - b. Sebagai variabel kendali adalah waktu pengadukkan dan jumlah putaran (rpm) pengaduk.
 - c. Sebagai variabel terikat adalah kekerasan paving

3. Pengolahan secara kimia untuk mengikat V_2O_5 dengan garam phosphat
 - a. Sebagai variabel bebas adalah % berat bahan kimia yang digunakan
 - b. Sebagai variabel kendali adalah waktu pengadukkan dan jumlah putaran (rpm) pengaduk.
 - c. Sebagai variabel terikat adalah % yield pengikatan V_2O_5
(Variabel tersebut diatas a,b,c berlaku untuk bahan kimia KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 dan Na_3PO_4)

4. Pengolahan secara kimia dengan reduksi menggunakan $FeSO_4$
 - a. Sebagai variabel bebas adalah % berat bahan kimia yang digunakan
 - b. Sebagai variabel kendali adalah waktu pengadukkan, jumlah putaran (rpm) pengaduk dan temperatur reaksi $90-105^\circ C$
 - c. Sebagai variabel terikat adalah % yield reduksi V^{+5}

5. Pengolahan secara kimia dengan reaksi kimia bertahap yaitu pengikatan V_2O_5 menggunakan Na_3PO_4 dilanjutkan dengan reduksi V^{+5} menjadi V^{+4} menggunakan $FeSO_4$
 - a. Sebagai variabel bebas adalah % berat bahan kimia Na_3PO_4 yang digunakan
 - b. Sebagai variabel kendali adalah waktu pengadukkan, jumlah putaran (rpm) pengaduk, temperatur reaksi dan % berat zat pereduksi ($FeSO_4$)
 - c. Sebagai variabel terikat adalah % yield pengikatan.

Selanjutnya dilakukan analisa untuk mengetahui persentase yield pengikatan vanadium pentaoksida dan persentase yield reduksi vanadium valensi 5 (V^{+5}) menjadi vanadium valensi 4 (V^{+4}).

3.6. Jenis dan Sumber Data

Data yang dipergunakan adalah data primer dari hasil percobaan.

3.7. Rancangan Penelitian

Penelitian ini dianggap berhasil apabila pada proses solidifikasi hasil analisa rendaman batako dan paving kadar V_2O_5 -nya nil (tidak ada). Pada pengolahan secara kimia dengan pengikatan V_2O_5 dan reduksi V^{+5} menjadi V^{+4} menggunakan garam fosfat dapat mengikat vanadium pentaoksida (V_2O_5) dan mereduksi V^{+5} menjadi V^{+4} seluruhnya yang ada didalam limbah Benfield cair, artinya tidak ada lagi vanadium pentaoksida dan V^{+5} dalam limbah Benfield cair tersebut, sehingga limbah Benfield cair dapat digunakan sebagai salah satu bahan bangunan yang aman bagi lingkungan melalui proses solidifikasi dengan dijadikan batako dan paving.

3.8. Teknik Pengambilan Sampel

Sampel limbah cair Benfield diambil dengan cara diaduk memakai gayung terlebih dahulu cairan limbahnya dari tengah hingga bagian atas drum secara perlahan sebanyak tiga kali baru dilakukan pengambilan sampel dengan gayung lalu dimasukkan ke jerigen plastik. Sedangkan untuk kristal Benfield dengan menggunakan sekop besi tanpa pengadukkan langsung diangkat dari dasar drum, lalu dimasukkan dalam wadah sampel.

3.9. Teknik Pengumpulan Data

Data yang digunakan dalam penelitian ini adalah data primer. Teknik yang digunakan untuk pengumpulan data primer untuk proses solidifikasi dilakukan pencatatan langsung hasil uji kuat tekan batako dan paving serta hasil uji perendaman batako dan paving yang didasarkan pada hasil analisa vanadium pentaoksida (V_2O_5) pada air rendaman batako dan paving. Sedangkan untuk proses kimia dilakukan pencatatan langsung dari hasil analisa dan perhitungan persentase pengikatan vanadium pentaoksida dengan bahan kimia Kalium di Hidro Fosfat (KH_2PO_4), Sodium Di Fosfat (Na_2HPO_4 / DSP) dan Tri Sodium Fosfat (Na_3PO_4) serta persentase reduksi vanadium valensi 5 ke vanadium valensi 4 dengan bahan kimia ferro sulfat ($FeSO_4$)

3.10. Analisis data

Secara fisis sesuai dengan hasil uji kuat tekan batako dan paving (dalam kg/cm^2) dan secara kimia sesuai dengan hasil analisa kadar vanadium pentaoksida dan ion vanadium valensi 5 (V^{+5}), lalu dilakukan perhitungan % yield pengikatan V_2O_5 dan reduksi V^{+5} . Selanjutnya dilakukan analisis berdasarkan atas kajian pustaka untuk mengambil kesimpulan guna menentukan alternatif pengelolaan awal limbah Benfield.

Metode yang digunakan adalah pencatatan langsung hasil analisa dan perhitungan % yield untuk diambil kesimpulan guna pengelolaan limbah Benfield.

BAB IV
HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

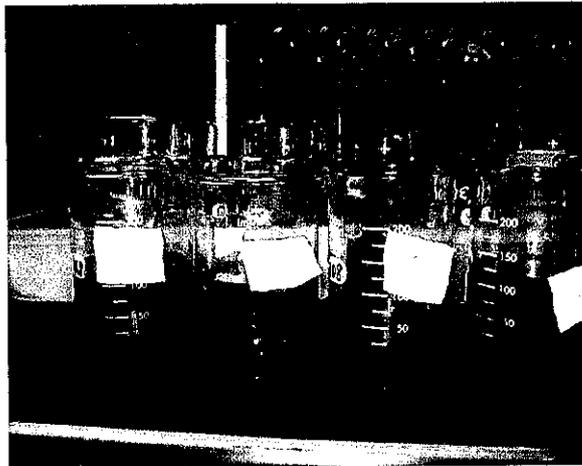
4.1 Kondisi Awal limbah benfield

Secara fisis penampakan limbah Benfield cair berwarna coklat tua kehitaman dan encer, limbah Benfield kristal yang bercampur dengan limbah cair berwarna putih bening. Lebih jelasnya dapat dilihat pada foto terlampir. Kristal Benfield bersifat higroskopis dan larut dalam air pada temperatur kamar. Hasil analisa komposisi limbah Benfield cair adalah sebagai berikut :

Tabel 4.1, Hasil analisa limbah Benfield cair

Komposisi	PH	SG	V ₂ O ₅ ,% wt	V ⁺⁵ % wt
Sample 1	11.58	1.45	1.5195	0.78
Sample 2	11.26	1.421	1.0246	0.66
Sample 3	11.35	1.415	0.7579	0.45
Sample 4	11.27	1.410	0.6126	0.38
Sample 5	11.46	1.430	0.9023	0.58

Sumber : Hasil Penelitian, 2004



Gambar 4.1, Sampel limbah Benfield cair

Selanjutnya dalam perhitungan dari hasil reaksi kimia pengikatan dengan bahan kimia KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 dan Na_3PO_4 maupun hasil reaksi reduksi dengan bahan kimia ferro sulfat digunakan % yield. Persen yield pengikatan dengan bahan kimia didefinisikan sebagai persen berat vanadium pentaoksida mula-mula (awal) dikurangi dengan persen berat vanadium pentaoksida akhir dibagi dengan persen berat vanadium pentaoksida mula-mula dikalikan dengan seratus persen, secara ringkas dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\% \text{ yield pengikatan} = \frac{(\% \text{ berat } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ awal} - \% \text{ berat } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ akhir}) \times 100 \%}{\% \text{ berat } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ awal}}$$

Sedangkan perhitungan persen yield hasil reduksi didefinisikan sebagai persen berat vanadium valensi 5 (V^{+5}) mula-mula (awal) dikurangi dengan persen berat vanadium valensi 5 (V^{+5}) akhir dibagi dengan persen berat vanadium valensi 5 (V^{+5}) mula-mula (awal) dikalikan dengan seratus persen, secara ringkas dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\% \text{ yield reduksi} = \frac{(\% \text{ berat } \text{V}^{+5} \text{ awal} - \% \text{ berat } \text{V}^{+5} \text{ akhir}) \times 100 \%}{\% \text{ berat } \text{V}^{+5} \text{ awal}}$$

Hasil analisa logam dalam limbah Benfield cair yang dilakukan oleh pihak ketiga adalah logam arsenic (As), Barium(Ba), Cadmium(Cd), Total Cromium (Cr) yang hasilnya masih dibawah baku mutu yang ditetapkan.

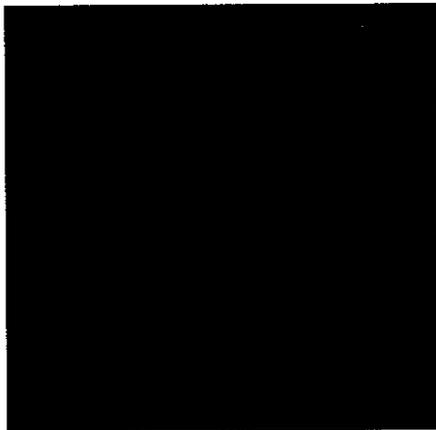
4.2 Pengolahan secara kimia

Pengolahan secara kimia dilakukan dengan menggunakan bahan kimia Na_3PO_4 (Tri Sodium Phosphat), Na_2HPO_4 (di sodium phosphat), KH_2PO_4 (kalium di hidro phosphate), FeSO_4 (Ferro Sulfat) untuk reaksi reduksi vanadium valensi 5 ke vanadium valensi 4, serta reaksi bertahap antara TSP dan FeSO_4 . Prinsipnya mereaksikan bahan kimia dengan vanadium yang ada di limbah Benfiled cair, sehingga diharapkan ion vanadium terikat pada phosphat dan tidak terlindi (*leaching*)

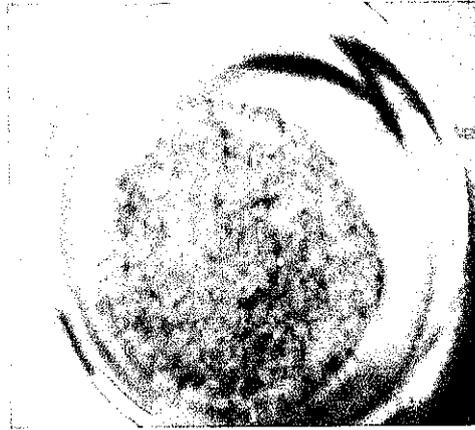
lagi. Dipilih bahan kimia tersebut karena didasarkan pada ion fosfat yang mempunyai 3 valensi yaitu valensi 1, 2 dan 3.

a. Teknik pengikatan vanadium dengan bahan kimia

Teknik pengikatan vanadium dengan bahan kimia yang berasal dari garam fosfat : bervalensi tiga yaitu Na_3PO_4 (Tri Sodium Phosphat), bervalensi dua yaitu Na_2HPO_4 (Di Sodium Phosphat atau DSP) dan bervalensi satu yaitu KH_2PO_4 pada PH original sekitar 11 – 12.



Gambar 4.2, Bahan kimia DSP



Gambar 4.3, Bahan kimia Ferro sulfat

b. Reaksi reduksi oksidasi (redoks)

Dengan mereaksikan antara limbah Benfield cair dan zat pereduksi dengan perbandingan tertentu antara bahan baku limbah dan zat pereduksi. Limbah Benfield mengandung vanadium V^{+5} dan V^{+4} . Sedangkan zat pereduksi yang umum adalah SO_2 , asam oksalat, Ferro sulfat, hidrazine, asam formiat dan ethanol dapat mereduksi V^{+5} menjadi V^{+4} menghasilkan vanadium warna biru atau V^{+4} dalam ion vanadyl VO^{+2} . Reaksinya sangat lambat pada suhu kamar dan lebih cepat bila suhu dinaikkan sesuai dengan persamaan Arrhenius.

Dipakai zat pereduksi *ferro sulfat* karena di dalam sistem V^{+5} membentuk lapisan pasif melindungi logam besi pada peralatan sistem benfield agar tidak terkorosi, sehingga di sistem senantiasa dilakukan proses oksidasi V^{+4} menjadi V^{+5} , zat pengoksidasinya menggunakan kalium nitrit (KNO_2). Namun dalam pengikatan vanadium disini justru menggunakan proses sebaliknya yaitu reduksi V^{+5} menjadi

V^{+4} . Agar sesuai dengan sistem di larutan Benfield maka digunakan zat pereduksi yang mengandung logam besi yaitu *ferro sulfat* yang akan mereduksi V^{+5} menjadi V^{+4} dalam bentuk vanadyl sulfat, $VOSO_4 \cdot xH_2O$. Vanadyl sulfat adalah kristal biru dimana kelarutan dalam air sangat kecil.

Variabel yang digunakan dalam mereaksikan limbah benfield dan ferro sulfat adalah waktu reaksi, dan prosentase berat zat pereduksi terhadap sampel Benfield pada suhu mendekati suhu sistem dimana larutan Benfield digunakan sebagai penyerap gas CO_2 pada suhu sekitar $90^\circ C - 105^\circ C$.

c. Teknik pengikatan vanadium secara bertahap

Guna mendapatkan pengikatan vanadium pentaoksida secara maksimal maka digunakan teknik pengikatan bertahap, yaitu dari hasil optimal pengikatan vanadium dengan bahan kimia tri sodium fosfat kemudian dilanjutkan dengan reaksi redoks menggunakan ferro sulfat dengan kadar yang optimum pada suhu sekitar $90 - 105^\circ C$.

d. Secara thermal

Limbah kristal Benfield dibakar/dioven pada suhu $800^\circ C$ (pada titik leleh vanadium pentaoksida) dan $900^\circ C$ sehingga komponen Benfield lainnya terbakar semua kecuali vanadium pentaoksida, kemudian sisa pembakaran didinginkan, selanjutnya endapan yang didapat ditimbang. Hitung dan catat prosentase berat. Perbedaan temperatur tersebut untuk mengetahui selisih berat endapan (selisih persentase berat) yang terbentuk.

4.3. Penelitian yang dilakukan

Teknik solidifikasi adalah teknik peringkasan limbah, dimana limbah cair dan padat/kristal Benfield dijadikan batako dan paving. Batako adalah batu buatan tanpa dibakar yang merupakan salah satu bahan bangunan yang biasanya digunakan untuk tembok rumah. Sedangkan paving adalah seperti batako berbentuk segienam yang biasanya digunakan untuk lantai parkir mobil atau keperluan lainnya yang diinjak.

Bahan standart yang digunakan untuk pembuatan batako dan paving adalah campuran pasir, semen dan air dengan perbandingan tertentu. Limbah cair Benfield

dipertukarkan sebagai pengganti sebagian ataupun keseluruhan air dalam pembuatan batako dan paving.

Sedangkan kristal Benfield dipertukarkan sebagai pengganti sebagian pasir. Setelah batako dan paving terbentuk dilakukan uji kekerasan. Sebagai standart uji kekerasan batako dipakai batako pasaran yang dijual di Bontang dan batako standart SNI 03-0349-89 atau SII 0285-84 dan untuk uji kekerasan paving dipakai standart pasaran dan SNI 03-0691-1996.

Setelah lolos dari uji kekerasan maka dilanjutkan dengan uji perendaman (pra TCLP). Uji perendaman dilakukan untuk mengetahui apakah vanadium pentaoksida dapat diikat dengan cara solidifikasi atau tidak. Bila vanadium pentaoksida tidak dapat diikat dengan cara solidifikasi maka hasil uji perendaman pada filtrat rendaman batako maupun paving akan positif menunjukkan kandungan vanadium pentaoksida. Sebagai standart uji perendaman dipakai filtrat rendaman batako dan paving pasaran di Bontang Kalimantan Timur, dimana hasil analisa komponen vanadium pentaoksida-nya dijadikan acuan uji perendaman, selain itu juga mengacu pada nilai baku mutu V_2O_5 di lingkungan.

a. Komposisi Batako

Merupakan uji coba untuk mengetahui visualisasi pembuatan batako, komposisinya didasarkan atas pengukuran secara acak pada tahapan uji coba dengan urutan pasir, semen, air dan limbah Benfield cair.

Tabel 4.2 : Hasil perhitungan Komposisi Batako

Komposisi	Pasir,%wt	Semen, % wt	Air,% wt	Limbah Benfield cair,%
Batako 1	99.47	0.35	0.18	-
Batako 2	78.15	0.80	7.56	4.20
Batako 3	95	3	2	-
Batako 4	80	8	-	12
Batako 5	76.2	7.37	-	16.39

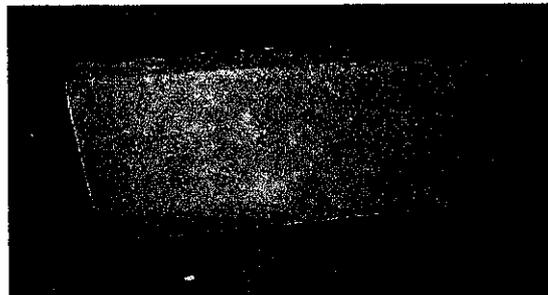
Sumber : Hasil Perhitungan, 2004

Batako yang dilihat secara visual dari sampel 1, 2, 3, 4 dan 5 seperti terlihat pada foto dibawah ini :



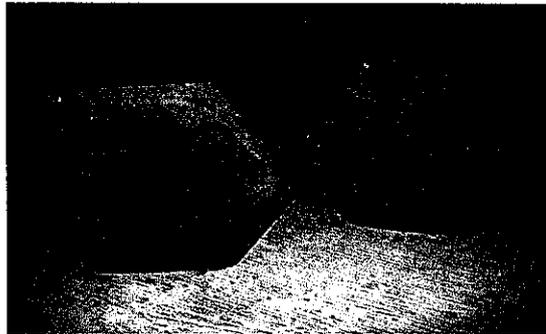
Gambar 4.4, Batako pejal hasil percobaan pra penelitian

Gambar. 4.4 menunjukkan bahwa batako pejal berukuran kecil tanpa rongga dan kondisinya sudah kering. Bahan baku yang digunakan adalah pasir sungai, semen Tonasa dan limbah Benfield cair. Penampakan berwarna kuning kecoklatan berasal dari warna asli pasir sungai yang digunakan yaitu berwarna kuning kecoklatan. Batako pejal ini biasanya dibuat secara manual dan pengeringan dilakukan secara alami di tempat yang teduh.



Gambar 4.5, Batako berongga hasil percobaan pra penelitian

Gambar 4.5 menunjukkan batako berongga biasanya berukuran lebih besar bila dibandingkan dengan batako pejal dan kondisinya sudah kering. Cara pembuatannya dicetak dengan menggunakan mesin press tanpa merk. Bahan dasar berasal dari pasir kuarsa, semen Tonasa dan limbah Benfield cair. Penampakan warna keabu-abuan karena bahan dasarnya baik pasir maupun semen berwarna abu-abu. Pasir yang digunakan adalah pasir kwarsa yang didatangkan dari Sulawesi, pengeringan dilakukan secara alami di tempat yang teduh.



Gambar 4.6, Paving hasil percobaan pra penelitian

Gambar 4.6 menunjukkan paving yang dijual di pasaran Bontang berwarna abu-abu dan kondisinya kering, permukaan agak berlumut karena terkena hujan. Sedangkan paving yang berwarna kecoklatan adalah paving hasil percobaan dengan bahan baku pasir sungai, semen Tonasa dan limbah Benfield kristal. Kondisi paving percobaan tidak bisa kering karena Benfield Kristal bersifat higroskopis (menyerap air) sehingga paving percobaan kondisinya basah terus meskipun sudah lama dibiarkan di tempat terbuka.

b. Komposisi paving

Paving yang dibuat dengan komposisi bahan pasir, semen, air, limbah Benfield cair dan limbah Benfield kristal, ditakar dengan takaran ember plastik yang biasa digunakan oleh pembuat paving di pasaran Bontang, Kalimantan Timur, kemudian dilakukan penimbangan terhadap bahan-bahan tersebut, ini merupakan percobaan pendahuluan sehingga diperoleh komposisi secara acak. Hasil perhitungan komposisi paving dituangkan dalam tabel 4.3.

Tabel 4.3 : Hasil Perhitungan Komposisi Paving

Komposisi	Pasir (% wt)	Semen (% wt)	Air (% wt)	Limbah Benfield cair (% wt)	Limbah Benfield kristal (% wt)
Paving 1	75	18	7	-	-
Paving 2	76.27	15.25	-	13.56	-
Paving 3	61	25	-	13.56	-
Paving 4	61.64	24.66	-	-	13.7
Paving 5	66.18	26.47	-	7.35	-

Sumber : Hasil Perhitungan, 2004

4.4. Penelitian secara fisis

Pengikatan vanadium di limbah Benfield cair maupun kristal secara fisis dilakukan dengan membuatnya menjadi batako dan paving atau memakai metode solidifikasi. Limbah Benfield cair digunakan sebagai pengganti sebagian air ataupun air secara keseluruhan didalam pembuatan batako atau paving. Sedangkan kristal Benfield digunakan sebagai pengganti sebagian pasir. Setelah batako dan paving terbentuk dilakukan uji kekerasan (*strength*) dan uji perendaman. Hasil uji kekerasan dapat dilihat pada tabel 4.4 dan uji perendaman pada tabel 4.5.

Tabel 4.4, Hasil uji kekerasan Batako

No (a)	Code b	Ukuran c	Visual D	K omposisi Persentase bahan batako (%)				Strength kg/cm ² (i)	Kerangan (j)
				Pasir (e)	Semen (f)	Limbah (g)	Air (h)		
1	Batako I	39*20*9.5	standart besar	99.47	0.18	-	0.35	9.6	Berongga
2	Batako II	39*20*9.5	Batako besar	78.15	7.56	10.08	4.2	27.5	Berongga
3	Batako III	29*13.5*9.5	std kecil manual	95	3	-	2	16.7	pejal
4	Batako IV	29*13.5*9.5	kecil perc. Man	80	8	12	-	33.3	pejal
5	Batako V	39*20*9.5	Batako besar	76.2	7.37	16.39	-	33	Berongga
6	Paving 1	Segi enam	standart pasar	75	18	-	7	59.5	pejal
7	Paving 2	Segi enam	standart percc	76.27	15.25	13.56	-	48.2	pejal
8	Paving 3	Segi enam	standart percc	61	25	14	-	58.1	pejal
9	Paving 4	Segi enam	standart percc	61.64	24.66	13.7 *	-	36.8	peja
10	Paving 5	Segi enam	standart percc	66.18	26.47	7.35		72.3	pejal

Sumber : Hasil Penelitian 2004

Catatan *) Limbah berupa kristal benfield, kristal masih tampak di permukaan paving, kadang paving tidak kering, lembab terus, bila kena air kristal dipermukaan paving larut dan bekasnya di paving jadi berlobang.

Dari tabel 4.4 tentang hasil uji kekerasan pra penelitian batako menunjukkan bahwa komposisi perbandingan pasir : semen : air = 99.47% : 0.18% : 0.35% adalah batako standart besar berongga yang ada di pasaran Bontang dengan hasil uji tekan atau *Strength* adalah 9.6 kg/cm² sedangkan komposisi perbandingan pasir: semen : air = 95% : 3% : 2% adalah batako standart kecil pejal yang ada di pasaran, hasil uji tekan atau *Strength* adalah 16.7 kg/cm². Sedangkan komposisi perbandingan pasir : semen : limbah Benfield cair : air = 78.15% : 7.56% : 10.08% : 4.2% hasil uji tekannya 27,5 kg/cm². Untuk komposisi perbandingan pasir : semen : limbah Benfield cair = 80% : 8% : 12% hasil uji tekannya adalah 33.3 kg/cm², untuk komposisi perbandingan pasir : semen : limbah Benfield cair = 76.2% : 7.37% : 16.56% hasil uji

kuat tekannya adalah 33 kg/cm^2 . Kriteria uji tekan batako yang baik sekitar $30 - 40 \text{ kg/cm}^2$ (SNI 40 kg/cm^2). Kemudian Batako standart pasaran di Bontang dan batako hasil percobaan dengan hasil uji tekan diatas 30 kg/cm^2 dilakukan uji perendaman.

Untuk komposisi paving dengan perbandingan pasir : semen : air = $75\% : 18\% : 7\%$ hasil uji tekannya adalah 59.5 kg/cm^2 , ini adalah komposisi standart paving yang ada di pasaran Bontang. Sedangkan komposisi paving dengan perbandingan pasir : semen : limbah Benfield cair = $76.27\% : 15.25\% : 13.56\%$ hasil uji tekannya adalah 48.2 kg/cm^2 . Untuk komposisi paving dengan perbandingan pasir : semen : limbah Benfield cair = $61\% : 25\% : 14\%$ hasil uji tekannya adalah 58.1 kg/cm^2 , selanjutnya komposisi paving dengan perbandingan pasir : semen : limbah Benfield cair = $66.18\% : 26.47\% : 7.35\%$ hasil uji tekannya adalah 72.3 kg/cm^2 . Khusus untuk komposisi paving dengan perbandingan pasir : semen : limbah Benfield kristal = $61.64\% : 24.66\% : 13.7\%$ dengan hasil uji tekan 36.8 kg/cm^2 . Paving dengan komposisi Benfield kristal ini penampakan secara visual tidak halus, kristal nampak kelihatan pada permukaan paving dan tidak bisa lebur tercampur bahan lainnya, kondisi paving tidak bisa kering, basah terus meskipun sudah dijemur di terik matahari. Kristal yang berada pada permukaan paving lama kelamaan hilang dan meninggalkan bekas berlobang pada permukaan paving sehingga secara phisik kristal Benfield ini tidak dapat digunakan sebagai bahan pembuatan paving atau batako, karena kristal Benfield bersifat *higroskopis* (menyerap air) sehingga bila terkena air akan larut.

Selanjutnya dilakukan uji perendaman untuk batako dan paving standart dari hasil percobaan pra penelitian yang memenuhi hasil uji tekan dengan kriteria sama dengan atau lebih besar dari batako dan paving standart.

Tabel 4.5, Hasil Uji perendaman Batako Pra Penelitian

No a	Code B	Strength kg/cm ² c	Perendaman	
			V ₂ O ₅ ,ppm hari ke-21 (d)	V ₂ O ₅ ,ppm hari ke-53 (e)
1	Batako I	9.6	-	-
2	Batako II	27.5	8.62	243
3	Batako III	16.7	-	-
4	Batako IV	33.3	13.5	616.5
5	Batako V	33	46.22	1093
6	Paving 1	59.5	-	-
7	Paving 2	48.2	-	-
8	Paving 3	58.1	-	-
9	Paving 4	36.8	-	-
10	Paving 5	72.3	8.56	517

Sumber : Hasil Penelitian, 2004

Tabel 4.5 diatas adalah hasil uji perendaman, dimana batako dan paving standart dan percobaan direndam dalam ember plastik menggunakan air biasa sebanyak 5 liter. Hasil analisa total vanadium dari ekstrak batako dan paving pada hari ke - 21 dan ke - 53 adalah nil untuk batako dan paving standart pasaran di Bontang. Sedangkan batako dan paving percobaan dengan menggunakan limbah Benfield cair hasil analisa total vanadiumnya positif, sekitar 8.56 – 46.22 ppm pada hari ke-21 dan sekitar 243-1093 ppm pada hari ke-53.

Kemudian dibuat lagi batako dengan komposisi yang memenuhi uji tekan ditambah dengan CaO dengan *curing time* 7 hari kemudian dioven pada suhu 200°C selama 1 jam, didinginkan semalam lalu dilakukan uji perendaman. Hasil analisa vanadium total pada hari ke-1 nil namun pada hari ke-40 total vanadiumnya 428 ppm. Dengan memperhatikan dan mengevaluasi hasil solidifikasi atau pengikatan limbah Benfield yang mengandung vanadium secara fisis kurang memuaskan karena masih ada vanadium yang belum lolos dari uji perendaman.

Pengelolaan limbah Benfield cair dan limbah Benfield kristal secara fisis dengan dijadikan batako serta paving hasilnya secara penampakan visual dan uji kekerasan dapat diterima, namun secara perendaman belum memenuhi syarat, karena masih ada unsur vanadium yang terkandung dalam limbah Benfield tidak terikat secara fisis oleh semen dan pasir dalam komponen batako dan paving, sehingga cara ini masih membahayakan lingkungan karena akan tercemar oleh vanadium bila batako dan paving yang telah dibuat digunakan sebagai bahan bangunan

4.5. Pengikatan vanadium secara kimia

Penelitian pendahuluan pengikatan vanadium secara kimia dilakukan dengan mereaksikan limbah Benfield cair menggunakan beberapa bahan kimia yaitu HCl 50% untuk menurunkan PH limbah Benfield sampai ke kondisi netral dengan maksud agar vanadium dapat diikat dan tidak larut kembali, hal ini berdasarkan sifat vanadium yang tidak larut di air dalam arti PH air netral sehingga PH Benfield 13 diturunkan dengan menambah HCl 50% samapi ke PH sekitar 6,4 - 7. Memakai Na_2HPO_4 (di sodium phosphat atau disebut DSP) dengan memanfaatkan reaksi penggaraman dimana atom H dalam DSP digantikan dengan atom logam vanadium sehingga diharapkan vanadium terikat dalam DSP sehingga tidak larut lagi dalam limbah Benfield. Hasil pra penelitian tercantum dalam tabel 4.6.

Tabel 4.6, Pengikatan limbah Benfield secara kimia

No	Item	Satuan	I	II	III	IV	V
1	PH		11.47	11.35	10.06	9.21	6.44
2	Sampel Benfield cair	gr	653.5	536.5	116	100	58
3	HCl 50%	ml	-	-	20	30	55
4	Na_2HPO_4	%	-	30	30	20	4
5	KH_2PO_4	%	5	-	-	-	-
6	V_2O_5 mula-mula	%	1.36	1.36	0.53	0.59	0.48
7	V_2O_5 sisa reaksi	%	1.35	1.07	0.35	0.41	0.33
8	Yield Pengikatan	% berat	0.74	15.1	0.33	30.5	31.04
9	Pemanasan pd 50°C	menit	15	-	-	-	-
10	Lama Pengadukan	menit	360	15	15	15	15

Sumber : Hasil Penelitian, 2004

Untuk meningkatkan pengikatan logam vanadium masih menggunakan prinsip penggaraman yang menggunakan KH_2PO_4 , dimana jumlah atom H dua kali lipat dibandingkan Na_2HPO_4 dengan maksud agar pengikatan logam vanadium lebih banyak dan lebih kuat karena jumlah atom H yang digantikan dengan logam vanadium lebih banyak.

Dari tabel 4.6 adalah hasil pengikatan limbah Benfield cair secara kimia dengan menggunakan beberapa bahan kimia dilakukan pada saat pra penelitian dan yang bisa ditindak lanjuti dalam penelitian adalah reaksi kimia dengan menggunakan bahan kimia DSP, KH_2PO_4 pada PH original, sedangkan pengikatan vanadium dengan menurunkan PH original digunakan larutan asam clorida 50% sampai kondisi

mendekati netral pada PH 6-7, dan yield yang didapat sekitar 31.04% namun dalam pelaksanaannya kurang menguntungkan karena terjadi pengenceran sampel sehingga memperbanyak limbah dan terjadi reaksi eksotermis saat pencampuran antara limbah dan larutan asam clorida, sehingga pengikatan vanadium dengan penurunan PH tidak dilanjutkan dalam penelitian.

Dalam penelitian selanjutnya selain pengikatan vanadium dengan menggunakan Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 juga akan dicoba dengan Na_3PO_4 serta menggunakan reaksi reduksi dimana vanadium valensi 5 direduksi menjadi vanadium valensi 4 dan menjadi ion vanadyl sulfat berupa kristal biru yang merupakan kebalikan dari proses oksidasi yang terjadi di sistem sebenarnya. Untuk mengoptimalkan pengikatan vanadium selanjutnya akan digunakan pengikatan secara bertahap yaitu dengan cara kimia direaksikan dengan TSP dan dilanjutkan dengan reaksi redoks dengan bahan kimia ferro sulfat.

Cara kimia lainnya yaitu secara thermal dengan menggunakan panas dan oksigen untuk membakar zat-zat yang mempunyai titik leleh dibawah V_2O_5 sehingga sisa hasil pembakaran jumlah limbahnya lebih sedikit dan vanadium tidak menguap ke lingkungan, hal ini diharapkan jumlah limbah sisa pembakaran lebih sedikit jumlahnya dan akan lebih mudah untuk ditangani selanjutnya. Percobaan pembakaran menggunakan oven dengan temperatur tinggi 800°C dan 900°C , sisa hasil pembakaran ditimbang dan dihitung persentase dari padatan yang tertinggal terhadap mula-mula.

4.5.1 Pengolahan secara kimia dengan reduksi

Bahan yang dipakai sebagai zat pereduksi adalah FeSO_4 (ferro sulfat) yang di reaksikan dengan limbah Benfield dengan variabel berubah waktu kontak 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 menit, variabel tetap : jumlah limbah 100 gr, jumlah zat pereduksi 5% terhadap sampel limbah dan temperatur reaksi 60°C . Hasilnya tertera pada tabel 4.7.

Tabel 4.7, Reduksi V^{+5} dengan $FeSO_4$, variabel waktu kontak

No	Item	Satuan	I	II	III	IV	V	VI
1	Berat limbah benfield	Gr	100	100	100	100	100	100
2	Berat $FeSO_4$	Gr	5	5	5	5	5	5
3	Perbandingan $FeSO_4$ thp limbah Benfield	%	5	5	5	5	5	5
4	Waktu aduk	Menit	10	20	30	40	50	60
5	Temperatur	$^{\circ}C$	60	60	60	60	60	60
6	V^{+5} sisa thp mula-mula	% berat	0.68	0.66	0.63	0.53	0.52	0.43
7	Yield	%	12.46	15.77	18.67	31.82	33.46	44.48

Sumber : hasil Penelitian, 2004

Dari table 4.7 diatas menunjukkan bahwa semakin lama waktu kontak maka persentase yield reduksi dari V^{+5} menjadi V^{+4} semakin besar yaitu 44.48% pada waktu kontak 60 menit, hal ini sesuai dengan kinetika reaksi yang merupakan fungsi waktu. Disamping itu perlu diketahui bahwa masih ada di filtrat sisa hasil reaksi V^{+5} sebanyak 55.52% dan filtrat yang didapat semakin sedikit dengan bertambahnya waktu kontak reaksi karena semakin banyak penguapan yang terjadi.

Untuk meningkatkan % yield reduksi maka dibuat variable konsentrasi $FeSO_4$ dengan waktu reaksi 60 menit dan temperature 90 – 105 $^{\circ}C$ mendekati kondisi proses yang sesungguhnya. Hasilnya dapat dilihat pada table 4.8

Tabel 4.8, Reduksi V^{+5} dengan $FeSO_4$, variabel persentase $FeSO_4$

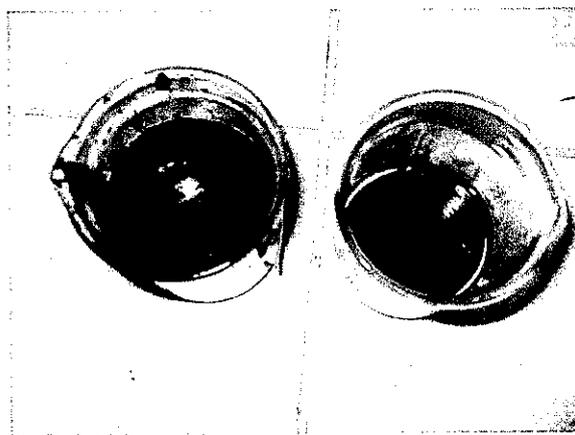
No	Item	Satuan	I	II	III	IV	V
1	Berat limbah benfield	gr	150	150	150	150	150
2	Berat $FeSO_4$	gr	7.5	11.25	15.1	18.75	22.5
3	Perbandingan $FeSO_4$ Thp limbah Benfield	%	5	7.5	10	12.5	15
4	Waktu aduk	menit	60	60	60	60	60
5	Temperatur	$^{\circ}C$	90	90	90	90	90
6	V^{+5} sisa thp mula-mula	% berat	0.69	0.51	0.41	0.4	Tdk ada filtrat
7	Yield	%	12.18	34.45	47.44	48.65	-

Sumber : Hasil Penelitian, 2004

Tabel 4.8 adalah hasil reaksi reduksi limbah Benfield cair dengan jumlah ferro sulfat sebagai zat pereduksi dipakai sebagai variable berubah. Disini dipakai konsentrasi ferro sulfat mulai 5%, 7.5%, 10%, 12.5% dan 15%, waktu kontak dibuat 60 menit dan temperature sekitar 90 $^{\circ}C$ - 105 $^{\circ}C$ guna meningkatkan kecepatan reaksi

dan sekaligus sebagai pendekatan terhadap kondisi operasi reaksi redoks yang sebenarnya di system CO₂ removal. Hasil reaksi pada table 4.8 menunjukkan bahwa semakin besar persentase zat pereduksi yang digunakan semakin besar yield-nya. Yield maximum yang didapat adalah 48.65% pada persentase zat pereduksi 12.5%. Pada persentase zat pereduksi semakin besar maka filtrate yang didapat semakin sedikit karena semakin banyak endapan yang terbentuk. Sedangkan pada persentase zat pereduksi 15%, tidak ada filtrate yang didapat, hasil reaksi berupa pasta hitam lunak pada suhu kamar.

Pengolahan limbah Benfield cair secara kimia dengan reaksi reduksi menggunakan ferro sulfat sebagai zat pereduksi, yield yang didapat dari reaksi reduksi vanadium valensi 5 (V⁺⁵) menjadi vanadium (V⁺⁴) dalam bentuk kristal biru gelap vanadyl sulfat VOSO₄.xH₂O adalah 48.65% berat pada persentase ferro sulfat 12.5% berat. Artinya bahwa masih ada V⁺⁵ yang ada di filtrate sisa hasil reaksi sebesar 51.35% berat. Pada persentase ferro sulfat 15% berat sampel jenuh hingga pada akhir reaksi sampel menjadi pasta warna hitam lunak. Hasil pelarutan pasta hitam dalam air demineralisasi pada konsentrasi 50% berat, dari hasil analisa didapatkan % berat V₂O₅ sebesar 0.0434% berat, artinya masih ada vanadium dalam limbah Benfield tersebut yang belum terikat.



Gambar 4.7, Warna hitam hasil reaksi redoks dgn FeSO₄ 15 % berat dan warna coklat hasil reaksi dengan TSP

4.5.2 Pengikatan V₂O₅ dengan bahan kimia KH₂PO₄

Hasil penelitian pengikatan vanadium penta oksida (V₂O₅) dengan bahan kimia Kalium di Hidrogen Phosphat (KH₂PO₄) tertera pada tabel 4.9

Tabel 4.9, Pengikatan Vanadium dengan KH_2PO_4
(% V_2O_5 mula-mula=1.51% berat)

No	Item	Satuan	I	II
1	Berat limbah benfield	gr	100	100
2	Berat KH_2PO_4	gr	5	7.5
3	Perbandingan KH_2PO_4 thp limbah Benfield	%	5	7.5
4	Waktu aduk	menit	15	15
5	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	75	75
6	V_2O_5 sisa thp mula-mula	% berat	1.5	1.46
7	Yield	%	1.1	2.34

Sumber : Hasil Penelitian, 2004

Dari table 4.9 untuk pengikatan vanadium di limbah Benfield cair dengan menggunakan KH_2PO_4 tidak dapat dilakukan pada suhu kamar karena setelah dilakukan pengadukan selama 6 jam pada suhu kamar KH_2PO_4 tidak dapat larut dengan sempurna, artinya masih ada endapan putih dari KH_2PO_4 ketika pengadukan dihentikan. Oleh sebab itu reaksi dilakukan dengan pemanasan dengan suhu 75°C guna mempercepat pelarutan dan mempercepat reaksi kimia, waktu reaksi dilakukan selama 15 menit. Pada pemanasan ini KH_2PO_4 larut secara sempurna namun hasil analisa menunjukkan bahwa vanadium di filtrate masih tinggi dalam arti yield yang didapat sangat kecil sekali sekitar 1.1% berat dan 2.34% berat, selain itu setelah didinginkan pada suhu kamar, maka KH_2PO_4 yang terlarut pada waktu pemanasan mengendap kembali atau terpisah dan tidak larut, sehingga variable persentase KH_2PO_4 tidak dilanjutkan lagi karena yield yang dihasilkan sangat kecil (sisa vanadium di limbah Benfield cair masih banyak).

4.5.3 Pengikatan dengan bahan kimia DSP

Tabel 4.10 menunjukkan hasil reaksi pengikatan vanadium di limbah Benfield cair dengan menggunakan di sodium phosphate (Na_2HPO_4 atau DSP)

Tabel 4.10, Pengikatan Vanadium dengan Di Sodium Phosphat (DSP)
(V_2O_5 mula-mula=1.51% berat)

No	Item	Satuan	I	II	III	IV	V
1	Berat limbah benfield	gr	100	100	100	100	100
2	Berat DSP	gr	15	20	25	30	35
3	Perbandingan DSP thp limbah Benfield	%	15	20	25	30	35
4	Waktu aduk	menit	15	15	15	15	15
5	Suhu	°C	kamar	kamar	kamar	kamar	kamar
6	V_2O_5 sisa thp mula-mula	% berat	1.49	1.42	1.26	1.17	Jadi pasta
7	Yield	%	1.94	6.57	17.34	23	-

Sumber : Hasil Penelitian, 2004

Kondisi operasinya adalah : sebagai variable berubah persentase berat DSP 15%, 20%, 25% , 30%, 35% berat terhadap limbah Benfield cair dan sebagai variable tetap adalah : waktu kontak dibuat 15 menit pada suhu kamar.

Hasilnya semakin besar persentase DSP semakin besar yield yang didapat (vanadium pentaoksida yang diikat) karena konsentrasi larutan semakin besar, hal ini sesuai dengan kecepatan reaksi sebagai fungsi konsentrasi. Yield maksimum yang didapat dari reaksi pengikatan tersebut adalah 23% berat pada persentase DSP yang cukup tinggi yaitu 30% berat. Sedangkan pada persentase DSP 35% berat , sampel menjadi pasta berwarna coklat muda sehingga tidak dapat dilakukan analisa. Kemudian pasta tersebut dibuat larutan 50% dalam air demineralisasi dan dilakukan analisa terhadap persentase V_2O_5 , dari hasil analisa didapatkan % V_2O_5 sebesar 0.2024 % berat, artinya V_2O_5 belum terikat sepenuhnya oleh DSP.



Gambar 4.8 : Hasil reaksi limbah Benfield cair dengan DSP 35% berat

4.5.4 Pengikatan dengan bahan kimia TSP

Hasil penelitian pengikatan vanadium penta oksida dengan menggunakan Tri Sodium Phosphat (TSP) seperti tertera dalam tabel 4.11.

Tabel 4.11, Pengikatan Vanadium dengan Tri Sodium Phosphat(TSP)
(Mula-mula $V_2O_5 = 1.51$ % berat).

No	Item	Satuan	I	II	III	IV
1	Berat limbah benfield	gr	100	100	100	100
2	Berat TSP	gr	15	20	25	30
3	Perbandingan TSP	%	15	20	25	30
	thp limbah Benfield					
4	Waktu aduk	menit	15	15	15	15
5	Temperatur	°C	Kamar	Kamar	Kamar	Kamar
6	V_2O_5 sisa thp mula-mula	% berat	0.7041	0.6893	0.6525	Ada endapan putih
7	Yield	%	53.37	54.35	56.79	-

Sumber : Hasil Penelitian, 2004

Dari tabel 4.11 tersebut dapat disimpulkan bahwa pengikatan cara kimia dengan Tri Sodium Phosphat (TSP) yang merupakan garam phosphat valensi 3 dari ion PO_4^{3-} yield yang didapat lebih tinggi dibandingkan dengan garam phosphat bervalensi 2 atau 1 yang dapat dilihat pada tabel 4.8 dan 4.9.

Konsentrasi TSP yang digunakan adalah 15%, 20%, 25%, 30% dengan yieldnya 53.37%, 54.35%, 56.79% dan pada konsentrasi 30% terdapat endapan putih yang menandakan larutan sudah sangat jenuh, filtrat sulit diambil, sehingga tidak dilakukan analisa.

Dengan mengetahui bahwa yield yang didapat maksimum 56.79% pada konsentrasi TSP 25% serta tidak mungkin lagi menaikkan konsentrasi TSP guna menambah yield maka akan dilakukan pengikatan vanadium secara bertingkat yaitu memadukan pengikatan dengan TSP dan ferrosulfat. Dari pengikatan yang menggunakan garam phosphat yaitu KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 yang paling efektif dalam menggunakan bahan kimia Na_3PO_4 karena mempunyai valensi paling tinggi yaitu 3.

Dari hasil percobaan ini dapat pula dibuktikan hipotesa, bahwa yang berperan dalam ikatan kimia adalah bukan atom hidrogen yang ada dalam garam asam phosphat, melainkan jumlah valensi dari garam phosphat tersebut.

4.5.5 Pengikatan bertahap dengan bahan kimia TSP dan redoks

Hasil penelitian pengikatan vanadium secara bertahap dengan menggunakan TSP dan dilanjutkan dengan reaksi redoks hasilnya dapat dilihat pada tabel 4.12.

Tabel 4.12, Pengikatan bertahap dgn TSP dan redoks

No	Item	Satuan	Variabel I	Variabel II
	Tahap 1, pengikatan dgn TSP			
1	Berat sample limbah Benfield	gr	150	150
2	% TSP terhadap sample Benfield	%	20	25
3	Waktu pengadukkan	menit	15	15
4	Temperatur	°C	50	50
5	Hasilnya	visual	warna coklat kental	warna coklat kental
	Tahap 2, dilanjutkan dgn redoks			
6	% FeSO ₄ terhadap sample Benfield	% berat	15	15
7	Temperatur	°C	100 - 105	80 - 85
8	Waktu pengadukkan	menit	18	18
9	Visual, warna coklat dodol		Pasta mengental seperti dodol	Pasta mengental seperti dodol

Pengikatan vanadium dalam limbah Benfield tahap pertama dengan menggunakan reaksi kimia memakai bahan kimia TSP pada konsentrasi 20% berat dan 25% berat, dipilih konsentrasi ini karena didasari pada reaksi sebelumnya, pada konsentrasi TSP tersebut didapatkan % yield yang cukup tinggi. Untuk mempercepat pelarutan TSP dilakukan dengan pemanasan pada suhu 50°C dan pengadukkan dengan menggunakan magnetic stirrer. Pada tahap awal reaksi ini didapatkan larutan limbah Benfield yang sangat kental berwarna coklat, selanjutnya sample tersebut ditambah dengan ferro sulfat sebanyak 15% berat, diaduk dengan menggunakan magnetic stirrer dan pemanasan pada suhu 100 - 105°C. Pada variabel I dengan menggunakan kadar TSP 20 % berat setelah reaksi berlangsung selama 18 menit, maka sample tersebut mengental seperti dodol dan pengaduk tidak dapat berputar lagi, selanjutnya reaksi dihentikan dan didinginkan. Setelah dingin didapatkan pasta coklat dan lunak.

Kemudian untuk variabel II dengan menggunakan TSP 25% berat perlakuan sama dengan variabel I, pada tahap pertama reaksi dengan bahan kimia TSP juga didapatkan larutan Benfield berwarna coklat yang lebih kental, kemudian setelah reaksi berlangsung selama 18 menit sample mengental seperti dodol dan magnetic

stirrer tidak dapat berputar lagi, temperatur yang dicapai baru sekitar 85°C , selanjutnya reaksi dihentikan dan sample didinginkan. Setelah dingin didapatkan pasta coklat dan lunak.

Dari kedua sample tersebut setelah waktu reaksi berlangsung sama sekitar 18 menit didapatkan hasil yang serupa, yaitu sample mengental seperti dodol dan setelah dingin didapatkan pasta coklat dan lunak, tetapi temperatur yang dicapai pada kedua variabel tersebut berbeda, pada konsentrasi TSP yang lebih tinggi dan konsentrasi ferro sulfat yang sama yaitu pada variabel II, sample menjadi kental tersebut didapatkan pada temperatur yang lebih rendah, hal ini disebabkan karena konsentrasi larutan sample lebih tinggi dan lebih pekat maka cairan Benfield jumlahnya lebih sedikit dan telah habis menguap selama reaksi berlangsung meskipun belum mencapai temperatur 100°C .



Gambar 4.9, Hasil reaksi limbah benfield cair dengan FeSO_4 dan TSP pada reaksi bertahap

Selanjutnya untuk mengetahui kekuatan pengikatannya vanadiumnya maka kedua pasta coklat hasil reaksi tersebut dilarutkan dalam air dengan volume yang sama dan diaduk dengan magnetic stirrer selama 5 menit. Hasil yang didapat pasta tersebut larut sempurna, kemudian dilakukan analisa % vanadium pentaoksida dengan spectrometer. Hasil analisa dapat dilihat pada tabel 4.13.

4.5.6 Analisis % berat V_2O_5 pada pelarutan pasta hasil reaksi kimia

Tabel 4.13, Analisa % berat V_2O_5 setelah pengenceran pasta DSP, redoks dan pasta pengikatan bertingkat dengan air.

No	Item	Satuan	Pasta DSP	Pasta FeSO4	Pasta 1 TSP + FesO4	Pasta 2 TSP + FesO4
1	Berat sample pasta	gr	10	10	10	10
2	Volume air	ml	10	10	10	10
3	Waktu pengadukkan dengan magnetic stirrer	menit	1	1	1	1
4	Visual, dengan pengamatan	mata	larut semua	larut semua	larut semua	larut semua
5	% V_2O_5 di larutan pasta 50%	% berat	0.2024	0.0434	0.7192	0.7915

Sumber : Hasil Penelitian 2004

Hasil analisa % berat V_2O_5 pada pelarutan pasta cream hasil reaksi kimia limbah Benfield dengan DSP kadar 35% berat, pasta hitam hasil reaksi limbah Benfield dengan ferro sulfat kadar 15% berat, pasta coklat muda hasil reaksi bertingkat antara limbah Benfield dengan bahan kimia TSP dan ferro sulfat untuk reaksi redoks. Hasilnya dapat dilihat pada tabel 4.13.

Pada tabel 4.13 terlihat hasil analisa pelarutan pasta hasil reaksi kimia dengan bahan kimia DSP, bahan kimia ferro sulfat dan gabungan bahan kimia TSP dan ferrosulfat, hasilnya berturut-turut untuk larutan pasta DSP 50% berat didapatkan 0.2024% berat V_2O_5 , larutan pasta ferro sulfat 50% berat didapatkan 0.0434% berat V_2O_5 , larutan 50% berat dari pasta hasil reaksi bertingkat TSP 20% berat dan ferro sulfat 15% berat didapatkan 0.7192% berat V_2O_5 dan larutan 50% pasta hasil reaksi bertingkat TSP 25% berat dan ferro sulfat 15% berat didapatkan 0.7915% berat V_2O_5 .

Semakin kecil % berat V_2O_5 yang didapat dalam larutan tersebut berarti reaksi pengikatan vanadium dalam Benfield semakin baik, berarti reaksi redoks dengan menggunakan ferro sulfat lebih optimal dibandingkan dengan reaksi kimia dengan DSP maupun dengan reaksi bertingkat dengan TSP dan reaksi redoks. Hal ini disebabkan karena ada hambatan reaksi kimia, semakin larutan kental maka tumbukan antara ion-ion yang ada dalam larutan tersebut semakin sulit terjadi sehingga reaksi kimia mengalami hambatan.

Reaksi kimia bertahap ini yang memadukan pengikatan dengan bahan kimia dan reaksi reduksi ternyata kurang efektif bila dibandingkan dengan pengikatan dengan bahan kimia TSP ataupun dengan reaksi reduksi.

4.6. Peringkasan kristal Benfield dengan cara thermal

Peringkasan kristal Benfield dengan cara thermal melalui dioven pada suhu tinggi 800°C dan 900°C akan menghasilkan kristal Benfield yang jumlahnya lebih sedikit dibandingkan semula. Hal ini berarti akan mengurangi jumlah limbah yang dikelola. Hasil peringkasan tersebut dapat dilihat pada table 4.14.

Tabel 4.14, Peringkasan kristal Benfield dengan oven suhu tinggi (Berat mula-mula=10 gr kristal)

No	Item	Satuan	I	II
1	Berat kristal benfield	Gr	10	10
2	Temperatur	°C	800	900
3	Waktu	Jam	2	2
4	Berat Endapan sisa	Wt	3.39	3.36
5	Persentase endapan sisa pembakaran	% berat	33.91	33.55
6	Yield	%	66.09	66.45

Sumber : Hasil penelitian 2004

Dari table 4.14 menunjukkan bahwa hasil peringkasan dengan dioven pada limbah Benfield kristal dengan variable temperature 800°C dan 900°C. Hasilnya sisa peng-oven-an pada suhu yang tinggi lebih sedikit bila dibandingkan dengan suhu yang lebih rendah. Artinya yield peringkasan yang didapat pada temperature lebih tinggi akan lebih banyak, artinya dapat mengurangi jumlah limbah Benfield hingga 66.09% - 66.45 % berat, sisa hasil pembakaran dapat ditangani lebih lanjut yaitu dengan cara dikubur dengan tetap memperhatikan ketentuan dan peraturan yang berlaku atau dikirim ke PPLI dengan ongkos yang lebih murah karena jumlahnya lebih sedikit dibandingkan dengan jumlah sebelumnya. Selama pembakaran dioven tersebut tidak ada alat control untuk mendeteksi apakah ada vanadium yang telah menjadi uap pada temperature yang melebihi titik leleh vanadium pentaoksida (titik leleh 800°C) yaitu pada temperature peng-oven-an 900°C, karena keterbatasan peralatan analisa. Oleh sebab itu untuk mengukur kandungan vanadium dalam sisa peng-oven-an tersebut maka dilakukan pelarutan sample tersebut ke dalam air dengan

berat sample sama dan volume air yang sama, kemudian dilakukan analisa % V_2O_5 . Hasilnya dapat dilihat pada table 4.13

Analisis % V_2O_5 pada pelarutan sisa hasil peng-oven-an kristal Benfield

Hasil analisa pelarutan sisa peringkasan kristal Benfield pada suhu peng-oven-an tinggi pada temperatur 800°C dan 900°C dapat dilihat pada tabel 4.15.

Tabel 4.15, Analisa % V_2O_5 setelah pelarutan sisa endapan pembakaran dari kristal Benfield

No	Item	Satuan	Pembakaran pd T=800°C	Pembakaran pd T=900°C
1	Berat sample sisa pembakaran	gr	2	2
2	Volume air	ml	20	20
3	Lama perendaman	jam	24	24
4	Pengamatan visual		larut semua	larut semua
5	Warna		bening	bening
6	PH		11.57	11.86
7	% V_2O_5 dalam larutan	% berat	0.5147	0.2942

Sumber : Hasil Penelitian , 2004

Tabel 4.15 menunjukkan bahwa pelarutan 2 gr sample sisa hasil peringkasan kristal Benfield pada suhu tinggi ke dalam air dengan volume 20 ml akan didapatkan larutan dengan konsentrasi 10%, larutan ini berwarna bening dengan PH masih mendekati PH original diatas 11, kemudian larutan tersebut dilakukan analisa % berat V_2O_5 . Hasil analisa % berat V_2O_5 dari sisa peng-oven-an kristal Benfield suhu 800°C dalam larutan adalah sebesar 0.5147% berat, sedangkan pada suhu 900°C didapatkan hasil analisa % V_2O_5 sebesar 0.2942% berat lebih sedikit sisa peng-ovenan. Artinya vanadium pentaoksida lebih banyak yang hilang menguap pada temperature diatas titik lelehnya yaitu pada temperature 900°C. Uap vanadium pentaoksida berbahaya bagi makhluk hidup dan keberadaannya sangat dibatasi sekali, oleh OSHA dibatasi 0.01 mg/m³ paparannya bagi pekerja selama 8 jam per hari atau 40 jam per minggu.

Secara laboratories dapat dilakukan pembakaran limbah kristal Benfield pada temperature 800°C, karena titik leleh V_2O_5 murni pada temperature tersebut. Pada aplikasinya di lapangan pembakaran limbah Benfield harus dilakukan dibawah suhu 800°C, karena vanadium pentaoksida dalam limbah Benfield sudah bercampur dengan bahan lainnya (tidak murni lagi), sehingga titik lelehnya dibawah suhu 800°C. Hal ini bertujuan agar vanadium tidak berubah ke fase gas sehingga akan mencemari

lingkungan. Sisa pembakaran pada suhu tersebut adalah 33.55 % berat terhadap mula-mula, sehingga dapat mengemilnasi limbah Benfield sebanyak 66.45% berat dan selanjutnya bila dikirim ke pihak pengelola limbah B3 volume limbah sudah berkurang sehingga dapat dilakukan penghematan biaya ataupun dikubur dengan ketentuan sesuai dengan peraturan yang berlaku.

Oleh sebab itu agar tidak membahayakan bagi mahluk hidup bila mengadakan pembakaran limbah Benfield di incinerator perlu dilakukan deteksi terhadap uap vanadium yang terikut di flue gas dan sebaiknya pembakaran di incinerator dilakukan pada suhu dibawah 800°C , dibawah titik lelehnya, titik leleh vanadium pentaoksida murni adalah 800°C agar uap vanadium di flue gas lebih sedikit.

4.7. Model pengelolaan limbah Benfield

Pengelolaan limbah Benfield yang mengandung vanadium dilakukan dengan cara solidifikasi dengan hasil secara visual kekerasannya dapat diterima karena lolos dari uji kuat tekan yang distandarkan, namun setelah dilakukan perendaman yang merupakan pra uji TCLP masih ada V_2O_5 yang terlindikan, hasilnya kurang memuaskan.

Pengelolaan dengan teknik stabilisasi dengan melakukan pengikatan vanadium pentaoksida menggunakan bahan kimia Tri Sodium Phosphat (TSP) yang merupakan garam fosfat valensi tertinggi (3), hasil pengikatan maximum yang didapatkan adalah 56.79 %, biaya yang dibutuhkan untuk pembelian TSP untuk mengikat limbah Benfield cair saja sebesar Rp. 411.587.484,- belum termasuk limbah Benfield kristal, sehingga kurang efektif dan efisien.

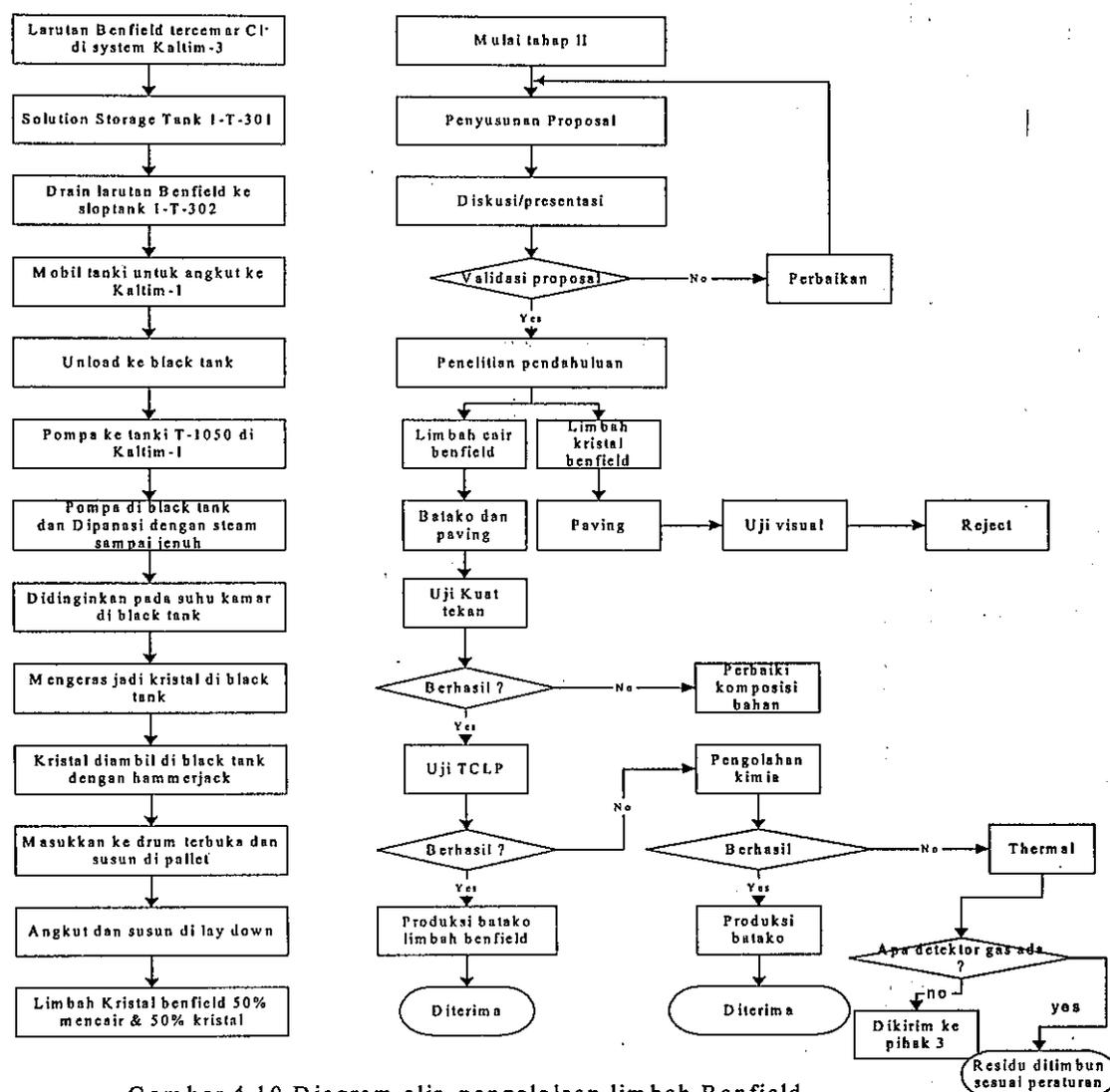
Pengelolaan limbah Benfield menggunakan cara reduksi memakai bahan kimia ferrosulfat (FeSO_4) untuk mereduksi vanadium valensi 5 (V^{+5}) menjadi vanadium valensi 4 (V^{+4}) dalam bentuk ion vanadyl sulfat $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ yang sukar larut dalam air. Hasil reduksi maximum 48.65 %, biaya yang dibutuhkan untuk pembelian bahan kimia FeSO_4 untuk mereduksi limbah cair saja sebesar Rp.70.872.000,- belum termasuk limbah kristal Benfield, sehingga kurang efektif dan efisien.

Pengelolaan dengan cara thermal yaitu dibakar di incinerator limbah B3 milik PT. Pupuk Kaltim, Tbk. Pembakaran dengan incinerator ini sebaiknya dilakukan dibawah temperatur 800°C (dibawah titik leleh V_2O_5) agar V_2O_5 tidak berubah fase

dari cair ke gas sehingga ikut menguap bersama gas buang. Hasil peringkasan limbah Benfield maximum sebesar 66.09 % terhadap semula. Bahan bakar yang digunakan adalah campuran kondensat dari fuel gas dan solar. Biaya yang dibutuhkan untuk pembelian bahan bakar solar saja dan ongkos tenaga kerja adalah Rp 68.922.000,- ini belum termasuk pembelian untuk detektor gas buang untuk gas vanadium dan biaya penimbunan sisa hasil pembakaran yang harus ditimbun sesuai dengan peraturan pemerintah.

Dikirim ke pihak ke-3 apabila peralatan pendukung untuk melakukan pembakaran di incinerator belum ada, biaya yang dibutuhkan adalah US\$ 23625 ,ini belum termasuk biaya pengepakan dan pengiriman dari Bontang ke Tanjung priok.

Secara skematis pengelolaan limbah Benfield dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 4.10 Diagram alir pengelolaan limbah Benfield

BAB V

SIMPULAN DAN SARAN

5.1. Simpulan

Sesuai dengan tujuan dari penelitian maka hasil penelitian tentang pengelolaan limbah Benfield dapat disimpulkan sebagai berikut.

1. Pengolahan limbah Benfield yang mengandung vanadium dilakukan dengan cara solidifikasi, cara kimia dan thermal.
 - a. Cara solidifikasi dengan batako dan paving , pada awalnya batako dan paving keras serta lolos uji kuat tekan namun dari hasil uji perendaman yang merupakan pra uji TCLP untuk batako dan paving pada perendaman hari ke-21 besarnya vanadium pentaoksida yang terlindikan sebesar 46.22 ppm dan 8.56 ppm, sedangkan pada hari ke-53 sebesar 1093 ppm dan 517 ppm sehingga tidak dapat diterapkan untuk mengolah limbah Benfield yang mengandung vanadium.
 - b. Cara kimia dengan KH_2PO_4 yield pengikatan V_2O_5 maximum adalah 2.34%, dengan DSP yield pengikatan V_2O_5 maximum adalah 23%, dengan TSP yield pengikatan maximum adalah 56.79 %, dengan FeSO_4 yield reduksi vanadium valensi 5 (V^{+5}) ke vanadium valensi 4 (V^{+4}) adalah 48.65 % berat, dengan reaksi kimia bertahap hasilnya pasta dan pada pelarutan pasta 50% dalam demin water masih ada V_2O_5 yang belum terikat sebesar 0.7192% berat, artinya pengikatan V_2O_5 secara kimia kurang efisien.
 - c. Cara thermal kristal Benfield yang dioven pada suhu 800°C tersisa 33.91% berat dan pada suhu 900°C tersisa 33.55% artinya menghasilkan peringkasan limbah sebesar 66.09% berat dan 66.45% berat.
2. Pengelolaan limbah Benfield yang memungkinkan adalah dengan cara thermal dan yang perlu dicermati dari cara thermal ini adalah gas buang hasil pembakaran perlu dilakukan deteksi kandungan vanadiumnya sehingga diperlukan detektor gas buang untuk gas vanadium.

Selanjutnya akhir dari sisa pembakaran harus ditimbun dengan mengikuti ketentuan prosedur solidifikasi dan penimbunan sesuai peraturan pemerintah yang berlaku PP no. 85 tahun 1999.

5.2. Saran

1. Limbah Benfield yang berada di lay down PT. Pupuk Kaltim Tbk, untuk pengelolannya bisa dilakukan dengan cara thermal yaitu membakarnya di incinerator limbah B3 milik PKT, dimana limbah cair dan kristal Benfield sekaligus dibakar di Incinerator pada temperatur dibawah 800°C selama 2 jam.

Bila ingin mempercepat pembakaran di incinerator dan penghematan bahan bakar, sebaiknya limbah cair dan kristal Benfield yang bercampur diuapkan dahulu cairannya dengan menggunakan steam LS (low steam tekanan 4 kg/cm^2), kemudian didinginkan pada suhu kamar, selanjutnya kristal yang terbentuk dibakar di incinerator. Namun perlu dilakukan performance test dahulu terhadap incinerator limbah B3 yang dipunyai PKT tersebut sampai temperatur operasi sesuai desigannya sekitar 1000°C , selain itu perlu disediakan detektor untuk analisa flue gas yang mengandung vanadium agar selama pembakaran limbah Benfield tersebut gas vanadium yang terikut di flue gas dapat dimonitor, sehingga tidak akan membahayakan lingkungan sekitar.

Selanjutnya sisa hasil pembakaran harus ditimbun dengan mengikuti ketentuan prosedur solidifikasi dan penimbunan sesuai peraturan pemerintah yang berlaku PP no. 85 tahun 1999.

2. Bila peralatan pendukung untuk pembakaran limbah Benfield belum memadai sebaiknya dikirim ke pihak ketiga. Namun untuk meringkas jumlah limbah guna penghematan biaya dan memudahkan pengemasan sebaiknya limbah cair dan kristal Benfield yang tercampur tersebut diuapkan cairannya terlebih dahulu dengan menggunakan steam LS kemudian didinginkan pada suhu kamar. Selanjutnya Kristal yang terbentuk dimasukkan dalam drum yang tertutup rapat agar tidak terkena udara luar, karena kristal ini bersifat higroskopis sehingga dapat mencair kembali dengan demikian selama pengiriman akan terjamin keamanannya sehingga tidak mencemari lingkungan selama perjalanan

DAFTAR PUSTAKA

- Heinz, "Ilmu Konstruksi Bahan 1", Kanisius, cetakan ke-4, Yogyakarta, 1998
- James Engineering letter to PKT, "Benfield", tidak dipublikasikan, Desember 1990
- Laird, A.D.K, "Principles of Desalination" Part B, Second Edition, New York, Academic Press, 1980
- Liu, L "Environment Engineers' Handbook", Second Edition, CRC Press LLC, 2000 Corporate, Boca Raton Florida, 1997
- Pasaribu Amudi, " Pengantar Statistik ," Galia Indonesia, Jakarta , 1994
- Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 85 Tahun 1999 Tentang Perubahan atas Peraturan Pemerintah Nomor 18 Tahun 1999 Tentang Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (B3)
- Perry, "Chemical Engineers' Handbook", Sixth Edition , Singapore, Mc Graw Hill, 1984
- PT. Parisadha Pemusnah Limbah Indonesia, Hasil Analisa Kristal Benfield, Cileungsi, Bogor, 2003
- Rosin Josin "Reagent Analysis", 5th edition, Toronto published 1997
- SNI 03-0349-89 dan SII 0285-84 panduan pembuatan batako dan uji kekerasan
- SNI 03-0691-1996 panduan pembuatan paving dan uji kekerasan
- Stephen, Wibisono Lies "Intisari Kimia Umum," Jakarta, Hipokrates, 1996
- Vogel's, "Qualitative Inorganic Analysis", Seventh Edition, C Longman Group Limited, 1996
- Watts, JR" Hazardous Wastes, Sources, Pathways, Receptors," John Wiley and Son, New York 1997.
- Weast C Robert, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 58th edition, CRC Press, tahun 1977 - 1978.