

PENGOLAHAN LIMBAH *SPENT WASH* DENGAN METODE *ANAEROBIC DIGESTION* DI PT ENERGI AGRO NUSANTARA

Arya Nugra Bimanto, Khalimatus Sa'diyah

Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Malang, Jl. Soekarno Hatta No. 9, Malang, Indonesia
aryanugra089@gmail.com, [khalimatus22@gmail.com]

ABSTRAK

Spent wash merupakan limbah dari proses distilasi pada produksi alkohol dengan COD ± 150.000 ppm. Limbah dengan nilai COD yang tinggi harus diolah terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan. Salah satu pengolahan limbah untuk menurunkan COD adalah *anaerobic digestion*. Dengan metode *anaerobic digestion*, *spent wash* dapat diubah menjadi gas metana dengan bantuan bakteri metanogen yang terdapat di *activated sludge*. Berdasarkan data *daily report* PT ENERGI AGRO NUSANTARA bulan Juni 2019 menunjukkan produksi gas metana mengalami fluktuatif sebesar 50-58% sedangkan baku mutu yang ditetapkan adalah 60%. Tujuan penelitian ini untuk mengolah limbah *spent wash* dengan metode *anaerobic digestion* untuk meningkatkan gas metana yang dihasilkan. Metode yang digunakan adalah *anaerobic digestion* dengan waktu tinggal selama 61 hari dan beroperasi pada suhu 30°C serta pH 7. Bahan yang digunakan adalah campuran antara *activated sludge* dan *spent wash* serta penambahan zeolit 10%. Variabel *nutrient* yang digunakan yaitu campuran urea dan diammonium fosfat dengan rasio 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 2:2, 2:3, 3:1, 3:2, dan 3:3. Hasil penelitian menunjukkan penurunan COD tertinggi adalah 60% dengan gas metana yang dihasilkan adalah 22,4mL. %Kadar gas metana dengan menggunakan *nutrient* (3:3) adalah 24,4%. Penambahan zeolit 0,2-2 g/L mampu meningkatkan produksi gas metana sebesar 1,4%.

Kata kunci: *anaerobic digestion, nutrient, spent wash, zeolit*

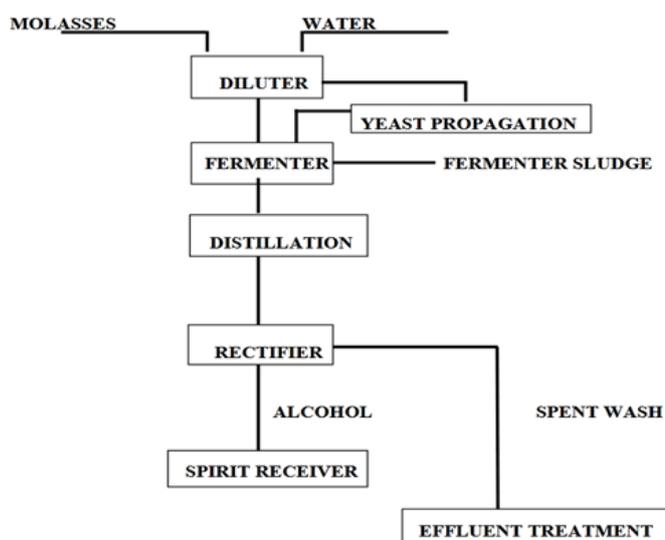
ABSTRACT

Spent wash is a waste from the distillation process in alcohol production with COD $\pm 150,000$ ppm. Waste with high COD value must be treated before being discharged into the environment. One of the waste treatment to reduce COD is anaerobic digestion. With the anaerobic digestion method, spent wash can be converted into methane gas with the help of methanogenic bacteria contained in the activated sludge. Based on data from the PT ENERGI AGRO NUSANTARA daily report in June 2019, the production of methane gas fluctuated by 50-58% while the quality standard set was 60%. The purpose of this study is to treat spent wash waste with anaerobic digestion method to increase the methane gas produced. The method used is anaerobic digestion with a residence time of 61 days and operates at a temperature of 30°C and pH 7. The material used is a mixture of activated sludge and spent wash and the addition of 10% zeolite. The nutrient variable used is a mixture of urea and diammonium phosphate with a ratio of 1: 1, 1: 2, 1: 3, 2: 1, 2: 2, 2: 3, 3: 1, 3: 2, and 3: 3. The results showed the highest COD reduction was 60% with the resulting methane gas was 22.4 mL. % The concentration of methane gas using nutrients (3: 3) is 24.4%. The addition of zeolite 0.2-2 g / L can increase methane gas production by 1.4%.

Keywords: *anaerobic digestion, nutrient, spent wash, zeolit*

1. PENDAHULUAN

Spent wash merupakan limbah yang terbentuk pada proses produksi alkohol. Tahap produksi alkohol adalah molase sebagai larutan inti setelah tahap kristalisasi gula yang mengandung sekitar 45-50 persen disakarida (Sukrosa) dan monosakarida (Glukosa dan Fruktosa). Kemudian dipompakan ke fermentor, lalu diencerkan dengan air, dan diinokulasi dengan kultur ragi serta ditambahkan nutrisi yang diperlukan. Periode fermentasi adalah sekitar 24 hingga 30 jam dan sekitar 7,5-9,5% alkohol terbentuk dalam *fermented wash*. Setelah selesai fermentasi, penyulingan *fermented wash* dilakukan. Penyulingan ini mengadopsi teknik *Multi Pressure Distillation* (tekanan dan vakum) untuk mendistilasi *Rectified Spirit (RS) / Extra Neutral Alcohol (ENA)* dari *fermented wash*. Dan menurunkan kadar air di dalamnya hingga mencapai alkohol 99,8% v / v. Untuk setiap liter alkohol, maksimum 8 hingga 12 liter limbah cair dihasilkan. Limbah tersebut mengandung bahan organik dan mineral *nutrient* yang berasal dari tebu [1]. Limbah penyulingan dalam bentuk '*spent wash*' atau '*stillage*' adalah salah satu limbah organik yang kompleks [2]. *Distillery spent wash* memiliki kadar *Biological Oxygen Demand (BOD)*, *Chemical Oxygen Demand (COD)* dan *ratio BOD / COD* yang tinggi. Jumlah zat anorganik seperti nitrogen, kalium, fosfat, kalsium, sulfat juga sangat tinggi [3].



Gambar 1. Flowchart Terbentuknya *Spent Wash* [1]

Pada unit *Biogas Plant* di PT ENERGI AGRO NUSANTARA mengolah limbah dari distilasi (*spent wash*) dan limbah dari sanitasi (*spent lees*) menjadi biogas dan pupuk hayati cair. Pada unit *Biogas plant*, *spent wash* diolah menjadi biogas dengan metode *anaerobic digestion* dan reaktor bertipe tangki berpengaduk (RATB) yang dilengkapi *clarifier* sebagai alat untuk mengatasi *overload* pada *bio digester*. Gas metana yang dihasilkan dari PT Energi Agro Nusantara memiliki hasil flukuaktif sebesar 50-58% pada bulan Juni 2019 dan baku mutu yang telah ditetapkan PT Energi Agro Nusantara sebesar 60%.

Pada proses *anaerobic digestion* dibutuhkan nutrisi untuk perkembangan bakteri metanogen, salah satu nutrisinya adalah urea. Urea dipilih sebagai sumber nitrogen karena mudah dicerna oleh berbagai mikroorganisme. Selain itu, urea yang berisi nitrogen menjadi sumber nutrisi bagi pertumbuhan mikroba [4]. Diammonium fosfat dipilih sebagai sumber *nutrient* karena memiliki *makro nutrient* berupa nitrogen sebesar 18% dan fosfor sebesar

20% yang dibutuhkan untuk proses pembentukan gas metana [5]. Unsur nitrogen berlebih dapat membentuk ammonia bebas yang dapat menghambat proses terbentuknya gas metana karena unsur tersebut bersifat *toxic* bagi mikroba. Untuk itu ditambahkan zeolit. Fungsi dari penambahan zeolit adalah mengatur konsentrasi senyawa nitrogen sehingga kadar amonia dapat ditekan [6].

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penurunan COD, penambahan nutrisi, dan penambahan zeolit pada pengolahan *spent wash* dengan metode *anaerobic digestion*. Metode *anaerobic digestion* dapat mengubah *spent wash* menjadi biogas melalui 4 tahap, yaitu *hidrolisis*, *asidogenesis*, *acetogenesis*, dan *metanogenesis*. Hasil dari proses *anaerobic digestion* dianalisa parameternya yang meliputi pH, suhu, COD.

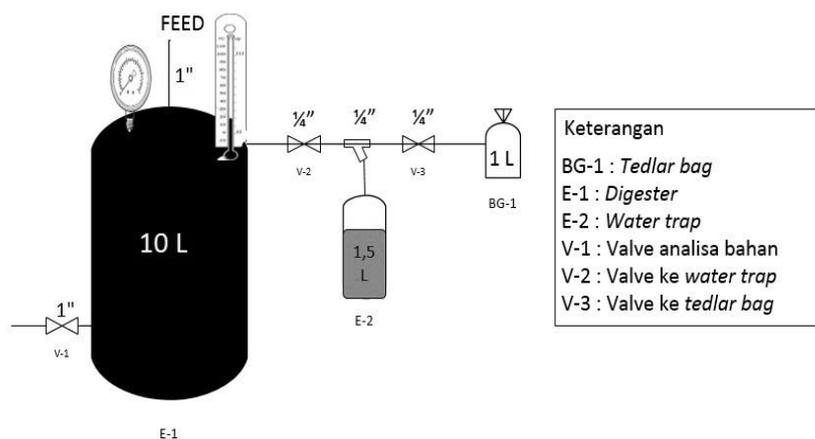
1. METODOLOGI PENELITIAN

2.1. Metode percobaan

Pada percobaan pengolahan limbah *spent wash* dengan metode *anaerobic digestion*, digunakan alat *prototipe digester* dengan kapasitas 10 liter serta kondisi operasi 30 °C dan pH 7. Tahap pertama yang dilakukan adalah menambahkan *activated sludge* sebanyak 3 liter ke dalam reaktor, kemudian memasukkan *spent wash* sebanyak 3 liter dan memasukkan *nutrient* sesuai variabel serta menambahkan zeolit sebanyak 10%. Setelah proses *digesting* maka dilakukan analisa meliputi pH, suhu, COD, selama 3 kali yaitu pada hari ke 12, 54, dan 61 yang kemudian data tersebut digunakan untuk menghitung jumlah gas metana yang diproduksi.

2.2. Alat percobaan

Prototipe digester ini menggunakan ember bekas dengan volume 10 liter dan diberi *pressure gauge* untuk mengetahui besaran tekanan pada *digester* tersebut, serta pemasangan termometer untuk mengetahui suhu didalam *prototipe digester*. Desain *prototipe digester* yang digunakan seperti pada Gambar 2 dibawah ini.



Gambar 2. Desain *Prototipe Digester* Yang Digunakan

2. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Analisa Karakteristik *Spent Wash*

Spent wash atau *vinasse* merupakan limbah cair yang pekat dan dapat mencemari lingkungan apabila tidak dilakukan pengolahan yang tepat. *Spent wash* juga disebut *vinasse*, adalah limbah dari penyulingan dan diproduksi setiap tahun dalam volume besar, yaitu 12 hingga 15 kali volume alkohol yang dihasilkan selama proses distilasi [7]. *Spent wash* yang dihasilkan kira-kira 13-16 kali lebih banyak daripada alkohol. Warnanya sangat coklat. Nilai-nilai berikut menjelaskan karakteristik *spent wash*. Memiliki BOD sekitar 30.000 hingga 60.000 mg/L, COD sekitar 100,000 mg/L, dan pH (4-5) [2].

Tabel 1. Karakteristik *Spent Wash* di PT ENERGI AGRO NUSANTARA

Parameter	Nilai
pH	7.6
Suhu (°C)	30
COD (ppm)	80.000

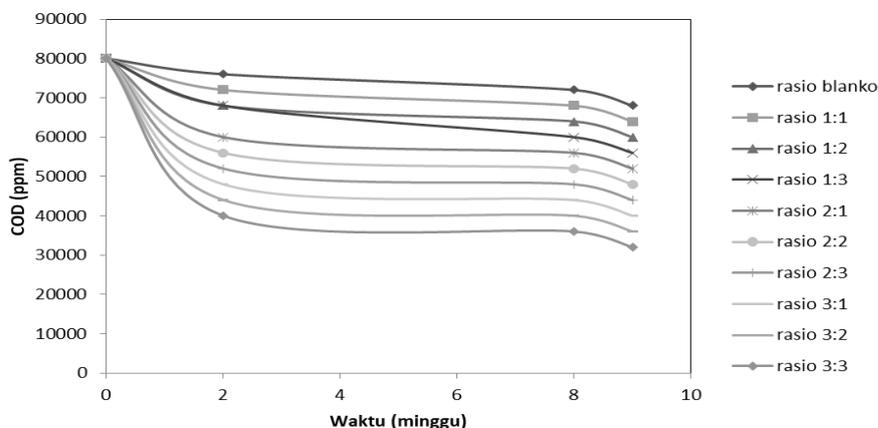
Di dalam *spent wash* terdapat kandungan anorganik yang tinggi seperti nitrogen, kalium, fosfat dan kalsium fosfat [8]. Adanya polimer coklat, melanoidin, yang dibentuk oleh reaksi karbonil amino Maillard. Senyawa ini memiliki sifat antioksidan, yang membuatnya beracun bagi banyak mikroorganisme [3]. Selain dari melanoidins, senyawa bandel lainnya adalah karamel, berbagai produk dekomposisi gula, *anthocyanin*, *tanin* dan senyawa *xenobiotik* yang berbeda [9]. Pembuangan *spent wash* ke lingkungan berbahaya dan memiliki potensi polusi tinggi. COD tinggi, nitrogen total, dan kandungan fosfat total efluen dapat menyebabkan eutrofikasi pada badan air [3]. *Spent wash* yang berwarna coklat pekat dapat mengurangi penetrasi sinar matahari di sungai, danau atau laguna yang menurunkan aktivitas fotosintesis dan konsentrasi oksigen terlarut yang mempengaruhi kehidupan air [10].

Spent wash pada PT ENERGI AGRO NUSANTARA memiliki pH berbeda yaitu 7.6 sedangkan menurut beberapa literatur pH *spent wash* berkisar 3-4. Hal tersebut dikarenakan pada bulan Maret 2020, pabrik gula tidak beroperasi sehingga PT ENERGI AGRO NUSANTARA tidak memproduksi etanol yang menyebabkan *spent wash* tidak dihasilkan. Pada penelitian ini menggunakan *spent wash* hasil pengolahan pada *lagoon* di unit *Biogas Plant*.

3.2. Gas Metana Yang Dihasilkan Berdasarkan Penurunan COD

Dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa perubahan COD cenderung mengalami penurunan dari hari ke hari, konsentrasi awal COD adalah 80.000 dan mengalami penurunan sampai 32.000 ppm. Penurunan COD tertinggi pada rasio 3:3 dengan % COD *reduction* sebesar 60%. Ini menunjukkan bahwa terjadi aktivitas pendegradasian senyawa-senyawa organik yang terkandung pada *spent wash* yang menghasilkan gas metana dan gas CO₂. Pendegradasian tersebut akan mempengaruhi COD yang dihasilkan, jika nilai COD pada aliran *output* (Gambar 2) rendah menunjukkan bahwa kandungan senyawa-senyawa organik didalamnya juga rendah. Sedikitnya penyisihan COD karena oleh beberapa hal, yaitu bahan organik pada tahap *asidifikasi* dirombak menjadi asam yang selanjutnya dirombak menjadi metana pada tahap *metanasi*. Nilai penurunan konsentrasi COD berpengaruh pada hasil

produksi gas metan dimana semakin besar penurunan konsentrasi COD, maka hasil produksi gas metannya juga semakin besar.



Gambar 3. Penurunan COD Terhadap Waktu Fermentasi

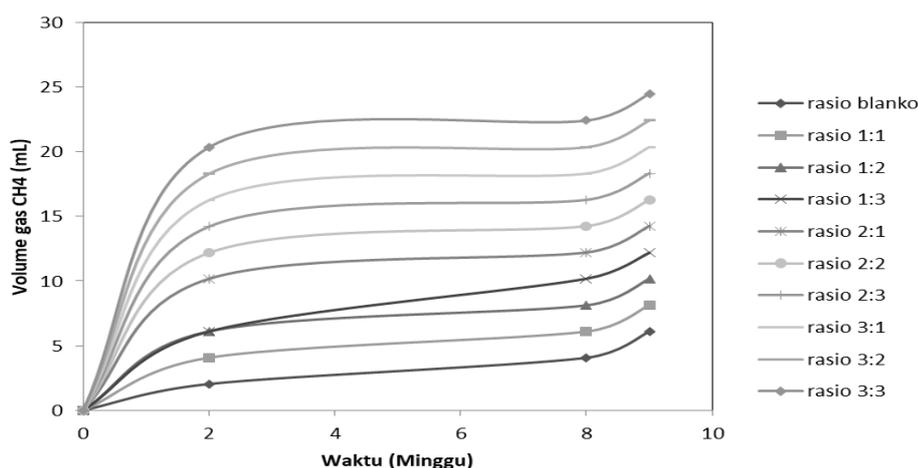
Korelasi terbentuk antara emisi CH₄ dan COD, dengan setiap 1 kilogram COD yang dilepas akan menghasilkan 0,109 kg (109 mg) dari CH₄ [11]. Sehingga massa gas metana yang dihasilkan adalah

$$\text{Gas metana (Mg)} = \text{COD tereduksi} \left(\frac{\text{Kg}}{\text{L}} \right) \times 109 \times \text{Volume spent wash yang masuk (L)} \quad (1)$$

Jika mengacu pada pernyataan tersebut dan menghitung volume gas metana dengan menggunakan persamaan gas ideal, dimana persamaan gas ideal adalah

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2)$$

Dengan nilai R adalah 0.082 L.atm/mol.K dan P pada kondisi 1 atm, maka gas metana yang dihasilkan akan seperti pada grafik dibawah ini.



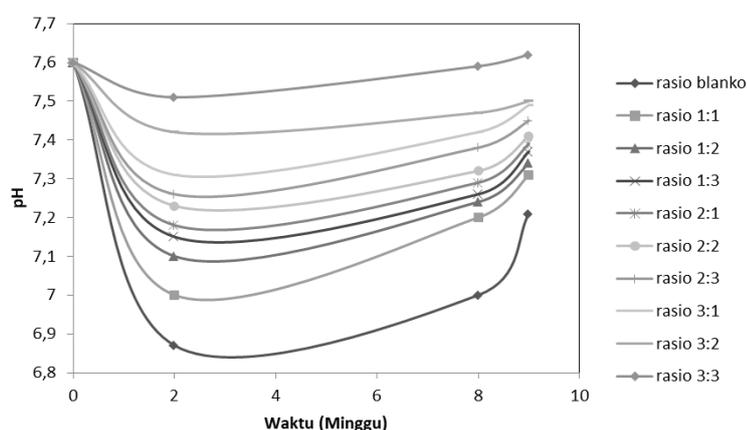
Gambar 4. Volume Gas Metana Terhadap Waktu Fermentasi

Berdasarkan Gambar 4, menunjukkan bahwa volume gas metana tertinggi pada rasio urea : DAP, (3:3) dengan volume gas metana sebesar 24,4 mL. Dengan volume gas metana yang optimal pada rasio urea : DAP (3:3) menghasilkan kadar gas metana sebesar 24,4%.

Komposisi biogas yaitu gas metana (55-75%), gas karbon dioksida (25-45%), Nitrogen (0-0.3%), Hidrogen (1-5%), Hidrogen Sulfida (0-3%), dan Oksigen (0.1-0.5%) [12]. Akan tetapi dalam penelitian ini, kadar gas metana yang dihasilkan masih dibawah 50%. Adapun beberapa faktor yang mempengaruhi rendahnya kadar gas metana yang dihasilkan, yaitu terlalu kecilnya *feed* masuk (*spent wash*) dan tempat untuk melakukan proses *anaerobic* terlalu kecil, sehingga kadar gas metana yang dihasilkan juga ikut kecil. Dan juga penggunaan *activated sludge* pada dasar tangki *digester* pada unit *Biogas Plant* PT ENERGI AGRO NUSANTARA memiliki pengaruh terhadap besar-kecilnya kadar gas metana yang dihasilkan. Karena pada dasar tangki tersebut, mikroorganismenya tidak melakukan kontak dengan *spent wash* melalui pengadukan. Sehingga mikroorganismenya yang terdapat *activated sludge* tersebut kurang optimal.

3.3. Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Metana

pH merupakan salah satu faktor yang berpengaruh terhadap produksi biogas, karena apabila *spent wash* berada pada kondisi asam maka bakteri metanogen tidak mampu untuk mengurai *spent wash* menjadi gas metana.



Gambar 5. Perubahan pH Terhadap Waktu Fermentasi

Pada Gambar 5 diketahui bahwa pH operasi selama 10 minggu adalah di range 6,87 – 7,62. Seperti pada literatur, keseluruhan proses anaerobik terjadi pada pH antara 6 – 8 [13]. Pertumbuhan bakteri penghasil gas metana akan baik bila pH bahan berada pada keadaan (basa) yaitu 6,5 sampai 7. Nilai pH terbaik untuk suatu *digester* yaitu sekitar 7,0. Apabila nilai pH di bawah 6,5, maka aktivitas bakteri metanogen akan menurun dan apabila nilai pH di bawah 5,0, maka fermentasi akan terhenti [14]. Bila proses fermentasi berlangsung dalam keadaan normal dan anaerobik, maka pH akan secara otomatis berkisar antara 7 – 8,5. Jika pH lebih tinggi dari 8,5 akan mengakibatkan pengaruh yang negatif pada populasi bakteri metanogen, sehingga akan mempengaruhi laju pembentukan biogas dalam reaktor [13]. pH yang tinggi akan menyebabkan produksi amonia yang cukup banyak. Amonia dalam konsentrasi tinggi akan bersifat racun yang dapat menghambat pertumbuhan mikroorganismenya dalam fermentasi [15].

3.4. Pengaruh Penambahan Zeolit Pada Proses *Anaerobic Digestion*

Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari Kristal aluminosilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya. Ion-ion logam tersebut dapat diganti oleh kation lagi tanpa merusak struktur zeolit yang dapat menyerap air secara *reversible* [16]. Zeolit telah ditemukan sebagai pendukung mikroba dalam mesofilik *anaerobic digestion* dari berbagai limbah cair, karena memiliki karakteristik sebagai berikut [17] :

1. Memiliki kapasitas tinggi untuk imobilisasi mikroorganisme.
2. Meningkatkan keseimbangan ion ammonia atau ammonium dalam larutan.

Penambahan 8 dan 12 g/l zeolit (pada pencernaan anaerobik termofilik dari kotoran babi) menyebabkan peningkatan yang signifikan dalam produksi metana dibandingkan dengan yang tanpa zeolit. Jika tanpa penambahan zeolit, gas metana yang dihasilkan 2083 mL. Sedangkan jika menambahkan zeolit, gas metana tertinggi yang dihasilkan adalah 3051 mL dengan penambahan zeolit 8 g/l. Peningkatan gas metana tertinggi sebesar 1,46%. Hasil dari penambahan zeolit tidak hanya mempengaruhi toksisitas amonia dan kestabilan rasio C / N tetapi juga mengatur pH [6].

Ketika dosis zeolit melebihi 6 g/l produksi metana turun secara signifikan (dari 14 liter menjadi 12 liter). Peningkatan gas metana yaitu dari 10 liter menjadi 14 liter dengan penambahan zeolit 0,2 - 2 g/l. Konsentrasi amonia dipertukarkan dan terserap meningkat seiring dengan peningkatan dosis zeolit. Kehadiran zeolit berkontribusi untuk mengurangi konsentrasi NH_3 dan NH_4^+ dalam larutan, sehingga mengurangi efek penghambatan senyawa ini. Penambahan zeolit dapat mengurangi kedua NH_4^+ dengan pertukaran ion Mg^{2+} , Ca^{2+} , dan Na^+ ke cairan *digester* dan NH_3 dengan menyerap spesies tersebut kedalam area aktif bahan, kedua mekanisme tersebut menguntungkan untuk proses *anaerobic digestion* dan jumlah amonia yang besar dapat muncul dalam larutan tanpa menyebabkan kegagalan proses karena ion amonium bebas menurun [17].

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Semakin besar penurunan COD, maka gas metana yang dihasilkan juga semakin besar. Dan juga dengan menambahkan zeolit 0,2-2 g/l mampu meningkatkan produksi gas metana sebesar 1,4%. Untuk meningkatkan kadar gas metana pada penelitian berikutnya, Untuk meningkatkan kadar gas metana pada penelitian berikutnya, *feed* masuk pada *prototipe digester* adalah ± 10 liter dengan volume *digester* ± 15 liter dan juga penggunaan *activated sludge* diusahakan yang berada pada layer 1 tingkat diatas tangki *digester* yang berada PT ENERGI AGRO NUSANTARA dikarenakan pada *layer* tersebut, aktivitas bakteri masih berkontak langsung dengan *spent wash*.

REFERENSI

- [1] Shivarajkumar, M., Gopal, V., and Gundlur, S.S., 2017, *Distillery Spent wash Production, Treatment and Utilization in Agriculture – A Review*, International Journal of Pure And Applied Bioscience, Vol. 5, No. 2, 379-386.
- [2] Khandekar, S., Yogesh, P., Shinkar, N., 2019, *Treatment Methods of Distillery Spent Wash: A Review*, International Journal of Engineering Science Invention, Vol. 8, No. 1, 17-23.
- [3] Kumar, V., Wati, L., Nigam, P., Banat, IM., McMullan, G., Singh, D., and Marchant, R., 1997, *Microbial Decolorization and Bioremediation of Anerobically Digested Molasses Spent Wash Effluent by Aerobic Bacterial Cultures*, Microbios, Vol. 89,

- No. 359, 81–90.
- [4] Khaerunnisa, G., Rahmawati, I., 2013, *Pengaruh pH dan Rasio COD terhadap Produksi Biogas dengan Bahan Baku Limbah Industri Alkohol*, Jurnal Teknologi Kimia dan Industri, Vol. 2, No. 3, 1-7.
- [5] Chang-ai, Z., Honghai, G., Zhengtao, Y., Shurong, X., 2017, *Biogas Slurry Pricing Method Based on Nutrient Content*, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Vol. 60, 1-8.
- [6] Kotsopoulos, T.A., Karamanlis, X., Dotas, D., Martzopoulos, G.G., 2018, *The Impact of Different Natural Zeolite Concentrations on the Methane Production in Thermophilic Anaerobic Digestion of Pig Waste*, Biosystem Engineering, Vol. 99, 105 – 111.
- [7] Rath, P., Pradhan, G., Misra, M., 2011, *Effect of Distillery Spent Wash (DSW) and Fertilizer of Growth and Chlorophyll Content of Sugarcane (Saccharum officinarum l) Plant*, Recent Research in Science and Technology, Vol. 3, 169–176.
- [8] Mohana, S., Acharya, B.K., and Madamwar, D., 2009, *Distillery Spent Wash Treatment Technologies and Potential Applications*, Journal of Hazardous Material, Vol. 163, No. 1, 12-25.
- [9] Pandey, R.A., Malhotra, A., 2003, *Treatment of Biologically Treated Distillery Effluent – A Case Study*, International Journal of Environmental Study, Vol. 60, 263-275.
- [10] Kumar, S., Sahay, S.S., and Sinha, M.K., 1995, *Bioassay of Distillery Effluent on Common Guppy, Lebistes reticulates (Peter)*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 54, No. 2, 309–316.
- [11] Yacob, S., Hassan, M.A., Shirai, Y., Wakisaka, M., Subash, S., 2005, *Baseline Study of Methane Emission from Open Digesting Tanks of Palm Oil Mill Effluent Treatment*, Chemosphere, Vol. 59, No. 11, 1575-1581.
- [12] Sutrisno, J., 2010, *Pembuatan Biogas dari Bahan Sampah Sayuran (Kubis, Kangkung, dan Bayam)*, WAKTU: Jurnal Teknik UNIPA, Vol. 8, No. 1, 100-112.
- [13] Budiyo, B., Khaerunnisa, G., Rahmawati, I., 2013, *Pengaruh pH dan Rasio COD:N terhadap Produksi Biogas dengan Bahan Baku Limbah Industri Alkohol (Vinasse)*, Jurnal Eksergi, Vol. 11, No.1, 1-6.
- [14] Yani, M., dan Darwis, A.A., 1990, *Diktat Teknologi Biogas*, Pusat Antar Universitas Bioteknologi-IPB, Bogor.
- [15] Kamal, N., 2019, *Kajian Pengaruh Media Penambat pada Reaktor Biogas Fluidized Bed*, Jurnal Teknologi, Vol. 1, No. 33, 12-33.
- [16] Nurlela, N., dan Husnah, H., 2019, *Pengaruh Penambahan Zeolit terhadap Penurunan Amoniak dalam Limbah Cair Industri Karet*, Jurnal Redoks, Vol. 4, No. 2, 32-36.
- [17] Milan, Z., Sanchez, E., Weiland, P., Borja, R., Martin, A., Hangovan, K., 2001, *Influence of Different Natural Zeolite Concentrations on the Anaerobic Digestion of Piggery Waste*, Bioresource Technology, Vol. 80, No. 1, 37-43.