

PENGARUH KONSENTRASI ABSORBEN (Fe-EDTA) TERHADAP PENURUNAN KANDUNGAN H₂S DALAM BIOGAS PADA LAJU ALIR UDARA REGENERASI YANG BERBEDA

Endang Kwartiningsih¹, Arif Jumari¹ dan Adrian Nur¹
Danu Nugroho², Umi Sarwanti², Slamet Sapto R.², Endah Ari W.²

¹ Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNS

² Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNS

Jl. Ir. Sutami No. 36A Surakarta

e-mail : end_kwart@yahoo.com

Abstract

Biogas is very potential to be used as fuel because of its high content of methane. Biogas had also been developed and used by several industries as alternative fuel to substitute mineral oil. The disadvantage of biogas as fuel was its high content of hydrogen sulfide, H₂S which is potential to pollute the environment. Because of this, biogas should be purified first before being used as fuel. Generally, the content of H₂S can be reduced physically, chemically or biologically methods, but these methods have many disadvantages. Biogas purification (also other gases) from the content of H₂S using Fe-EDTA (Iron Chelated Solution) gave several advantages. The advantages were the absorbent solution can be regenerated that means a cheap operation cost, the separated sulfur was a solid (that is an economic commodity) or residue that is easy to handle and is save to be disposal to environment. Iron Chelated Solution was made by solving the substance of salted iron to EDTA solution. The salt of FeCl₂ was made by solving iron waste obtained from lathe machine to hydrochloric acid solution. The research of reduction of the content of H₂S in biogas was conducted by contacting Fe-EDTA solution with biogas in a absorber column of 1 m height and 0.1 m diameter. The rich H₂S solution from absorber was then flowed to the separator column to separate the solid of sulfur and its solution. The solution from separator column was then regenerated by oxidation in regenerator column. In regenerator column solution which is rich of Fe²⁺ reacted with oxygen from air to be Fe³⁺. The solution which is rich of Fe³⁺ was then used again to absorb H₂S in biogas. Biogas used during experiment was obtained from PT Indo Acidatama Tbk. The content of H₂S in raw biogas was 2.8235 %. The result of the research showed that the concentration of absorbent influenced the reduction of the content of H₂S. Absorbent solution with concentration of 0.2 M of Fe-EDTA was able to absorb 99 % of all H₂S from 2.8235 % to 0.02 % in a column of 1 m height and 0.1 m diameter. Absorbent solution with concentration of 0.1 M of Fe-EDTA was only able to absorb 59 % of all H₂S from 2.8235 % to 1.2%. The regeneration air flow rate also influenced the reduction of the content of H₂S in biogas. The higher the regeneration air flow rate the higher the reduction of the content of H₂S.

Keywords : absorption; biogas; Fe-EDTA; H₂S; iron waste from lathe machine

Pendahuluan

Biogas sangat potensial sebagai sumber energi terbarukan karena kandungan metana yang tinggi dan Indonesia sangat potensial menghasilkan biogas dalam jumlah yang sangat besar. Sebagai gambaran, limbah cair dan residu pengolahan CPO berpotensi menjadi biogas bila diolah secara anaerob. Potensi lain yang juga sangat besar berasal dari proses berbasis bahan organik, seperti pabrik gula, bioethanol dan lain-lain. Penggunaan biogas oleh industri sudah mulai dikembangkan misalnya oleh PT Indo Acidatama Tbk. Biogas tersebut digunakan sebagai bahan bakar pengganti residu dan tahun 2004 dapat menghemat konsumsi residu R1 sebanyak 4,22 juta liter R1 (PT Indo Acidatama, 2004). Bahkan pada tahun 2007 mampu menghasilkan biogas sebesar 48.000 m³/hari atau sekitar 17,3 juta m³/tahun dan dapat menghemat konsumsi residu R1 sebanyak 5,15 juta liter bahan bakar R1 (PT Indo Acidatama Tbk, 2007).

Komponen utama biogas adalah methane dengan kandungan yang lain diantaranya CO₂, H₂S, amonia dan lain-lain dengan komposisi yang agak variatif tergantung

proses yang dilakukan . Sebagai perbandingan komposisi biogas terdapat dalam tabel 1 berikut :

Tabel 1: Komposisi biogas dalam % volume

Komponen	UASB ¹⁾ Biodigestor*	PT Indo Acidatama**
CH ₄	81.18	54,70
CO ₂	14.01	40,98
H ₂ S	2.22	1,67
Lain-lain	2.59	2,65

* Horikawa

** PT Indo Acidatama

¹⁾UASB : Upflow Anaerob Sludge Blanket

Masalah yang muncul adalah hasil pembakaran biogas yang banyak mengandung SO₂ dan SO₃ yang korosif dan menimbulkan hujan asam. Hal ini terjadi karena kandungan sulfur (H₂S) yang tinggi dari biogas (lebih dari 1 %), sehingga *pretreatment* terhadap biogas perlu dilakukan untuk mereduksi kandungan H₂S.

Kandungan metana yang tinggi menjadikan biogas sangat potensial sebagai bahan bakar alternatif, sedangkan kandungan H_2S dalam biogas berpotensi sebagai polutan, baik saat dibakar atau saat terbuang ke udara (Jensen, 2000). Adanya H_2S dalam biogas, pada pembakarannya akan dihasilkan gas SO_2 dan SO_3 yang bereaksi membentuk asam sulfat saat bertemu air hasil pembakaran atau air dari udara (Chiang, 1987; Corbitt, 1997). Asam sulfat inilah yang menimbulkan korosi pada *Stack Boiler* dan menimbulkan hujan asam. Di PT Indo Acidatama biogas yang akan dibakar pada boiler kandungan H_2S nya direduksi terlebih dahulu melalui penyerapan menggunakan air. Akan tetapi karena kelarutan H_2S dalam air yang rendah menjadikan tingkat pengurangan kandungan sulfur dari biogas relatif sangat kecil. Selain itu biaya operasi yang besar karena konsumsi air yang besar dan potensi mencemari lingkungan tetap ada karena air buangnya mengandung H_2S .

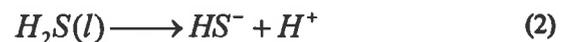
Secara umum penghilangan (pengurangan) H_2S dari gas (termasuk biogas) dapat dilakukan secara fisika, biologi dan secara kimia (Zicari, 2003). Pemurnian secara fisika misalnya penyerapan dengan air, pemisahan menggunakan membrane atau adsorpsi dengan adsorben misalnya menggunakan adsorben karbon aktif, *Impregnated Activated Carbon*, zeolit, oksida besi, oksida seng dan lain-lain. Metode fisika ini relatif mahal karena adsorben/adsorben sulit diregenerasi dan tingkat pengurangan H_2S rendah serta masih berpotensi menimbulkan pencemaran karena sulfur yang terpisahkan berupa larutan atau gas yang dibuang ke lingkungan (Zicari, 2003). Pemurnian biogas dari kandungan H_2S juga bisa dilakukan secara biologi menggunakan bakteri yang menguraikan H_2S menjadi sulfat. Metode ini efektif untuk mereduksi kandungan H_2S dalam biogas, tetapi metode ini selain sulit dalam pengoperasiannya juga sangat mahal.

Pemurnian gas (termasuk biogas) dari kandungan H_2S yang sering dilakukan adalah secara kimiawi. Pada metode ini H_2S diserap secara kimiawi (bereaksi secara kimia) oleh larutan adsorben. Selanjutnya adsorben yang kaya H_2S diregenerasi untuk melepaskan kembali H_2S -nya dalam bentuk gas atau sulfur padat (Kohl, 1997). Adsorben yang banyak digunakan di industri adalah MEA (Methyl Ethanol Amine). Adsorben yang lain adalah larutan nitrit, larutan garam alkali, *slurry* besi oksida atau seng oksida dan Iron Chelated Solution (Zicari, 2003). Adsorpsi menggunakan MEA sangat efektif mengurangi kandungan sulfur dari gas, tetapi larutan MEA bersifat korosif sehingga perlu peralatan proses yang tahan korosi. Adsorpsi H_2S menggunakan adsorben larutan nitrit, larutan garam alkali atau *slurry* besi oksida atau seng oksida juga efektif tetapi adsorben tidak bisa diregenerasi sehingga biaya operasi mahal karena konsumsi adsorben besar.

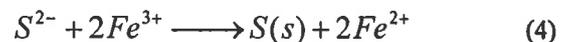
Pemurnian biogas dari kandungan H_2S menggunakan *Iron Chelated Solution* (Fe-EDTA) yang memberikan banyak kelebihan. Kelebihan tersebut diantaranya adalah efektifitas penyerapan H_2S tinggi, larutan adsorben bisa diregenerasi sehingga biaya operasi murah. Kelebihan lain yang tidak ada pada proses lain adalah sulfur yang terpisahkan dari biogas berupa sulfur padat (komoditas bernilai ekonomi) atau paling tidak berupa residu yang mudah dan aman dalam pembuangannya sehingga tidak mencemari lingkungan. *Chelated agent* yang digunakan adalah EDTA (Ethylene

Diamine Tetra Acetate) (Sax, 1987). *Iron Chelated Solution* dibuat dengan melarutkan senyawa garam besi ($FeCl_2$) ke dalam larutan EDTA (Horikawa, 2004). Garam besi dibuat dengan melarutkan besi yang berasal dari limbah besi industri mesin bubut dengan menggunakan larutan HCl. Pemanfaatan limbah besi industri mesin bubut ini memberikan banyak keuntungan, yaitu harganya yang relatif murah dan ukuran besi yang relatif kecil sehingga mudah dilarutkan dalam larutan HCl.

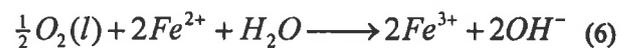
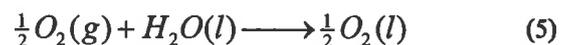
Pada penyerapan H_2S dalam biogas menggunakan larutan adsorben *Iron Chelated Solution* (Fe-EDTA), proses diawali dengan adsorpsi H_2S oleh air dan reaksi disosiasi dalam air. Proses tersebut dapat dituliskan sebagai berikut (O'Brien, 1991):



Selanjutnya ion sulfur (S^{2-}) bereaksi dengan ion ferri (Fe^{3+}) yang ada di dalam larutan, mengikuti reaksi sebagai berikut:



Sulfur hasil reaksi (4) adalah sulfur padat yang berada di dalam sistem larutan adsorben. Selanjutnya sulfur padat tersebut dipisahkan secara filtrasi. Filtrat dari hasil filtrasi diregenerasi menggunakan udara. Pada saat regenerasi terjadi reaksi-reaksi berikut:



Larutan yang telah diregenerasi mengandung ion ferri selanjutnya digunakan kembali untuk menyerap H_2S . Secara keseluruhan proses adsorpsi dan regenerasi dapat dituliskan sebagai berikut:

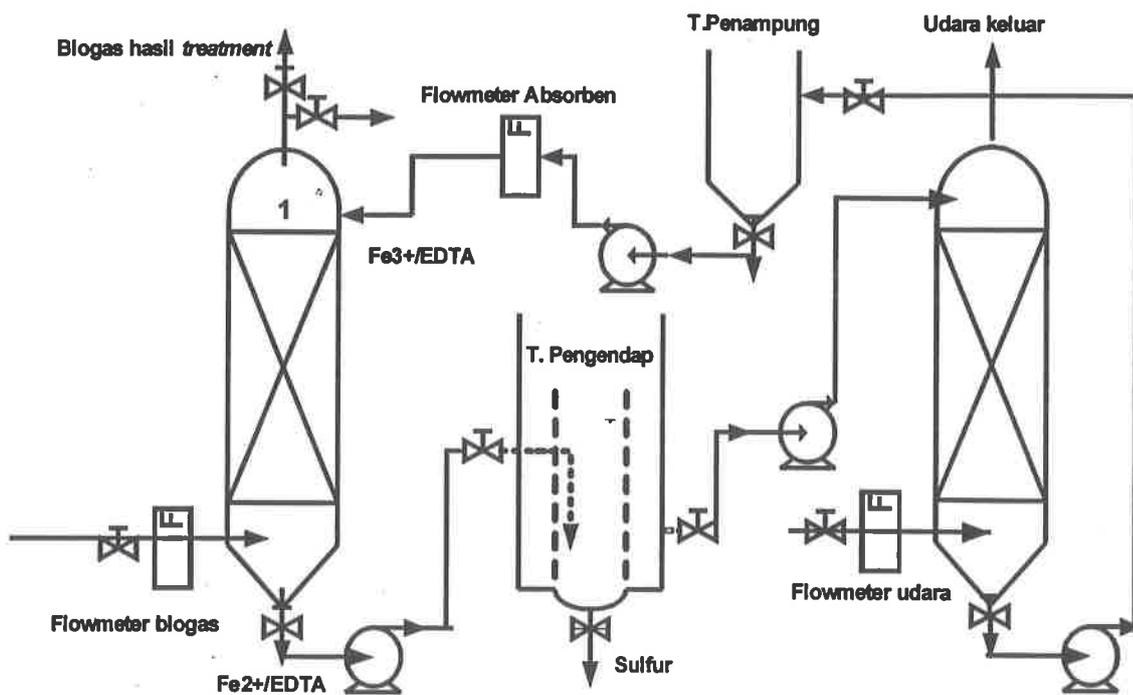


Bahan dan Metode Penelitian

Bahan yang digunakan untuk pembuatan larutan adsorben Fe-EDTA adalah besi (diperoleh dari limbah besi industri mesin bubut), larutan HCl, EDTA dan biogas. Biogas diperoleh dari PT Indo Acidatama Tbk yang lokasinya dekat dengan institusi peneliti.

Larutan adsorben Fe-EDTA dibuat dengan melarutkan senyawa garam besi ($FeCl_2$) ke dalam larutan EDTA. Garam besi ($FeCl_2$) dibuat dengan melarutkan besi yang berasal dari limbah besi industri mesin bubut dengan menggunakan larutan HCl.

Rangkaian alat pemurnian biogas dengan menggunakan larutan adsorben Fe-EDTA dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Diagram skematik peralatan penelitian

Biogas kaya H₂S digelembungkan dari bagian bawah kolom absorber dan absorben Fe-EDTA dipompa ke bagian atas kolom absorber. Di dalam absorber, absorben bereaksi dengan H₂S dari biogas sehingga kandungan H₂S dalam biogas berkurang. Biogas miskin H₂S keluar dari puncak kolom dan larutan yang mengandung padatan sulfur dipompa ke tangki pengendap/tangki pemisah partikel padat cair/*particle separation/clarifier*. Sulfur padat dipisahkan pada *particle separation* dan larutan bebas partikel dialirkan ke kolom regenerasi untuk diregenerasi dengan udara. Larutan absorben yang sudah diregenerasi dipompa kembali ke kolom absorber. Komposisi biogas umpan dan keluar dari absorber dianalisis di Laboratorium Hiperkes dan Keselamatan Kerja Yogyakarta. Larutan absorben Fe-EDTA divariasikan pada konsentrasi 0,1 M dan 0,2 M. Sedangkan laju alir udara regenerasi divariasikan pada laju alir 5 - 25 liter/menit.

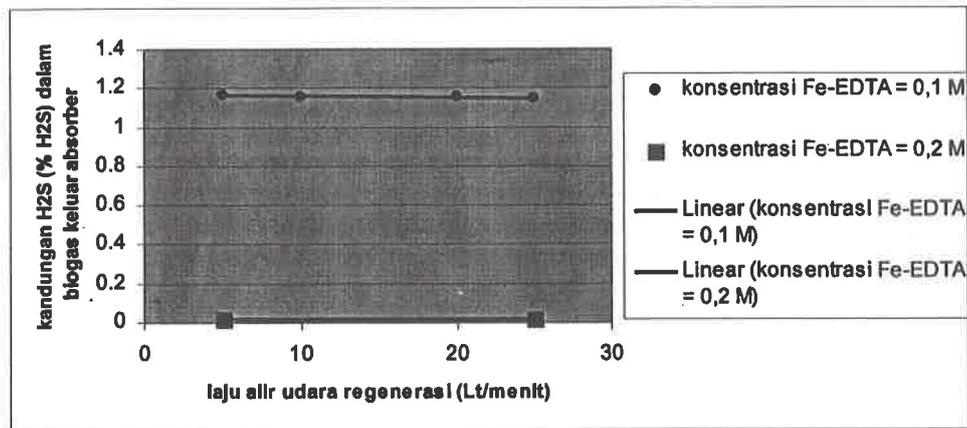
Hasil dan Pembahasan

Dalam penelitian ini dicari konsentrasi absorben / larutan *Iron Chelated Solution* (larutan Fe-EDTA) yang tepat yang digunakan dalam penurunan H₂S dalam biogas. Pembuatan larutan *Iron Chelated Solution* (Fe-EDTA) dilakukan dengan cara melarutkan garam FeCl₂ dengan larutan EDTA dengan perbandingan 1:1. Dalam penelitian ini dibuat konsentrasi EDTA sebesar 0,1 M dan 0,2 M. Pada

larutan Fe-EDTA 0,2 M, hasil *blow down* dari *clarifier* yang telah kaya sulfur terdapat butiran-butiran sulfur berwarna kuning yang ukurannya lebih besar daripada butiran-butiran sulfur yang terbentuk pada larutan Fe-EDTA 0,1 M. Hal ini berarti dengan konsentrasi larutan Fe-EDTA 0,2 M mampu menyerap H₂S lebih banyak daripada konsentrasi larutan Fe-EDTA 0,1 M. Hal ini juga terlihat pada tabel 2 dan gambar 2, hasil analisa data % H₂S dalam biogas yang keluar dari kolom absorber pada laju alir udara regenerasi yang berbeda.

Tabel 2. Pengaruh konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,1 M dan 0,2 M pada kandungan H₂S (% H₂S) dalam biogas keluar absorber pada laju alir udara regenerasi yang berbeda dan pada laju alir absorben = 9 Lt/menit, laju alir biogas = 5 Lt/menit dengan % H₂S mula-mula dalam biogas = 2,8235 %.

Laju alir udara regenerasi (Lt/menit)	% H ₂ S keluar absorber pada konsentrasi Fe-EDTA 0,1 M	% H ₂ S keluar absorber pada konsentrasi Fe-EDTA 0,2 M
5	1,1701	0,0219
10	1,1565	
20	1,1613	
25	1,1498	0,0213



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,1 M dan 0,2 M pada kandungan H₂S (% H₂S) dalam biogas keluar absorber pada laju alir udara regenerasi yang berbeda dan pada laju alir absorben = 9 Lt/menit, laju alir biogas = 5 Lt/menit dengan % H₂S mula-mula dalam biogas = 2,8235 %.

Dari tabel 2 dan gambar 2 terlihat bahwa jika digunakan konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,2 M maka kandungan H₂S dari biogas keluar absorber turun menjadi sekitar 0,02 %, sedangkan kandungan H₂S dalam biogas umpan masuk absorber mula-mula 2,8235 %. Jika digunakan konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,1 M maka kandungan H₂S dari biogas keluar absorber turun menjadi sekitar 1,2 %. Hal ini berarti bahwa konsentrasi absorben sangat mempengaruhi penurunan kandungan H₂S dalam biogas karena dengan konsentrasi Fe-EDTA yang besar maka ion-ion Fe³⁺ yang dihasilkan juga banyak sehingga mampu menyerap H₂S yang lebih banyak yang akhirnya mengubahnya menjadi sulfur dengan reaksi keseluruhan sebagai berikut : $2\text{Fe}^{3+} + \text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}$, hal ini juga tampak pada hasil penelitian bahwa jika digunakan konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,2 M maka butiran sulfur yang terbentuk lebih banyak dan ukuran butiran sulfur juga tampak besar jika dibandingkan dengan pada konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,1 M.

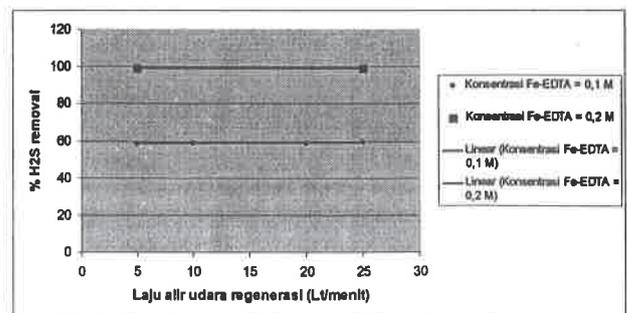
Pada gambar 2 juga tampak bahwa semakin besar laju alir udara regenerasi maka kandungan H₂S dari biogas keluar absorber cenderung turun, hal ini disebabkan karena semakin besar laju alir udara regenerasi maka Fe²⁺ yang bisa dioksidasi oleh udara menjadi Fe³⁺ juga semakin besar, dengan persamaan reaksi sebagai berikut : $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^-$. Dengan semakin besar ion Fe³⁺ yang dihasilkan maka mampu menyerap H₂S yang lebih besar dengan persamaan reaksi sebagai berikut : $2\text{Fe}^{3+} + \text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}$, sehingga semakin besar laju alir udara regenerasi maka kandungan H₂S dari biogas keluar absorber cenderung turun. Tetapi data-data pengaruh laju alir udara regenerasi yang diamati ini tampak masih sedikit dan belum memuaskan sehingga pada penelitian selanjutnya, variabel laju alir udara regenerasi akan dipelajari lagi terutama pengaruh laju alir udara regenerasi terhadap penurunan kandungan H₂S dari biogas keluar absorber pada konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,2 M.

Hasil penyerapan % H₂S dalam biogas dengan menggunakan larutan absorben Fe-EDTA ini dinyatakan dalam % H₂S removal, yang dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut : $\% \text{H}_2\text{S removal} = 100 \% \times (\% \text{H}_2\text{S mula-$

$\text{mula} - \% \text{H}_2\text{S keluar absorber}) / \% \text{H}_2\text{S mula-mula}$ maka pengaruh konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,1 M dan 0,2 M pada penurunan % H₂S (% H₂S removal) dalam biogas keluar absorber pada laju alir udara regenerasi yang berbeda dapat dilihat pada tabel 3 dan gambar 3.

Tabel 3. Pengaruh konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,1 M dan 0,2 M pada penurunan % H₂S (% H₂S removal) dalam biogas keluar absorber pada laju alir udara regenerasi yang berbeda dan pada laju alir absorben = 9 Lt/menit, laju alir biogas = 5 Lt/menit dengan % H₂S mula-mula dalam biogas = 2,8235 %.

Laju alir udara regenerasi (Lt/menit)	% H ₂ S removal pada konsentrasi Fe-EDTA 0,1 M	% H ₂ S removal pada konsentrasi Fe-EDTA 0,2 M
5	58,5585	99,2244
10	59,0402	
20	58,8702	
25	59,2775	99,2456



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,1 M dan 0,2 M pada penurunan % H₂S (% H₂S removal) dalam biogas keluar absorber pada laju alir udara regenerasi yang berbeda dan pada laju alir absorben = 9 Lt/menit, laju alir biogas = 5 Lt/menit dengan % H₂S mula-mula dalam biogas = 2,8235 %.

Dari tabel 3 dan gambar 3 terlihat bahwa jika digunakan konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,2 M maka penurunan % H₂S (% H₂S removal) mencapai 99 %. Jika digunakan konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,1 M maka penurunan % H₂S (% H₂S removal) mencapai 59 %.

Pada gambar 3 juga tampak bahwa semakin besar laju alir udara regenerasi maka penurunan % H₂S (% H₂S removal) cenderung besar, hal ini disebabkan karena semakin besar laju alir udara regenerasi maka Fe²⁺ yang bisa dioksidasi oleh udara menjadi Fe³⁺ juga semakin besar, maka mampu menyerap H₂S yang lebih besar sehingga semakin besar laju alir udara regenerasi maka penurunan % H₂S (% H₂S removal) cenderung besar. Tetapi data-data pengaruh laju alir udara regenerasi yang diamati ini masih sedikit dan tampak belum memuaskan sehingga pada penelitian selanjutnya, variabel laju alir udara regenerasi akan dipelajari lagi terutama pengaruh laju alir udara regenerasi terhadap penurunan % H₂S (% H₂S removal) pada konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,2 M.

Kesimpulan

1. Pemurnian biogas dari kandungan H₂S sangat penting dilakukan karena kandungan H₂S dalam biogas berpotensi sebagai polutan, baik saat dibakar atau saat terbuang ke udara.
2. Pemurnian biogas dari kandungan H₂S menggunakan *Iron Chelated Solution* (Fe-EDTA) memberikan banyak kelebihan bila dibandingkan dengan cara pemurnian lain yang selama ini telah dilakukan.
3. Proses penyerapan H₂S dalam biogas menggunakan larutan absorben *Iron Chelated Solution* (Fe-EDTA) mengikuti reaksi: $S^{2-} + 2 Fe^{3+} \rightarrow S(s) + 2 Fe^{2+}$
4. Konsentrasi absorben mempengaruhi penurunan % H₂S dalam biogas. Larutan absorben Fe-EDTA 0,2 M memberikan hasil yang memuaskan yaitu dalam kolom absorber setinggi 1 m dan diameter 0,1 m, dapat menurunkan kandungan H₂S dalam biogas menjadi 0,02 % dari umpan biogas mula-mula yang mengandung H₂S sebesar 2,8235 % atau terjadi % penurunan H₂S (% H₂S removal) sebesar 99 %.
5. Laju alir udara regenerasi mempengaruhi penurunan % H₂S dalam biogas. Semakin besar laju alir udara regenerasi maka penurunan % H₂S dalam biogas semakin besar.

Saran

Data-data pengaruh laju alir udara regenerasi yang diamati pada penelitian ini masih sedikit dan tampak belum memuaskan meskipun sudah menunjukkan kecenderungan yang benar. Sehingga pada penelitian selanjutnya direncanakan mempelajari lagi variabel laju alir udara regenerasi terhadap penurunan kandungan H₂S dalam biogas pada konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,2 M, selain itu juga mempelajari variabel laju alir biogas dan laju alir absorben pada konsentrasi absorben Fe-EDTA 0,2 M.

Daftar Pustaka

- Chiang, A. S. T. and Y.-W. Chen (1987). "Selective Removal of Hydrogen Sulfide Pollutant with Zinc oxide", Proc. of 4th Air Pollution Control Technical Conference, National Taiwan University, Taipei, p. 199-206.
- Chynoweth, D. P. and R. Issacson (1987), "Anaerobic Digestion of Biomass", Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, p. 279.
- Corbitt, R.A., (1990), "Standard Handbook of Environmental Engineering", 1st edition, McGraw Hill, Inc., New York.
- Horikawa, M.S. et. Al., (2004), "Chemical Absorption of H₂S for Biogas Purification", Brazilian journal of Chemical Engineering, Vol. 21 No. 03 p. 415-422.
- Jensen, J. K. and A. B. Jensen (2000). "Biogas and Natural Gas Fuel Mixture for the Future." Written for the 1st World Conference and Exhibition on Biomass For Energy and Industry, Sevilla, <http://uk.dgc.dk/pdf/Sevilla2000.pdf>.
- Levenspiel, O., (1999), "Chemical Reaction Engineering", 3 Ed., John Wiley & Sons, Singapore
- O'Brien, M., (1991), "Catalytic Oxidation of Sulfides in Biogas", Ventilation Air and Wastewater Streams from Anaerobic Digesters, Proceedings Food Industry Environmental Conference, USA.
- Perry, R. H., D. W. Green, et al., Eds. (1997), "Perry's Chemical Engineers Handbook", McGraw Hill, New York.
- Sax, N.I. and Lewis Sr, R.S., (1987), "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", 11 Ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York.
- Zicari, S. Mc Kinzey, (2003), "Removal of Hydrogen Sulphide using Cow Manure Compost", A Master Thesis, Cornell