



TEKNOLOGI ULTRAFILTRASI UNTUK PENGOLAHAN AIR TERPRODUKSI (*PRODUCED WATER*)

Henny Ikka Safitri, Fella Ryanitha A., Nita Aryanti^{*)}

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058

Abstrak

Limbah eksploitasi minyak bumi yang disebut *produced water* mengandung senyawa-senyawa seperti BTEX, ammonia, phenol, dan merkuri yang berbahaya bagi kesehatan manusia dan lingkungan. Beberapa teknologi yang telah digunakan dalam pengolahan *produced water* antara lain pengolahan limbah secara biologis dengan mikroorganisme, koagulasi serta flokulasi. Dalam penelitian ini akan dilakukan pengolahan *produced water* menggunakan membran ultrafiltrasi. Secara spesifik penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik awal *produced water* dan membran (gugus fungsional pada membran), mengetahui kinerja membran yang dinyatakan dengan fluks dan rejeksi, dan mengkaji pengaruh ultrafiltrasi terhadap karakteristik akhir *produced water*. Karakterisasi *produced water* menunjukkan kadar COD, TOC, toluene, dan xylene melebihi standar baku mutu yang disyaratkan. Analisa membran menggunakan SEM menunjukkan bahwa membran polyethersulfone yang digunakan adalah membran asimetrik. Selain itu hasil FTIR menunjukkan adanya komponen aromatik, SO₂, PVP, dan gugus OH stretching pada membran yang digunakan. Pada variasi tekanan, fluks permeat membran PES turun sebesar 2,5% untuk tekanan 1 bar dan 59% untuk tekanan 2 bar. Membran PES mampu merejeksi sebesar 96,8% COD, 99,9% minyak, 83% toluene, dan 82% xylene. Dari penelitian yang dilakukan, ultrafiltrasi mampu digunakan untuk pengolahan *produced water* untuk memenuhi standar baku mutu COD dan TOC yang ditetapkan oleh pemerintah.

Kata kunci: *Produced water*, ultrafiltrasi, polyethersulfone

Abstract

Produced water generated from crude oil exploitation contains compounds such as BTEX, ammonia, phenol, and mercury that are dangerous for human health and environment. Some technologies have been applied for *produced water* treatment such as biological wastewater treatment with microorganism, coagulation and flocculation. In this research, *produced water* was treated using ultrafiltration membrane. Specifically this research is aimed to obtain characteristic of *produced water* and ultrafiltration membrane (functional groups in membrane), to determine the membrane performance (flux and rejection) and the effect of ultrafiltration on the final characteristic of *produced water*. Characterization of *produced water* showed that the COD, TOC, toluene, and xylene content exceed the minimum values of wastewater quality standards for oil, gas, and geothermal activities. Membrane analysis using SEM showed the polyethersulfone membrane having an asymmetric membrane structure. FTIR analysis showed there were aromatic components of SO₂, PVP, and OH stretching group in the membrane. In variation of pressure, the permeate flux of PES decrease 2,5% for 1 bar, and 59% for 2 bar. In addition, PES can reject 96,8% COD, 99,9% TOC, 83% toluene, and 94,6% xylene. This research demonstrated that ultrafiltration was capable for *produced water* treatment since the effluent can meet the government quality standards of water disposal for COD and TOC contents.

Keywords: *produced water*, ultrafiltration, polyethersulfone

1. Pendahuluan

Industri perminyakan merupakan salah satu industri di Indonesia yang terus mengalami peningkatan dari tahun ke tahun. Peningkatan produksi minyak diimbangi dengan meningkatnya jumlah limbah yang dihasilkan dari eksplorasi minyak bumi. Limbah eksplorasi minyak bumi disebut *produced water* (air terproduksi) yang memiliki kandungan bahan organik dan anorganik yang berpotensi sebagai limbah B3 (Bahan Beracun dan Berbahaya) yang berpengaruh terhadap lingkungan dan kesehatan manusia. Pada kegiatan eksploitasi, 80 juta barrel/hari minyak mentah akan dihasilkan 250 juta barrel/hari *produced water* dengan kadar COD 1220 mg/L, sulfida terlarut 2 mg/L, ammonia 10-300 mg/L dan phenol 0,009-23 mg/L [1]. Konsentrasi tersebut melebihi standar baku mutu yang ditetapkan dalam Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 19 tahun 2010 tentang baku mutu air limbah bagi usaha dan / atau kegiatan minyak dan gas serta panas bumi. Peraturan tersebut menetapkan bahwa konsentrasi maksimum yang diperbolehkan untuk kadar COD 200 - 300 mg/L, minyak dan lemak 25 – 50 mg/L, sulfida terlarut 0,5 mg/L, ammonia 5 mg/L, dan phenol 2 mg/L.

Pengolahan limbah eksploitasi *produced water* telah dilakukan diantaranya dengan cara biologis, yaitu biodegradasi komponen hidrokarbon menggunakan mikroorganisme [2], adsorpsi komponen organik terlarut dengan karbon aktif [3], penggunaan cyclones [4], koagulasi dan flokulasi [5]. Teknologi membran, khususnya ultrafiltrasi dapat digunakan sebagai alternatif pengolahan limbah eksploitasi minyak bumi. Ultrafiltrasi sudah pernah digunakan untuk pengolahan umpan yang mengandung minyak komponen minyak bumi seperti drawing oil [6], emulsi tasfalout 22B oil [7].

Dalam penelitian ini digunakan *produced water* asli yang berasal dari *field* Kawengan di Cepu, Jawa Tengah. Diharapkan penggunaan ultrafiltrasi dalam pengolahan limbah *produced water* mampu mengurangi konsentrasi senyawa berbahaya yang terkandung di dalamnya.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui karakteristik awal umpan *produced water* dan membran (gugus fungsional pada membran), mengetahui kinerja membran yang dinyatakan dengan fluks dan rejeksi, dan mengkaji pengaruh ultrafiltrasi terhadap karakteristik akhir *produced water*.

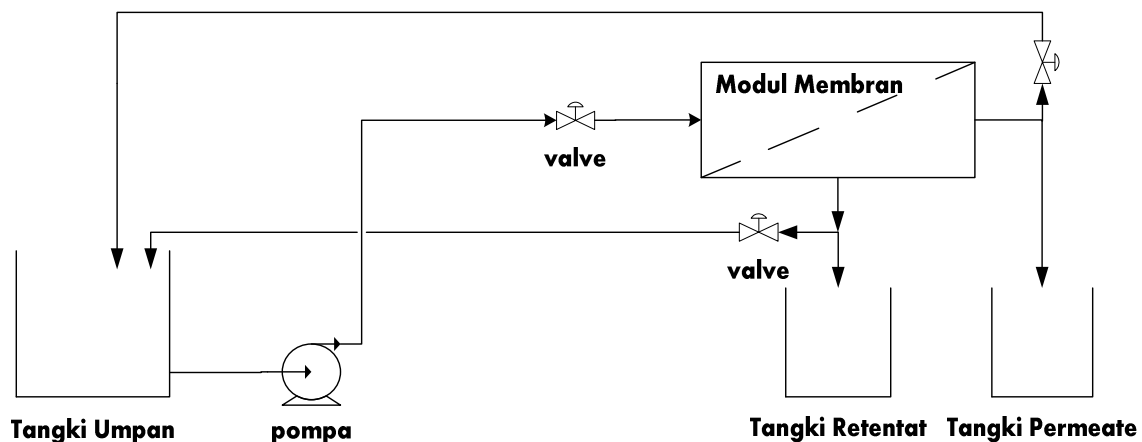
2. Metode Penelitian

Bahan

Bahan yang digunakan yaitu *produced water* yang berasal dari *field* Kawengan, Cepu Jawa Tengah, membran *polyethersulfone* (PES) berukuran pori 10 kDa, dengan luas area membran 13,8474 cm² yang berasal dari NADIR, Jerman, serta aquades.

Alat

Alat yang digunakan antara lain modul membran ultrafiltrasi *crossflow*, neraca elektrik, Spektrofotometer UV-VIS, pH meter HI 96107, COD-meter HI 839800, FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) merk Shimadzu, dan SEM (*Scanning Electron Microscope*).



Gambar 1. Skema Proses Kerja Filtrasi Membran

Prosedur Penelitian

Proses Ultrafiltrasi:

Sebelum dilakukan proses ultrafiltrasi, dilakukan kompaksi alat selama 30 menit menggunakan aquades. Selanjutnya, limbah minyak bumi diaduk dengan menggunakan homogenizer. Limbah minyak ini sebagai umpan untuk dialirkan dalam alat membran ultrafiltrasi. Variabel yang digunakan yaitu perbedaan tekanan operasi (1 bar dan 2 bar).

Analisa Hasil:

Analisis yang dilakukan ada sembilan yaitu fluks dan rejeksi membran, karakteristik awal membran, pH, COD, *Total Oil Content*, BTX (Benzene, Toluene, Xylene), TSS (*Total Suspended Solid*), ammonia, dan fenol:

1. Analisa Fluks dan Rejeksi Membran:

Perhitungan Fluks

Umpan dialirkan ke modul membran pada tekanan 1 bar selama 55 menit. Pengambilan sampel dilakukan tiap 5 menit. Fluks dihitung dari data volume sampel (V), waktu pengambilan sampel dan luas permukaan membran (A). Dari data volume dan waktu pengambilan sampel (t) maka diperoleh laju alir volumetrik permeate (Q) yang dihasilkan ($Q=V/t$). Setelah diperoleh data-data tersebut kemudian dilakukan perhitungan fluks sebagai berikut :

$$J = \frac{1}{A} Q$$

Rejeksi Membran

Analisa rejeksi dilakukan dengan membandingkan konsentrasi parameter yang terkandung dalam umpan *produced water* dan permeate yang dihasilkan. Persamaan perhitungan rejeksi adalah sebagai berikut :

$$\%R = 1 - \frac{c_p}{c_f} \times 100\%$$

2. Analisa Karakteristik Awal Membran

Analisa morfologi permukaan membran dan struktur penampang membran menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Untuk mengetahui gugus fungsional yang ada di permukaan membran PES dilakukan analisa menggunakan *Attenuated Total Reflection infrared spectroscopy* (ATR-8000).

3. Analisa pH

Analisa pH dilakukan dengan menggunakan pHmeter HI 96107. Sebelum pengukuran untuk sampel, dilakukan kalibrasi alat terlebih dahulu menggunakan larutan buffer pH 7. Selanjutnya untuk pengukuran sampel, alat dimasukkan ke dalam larutan sampel hingga batas ketinggian tertentu.

4. Analisa COD

Analisa COD (*Chemical Oxygen Demand*) dilakukan dengan menggunakan alat COD-meter. Langkah pertama adalah preparasi sampel. Jika diperlukan pengenceran maka dilakukan pengenceran lebih dahulu. Selanjutnya masing-masing sampel sebanyak 2 ml dicampurkan ke dalam *tube* reagen dengan menggunakan takaran suntik yang telah disediakan kemudian dikocok. Sampel lalu dipanaskan dengan menggunakan COD *reactor* HI 839800 selama 2 jam pada suhu 150°C. Selesai dipanaskan sampel didiamkan terlebih dahulu hingga hangat selama kurang lebih dua puluh menit, selanjutnya dilakukan pengocokkan lalu didiamkan hingga benar-benar dingin. Setelah itu pembacaan sampel dilakukan dengan *photometer*.

5. Analisa Total Oil Content (TOC)

Analisa *Total Oil Content* dilakukan dengan menggunakan *Gas Chromatography*.

6. Analisa BTX (Benzene, Toluene, Xylene)

Analisa BTX dilakukan dengan menggunakan *Gas Chromatography*.

7. Analisa TSS (*Total Suspended Solid*)

Analisa TSS dilakukan dengan menggunakan Gravimetri.

8. Analisa Ammonia

Analisa Ammonia dilakukan dengan menggunakan Spektrofotometer-UV.

9. Analisa Fenol

Analisa Fenol dilakukan dengan menggunakan *Gas Chromatography*.

Analisa COD, BTX, TSS, ammonia dan fenol dilakukan di Laboratorium Penelitian dan Pengujian Terpadu Universitas Gajah Mada.

3. Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini akan dikaji apakah teknologi ultrafiltrasi mampu digunakan dalam pengolahan *produced water* sehingga memenuhi standar baku mutu yang telah ditetapkan.

3.1 Karakteristik awal *Produced Water*

Karakteristik dari limbah *produced water* yang digunakan dapat dilihat pada tabel 3.1

Parameter	Nilai
<i>Chemical Oxygen Demand</i> (COD)	1872 mg/L
Kadar minyak dan lemak	931,01 mg/L
Benzene	< 0,08 mg/L
Toluene	0,37 mg/L
Xylene	0,93 mg/L
Fenol	< 0,03 mg/L
Ammonia	0,22 mg/L
pH	8

Tabel 1. Karakteristik *Produced Water* yang digunakan

NO.	JENIS AIR LIMBAH	PARAMETER	KADAR MAKSIMUM
1.	Air Terproduksi	COD	200 mg/L
		Minyak dan Lemak	25 mg/L
		Sulfida Terlarut (sebagai H ₂ S)	0,5 mg/L
		Amonia (sebagai NH ₃ -N)	5 mg/L
		Phenol Total	2 mg/L
		Temperatur	40 ⁰ C
		pH	6 – 9
		TDS*	4000 mg/L
2.	Air Limbah Drainase	Minyak dan Lemak	15 mg/L
		Karbon Organik Total	110 mg/L

*) Apabila air limbah terproduksi dibuang ke laut parameter TDS tidak diberlakukan

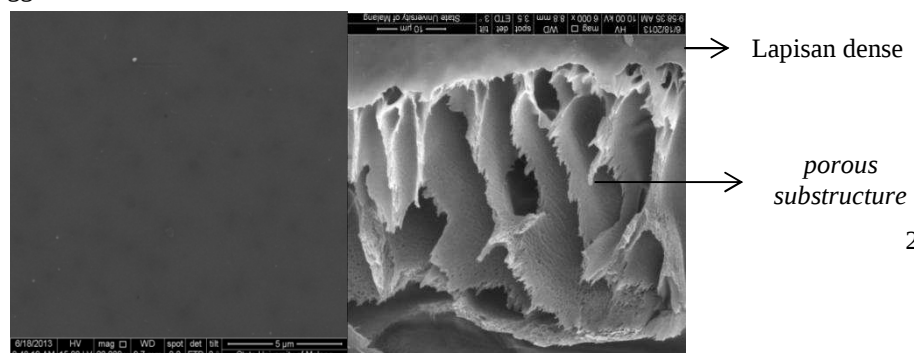
Tabel 2. Peraturan Menteri Lingkungan Hidup No. 19 Tahun 2010

Untuk parameter konsentrasi fenol, ammonia dan pH nilainya telah sesuai dengan baku mutu yang ditentukan yaitu pada Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 19 Tahun 2010 yang dapat dilihat pada Tabel 2. Sedangkan *Chemical Oxygen Demand* (COD), kadar minyak dan lemak, nilai konsentrasinya masih melebihi standar baku mutu sehingga dilakukan karakterisasi permeat terhadap COD dan kadar minyak dan lemak. Selain itu untuk kadar benzene yang sudah terlalu kecil yaitu < 0,08 mg/L, maka tidak dilakukan karakterisasi permeate terhadap benzene, tetapi tetap dilakukan karakterisasi permeat untuk toluene dan xylene.

3.2 Karakteristik Membran

3.2.1 Morfologi Membran

Morfologi permukaan membran dan struktur penampang membran menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dapat dilihat pada Gambar 2.a dan 2.b. Analisa struktur pori pada penampang membran menunjukkan bahwa membran tersebut adalah membran asimetrik, yang terlihat pada gambar 2.b mempunyai dua lapisan yaitu lapisan dense pada bagian paling atas dan *porous substructure* pada bagian bawah yang berfungsi sebagai penyangga [8].

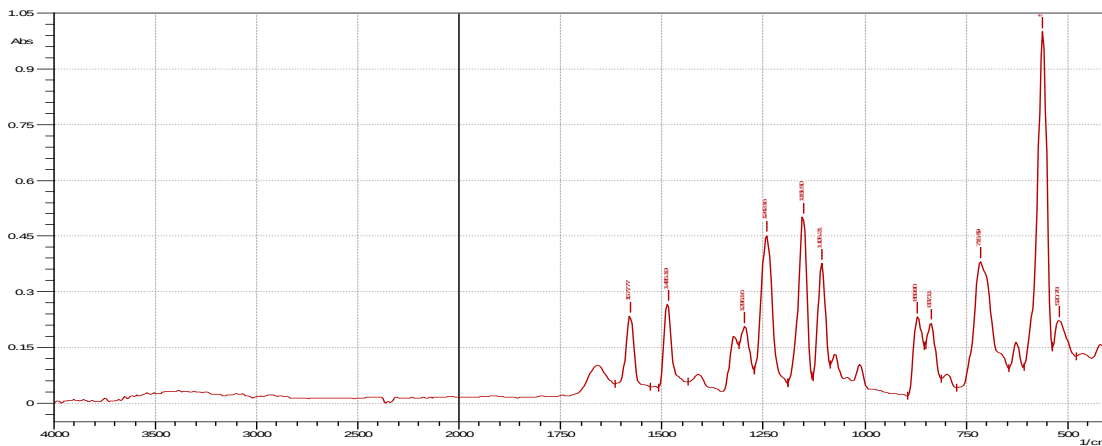




Gambar 2. Hasil SEM Membran *Polyethersulfone* (a) permukaan (b) melintang

3.2.2 Analisis Gugus Fungsional Membran

Untuk mengetahui gugus fungsional yang ada di permukaan membran PES dilakukan analisa menggunakan *Attenuated Total Reflection infrared spectroscopy* (ATR-8000). Analisa hasil FTIR membran PES dapat dilihat pada gambar 3. Gambar 3 menunjukkan beberapa puncak pada $1577,77\text{ cm}^{-1}$ dan $1485,19\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan karakteristik dari membran PES. Puncak $1485,19\text{ cm}^{-1}$ dan $1577,77\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya komponen aromatik (C=C stretching) pada benzene dan pada puncak gelombang $1240,23\text{ cm}^{-1}$ dan $1242,16\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan senyawa aromatik eter. Selain itu puncak-puncak $1151,5\text{ cm}^{-1}$ dan $1105,21\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya komponen sulfur SO_2 *symetric stretching*. Puncak 1656 cm^{-1} dan 1321 cm^{-1} diduga merupakan karakteristik *preservative* PVP (*poly-N-vinyl-2-pyrrolidone*) karena PVP merupakan aditif polimer yang digunakan untuk pembentukan pori pada membran *polyethersulfone* (PES) dan *polysulfone* (PS) [9].

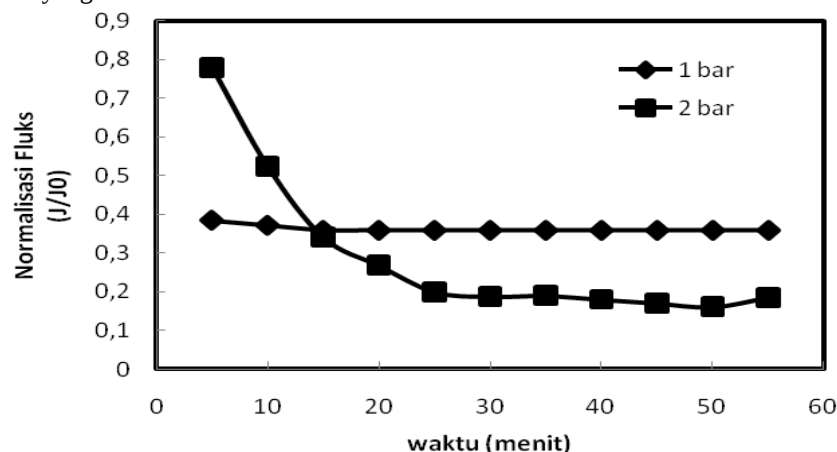


Gambar 3. Hasil FTIR membran PES 1

3.3 Profil Fluks dan Rejeksi Membran

3.3.1 Profil Fluks

Profil normalisasi fluks (J/J_0) pada berbagai jenis variabel dapat dilihat pada Gambar 4. Secara umum, setelah dilakukan proses ultrafiltrasi selama lima menit, nilai fluks cenderung menurun. Hal ini dikarenakan pada saat awal ultrafiltrasi belum ada deposit partikel yang berada di permukaan membran. Semakin lama waktu maka semakin banyak partikel yang tertahan di permukaan membran sehingga terbentuk lapisan gel yang pada akhirnya membentuk *cake*. Pengaruh deposisi padatan pada permukaan membran terhadap penurunan fluks pada awalnya cukup signifikan. Bertambahnya waktu filtrasi membuat perpindahan material *foulant* pada permukaan membran relatif berkurang sehingga pengaruh terhadap penurunan fluks juga berkurang. Adanya kompresi dari lapisan *cake* yang telah terbentuk memberikan penurunan fluks secara gradual pada tahap selanjutnya. Setelah lebih dari dua puluh menit operasi, penurunan fluks yang relatif landai menunjukkan ketebalan lapisan *cake* yang terbentuk relatif konstan.

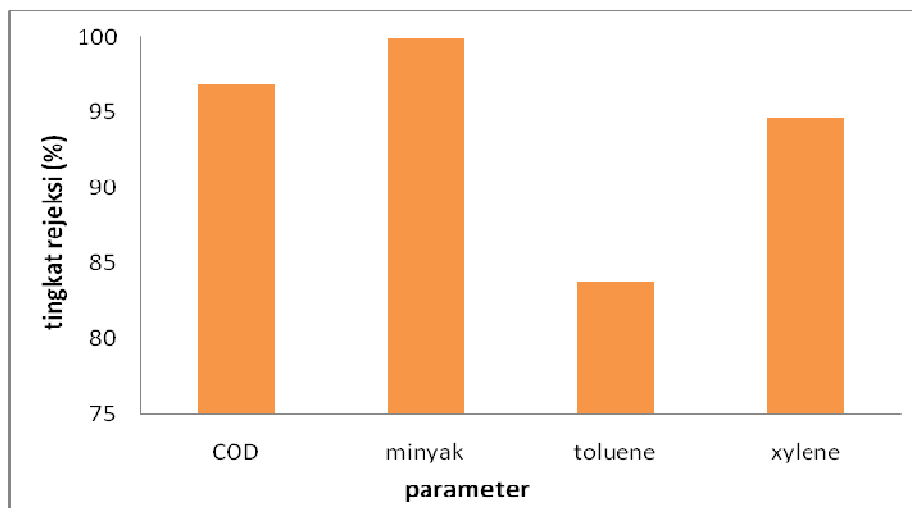


Gambar 4. Profil Fluks terhadap waktu untuk membran PES 10 kDa pada berbagai variasi tekanan

Dari gambar 4 terlihat bahwa penurunan fluks pada tekanan 2 bar lebih besar dibandingkan pada tekanan 1 bar dengan prosentase penurunan fluks sebesar 59%, sedangkan penurunan fluks pada tekanan 1 bar adalah sebesar 2,5%. Penurunan fluks disebabkan oleh adanya penyumbatan (*fouling*) pada membran. *Fouling* terjadi karena tetesan minyak teradsorpsi dan atau terdeposisi pada permukaan membran atau diantara pori-pori membran, yang kemudian membentuk *cake layer* [10]. *Cake layer* ini tertekan pada permukaan yang kemudian menutupi pori-pori membran pada tekanan yang lebih tinggi yang menyebabkan *fouling* membran pada laju yang lebih tinggi [11].

3.3.2. Rejeksi Membran

Kinerja membran ultrafiltrasi juga ditentukan dari kemampuan rejeksi terhadap kadar minyak, COD, toluene dan xylene.



Gambar 5. Tingkat Rejeksi COD, minyak, toluene dan xylene untuk ultrafiltrasi membran PES 1

Untuk poses ultrafiltrasi, membran PES 10 kDa mampu merejeksi COD sebesar 96,8%, minyak 99,9%, toluene 83,78% dan xylene 94,6%.

Dari gambar 5 tingkat rejeksi komponen pada membran PES cukup tinggi. Hal ini dikarenakan ukuran pori membran PES yang kecil yaitu sebesar 10 kDa. Tingkat rejeksi menyatakan kemampuan membran untuk merejeksi atau menghilangkan salah satu senyawa yang terdapat dalam umpan. Ukuran pori-pori membran yang kecil menyebabkan senyawa-senyawa dengan berat molekul besar mampu tertahan dan tidak terikut dalam aliran permeat [12].

4. Kesimpulan dan Saran

4.1 Kesimpulan

Berdasarkan data karakteristik awal *produced water*, parameter COD (*Chemical Oxygen Demand*), kadar minyak, toluene dan xylene konsentrasinya masih melebihi batas standar baku mutu air limbah yang diijinkan sehingga dilakukan pengujian permeat ultrafiltrasi terhadap parameter tersebut. Membran ultrafiltrasi yang digunakan adalah *polyethersulfone* (PES) dari NADIR, Jerman, dengan ukuran pori 10 kDa. Karakterisasi membran dengan SEM menunjukkan bahwa membran *polyethersulfone* yang digunakan merupakan membran asimetrik. Sedangkan hasil FTIR menunjukkan adanya komponen aromatik dan sulfur SO₂, PVP (*poly-N-vinyl-2-pyrrolidone*) serta gugus OH *stretching*.

Profil fluks permeat membran PES menunjukkan penurunan fluks sebesar 2,5% untuk tekanan 1 bar dan 59% untuk tekanan 2 bar. Membran PES, dengan ukuran pori 10 kDa, mampu merejeksi 90% COD, 99,5% minyak, 83% toluene, dan 82% xylene.

Dari penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa ultrafiltrasi dapat digunakan dalam pengolahan *produced water*.



4.2 Saran

Dalam penelitian selanjutnya bisa digunakan limbah *refinery* minyak bumi untuk mengetahui apakah teknologi ultrafiltrasi mampu dimanfaatkan untuk pengolahan limbah *refinery* minyak bumi. Dapat pula digunakan variasi jenis membran untuk mengkaji pengaruh jenis membran terhadap hasil permeat yang dihasilkan.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Nita Aryanti S.T., M.T., Ph.D., selaku dosen pembimbing penelitian serta Laboratorium *Membrane and Science* Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro atas kontribusinya sebagai tempat penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] Fakhru'l R.A., Alireza P., Luqman Chuah A., Dayang Radiah A. B., Sayed Siavash M., Zurina Z.A., 2009, "Review of technologies for oil and gas produced water treatment", *Journal of Hazardous Materials*, vol 170, pp. 530-551.
- [2] Hommel, R.K., 1990, "Formation and physiological role of biosurfactants produced by hydrocarbon-utilizing microorganisms", *Biodegradation*, vol 1, pp. 107-119.
- [3] Doyle, D.H., A.B. Brown, 2000, "Produced Water treatment and hydrocarbon removal with organoclay", in: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, USA.
- [4] Knudsen, B.L., M. Hjelsvold, T.K. Frost, P.G. Grini, C.F. Willumsen, H. Torvik, 2004, "Meeting the zero discharge challenge for produced water", in: Proceeding of the Seventh SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Calgary, Alberta, Canada.
- [5] Garbutt, C.F., 1997, "Innovative treating processes allow steam flooding with poor quality oilfield water", in: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, USA.
- [6] Gryta, M., K. Karakulski, A.W. Morawski, 2001, "Purification of oily wastewater by hybrid uf/mf", *Wat. Res.*, vol 35, pp. 3665-3669.
- [7] Belkacem, M., K. Bensadok., G. Nezzal, 2006, "Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation", *Journal of Desalination*, Elsevier Science Ltd, Algeria.
- [8] Notodarmojo, S., D. Mayasanthi, T. Zulkarnain, 2004, "Pengolahan limbah cair emulsi minyak dengan proses membran ultrafiltrasi dua-tahap aliran cross-flow", *Proc. ITB Sains and Tek.*, vol 36 A, No. 1, pp. 45-62
- [9] Belfer, S., R. Fainchtein, Y. Purinson, O. Kedem, 2000, "Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled", *Journal of Membranes Science*, vol 172, pp. 113-124.
- [10] Chen, Wenjuan, Jinming Peng, Yanlei Su, Lili Zheng, Lijun Wang, Zhongyi Jiang, 2009, "Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes", *Separation and Purification Technology*, vol 66, pp. 591-597.
- [11] Yi, X. S., S. L. Yu, W. X. Shi, N. Sun, L. M. Jin, S. Wang, B. Zhang, C. Ma, L. P. Sun, 2011, "The influence of important factors on ultrafiltration of oil/water emulsion using PVDF membrane modified by nano-sized $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Desalination*, vol 281, pp. 179-184.
- [12] Suseno, Natalia, Tokok A., 2003, "Sintesis dan optimasi membran selulosa asetat pada proses mikrofiltrasi bakteri", *Teknik Kimia Universitas Surabaya*, vol 11, No.2.