

PENURUNAN KANDUNGAN AMMONIA DALAM AIR DENGAN TEKNIK ELEKTROLISIS

Indah Riwayati*

Program Studi Teknik Kimia, Fak. Teknik, Universitas Wahid Hasyim
Jl. Menoreh Tengah X/22, Sampangan, Semarang, 50236, Telp/Fax: (024)8505680

Ratnawati

Jurusan Teknik Kimia, Fak. Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Sudharto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058

Abstrak

Air limbah domestik dan industri mengandung berbagai macam polutan, diantaranya ammonia. Ammonia sangat beracun bagi biota air, terutama ikan. Pengolahan air limbah yang mengandung ammonia umumnya dengan cara biologis, stripping dengan udara, dan ion exchange. Kendala pada ketiga teknologi ini, di antaranya ketidakmampuannya untuk mengurangi kandungan ammonia sampai level rendah dan biaya tinggi. Akhir-akhir ini teknologi elektrolisis mulai dikembangkan untuk mengolah limbah ammonia. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pengaruh pH, konsentrasi ion Cl⁻, dan densitas arus terhadap proses elektrolisis ammonia. Pada penelitian ini digunakan air limbah sintetis dengan kandungan ammonia 100 ppm yang dielektrolisis dalam modul elektrolisis dengan elektroda Pt/SS. Percobaan dilakukan dengan memvariasikan pH antara 10,5 – 12,5, konsentrasi NaCl 60 – 300ppm, dan densitas arus 3 – 12mA/cm². Hasil percobaan menunjukkan bahwa semakin tinggi pH, reaksi elektrolisis berlangsung lebih cepat dan efisiensi arus semakin meningkat. Ion Cl⁻ berpengaruh terhadap reaksi elektrolisis; semakin besar konsentrasinya semakin cepat reaksinya dan semakin tinggi efisiensi arus. Densitas arus juga berpengaruh; semakin besar densitas arus, semakin cepat reaksi, tetapi efisiensi arus justru menurun. Konversi tertinggi 30,16% diperoleh pada kondisi pH 12,5, densitas arus 15mA/cm², dan konsentrasi NaCl 300 ppm. Efisiensi Faraday tertinggi sebesar 78,4% dicapai pada kondisi pH 12,5, densitas arus 15mA/cm² dan konsentrasi NaCl 300ppm.

Kata kunci: ammonia, elektrolisis, platina, stainless steel

1. Pendahuluan

Ammonia (NH₃) adalah gas tak berwarna dengan bau khas yang menyengat. Ammonia lebih ringan dari udara dengan density 0,589 kali density udara, menguap pada – 33,3 °C dan membeku pada –77,7 °C. Ammonia larut dalam air dengan membentuk larutan yang bersifat basa. Di dalam air, nitrogen ammonia berada dalam 2 bentuk, yaitu ammonia (NH₃) dan ammonium (NH₄⁺) menurut reaksi keseimbangan berikut:



Keseimbangan antara NH₃ dan NH₄⁺ dipengaruhi oleh temperatur, akan tetapi perbandingan antara NH₃ dan NH₄⁺ sangat dipengaruhi pH.

Ammonia banyak terkandung dalam limbah cair, baik limbah domestik, limbah pertanian, maupun limbah dari pabrik, terutama pabrik pupuk nitrogen (Bonnin dkk, 2008). Limbah cair dari pabrik ammonia mengandung ammonia sampai 1000 mg/L limbah, pabrik ammonium nitrat mengeluarkan limbah cair dengan kandungan ammonia sebesar 2500 mg/L, sedangkan limbah peternakan dan rumah tangga mengandung ammonia dengan konsentrasi antara 100-250 mg/L. Konsentrasi ammonia diatas 0,11 mg/L akan menimbulkan resiko gangguan pertumbuhan pada semua spesies ikan. Oleh karena itu keberadaan ammonia di dalam air limbah sangat dibatasi. Negara-negara Eropa membatasi kandungan ammonia di dalam air limbah maksimum 0,5 mg/l, sedangkan negara-negara Amerika 0,77 mg/l (Jorgensen, 2002).

Ammonia dalam bentuk NH₃ bersifat lebih beracun terhadap ikan daripada dalam bentuk ion NH₄⁺. Pada pH rendah, konsentrasi ammonia hampir dapat diabaikan karena sangat kecil. Ammonia juga berpengaruh terhadap BOD dalam air. Bakteri nitrifikasi membutuhkan oksigen terlarut yang cukup besar untuk mengubah NH₃ menjadi NO₃⁻, yaitu 4,4 mg O₂ untuk tiap 1 mg NH₃. Konsentrasi oksigen pada umumnya 8 ppm, sementara ikan memerlukan sekurang-kurangnya 5 ppm. Oleh karena itu, jelas bahwa keberadaan NH₃ dalam air limbah, bukan hanya meracuni biota air, tetapi juga menurunkan BOD. Ion NH₄⁺ dalam air limbah akan mengalami

*) Penulis dimana surat-menyurat dialamatkan. E-mail: hermancrb@yahoo.com

degradasi menjadi nitrit dan nitrat (NO_2^- dan NO_3^-). Nitrat dalam air limbah akan merangsang pertumbuhan lumut dan tumbuhan lain seperti enceng gondok sampai tingkat tak terkendali (Yan dkk, 2009). Sementara itu keberadaannya dalam air minum akan menyebabkan methemoglobinemia pada bayi dan dapat membentuk senyawa nitrosamine yang bersifat karsinogenik (Jorgensen, 2002).

Pengolahan air limbah yang mengandung ammonia, terutama di industri, pada umumnya dengan cara biologis menggunakan lumpur aktif, *stripping* dengan udara, dan *ion exchange* (Shelp dan Seed, 2007). Ada beberapa kendala pada ketiga teknologi ini, di antaranya ketidakmampuannya untuk mengurangi kandungan ammonia sampai level rendah seperti yang diinginkan, transfer polutan dari satu media ke media lain, dan biaya tinggi.

Akhir-akhir ini teknologi elektrolisis mulai dikembangkan untuk mengolah limbah ammonia (Liu dkk, 2009). Elektrolisis ammonia secara langsung merupakan salah satu cara yang potensial untuk diaplikasikan pada pengolahan limbah karena merupakan teknologi yang sederhana dengan biaya pemeliharaan yang rendah serta hasil samping berupa gas nitrogen yang langsung dapat dilepas ke lingkungan. Oksidasi langsung nitrogen dalam ammonia menjadi gas nitrogen telah banyak dilakukan seperti pada limbah penyamakan kulit, limbah *power plant* dan limbah rumah tangga (Bonnin dkk, 2008, Yan dkk, 2009).

Beberapa faktor meliputi densitas arus, pH, dan konsentrasi ion Cl^- , serta bahan elektroda, khususnya anoda, dapat mempengaruhi efisiensi penguraian ammonia. Diantara faktor-faktor tersebut, anoda merupakan faktor kritis yang berpengaruh pada efisiensi penghilangan serta biaya operasional dan perawatan dari proses elektrolisis ammonia ini. Elektrolisis untuk menguraikan ammonia telah banyak dilakukan dengan berbagai jenis bahan anoda seperti Ti, Ti/Pt, Ti/Pt-Ir, Ti/IrO₂, Ti/PbO₂, Ti/RuO₂, Ti/SnO₂, Ti/Pt-IrO₂, Ti/Ti-RuO₂, Ti/PdO-Co₃O₄, Ti/RhO_x-TiO₂, elektroda *boron-doped diamond* dan grafit (Bonnin dkk, 2008, Yan dkk, 2009, Mondor dkk, 2008, Lima dkk, 2008, Zhou dan Cheng, 2008, Shelp dan See, 2007, Kim dkk, 2006, Asano dkk, 2006, Cheng dkk, 2005).

Proses elektrolisis ammonia untuk menghasilkan hidrogen dan mengolah limbah dengan kandungan ammonia telah dikembangkan akhir akhir ini (Vitse dkk, 2005). Persamaan reaksi berikut adalah reaksi yang terjadi di dalam proses ini.



Reaksi yang pertama merupakan reaksi oksidasi ammonia yang terjadi pada anoda, sedangkan reaksi yang kedua merupakan reaksi reduksi air dan terjadi di katoda. Reaksi keseluruhan dari kedua reaksi tersebut dapat dituliskan dengan persamaan reaksi berikut ini:



Dekomposisi ammonia tertinggi diperoleh dengan menggunakan densitas arus sebesar 80 mA/cm²; lebih dari nilai tersebut akan menurun karena adsorpsi ammonia pada permukaan elektroda akan terhalangi oleh ion hidroksil dalam larutan (Kim dkk, 2006). *Yield* dekomposisi ammonia akan meningkat dengan peningkatan konsentrasi ion Cl^- (Yan dkk, 2009, Kim dkk, 2006). Oksidasi ammonia pada elektroda Pt dikendalikan oleh proses perpindahan masa ammonia ke permukaan elektroda. Konsentrasi ammonia dan KOH dalam larutan harus optimal agar diperoleh reaksi oksida ammonia secara maksimal dan menghasilkan hidrogen secara simultan (Zhou and Cheng, 2008).

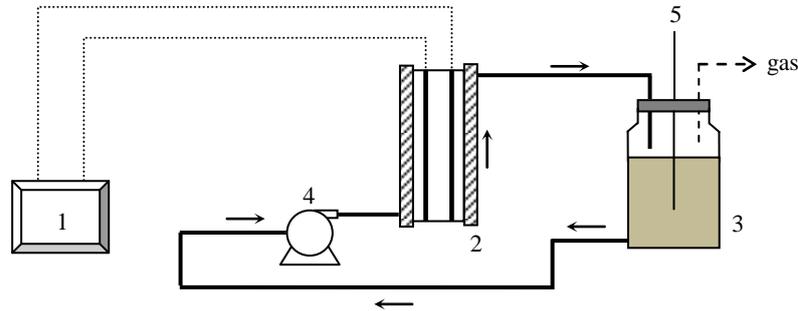
Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mempelajari pengaruh berbagai variabel proses, seperti pH awal, rapat arus, dan konsentrasi NaCl terhadap proses elektrolisis larutan ammonia.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Pada penelitian ini digunakan larutan model berupa larutan ammonia. Reagen yang digunakan adalah NH₄OH, KOH, dan NaCl yang bermerek Merck, serta reagen Nessler yang bermerek HANNA. Semua reagen yang dipergunakan adalah *pro analysis* dan dibeli dari CV. Jurus Maju Semarang.

Percobaan dilakukan dalam satu rangkaian peralatan elektrolisis yang ditampilkan pada Gambar 1 pada temperatur kamar (28 – 32°C). Sumber arus DC (1) dengan voltage 0 – 5V memasok arus bervariasi (2 – 11 A) ke dalam sel elektrolisis (2) yang dilengkapi dengan katoda *stainless steel* dan anoda platina dengan luas 760,6 cm² yang berjarak 10 mm antara satu dengan lainnya. Satu liter larutan ammonia dimasukkan ke dalam tangki penampung (3) dan disirkulasi dengan laju alir 300 mL/menit menggunakan pompa (4) dari tangki penampung ke sel elektrolisis selama proses elektrolisis berlangsung. Sampel diambil melalui *sampling port* (5) setiap 25 menit untuk dianalisis.

Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan larutan ammonia dengan konsentrasi N sebagai NH₃ sebesar 100 ppm. Besaran-besaran proses yang divariasi dalam penelitian ini adalah konsentrasi NaCl yang berkisar antara 60 – 300 ppm, rapat arus antara 6 – 15 mA/cm², dan pH antara 10,5 – 12,5. Konsentrasi ammonia sebelum, selama, dan setelah proses elektrolisis dianalisis dengan metode Nesslerasi. pH larutan di awal proses diatur dengan penambahan KOH.

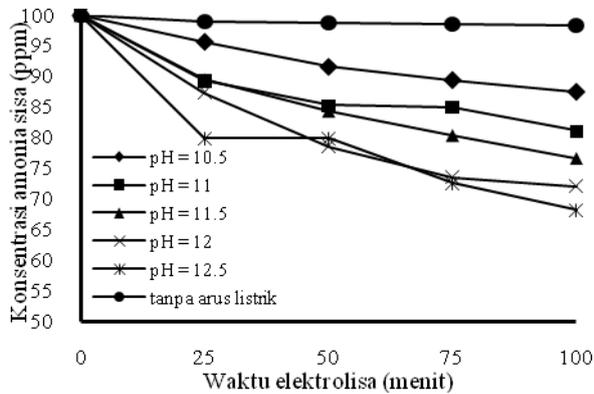


Gambar 1. Skematik rangkaian peralatan elektrolisis

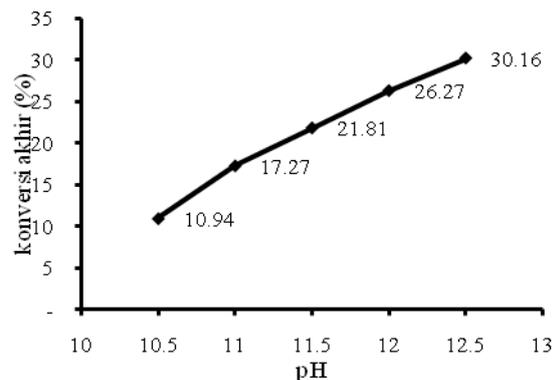
3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Pengaruh pH terhadap Konsentrasi Ammonia Sisa, Konversi dan Efisiensi Faraday

Gambar 2 dan 3 masing-masing menunjukkan konsentrasi ammonia sisa selama dan konversi di akhir proses elektrolisis. Pada kedua gambar terlihat bahwa konsentrasi ammonia mengalami penurunan selama waktu elektrolisis, sedangkan konversi meningkat seiring dengan meningkatnya pH.



Gambar 2. Pengaruh pH terhadap konsentrasi ammonia sisa pada densitas arus 15 mA/cm² dan konsentrasi NaCl 300 ppm



Gambar 3. Konversi pada t = 100 menit untuk masing-masing variabel pH pada densitas arus = 15 mA/cm² dan konsentrasi NaCl 300 ppm

Menurut persamaan (1), jumlah ammonia tak terionisasi (NH₃) akan semakin besar pada pH yang tinggi. Sementara itu menurut persamaan (2), reaksi oksidasi di anoda terjadi pada ammonia bentuk NH₃, sehingga jika semakin tinggi pH, yang berarti semakin banyak jumlah NH₃, maka reaksi akan terdorong ke arah produk. Pada pH 11,5 jumlah ammonia tak terionisasi mencapai 99,9%. Pada kondisi ini pH masih mempengaruhi karena keberadaan ion hidroksil (OH⁻) di dalam larutan. Menurut persamaan Nerst berikut ini:

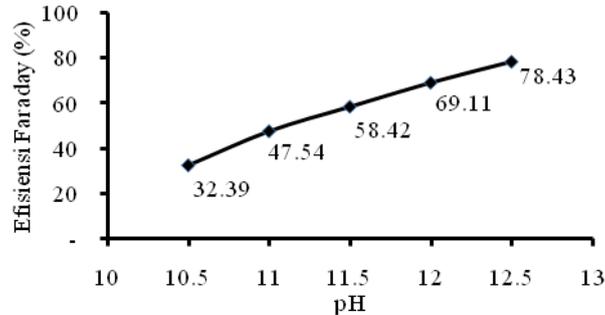
$$\varphi_{\text{NH}_3/\text{N}_2} = \varphi_{\text{NH}_3/\text{N}_2}^0 = -\frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{[\text{NH}_3]^2 [\text{OH}^-]^6}{[\text{N}_2]} \quad (5)$$

maka penambahan konsentrasi ion OH⁻ akan mengurangi nilai potensial oksidasi (φ) ammonia, sehingga reaksi oksidasi pada anoda akan terdorong ke arah produk. Disamping itu peningkatan konsentrasi ion OH⁻ akan menurunkan jumlah ion H⁺ untuk menghasilkan gas H₂. Hal ini disebabkan oleh penurunan besar densitas arus reduksi pada katoda. Alkalinitas dalam hal ini mempunyai peran menurunkan overpotensial reaksi oksidasi sehingga memudahkan terjadinya reaksi oksidasi ammonia dan secara simultan menurunkan reaksi elektrolisis H₂O (Zhou dan Cheng, 2008).

Pada proses elektrolisis ammonia, tidak semua energi listrik dimanfaatkan untuk mengelektrolisis ammonia; sebagian dari energi listrik akan berubah menjadi panas, dan sebagian lagi digunakan oleh reaksi lain. Efisiensi arus atau efisiensi Faraday (η) didefinisikan:

$$\eta = \frac{\text{energi listrik untuk elektrolisis ammonia}}{\text{energi listrik yang digunakan proses}} \times 100\% = \frac{\text{mol NH}_3 \text{ yang bereaksi nyata}}{\text{mol NH}_3 \text{ yang bereaksi teoritis}} \times 100\% \quad (6)$$

Pengaruh pH terhadap efisiensi Faraday dapat terlihat pada Gambar 4. Pada gambar tersebut tampak bahwa kenaikan pH akan menaikkan efisiensi Faraday. Kenaikan efisiensi ini sebagai akibat kenaikan jumlah mol yang terkonversi akibat kenaikan pH. Pada percobaan ini efisiensi terbesar sebesar 78,43% dicapai pada nilai pH tertinggi yaitu 12,5. Hasil penelitian Zhou dan Cheng (2008) menunjukkan bahwa penambahan konsentrasi KOH dari 1 M menjadi 5 M akan meningkatkan efisiensi arus dari 38% menjadi 47%.



Gambar 4. Pengaruh pH terhadap efisiensi Faraday pada densitas arus 15 mA/cm², konsentrasi NaCl 300 ppm

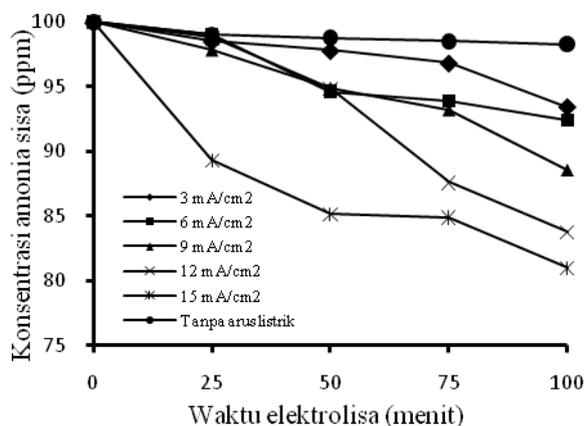
Pengaruh Densitas Arus terhadap Konsentrasi Ammonia Sisa, Konversi dan Efisiensi Faraday

Pengaruh densitas arus terhadap konsentrasi ammonia sisa dan konversi dapat dilihat masing-masing pada Gambar 5 dan Gambar 6. Secara umum semakin besar densitas arus maka semakin kecil konsentrasi ammonia sisa, yang berarti semakin besar konversi ammonia. Secara umum kecenderungan tersebut sesuai dengan persamaan Faraday berikut:

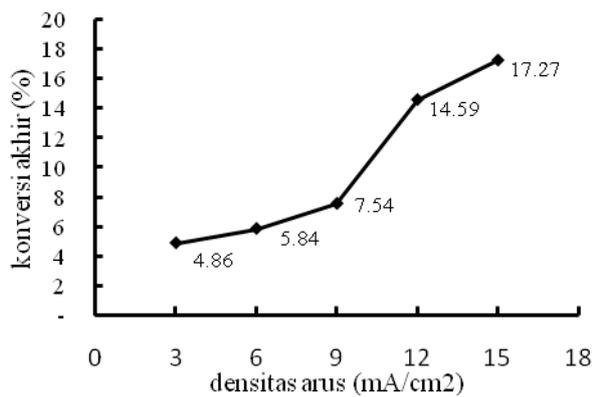
$$\text{Kecepatan } \left(\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^2 \right) = \frac{I}{nFA} = \frac{J}{nF} \quad (7)$$

Dengan I adalah arus, J adalah densitas arus, n adalah mol ekivalensi, F adalah konstanta faraday, dan A adalah luas elektroda. Persamaan (7) menunjukkan bahwa penurunan jumlah mol ammonia tiap satuan waktu berbanding lurus dengan densitas arus (J). Penggunaan densitas arus yang besar akan meningkatkan kecepatan ion klorida (Cl⁻) melepaskan elektron dan membentuk HOCl (Yan dkk, 2009). Penggunaan densitas arus melebihi 500 A/m² atau 50 mA/cm² akan membatasi kecepatan reaksi oksidasi ammonia dan mengkonsumsi banyak energi sehingga tidak ekonomis (Vanlangendonck dkk, 2005). Penelitian lain menyebutkan bahwa dekomposisi ammonia tertinggi dicapai pada densitas arus 80 mA/cm². Jika lebih dari itu maka dekomposisi akan menurun. Hal ini disebabkan oleh elektroda yang terhalang oleh ion hidroksil dan akan menyebabkan berkurangnya adsorpsi ammonia pada permukaan elektroda (Kim dkk, 2006).

Pengaruh densitas arus terhadap efisiensi Faraday pada percobaan ini seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7a. Penurunan efisiensi Faraday ini disebabkan oleh kehilangan arus karena berubah sebagai panas. Semakin besar densitas arus, maka semakin besar kuat arus (I) yang dipergunakan dan semakin besar juga daya yang akan hilang sebagai panas. Selain itu, penurunan efisiensi Faraday kemungkinan karena sebagian arus dipergunakan oleh reaksi lain. Peningkatan densitas arus berarti penambahan besar kuat arus (I) dan tegangan (V)

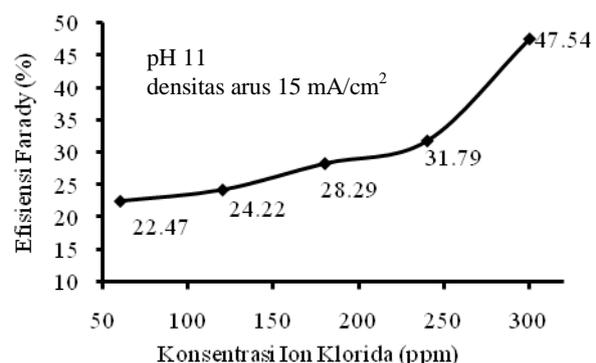
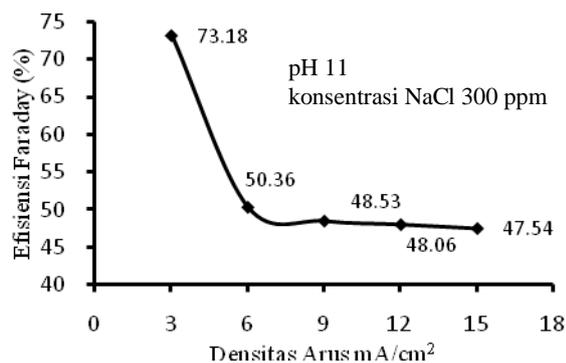


Gambar 5. Pengaruh densitas arus terhadap konsentrasi ammonia sisa pada pH 11 dan konsentrasi NaCl 300 ppm



Gambar 6. Konversi pada $t = 100$ menit masing-masing variabel densitas arus pada pH 11 dan konsentrasi NaCl 300 ppm

Dalam percobaan, penggunaan densitas arus sebesar 3 – 12 mA/cm² akan menghasilkan tegangan yang semakin besar, yaitu 2,5 – 4,4V. Dengan semakin besarnya tegangan maka akan semakin mempercepat tidak hanya oksidasi ammonia, tetapi juga reaksi-reaksi lain yang ada karena *overpotential* yang jauh terlampaui. Dalam hal ini dapat dikatakan bahwa kenaikan arus dapat mempercepat reaksi tetapi memperkecil selektivitas (Zhou and Cheng, 2008). Hasil penelitian Zhou and Cheng (2008) menunjukkan bahwa kenaikan densitas arus akan menurunkan efisiensi Faraday. Pada percobaan dengan konsentrasi ammonia 0,1 M dalam larutan 1 M KOH, diperoleh efisiensi sebesar 43% jika digunakan densitas arus sebesar 0,1A/cm². Sedangkan jika dipergunakan densitas arus sebesar 1,1A/cm², maka efisiensi menjadi 32%.

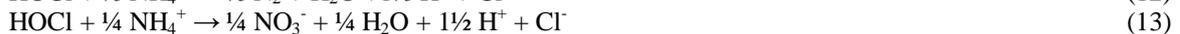


Gambar 7. Pengaruh (a) densitas arus dan (b) konsentrasi NaCl terhadap efisiensi Faraday

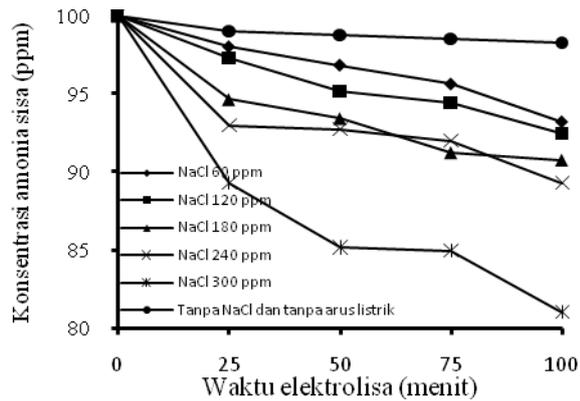
Pengaruh Konsentrasi NaCl terhadap Konsentrasi Ammonia Sisa, Konversi dan Efisiensi Faraday

Pada Gambar 8 dan 9 terlihat bahwa semakin besar jumlah NaCl, maka akan semakin kecil konsentrasi ammonia sisa yang berarti semakin besar konversi. Konsentrasi ion Cl⁻ berhubungan secara positif linear dengan laju degradasi ammonia pada proses elektrolisis, sama seperti pada densitas arus (Yan, dkk, 2009). Konversi mengalami peningkatan dari 30% menjadi 57%, apabila digunakan ion klorida (Kim, dkk, 2006).

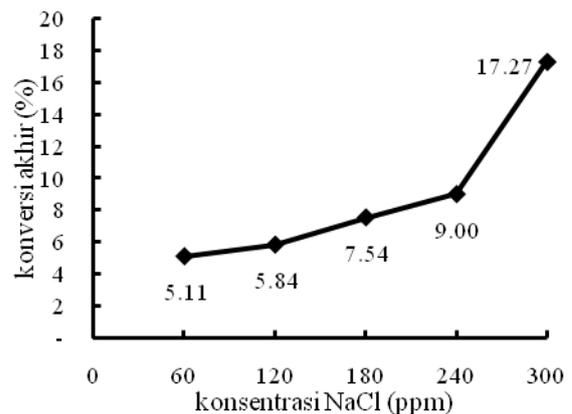
Di anoda, ion Cl⁻ akan teroksidasi di anoda menghasilkan gas klorin (Cl₂). Dalam larutan, gas klorin ini akan bereaksi dengan H₂O membentuk asam hipoklorus (HOCl) yang selanjutnya akan bereaksi menguraikan ammonia terionisasi (NH₃) atau tak terionisasi (NH₄⁺) menurut reaksi berikut:



Dengan semakin besarnya konsentrasi NaCl, maka semakin besar jumlah ion Cl⁻, sehingga akan memperbesar jumlah asam hipoklorus (HOCl) yang akan bereaksi dengan ammonia. Gambar 10 menunjukkan bahwa konsentrasi NaCl yang semakin besar akan menghasilkan efisiensi Faraday yang semakin meningkat, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 7b.



Gambar 8. Pengaruh konsentrasi NaCl terhadap konsentrasi ammonia sisa pada pH 11 dan densitas arus 15 mA/cm^2



Gambar 9. Konversi pada $t = 100$ menit masing-masing variabel konsentrasi NaCl pada pH 11 dan densitas arus 15 mA/cm^2

Kesimpulan

Elektrolisis larutan ammonia dengan elektroda platina/SS dipengaruhi oleh pH, densitas arus dan konsentrasi NaCl. Konversi menjadi semakin besar dengan semakin besarnya nilai ketiga variabel. Konversi terbesar 30,16% dicapai pada pH 12,5, densitas arus 15 mA/cm^2 dan konsentrasi NaCl 300 ppm.

Kenaikan nilai pH dan konsentrasi NaCl mengakibatkan peningkatan efisiensi Faraday, sedangkan penambahan nilai densitas arus akan menurunkan efisiensi Faraday. Efisiensi Faraday tertinggi sebesar 78,43% dicapai pada kondisi pH 12,5, densitas arus 15 mA/cm^2 dan konsentrasi NaCl 300 ppm.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNDIP yang telah membiayai sebagian dari penelitian ini melalui SK Dekan Fakultas Teknik UNDIP nomor 246/SK/H7.3.3/III/2010 tanggal 15 Maret 2010.

Daftar Pustaka

- Asano, M., Nakamura, K., Katou, Y., Mizutani, H., dan Ike, T., (2005), "Decomposition System of Nitrogen Compounds in Waste Water with Electrolysis", *Technical Review* Vol. 42 No. 4.
- Bonnin, E.P., Biddinger, E. J., dan Botte, G.G., (2008), "Effect of Catalyst on Electrolysis of Ammonia Effluents", *Journal of Power Sources*, 182, hal. 284-290.
- Cheng, H., Scott, K., dan Christensen, P.A., (2005), "Paired Electrolysis in a Solid Polymer Electrolyte Reactor – Simultaneously Reduction of Nitrate and Oxidation of Ammonia", *Chem. Eng. J.*, 108, hal. 257-268.
- Jorgensen, T.C., (2002), "Removal of Ammonia from Wastewater by Ion Exchange in the Presence of Organic Compounds", *Master Thesis*, University of Canterbury, Christchurch, Australia.
- Kim, K.W., Kim, Y.J., Kim, I.T., Park, G., dan Lee, E.H., (2006), "Electrochemical Conversion Characteristics of Ammonia to Nitrogen", *Water Research*, 40, hal. 1431-1441.
- Lima, S.M.G., Wildhagen, G.R.S., Cunha, J.W.S.D., dan Afonso, J.C., (2008), "Removal of ammonium Ion from Produced Waters in Petroleum Offshore Exploitation by a Batch Single-stage Electrolytic Process", *Journal of Hazardous Materials*, 161, hal. 1560-1564.
- Mondor, M., Masse, L., Ippersiel, D., Lamarche, F., dan Masse, D.I., (2008), "Use of Electrodialysis and Reverse Osmosis for The Recovery and Concentration of Ammonia from Swine Manure". *Bioresour. Technology*, 99, hal. 7363-7368.
- Shelp, G.S., Seed, L.P., (2007), "Electrochemical Treatment of Ammonia in Waste Water", *United States Patent* Number S7160430 B2.



Vanlangendonck, Y., Cobisier, D., dan Lierde, A.V., (2005), "Influence of Operating Condition On the Ammonia Electro-oxidation Rate in Wastewaters from Power Plants (ELONETA™ Technique)", *Water Research*, 39, hal. 3028-3024.

Vitse, F., Cooper, M., dan Botte, G.G., (2005), "On the Use of Ammonia Electrolysis for Hydrogen Production", *Journal of Power Sources*, 142, hal. 18-26.

Yan, L., Liang, L., dan Goel, R., (2009), "Kinetic Study of Electrolytic Ammonia Removal Using Ti/IrO₂ as Anoda Under Different Experimental Conditions", *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1010-1016.

Zhou, L. dan Cheng, Y. F., (2008), "Catalytic Electrolysis of Ammonia on Platinum in Alkaline Solution for Hydrogen Generation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, hal. 5897-5904.