

Pengolahan Limbah Cair Pabrik Pupuk Urea dengan Menggunakan Proses Gabungan Nitrifikasi-denitrifikasi dan Microalgae

Dian K. Wardhany, Fitria Ayuningtyas

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Soedarto, SH, Kampus Tembalang, Semarang 50239
Telp/Fax. (024)7460058, E-mail : cheundip@usa.net
2008

Abstrak

Selama ini limbah dari pabrik urea di Indonesia diolah menggunakan proses nitrifikasi-denitrifikasi heterotrofik dengan menggunakan bantuan lumpur aktif nitrifying. Sayangnya proses ini memiliki kelemahan. Kadar COD limbah urea yang rendah, menyebabkan perlunya penambahan asupan sumber karbon. Alternatif pengolahan yang diteliti adalah proses yang menggabungkan microalgae dengan lumpur aktif nitrifying. Dengan proses ini penambahan asupan karbon bisa dihindari karena microalgae-nya mampu memanfaatkan $(\text{NH})_2\text{CO}$ dan $\text{NH}_3\text{-N}$ sebagai sumber nitrogen untuk kemudian difotosintesis dengan bantuan CO_2 . Sedangkan microalgae yang terbentuk bisa dimanfaatkan oleh lumpur aktif sebagai sumber karbon. Limbah dengan variasi kadar ammonia yang berbeda dialirkan menuju bak microalgae kemudian dialirkan lagi ke bak lumpur aktif. Respon yang diamati adalah penurunan kadar $\text{NH}_3\text{-N}$ yang terjadi serta kadar $\text{NO}_2\text{-NO}_3$ yang terbentuk dari penguraian ammonia. Dari penelitian ini dapat disimpulkan konsentrasi $\text{NH}_3\text{-N}$ dalam influent berbanding terbalik dengan persentase penurunan $\text{NH}_3\text{-N}$ dimana semakin besar konsentrasi $\text{NH}_3\text{-N}$ influent mengakibatkan persentase penurunan konsentrasi $\text{NH}_3\text{-N}$ dalam limbah cenderung semakin turun. Persentase penurunan $\text{NH}_3\text{-N}$ paling tinggi yaitu 67,33 % diperoleh pada konsentrasi $\text{NH}_3\text{-N}$ influent paling rendah yaitu 2747,95 mg/L. Sedangkan persentase penurunan $\text{NH}_3\text{-N}$ paling rendah yaitu 57,17 % diperoleh pada konsentrasi $\text{NH}_3\text{-N}$ influent paling tinggi yaitu 4690,02 mg/L. Konsentrasi NO_2^- dan NO_3^- dalam effluent cenderung semakin turun seiring dengan semakin besarnya konsentrasi $\text{NH}_3\text{-N}$ influent. Konsentrasi NO_2^- dan NO_3^- paling rendah yaitu 2,03 mg/L saat konsentrasi $\text{NH}_3\text{-N}$ influent paling tinggi yaitu 4690,02 mg/L. Sedangkan konsentrasi NO_2^- dan NO_3^- paling tinggi yaitu 60,87 mg/L diperoleh saat konsentrasi influent $\text{NH}_3\text{-N}$ paling rendah yaitu 2747,95 mg/L.

Kata kunci : $(\text{NH})_2\text{CO}$, $\text{NH}_3\text{-N}$, microalgae, Lumpur aktif nitrifying.

Abstract

For all this time, waste that come from urea manufacturer in Indonesia was treated by using the nitrifying sludge with nitrification-denitrification process. Nevertheless this process still has a flaw. Low COD content in urea waste makes it needs some additional carbon source to be treated. This research study about alternative treatment for the urea waste by mixed-up nitrifying sludge with microalgae. With this kind of process we can avoid adding carbon source because microalgae could exploit $(\text{NH})_2\text{CO}$ and $\text{NH}_3\text{-N}$ as nitrogen source so that with adding CO_2 photosynthesis process could be done. Microalgae which have been produced by the process than could be feed to the nitrifying sludge as the carbon source. From the research we conclude that influent with more $\text{NH}_3\text{-N}$ content in it will cause percentage of $\text{NH}_3\text{-N}$ degradation depressed. The highest percentage of $\text{NH}_3\text{-N}$ depressed, 67,33 % caused by the influent with lowest content of $\text{NH}_3\text{-N}$, 2747,05 mg/L. Meanwhile lowest percentage of $\text{NH}_3\text{-N}$ depressed, 57,17 % caused by influent with highest content of $\text{NH}_3\text{-N}$ 4690,02 mg/L. From analysis result we see that mainly NO_2^- and NO_3^- content in effluent depressed as the content of $\text{NH}_3\text{-N}$ in influent getting bigger. Lowest NO_2^- and NO_3^- content, 2,03 mg/L caused by influent with highest content of $\text{NH}_3\text{-N}$, 4690,02 mg/L. Meanwhile the highest NO_2^- and NO_3^- content 60,87 mg/L obtained when influent contain of lowest $\text{NH}_3\text{-N}$ content, 2747,95 mg/L.

Keywords : $(\text{NH})_2\text{CO}$, $\text{NH}_3\text{-N}$, microalgae, Nitrifying activated sludge.

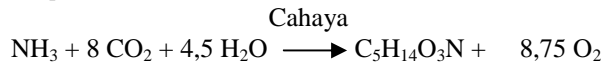
1. Pendahuluan

Meskipun $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ dan $\text{NH}_3\text{-N}$ tidak termasuk senyawa B3, limbah cair pabrik pupuk urea dapat menimbulkan kerusakan ekosistem badan air yang sangat serius. Sampai saat ini, pengolahan limbah cair pabrik pupuk urea dilakukan dengan proses nitrifikasi-denitrifikasi heterotrofik dalam kolam-kolam terbuka. Karena kadar COD limbah cair ini rendah, proses nitrifikasi-denitrifikasi heterotrofik tersebut memerlukan banyak masukan sumber karbon, dalam hal ini adalah metanol. Selain itu, kinerja proses tidak terkendali ketika terjadi fluktuasi karakteristik limbah yang ekstrim.

Teknologi yang diterapkan berbasis pada penggabungan activated microalgae dan nitrifikasi-denitrifikasi autotrofik untuk menguraikan limbah cair urea kadar tinggi dan ammonia kadar tinggi. Microalgae merupakan mikroba autotrof yang mampu memanfaatkan $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ dan $\text{NH}_3\text{-N}$ sebagai sumber nitrogen (sumber N) dan gas karbon dioksida (CO_2) sebagai sumber karbon (sumber C).

Dalam skala besar mikroalgae selalu berasosiasi dengan bakteri/mikroba lain. Pada dasarnya, interaksi bakteri-algae mampu memurnikan air sungai. Aktivitas metabolisme bakteri heterotrofik-aerobik menghasilkan CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} dan sebagainya. Mikroalgae menyerap senyawa-senyawa tersebut dan menghasilkan bahan organik, O_2 , dan H_2O . Oksigen yang diproduksi mikroalgae digunakan oleh bakteri aerobik-heterotrofik diantaranya untuk reaksi nitrifikasi dan bakteri anaerobik-denitrifikasi. Dalam penelitian ini, akan dicoba menggunakan mikroalgae yang telah di-activated yang digabungkan dengan bakteri alam dalam lumpur aktif yang telah dipra-kondisikan, untuk mengolah air limbah yang mengandung urea dan amonia konsentrasi tinggi.

Melalui proses fotosintesis, *microalgae* menggunakan CO_2 dari bakteri aerob dan amonia untuk membentuk protoplasma sel dan melepaskan molekul oksigen [Stein, 1973; Coombs dan Hall, 1992; Danks et al, 1983; Polle et al, 1999]:



Faktor lingkungan yang mempengaruhi pertumbuhan (fotosintesis) *microalgae* adalah intensitas cahaya, suhu air, pH, makro dan mikronutrien, 5 konsentrasi CO_2 [Surk-Key & Toshiuki, 2002].

Walaupun mengandung unsur karbon, karbon pada urea tidak bisa digunakan sebagai sumber hara [Stein, 1973; Polle et al, 1999], karena karbon dalam bentuk teroksidasi dan selama hidrolisis terlepas sebagai CO_2 dalam reaksi sebagai berikut:

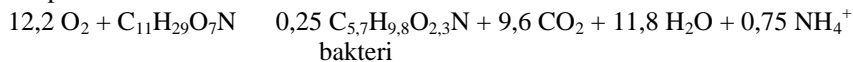


Sumber nitrogen utama yang dapat digunakan oleh mikroalgae adalah nitrat dan amonia-N, sedangkan penggunaan nitrit dibatasi oleh toksisitasnya. Bila nitrat dan amonia-N terdapat bersama, maka nitrat tidak akan diabsorpsi sampai semua amonia-N habis terserap.

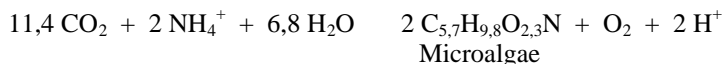
Hampir semua mikroalgae memiliki enzim urease sebagaimana halnya tumbuhan tingkat tinggi [Barr, 2002]. Urea digunakan sebagai sumber N dalam pertumbuhan berbagai jenis mikroalgae, bahkan juga oleh mikroalgae yang tidak mempunyai urease [Syrett, 1962 dalam Morris, 1974].

Bakteri memanfaatkan bahan organik yang dihasilkan oleh mikroalgae atau berasal dari mikroalgae mati sebagai sumber karbon untuk mensintesa sel baru dan untuk kebutuhan energi membentuk produk akhir seperti CO_2 , NH_4^+ pada proses respirasi dan sintesis, *Microalgae* memanfaatkan CO_2 sebagai sumber karbon untuk fotosintesis.

Respirasi



Fotosintesis



Defisiensi CO_2 dipenuhi dari alkalinitas alami yang ada di air dan dari pemasukan CO_2 gas dengan bantuan *sparger*, yang sekaligus berfungsi sebagai pengaduk.

Proses konvensional untuk menghilangkan ammonium pada umumnya melalui 2 tahap, nitrifikasi aerobik dan denitrifikasi anaerobik. Kajian yang dilangsungkan pada dekade terakhir menemukan bahwa konversi NH_4^+ menjadi gas N_2 secara autotrofik meliputi 2 tahap: (i) nitrifikasi aerobik NH_4^+ menjadi NO_2^- or NO_3^- dengan O_2 sebagai

penerima electron dan (ii) denitrifikasi anoksik NO_2^- atau NO_3^- menjadi gas N_2 dengan NH_4^+ sebagai donor elektron [Anderson & Levine, 1986].

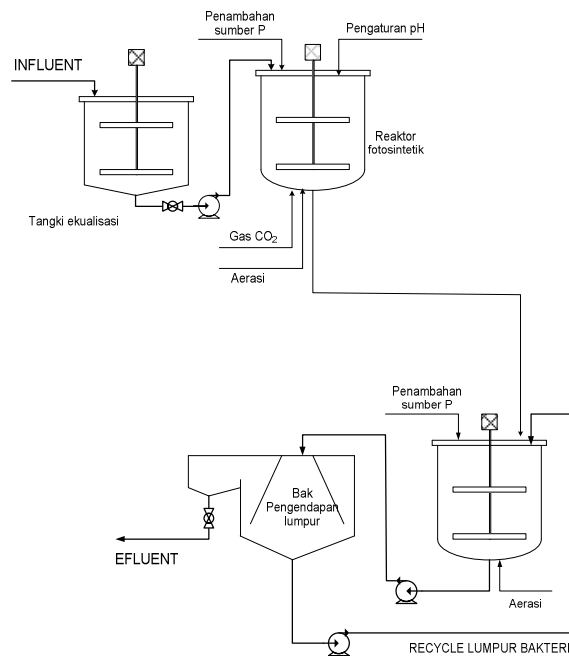
Pada dasarnya pembuatan lumpur aktif *nitrifying* relatif mudah [Gernaey et al, 1997]. Tetapi bila lumpur itu kemudian dapat diinduksi untuk mengkonversi NH_4^+ menjadi N_2 tanpa bantuan sumber karbon organik, maka sebuah langkah penting dalam pengolahan limbah akan mungkin dilakukan.

Tujuan dari penelitian ini adalah mengembangkan proses gabungan *activated microalgae* dan nitrifikasi-denitrifikasi autotrofik untuk pengolahan limbah cair pabrik pupuk urea. Serta mengetahui efisiensi penurunan konsentrasi $\text{NH}_3\text{-N}$ dalam limbah cair urea menggunakan proses gabungan *activated microalgae* dan nitrifikasi-denitrifikasi autotrofik.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Alat yang digunakan antara lain bak Nitrifikasi 160 liter, bak Sedimentasi, tandon Feed 200 liter, constant feed tank, submersible water pump, timbangan Reagen, kompressor dan Air Diffuser. Bahan yang digunakan adalah urea sintesis, *microalgae* dan lumpur aktif yang telah diaklimatisasi.

Prosedur percobaan diawali dengan pembuatan larutan urea sintesis sebanyak 200 L, larutan urea sintesis ini kemudian dialirkan ke dalam reaktor fotosintesis yang berisi *microalgae*, setelah itu dialirkan lagi ke bak nitrifikasi yang berisi lumpur aktif, dari bak nitrifikasi effluent ditampung di bak sedimentasi sehingga lumpur yang terbawa pada aliran umpan bisa diendapkan untuk direcycle kembali ke bak nitrifikasi.



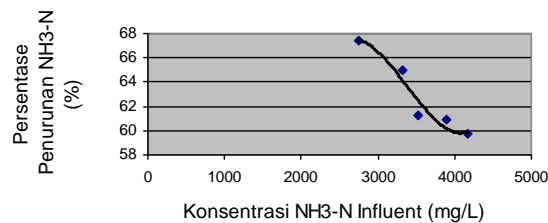
Gambar 3.1 Rangkaian Alat Penelitian

Dari effluent respon yang akan diamati adalah persen penurunan kadar $\text{NH}_3\text{-N}$ dan kadar $\text{NO}_2\text{-NO}_3$ yang terbentuk. Analisa $\text{NH}_3\text{-N}$ dilakukan dengan metode kjeldahl. Sedangkan untuk analisa kadar $\text{NO}_2\text{-NO}_3$ hal yang dilakukan adalah mereduksi effluent dengan cara melewatkannya ke kolom reduktor untuk kemudian dianalisa secara spektrofotometri.

3. Hasil dan Pembahasan

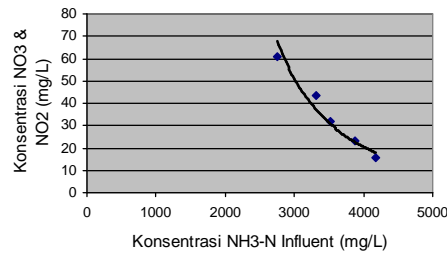
Tabel 4.1 Kadar ammonia awal dan akhir serta konsentrasi nitrat-nitrit pada sample

| Run | Konsentrasi NH ₃ -N(mg/L) | | Konsentrasi NO ₃ ⁻ dan NO ₂ ⁻ (mg/L) | % Penurunan NH ₃ -N |
|-----|--------------------------------------|----------|--|--------------------------------|
| | influent | effluent | | |
| 1 | 2747,95 | 836,92 | 60,87 | 67,4 |
| 2 | 3314,87 | 1117,45 | 43,48 | 64,97 |
| 3 | 3526,89 | 1335,32 | 31,68 | 61,24 |
| 4 | 3884,14 | 1496,29 | 23,18 | 60,89 |
| 5 | 4169,95 | 1664,55 | 15,94 | 59,7 |



Grafik 4.1 Konsentrasi NH₃-N Influent vs Persentase Penurunan NH₃-N

Dari tabel 4.1 dan grafik 4.1 di atas dapat diketahui bahwa semakin besar kadar atau konsentrasi NH₃-N dalam limbah (influent) maka persentase penurunan NH₃-N cenderung semakin turun yang berarti peruraian NH₃-N dalam influent semakin tidak efektif. Hal ini dikarenakan konsentrasi NH₃-N influent terlalu pekat sehingga mikroba (lumpur aktif) mencapai kondisi jenuhnya, dan tidak dapat lagi menguraikan. NH₃-N yang merupakan nutrient bagi mikroba jumlahnya tidak boleh terlalu banyak karena jika terlalu banyak akan mengganggu aktivitas mikroba dalam menguraikan ammonia.



Grafik 4.2 Konsentrasi NH₃-N Influent vs Konsentrasi NO₃⁻ & NO₂⁻

Dari tabel 4.1 dan grafik 4.2 di atas dapat dinyatakan bahwa semakin besar konsentrasi NH₃-N dalam influent, ada kecenderungan konsentrasi NO₃⁻ & NO₂⁻ turun.

Konversi ammonia menjadi N₂ melalui 2 tahap, yaitu :

1. nitrifikasi aerobik dimana NH₄⁺ menjadi NO₂⁻ dan NO₃⁻ dengan O₂ sebagai penerima elektron
2. denitrifikasi anoksik dimana NO₂⁻ dan NO₃⁻ menjadi N₂ dengan NH₄⁺ sebagai donor elektron

Semakin sedikitnya konsentrasi NO₂⁻ dan NO₃⁻ yang terdapat dalam effluent berarti semakin banyak yang terkonversi menjadi N₂. NO₂⁻ dan NO₃⁻ butuh NH₄⁺ untuk bisa terkonversi menjadi N₂. Dengan semakin besarnya konsentrasi NH₃-N dalam influent maka kation NH₄⁺ yang tersedia semakin banyak, sehingga konversi NO₂⁻ dan NO₃⁻ menjadi N₂ semakin banyak.

4. Kesimpulan

Konsentrasi NH₃-N dalam influent berbanding terbalik dengan persentase penurunan NH₃-N dimana semakin besar konsentrasi NH₃-N influent mengakibatkan persentase penurunan konsentrasi NH₃-N dalam limbah cenderung

semakin turun. Persentase penurunan $\text{NH}_3\text{-N}$ paling tinggi yaitu 67,33 % diperoleh pada konsentrasi $\text{NH}_3\text{-N}$ influent paling rendah yaitu 2747,95 mg/L. Sedang persentase penurunan $\text{NH}_3\text{-N}$ paling rendah yaitu 57,17 % diperoleh pada konsentrasi $\text{NH}_3\text{-N}$ influent paling tinggi yaitu 4690,02 mg/L.

Konsentrasi NO_2^- dan NO_3^- dalam effluent cenderung semakin turun seiring dengan semakin besarnya konsentrasi $\text{NH}_3\text{-N}$ influent. Konsentrasi NO_2^- dan NO_3^- paling rendah yaitu 2,03 mg/L saat konsentrasi $\text{NH}_3\text{-N}$ influent paling tinggi yaitu 4690,02 mg/L. Sedang konsentrasi NO_2^- dan NO_3^- paling tinggi yaitu 60,87 mg/L diperoleh saat konsentrasi influent $\text{NH}_3\text{-N}$ paling rendah yaitu 2747,95 mg/L.

Kami menyarankan penelitian ini perlu ditindaklanjuti dengan menaikkan konsentrasi microalga-lumpur aktif yang digunakan di dalam pengolahan limbah untuk mendapatkan kondisi optimumnya dan mendapatkan persentase penurunan $\text{NH}_3\text{-N}$ yang lebih baik.

Ucapan Terima Kasih

1. Bapak Ir. Abdullah, MS, selaku ketua Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro.
2. Bapak Ir. Indro Sumantri, MEng., selaku dosen Pembimbing.
3. Bapak Ir. Herry Santosa selaku Koordinator penelitian.
4. Bapak Untung selaku Laboran Laboratorium Pengolahan Limbah.
5. Bapak Murdiono selaku Laboran Laboraturium Penelitian.
6. Teman – teman angkatan 2005.
7. Semua pihak yang telah membantu hingga penelitian ini dapat terselesaikan sampai dengan tersusunnya laporan penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Anonimus, 1988, *Biotechnology and Development*, UNESCO, Technical Centre for Agricultural and Rural Cooperation (CTA), Netherland.
- Anderson, I, C., and J, S, Levine, 1986, Relative rates of nitric oxide and nitrous oxide production by nitrifiers, denitrifiers, and nitrate respirers, *Appl, Environ, Microbiol*, 51 :938-945.
- Bagchi, T,P, 1993, *Taguchi Methods Explained, Practical Steps to Robust Design*, Prentice-Hall of India Private Ltd., New Delhi-110001.
- Blackmer, A, M., J, M, Bremner, and E, L, Schmidt, 1980, Production of nitrous oxide by ammonia-oxidizing chemoautotrophic micro-organisms in soil, *Appl, Environ, Microbiol*, 40:1060-1066.
- Bock, E., I, Schmidt, R, Stüven, and D, Zart, 1995, Nitrogen loss caused by denitrifying *Nitrosomonas* cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor, *Arch, Microbiol*, 163 :16-20.
- Coombs, J, and Hall, D,O, 1982, *Techniques in Bioproducity and Photo-synthesis*, Pergamon Press Ltd, Oxford.
- Danks, S,M., Evans, E,H, and Whittaker, P,A, 1983, *Photosynthetic Systems, Structure, Function and Assembly*, John Wiley and Sons Ltd, Chicester.
- Gernaey, K., L, Verschuere, L, Luyten, and W, Verstraete, 1997, Fast and sensitive acute toxicity detection with an enrichment nitrifying culture, *Water Environ, Res*, 69:1163-1169.
- Goreau, T, J., W, A, Kaplan, S, C, Wofsy, M, B, McElroy, F, W, Valois, and S, W, Watson, 1980, Production of NO_2^- and N_2O by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen, *Appl, Environ, Microbiol*, 40:526-532.
- Lampe, D,G., T,C, Zhang, “*Evaluation of Sulfur-Based Autotrophic Denitrification*”, Proceedings of the HSRC/WERC Joint Conference on the Environmental, May 1996, Great Plains/Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center.
- Linping Kuai and Willy Verstraete Ammonium Removal by the Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification System Applied and Environmental Microbiology, November 1998, p, 4500-4506, Vol, 64, No,11.
- Mulder, A., A, A, van de Graaf, L, A, Robertson, and J, G, Kuenen, 1995, Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor, *FEMS Microbiol, Ecol*, 16:177-184.
- Muller, E, B., A, H, Stouthamer, and H, W, van Verseveld, 1995, Simultaneous NH_3 oxidation and N_2 production at reduced O_2 tensions by sewage sludge subcultured with chemolithotrophic medium, *Biodegradation* 6:339-349.

- Polle, J., S, Kanakagiri, J,R, Benemann, A, Melis, 1999, Maximizing Photosynthetic Eficiencies and Hydrogen Production by microalgal cultures, *Proceedings of the 1999 U,S DOE Hydrogen Prog, Review NREL/CP-570-26938*.
- Poth, M, 1986, Dinitrogen production from nitrite by a *Nitrosomonas* isolate, *Appl, Environ, Microbiol*, 51:957-959.
- Schmidt, I,, 2002, Anaerobic Metabolism of *Nitrosomonas* and New Application in Wastewater. [i.schmidt@TNW,TUdelft,NL](mailto:i.schmidt@TNW.TUdelft.NL)
- Schmidt, I,, and E, Bock, 1997, Anaerobic ammonia oxidation with nitrogen dioxide by *Nitrosomonas eutropha*, *Arch, Microbiol*, 167:106-111.
- Strous, M,, E, van Gerven, J, G, Kuenen, and M, Jetten, 1997, Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) sludge, *Appl, Environ, Microbiol*, 63:2446-2448.
- Strous, M,, E, van Gerven, P, Zheng, J, G, Kuenen, and M, S, M, Jetten, 1997, Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configurations, *Water Res*, 31:1955-1962.
- Stein, J,R,, 1973, *Handbook of Phycological Methods, Culture Methods and Growth Measurement*, Cambridge Univ, Press.
- Surk-Key, Y,& N, Toshiuki, 2002, Activity of *Chlorella vulgaris* associated by *Escherichia coli* W3110 on removal of Total Organic Carbon in Continuous River Water Flow System, *Algae* vol, 17(3): 195-199.
- Van Dongen, U, 2002, The Combined Sharon Anammox Process, [udo.vandongen @STM,TUdelft,NL](mailto:udo.vandongen@STM.TUdelft.NL) .
- Van de Graaf, A, A,, P, de Bruijn, L, A, Robertson, M, S, M, Jetten, and J, G, Kuenen, 1996, Autotrophic growth of anaerobic, ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor, *Microbiology* 142:2187-2196.