

STUDI PENGOLAHAN LIMBAH ORGANIK SECARA ELEKTROKIMIA

Herlan Martono, Aisyah
Pusat Pengembangan Pengelolaan Limbah Radioaktif

ABSTRAK

STUDI PENGOLAHAN LIMBAH ORGANIK SECARA ELEKTROKIMIA. Telah dipelajari pengolahan limbah organik secara elektrokimia sebagai alternatif pengolahan limbah organik secara insenerasi. Pengolahan limbah organik secara elektrokimia mempunyai beberapa keuntungan, yaitu suhu proses relatif rendah, gas buangan tidak mengandung unsur beracun, dan tidak menimbulkan limbah sekunder. Pokok bahasan yang dipelajari adalah mekanisme pengolahan limbah organik secara elektrokimia, *recovery* asam nitrat, kesetimbangan air, teknoekonomi proses, dan pertimbangan keselamatan dan lingkungan. Proses pengolahan limbah organik secara elektrokimia dapat digunakan sebagai alternatif proses pengolahan limbah organik secara insenerasi, terutama untuk limbah organik yang menimbulkan gas beracun pada pembakaran.

ABSTRACT

THE STUDY ORGANIC WASTE TREATMENT BY ELECTROCHEMICAL. Treatment of organic waste by electrochemical has been studied, as the alternative organic waste treatment by incineration. Treatment of organic waste by electrochemical has many advantage, i.e. : process temperature is relative low, there is not hazardous element in the off gas. The topic has studied i.e. mechanism of organic waste treatment by electrochemical, nitric acid recovery, water balance, techno-economics of the process, consideration safety and environmental. Process of treatment of organic waste by electrochemical available for process alternative waste organic by incineration, especially for burning organic waste which arising hazardous gas.

PENDAHULUAN

Pada saat ini, pengolahan limbah organik dilakukan secara insenerasi (pembakaran). Pembakaran limbah organik menggunakan insenerator menimbulkan masalah emisi gas beracun walaupun insenerator telah dilengkapi dengan sistem penanganan gas buang (*Off Gas Treatment System*). Jadi jika kondisi pembakaran tidak dikontrol dengan cermat, maka bahan yang sangat beracun di dalam gas buangan dapat terjadi. Masalah ini terutama timbul jika senyawa klor aromatik dan *polychlorinated biphenyl b (PCB)* baik radioaktif atau non radioaktif dibakar dalam insenerator[1,2]. Hanya insenerator khusus di Inggris yang mendapat lisensi untuk menangani bahan beracun seperti tersebut di atas.

Untuk mengatasi adanya bahan beracun dalam gas buangan, telah dikembangkan pengolahan limbah organik secara elektrokimia di Inggris, Amerika, Korea, dan negara-negara maju yang lain. Pengolahan limbah organik secara elektrokimia mempunyai beberapa keuntungan dari segi keselamatan dibandingkan dengan menggunakan insenerator, karena operasi (proses) pada suhu rendah, tidak ada gas buangan yang beracun, dan tidak menimbulkan limbah sekunder[2]. Kekurangan proses ini adalah kapasitasnya terbatas, yaitu kapasitas maksimum 75 liter/hari. Besarnya kapasitas ini sesuai untuk

pengolahan limbah organik yang ditimbulkan dari fasilitas penelitian dan pengembangan.

Dalam makalah ini, akan diuraikan pengolahan limbah organik secara elektrokimia, yang diharapkan proses ini merupakan alternatif bahkan dapat mengganti proses pengolahan limbah organik menggunakan insenerator. Variabel proses yang disajikan adalah suhu dan keasaman untuk memperoleh kondisi operasi optimum[1,3].

POLUTAN LIMBAH ORGANIK

Di Inggris pembuangan polutan ke lingkungan sangat ketat. Batas polutan yang diijinkan seperti PCB dalam *stack* insenerator atau cairan *scrubber effluent* sampai batas yang tidak dideteksi.

Bahan-bahan organik yang mendapat pengawasan ketat agar memenuhi standar kualitas lingkungan untuk air, dimana polutan itu dibuang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Bahan-bahan organik yang diawasi dengan ketat dalam air[1,2,4]

Nama Bahan	Nama Bahan
Mercury	2-Amino-4-chlorophenol
Cadmium	Anthracene
Lindane	Azinphos-ethyl
DDT	Biphennyl
Pentachlorophenol	Chloroacetic acid
Hexachlorobenzene	2-Chloroethanol
Hexachlorobutadiene	4-Chloro-2-nitrotoluene
Aldrin	Cyanuric chloride
Dieldrin	2,4-D
Endrin	Demeton-O
Chloroprene	1,4-Dichlorobenzene
3-Chlorotoluene	1,1-Dichloroethylene
PCBS	1,3-Dichloropropan-2-ol
Triorganetins	1,3-Dichloroprene
Dichlorvos	Dimethoate
Trifluralin	Ethylbenzene
Chloroform	Fenthion
Carbon tetrachloride	Hexachloroethane
1,2-Dichloroethane	Linuron
Trichlorobenzene	Mevinphos
Azinphos-methyl	Parathion
Fenitrothion	Pyrazon (Chloridazon)
Malathion	1,1,1-Trichloroethane
Endosulfan	
Atrazine	
Simazine	

SEL ELEKTROKIMIA

Anode sel elektrokimia harus dari bahan yang mempunyai *overvoltage* yang tinggi untuk evolusi oksigen karena potensial tinggi diperlukan untuk membentuk Ag(II). Sebagai anode digunakan Pt, dengan potensial anode terhadap elektrode hidrogen standar 2,1 Volt pada densitas arus 0,5 A/cm² dan anolit 4 M HNO₃/1 M AgNO₃ pada 50°C[3].

Sebagai katode juga digunakan Pt yang menunjukkan *overvoltage* terendah untuk reaksi reduksi asam nitrat.

Antara anode dan katode sel elektrokimia dipisahkan oleh membran *Du Pont Nafion 324 Sulphonated Fluoropolymer Cation Exchange Membrane* yang mempunyai ketahanan kimia yang tinggi. Membran digunakan untuk mencegah bercampurnya anolit dengan spesi yang dibentuk pada katode. Hanya H⁺ yang dapat melewati membran.

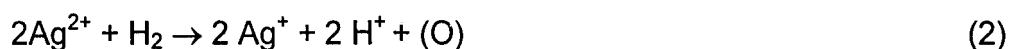
PROSES OKSIDASI ELEKTROKIMIA

Nafion 324 Sulphonated Fluoropolymer selektif permiabel untuk kation yang membawa arus dalam sel elektrolisis dan mencegah pencampuran senyawa-senyawa dalam ruang anode dan katode. Hal ini penting karena spesi hasil reduksi yang dibentuk pada katode tidak bereaksi dengan Ag²⁺ yang dibentuk pada anode, sehingga tidak mengurangi efisiensi sel.

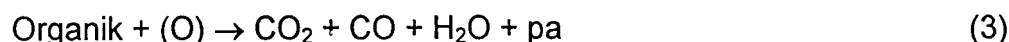
Elektrolit terdiri dari campuran AgNO₃ dan HNO₃, dipompa ke ruang anode dan katode dan tegangan dihidupkan. Pada anode Ag(I) dioksidasi menjadi Ag(II), sesuai reaksi berikut :



Kemungkinan radikal NO₃ diserap oleh Ag²⁺ untuk membentuk kompleks AgNO₃⁺ yang berwarna coklat[1]. Dalam anolit Ag(II) bereaksi dengan air untuk membentuk spesi radikal OH, yang disajikan sebagai (O). Reaksi yang terjadi, sebagai berikut :



Radikal bereaksi dengan limbah organik yang diumpankan ke anolit, akhirnya mengoksidasi limbah organik menjadi karbon dioksida, karbon monoksida, air, dan produk anorganik yang timbul dari halogen, nitrogen, fosfor, sulfur, dan sebagainya. Reaksi yang terjadi dapat dinyatakan sebagai berikut :

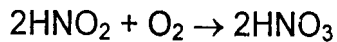


dimana pa adalah produk anorganik.

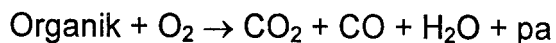
Proses selanjutnya Ag⁺ kembali ke anode untuk oksidasi kembali. Ion H⁺ berupa H⁺ migrasi melewati membran ke ruang katode karena pengaruh tegangan yang digunakan. Pada katode, H⁺ bereaksi dengan NO₃⁻, membentuk asam nitrit sesuai reaksi berikut :



Asam nitrit dapat direduksi lebih lanjut menjadi gas nitrogen oksida, jika konsentrasi dalam katolit bertambah. Katolit secara kontinu dilewatkan melalui regenerator dimana campuran asam nitrit dan nitrat yang berasal dari sel dipanaskan dan udara atau oksigen dilewatkan kedalam cairan panas untuk mengoksidasi asam nitrit menjadi nitrat kembali dengan reaksi :



Secara keseluruhan, tidak ada konsumsi Ag dan asam nitrat. Ion hidrogen (H^+) dibentuk dalam anolit, tetapi dikonsumsi dalam katolit. Konsumsi yang diperlukan adalah tenaga listrik dan oksigen yang digunakan dalam regenerator katolit. Reaksi keseluruhan adalah :

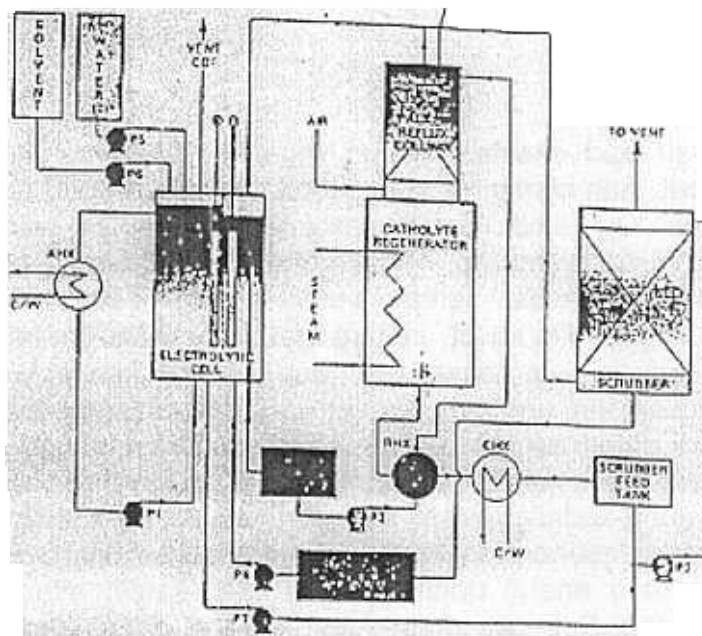


dimana pa adalah produk anorganik.

Suhu reaksi yang diperlukan dapat bervariasi tergantung bahan organik yang dioksidasi. Suhu tertinggi 95°C , masih dibawah titik didih asam nitrat, sehingga suhu proses sangat rendah jika dibandingkan suhu insenerasi (900°C)[1].

RECOVERY ASAM NITRAT

Jika asam nitrat direduksi pada katode dan tidak mengalami oksidasi kembali maka proses perlu tenaga listrik untuk mendorong reaksi sel. Penambahan sejumlah sama asam nitrat diperlukan untuk oksidasi limbah organik secara langsung.



Gambar 1. Diagram proses pengolahan limbah organik secara elektrokimia[2]

Proses elektrokimia ditunjukkan pada Gambar 1. Katolit disirkulasikan dari ruang katode sel elektrokimia, dimana reduksi menjadi asam nitrit terjadi. Aliran molar katolit ke sel ditentukan oleh karakteristik sel dan diperlukan asam kuat dari elektrolit, agak lebih daripada mole per sekon asam nitrat yang sedang direduksi pada katode. Jadi aliran asam ke sistem regenerasi hanya perlu 1 – 10 % aliran sel. Aliran ini diumpankan ke puncak *packed column* dan asam nitrat mengalami refluks. Asam nitrit yang terkandung dalam katolit dipanaskan sampai suhu refluks, asam nitrit terurai menjadi asam nitrat dan NO_x, dimana NO_x diserap ke dalam kondensat refluks. Udara diumpankan ke dasar kolom menjadi kolom untuk oksidasi NO menjadi NO₂ yang kemudian diadsorpsi.

Pada umumnya regenerasi asam nitrat terjadi dalam *packed column*, dan refluks asam nitrat bekas asam nitrit sebelum dikembalikan ke sirkuit katolit. Sejumlah kecil NO_x tak dapat dihindari meninggalkan kolom dan diadsorpsi, sepanjang NO_x timbul dari tempat lain dalam sistem katolit, dalam kolom penyerap yang diumpankan dengan katolit yang diregenerasi. Penggunaan asam kuat (5 M atau lebih) dalam penyerap menguntungkan karena NO yang dikandung dalam NO_x dioksidasi menjadi asam nitrit, menurut reaksi sebagai berikut :



Kesetimbangan digeser ke kanan oleh umpan asam dari regenerator yang telah di *stripped* asam nitrit. Alternatif pengaturan dengan penyerap asam encer dan oksidasi udara dari NO menjadi NO₂ sebelum penyerapan perlu waktu tinggal yang lama dalam *scrubber* oleh karena reaksi termolekuler NO dengan O₂ dan akibat volume penyerap NO telah dipelajari secara detil oleh Carta[1].

KESETIMBANGAN AIR

Produksi air dari oksidasi bahan organik nampak dalam katolit dari reduksi asam nitrat. Ada konsumsi menyeluruh air dalam anolit, seperti oksigen dalam gas buangan CO₂ timbul dari molekul air dalam anolit. Ada aliran air dari anolit ke katolit melalui membran, oleh karena hidrasi bola H⁺ pembawa arus, air dapat diganti oleh destilat dengan volume yang sesuai asam encer dari katolit dan recycling ini ke anolit, kekurangan air ekstra timbul dari oksidasi bahan organik. Recycle asam encer lebih dari pada air sendiri tidak merugikan seperti ini dapat dilakukan untuk mengganti sedikit kehilangan asam dari anolit.

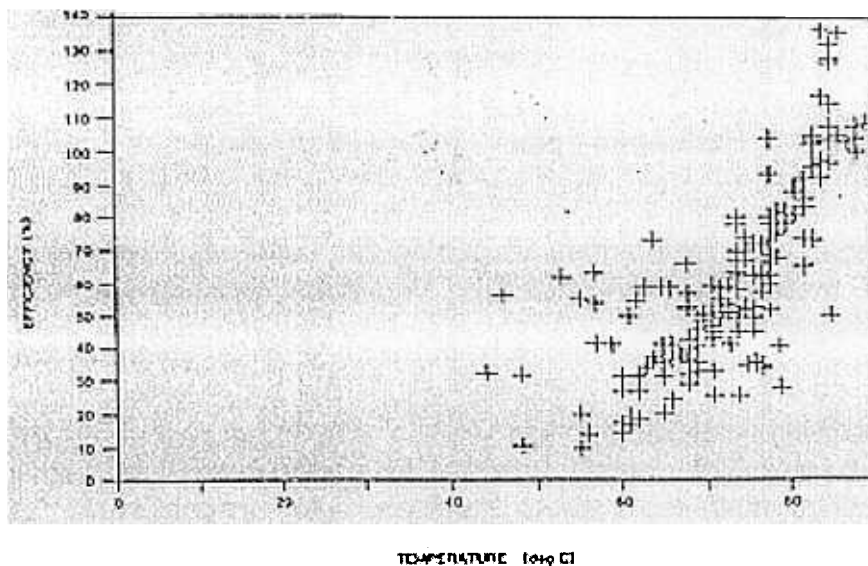
Gerakan air dalam proses dan keperluan untuk umpan seperti jumlah air yang dapat dipertimbangkan untuk anolit sepanjang bahan organik dirusak. Jenis limbah kadang-kadang dapat sangat menyulitkan untuk diolah secara konvensional seperti insenerator, karena kandungan air tinggi. Air diambil dari sistem dan keperluan energi untuk destilasi dari katolit ditentukan sebatas kandungan air umpan. Beberapa keperluan ini dapat ditentukan menggunakan panas limbah dari proses.

LINGKUP DAN BATASAN PROSES

Jangkauan bahan organik yang dapat diproses sangat luas. Berbagai jenis limbah yang dapat dibakar dapat dengan mudah dioksidasi. Bahan yang termasuk jenis ini ialah karet, beberapa jenis plastik, poliuretan, berbagai jenis resin penukar ion, minyak pelumas dan hidrolik, tissue, dan solvent bekas. Bahan-bahan yang dapat diproses antara lain termasuk hidrokarbon alifatik dan aromatik, fenol, senyawa organofosfor, senyawa organosulfur, senyawa klor alifatik dan aromatik termasuk PCB. Efisiensi proses ditentukan dengan mengukur $\text{CO}_2 + \text{CO}$ yang dihasilkan terhadap perhitungan teoritis yang timbul dari arus yang melewati sel sangat tinggi dan pada kondisi optimum sering mendekati atau melampaui 100%. Sejumlah kecil NO_x hampir selalu dihasilkan dari anolit. Hasil reduksi asam nitrat dari reaksi langsung dioksidasi kembali dalam lingkungan anolit oksidasi yang sangat tinggi dan konsumsi sedikit asam terjadi melampaui sedikit kehilangan NO_x .

Jika bahan klor diproses, AgCl yang mempunyai sedikit kelarutan dalam asam nitrat, dihasilkan dalam anolit. Adanya AgCl dalam anolit tidak mengganggu sel membran dapat menahan beban padat yang dapat dipertimbangkan dalam elektrolit. Pembentukan AgCl mengurangi konsentrasi Ag anolit, tetapi juga mempunyai efek yang menguntungkan sebagai bufer klorida. Larutan asam nitrat dengan konsentrasi klorida yang tinggi sangat korosif terhadap bahan konstruksi pabrik. Kemungkinan operasi proses destruksi spesi klor tanpa pengendapan AgCl yang berarti, tetapi biasanya pada efisiensi biaya.

Hubungan antara efisiensi elektrokimia dan suhu telah dipelajari untuk kerosin, menggunakan *commercial membrane electrolyser*. Hubungan suhu dan efisiensi ditunjukkan pada Gambar 2.



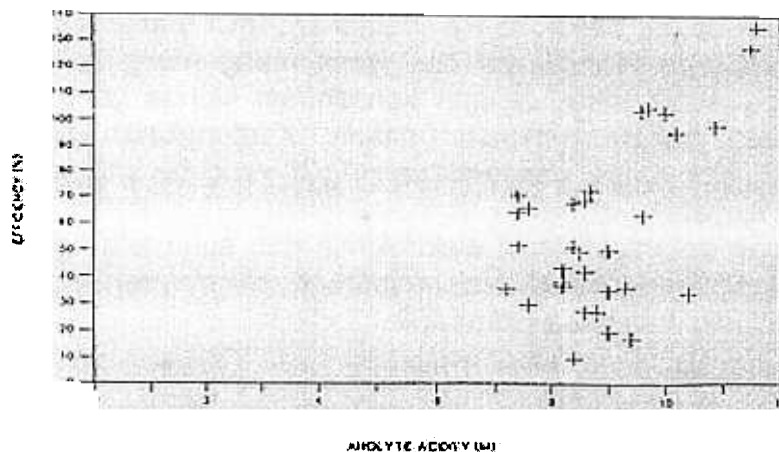
Gambar 2. Hubungan efisiensi elektrokimia dan suhu[1]

Pada suhu di atas 80°C, efisiensi menjadi lebih besar daripada 100 % dan pada suhu ini NO_x mulai nampak di atas anolit.

Beberapa faktor yang mempengaruhi kondisi operasi, yaitu :

- Densitas arus.
Kenaikan densitas arus, menurunkan efisiensi proses.
- Konsentrasi asam nitrat.
Kenaikan konsentrasi asam nitrat, menaikkan efisiensi proses.
- Suhu.
Kenaikan suhu proses, menaikkan efisiensi proses.
- Hidrofobik atau hidrofilik limbah.
Limbah yang bersifat hidrofilik mudah untuk diproses, misalnya tissue.
Limbah yang bersifat hidrofobik sukar dan sangat lambat untuk diproses.

Hubungan antara efisiensi dan keasaman anolit, ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Hubungan antara efisiensi dan keasaman anolit[1]

Ada hubungan yang mirip antara keasaman dan suhu untuk berbagai senyawa yang diuji, walaupun interaksi suhu, keasaman efisiensi bervariasi untuk berbagai senyawa organik.

TEKNO EKONOMI PROSES

Oksidasi limbah organik secara elektrokimia memerlukan tenaga listrik secara kontinyu, maka lebih mahal jika dibandingkan insenerasi limbah organik yang mudah terbakar dan prosesnya tidak memerlukan penambahan bahan bakar secara kontinyu, misalnya solven hidrokarbon, minyak dan *non-chlorinated solvent*[2].

Jika limbah yang dibakar lebih bersifat beracun dan sukar terbakar, dan biasanya menimbulkan masalah karena kandungan halogen dan fosfor atau terkontaminasi unsur radioaktif, maka oksidasi elektrokimia menjadi lebih murah dibandingkan insenerasi. Adanya unsur-unsur beracun, harus menambahkan

peralatan dalam penanganan gas buangan agar emisi gas buang memenuhi standar. Biaya terbesar adalah modal untuk pembangunan pabrik dibandingkan biaya listrik.

Pada saat ini proses elektrokimia merupakan teknologi yang paling unggul untuk pengolahan limbah organik[2].

PERTIMBANGAN KESELAMATAN DAN LINGKUNGAN

Sebagai alternatif insenerasi, proses pengolahan limbah organik secara elektrokimia mempunyai beberapa segi yang menarik :

- Proses pengolahan secara elektrokimia pada suhu yang relatif rendah, sehingga terjadi pengurangan yang besar kemungkinan *maloperation* yang mengakibatkan volatilisasi dan pelepasan limbah yang tidak bereaksi.
- Proses pengolahan pada atau di bawah tekanan atmosfer, juga mengurangi kemungkinan pelepasan yang tidak hati-hati.
- Hanya sejumlah kecil limbah ada dalam sistem pada suatu waktu yang membatasi penyimpanan energi yang dapat berguna.
- Kondisi operasi yang sama dapat digunakan untuk bermacam-macam jenis limbah. Kemungkinan masalah terbesar berkaitan dengan kurangnya karakteristik, dokumentasi dan label limbah industri yang dapat mengakibatkan insenerator harus diatur untuk satu jenis limbah.

PENUTUP

Proses pengolahan limbah organik secara elektrokimia mempunyai beberapa keuntungan dibandingkan secara insenerasi, yaitu temperatur operasi rendah, tidak ada gas buangan yang beracun, dan tidak menimbulkan limbah sekunder. Proses ini dapat digunakan sebagai alternatif proses untuk pengolahan limbah organik.

DAFTAR PUSTAKA

1. STEELE D. F, et al, "The Low – Temperature Destruction of Organic Waste By Electrochemical Oxidation", AEA Technology, Dounrey, Scotland, 1990.
2. STEELE D, "A Novel Approach to Organic Waste Disposal", AEA Technology, Dounreay, Scotland, 1990.
3. STEELE D, "Electrochemistry and Waste Disposal", Chemistry in Britain, 1991.
4. STEELE D, "Electrochemical Destruction of Toxic Organic Industrial Waste", Platinum Metals Rev, 1990.
5. HICKMAN R.G., "Mediated Electrochemical Hazardous Waste Destruction", American Chemical Society Atlanta, 1997.
6. CHIBA Z, "Mediated Electrochemical Oxidation of Mixed Wastes", International Mixed Waste Symposium, Maryland, 1993.
7. CHIBA Z, "Mediated Electrochemical Oxidation as an Alternative to Incineration for Mixed Wastes", Waste Management Symposia, Tucson, 1995.