

KONVERSI ELEKTROKIMIA
AMONIA MENJADI HIDROGEN

Ratnawati, Sumarno, Amin Nugroho *)

Abstract

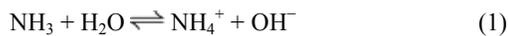
One of the most dangerous pollutants in wastewater is ammonia. The concentration of ammonia in wastewater discharged from nitrogen fertilizer industry is up to 1500 ppm. Ammonia can be removed by several methods such as biological denitrification, air-stripping, and ion exchange. The methods cannot reduce the concentration of ammonia to a low level as required for standard quality of wastewater. The electrochemical method has recently attracted attention for the treatment of wastewater containing ammonia. This research is aimed to evaluate the effect of ammonia concentration, current density, and time on the electrolysis process. Synthetic wastewater containing 500-1500 ppm of ammonia was used in this research. The solution was electrolyzed in a electrolytic cell with Pt/SS electrodes. The experiment was conducted by varying current density in the range of 5 – 10 mA/cm² and time from 0 to 105 minutes. The experiment results show that as current density rises, the electrolytic reaction occurs more rapidly. On the other hand, initial concentration of ammonia has negative effect on the final conversion of ammonia.

Key words : ammonia, elektrolisis, hydrogen

Pendahuluan

Air limbah, baik limbah domestik, limbah pertanian, maupun limbah dari pabrik, terutama pabrik pupuk nitrogen, mengandung amonia dengan konsentrasi tinggi. Kandungan amonia dalam air limbah dari pabrik pupuk bahkan mencapai 1500 ppm. Limbah ini tidak boleh langsung dibuang karena amonia sangat beracun, bahkan pada konsentrasi 1 ppm. Oleh karena itu keberadaan amonia di dalam air limbah sangat dibatasi. Negara-negara Eropa membatasi kandungan amonia di dalam air limbah maksimum 0,5 mg/l, sedangkan negara-negara Amerika 0,77 mg/l (Jorgensen, 2002).

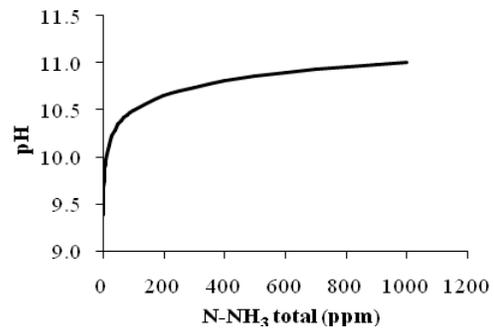
Amonia larut dalam air dan membentuk larutan yang bersifat basa. Di dalam air, nitrogen amonia berada dalam 2 bentuk, yaitu amonia (NH₃) dan amonium (NH₄⁺) menurut reaksi keseimbangan:



Konstanta ionisasi pada temperatur 30°C [1]:

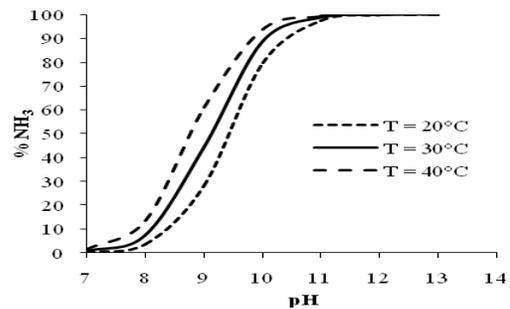
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M} \quad (2)$$

Konsentrasi total nitrogen amoniak akan mempengaruhi pH larutan, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1. pH larutan amonia berada pada kisaran 1 (untuk konsentrasi 1 ppm) sampai 11 (untuk konsentrasi 1000 ppm).



Gambar 1. Pengaruh konsentrasi N-NH₃ dalam larutan terhadap pH larutan

Sementara itu, keseimbangan antara NH₃ dan NH₄⁺ dipengaruhi oleh temperatur, akan tetapi perbandingan antara NH₃ dan NH₄⁺ sangat dipengaruhi pH. Gambar 2 menunjukkan pengaruh pH terhadap %N yang berada dalam bentuk NH₃. Pada temperatur 30°C dan konsentrasi total 1000 ppm, persentase N dalam bentuk NH₃ mencapai 98,2%.



Gambar 2 Pengaruh pH dan temperatur terhadap keseimbangan NH₃/NH₄⁺

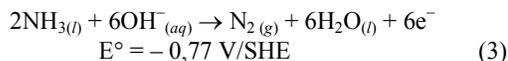
*) Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro

Amonia dalam bentuk NH_3 bersifat lebih beracun terhadap ikan daripada dalam bentuk ion NH_4^+ . Pada pH rendah, konsentrasi amonia hampir dapat diabaikan karena sangat kecil. Meskipun demikian, apabila pH terlalu rendah, tanaman dan hewan air akan mengalami keracunan asam (Jorgensen, 2002).

Metoda tradisional yang digunakan untuk memecah dan menghilangkan amonia dari air adalah dengan cara oksidasi dengan bantuan mikroorganisme anaerobik. Akan tetapi reaksi oksidasi ini akan menghasilkan nitrat yang larut dalam air dan berbagai macam oksida nitrogen. Senyawa-senyawa nitrogen ini sangat beracun dan tidak boleh langsung dibuang ke lingkungan, sehingga masih perlu diolah lebih lanjut (Shelp dan Seed, 2007). Metoda yang lebih modern adalah dengan *air stripping* dan *ion exchange*. Metode biologis dan air stripping tidak dapat menurunkan konsentrasi ammonia sampai level yang disyaratkan baku mutu air buangan industry. Meskipun metoda *ion exchange* ini dapat menurunkan kandungan amonia sampai level sangat rendah, akan tetapi biaya operasi cukup tinggi, dan amonia hanya berpindah dari satu media ke media lainnya (Shelp dan Seed, 2007; Higgins, 1973).

Teknologi yang mulai dikembangkan saat ini untuk mengurangi kandungan amonia dari air limbah adalah dengan teknik elektrolisis. Dengan cara ini, amonia akan diubah menjadi gas nitrogen dan hidrogen yang tidak beracun. Sejauh ini penelitian yang telah dilakukan selalu difokuskan pada aspek pengurangan kandungan amonia (Li dan Liu, 2009; de Lima dkk., 2009). Padahal kalau ditinjau dari segi reaksi kimia yang terjadi, pada elektrolisis amonia akan terbentuk gas nitrogen di anoda dan gas hidrogen di katoda. Gas hidrogen merupakan bahan bakar yang paling bersih dengan panas pembakaran yang luar biasa besar. Gas hidrogen ini dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar, dan energi yang dihasilkan dapat diintegrasikan dengan energi dari pembangkit energi yang lain dalam pabrik. Dalam hal ini berarti bahwa teknik elektrolisis terhadap amonia dalam air limbah dapat menjawab masalah pencemaran oleh amonia sekaligus menghasilkan energi (Bonnin, 2006).

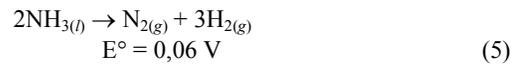
Apabila larutan amonia dalam air mengalami elektrolisis, maka akan terjadi reaksi oksidasi amonia di anoda (Bonnin, 2006):



dan reduksi air di katoda:



Reaksi secara keseluruhan yang terjadi adalah:



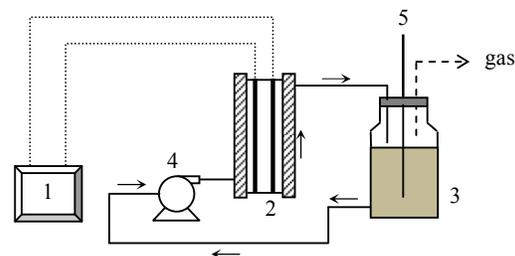
Untuk mengelektrolisis 1 mol NH_3 diperlukan 3 mol elektron yang setara dengan 80,406 Ah. Apabila efisiensi arus 60%, maka energi yang diperlukan adalah 134 Ah. Dengan arus sebesar 10A, maka waktu yang diperlukan untuk mengelektrolisis 1 mol (17 g) NH_3 adalah 13,4 jam.

Kajian mengenai kelayakan teknik elektrolisis untuk menurunkan kandungan amonia dalam air limbah perlu dilakukan. Berbagai macam faktor yang berpengaruh terhadap proses elektrolisis, seperti konsentrasi amonia, rapat arus, dan waktu elektrolisis perlu dikaji. Untuk dapat mengkaji pengaruh intrinsik dari faktor-faktor tersebut terhadap elektrolisis amonia, maka perlu dilakukan penelitian khusus mengenai elektrolisis terhadap larutan amonia.

Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Rekayasa Pengolahan Limbah Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNDIP. Air limbah yang digunakan dalam penelitian ini adalah air limbah sintesis yang berupa larutan amonia dengan konsentrasi antara 500 – 1500 ppm. Reagen yang digunakan adalah NH_4OH dan 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 3 pada temperatur kamar (28 – 32°C). Sumber arus DC (1) dengan voltage 0 – 5V memasok arus ber-variabel (5 – 10 A/dm²) 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 sirkulasi (4) dari tangki penampung ke sel elektrolisis selama proses elektrolisis berlangsung. Sampel diambil melalui *sampling port* (5) setiap 15 menit untuk dianalisis. Konsentrasi ammonia sebelum, selama, dan setelah proses elektrolisis dianalisis dengan metode Nesslerasi menurut ASTM designation D 1426-9803.

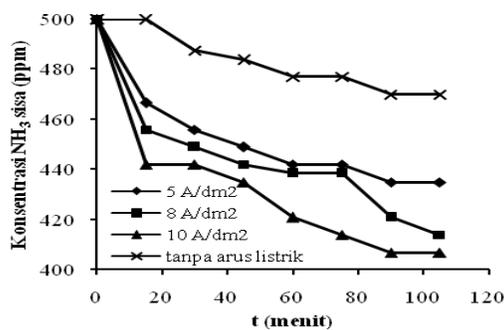


Gambar 3. Skema rangkaian alat elektrolisis

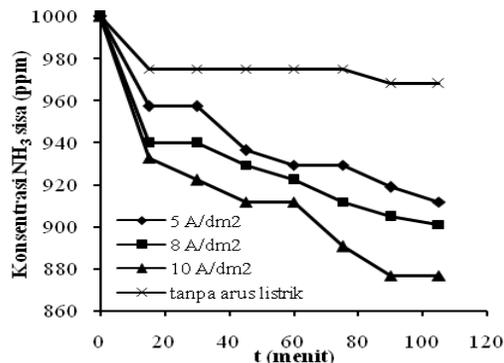
Amonia merupakan senyawa yang sangat volatil. Dengan konsentrasi awal sebesar 500 ppm, 1000 ppm, dan 1500 ppm, kemungkinan besar ada sebagian amonia yang menguap. Oleh karena itu pada setiap variabel konsentrasi awal ammonia dilakukan tanpa menggunakan arus listrik.

Hasil Dan Pembahasan

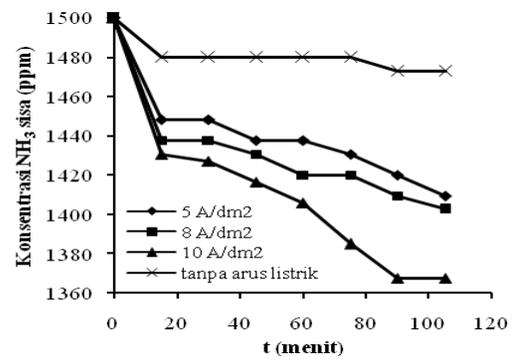
Gambar 4, 5 dan 6 masing-masing menunjukkan konsentrasi ammonia sisa selama proses elektrolisis untuk proses dengan konsentrasi awal NH₃ total 500 ppm, 1000 ppm, dan 1500 ppm. Pada ketiga gambar terlihat bahwa konsentrasi ammonia mengalami penurunan selama waktu elektrolisis. Pada ketiga gambar juga tampak bahwa pada setiap percobaan ada sebagian ammonia yang menguap. Hal ini ditunjukkan dengan berkurangnya konsentrasi ammonia pada percobaan tanpa arus.



Gambar 4. Pengaruh rapat arus terhadap konsentrasi NH₃ total sisa pada percobaan elektrolisis dengan konsentrasi awal NH₃ 500 ppm



Gambar 5. Pengaruh rapat arus terhadap konsentrasi NH₃ total sisa pada percobaan elektrolisis dengan konsentrasi awal NH₃ 1000 ppm



Gambar 6. Pengaruh rapat arus terhadap konsentrasi NH₃ total sisa pada percobaan elektrolisis dengan konsentrasi awal NH₃ 1500 ppm

Konversi akhir pada tiap run percobaan disajikan pada Tabel 1. Hasil yang ditampilkan pada Tabel 1 menunjukkan bahwa konversi akhir meningkat seiring dengan meningkatnya rapat arus dan menurun dengan meningkatnya konsentrasi awal NH₃.

Tabel 1 Konversi akhir

Kons. Awal NH ₃ (ppm)	Rapat arus (A/dm ²)		
	5	8	10
500	7,01	11,22	12,62
1000	5,61	6,66	9,12
1500	4,21	4,68	7,01

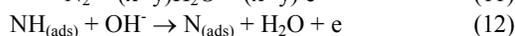
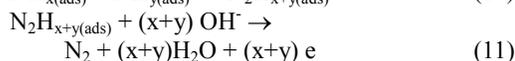
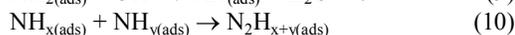
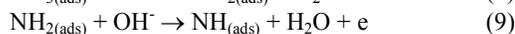
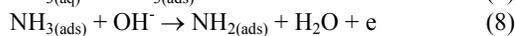
Secara umum semakin besar densitas arus maka semakin kecil konsentrasi ammonia sisa, yang berarti semakin besar konversi ammonia. Kecenderungan tersebut sesuai dengan persamaan Faraday berikut:

$$\text{Kecepatan (mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}) = \frac{J}{nF} \quad (6)$$

dengan J adalah rapat arus (A/dm²), n adalah mol ekivalensi, dan F adalah konstanta Faraday (26,802 Ah).

Menurut persamaan (6), semakin besar rapat arus, maka kecepatan reaksi semakin meningkat sehingga konversi yang dicapai dalam waktu yang sama juga semakin besar. Sebagaimana ditampilk-an pada Tabel 1, konversi pada percobaan dengan konsentrasi awal NH₃ total 500 ppm adalah 13,04% untuk rapat arus 5 A/dm², 17,25% untuk rapat arus 8 A/dm², dan 18,65% untuk untuk rapat arus 10 A/dm². Percobaan dengan konsentrasi awal NH₃ total sebesar 1000 ppm dan 1500 ppm juga menunjukkan kecenderungan yang sama.

Pada Tabel 1 tampak bahwa konsentrasi awal NH₃ berpengaruh terhadap konversi. Berbeda dengan rapat arus, konsentrasi awal justru berpengaruh negatif terhadap konversi. Pada percobaan dengan rapat arus 5 A/dm², konversi menurun dari 7,01% ke 5,61% dan 4,21% apabila konsentrasi awal dinaikkan dari 500 ppm ke 1000 ppm dan 1500 ppm. Hal ini dapat dijelaskan dengan menggunakan mekanisme elektro-oksidasi ammonia pada logam inert seperti Platinum menurut Gerischer dan Mauerer (Zhou & Cheng, 2008) sebagai berikut:



Dengan semakin besar konsentrasi awal ammonia (NH_{3(aq)}), maka senyawa intermediet NH₂ dan NH yang teradsorpsi yang terbentuk juga semakin banyak. Senyawa-senyawa intermediet ini menempel pada permukaan elektroda dan menutup situs aktif pada katalis sekaligus elektroda (Pt). Akibat *blocking* tersebut, adsorpsi ammonia pada permukaan elektroda akan terhambat. Terhambat-nya adsorpsi ammonia menyebabkan penurunan konsentrasi NH₃ pada larutan berjalan sangat lambat, sehingga konversi ammonia semakin berkurang.

Kesimpulan

Elektrolisis larutan ammonia dengan elektroda platina/SS dipengaruhi oleh konsentrasi awal ammonia, densitas arus, dan waktu. Konversi menjadi semakin besar dengan semakin besarnya rapat arus dan semakin kecilnya konsentrasi awal NH₃. Konversi akhir terbesar 12,62% dicapai pada percobaan dengan rapat arus 10 A/dm² dan konsentrasi awal NH₃ 500 ppm.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNDIP yang telah membiayai penelitian ini melalui SK Dekan Fakultas Teknik UNDIP Nomor 246/SK/H7.3.3/III/2010 tanggal 15 Maret 2010. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada Pinung A. Kurniawan dan Wulan I. Pamungkas yang telah membantu pelaksanaan penelitian.

Daftar Pustaka

1. Bonnin, E.P. (2006). Electrolysis of Ammonia Effluents: A Remediation with Co-Generation of Hydrogen. Master Thesis. The Fritz J. and Dolores H. Russ College of Engineering and Technology of Ohio University.
2. de Lima, R.M.G., da Silva Wildhagen, G.R., da Cunha, J.W.S.D., and Afonso, J.C., (2009), Removal of Ammonium Ion from Produced Waters in Petroleum Offshore Exploitation by a Batch Single-stage Electrolytic Process, Journal of Hazardous Materials 161, 1560–1564.
3. Higgins, I.R., (1973), Process for Treating Fertilizer Plant Waste Streams, US Patent No. 3,775,088.
4. 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.
5. Li, L. and Liu, Y., (2009), Ammonia Removal in Electrochemical Oxidation: Mechanism and Pseudo-Kinetics, Journal of Hazardous Materials 161, 1010–1016.
6. Shelp, G.S. and Seed, L.P., (2007), Electrochemical Treatment of Ammonia in Waste Water, US Patent No. 7,160,430 B2.
7. Zhou, L. and Cheng, Y. F., (2008). Catalytic Electrolysis of Ammonia on Platinum in Alkaline Solution for Hydrogen Generation, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 5897-590.