

WASTE TO ENERGY : RECOVERY DAN ELEKTROLISA AMONIA DARI LIMBAH PABRIK PUPUK UNTUK MENGHASILKAN HIDROGEN

I. Riwayati

e-mail: riway79@yahoo.com

Laboratorium Proses Kimia
Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknik
Universitas Wahid Hasyim
Semarang
Jl Menoreh Tengah X/22
Semarang

Limbah dengan kandungan ammonia sangat berbahaya jika tidak diolah dengan baik. Limbah ini dapat berasal dari peternakan, rumah potong hewan, plant ammonia, plant pupuk dan pertanian . Selama ini limbah dengan kandungan ammonia diolah dengan cara biologi (nitrifikasi /denitrifikasi) dan dengan ion exchanger. Elektrolisa ammonia merupakan salah satu cara alternative untuk mengolah limbah terutama limbah dari plant pupuk dan plant ammonia .Proses ini menghasilkan hydrogen yang dapat digunakan sebagai bahan bakar fuel sel sehingga dihasilkan listrik yang dapat dipergunakan oleh plant. Proses elektrolisa amonia menghemat energi 95,3% serta harga hidrogen yang lebih murah 87,3 % jika dibandingkan dengan proses elektrolisa air untuk menghasilkan hidrogen.

Kata Kunci : Elektrolisa, Amonia, Hidrogen

Pendahuluan

Amonia secara alamiah terjadi di dalam konsentrasi rendah pada tempat-tempat yang tidak tercemar. Pada konsentrasi yang lebih tinggi akan meracuni organisme yang ada di perairan dengan skala yang luas. Ikan merupakan spesies yang paling sensitif terhadap perubahan konsentrasi amonia di dalam perairan.

Dalam larutan air amonia berada dalam bentuk terionisasi (NH_4^+) maupun tidak terionisasi (NH_3). Konsentrasi relatif dari masing-masing jenis tergantung dari beberapa faktor diantaranya pH dan suhu. Sifat racun dari amonia berhubungan dengan konsentrasi dari bentuk tak terionisasi (NH_3). Sifat racun dari amonia tak terionisasi ini akan tinggi pada lingkungan dengan suhu yang rendah dan pH tinggi. Sedangkan pada pH yang rendah sebagian besar dari amonia akan terionisasi menjadi ion amonium (NH_4^+). Konsentrasi amonia diatas 0,11 mg/ L akan menimbulkan resiko gangguan pertumbuhan pada semua spesies ikan laut (Person –Le Ruyet, 1998). Untuk tumbuhan air konsentrasi amonium pada 25 mikromol per liter menyebabkan spesies *Zostera marina* mati setelah lima minggu (Van Katwijk et al . 1997).

Selain baunya , amonia dalam bentuk gas merupakan polutan yang berbahaya terutama jika terhirup ke dalam sistem pernafasan. Bahaya tersebut diantaranya menyebabkan iritasi hidung dan tenggorokan , penyakit paru-paru kronis,

batuk, asma dan pengerasan paru-paru. Sedangkan pada kulit dan mata dapat menyebabkan luka seperti terbakar, katarak dan gloukoma. Pengaruh konsentrasi amonia di udara terhadap kesehatan seperti terlihat pada tabel 1.

Limbah yang mengandung ammonia dapat berasal dari sekresi mamalia (urin) , limbah dari plant ammonia dan plant pupuk . Pabrik ammonia menghasilkan sampai 1 kg ammonia setiap 1 m³ limbah, pabrik urea mengeluarkan 0,1 -2,6 kg N/ton produk, pabrik ammonium nitrat dilaporkan mempunyai 0,7-6,5 kg/ton produk sedangkan pabrik asam nitrat mengeluarkan 0,1-1,7 kg N/ton asam. Emisi ammonia pada pabrik urea pada masing-masing bagian proses dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 1. Pengaruh amonia terhadap kesehatan pada berbagai konsentrasi

Effect	NH_3 concentration in air (by volume)
Least perceptible odor	5 ppm
Readily detectable odor	20-50 ppm
No discomfort or impairment of health for prolonged exposure	50-100 ppm
General discomfort and eye tearing; no lasting effect on short exposure	150-200 ppm
Severe irritation of eyes, ears, nose and throat, no lasting effect on short exposure	400-700 ppm
Coughing, bronchial spasms	1,700 ppm
Dangerous, less than ½ hour exposure may be fatal	2,000-3,000 ppm
Serious edema, strangulation, asphyxia, rapidly fatal	5,000-10,000 ppm
Immediately Fatal	10,000 ppm (1%)

Tabel 2. tabel emisi amonia pada pabrik urea

Ammonia emission	
Recovery absorption vent	0.1–0.5 kg/ton of urea
Concentration absorption vent	0.1–0.2 kg/ton of urea
Urea prilling	0.5–2.2 kg/ton of urea
Granulation	0.2–0.7 kg/ton of urea
Prill tower	0.5–2.2 kg/ton of urea

Limbah dengan kandungan amonia merupakan sumber hidrogen yang potensial. Tahun 2008 kapasitas produksi urea pabrik pupuk kaltim sebesar 2,98 juta ton per tahun (Kontan online, 10 febuari 2009). Jika dihitung emisi amonia minimal 1,4 kg amonia/ton produk urea. Total amonia yang diemisikan jika produksi urea pada tahun 2008 sebesar 2,98 juta ton adalah sebesar 3,92 juta kg, atau sebesar 3920 ton amonia. Dengan kandungan hidrogen sebesar 17,66 % dari total amonia (asumsi amonia dalam bentuk NH₃) atau sekitar 666,4 ton hidrogen. Hal ini merupakan potensi yang sangat besar untuk menjadikan limbah dari pabrik pupuk sebagai sumber hidrogen untuk bahan bakar yang bersih serta sistem pengolahan limbah yang lebih baik.

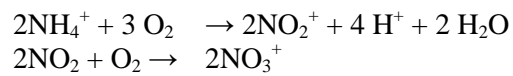
Pengolahan Limbah dengan Kandungan Amonia

Limbah cair dengan kandungan ammonia merupakan limbah organik. Beberapa cara yang banyak dilakukan untuk mengolah limbah dengan kandungan ammonia ini adalah dengan nitrifikasi, denitrifikasi, ion exchange dan scrubber. Nitrifikasi merupakan proses dengan dua tahap reaksi yaitu proses oksidasi ammonia menjadi nitrit dan kemudian menjadi nitrat dengan bantuan bakteri. Kondisi operasi harus

Tabel 3. Perbandingan proses pengolahan limbah dengan kandungan amonia

	Nitrifikasi dan denitrifikasi (biotreatmen)	Proses ion exchanger	Elektrolisis amonia
Waktu treatment	Lama	Cepat	Cepat
2.Ruang instalasi	Butuh tempat yang luas	Tidak butuh tempat yang luas	Tidak butuh tempat yang luas
3.Pengoperasian	Pengendalian yang kompleks dan tidak fleksibel	Relatif mudah	Relatif mudah

aerobik dengan kandungan BOD yang rendah. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



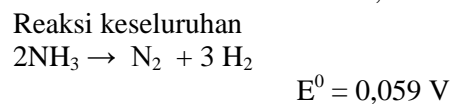
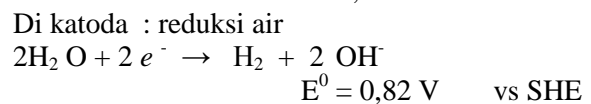
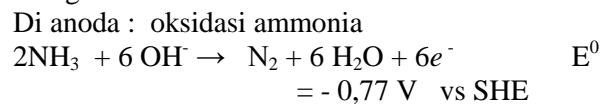
Proses selanjutnya adalah denitrifikasi yang merupakan konversi nitrat menjadi gas nitrogen dan juga dengan sedikit gas oksida nitrogen. Proses ini menggunakan mikroorganisme fakultatif dan harus tersedia nitrat, serta sumber karbon (contohnya BOD) serta dalam kondisi anaerobic. Proses ion exchanger menggunakan resin untuk mengikat ammonia dalam limbah.

Elektrolisa ammonia dalam limbah merupakan salah satu cara untuk mengolah limbah disamping untuk menghasilkan energi yang bersih.

Tabel 3 menunjukkan perbandingan berbagai proses pengolahan limbah dengan kandungan amonia

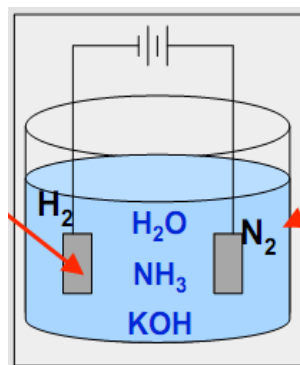
Proses Elektrolisa Amonia

Elektrolisa ammonia dapat dilakukan di dalam larutan alkali . Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Susunan sel elektrolisa dapat dilihat pada Gambar 1.

4. Waktu yang dibutuhkan untuk pengkonstruksian	Membutuhkan waktu lama	Pengkonstruksian cepat	Pengkonstruksian cepat
5. Biaya konstruksi	Membutuhkan banyak investasi untuk konstruksi	Relatif kecil	Relatif kecil
6. Pemeliharaan		Membutuhkan regenerasi	Mudah
7. Produk yang dihasilkan	Gas nitrogen dan sedikit gas oksida nitrogen	Garam –garam amonim	Gas nitrogen dan gas hidrogen



Gambar 1. Rangkaian alat elektrolisa ammonia

Pada suhu 25⁰ C, oksidasi ammonia mempunyai potensial sebesar - 0.77 V versus Standard Hydrogen Electrode (SHE), hanya 0.06 V lebih negative daripada evolusi hydrogen dalam larutan alkali (- 0.83 V). Namun demikian produksi hydrogen dengan oksidasi ammonia secara termodinamik lebih menguntungkan jika dibandingkan dengan produksi hydrogen dengan elektrolisis air . Secara teoritis voltase sel untuk elektrolisa ammonia sebesar 1.23 V. Kebutuhan energi teoritis selama proses elektrolisis ammonia dapat dihitung dari potensial standar dari sel yaitu sebesar 1.55 Wh/g H₂, sedangkan elektrolisis air membutuhkan sedikitnya 33 Wh/g H₂ pada kondisi standar. Hal ini berarti energi yang dibutuhkan untuk elektrolisa ammonia 95 % lebih rendah jika dibandingkan dengan elektrolisa air.

Keuntungan Penggunaan Teknologi Elektrolisa Amonia

Teknologi elektrolisa ammonia untuk menghasilkan hydrogen dari limbah ini mempunyai beberapa keuntungan jika dibandingkan dengan teknik yang lain, yaitu :

1. *Zero green house emissions*

Gas yang dihasilkan pada proses elektrolisa ini adalah H₂ dan N₂. Gas hydrogen diambil sebagai bahan baku fuel cell atau digunakan langsung sebagai bahan bakar sehingga dapat dikatakan bahwa proses ini bebas emisi gas rumah kaca.

2. *Fuel Flexibility*

Gas hydrogen hasil elektrolisa dipergunakan sebagai bahan baku fuel cell yang akan menghasilkan arus listrik. Listrik merupakan sumber energi yang paling fleksibel diantara sumber energi yang lain karena dapat dipergunakan pada berbagai peralatan serta tempat.

3. *Low temperature operation*

Proses elektrolisa ammonia berlangsung pada suhu sekitar 25⁰ C sampai dengan 50⁰ C. Operasi proses pada suhu ruang ini menghemat energi karena tidak memerlukan pemanasan yang berlebih disamping itu control prosesnya juga lebih mudah.

4. *Compatibility with renewable energy source (e.g. solar , wind)*

Elektrolisa ammonia sangat compatible dengan sumber energi lain yang dapat diperbaharui. Sebagai contoh, proses elektrolisa ammonia ini membutuhkan arus listrik, arus listrik dapat diperoleh dari matahari dengan menggunakan photovoltaic atau dari kincir angin yang menggerakkan generator untuk membangkitkan arus listrik.

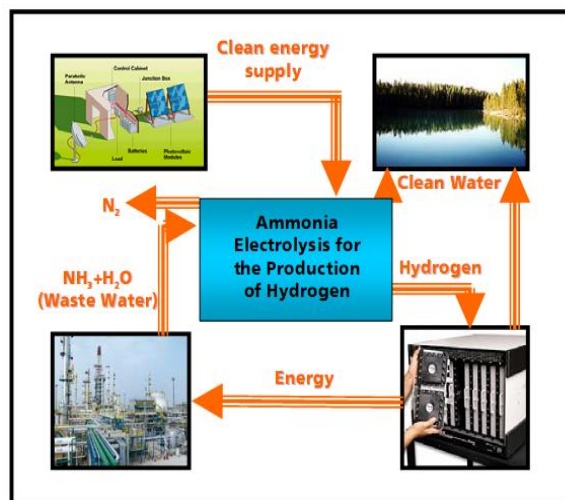
5. *Fertilizer plants could potentially produce their own energy from waste*

Hampir semua pabrik pupuk menghasilkan limbah yang mengandung ammonia. Jika limbah tersebut diolah dengan cara elektrolisa maka dimungkinkan masing-masing pabrik pupuk tersebut menghasilkan energi bersih yang dipergunakan dalam plant.

Plant Pengolahan Limbah yang Terintegrasi dengan Plant Elektrolisis Ammonia dan Pembangkit Energi

Pengolahan limbah yang mengandung ammonia untuk menghasilkan hydrogen yang digunakan untuk fuel cell akan menghasilkan energi yang dapat dimanfaatkan untuk memenuhi kebutuhan sebagian energi (listrik) di dalam plant fertilizer. Hal ini dapat dilakukan dengan cara membuat system yang terintegrasi antara plant pengolahan limbah, plant elektrolisa ammonia dan system pembangkit energi. Secara umum bagan plant terintegrasi tersebut dapat dilihat pada gambar 2.

Limbah dari plant pupuk yang mengandung ammonia dielektrolisa dengan memanfaatkan energi bersih yang diperoleh dari sinar matahari dengan system photovoltaic. Dari elektrolisa diperoleh gas nitrogen (N_2) dan hydrogen (H_2). Gas hydrogen diumpankan sebagai bahan bakar pada fuel cell untuk menghasilkan energi listrik dan dapat dimanfaatkan untuk mensuplai energi ke dalam plant pupuk. Gas nitrogen yang dihasilkan dapat dilepas ke udara atau diambil untuk dijual. Air limbah yang telah ditreatmen dengan elektrolisa dapat dibuang ke lingkungan.



Gambar 2. Bagan plant terintegrasi pengolahan limbah dan pembangkit energi

Sel beroperasi pada 50^0 C dengan voltase sel sebesar 0,058, konsumsi energi untuk elektrolisis sebesar 1.55 Kw-h/ kg H_2 , efisiensi arus sebesar 100 % dan harga listrik sebesar \$ 0.07 per Kwh maka analisa perbandingan ekonomi dapat dibuat dengan membandingkan antara dua teknologi yaitu elektrolisa ammonia dan elektrolisa air dapat dilihat pada tabel 4.

Tabel 4. Elektrolisa air dan ammonia (menggunakan energi matahari pada \$ 0.214 / KW-h¹)

	Elektrolisa air	Elektrolisa ammonia
Energi (W-h / g H_2)	33.0	1.55
Harga H_2 (\$ / Kg H_2)	7.10	2.00

Dari tabel 4. dapat dilihat bahwa teknologi elektrolisa ammonia untuk menghasilkan hidrogen menghemat energi sebesar 95,3 % serta harga hidrogen yang dihasilkan akan lebih murah 87,3 % jika dibandingkan dengan teknologi elektrolisa air .

Jika dilihat dari biaya investasi maka dapat dibuat perbandingan sepertiyang terlihat pada tabel 5.

Tabel 5. Perbandingan biaya investasi berbagai teknologi untuk menghasilkan hidrogen

Current Technologies	Natural Gas Steam Reforming*	Water Electrolysis (52.49 Kwh/kg H ₂ , 75% Electric Efficiency)	NH ₃ Electrolysis (1.55 Kwh/kg H ₂ , 100% Electric Efficiency)	NH ₃ Electrolysis (8.7 Kwh/kg H ₂ , 18.5% Electric Efficiency)
Capital Investment (Million \$)	1.85	2.54	0.743	1.02
Hydrogen Cost (\$/kg H ₂)	3.51	6.58	2.00	3.37

Walaupun mempunyai banyak keunggulan, proses elektrolisa limbah amonia mempunyai beberapa hal yang masih perlu untuk diperhitungkan dan diteliti lebih lanjut serta merupakan tantangan untuk waktu ke depan diantaranya :

1. Efisiensi proses keseluruhan pada skala produksi
2. Perhitungan ekonomi yang lebih detail apabila proses di scale up
3. Menghitung energy aktual dari sumber listrik (fuel cell)
4. menentukan proses pretreatment limbah yang paling efektif dan efisien sebelum dilakukan proses elektrolisa.

Kesimpulan dan Saran

Dari uraian diatas dapat diambil beberapa kesimpulan dan saran sebagai berikut.

Kesimpulan

1. Pabrik pupuk menghasilkan limbah yang mengandung amonia yang cukup besar tiap satuan massa produk.
2. Amonia di dalam limbah dapat diubah menjadi energi dengan proses elektrolisa.
3. Elektrolisa amonia akan menghasilkan gas hidrogen yang dapat digunakan sebagai bahan fuel cell.
4. Fuel cell menghasilkan energi listrik yang dapat dimanfaatkan oleh plant fertilizer.
5. Proses elektrolisa amonia menghemat energi 95,3% serta harga hidrogen yang lebih murah 87,3 % jika dibandingkan dengan proses elektrolisa air untuk menghasilkan hidrogen.

Saran

. Walaupun mempunyai banyak keunggulan, proses elektrolisa limbah amonia mempunyai beberapa hal yang masih perlu untuk

diperhitungkan dan diteliti lebih lanjut serta merupakan tantangan untuk waktu ke depan, diantaranya :

1. Efisiensi proses keseluruhan pada skala produksi
2. Perhitungan ekonomi yang lebih detail apabila proses di scale up
3. Menghitung energy aktual dari sumber listrik (fuel cell)
4. menentukan proses pretreatment limbah yang paling efektif dan efisien sebelum dilakukan proses elektrolisa.

Daftar Pustaka

1. Alberta Environment, Wastewater Management Review for the fertilizer Manufacturing Sector, Environment sciences Division Environmental Service, 1999.
2. Egilda Purusha Bonnin, Electrolysis of Ammonia Effluents : A Remediation Process with Co-Generation of Hydrogen, A Thesis presented to the Faculty of Engineering and technology of Ohio University, 2006.
3. Frederic Vitse and Gerardine G. Botte , Ammonia Elektrolisa to Power a Hydrogen Fuel Cell : Case Study of an Integrated System, Departemen of Chemical Engineering Russ College of Engineering and Technology Ohio University, 2006.
4. G.A. Pujare and Gauri Paranjape, Energy Scenario, Two days National Seminar on Alternative Energy Sources, V.P.M.'s Polytechnic, Thane, 2005
5. International Finance Corporation , Environmental, Health and Safety Guidelines for Nitrogenous Fertilizer Production, 2007
6. Matthew Cooper and Gerardine G. Botte , Hydrogen Production from the Electro-oxidation of Ammonia Catalyzed by Platinum and Rhodium on Raney Nickel Substrate, Journal of The Electrochemical Society, 153 (10) A1894-A1901, 2006
7. Ted Hollinger, Ammonia -Fueled Engines ; Updated and New technology, Hydrogen Engine Center , Inc., 2008.

8. U.S. Department of Energy, Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy, A study of Issues Related to the Use Ammonia for On-Board Vehicular Hydrogen Storage,2006.
9. Van Katwijk, M.M., Vergeer, L.H.T., G.H.W., Roelofs,J.G.M., Ammonium Toxicity in eelgrass *Zostera marina*, Marine Ecology –Progress Series ,157: 159-173 , 1997
10. Person-Le Ruyet , J., Boeuf, G. ,Ammonia , a potential Toxic to Fish : Application to turbot . Bulletin Francais de la Peche et de la Pisciculture 350-51 :393-412 , 1998