

Recovery Amonium Hidroksida (NH₄OH) dari Limbah Regenerasi Mengandung (NH₄)₂SO₄ dengan Menggunakan Distilasi Vakum

Asadina Kusma Cahyaningalih^{1*}, Adhi Setiawan², Novi Eka Mayangsari³

^{1, 2, 3} Program Studi D4 Teknik Pengolahan Limbah, Jurusan Teknik Permesinan Kapal, Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya, Surabaya 60111

*E-mail : asadinakusma@gmail.com

Abstrak

Amonium hidroksida (NH₄OH) adalah senyawa basa bentuk dari amonia (NH₃) yang terionisasi dan terlarut dalam air. Amonia bereaksi secara reversibel dengan air menghasilkan ion amonium (NH₄⁺) dan ion hidroksida (OH⁻). Amonium hidroksida digunakan di Pembangkit Listrik Tenaga Uap (PLTU) yang menerapkan *All Volatile Treatment* sebagai pengatur pH air baku pada kisaran 9,1 – 9,4 agar peralatan terjaga dari korosi dan juga untuk menghindari konduktivitas melebihi 0,2 µS/cm agar tidak terjadi *scaling*. Terdapat unit *Condensate Polisher* yang berfungsi sebagai proteksi apabila *Condenser* mengalami kebocoran. Di dalamnya terjadi proses *ion exchange* oleh resin kation-anion untuk menukar ion NH₄⁺, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻. Seiring waktu resin tersebut akan jenuh, sehingga dilakukan proses regenerasi. Limbah regenerasi ini mengandung ion NH₄⁺ dalam senyawa (NH₄)₂SO₄ yang selanjutnya akan diproses di *Ammonia Recovery Plant* (ARP) untuk *direct recovery* menjadi NH₄OH. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh pH (8, 9, 10, 11, 12) dan temperatur (52°C, 57°C, 62°C, 67°C, 72°C) terhadap *recovery* NH₄OH dari limbah regenerasi *Condensate Polisher*. Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan alat distilasi skala laboratorium pada tekanan vakum 40 kPa selama 120 menit dan analisisnya menggunakan metode Spektrofotometri. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa *recovery* NH₄OH dengan hasil paling besar adalah pada kondisi pH 12 dan temperatur 62°C yaitu dengan persen *recovery* sebesar 61,08 %.

Kata Kunci: Distilasi, NH₄OH, pH, *recovery*, temperatur.

1. PENDAHULUAN

Pembangkit Listrik Tenaga Uap (PLTU) sebagian memanfaatkan air laut sebagai sumber air baku untuk produksinya. Air baku untuk boiler memiliki ketentuan tertentu untuk menjaga kondisi alat dan proses produksi berjalan dengan lancar. Ketentuan tersebut meliputi konduktivitas dan pH air. Air laut memiliki nilai konduktivitas 45.000 sampai dengan 50.000 µS/cm (Puryanti dan Deswita, 2012), sehingga perlu diolah terlebih dahulu hingga mencapai nilai konduktivitas kurang dari 0,2 µS/cm (Dooley, dkk, 2004) untuk mencegah terjadinya *scaling*. Hampir semua alat produksi di PLTU berbahan logam, sehingga untuk mencegah terjadinya korosi pH air yang harus dikondisikan pada pH 9,1 sampai dengan 9,4 (Dooley, 2001). Pada pembangkit listrik yang proses produksinya menggunakan asam *All Volatile Treatment* (AVT), digunakan larutan amonium hidroksida (NH₄OH) sebagai pengatur pH air baku dikarenakan NH₄OH bersifat volatil sehingga tidak akan mempengaruhi konduktivitas air baku boilernya.

Uap yang terbentuk oleh boiler selanjutnya akan menuju turbin. Setelah melalui turbin, uap panas akan diproses di dalam unit *Condenser* untuk diturunkan temperaturnya. Uap air yang telah melalui *Condenser* akan berubah fase menjadi cair kembali dan disebut *condensate*. Air *condensate* selanjutnya akan menuju unit bernama *Condensate Polisher* untuk melalui proses *ion exchange* oleh resin-resin anion dan kation. *Condensate Polisher* diperlukan karena air *condensate* tadi nantinya akan dijadikan sebagai air baku boiler kembali, oleh karena itu dilakukan proses *ion exchange* untuk memastikan bahwa air *condensate* memiliki konduktivitas sesuai dengan ketentuan. Terdapat kemungkinan air *condensate* mengandung pengotor berupa mineral dari air laut karena air pendingin *Condenser* menggunakan air laut. Resin di dalam unit tersebut akan menangkap ion-ion dari air laut seperti Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺ yang mungkin terbawa sebagai pengotor dan menangkap ion NH₄⁺ dari NH₄OH yang terkandung di dalam air *condensate*. Seiring dengan waktu, resin akan mencapai titik jenuhnya sehingga perlu dilakukan proses regenerasi. Proses regenerasi menggunakan larutan NaOH dan H₂SO₄ menghasilkan limbah cair yang mengandung (NH₄)₂SO₄. Air limbah regenerasi ini dapat *direct recovery* menghasilkan NH₄OH yang dapat dimanfaatkan kembali dengan menggunakan proses distilasi vakum.

Pada PLTU ini terdapat unit *Ammonia Recovery Plant* (ARP) yang berfungsi untuk me-recovery kandungan amonium hidroksida (NH_4OH) dari air limbah regenerasi. Proses utama yang terjadi di unit ini adalah proses distilasi. Kondisi operasi yang optimal pada unit ini adalah pada pH 11 dan temperatur 60°C (Thermoenergy, 2013). Menurut Jorgensen (2002), kesetimbangan dari NH_3 (*un-ionized ammonia*) dan NH_4^+ (*ionized ammonia*) bergantung pada temperatur dan terlebih pada pH. Kelarutan amonia dalam air akan meningkat dengan menurunkan pH, sebaliknya volatilitas amonia akan meningkat dengan menaikkan pH. Temperatur yang tinggi akan meningkatkan removal amonia (Campos, 2013).

Rumusan masalah yang merupakan tujuan dari penelitian ini adalah untuk menghitung persen (%) *recovery* amonium hidroksida (NH_4OH) dari air limbah regenerasi *Condensate Polisher* dan mendapatkan nilai % *recovery* yang terbaik menggunakan proses distilasi vakum dengan variabel pH dan temperatur yang telah ditentukan.

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk dapat dijadikan sebagai referensi bagi perusahaan sejenis dalam mengolah air limbah yang mengandung $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sehingga dapat dimanfaatkan kembali.

2. METODOLOGI

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi rangkaian alat distilasi, pompa vakum, *heating mantel*, termometer, gelas ukur, labu ukur, erlenmeyer, gelas beker, mikro pipet, pH meter, stopwatch, spektrofotometer Hach DR 3900.

Bahan

Bahan yang digunakan adalah air limbah regenerasi *Condensate Polisher*, *AmVer High Range Ammonia Reagent Set*, H_2SO_4 , NaOH , *demineralized water*.

Metode Eksperimen

a. Persiapan Sampel

Sampel limbah regenerasi *Condensate Polisher* diambil di titik sampling yang berada setelah tanki *Chemical Injection* pada unit *Condensate Polisher*. Kemudian sampel air limbah diawetkan dengan menambahkan H_2SO_4 sampai pH 2 dan disimpan pada suhu 4°C paling lama penyimpanan 28 hari (SNI 6989.59, 2008 tentang Metoda Pengambilan Contoh Air Limbah).

b. Distilasi

Distilasi dilakukan dengan memadukan dua variabel temperatur (52°C , 57°C , 62°C , 67°C , 72°C) dan pH (8, 9, 10, 11, 12) dengan total terdapat 25 perlakuan berbeda. pH sampel diatur sesuai dengan variabel dengan menggunakan NaOH . Untuk masing-masing perlakuan, sebanyak 250 mL sampel didistilasi selama 120 menit pada tekanan vakum 40 kPa.

c. Analisis Metode Spektrofotometri

Sampel air limbah yang telah didistilasi menghasilkan produk yang disebut distilat. Distilat dianalisis untuk mengetahui konsentrasi amonium hidroksida yang ter-recovery. Analisis konsentrasi amonium hidroksida dengan metode spektrofotometer ini menggunakan prosedur analisis *High Range Test and Tube* berdasarkan *Procedures Manual Hach Company* tahun 2013. Spektrofotometer yang digunakan adalah Hach *Spectrofotometer* DR 3900 dengan panjang gelombang 655 nm.

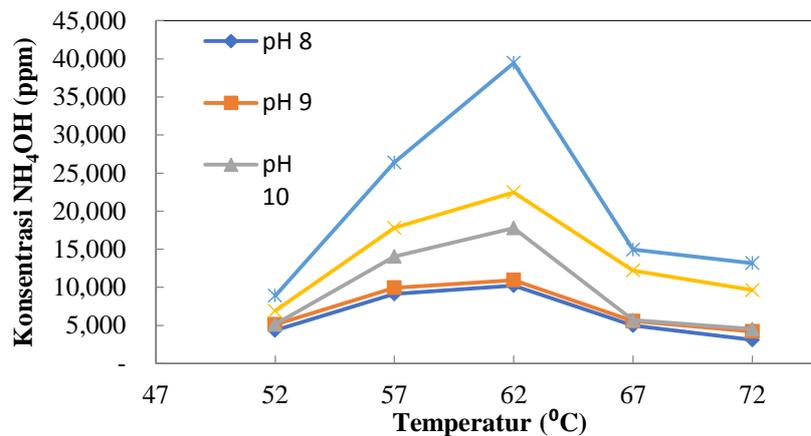
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses distilasi limbah regenerasi unit *Condensate Polisher* menghasilkan produk berupa distilat yang mengandung NH_4OH (amonium hidroksida) (NH_4OH). Jorgensen (2002) menyatakan bahwa kesetimbangan $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ bergantung pada pH dan temperatur. Pada pH dan temperatur yang rendah, akan terbentuk ion amonium (NH_4^+) dan sebaliknya pada pH dan temperatur yang lebih tinggi akan terbentuk NH_3 dalam kesetimbangan dengan ionnya yaitu NH_4^+ dan OH^- . Konsentrasi amonium hidroksida hasil penelitian dapat dilihat dalam Tabel 1 dan Gambar 1 berikut

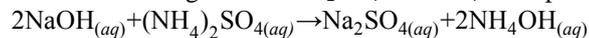
Tabel 1. Data Konsentrasi NH_4OH

| pH | Temperatur | Konsentrasi NH_4OH (ppm) | | | | |
|----|------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | | 52° C | 57° C | 62° C | 67° C | 72° C |
| 8 | | 4.350 | 9.125 | 10.225 | 4.975 | 3.100 |
| 9 | | 5.125 | 9.950 | 10.950 | 5.575 | 4.200 |
| 10 | | 5.150 | 14.050 | 17.775 | 5.700 | 4.525 |
| 11 | | 6.900 | 17.800 | 22.475 | 12.200 | 9.625 |
| 12 | | 8.900 | 26.400 | 39.450 | 14.950 | 13.175 |

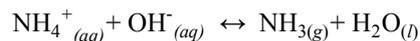
Dari data yang telah diperoleh pada Tabel 1, kemudian digambarkan dalam suatu bentuk grafik (Gambar 1).

**Gambar 1.** Pengaruh pH dan Temperatur terhadap konsentrasi NH_4OH

Berdasarkan persamaan reaksi pembentukan amonium hidroksida, penambahan NaOH dalam sampel air limbah regenerasi *Condensate Polisher* menghasilkan Na_2SO_4 dan NH_4OH seperti dalam persamaan berikut.



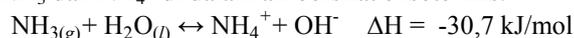
NH_4OH terdiri atas NH_4^+ (ion amonium) dan OH^- . NH_4^+ merupakan bentuk amonia yang terionisasi dan NH_3 merupakan bentuk amonia yang tidak terionisasi (Jorgensen, 2002), keduanya memiliki reaksi kesetimbangan sebagai berikut.



Pada proses pemisahan NH_4OH , ion amonium harus berubah menjadi wujud molekul amonia (NH_3) terlebih dahulu karena hanya dengan wujud tersebut proses penyisihan dapat terjadi (Fahmiati, 2012). Kenaikan pH (semakin banyaknya ion OH^-) dipengaruhi oleh penambahan NaOH ke dalam sampel. Dengan semakin tingginya pH, kesetimbangan reaksi amonium hidroksida akan bergeser ke kanan dan membentuk gas NH_3 yang terlarut di dalam air. Dari Gambar 1 dapat dilihat bahwa konsentrasi amonium hidroksida terus mengalami peningkatan seiring dengan semakin tingginya pH. Peningkatan terlihat semakin signifikan pada pH 12.

Dari Gambar 1 juga dapat dilihat pengaruh temperatur distilasi vakum terhadap konsentrasi amonium hidroksida dalam distilat. Mulai dari temperatur 52°C, 57°C, dan 62°C terjadi peningkatan konsentrasi amonium hidroksida pada semua variabel pH (Tabel 1). Terlihat bahwa konsentrasi amonium hidroksida paling besar pada temperatur 62°C. Kemudian terjadi penurunan konsentrasi pada temperatur 67°C dan turun lagi pada temperatur 72°C. Hal tersebut dapat disebabkan karena semakin banyaknya fase cair (H_2O) yang ikut teruapkan pada saat proses distilasi berlangsung. Fahmi (2014) dalam penelitiannya mengenai pemurnian etanol juga mengalami penurunan kadar etanol dalam distilat ketika temperatur distilasinya lebih dari 60°C.

Reaksi kesetimbangan NH_3 dan NH_4^+ di dalam air bersifat eksotermis.



Apabila temperatur dinaikkan maka reaksi akan bergeser ke sebelah kiri dan bisa dipastikan bahwa jumlah molekul NH_3 akan semakin banyak sehingga jumlah amonia yang dipisahkan juga semakin banyak (Fahmiati, 2012). Setelah melalui proses pemanasan, kemudian terjadi proses kondensasi dimana kondisi uap yang mengandung NH_3 yang terlarut dalam H_2O akan turun temperaturnya. Penurunan temperatur akan menyebabkan reaksi bergeser ke arah kanan dan membentuk NH_4OH di dalam distilat.

Persen (%) Recovery Amonium Hidroksida (NH₄OH)

Banyaknya amonium hidroksida yang diperoleh kembali (*recovery*) dapat dinyatakan dalam bentuk persen (%). Persen *recovery* amonium hidroksida dipengaruhi oleh konsentrasi serta volume awal sampel dan volume distilat setelah terjadi distilasi yang dihitung dengan menggunakan Rumus (1).

$$\% R = \frac{C \times \text{volume distilat}}{C_0 \times \text{volume awal}} \times 100 \%$$

(1)

dengan, % R = % *recovery*

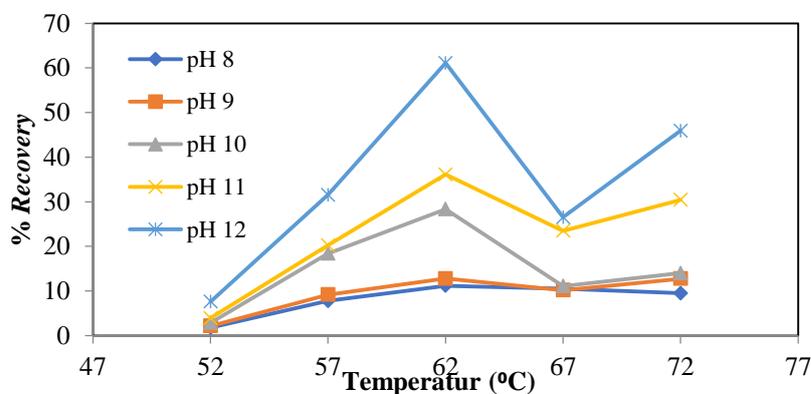
C = konsentrasi NH₄OH dalam distilat (ppm)

C₀ = konsentrasi NH₄OH awal (ppm)

Berdasarkan perhitungan yang telah dilakukan, dapat dilihat persen (%) *recovery* amonium hidroksida dari penelitian ini pada Tabel 2 dan Grafik 2.

Tabel 2. Persen (%) *Recovery* NH₄OH

| Mh \ Temperatur | % Recovery | | | | |
|-----------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| | 52° C | 57° C | 62° C | 67° C | 72° C |
| 8 | 1,77 | 7,77 | 11,15 | 10,5 | 9,5 |
| 9 | 2,15 | 9,18 | 12,79 | 10,18 | 12,74 |
| 10 | 2,86 | 18,4 | 28,33 | 11,11 | 14,01 |
| 11 | 3,92 | 20,21 | 36,11 | 23,46 | 30,43 |
| 12 | 7,58 | 31,51 | 61,08 | 26,52 | 45,9 |



Gambar 2. Grafik Persen (%) *Recovery* Amonium Hidroksida

Selain data konsentrasi amonium hidroksida di dalam distilat, untuk menghitung persen (%) *recovery*, perlu diketahui juga data volume distilat yang telah tersaji pada Tabel 3 berikut.

Tabel 3. Volume Distilat (mL)

| pH \ Temperatur | Volume distilat (mL) | | | | |
|-----------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 52° C | 57° C | 62° C | 67° C | 72° C |
| 8 | 3,15 | 6,6 | 8,45 | 16,35 | 23,75 |
| 9 | 3,25 | 7,15 | 9,05 | 14,15 | 23,5 |
| 10 | 4,3 | 10,15 | 12,35 | 15,1 | 24 |
| 11 | 4,4 | 8,8 | 12,45 | 14,9 | 24,5 |
| 12 | 6,6 | 9,25 | 12 | 13,75 | 27 |

Berdasarkan Gambar 2, dapat dilihat bahwa % *recovery* amonium hidroksida pada seluruh variabel pH terus mengalami kenaikan pada temperatur 52°C, 57°C, dan 62°C secara berturut-turut. Namun terjadi penurunan % *recovery* pada temperatur distilasi 67°C, kemudian terjadi kenaikan lagi pada temperatur 72°C kecuali pada pH 8 yang mengalami sedikit penurunan. Apabila dibandingkan dengan grafik pengaruh pH dan temperatur terhadap konsentrasi amonium hidroksida dalam Gambar 1, pada grafik tersebut konsentrasi amonium hidroksida mengalami kenaikan berturut-turut pada temperatur 52°C, 57°C, dan 62°C dan mengalami penurunan pada temperatur 67°C dan 72°C. Perbedaan antara konsentrasi dan % *recovery* tersebut dikarenakan % *recovery* selain dipengaruhi konsentrasi juga dipengaruhi oleh volume.

Dapat diambil contoh pada pH 12, pada temperatur 62°C memiliki % *recovery* sebesar 61,08%, pada temperatur 67°C memiliki % *recovery* sebesar 26,52% dan pada temperatur 72°C memiliki % *recovery* 45,9% (Tabel 2). Konsentrasi amonium hidroksida pada pH 12 dan temperatur 62°C, 67°C, dan 72°C secara berturut-turut adalah sebesar 39.450 ppm, 14.950 ppm, dan 13.175 ppm (Tabel 1) mengalami penurunan. Sedangkan bila dibandingkan dengan volume residunya, secara berturut-turut dari temperatur 62°C, 67°C, dan 72°C yaitu sebesar 12 ml; 13,75 ml; dan 27 ml (Tabel 3) mengalami kenaikan. Antara temperatur 67°C (14.490 ppm) dengan temperatur 72°C (13.175 ppm) konsentrasi amonium hidroksida turun, namun karena volume residu pada temperatur 72°C sebanyak 27 ml, yaitu lebih banyak bila dibandingkan dengan temperatur 67°C yang hanya 13,75 ml hal tersebut mempengaruhi dan meningkatkan % *recovery*-nya.

Berbeda dengan % *recovery* pada pH 8 dan temperatur 72°C (Gambar 2) yang tetap mengalami penurunan, tidak seperti pada kondisi pH yang lainnya pada temperatur yang sama. Hal tersebut dapat terjadi karena walaupun volume distilat yang dihasilkan pada kondisi ini sebanyak 23,75 ml, namun konsentrasi amonium hidroksida dalam distilatnya adalah nilai yang terkecil dari seluruh konsentrasi amonium hidroksida dalam distilat yaitu hanya sebesar 3.100 ml. Konsentrasi distilat pada kondisi ini sama besarnya dengan kondisi sampel sebelum terjadi distilasi yaitu sebesar 3.100 ml. Hal ini dapat terjadi karena pada pH 8 reaksi penguraian ion amonium (NH_4^+) dari sampel air limbah regenerasi tidak sebaik bila dibandingkan pada pH yang lebih tinggi dari pH 8. Menurut Leite, Lopes, dan Sousa (2013), amonia nitrogen (NH_3 dan NH_4^+) akan lebih mudah ter-*removal* pada pH di atas pH 10.

Pada Gambar 2 terlihat bahwa % *recovery* amonium hidroksida yang paling tinggi adalah pada kondisi pH 12 dan temperatur 62°C yaitu sebesar 61,08% (Tabel 2). Secara keseluruhan % *recovery* selalu meningkat sebanding dengan peningkatan variabel pH pada temperatur yang sama, mulai dari yang terkecil pH 8 hingga yang terbesar pH 12, walaupun pada beberapa titik peningkatan terlihat tidak signifikan. Hal tersebut karena pengaruh pH terhadap konsentrasi amonium hidroksida dalam distilat juga semakin meningkat sebanding dengan meningkatnya pH.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, persen (%) *recovery* amonium hidroksida (NH_4OH) yang paling tinggi adalah pada saat kondisi pH 12 dan temperatur 62°C dengan nilai persen (%) *recovery* sebesar 61,08 %.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Melalui kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada PLTU Paiton yang telah membantu dalam proses mendapatkan serta mengolah data.

6. DAFTAR PUSTAKA

- Campos, J. C., dkk. 2013. *Evaluation of pH, Alkalinity and Temperature During Air Stripping Process for Ammonia Removal From Landfill Leachate*. Journal of Environmental Science and Health, Part A (2013) 48, pp. 1105-1113.
- Dooley, R. B. 2001. *Turbine Steam Chemistry and Corrosion*. EPRI : California.
- Dooley, R. B., Shields, K., Aschof, E., et. al. 2004. *Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants : Phosphate Continuum and Caustic Treatment*. EPRI : Palo Alto, California.
- Fahmi, D. 2014. *Pemurnian Etanol Hasil Fermentasi Kulit Nanas (Ananas comosus L. Merr) dengan Menggunakan Distilasi Vakum*. Jurnal Keteknikan Pertanian Tropis dan Biosistem, Vol. 2, No. 2, pp. 131-137.
- Fahmiati, S. 2012. *Pengaruh Suhu Umpan Pada Penyisihan Amonia dari Air Limbah Menggunakan Kombinasi Proses Membran dan Ozon*. Skripsi Fakultas Teknik, Program Studi Teknik Kimia, Universitas Indonesia, Depok.
- Jorgensen, T. C. 2002. *Removal of Ammonia from Wastewater by Ion Exchange in The Presence of Organic Compounds*. University of Canterbury, Christchurch, New Zeland.

- Leite, V. D., Wilton S. Lopes, Jose T. de Sousa. 2013. *Study on Ammonia Stripping Process of Leachate from The Packed Towers*. Journal of Urban and Environmental Engineering, v.7, n.2 p. 215-222. ISSN 1982-3932.
- Procedures Manual HACH Company*. 2013. HACH Co., USA.
- Puryanti, D., Deswita, S. 2012. *Kajian Kualitas Air Permukaan di Sekitar Kawasan Muaro Kota Padang Menggunakan Parameter Konduktivitas dan Kandungan Logam Berat*. Jurnal Ilmu Fisika, Vol. 4, No. 2, pp. 40-45. ISSN 1979-4657.
- Setiawan, A. (2018). Sintesis dan Karakterisasi ZnO sebagai Coating Antikorosi ZnO/Al (OH) 3 Pada Material Baja Karbon. TEKNIK, 39(1).
- SNI 6989.59-2008 tentang *Metoda Pengambilan Contoh Air Limbah*.
- Thermoenergy Corporation. 2013. *Ammonia Recovery System Operation and Maintenance*. Paiton Energy, East Java, Indonesia