
PEMODELAN REAKTOR SHARON DENGAN UMPAN UREA-AMONIA

Tjandra Setiadi, Indrie Ratnasari dan Trimaharika Widarena

Program Studi Teknik Kimia

Kelompok Keahlian Perancangan dan Pengembangan Produk Teknik Kimia

Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung

Jl. Ganesa No.10, Bandung 40132

E-mail: tjandra@che.itb.ac.id

Abstrak

Proses SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite)-Anammox (Anaerobic Ammonium Oxidation) belum pernah digunakan untuk mengolah air limbah dengan konsentrasi urea tinggi. Data-data yang diperoleh dari percobaan pendahuluan belum dapat menjelaskan unjuk kerja reaktor SHARON dengan umpan berupa urea-amonia. Oleh karena itu, perlu disusun pemodelan matematika untuk menentukan parameter kinetika pertumbuhan mikroba dan parameter stoikiometrik reaksi yang terjadi pada reaktor SHARON. Penyusunan model dilakukan berdasarkan neraca massa reaktor tangki kontinyu berpengaduk. Model yang dihasilkan berupa sistem persamaan non-linear yang diselesaikan dengan program Matlab. Hasil simulasi model menunjukkan bahwa konsentrasi nitrat sama dengan nol pada keluaran reaktor SHARON dengan umpan urea-amonia tidak dapat dicapai. Untuk mendapatkan nisbah nitrit terhadap nitrat yang ekuimolar, diperlukan umpan dengan komposisi urea dan bikarbonat yang ekuimolar. Parameter kinetik yang diperoleh dari hasil optimasi model adalah, $\mu_{\max}^{\text{amm}} = 1,16\text{E-}05 \text{ s}^{-1}$, $\mu_{\max}^{\text{nit}} = 3,998\text{E-}05 \text{ s}^{-1}$, $K_{\text{NH}_3}^{\text{amm}} = 3,34\text{E-}02 \text{ mol mL}^{-3}$, $K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{amm}} = 1,45\text{E-}02 \text{ mol mL}^{-3}$, $K_{\text{HNO}_2}^{\text{nit}} = 6,14\text{E-}03 \text{ mol mL}^{-3}$.

Kata Kunci : pemodelan, SHARON, urea-amonia, parameter kinetik

Abstract

SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite)-Anammox (Anaerobic Ammonium Oxidation) has never been used for treating wastewater with high urea content. Three prior researches have been done to examine the performance of SHARON process with urea-ammonia feed but the results are still unable to explain its performance. To explain these results, a model of SHARON process is needed to be built. Based on material balances of SHARON process in a stirred tank reactor, a model was built. The model is nonlinear differential equation system and was solved using Least Square Method with the help of MATLAB. The simulation result shows that nitrate was always occurred in the effluent of the SHARON process. Based on this research, equimolar nitrite to ammonia ratio can be obtained only if the feed is equimolar in urea and bicarbonate composition. Optimized kinetic parameter obtained are $\mu_{\max}^{\text{amm}} = 1,16\text{E-}05 \text{ s}^{-1}$, $\mu_{\max}^{\text{nit}} = 3,998\text{E-}05 \text{ s}^{-1}$, $K_{\text{NH}_3}^{\text{amm}} = 3,34\text{E-}02 \text{ mol mL}^{-3}$, $K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{amm}} = 1,45\text{E-}02 \text{ mol mL}^{-3}$, $K_{\text{HNO}_2}^{\text{nit}} = 6,14\text{E-}03 \text{ mol mL}^{-3}$. This results show that there are inhibition in oxidizing ammonium in the reactor and inhibition on growth of nitrite oxidizer.

Keywords: modeling, SHARON, urea-ammonia, kinetic parameter

1. Pendahuluan

Proses SHARON memiliki berbagai keunggulan jika dibandingkan dengan teknologi pengolahan air limbah konvensional. Proses SHARON yang digabungkan dengan proses Anammox (*Anaerobic Ammonium Oxidation*) mampu mengolah air limbah dengan konsentrasi amonia lebih dari 2000 ppm dan perbandingan C terhadap N lebih kecil dari 0,15. Sementara itu, teknologi pengolahan air limbah konvensional hanya mampu mengolah air limbah dengan kandungan nitrogen kurang dari 200 ppm (Setiawan dan Wibisono, 2003).

Dengan keunggulan tersebut, proses SHARON memiliki potensi yang besar untuk diaplikasikan dalam sistem pengolahan air limbah industri pupuk urea yang memiliki kandungan nitrogen lebih dari 2000 ppm. Permasalahannya, 85% nitrogen yang terkandung dalam air limbah tersebut berada dalam bentuk senyawa urea. Proses SHARON telah terbukti memiliki unjuk kerja yang baik dalam pengolahan limbah amonia. Namun, kinerjanya dalam mengolah air limbah dengan kandungan urea-amonia masih belum diketahui secara pasti. Departemen Teknik Kimia Institut Teknologi Bandung telah melakukan tiga buah penelitian untuk mengevaluasi unjuk kerja Reaktor SHARON dengan umpan berupa limbah urea-amonia. Tujuan dari penelitian tersebut adalah mengetahui kondisi operasi terbaik reaktor SHARON dengan menganalisa pengaruh parameter HRT (*Hydraulic Retention Time*), pH, dan konsentrasi urea dalam umpan terhadap kinerja reaktor SHARON (Hartono dan Praptana, 2005).

Data-data hasil percobaan yang diperoleh ternyata belum dapat menjelaskan fenomena yang terjadi pada reaktor SHARON apabila umpan berupa air limbah urea-amonia berkonsentrasi tinggi. Oleh sebab itu, perlu disusun pemodelan matematika untuk menentukan parameter kinetika pertumbuhan mikroba dan parameter stoikiometrik reaksi.

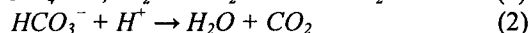
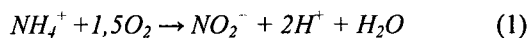
2. Fundamental

Kombinasi proses SHARON Anammox bertujuan untuk mengolah air limbah dengan kadar amonia tinggi menjadi gas nitrogen. Pada dasarnya proses tersebut terdiri atas tahap nitrifikasi parsial yang kemudian dilanjutkan dengan oksidasi amonium secara anaerobik. Reaktor SHARON berperan untuk melakukan nitrifikasi parsial dengan mengoksidasi amonium menjadi nitrit dan nitrat dengan perbandingan komposisi 1 : 1, sedangkan reaktor Anammox berfungsi untuk mengoksidasi amonium serta nitrit yang

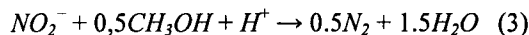
dihasilkan oleh reaktor SHARON menjadi gas nitrogen.

Reaktor SHARON beroperasi pada temperatur tinggi (30-40°C) dan rentang pH 7-8 dalam reaktor kontinyu berpengaduk. Keuntungan dari tingginya temperatur operasi ini adalah bahwa pada kondisi tersebut bakteri pengoksidasi nitrit (*Nitrobacter*) tumbuh dengan laju spesifik lebih rendah dari bakteri pengoksidasi amonia (*Nitrosomonas*). Sehingga, dengan memilih waktu tinggal cairan (*Hydraulic Retention Time, HRT*) yang tepat, *Nitrosomonas* dapat tetap tinggal di dalam reaktor sementara *Nitrobacter* akan terbawa aliran keluar reaktor (Hellinga dkk., 1998).

Selama nitrifikasi berlangsung, pH larutan akan menurun dengan signifikan karena dibebaskannya dua mol H^+ untuk setiap NH_4^+ yang dikonversi (Volcke dkk., 2002). Fenomena ini digambarkan oleh persamaan 1 dan 2 berikut.

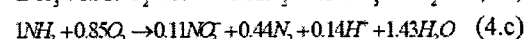
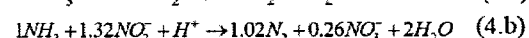
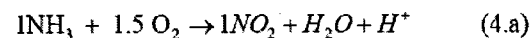


Untuk menjaga pH pada tingkat yang diinginkan dapat dilakukan pelucutan CO_2 yang terbentuk. Sisa proton dari reaksi 2 dapat dikonsumsi dalam proses denitrifikasi dengan menambahkan sumber COD seperti metanol. Hal ini digambarkan pada persamaan 3.



Proses denitrifikasi sendiri akan bergantung pada kapasitas *buffer* medium serta tingkat pH yang diinginkan (Hellinga dkk., 1998).

Dalam proses Anammox (*Anaerobic Amonia OXidation*) amonia dan nitrit dikonversi menjadi gas nitrogen Amonia diubah sebagian menjadi nitrit (persamaan reaksi 4.a) oleh bakteri pengoksidasi amonia aerobik dalam kondisi oksigen terbatas. Selanjutnya, bakteri pengoksidasi amonia anaerobik akan mengubah amonia dan nitrit yang terbentuk menjadi gas nitrogen (Persamaan reaksi 4.b). Kedua reaksi tersebut dapat digabungkan menjadi sistem reaksi yang digambarkan persamaan 4.c (Sliekers dkk., 2002).

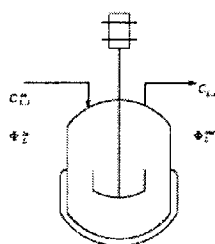


Bakteri Anammox secara reversibel dihambat oleh kehadiran oksigen, sehingga proses yang digambarkan oleh persamaan 4.c

harus terjadi pada keadaan oksigen terbatas. Bakteri pengoksidasi amonia secara aerobik dapat menghasilkan N_2O dan NO dalam kondisi oksigen terbatas.

Model yang dikembangkan dalam penelitian ini disusun berdasarkan neraca massa sistem reaktor SHARON dengan mengasumsikan bahwa fasa cair dan fasa gas di dalam reaktor teraduk sempurna dan reaksi hanya terjadi pada fasa cair. Selain itu, laju difusi antar fasa yang terjadi dalam transfer oksigen, karbondioksida, dan nitrogen dianggap jauh lebih cepat dibandingkan dengan laju reaksi sehingga tidak mempengaruhi laju keseluruhan.

Reaktor SHARON merupakan reaktor tangki kontinyu berpengaduk. Gambar 1 berikut menunjukkan skema reaktor SHARON.



Gambar 1. Skema Reaktor SHARON

Neraca massa untuk senyawa i dengan konsentrasi C_i dapat disusun sebagai berikut:

$$\frac{d(V_L \times C_{L,i})}{dt} = \Phi_L^i \times C_{L,i}^i - \Phi_L^{out} \times C_{L,i} + r_i \times V_L \quad (5)$$

Konsentrasi senyawa i dalam keluaran sistem sama dengan konsentrasi senyawa i dalam reaktor setiap waktu. Volume fasa cair dapat dianggap konstan terhadap perubahan konsentrasi fasa cair (Volcke dkk., 2002). Dengan demikian, persamaan 5 menjadi:

$$\frac{dC_{L,i}}{dt} = \frac{\Phi_L^i}{V_L} \times C_{L,i}^i - \frac{\Phi_L^{out}}{V_L} \times C_{L,i} + r_i \quad (6)$$

Adapun komponen-komponen yang disusun neraca massanya adalah amonium, nitrit, nitrat, biomassa bakteri pengoksidasi amonium (*Nitrosomonas*) dan bakteri pengoksidasi nitrit (*Nitrobacter*).

Berkaitan dengan kinetika reaktor SHARON, terdapat dua buah reaksi yang diperhatikan, yakni: oksidasi amonia menjadi nitrit yang dilakukan oleh bakteri *Nitrosomonas*

dan oksidasi nitrit menjadi nitrat oleh bakteri *Nitrobacter*. Menurut Volcke dkk. (2002), kedua reaksi tersebut dapat dinyatakan oleh persamaan 7 dan 8 berikut:

$$\rho_1 = \mu_{max}^{om} \times \frac{C_{NH_3}}{K_{NH_3}^{om} + C_{NH_3}} \times \frac{C_{O_2}}{K_{O_2}^{om} + C_{O_2}} \times \frac{K_{I,HNO_2}^{om}}{K_{I,HNO_2}^{om} + C_{HNO_2}} \times X^{om} \quad (7)$$

$$\rho_2 = \mu_{max}^{ni} \times \frac{C_{HNO_2}}{K_{HNO_2}^{ni} + C_{HNO_2}} \times \frac{C_{O_2}}{K_{O_2}^{ni} + C_{O_2}} \times X^{ni} \quad (8)$$

ρ_1 dan ρ_2 berturut-turut menyatakan persamaan kinetika untuk reaksi oksidasi amonium dan reaksi oksidasi nitrit.

Persamaan lain yang juga berkaitan dengan kinetika reaksi SHARON adalah persamaan kesetimbangan antara amonium/amonia, dan asam nitrat/nitrit. Kedua persamaan tersebut dinyatakan oleh persamaan 9 dan 10.

$$K_{e,NH_4} = \frac{C_{NH_4^+} \times C_{H^+}}{C_{NH_3}} \quad (9)$$

$$K_{e,HNO_3} = \frac{C_{H^+} \times C_{NO_3^-}}{C_{HNO_2}} \quad (10)$$

Kedua kesetimbangan itu dipengaruhi oleh konsentrasi H^+ dalam sistem.

Menurut Volcke dkk. (2002), konversi reaksi dapat dihitung sebagai $\sum_{j=1}^2 A_{ij} x \rho_{ji}$

dengan p_j menyatakan laju reaksi, sedangkan A_{ij} merupakan matriks stoikiometri reaksi yang menunjukkan koefisien perolehan dan komposisi biomassa dari komponen yang terlibat dalam reaksi oksidasi amonium maupun nitrit.

Persamaan konversi untuk amonium, nitrit, nitrat, biomassa bakteri pengoksidasi amonium dan bakteri pengoksidasi nitrit ditampilkan oleh persamaan 11, 12, 13, 14 dan 15. Pada persamaan tersebut, Y_1 dan Y_2 merupakan perolehan *Nitrosomonas* dan *Nitrobacter* terhadap substrat.

Neraca massa komponen amonium, nitrit, nitrat, *Nitrosomonas* dan *Nitrobacter* yang terlibat dalam unjuk kerja reaktor SHARON dalam mengolah air limbah urea-amonia berturut-turut ditunjukkan oleh persamaan 16, 17, 18, 19 dan 20.

$$r_{NH_4^+} = -\left(\frac{1}{Y_1}\right) \times (\mu_{max}^{om} \times \frac{C_{NH_3}}{K_{NH_3}^{om} + C_{NH_3}} \times \frac{C_{O_2}}{K_{O_2}^{om} + C_{O_2}} \times \frac{K_{I,HNO_2}^{om}}{K_{I,HNO_2}^{om} + C_{HNO_2}} \times X^{om}) - (n_{ni}) \times (\mu_{max}^{ni} \times \frac{C_{HNO_2}}{K_{HNO_2}^{ni} + C_{HNO_2}} \times \frac{C_{O_2}}{K_{O_2}^{ni} + C_{O_2}} \times X^{ni}) \quad (11)$$

$$r_{NO2} = \left(\frac{1}{Y1} - n_{amm} \right) \times \left(\mu_{max}^{amm} \times \frac{C_{NH3}}{K_{NH3}^{amm} + C_{NH3}} \times \frac{C_{O2}}{K_{O2}^{amm} + C_{O2}} \times \frac{K_{I,HNO2}^{amm}}{K_{I,HNO2}^{amm} + C_{HNO2}} \times X_{amm}^{amm} \right) - \left(\frac{1}{Y2} \right) \times \left(\mu_{max}^{nit} \times \frac{C_{HNO2}}{K_{HNO2}^{nit} + C_{HNO2}} \times \frac{C_{O2}}{K_{O2}^{nit} + C_{O2}} \times X_{nit} \right) \quad (12)$$

$$r_{NO3} = \left(\frac{1}{Y2} \right) \times \left(\mu_{max}^{nit} \times \frac{C_{HNO2}}{K_{HNO2}^{nit} + C_{HNO2}} \times \frac{C_{O2}}{K_{O2}^{nit} + C_{O2}} \times X_{nit} \right) \quad (13)$$

$$r_{Xamm} = \mu_{max}^{amm} \times \frac{C_{NH3}}{K_{NH3}^{amm} + C_{NH3}} \times \frac{C_{O2}}{K_{O2}^{amm} + C_{O2}} \times \frac{K_{I,HNO2}^{amm}}{K_{I,HNO2}^{amm} + C_{HNO2}} \times X_{amm}^{amm} \quad (14)$$

$$r_{Xnit} = \mu_{max}^{nit} \times \frac{C_{HNO2}}{K_{HNO2}^{nit} + C_{HNO2}} \times \frac{C_{O2}}{K_{O2}^{nit} + C_{O2}} \times X_{nit} \quad (15)$$

$$\frac{dC_{NH4}}{dt} = \frac{\Phi_L^{in}}{V_L} \cdot N - \frac{\Phi_L^{out}}{V_L} \cdot C_{NH4} - \left(\frac{1}{Y1} \times \mu_{max}^{amm} \times \frac{C_{NH3}}{K_{NH3}^{amm} + C_{NH3}} \times \frac{C_{O2}}{K_{O2}^{amm} + C_{O2}} \times \frac{K_{I,HNO2}^{amm}}{K_{I,HNO2}^{amm} + C_{HNO2}} \times X_{amm}^{amm} \right) - \left(n_{nit} \times \mu_{max}^{nit} \times \frac{C_{HNO2}}{K_{HNO2}^{nit} + C_{HNO2}} \times \frac{C_{O2}}{K_{O2}^{nit} + C_{O2}} \times X_{nit} \right) \quad (16)$$

$$\frac{dC_{NH3}}{dt} = \frac{Ke_{NH4}}{C_{H+}} \times \left[\frac{\Phi_L^{in}}{V_L} \cdot N - \frac{\Phi_L^{out}}{V_L} \cdot \frac{C_{NH3} \times C_{H+}}{Ke_{NH4}} - \left(\frac{1}{Y1} \times \mu_{max}^{amm} \times \frac{C_{NH3}}{K_{NH3}^{amm} + C_{NH3}} \times \frac{C_{O2}}{K_{O2}^{amm} + C_{O2}} \times \frac{K_{I,HNO2}^{amm}}{K_{I,HNO2}^{amm} + C_{H+} \times C_{NO2}} \times X_{amm}^{amm} \right) - \left(n_{nit} \times \mu_{max}^{nit} \times \frac{Ke_{HNO2}}{K_{HNO2}^{nit} + \frac{C_{H+} \times C_{NO2}}{Ke_{HNO2}}} \times \frac{C_{O2}}{K_{O2}^{nit} + C_{O2}} \times X_{nit} \right) \right] \quad (17)$$

$$\frac{dC_{NO3}}{dt} = - \frac{\Phi_L^{in}}{V_L} \times C_{NO3} + \frac{1}{Y2} \times \mu_{max}^{nit} \times \frac{Ke_{HNO2}}{K_{HNO2}^{nit} + \frac{C_{H+} \times C_{NO2}}{Ke_{HNO2}}} \times \frac{C_{O2}}{K_{O2}^{nit} + C_{O2}} \times X_{nit} \quad (18)$$

$$\frac{dC_{Xamm}}{dt} = \mu_{max}^{amm} \times \frac{C_{NH3}}{K_{NH3}^{amm} + C_{NH3}} \times \frac{C_{O2}}{K_{O2}^{amm} + C_{O2}} \times \frac{K_{I,HNO2}^{amm}}{K_{I,HNO2}^{amm} + \frac{C_{H+} \times C_{NO2}}{Ke_{HNO2}}} \times X_{amm}^{amm} \quad (19)$$

$$\frac{dC_{Xnit}}{dt} = \mu_{max}^{nit} \times \frac{Ke_{HNO2}}{K_{HNO2}^{nit} + \frac{C_{H+} \times C_{NO2}}{Ke_{HNO2}}} \times \frac{C_{O2}}{K_{O2}^{nit} + C_{O2}} \times X_{nit} \quad (20)$$

Notasi N menyatakan jumlah senyawa nitrogen total dalam bentuk amonia, nitrit dan nitrat. n_{nit} dan n_{amm} berturut-turut merupakan jumlah atom N pada *Nitrobacter* dan *Nitrosomonas*.

3. Metodologi

Penelitian ini dirancang untuk dilakukan melalui beberapa tahap. Tahap pertama adalah pengumpulan data percobaan. Data-data tersebut merupakan hasil penelitian yang telah dilakukan sebelumnya. Tahap kedua merupakan pembangunan model matematika berdasarkan neraca massa reaktor SHARON[®]. Model matematika yang dihasilkan berupa sistem persamaan non-linear yang diselesaikan dan disimulasikan dengan rutin *fsolve* pada program MATLAB[®].

Secara garis besar, beberapa langkah yang diperlukan untuk menyelesaikan model

matematika yang telah disusun adalah penentuan tebakan awal, penulisan rutin MATLAB, simulasi, dan optimasi.

Tebakan awal yang digunakan dalam penelitian ini adalah data kondisi tunak reaktor SHARON yang diperoleh dari dua penelitian sebelumnya, yaitu "Biodegradasi Urea Dalam Reaktor SHARON" yang dilakukan oleh Pasaribu pada tahun 2004-2005 dan "Urea Biodegradation in The Wastewater Using SHARON Process" yang dilakukan oleh Praptana dan Hartono pada tahun 2004.

Pasaribu meneliti mengenai pengaruh HRT terhadap unjuk kerja reaktor SHARON dalam mengolah air limbah urea-amonia pada pH = 7 sedangkan Praptana dan Hartono meneliti hal yang sama pada pH = 8,9. Kedua penelitian ini memiliki kondisi operasi, selain derajat keasaman, yang sama yaitu pada temperatur 35°C, konsentrasi

urea 400 ppm dan HRT selama 0,6 hari, 0,8 hari, 1 hari dan 1,3 hari.

Perhitungan jumlah biomassa yang dihasilkan reaktor SHARON dilakukan berdasarkan persamaan 21 dan 22 berikut.

$$[X_{amm}] = \frac{1}{\left(\frac{1}{Y_x} \cdot n_{amm}\right)} \times [C_{NO_2} + C_{NO_3}] = 0,092 \times [C_{NO_2} + C_{NO_3}] \quad (21)$$

$$[X_{nit}] = \frac{1}{Y_x} \times [C_{NO_3}] = 9,13 \times 10^{-4} \times [C_{NO_3}] \quad (22)$$

Simulasi model matematika menggunakan bahasa MATLAB ditulis berdasarkan model matematika yang diperoleh. Konstanta-konstanta yang diperlukan untuk melengkapi persamaan model diambil dari Volcke (2002).

Untuk mendapatkan tebakan awal, empat titik data hasil penelitian sebelumnya disimulasi terlebih dahulu untuk mendapatkan titik-titik model. Empat titik model ini kemudian diregresi sesuai kecenderungannya sehingga diperoleh persamaan regresi. Berdasarkan persamaan regresi inilah tebakan awal baru ditentukan.

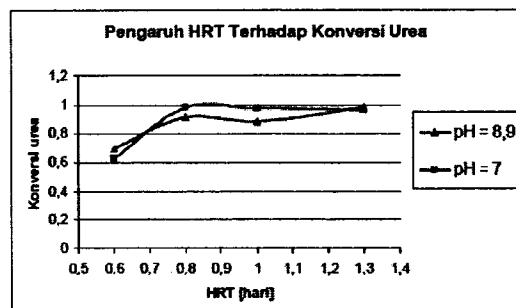
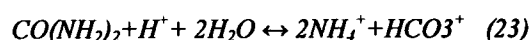
4. Hasil dan Analisis

Pada reaktor SHARON terjadi tiga proses utama yaitu biodegradasi urea, oksidasi amonia dan oksidasi nitrit. Hasil simulasi unjuk kerja reaktor SHARON menunjukkan pengaruh HRT terhadap ketiga proses tersebut. Selain simulasi, pada penelitian ini juga dilakukan optimasi untuk mendapatkan parameter kinetik proses SHARON.

Pengaruh HRT dan pH terhadap proses biodegradasi urea dalam Reaktor SHARON dapat diamati dari nilai konversi urea. Gambar 2 menunjukkan pengaruh HRT dan pH terhadap konversi urea dalam reaktor SHARON.

Berdasarkan Gambar 2, dapat disimpulkan bahwa biodegradasi urea berlangsung cepat. Hal ini dapat dilihat dari tingginya konversi urea pada setiap HRT baik pada pH = 7 maupun pH = 8,9. Semakin lama HRT maka semakin banyak pula urea yang terdegradasi menjadi amonia karena mikroorganisme dalam reaktor memiliki waktu yang semakin banyak untuk mengkonversi urea. Namun, pada HRT = 0,6 hari, konversi urea lebih rendah dibandingkan dengan konversi pada HRT yang lebih lama. Hal ini mengindikasikan bahwa kesetimbangan belum tercapai pada HRT = 0,6 hari. Pada pH = 8,9, konversi urea lebih rendah dibandingkan pada pH = 7 untuk semua nilai HRT kecuali HRT = 0,6 hari. Tingginya konversi urea pada pH = 7 disebabkan hidrolisis urea berlangsung dalam

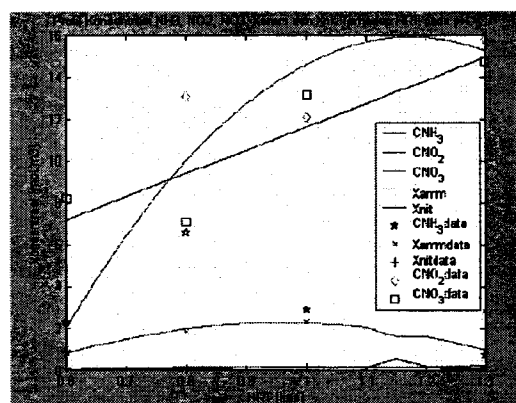
reaksi kesetimbangan. Reaksi yang terjadi dapat dilihat pada persamaan 23.



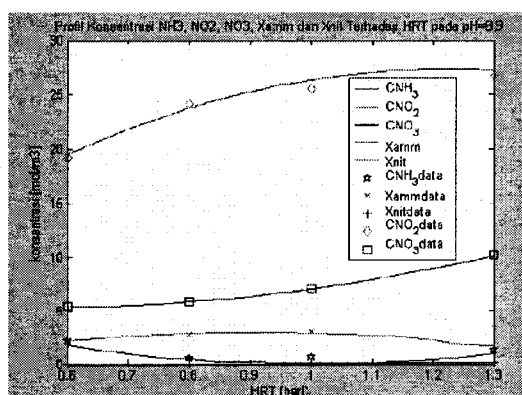
Gambar 2. Pengaruh HRT terhadap konversi urea

Pada konsentrasi H^+ yang lebih kecil kesetimbangan reaksi hidrolisis urea akan bergeser ke arah pembentukan urea. Hal yang berbeda terjadi pada HRT = 0,6 hari. Konversi urea pada pH = 7 lebih rendah daripada konversi pada pH = 8,9. Fenomena ini disebabkan bakteri pendegradasi urea (*Bacillus pasteurii*) tergolong sebagai bakteri alkalifilik. Menurut Kenneth Todor (2002), kondisi optimum pertumbuhan bakteri *Bacillus pasteurii* adalah pada pH = 8 dan bahkan terdapat beberapa *strain* yang mampu hidup pada pH = 11. Aktivitas bakteri yang lebih tinggi pada pH = 8,9 mengakibatkan urea terdegradasi dengan lebih cepat. Seperti telah dijelaskan sebelumnya, pada HRT = 0,6 hari, kondisi kesetimbangan belum tercapai. Dengan demikian, pada waktu tinggal yang sama, aktivitas bakteri yang lebih tinggi pada pH = 8,9 memungkinkan urea terdegradasi lebih banyak daripada urea yang terdegradasi pada pH = 7.

Profil konsentrasi dalam reaktor SHARON disajikan dalam Gambar 3 untuk pH = 7 dan sedangkan Gambar 4 untuk pH = 8,9.



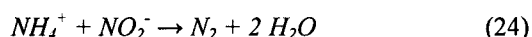
Gambar 3. Profil konsentrasi NH_3 , NO_2 , NO_3 , X_{amm} dan X_{nit} terhadap HRT pada pH = 7



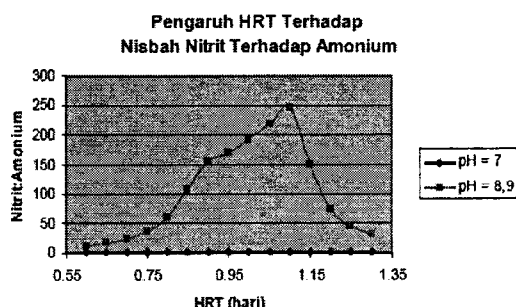
Gambar 4. Profil konsentrasi NH₃, NO₂, NO₃, X_{amm} dan X_{nit} terhadap HRT pada pH = 8,9

Nitritasi merupakan proses konversi amonium menjadi nitrit, saat oksidasi lebih lanjut nitrit menjadi nitrat dihindari. Pada Gambar 3 dan 4 dapat dilihat suatu kecenderungan yang sama dalam hal pengaruh HRT terhadap konsentrasi nitrat. Dari hasil simulasi pada pH = 7 dan pH = 8,9 dapat disimpulkan bahwa HRT yang lebih lama akan mengakibatkan konsentrasi nitrat yang lebih tinggi pada keluaran reaktor SHARON. Semakin lama HRT memungkinkan *Nitrobacter* untuk mengoksidasi lebih banyak nitrit menjadi nitrat.

Reaktor Anammox memerlukan umpan dengan nisbah nitrit terhadap amonium ideal sebesar 1:1 untuk dapat mengolah limbah amonia dengan baik. Limbah amonia ini dikonversi menjadi N₂ menurut persamaan reaksi 24 yang merupakan persamaan proses Anammox yang disederhanakan dengan mengabaikan pertumbuhan biomassa.



Dari hasil simulasi diperoleh bahwa nisbah nitrit terhadap amonium dalam keluaran SHARON selalu lebih besar dari 1. Nisbah nitrit terhadap amonium terhadap HRT dapat dilihat pada Gambar 5 di bawah ini.



Gambar 5. Pengaruh HRT terhadap nisbah nitrit terhadap amonium

Karena nisbah nitrit terhadap amonium yang dihasilkan jauh lebih tinggi dibandingkan dengan umpan Anammox ideal, dapat disimpulkan bahwa keluaran reaktor SHARON ini tidak dapat digunakan sebagai umpan proses Anammox. Salah satu faktor yang paling mempengaruhi nisbah nitrit terhadap amonium adalah nisbah amonium dan bikarbonat dalam umpan reaktor SHARON. Beberapa sumber (Volcke dkk, 2005 dan Loosdrecht dkk, 2002) menyebutkan bahwa nisbah nitrit terhadap amonium sebesar 1:1 dapat dicapai dengan umpan yang mengandung nisbah amonium dan bikarbonat yang ekuimolar.

Hal yang paling mempengaruhi nisbah amonium terhadap bikarbonat pada penelitian ini adalah umpan yang digunakan. Pada penelitian ini umpan yang digunakan adalah urea. Setiap mol urea yang terhidrolisis akan menghasilkan dua mol amonium dan satu mol bikarbonat. Untuk memperoleh nisbah amonium terhadap bikarbonat yang ekuimolar, umpan perlu mengandung satu mol bikarbonat untuk setiap mol urea yang diumpankan.

Pengaruh HRT terhadap nisbah nitrit terhadap amonium dalam keluaran proses SHARON juga dapat diamati pada Gambar 5. Pada pH operasi sebesar 7, semakin besar nilai HRT maka nisbah nitrit terhadap amonium juga akan semakin besar. Hal ini berbeda dengan nisbah nitrit terhadap amonium pada pH = 8,9. Pada kondisi operasi ini, nisbah nitrit terhadap amonium semakin bertambah dengan kenaikan HRT hingga mencapai puncaknya pada HRT = 1,1 hari. Setelah itu, nisbah nitrit terhadap amonium berkurang dengan bertambahnya HRT.

Fenomena ini mungkin disebabkan adanya protozoa dalam sistem yang diteliti. Sistem SHARON bekerja dengan memanfaatkan kemampuan kultur campuran mikroorganisme yang dapat melakukan degradasi senyawa nitrogen dalam kegiatan metabolismenya. Dampak dari penggunaan kultur campuran mikroorganisme (*mixed culture*) ini adalah resiko terkontaminasi oleh mikroorganisme lain sangat tinggi. Setiawan dan Wibisono menyebutkan bahwa kehadiran protozoa dalam reaktor sering terjadi pada proses dengan waktu tinggal cairan (HRT) yang cukup lama. Walaupun tidak disebutkan waktu tinggal cairan minimum yang dapat menyebabkan terikutnya protozoa ke dalam sistem, namun dilaporkan bahwa pada kondisi operasi HRT = 1,98 hari, pH = 7,8 dan temperatur 35°C terjadi penurunan kemampuan reaktor secara keseluruhan akibat adanya protozoa. Menurunnya nisbah nitrit terhadap amonium mungkin disebabkan protozoa dalam

sistem menghambat bakteri pengoksidasi amonium sehingga terjadi penumpukan amonium.

Nisbah pada pH = 8,9 jauh lebih tinggi dibandingkan pada pH = 7. Perbedaan ini mungkin disebabkan oleh proses nitrifikasi pada pH = 7 berjalan lebih cepat dibandingkan dengan proses nitrifikasi pada pH = 8,9.

Perbedaan kecepatan oksidasi nitrit tersebut disebabkan kondisi keasaman yang mempengaruhi aktivitas bakteri yang terlibat dalam reaktor SHARON. Konsentrasi nitrit yang tinggi pada pH = 8,9 menunjukkan bahwa oksidasi amonium berlangsung lebih cepat dibandingkan dengan proses oksidasi nitrit.

Proses oksidasi amonium dipengaruhi oleh bakteri *Nitrosomonas* dan proses oksidasi nitrit dipengaruhi oleh bakteri *Nitrobacter*. *Nitrosomonas* memiliki pH optimum pada 7,8-8 sedangkan *Nitrobacter* memiliki pH optimum pada rentang 7,3-7,5. Pada kondisi dengan alkalinitas yang tinggi, *Nitrosomonas* bekerja lebih baik dibandingkan dengan *Nitrobacter* sehingga jumlah nitrit yang dihasilkan dari oksidasi amonia oleh *Nitrosomonas* lebih banyak dibandingkan dengan kemampuan *Nitrobacter* untuk mengoksidasi nitrit menjadi nitrat.

Seperti halnya profil konsentrasi, parameter kinetik proses SHARON juga diperoleh dengan menyelesaikan sistem persamaan nonlinier. Data penelitian yang digunakan adalah pada pH = 8,9. Parameter kinetik hasil optimasi ditabulasikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Parameter kinetik proses SHARON pada pH = 8,9

Parameter	Data Pustaka	Data Penelitian	Data Penelitian /Data Pustaka
$\mu_{\max}^{\text{amm}}$	2,43E-05	1,16E-05	0,48
$\mu_{\max}^{\text{nit}}$	1,22E-05	4 E-06	0,33
$K_{\text{NH}_3}^{\text{amm}}$	3,34E-02	3,34E-02	1,00
$K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{amm}}$	1,45E-02	1,45E-02	1,00
$K_{\text{HNO}_2}^{\text{nit}}$	1,90E-02	6,14E-03	0,32

Pada Tabel 1, dapat dilihat bahwa laju pertumbuhan spesifik maksimum μ_{amm} bakteri pengoksidasi amonia (*Nitrosomonas*) yang diperoleh dari pemodelan adalah setengah dari μ_{amm} yang didapatkan dari pustaka (Volcke,

2005). Sementara itu, konstanta afinitas amonia (K_{amm}) untuk *Nitrosomonas* yang diperoleh dari pemodelan memiliki nilai yang sama dengan data dari pustaka tersebut. Penurunan nilai μ_{amm} dengan nilai K_{amm} yang tetap ini kemungkinan diakibatkan oleh terjadinya inhibisi nonkompetitif oleh nitrit yang merupakan produk dari reaksi oksidasi amonia.

Menurut Shuler (2002), konsentrasi produk yang tinggi dapat menghambat pertumbuhan mikroorganisme. Inhibisi secara kompetitif ditandai dengan perubahan nilai laju pertumbuhan maksimum bakteri dan konstanta afinitas yang tetap. Secara spesifik, proses inhibisi non-kompetitif yang terjadi pada reaksi oksidasi amonium ini adalah inhibisi nonkompetitif murni karena harga μ_{amm} saja yang berubah sedangkan harga K_{amm} tetap.

Pada Tabel 1 terlihat bahwa terjadi penurunan nilai laju pertumbuhan spesifik maksimum bakteri pengoksidasi nitrit (*Nitrobacter*) dan konstanta afinitas asam nitrit (K_{nit}) pada pH = 8,9. Hal ini berarti pertumbuhan *Nitrobacter* terhambat. Anthonisen dkk. (1976) menyebutkan bahwa terhambatnya pertumbuhan *Nitrobacter* disebabkan oleh terbentuknya amonia bebas. Dalam beberapa kasus, dilaporkan bahwa peningkatan konsentrasi amonia bebas, terutama dalam kondisi alkalinitas tinggi (pH di atas 8,5) menyebabkan terhambatnya pertumbuhan bakteri pengoksidasi nitrit.

5. Kesimpulan

Hasil simulasi model matematika menunjukkan bahwa konsentrasi nitrat sama dengan nol pada keluaran reaktor SHARON dengan umpan urea-amonia tidak dapat dicapai. Berdasarkan hasil penelitian ini, agar tercapai nisbah nitrit terhadap amonium sebesar 1:1 maka umpan harus memiliki komposisi urea dan bikarbonat yang ekuimolar.

Parameter kinetik yang diperoleh dari hasil optimasi model ini adalah, $\mu_{\max}^{\text{amm}} = 1,16\text{E-}05 \text{ s}^{-1}$, $\mu_{\max}^{\text{nit}} = 3,998\text{E-}05 \text{ s}^{-1}$, $K_{\text{NH}_3}^{\text{amm}} = 3,34\text{E-}02 \text{ mol mL}^{-3}$, $K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{amm}} = 1,45\text{E-}02 \text{ mol mL}^{-3}$, $K_{\text{HNO}_2}^{\text{nit}} = 6,14\text{E-}03 \text{ mol mL}^{-3}$. Optimasi parameter kinetik menunjukkan bahwa pada proses oksidasi amonium dalam reaktor SHARON dengan umpan urea-amonia mengalami inhibisi. Hasil simulasi juga menunjukkan adanya hambatan pada pertumbuhan bakteri pengoksidasi nitrit.

Daftar Notasi

- A_{ij} = koefisien stoikiometrik komponen i dalam reaksi j, mol
- $C_{G,i}$ = konsentrasi fasa gas (bulk) dari komponen i, mol/m³
- $C_{G,i}^{in}$ = konsentrasi masukan komponen i, mol/m³
- $C_{L,i}^{in}$ = konsentrasi masukan komponen i, mol/m³
- $C_{L,i}$ = konsentrasi komponen i di fasa cair (bulk), mol/m³
- $C_{L,i}^*$ = konsentrasi komponen i jenuh pada interfasa cair/gas, mol/m³
- $k_L a_i$ = koefisien perpindahan massa volumetrik komponen i, s⁻¹
- r_i = laju konversi volumetrik dari reaksi i, mol/m³s
- V_G = volume fasa gas m³
- V_L = volume fasa cair, m³
- Φ_G^{in} = laju alir volumetrik gas masukan, m³/s
- Φ_G^{out} = laju alir volumetrik gas keluaran, m³/s
- Φ_L^{in} = laju alir volumetrik cairan masukan, m³/s
- Φ_L^{out} = laju alir volumetrik cairan keluaran, m³/s
- μ_{max}^{amm} = laju pertumbuhan spesifik maksimum bakteri pengoksidasi amonia, s⁻¹
- μ_{max}^{nit} = laju pertumbuhan spesifik maksimum bakteri pengoksidasi nitrit, s⁻¹
- μ^{nit} = laju pertumbuhan spesifik bakteri pengoksidasi nitrit, s⁻¹
- μ^{amm} = laju pertumbuhan spesifik bakteri pengoksidasi amonia, s⁻¹
- $K_{NH_3}^{amm}$ = konstanta afinitas ammonia (untuk bakteri pengoksidasi ammonia), mol/m³
- $K_{O_2}^{amm}$ = konstanta afinitas oksigen (untuk bakteri pengoksidasi ammonia), mol/m³
- K_{1,HNO_2}^{amm} = konstanta inhibisi terhadap asam nitrit (untuk bakteri pengoksidasi ammonia), mol/m³
- $K_{HNO_2}^{nit}$ = konstanta afinitas asam nitrit (untuk bakteri pengoksidasi nitrit), mol/m³

$K_{O_2}^{nit}$ = konstanta afinitas oksigen (untuk bakteri pengoksidasi nitrit), mol/m³

Daftar Pustaka

- [1] Anthonisen, A.C., Loehr, R.E., Prakasam, T.B.S., dan Srinath, E.G., (1976), "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid," *J. Water Pollut. Control Fed.*, 48(5), 835-852
- [2] Hartono, D., Praptana, R., (2005), "Urea Biodegradation in The Wastewater Using SHARON Process," *Laporan Penelitian*, Departemen Teknik Kimia, ITB, Bandung.
- [3] Hellinga, C., Schellen, A., Mulder, J.W., van Loosdrecht, M., Heijnen, J.J., (1998), "The SHARON Process : An Innovative Method for Nitrogen Removal From Ammonium-Rich Wastewater", *Water Science and Technology*, Vol.37, No 9, hlm. 135-142
- [4] Pasaribu, H.J., (2005), "Biodegradasi Urea Dalam Reaktor SHARON", *Tesis Magister*, Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- [5] Setiawan, A.W., Wibisono, I. (2003), "Penelitian Secara Laboratorium Biodegradasi Urea dan Ammoniak Dalam Air Limbah dengan Proses SHARONAnammox", *Laporan Akhir*, Lembaga Penelitian dan Pemberdayaan Masyarakat, ITB, Bandung.
- [6] Shuler, M.L., dan Kargi, F., (1992), "Bioprocess Engineering Basic Concept," Prentice-Hall, New Jersey, USA.
- [7] Sliekers, A.O., Derwort, N., Campos, J.L., Strous, M., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., (2002), "Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite In One Single Reactor", *Water Research*, Vol. 36, hal. 2475-2482
- [8] Van Loosdrecht, M.C.M., Volcke, E.L.P., Hellinga, C., van der Broeck, S., Vanrolleghem, P.A., (2005), "Coupling the SHARON process with Anammox: Model-based scenario analysis with focus on operating costs", *Water Science & Technology* Vol 52 No 4 hlm. 107-115
- [9] Volcke, E.L.P., Hellinga, C., van der Broeck, S., van Loosdrecht, M.C.M., Vanrolleghem, P.A., (2002), "Modelling The SHARON Process In View of Coupling With Anammox", <http://biomath.usent.be/>