

**HYDROGEN AND METHANE PRODUCTION FROM ALCOHOL
WASTEWATER BY UPFLOW ANAEROBIC
SLUDGE BLANKET REACTORS**



Thipsalin Poontaweegeratigam

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2012

551773

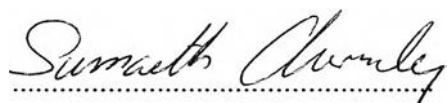
Thesis Title: Hydrogen and Methane Production from Alcohol Wastewater
by Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors
By: Thipsalin Poontaweegeratigarn
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej
Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

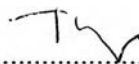
Thesis Committee:



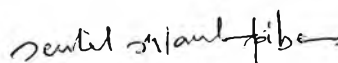
.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)



.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)



.....
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)



.....
(Prof. Suntud Sirianuntapiboon)

ABSTRACT

5371028063: Petrochemical Technology Program

Thipsalin Poontaweegeratigarn: Hydrogen and Methane Production from Alcohol Wastewater by Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors

Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit 72 pp.

Keywords: Hydrogen/Methane/ Alcohol wastewater/ Dark fermentation/ Upflow anaerobic sludge blanket reactor

In this work, biohydrogen and methane production from alcohol wastewater using upflow anaerobic sludge blanket reactors (UASB), with a volume of 4 L, was investigated to find optimum conditions. For biohydrogen production, the system was operated at different COD loading rates (23, 31, 46 and 62 kg/m³d) at mesophilic temperature (37 °C) and pH 5.5. Seed sludge was pretreated by boiling at 95 °C for 15 min before being fed to the UASB system. When the system was operated under the optimum COD loading rate of 46 kg/m³d, it provided a hydrogen content of 27%; hydrogen yield of 125.1 ml H₂/g COD removed and 95.1 ml H₂/g COD applied; hydrogen production rate of 18 l/d; specific hydrogen production rate of 1,080 ml H₂/g MLVSS d (4,430 ml H₂/L d); and COD removal of 24%. For methane production, the effluent from the hydrogen production step operated (at the optimum conditions) was fed into the UASB system at different COD loading rates (4.5, 6.2, 8.8 and 11.6 kg/m³d) without pH control and without recycling to obtain maximum methane production. The maximum methane content (66.41%), methane yield (1,172.96 ml CH₄/g COD removed and 581.43 ml CH₄/g COD applied), methane production rate (20.37 l/d), specific methane production rate (1,720.32 ml CH₄/g MLVSS d and 5,091.91 ml CH₄/L d), and COD removal (50.41%) were also obtained at a COD loading rate of 8.8 kg/m³d.

บทคัดย่อ

ทิพย์สลิล ปุณฺญทวีกริติกานต์ : การผลิตไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตแอลกอฮอล์โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบยูเอเอสบี (Hydrogen and Methane Production from Alcohol Wastewater by Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors) อ. ที่ปรึกษา: ศ.ดร. สุเมธ ชวเดช และ รศ.ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร 72 หน้า

งานวิจัยนี้ทำการผลิตไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียที่ได้จากการผลิตแอลกอฮอล์โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบยูเอเอสบีที่มีปริมาตร 4 ลิตร ในขั้นตอนการผลิตไฮโดรเจนระบบได้ควบคุมอัตราการป้อนปริมาณสารอินทรีย์ (23, 31, 46 และ 62 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน) ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรด-ด่างของระบบเท่ากับ 5.5 เมื่อระบบป้อนสารอินทรีย์ที่ 46 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวันพบว่าเป็นอัตราการป้อนสารอินทรีย์ที่สภาวะเหมาะสมที่สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุด คือ ได้องค์ประกอบของก๊าซไฮโดรเจน 27% ผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน 125.1 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัดและ 95.1 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของสารอินทรีย์เริ่มต้น นอกจากนี้ให้อัตราการผลิตก๊าซไฮโดรเจน 18 ลิตรต่อวัน คิดเป็นอัตราการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจำเพาะเท่ากับ 1,080 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของของแข็งแขวนลอยต่อวัน (หรือ 4,430 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อลิตรต่อวัน) และให้อัตราการป้อนสารอินทรีย์นี้สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ 24% ในขั้นตอนการผลิตมีเทนนั้นใช้น้ำเสียออกจากการผลิตไฮโดรเจนที่สภาวะที่เหมาะสม(ที่สามารถให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุด)เป็นสารตั้งต้นและมีการเปลี่ยนแปลงอัตราการป้อนปริมาณสารอินทรีย์ (4.5, 6.2, 8.8 และ 11.6 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน) โดยไม่มีการควบคุมความเป็นกรด-ด่างและไม่มีระบบนำกลับมาใช้ใหม่ จากกขั้นตอนการผลิตมีเทนพบว่าเมื่อระบบป้อนสารอินทรีย์ที่ 8.8 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวันพบว่าเป็นอัตราการป้อนสารอินทรีย์ที่สภาวะเหมาะสมที่สามารถผลิตก๊าซมีเทนได้มากที่สุด คือ ได้องค์ประกอบของก๊าซมีเทน 66.41% ผลได้ของก๊าซมีเทน 1,172.96 มิลลิลิตรของก๊าซมีเทนต่อกรัมของสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัดและ 581.43 มิลลิลิตรของก๊าซมีเทนต่อกรัมของสารอินทรีย์เริ่มต้น นอกจากนี้ให้อัตราการผลิตก๊าซมีเทน 20.37 ลิตรต่อวัน คิดเป็นอัตราการผลิตก๊าซมีเทนจำเพาะเท่ากับ 1,720.32 มิลลิลิตรของก๊าซมีเทนต่อกรัมของของแข็งแขวนลอยต่อวัน และ 5,091.91 มิลลิลิตรของก๊าซมีเทนต่อลิตรต่อวัน และให้อัตราการป้อนสารอินทรีย์นี้สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ 50.41%

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would have not been successful without the assistance of the following individuals and organizations. First of all, this thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETRO-MAT), Thailand.

I would like to express my grateful appreciation to my thesis advisors, Prof. Sumaeth Chavadej and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, for their support and kindly advice throughout this research work. Special thanks go to Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut and Prof. Suntud Sirianuntapiboon for their valuable suggestions. Moreover, I would like to thank Saphip Lopburi Co., Ltd., Thailand and Thairoil Public Company for kindly providing the seed sludge and alcohol wastewater, and financial support, respectively to this project.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgement	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
III EXPERIMENTAL	31
3.1 Materials	31
3.2 Equipment	31
3.3 Chemicals	32
3.4 Methodology	32
3.4.1 Seed Sludge Preparation	32
3.4.2 Substrate Preparation	32
3.4.3 UASB Operation	33
3.5 Analytical Methods	35
3.5.1 COD Analysis	35
3.5.2 Amount of VFA	35
3.5.3 Composition of VFA	35
3.5.4 pH Analysis	36
3.5.5 Amount of Produced Gas	36
3.5.6 Gas Composition	36

CHAPTER	PAGE
3.5.7 The organic Content	36
3.5.8 The Microbial Concentration	36
IV RESULTS AND DISCUSSION	37
4.1 Hydrogen Production Step	37
4.1.1 Gas Production Rate and COD Removal Efficiency	37
4.1.2 Hydrogen Production Rate and Gas Composition	38
4.1.3 Specific Hydrogen Production Rate	39
4.1.4 Hydrogen Yield	40
4.1.5 Microbial Concentration	40
4.1.6 The Amount of Volatile Fatty Acid (VFA)	42
4.1.7 The Nitrogen and Phosphorus Removal Efficiency	44
4.2 Methane Production Step	45
4.2.1 Gas Production Rate and COD Removal Efficiency	46
4.2.2 Methane Production Rate and Gas Composition	46
4.2.3 Specific Methane Production Rate	47
4.2.4 Methane Yield	48
4.2.5 Microbial Concentration	48
4.2.6 The Nitrogen and Phosphorus Removal Efficiency	50
4.2.7 The Amount of Volatile Fatty Acid (VFA)	50
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	53
5.1 Conclusions	53
5.2 Recommendations	53

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	54
APPENDICES	56
Appendix A Calibration Curves	56
Appendix B Preparation of 5 wt./vol.% NaOH Solution for pH-controlled System	61
Appendix C Volatile Fatty Acids (VFA) Quantification by Distillation Method	62
Appendix D Raw Data of Effect of COD Loading Rate on Hydrogen Production	64
Appendix E Raw Data of Effect of COD Loading Rate on Methane Production	68
CURRICULUM VITAE	72

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Typical organic loading rates for anaerobic suspended growth processes at 30 °C	21
2.2	The advantages of the two-stage system over the one-stage system when treating the same waste or wastewater	29
3.1	Chemical characteristics of the alcohol wastewater	31
3.2	Conditions for investigating the effect of COD loading rate on hydrogen production step	34
3.3	Conditions for investigating the effect of COD loading rate on methane production step	35

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Flow diagram of ethanol production process at Saphip Lopburi Co., Ltd.	12
2.2 The schematic representation of anaerobic fermentation	13
2.3 The flow diagram of wastewater treatment processes	15
2.4 Anaerobic suspended growth processes: (a) complete-mix process, (b) anaerobic contact process, and (c) anaerobic sequencing batch reactor process	22
2.5 Schematic of the UASB process and some modifications: (a) original UASB process, (b) UASB reactor with sedimentation tank and sludge recycle, and (c) UASB reactor with internal packing for fixed-film attached growth, placed above the sludge blanket	24
2.6 Schematic of alternative sludge blanket processes: (a) anaerobic baffled reactor (ABR) and (b) anaerobic migrating blanket reactor (AMBR)	25
2.7 Upflow anaerobic attached growth treatment reactors: (a) anaerobic upflow packed-bed reactor, (b) anaerobic expanded-bed reactor, and (c) anaerobic fluidized-bed reactor	26
2.8 Downflow attached growth anaerobic treatment reactor	27
3.1 Flow diagram of UASB reactor	33
4.1 COD removal efficiency and gas production rate versus COD loading rate at 37°C and pH 5.5	38
4.2 Gas composition and Hydrogen production rate versus COD loading rate at 37°C and pH 5.5	39
4.3 Specific hydrogen production rate (SPHR) versus COD loading rate at 37°C and pH 5.5	40

FIGURE		PAGE
4.4	Hydrogen yield versus COD loading rate at 37°C and pH 5.5	41
4.5	MLVSS and effluent VSS versus COD loading rate at 37°C and pH 5.5	41
4.6	The amount of volatile fatty acid as a function of COD loading rate at 37°C and pH 5.5	42
4.7	The volatile fatty acid concentration as a function of COD loading rate at 37°C and pH 5.5	44
4.8	Nitrogen and phosphorus removal efficiency versus COD loading rate at 37°C and pH 5.5	45
4.9	COD removal efficiency and gas production rate versus COD loading rate at 37°C	46
4.10	Gas composition and Methane production rate versus COD loading rate at 37°C	47
4.11	Specific methane production rate versus COD loading rate at 37°C	48
4.12	Methane yield versus COD loading rate at 37°C	49
4.13	MLVSS and effluent VSS versus COD loading rate at 37°C	49
4.14	Nitrogen and phosphorus removal efficiency versus COD loading rate at 37°C	50
4.15	Total volatile fatty acid (VFA) versus COD loading rate at 37°C	51
4.16	The volatile fatty acid concentration as a function of COD loading rate at 37°C	52