BIOHYDROGEN PRODUCTION FROM CASSAVA WASTEWATER USING AN ANAEROBIC SEQUENCING BATCH REACTOR

Suchawadee Chatsiriwatana

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
2009

522084

Thesis Title:	Biohydrogen Production from Cassava Wastewater Using an Anaerobic Sequencing Batch Reactor
By:	Suchawadee Chatsiriwatana
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong
	Assoc. 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:

....

(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong) (Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit) (Assoc. Prof. Ratana Rujiravanit)

.....

(Asst. Prof. Wanwisa Skolpap)

ABSTRACT

5071028063: Petrochemical Technology Program
Suchawadee Chatsiriwatana: Biohydrogen Production from Cassava Wastewater Using an Anaerobic Sequencing Batch Reactor
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, 100 pp.
Keywords: Biohydrogen/ Cassava Wastewater/ Dark Fermentation/ Anaerobic Sequencing Batch Reactor

Hydrogen is an alternative energy resource that is increasingly used instead of fossil fuels to reduce the emission of greenhouse gases. Biohydrogen production is of great interest because it can be produced from renewable resources, including wastes and wastewaters, under ambient conditions. In this study, hydrogen production from cassava wastewater by dark fermentation process using anaerobic sequencing batch reactors (ASBR) was investigated. The seed sludge taken from an anaerobic lagoon treating cassava wastewater was boiled at 95°C for 15 min before being added to the ASBR as the anaerobic seed sludge. The ASBR systems were operated at the chemical oxygen demand (COD) loading rate of 10 to 25 kg/m^{3}d with 5 kg/m^{3}d increments and 15 to 37.5 kg/m^{3}d with 7.5 kg/m^{3}d increments at 4 cycles per day and 6 cycles per day, respectively, under a mesophilic temperature of 37°C, a controlled pH of 5.5, and a 24 h HRT in order to determine the optimum COD loading rate and number of cycles per day. The results showed that the COD loading rate of 30 kg/m^{3}d at 6 cycles per day provided the maximum hydrogen production. The maximum specific hydrogen production rate (SHPR) and hydrogen yield of 388 ml H_2/g VSS d (3,800 ml H_2/L d) and 186 ml H_2/g COD removed, respectively, were obtained. The effect of nutrient supplementation was also studied by adding NH_4HCO_3 into the system at the COD:N ratios of 100:2.2, 100:3.3, and 100:4.4 under the COD loading rate of 30 kg/m^{3}d and 6 cycles per day. The SHPR and hydrogen yield of 524 ml H_2/g VSS d (5,680 ml H_2/L d) and 438 ml H_2/g COD removed, respectively, were maximum at the optimum COD:N ratio of 100:2.2.

บทคัดย่อ

สุชาวดี ฉัตรศิริวัฒนา : การผลิตไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียแป้งมันสำปะหลังโดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบกะต่อเนื่องที่ปราศจากอากาศ (Biohydrogen Production from Cassava Wastewater Using an Anaerobic Sequencing Batch Reactor) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ธรรมนูญ ศรีทะวงศ์, รศ.ดร. สุเมธ ชวเดช และ รศ.ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร 100 หน้า

ก๊าซไฮโดรเจนเป็นแหล่งเชื้อเพลิงทางเลือกหนึ่งที่สามารถใช้ทดแทนเชื้อเพลิงที่เกิดจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์ เพื่อลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ (หรือเรียกว่า ไฮโดรเจนชีวภาพ) เป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถผลิตจากแหล่งเชื้อเพลิงที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ได้แก่ ของเสีย และน้ำเสีย ภายใต้สภาวะปกติ ในการศึกษานี้ ใช้ถังปฏิกรณ์แบบกะต่อเนื่องที่ปราศจากอากาศในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง โดยใช้กระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสงและไม่ใช้อากาศ เริ่มด้วยนำตะกอนจุลินทรีย์จากบ่อบำบัดน้ำเสียของน้ำเสียแป้งมันสำปะหลังมาต้มที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ก่อนใส่ลงในถังปฏิกรณ์เพื่อใช้เป็นเชื้อจุลินทรีย์เริ่มต้น โดยถังปฏิกรณ์แบบกะต่อเนื่องนี้ถูกควบคุมที่ค่าอัตราการป้อนสารอินทรีย์จาก 10 ถึง 25 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน โดยเพิ่มขึ้นครั้งละ 5 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน และ 15 ถึง 37.5 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน โดยเพิ่มขึ้นครั้งละ 7.5 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน สำหรับ 4 และ 6 รอบต่อวัน ตามลำดับ ภายใต้อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรดต่างที่ 5.5 และค่าเวลาเก็บกักเท่ากับ 24 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ที่ค่าอัตราการป้อนสารอินทรีย์ 30 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน และ 6 รอบต่อวันให้ค่าการผลิตไฮโดรเจนสูงสุด โดยอัตราการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจำเพาะและผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนเท่ากับ 388 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของของแข็งแขวนลอยต่อวัน (หรือ 3,800 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อลิตรของถังปฏิกรณ์ต่อวัน) และ 186 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัด ตามลำดับ นอกจากนี้ ที่สภาวะดังกล่าว เมื่อมีการเติมไนโตรเจนในอัตราส่วนของสารอินทรีย์ต่อไนโตรเจนที่เหมาะสมเท่ากับ 100:2.2 ทำให้ได้ค่าอัตราการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจำเพาะและผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 524 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนและผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 524 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของของแข็งแขวนลอยต่อวัน (หรือ 5,680 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อลิตรของถังปฏิกรณ์ต่อวัน) และ 438 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเขนต่อกรัมของสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัด ตามลำดับ

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would have not been successful without the assistance of the following individuals and organization. First of all, I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand; by the Sustainable Petroleum and Petrochemicals Research Unit, the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand; and by the Applied Surfactants for Separation and Pollution Control Research Unit under the Ratchadapisek Somphot Endowment Fund, Chulalongkorn University, Thailand.

by, Thailand

I would like to express my grateful appreciation to my thesis advisors, Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, for their support and advice throughout this research work. Special thanks go to Asst. Prof. Wanwisa Skolpap for her valuable suggestions. Moreover, I would like to thank Sahamitr Tapioca Chonburi Ltd., Part., Chonburi, Thailand for providing anaerobic seed sludge and cassava wastewater throughout this research work.

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
	3.1.1 Anaerobic Seed Sludge and Cassava Wastewater	31
	3.1.2 Chemicals	31
	3.2 Equipment	32
	3.2.1 Time-controlling system	32
	3.2.2 Temperature-controlling system	32
	3.2.3 pH-controlling and mixing systems	33
	3.2.4 Gas measuring system	34
	3.3 Methodology	34
	3.3.1 Anaerobic Seed Sludge Preparation	34
	3.3.2 Feed Preparation	34
	3.3.3 ASBR Operation	35

CHAPTER **PAGE**

	3.4 Analytical Techniques	39
	3.4.1 Total Suspended Solids (TSS) Analysis	39
	3.4.2 Volatile Suspended Solids (VSS) Analysis	40
	3.4.3 COD Analysis (Closed Reflux, Colorimetric Method)	41
	3.4.4 Total VFA Analysis	42
	3.4.5 VFA Composition Analysis	42
	3.4.6 Gas Composition Analysis	42
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	44
	4.1 Effect of Number of Cycles per Day	44
	4.2 Effect of Nutrient Supplementation	52
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	58
	5.1 Conclusions	58
	5.2 Recommendations	58
	REFERENCES	59
	APPENDICES	64
	Appendix A Gas Chromatograph's Calibration Curves	64
	Appendix B Seed Sludge Preparation	73
	Appendix C Preparation of 1 M NaOH Solution for pH Control System	73
	Appendix D Volatile Fatty Acids (VFA) Quantification by Distillation Method	74
	Appendix E Raw Data of Effect of Number of Cycles per Day	76
	Appendix F Raw Data of Effect of Nutrient Supplementation	87
	Appendix G Example of Calculation	90

CHAPTER	PAGE
CURRICULUM VITAE	100

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Typical organic loading rates for anaerobic suspended growth processes at 30°C	20
2.2	Important characteristics of wastewater from cassava starch factories	28
3.1	Chemical characteristics of the cassava wastewater	31
3.2	Operating conditions for the ASBR system at two different cycles per day	37
3.3	Conditions for investigating the effect of number of cycles per day	38

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The flow diagram of wastewater treatment processes (Neramitsuk, 2007)	11
2.2	The schematic representation of anaerobic biological treatment (Reith, 2003)	17
2.3	Anaerobic suspended growth processes (a) complete-mix process, (b) anaerobic contact process, (c) anaerobic sequencing batch reactor process (Metcalf & Eddy, 2003)	22
2.4	Schematic of the UASB process and some modifications: (a) original process, (b) UASB reactor with sedimentation tank and sludge recycle, and (c) UASB reactor with internal packing for fixed-film attached growth (Metcalf & Eddy, 2003)	23
2.5	Schematic views of alternative sludge blanket processes: (a) anaerobic baffled reactor (ABR) and (b) anaerobic migrating blanket reactor (AMBR) (Metcalf & Eddy, 2003)	24
2.6	Upflow anaerobic attached growth treatment reactors: (a) anaerobic upflow packed-bed reactor, (b) anaerobic expanded-bed reactor, and (c) anaerobic fluidized-bed reactor (Metcalf & Eddy, 2003)	26
2.7	Downflow attached growth anaerobic treatment reactor (Metcalf & Eddy, 2003)	27
3.1	Time-controlling system	32
3.2	Temperature-controlling system installed at a top of reactor	33
3.3	pH sensor installed at a top of reactor	33
3.4	Wet gas meter	34
3.5	Schematic of the studied ASBR process	35

FIGURE **PAGE**

3.6	(a) glass-fiber filter disk (b) filtration apparatus	39
3.7	(a) COD reactor and (b) spectrophotometer	42
4.1	Effect of number of cycles per day on (a) COD removal efficiency, (b) gas production rate, (c) gas composition, and (d) MLVSS at different COD loading rate	46
4.2	Effect of number of cycles per day on (a) total VFA concentration, (b) VFA composition at 4 cycles per day, and (c) VFA composition at 6 cycles per day at different COD loading rates	49
4.3	Effect of number of cycles per day on (a) hydrogen production rate, (b) SHPR (mL H_2/g VSS d), (c) SHPR (mL H_2/L d), and (d) hydrogen yield at different COD loading rates	51
4.4	Effect of nitrogen supplementation on (a) COD removal efficiency, (b) gas production rate, (c) gas composition, and (d) MLVSS	54
4.5	Effect of nitrogen supplementation on (a) total VFA concentration and (b) VFA composition	56
4.6	Effect of nitrogen supplementation on (a) hydrogen production rate, (b) SHPR, (c) hydrogen yield (mL H_2/g COD applied), and (d) hydrogen yield (mL H_2/g COD applied)	57