BIOHYDROGEN PRODUCTION FROM ALCOHOL DISTILLERY WASTEWATER USING AN ANAEROBIC SEQUENCING BATCH REACTOR

Pawinee Searmsirimongkol

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
2010

530044

Thesis Title:	Biohydrogen Production from Alcohol Distillery Wastewater Using an Anaerobic Sequencing Batch Reactor
By:	Pawinee Searmsirimongkol
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)

.....

(Assoc. Prof. Wanwisa Skolpap)

ABSTRACT

5171015063: Petrochemical Technology Program
Pawinee Searmsirimongkol: Biohydrogen Production from Alcohol Distillery Wastewater Using an Anaerobic Sequencing Batch Reactor
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, 101 pp.
Keywords: Biohydrogen/ Alcohol Distillery Wastewater/ Dark Fermentation/ Anaerobic Sequencing Batch Reactor

At present, the reserves of fossil fuels become limited, and the excessive utilization of the fossil fuels also subsequently results in global warming. Hydrogen is an interesting renewable energy source for replacing the fossil fuels due to its cleanliness and high-energy yield. In this research, biohydrogen production from alcohol distillery wastewater via dark fermentation was investigated by using an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) with a working volume of 4 liters. The seed sludge taken from an anaerobic tank treating distillery wastewater was boiled for 15 min before feeding to the ASBR. The ASBR system was operated at different chemical oxygen demand (COD) loading rates and different initial feed COD values at a mesophilic temperature of 37 °C, a controlled pH at 5.5, and a cycle time of 6 per/day. The results showed that under the optimum conditions for maximum hydrogen production of a feed COD of 40,000 mg/l, a COD loading rate of 60 kg/m^3d, and a hydraulic retention time of 16 h, the produced gas was found to contain 34.7% H_2 and 65.3% CO_2 without methane detected. The specific hydrogen production rate (SHPR) of 270.3 ml H_2/g MLVSS d (or 3,308 ml H_2/l d) and hydrogen yield of 172 ml H_2/g COD removed were obtained. However, when the feed COD exceeded 40,000 mg/l, the process performance in terms of hydrogen production decreased.

บทคัดย่อ

ภาวิณี เสริมศิริมงคล : การผลิตไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการกลั่นแอลกอฮอล์ โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบกะต่อเนื่องที่ปราศจากอากาศ (Biohydrogen Production from Alcohol Distillery Wastewater Using an Anaerobic Sequencing Batch Reactor) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ธรรมนูญ ศรีทะวงศ์, รศ.ดร. สุเมธ ชวเดช และ รศ.ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร 101 หน้า

ในปัจจุบันนี้แหล่งเชื้อเพลิงที่เกิดจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์มีปริมาณจำกัด และปริมาณการใช้ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้นก๊าซไฮโดรเจนเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจที่สามารถใช้ทดแทนเชื้อเพลิงที่เกิดจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์ได้ เนื่องจากเป็นพลังงานสะอาดและให้พลังงานสูง ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการกลั่นแอลกอฮอล์ด้วยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสงโดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบกะต่อเนื่องที่ปราศจากอากาศปริมาตร 4 ลิตร ตะกอนจุลินทรีย์จากบ่อบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้อากาศของกระบวนการกลั่นแอลกอฮอล์ถูกนำมาต้มเป็นเวลา 15 นาที ก่อนใส่ลงในถังปฏิกรณ์เพื่อใช้เป็นเชื้อจุลินทรีย์เริ่มต้น โดยถังปฏิกรณ์แบบกะต่อเนื่องนี้ถูกควบคุมที่ค่าอัตราการป้อนสารอินทรีย์ที่แตกต่างกันโดยทำการเปลี่ยนแปลงค่าปริมาณสารอินทรีย์เริ่มต้นที่ 20,000 40,000 และ 60,000 มิลลิกรัมต่อลิตร และถูกดำเนินการภายใต้อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรดด่าง 5.5 และวัฏจักรเวลา 6 รอบต่อวัน จากการศึกษาพบว่า สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้สูงสุดคือ ปริมาณสารอินทรีย์เริ่มต้น 40,000 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราการป้อนสารอินทรีย์ 60 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน และระยะเวลาที่สารอินทรีย์อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ 16 ชั่วโมง โดยก๊าซที่ผลิตได้ประกอบด้วย ก๊าซไฮโดรเจน 34.7 เปอร์เซ็นต์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 65.3 เปอร์เซ็นต์ โดยมีอัตราการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจำเพาะ 270.3 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของของแข็งแขวนลอยต่อวัน (หรือ 3,308 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อลิตรของถังปฏิกรณ์ต่อวัน) และผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน 172 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัด แต่อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจะลดลง เมื่อปริมาณสารอินทรีย์เริ่มต้นมีค่ามากกว่า 40,000 มิลลิกรัมต่อลิตร

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would have not been successful without the assistance of the following individuals and organizations. 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; and by the Sustainable Petroleum and Petrochemicals Research Unit, Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, 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 Assoc. Prof. Wanwisa Skolpap and Assoc. Prof. Ratana Rujiravanit for their valuable suggestions. Moreover, I would like to thank Red Bull Distillery (1988) Co., Ltd. Part., Samuthsakorn, Thailand for providing anaerobic seed sludge and alcohol distillery 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		viii
List of Figures		ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	3
III	**EXPERIMENTAL**	34
	3.1 Materials	34
	3.1.1 Seed Sludge and Alcohol Distillery Wastewater	34
	3.1.2 Chemicals	34
	3.2 Equipment	35
	3.2.1 Time-controlling System	35
	3.2.2 Temperature-controlling System	35
	3.2.3 pH-controlling and Mixing Systems	36
	3.2.4 Gas-measuring System	36
	3.3 Methodology	37
	3.3.1 Seed sludge preparation	37
	3.3.2 Substrate preparation	37
	3.3.3 Bioreactor design and operation	37

CHAPTER **PAGE**

3.4 Analytical methods 40
3.4.1 Total Suspended Solids (TSS) Analysis 40
3.4.2 Volatile Suspended Solids (VSS) Analysis 42
3.4.3 COD Analysis 42
3.4.4 Total VFA Analysis 43
3.4.5 VFA Composition Analysis 43
3.4.6 Sulphate Analysis 44
3.4.7 Potassium Analysis 44
3.4.8 Gas Composition Analysis 44

IV RESULTS AND DISCUSSION 45

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 63
5.1 Conclusions 63
5.2 Recommendations 63

REFERENCES 64

APPENDICES 68
Appendix A Gas Chromatograph's Calibration Curves 68
Appendix B Seed Sludge Preparation 77
Appendix C Preparation of 1 M NaOH Solution for pH Control System 77
Appendix D Volatile Fatty Acids (VFA) Quantification by Distillation Method 78
Appendix E Raw Data of Effect of Number of Cycles per Day 80

CURRICULUM VITAE 101

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Typical organic loading rates for anaerobic suspended growth processes at 30°C	18
3.1	Chemical characteristics of the alcohol distillery wastewater	34
3.2	Operation conditions for the ASBR system at 6 cycles per day	39
3.3	Operation conditions for the ASBR system at 6 cycles per day	40
4.1	Potassium concentrations contained in alcohol distillery wastewater	56
4.2	Potassium toxicity	57

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	wastewater treatment processes.	10
2.2	Overall process of anaerobic decomposition of organic matter.	16
2.3	Anaerobic suspended growth processes (a) complete-mix process, (b) anaerobic contact process, (c) anaerobic sequencing batch reactor process.	19
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.	20
2.5	Schematic views of alternative sludge blanket processes: (a) anaerobic baffled reactor (ABR) and (b) anaerobic migrating blanket reactor (AMBR).	22
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.	23
2.7	Downflow attached growth anaerobic treatment reactor.	24
2.8	Flow chart for the production of bio-ethanol from lignocellulosic biomass.	26
2.9	Ethanol production from molasses.	28
2.10	Alcohol distillery process.	29
3.1	Time-controlling system.	35
3.2	Temperature-controlling system installed at a top of reactor.	35
3.3	pH sensor installed at a top of reactor.	36
3.4	Wet gas meter.	36
3.5	Schematic of the studied ASBR process.	38

FIGURE **PAGE**

3.6	(a) glass-fiber filter disk (b) filtration apparatus.	40
3.7	(a) COD reactor and (b) spectrophotometer.	43
4.1	COD removal efficiency (a) and gas production rate at initial feed COD values of 20,000 mg/l (b), 40,000 mg/l (c), and 60,000 mg/l (d).	47
4.2	Gas composition at initial feed COD values of 20,000 mg/l (a), 40,000 mg/l (b), and 60,000 mg/l (c).	49
4.3	MLVSS (a) and effluent VSS (b).	51
4.4	Total VFA (a), and VFA and ethanol concentrations at initial feed COD values of 20,000 mg/l (b), 40,000 mg/l (c), and 60,000 mg/l (d).	54
4.5	Hydrogen production rate at initial feed COD values of 20,000 mg/l (a), 40,000 mg/l (b), and 60,000 mg/l (c).	58
4.6	Specific hydrogen production rate at initial feed COD values of 20,000 mg/l (a), 40,000 mg/l (b), and 60,000 mg/l (c).	59
4.7	Hydrogen yield at initial feed COD values of 20,000 mg/l (a), 40,000 mg/l (b), and 60,000 mg/l (c).	62