

**EFFECTS OF MICROAERATION ON HYDROGEN AND METHANE
PRODUCTION FROM CASSAVA WASTEWATER USING A TWO-STAGE
UASB SYSTEM**

Pairin Tuntiwichayanon


A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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
2015

I 28368599

580020

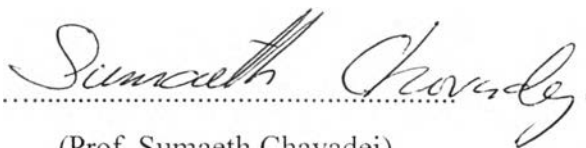
Thesis Title: Effects of Microaeration on Hydrogen and Methane
Production from Cassava Wastewater Using a Two-stage
UASB system
By: Pairin Tuntiwichayanon
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisor: Prof. Sumaeth Chavadej

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



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

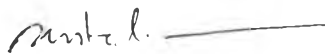
Thesis Committee:



.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)



.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)



.....
(Prof. Dr. Suntud Sirianuntapiboon)

ABSTRACT

5671020063: Petrochemical Technology Program

Pairin Tuntiwichayanon: Effects of Microaeration on Hydrogen and Methane Production from Cassava Wastewater using a Two-stage UASB System.

Thesis Advisor: Prof. Sumaeth Chavadej 74 pp.

Keywords: Two stage hydrogen and methane production/ Cassava wastewater/ Microaeration/ Upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/ Mesophilic operation

In this work, a two stage upflow anaerobic sludge blanket (UASB) system was used to produce separately hydrogen and methane from cassava wastewater under mesophilic temperature (37 °C) with a recycle ratio of 1:1 (final effluent flow rate: feed flow rate) and a constant pH of 5.5 in the hydrogen UASB unit. The liquid working volumes of the hydrogen and methane UASB units were 4 and 24 L, respectively. For the first part without microaeration, For the first part without microaeration, the optimum COD loading rate was found to be $6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ based on the methane UASB volume to provide the highest process performance, the produced gas contained 34 %H₂, 65 %CO₂, 1 %CH₄, the hydrogen yield of $45 \text{ mL}\cdot\text{kg}^{-1}\text{COD}$ removed and the COD removal of 37% for the hydrogen UASB volume. For the methane UASB volume was compose of 63 %CH₄, 36.6 %CO₂, 0.4 %H₂, the methane yield of $652.6 \text{ mL}\cdot\text{kg}^{-1}\text{COD}$ removed and the COD removal of 52.0%. At this optimum COD loading rate, The system was operated at different oxygen supply rate (ranging from 5.2 to $7.9 \text{ mL O}_2\cdot\text{L}^{-1}_{\text{wastewater}}\cdot\text{d}^{-1}$), the optimum oxygen supply rate of $6.1 \text{ mL O}_2\cdot\text{L}^{-1}_{\text{wastewater}}\cdot\text{d}^{-1}$ was found to provide the highest improvement of process performance in terms of the highest methane content of 67%, the highest methane yield of $682.3 \text{ mL}\cdot\text{kg}^{-1}\text{COD}$ removed and the highest COD removal of 57.7%. Moreover, the addition of oxygen was found to eliminate completely H₂S in the produced gas from the methane UASB unit.

บทคัดย่อ

ไพรินทร์ ดันติวิชยานนท์: อิทธิพลของการเติมออกซิเจนเพื่อการเพิ่มประสิทธิภาพของการผลิตไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียที่ได้จากระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบยูเอเอสบีแบบสองชั้น (Effects of Microaeration on Hydrogen and Methane Production from Cassava Wastewater using a Two-stage UASB System) อ. ที่ปรึกษา: ศ.ดร. สุเมธ ชวเดช 74 หน้า

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียที่ได้จากระบวนการผลิตแป้งมันที่มีกากมันสำปะหลังแขวนลอยอยู่โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบยูเอเอสบีสองชั้น ซึ่งถังปฏิกรณ์ทั้งสองถูกควบคุมอุณหภูมิอยู่ที่ 37 องศาเซลเซียส โดยระบบยูเอเอสบีแบบสองชั้นจะควบคุมอัตราการป้อนสารอินทรีย์ ซึ่งอยู่ในช่วง 12 ถึง 60 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวันเทียบกับถังปฏิกรณ์ที่ใช้ผลิตไฮโดรเจนหรือ 2 ถึง 10 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวันเทียบกับถังปฏิกรณ์ที่ใช้ผลิตมีเทน น้ำเสียขาออกจากการผลิตมีเทนถูกนำกลับมาป้อนเข้าถังปฏิกรณ์ที่ใช้ผลิตไฮโดรเจนในอัตราส่วน 1 ต่อ นอกจากนี้ถังปฏิกรณ์สำหรับผลิตไฮโดรเจนจะควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างของระบบเท่ากับ 5.5 ในขณะที่ถังปฏิกรณ์สำหรับผลิตมีเทนไม่มีการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างของระบบ จากผลการทดลองพบว่าอัตราการป้อนสารอินทรีย์ที่ 36 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวันเทียบกับถังปฏิกรณ์ที่ใช้ผลิตไฮโดรเจน (หรือ 6 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวันเทียบกับถังปฏิกรณ์ที่ใช้ผลิตมีเทน) เป็นสภาวะเหมาะสมที่ให้ประสิทธิภาพกระบวนการผลิตก๊าซได้สูงที่สุดคือ ในถังปฏิกรณ์ที่ใช้ผลิตไฮโดรเจนได้อัตราการประกอบของก๊าซไฮโดรเจน 34% ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 65 % และก๊าซมีเทน 1% และในถังปฏิกรณ์ที่ใช้ผลิตมีเทนได้อัตราการประกอบของก๊าซมีเทน 63% ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 36.6 % , ก๊าซไฮโดรเจน 0.4 % , ผลผลิตมีเทนที่ได้ 652.6 มิลลิลิตรต่อกิโลกรัมสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัดและร้อยละการกำจัดสารอินทรีย์เท่ากับ 52. ที่อัตราการป้อนสารอินทรีย์ที่เหมาะสม ระบบจะควบคุมอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจน (ซึ่งอยู่ในช่วง 5.2 ถึง 7.9 มิลลิลิตรออกซิเจนต่อลิตรของน้ำเสียต่อวัน จากผลการทดลองพบว่าอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนที่ 6.1 มิลลิลิตรออกซิเจนต่อลิตรของน้ำเสียต่อวันเป็นสภาวะที่ปรับปรุงประสิทธิภาพกระบวนการผลิตก๊าซได้สูงที่สุดคือ ในถังปฏิกรณ์ที่ใช้ผลิตมีเทนได้อัตราการประกอบของก๊าซมีเทน 67%, ผลผลิตมีเทนที่ได้ 682.3 มิลลิลิตรต่อกิโลกรัมสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัดและร้อยละการกำจัดสารอินทรีย์เท่ากับ 57.7 อีกทั้งการเติมออกซิเจนสามารถกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในถังปฏิกรณ์ที่ใช้ผลิตมีเทน.

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 National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, Advanced Materials, Thailand. This research work was partially supported by the Ratchadapisek Sompote Endowment Fund (2015), Chulalongkorn University (CU-56-900-FC) and Thailand Research Fund (IRG5780012).

I would like to express my grateful appreciation to my thesis advisors, Prof. Sumaeth Chavadej, for several constructive suggestions and discussion throughout this research work. Special thanks go to Asst. Prof. Pomthong Malakul and Prof. Suntud Sirianuntapaiboon for their valuable suggestions. Furthermore, I would like to take this opportunity to thank my senior, MS. Patcharee Intanoo for her kindly advice and suggestion and also all of my PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, and encouragement. Finally, I would like to thank Ubon Bioethanol Co., Ltd. Thailand for kindly providing the seed sludge, cassava residue, cassava wastewater for this study.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x

CHAPTER

I	INTRODUCTION	1
II	LITERATURE REVIEW	3
	2.1 Limitations of Conventional Hydrogen and Methane Production	3
	2.2 Hydrogen and Methane Production Methods	4
	2.2.1 Hydrogen Production Methods	4
	2.2.2 Methane Production Methods	9
	2.3 Anaerobic Hydrolysis and Microaeration	11
	2.4 Cassava Wastewater	14
	2.5 Important Parameters in Wastewater	15
	2.5.1 Total Solids (TS)	15
	2.5.2 Total Volatile Solids (TVS)	15
	2.5.3 Total Suspended Solids (TSS)	15
	2.5.4 Volatile Suspended Solids (VSS)	15
	2.5.5 Total Dissolved Solids (TDS)	16
	2.5.6 Biochemical Oxygen Demand (BOD)	16
	2.5.7 Chemical Oxygen Demand (COD)	16
	2.6 Anaerobic Fermentation Process	16

CHAPTER	PAGE
2.6.1 Principle of Anaerobic Fermentation Process	16
2.6.2 Reactor Configuration	18
2.7 Two-Step Hydrogen and Methane Production	25
III EXPERIMENTAL	27
3.1 Materials	27
3.1.1 Cassava Wastewater	27
3.1.2 Seed Sludge and Substrates	27
3.1.3 Chemicals	28
3.2 Equipment	28
3.3 UASB Setup and Operation	29
3.4 Measurements and Analytical Methods	31
3.4.1 COD Analysis	31
3.4.2 Total VFA and VFA Composition Analysis	32
3.4.3 Gas Composition Analysis	33
3.4.4 Phosphorous Analysis	33
3.4.5 Nitrogen Analysis	33
3.4.6 Microbial Concentration (MLVSS)	33
3.4.7 Microbial Washout (Effluent VSS)	33
IV RESULTS AND DISCUSSION	35
4.1 Anaerobic Digestion of Cassava Wastewater without Microaeration	35
4.1.1 Hydrogen Production	35
4.1.2 Methane Production	41
4.2 Anaerobic Digestion of Cassava Wastewater with Microaeration	46
4.2.1 COD Removal and Gas Production Rate	47
4.2.2 Gas Composition and Methane Production Rate	48

CHAPTER	PAGE
4.2.3 Methane Yield and Specific Methane Production Rate	49
4.2.4 The Amount of Organic Acid and Ethanol Concentration and Total Volatile Fatty Acid (VFA) and VFA Composition	51
4.3 Microbial Concentration and Microbial Washout Results	52
4.3.1 Without Microaeration	52
4.3.2 With Microaeration	53
4.4 Overall Performance	54
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	56
5.1 Conclusions	56
5.2 Recommendations	56
REFERENCES	57
APPENDICES	61
Appendix A Calibration Curves	61
Appendix B Preparation of 1 M NaOH Solution for pH Control System	72
Appendix C Volatile Fatty Acids (VFA) Quantification by using High-Performance Liquid Chromatography	73
CURRICULUM VITAE	74

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Advantages and disadvantages of various pretreatment processes for lignocellulosic materials	11
2.2	Typical organic loading rates for anaerobic suspended growth processes at 30 °C	18
3.1	Characteristics of the studied cassava wastewater	27
3.2	COD loading rate, flow rate, and hydraulic retention time (HRT) for determining the effect of COD loading rate on hydrogen UASB volume at pH 5.5 and on methane UASB volume without pH controlled under mesophilic temperature (COD = 14 g/L)	30
3.3	Oxygen supply rate for determining the effect of oxygen added on methane UASB volume without pH controlled under mesophilic temperature(COD = 14 g/L)	31
A1	Gas chromatograph's calibration curve for hydrogen (H ₂)	61
A2	Gas chromatograph's calibration curve for nitrogen (N ₂)	62
A3	Gas chromatograph's calibration curve for oxygen (O ₂)	63
A4	Gas chromatograph's calibration curve for methane (CH ₄)	64
A5	Gas chromatograph's calibration curve for carbon dioxide (CO ₂)	65
A6	Liquid chromatograph's calibration curve for acetic acid	66
A7	Liquid chromatograph's calibration curve for propionic acid	67
A8	Liquid chromatograph's calibration curve for butyric acid	68
A9	Liquid chromatograph's calibration curve for valeric acid	69
A10	Liquid chromatograph's calibration curve for ethanol	70
A11	Liquid chromatograph's calibration curve for lactic acid	71

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Biological pathways to produce hydrogen.	7
2.2 A method for producing methane sustainably.	10
2.3 Flow diagram of the anaerobic digestion process.	17
2.4 Anaerobic suspended growth processes: (a) complete-mix process,(b) Anaerobic contact process, and (c) anaerobic sequencing batch reactor process.	19
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 .	20
2.6 Schematic of alternative sludge blanket processes: (a) anaerobic baffled reactor (ABR) and (b) anaerobic migrating blanket reactor(AMBR) .	22
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.	24
2.8 Downflow attached growth anaerobic treatment reactor.	25
3.1 Apparatus of UASB setup.	29
3.2 Schematic of two stage upflow anaerobic sludge blanket (UASB) unit.	30
3.3 (a) COD reactor and (b) spectrophotometer.	32
4.1 Effect of COD loading rate on COD removal and gas production rate on hydrogen UASB unit at 37°C and pH 5.5.	35
4.2 Effect of COD loading rate on gas composition and hydrogen production rate on hydrogen UASB unit at 37°C and pH 5.5.	37

FIGURE	PAGE
4.3 Effect of COD loading rate on hydrogen yield on hydrogen UASB unit at 37°C and pH 5.5.	38
4.4 Effect of COD loading rate on Specific hydrogen production rate (SPHR) on hydrogen UASB unit at 37°C and pH 5.5.	39
4.5 Effect of COD loading rate on total VFA, organic acid and alcohol concentration on hydrogen UASB unit at 37°C and pH 5.5.	40
4.6 Effect of COD loading rate on COD removal and gas Composition rate on methane UASB unit at 37°C and without pH control.	42
4.7 Effect of COD loading rate on gas composition and methane production rate on methane UASB unit at 37°C and without pH control.	42
4.8 Effect of COD loading rate on methane yield on methane UASB unit at 37°C and without pH control.	43
4.9 Effect of COD loading rate on Specific methane production rate (SMPR) on methane UASB unit at 37°C and without pH control.	44
4.10 Effect of COD loading rate on total VFA, organic acid and Alcohol concentration on methane UASB unit at 37°C and without pH control.	46
4.11 Effects of oxygen supply rate on COD removal and gas production rate on methane UASB unit at 37°C and without pH control.	47
4.12 Effects of oxygen supply rate on gas composition and methane production rate on methane UASB unit at 37°C and without pH control.	48
4.13 Effects of oxygen supply rate on methane yield on methane UASB unit at 37°C and without pH control.	50

FIGURE	PAGE
4.14 Effects of oxygen supply rate on SMPR (specific methane production rate) on methane UASB unit at 37°C and without pH control.	50
4.15 Effects of oxygen supply rate on total VFA, organic acid and alcohol concentration on methane UASB unit at 37°C and without pH control.	51
4.16 Effect of COD loading rate on MLVSS and Effluent VSS on hydrogen UASB unit at 37°C and pH 5.5.	52
4.17 Effect of COD loading rate on MLVSS and Effluent VSS on methane UASB unit at 37°C and without pH control.	53
4.18 Effects of oxygen supply rate on effluent VSS on methane UASB unit at 37°C and without pH control.	54
4.19 Overall Performance of Two Stage UASB Process without Microaeration	54
4.19 Overall Performance of Two Stage UASB Process without Microaeration	55
A1 The relationship between amount of hydrogen (H ₂) and peak area.	61
A2 The relationship between amount of nitrogen (N ₂) and peak area.	62
A3 The relationship between amount of oxygen (O ₂) and peak area.	63
A4 The relationship between amount of methane (CH ₄) and peak area.	64
A5 The relationship between amount of carbon dioxide (CO ₂) and peak area.	65
A6 The relationship between concentration of acetic acid and peak area.	66
A7 The relationship between concentration of propionic acid	

FIGURE		PAGE
	and peak area.	67
A8	The relationship between concentration of butyric acid and peak area.	68
A9	The relationship between concentration of valeric acid and peak area.	69
A10	The relationship between concentration of ethanol and peak area.	70
A11	The relationship between concentration of lactic acid and peak area.	71