

**TWO-STEP HYDROGEN AND METHANE PRODUCTION FROM
CASSAVA WASTEWATER USING UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE
BLANKET REACTORS**



Pacharaporn Chaimongkol

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

522093

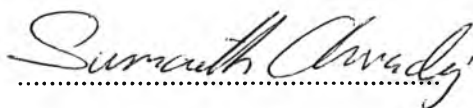
Thesis Title: Two-Step Hydrogen and Methane Production from Cassava Wastewater using Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors
By: Patcharaporn Chaimongkol
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong
Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit

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

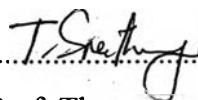


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

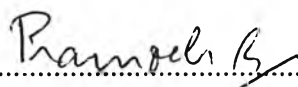
Thesis Committee:



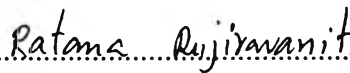
.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)



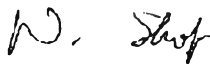
.....
(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)



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



.....
(Assoc. Prof. Ratana Rujiravanit)



.....
(Asst. Prof. Wanwisa Skolpap)

ABSTRACT

5071018063: Petrochemical Technology Program

Patcharaporn Chaimongkol: Two-Step Hydrogen and Methane production from Cassava Wastewater Using Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, and Assoc. Prof. Pramoch Rungsunvigit, 73 pp.

Keywords: Two Steps/ Biohydrogen/ Methane/ Cassava wastewater/ Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor

The main objective of this study was to produce both hydrogen and methane from cassava wastewater using two sequential steps of upflow anaerobic sludge blanket reactors (UASB). Each UASB had a liquid holding volume of 24 L and was operated at a constant temperature of 37°C. The organic concentration of the studied cassava wastewater, in terms of chemical oxygen demand (COD), was in the range of 19,000 to 22,000 mg/L. For the hydrogen production step, the UASB system was operated at a constant pH of 5.5 by recycling the effluent and at different COD loading rates. A maximum volumetric hydrogen production rate of 0.39 L/Ld and a maximum hydrogen yield of 39.8 L/kg COD removed were found at a COD loading rate of 25 kg/m³d. The Produced gas under the optimum conditions contained 36.4% H₂, 63.6% CO₂, and no methane production. For the methane production step, the studied UASB was fed by the effluent produced from the hydrogen production step at a COD loading rate of 25 kg/m³d. The system was operated at a constant temperature of 37°C without pH control to obtain the maximum methane production.

บทคัดย่อ

พัชรภรณ์ ชัยมงคล : การผลิตไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียแป้งมันสำปะหลังแบบสองขั้นตอนโดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบยูเอเอสบี Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors (Two-Step Hydrogen and Methane Production from Cassava Wastewater using Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช, ผศ. ดร. ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์ และ รศ. ดร. ปราโมช รั้งสรรค์วิจิตร 73 หน้า

จุดประสงค์หลักของงานวิจัยนี้ คือการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียแป้งมันสำปะหลังแบบต่อเนื่องสองขั้นตอนโดยใช้ถังปฏิกรณ์ยูเอเอสบี หรือ Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors โดยแต่ละถังปฏิกรณ์มีปริมาตรเท่ากับ 24 ลิตรและทำการทดลองที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ในน้ำเสียแป้งมันสำปะหลังที่ใช้ในการศึกษานี้ถูกวัดในรูปของค่าซีโอดี (COD) ในช่วง 19,000 ถึง 22,000 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับขั้นตอนการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ถังปฏิกรณ์แรกถูกใช้งานภายใต้การควบคุมความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของระบบที่ 5.5 โดยการวนกลับน้ำเสียออกจากถังปฏิกรณ์บางส่วนเข้าถังปฏิกรณ์อีกครั้งภายใต้สภาวะที่มีการปรับเปลี่ยนปริมาณของสารอินทรีย์ที่ป้อนเข้าสู่ระบบจากการทดลองพบว่า ปริมาณสารอินทรีย์ป้อนเข้าสู่ระบบที่ 25 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวันให้ค่าอัตราการผลิตก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุดที่ 0.39 ลิตรต่อลิตรของถังปฏิกรณ์ต่อวัน และค่าผลได้ของไฮโดรเจนมากที่สุดที่ 39.8 ลิตรต่อกิโลกรัมซีโอดีที่ถูกใช้ไป ส่วนขั้นตอนการผลิตก๊าซมีเทนนั้น น้ำเสียออกจากขั้นตอนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากสภาวะเหมาะสมที่ 25 กิโลกรัมซีโอดีต่อลูกบาศก์เมตรต่อวันซึ่งผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ 36.4%, ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 63.6% และไม่มีก๊าซมีเทน ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับป้อนเข้าสู่ถังปฏิกรณ์ที่สอง โดยไม่มีการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างของระบบเพื่อศึกษาสภาวะที่ทำให้เกิดการผลิตก๊าซมีเทนมากที่สุด

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been memorable, interesting, and enjoyable experience. This work would have not been successful without the assistance of the following individuals and organization.

First of all, I would like to express my grateful appreciation to my thesis advisors, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, for their support and guidance through this research work and served as the thesis advisors. It has been privilege to work with such a dedicated and resourceful people.

Special thanks go to Dr. Wanwisa skolpap for her valuable suggestions throughout this research work.

I would like to thank the Sustainable Petroleum and Petrochemicals Research Unit, Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Thailand; and the Applied Surfactants for Separation and Pollution Control Research Unit under the Ratchadapisek Somphot Endowment Fund, Chulalongkorn University, Thailand.

I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College's staffs for their assistance in many aspects.

I would like to thank the Sahamit Tapioca Chomburi limited part, Chonburi, Thailand for supporting the cassava wastewater and seed sludge all of this work.

I feel fortunate to have spent 2 years with collection of graduated students who not only made the experience bearable, but also quite pleasant. Therefore, I would like to take this opportunity to thank all of my PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. I had the most enjoyable time working with all of them.

Finally, I would like to thank my parents and my family for their love, spirit and understanding during my studies and research work.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
III EXPERIMENTAL	25
3.1 Materials	25
3.1.1 Chemicals	25
3.1.2 Substrates	25
3.2 Equipments	25
3.2.1 Apparatus for Setting up an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor	25
3.3 Methodology	26
3.3.1 Bacterial and Cultivations	26
3.3.2 Feed Preparation	26
3.3.3 UASB Operation	26
3.2.3.1 Hydrogen Production Step	27
3.2.3.2 Methane Production Step	28
3.3.4 Effect of COD loading rate on Biohydrogen Production	28
3.4 Analytical Methods	29

3.4.1	Analysis of Gas Production	29
3.4.2	Analysis of Volatile Fatty Acids (VFA)	29
3.4.3	COD Analysis	31
3.4.4	Mixed Liquor Suspended Solid (MLSS) Analysis	32
IV	RESULTS AND DISCUSSION	33
4.1	Biohydrogen Production	33
4.1.1	Gas Production Rate	33
4.1.2	Gas Composition	34
4.1.3	Hydrogen Production Rate	35
4.1.4	Hydrogen Yield	36
4.1.5	Specific Hydrogen Production Rate	37
4.1.6	COD Removal	37
4.1.7	Volatile Fatty Acids (VFA) Concentration	38
4.1.8	VFA Composition	39
4.1.9	Microbial Growth and Effluent Suspended Solids	41
4.2	Biomethane Production	42
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	43
	REFERENCES	44
	APPENDICES	48
	Appendix A Gas Chromatograph's Calibration Curves	48
	Appendix B Preparation of 1 M NaOH solution for pH Control System	57
	Appendix C Volatile Fatty Acids (VFA) Quantification by Distillation Method	57
	Appendix D Raw Data of Effect of COD loading rate on hydrogen production	60
	Appendix E Example of Calculation	68

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Comparison of aerobic and anaerobic biological wastewater treatments	7
2.2	Processes of biological production of hydrogen classified by the light dependence	15
2.3	Energy content per weight of different fuels (Ni <i>et al.</i> , 2006)	17
2.4	The advantages of the two-stage system over the one-stage system when treating the same waste or wastewater	24
3.1	COD loading rate, flow rate, and hydraulic retention time (HRT) for determining the effect of COD loading rate on hydrogen production at pH 5.5 and 37°C (COD = 20 g/L)	29

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Flow diagram of tapioca starch process from cassava roots at Sahamit Tapioca Chomburi Limited Part	3
2.2	Hydrogen production routes from biomass	10
2.3	Flow diagram of anaerobic digestion (Largus <i>et al.</i> , 2004)	15
3.1	Apparatus of UASB setup	26
3.2	Flow diagram of UASB operation	27
4.1	Effect of COD loading rate on gas production rate at 37°C and pH 5.5	34
4.2	Effect of COD loading rate on gas composition at 37°C and pH 5.5	35
4.3	Effect of COD loading rate on hydrogen production rate at 37°C and pH 5.5	36
4.4	Effect of COD loading rate on hydrogen yield at 37°C and pH 5.5	36
4.5	Effect of COD loading rate on specific hydrogen production rate at 37°C and pH 5.5	37
4.6	Effect of COD loading rate on percentage of COD removal at 37°C and pH 5.5	38
4.7	Effect of COD loading rate on percentage of COD removal at 37°C and pH 5.5	39
4.8	Effect of COD loading rate on composition of volatile fatty acid at 37°C and pH 5.5	40
4.9	Effect of COD loading rate on the ratio of butyric acid-to-acetic acid ratio at 37°C and pH 5.5	41
4.10	Effect of COD loading rate on MLVSS and effluent VSS at 37°C and pH 5.5	42