PERFORMANCE EVALUATION OF SILVER IMPREGNATED BIOCHAR DERIVED FROM PADDY STRAW TO MAKE WATER POTABLE ALONG THE INDO-GANGETIC PLAIN

ANIL KUMAR SAKHIYA

CENTRE FOR RURAL DEVELOPMENT & TECHNOLOGY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

OCTOBER 2024

PERFORMANCE EVALUATION OF SILVER IMPREGNATED BIOCHAR DERIVED FROM PADDY STRAW TO MAKE WATER POTABLE ALONG THE INDO-GANGETIC PLAIN

by

ANIL KUMAR SAKHIYA

Centre for Rural Development & Technology

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
OCTOBER 2024

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled " **Performance Evaluation of Silver impregnated Biochar derived from Paddy straw to make Water Potable along the Indo-Gangetic Plain**" being submitted by **Mr. Anilkumar Vallabhbhai Sakhiya** to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of "**Doctor of Philosophy**" is a record of bona fide research work carried out by him. He has worked under our guidance and supervision and has fulfilled the requirements for the submission of this thesis.

To the best of our knowledge, the results contained in this thesis have not been submitted in part or full to any other university or institute for the award of any degree or diploma.

(Dr. Priyanka Kaushal) **(Prof. Virendra Kumar Vijay)**

Professor **Professor**

Centre for Rural Development and Technology

Indian Institute of Technology Delhi

Hauz Khas New Delhi-110016 INDIA

ACKNOWLEDGEMENTS

First and foremost, I would like to convey my respect and gratitude towards my supervisors, Prof. Priyanka Kaushal and Prof. Virendra Kumar Vijay for their continuous guidance and encouragement during the tenure of my thesis work. I must thank them for sharing their immense knowledge and for inculcating the basics of research in me.

I express my deepest gratitude to the esteemed members of my Student Research Committee, Prof. K.K. Pant (External Examiner), Professor, Department of Chemical Engineering, Prof. Satyawati Sharma, (Chairperson), and Prof. Ram Chandra. (Internal Examiner) for their valuable comments, reviews, and support.

With a sense of gratitude and great pleasure, I acknowledge the encouragement extended by Prof. Vivek Kumar, Professor, Centre for Rural Development and Technology at various stages of the present investigation.

I would like to thank Mr. Paramjeet Baghel from Clean Energy Lab for helping throughout the experimental process and Mr. Sameer A. Khan from Biogas lab for clearing my doubts, whenever I reached out to him. I would like to specially thank Shivangi Pathak and Abhijeet Anand for helping me during experimental studies at various stages of work.

I must thank all my colleagues and friends of my laboratory, i.e., Mr. Ujjiban Kakati, Ms. Imlisongla Aier, Mr. Ravi Kumar, Mr. Kamal Rana, Ms. Neha, for creating a conducive work environment and helping me in a time of need.

I am indebted to my friends: Subodh Kumar, Dushyant Kumar, Nikita Sanwal, Leena, Bhani Kongkham, Nitin Agarwal, Zoya Zaved, Sukirti Joshi, Yogesh Patel, Tinku Casper Dsilva, and Adya Isha for being amazing friends. They have been an essential support system that not only helped me get through difficult times, but also made each of my day special.

Last but not the least, I want to thank my Father, Mother and Brother for being the infallible foundation in my life, over which I have dared to realize my dreams. Their unconditional love, inspiration, support, and blessings are the prime reasons behind my success in this endeavor.

Almighty and the divine nature.

New Delhi

OCTOBER 2024

Anil Kumar Sakhiya

ABSTRACT

Most heavy metal contamination is found in Asian and African nations, and late water filtration methods rely heavily on electricity. Also, a large population living in rural Asian and African countries consumes heavy metal-contaminated water due to the lack of electricity. Additionally, heavy metal pollution in groundwater is a significant concern for human health in the Indo-Gangetic Plain of India. Moreover, due to a lack of economically and sustainable rice straw waste management options for rice straw utilization, around 84 Mt of rice straw is burned on the field in India. We aim to transform rice straw waste into biochar and utilize it to remove heavy metals from groundwater. Therefore, this study produced biochar from rice straw at different temperatures (300-600 ℃) through pyrolysis. The result indicated an increase in process temperature led to the decreased biochar yield (57.87 – 35.63%), while the yield of bio-oil (30.22-39.6%) and syngas (11.91-26.16%) increased. Moreover, pH (8.28-11.4), fixed carbon (43.91-57.63%), pore-volume (0.0087-0.059 $cm^3\ g^{-1}$), surface area (12.78-83.06 $m^2\ g^{-1}$), and HHV (17.63-20.13 MJ kg^{-1}) of biochar increased. The energy (76.7-82.39%) and exergy efficiency (63.97-81.57%) of the pyrolysis system increased with process temperature, and the thermodynamic optimization was achieved at 600 ℃.

The single-step physical activation (CO_2 and H_2O) of rice straw was planned and optimized the activation process parameters to get better biochar yield and surface area. The biochar activation parameters were optimized using the central composite design method. The CO_2 activated biochar has an optimum surface area and product yield of 399.99 $m^2\ g^{-1}$ and 26.79 %, whereas H_2O activated biochar has an optimum product yield and surface area of 31.53 % and 300 $m^2\ g^{-1}$. The SEM analysis shows that CO_2 activated biochar has a more uniform porous structure compared to H_2O activated

biochar. Cost analysis revealed that CO_2 and H_2O activated biochar had a manufacturing cost of 1.287 and 1.672 U.S. \$ kg^{-1}, respectively.

Biochar derived at 600 ℃ had a higher surface area (78.17 m^2 g^{-1}) and adsorption capacity for As (4.51 mg g^{-1}) and Mn (3.61 mg g^{-1}) in a binary metal system. The PSO kinetics (R^2: 0.97) and Langmuir isotherms (R^2: 0.94) model batter explained the adsorption of As and Mn. The adsorption was takes place by electrostatic attraction between metalloids and oxygenated (-COOH and -O.H.) surface functional groups. Health risk assessment indicated that field water (50 ml) treated with 0.1 g biochar had the highest As and Mn removal efficiency (>85 %) and hence lowered the cancer risk in the community. The cost of biochar produced at 600 ℃ (0.913 U.S. \$) is comparable with other adsorbents. Furthermore, CO_2-activated biochar was used to study the comparative analysis of As and Mn adsorption in a single and binary metal approach. Findings showed that the maximal sorption capacity of As and Mn in single metal systems was 18.26 and 12.18 mg g^{-1} and 8.51 and 5.42 mg g^{-1} in binary metal systems. The highest removal efficiency of As (99.53 %) and Mn (96.23 %) was achieved in naturally contaminated water (Sahibganj, district of Jharkhand, India). Health risk assessment indicates chances of cancer (CR> 1×10^{-4} and HQ>1) in humans due to the high concentration of As (192 μg L^{-1}). Water treated with 0.1 g activated biochar had lower CR and HQ values, and metal concentration was below the WHO safe drinking water standard.

Apart from this, silver and copper impregnated CO_2 activated biochar was produced and studied its efficacy in removing heavy metals as well as microbial contaminants from groundwater. Results indicated that silver-impregnated activated (As: 87.29% and Mn: 99%) biochar had higher metal removal efficiency than copper-impregnated activated biochar (As: 84.38% and Mn: 99%). The antibacterial rate of silver-impregnated activated (92.74%) biochar was higher than copper-impregnated activated biochar

(76.70%). The concentration of As and Mn ions in the field water after adsorption by silver and copper-impregnated activated biochar was found in the range of the BIS safe drinking water guidelines.

सार

अधिकांश भारी धातु संदूषण एशियाई और अफ्रीकी देशों में पाए जाते हैं, और देर से पानी छानने के तरीके बिजली पर बहुत अधिक निर्भर करते हैं। साथ ही, ग्रामीण एशियाई और अफ्रीकी देशों में रहने वाली एक अच्छी आबादी बिजली की कमी के कारण भारी धातु दूषित पानी का सेवन करती है। इसके अतिरिक्त, भारत के गंगा के मैदान में भूजल में भारी धातु प्रदूषण मानव स्वास्थ्य के लिए एक महत्वपूर्ण चिंता का विषय है। इसके अलावा, चावल के भूसे के उपयोग के लिए आर्थिक रूप से और टिकाऊ चावल के भूसे अपशिष्ट प्रबंधन विकल्पों की कमी के कारण, भारत में लगभग 84 मीट्रिक टन चावल के भूसे को जला दिया गया था। हमारा लक्ष्य चावल के भूसे के कचरे को बायोचार में बदलना है और इसका उपयोग भूजल से भारी धातुओं को निकालना है। इसलिए इस अध्ययन में पायरोलिसिस के जरिए चावल के भूसे से अलग-अलग तापमान (300-600 °C) पर बायोचार का उत्पादन किया गया। परिणाम ने संकेत दिया कि प्रक्रिया तापमान में वृद्धि के कारण बायोचार उपज (57.87 - 35.63%) में कमी आई, जबकि जैव-तेल (30.22-39.6%) और सिनगैस (11.91-26.16%) की उपज में वृद्धि हुई। इसके अलावा, पीएच (8.28-11.4), फिक्स्ड कार्बन (43.91-57.63%), पोर-वॉल्यूम (0.0087-0.059 $cm^3\ g^{-1}$), सतह क्षेत्र (12.78-83.06 $m^2\ g^{-1}$), और एचएचवी (17.63-20.13 $MJ\ kg^{-1}$) बायोचार में वृद्धि हुई। पायरोलिसिस प्रणाली की ऊर्जा (76.7-82.39%) और ऊर्जा दक्षता (63.97-81.57%) प्रक्रिया तापमान के साथ बढ़ी, और थर्मोडायनामिक अनुकूलन 600 °C पर हासिल किया गया था। चावल के भूसे के एकल-चरण भौतिक सक्रियण (CO_2 और H_2O) की योजना बनाई गई थी और बेहतर बायोचार उपज और सतह क्षेत्र प्राप्त करने के लिए सक्रियण प्रक्रिया मापदंडों को अनुकूलित किया गया था। केंद्रीय समग्र डिजाइन पद्धति का उपयोग करके बायोचार सक्रियण मापदंडों को अनुकूलित किया गया था। CO_2 सक्रिय बायोचार का एक इष्टतम सतह क्षेत्र और उत्पाद उपज 399.99 m2 g-1 और 26.79% है, जबकि H_2O सक्रिय बायोचार में एक इष्टतम उत्पाद उपज और सतह क्षेत्र 31.53% और 300 $m^2\ g^{-1}$ है। SEM विश्लेषण से पता चलता है कि H_2O सक्रिय बायोचार की तुलना में CO_2 सक्रिय बायोचार में अधिक समान छिद्रपूर्ण संरचना होती है। लागत

विश्लेषण से पता चला है कि CO_2 और H_2O सक्रिय बायोचार की निर्माण लागत क्रमशः 1.287 और 1.672 अमेरिकी डॉलर किलो-1 थी। 600 °C पर प्राप्त बायोचार में एक उच्च सतह क्षेत्र (78.17 एम2 जी-1) और एक द्विआधारी धातु प्रणाली में आर्सेनिक (4.51 mg g^{-1}) और मैंगनीज (3.61mg g^{-1}) के लिए सोखने की क्षमता थी। छद्म-द्वितीय क्रम कैनेटीक्स (R^2> 0.97) और लैंगमुइर इज़ोटेर्म्स (R^2> 0.94) मॉडल बैटर ने As और Mn के सोखने की व्याख्या की। अधिशोषण को मेटलॉइड्स और ऑक्सीजन युक्त (-COOH और -O.H.) सतह कार्यात्मक समूहों के बीच इलेक्ट्रोस्टैटिक आकर्षण द्वारा सुगम बनाया गया था। स्वास्थ्य जोखिम मूल्यांकन ने संकेत दिया कि 0.1 ग्राम बायोचार के साथ उपचारित क्षेत्र के पानी (50 ml) में उच्चतम आर्सेनिक और मैंगनीज हटाने की क्षमता (> 85%) थी और इसलिए समुदाय में कैंसर के जोखिम को कम किया। 600 °C (0.913 यूएस डॉलर) पर उत्पादित बायोचार की लागत अन्य पी लेनेवाला पदार्थ के साथ तुलनीय है। इसके अलावा, CO_2-सक्रिय बायोचार का उपयोग एकल और द्विआधारी धातु दृष्टिकोण में आर्सेनिक और मैंगनीज सोखना के तुलनात्मक विश्लेषण का अध्ययन करने के लिए किया गया था। निष्कर्षों से पता चला है कि एकल धातु प्रणालियों में आर्सेनिक और मैंगनीज की अधिकतम सोखने की क्षमता 18.26 और 12.18 mg g^{-1} और 8.51 और 5.42 mg g^{-1} बाइनरी मेटल सिस्टम में थी। PSO गतिज मॉडल (R^2> 0.99) और लैंगमुइर इज़ोटेर्म मॉडल (R^2> 0.95) प्रयोगात्मक डेटा के साथ अच्छा समझौता दिखाते हैं। प्राकृतिक रूप से दूषित पानी (रांची, भारत) में आर्सेनिक (99.53%) और मैंगनीज (96.23%) की उच्चतम निष्कासन क्षमता हासिल की गई थी। स्वास्थ्य जोखिम मूल्यांकन आर्सेनिक (192 μg L^{-1}) की उच्च सांद्रता के कारण मनुष्यों में कैंसर (सीआर> 1×10^{-4} और मुख्यालय> 1) की संभावना को इंगित करता है। 0.1 ग्राम सक्रिय बायोचार से उपचारित पानी में सीआर और मुख्यालय के मान कम थे, और धातु की सांद्रता डब्ल्यूएचओ के सुरक्षित पेयजल मानक से नीचे थी।

इसके अलावा, सिल्वर और कॉपर इंप्रेग्नेटेड CO_2 एक्टिवेटेड बायोचार का उत्पादन किया गया और भूजल से भारी धातुओं के साथ-साथ माइक्रोबियल संदूषकों को हटाने में इसकी प्रभावकारिता का अध्ययन किया गया। परिणामों ने संकेत दिया कि सिल्वर-इंप्रेग्नेटेड एक्टिवेटेड (As: 87.29% और

Mn: 99%) बायोचार में कॉपर-इंप्रेग्नेटेड एक्टिवेटेड बायोचार (As: 84.38% और Mn: 99%) की तुलना में मेटल रिमूवल दक्षता अधिक थी। सिल्वर-इम्प्रेग्नेटेड एक्टिवेटेड (92.74%) बायोचार की जीवाणुरोधी दर कॉपर-इम्प्रेग्नेटेड एक्टिवेटेड बायोचार (76.70%) की तुलना में अधिक थी। चांदी और तांबे-गर्भवती सक्रिय बायोचार द्वारा सोखने के बाद क्षेत्र के पानी में As और Mn आयनों की सांद्रता बीआईएस सुरक्षित पेयजल दिशानिर्देशों की सीमा में पाई गई

TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

ABBREVIATIONS AND NOMENCLATURES

ADD	Average Daily Dosage
Ag-CO_2	Silver impregnated CO_2 activated biochar
$AgNO_3$	Silver nitrate
$NaAsO_2.7H_2O$	Sodium arsenate
ANOVA	Analysis of variance
ASTM	American Society for Testing and Materials
AT	Average lifetime
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BIS	Bureau of Indian Standard
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BW	Body weight
CCD	Central Composite Design
CFU	Colony Forming Unit
CH_4	Methane
CH_4%	Mass fraction of methane
CO	Carbon monoxide
CO%	Mass fraction of carbon monoxide
CO_2 %	Mass fraction of carbon dioxide
CRDT	Centre for Rural Development and Technology
CRF	Centre Research Facility
Cu-CO_2	Silver impregnated CO_2 activated biochar
$CuCl_2$	Copper chloride
DTG	Derivative Thermo-gravimetric Analysis

CR	Cancer Risk
CRF	Cancer Risk Factor
EBC	Energy Balance Closure
ED	Exposure Duration
EF	Exposure frequency
EDX	Energy dispersive X-ray
FC	Fixed Carbon
FCC	Face Cubic Center
FTIR	Fourier transforms infrared spectroscopy
H_2	Hydrogen
H_2SO_4	Sulfuric acid
H_2%	Mass fraction of hydrogen
HCl	Hydrochloric acid
HGE	Hot gas efficiency (%)
HHV	Higher Heating Value (MJ kg^{-1})
HQ	Hazard Quotient
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy
LHV	Lower Heating Value (MJ kg^{-1})
MnSO4.H2O	Manganese (II) sulfate
MALDI	matrix-assisted laser desorption/ionization
MBC	Mass Balance Closure
Mt	Million tons
NaOH	Sodium hydroxide
RSB300	Rice straw biochar produced at 300 ℃
RSB400	Rice straw biochar produced at 400 ℃

RSB500	Rice straw biochar produced at 500 ℃
RSB600	Rice straw biochar produced at 600 ℃
R_fD	Reference Dose
R-CO_2	Rice straw derived CO_2 activated biochar
R-H_2O	Rice straw derived H_2O activated biochar
SEM	Scanning Electron Microscope
TGA	Thermogravimetric analysis
USD	U.S. Doller
VM	Volatile Matter
WHO	World Health Organization
XRD	X-ray diffraction
wt%	Weight preconcert
ΔH^o	Enthalpy
ΔG^o	Standard Gibbs function of formation
B	Correlation factor
η	Energy efficiency
Ψ	Exergy efficiency