



Doctoral Thesis

Analysis and control of co-emitted organic pollutants and nanoparticles

Author(s):

Kuo, Yu-Ying

Publication Date:

2016

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010793523> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 23637

ANALYSIS AND CONTROL OF CO-EMITTED ORGANIC POLLUTANTS AND NANOPARTICLES

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

YU-YING KUO

MSc by Research, University of Bristol

born on *21.03.1984*

citizen of Taiwan

accepted on the recommendation of

Prof. Jing Wang, examiner
Dr. Andreas Christian Gerecke, co-examiner
Prof. Dr. Bernd Nowack, co-examiner
Prof. Dr. Daren Chen, co-examiner

2016

Abstract

Anthropogenic organic compounds are ubiquitous in the air. The typical concentration of these compounds in the air is generally low, but they can affect the change of climate, the health of human beings, undertake long-range atmospheric transport and bio-accumulate in organisms through the food chain. It is the aim of this thesis to advance the knowledge on the organic pollutants: to quantitatively measure the emission, to estimate the health and environmental impacts and to investigate a removal method for improving air quality. Two projects address topics focusing on the volatile species staying mainly as vapor or the chemicals condensing on the particulate matter, respectively. Electrospun fibrous media with the ultrathin nanofibers (UNFs) are investigated for their potential ability on removing organic pollutants from the air, either when they exist in the form of vapor or aerosol.

Since every measurement method has its own limit, one should always modify the measuring method based on the species of interest generated by different emitting sources. In the first part of this study, a sampling and quantification method is designed particularly for measuring aircraft engine exhaust by optimizing the capable measuring range of absorbent packed cartridges to better fit the emitted chemical species, which are mainly C₂-C₁₄ hydrocarbons with a number of oxygenated compounds. The single measurement achieves to determine 153 compounds in the exhaust, including 90% of the most emitted species from the in-used aircraft engines and around 52% of the total mass measured by a flame ionization detector (FID). An algorithm is also designed regarding the mass response factors for analytes without corresponding external standards. The evaluated sampling and analyzing method is then applied to the exhaust from in-use aircraft engines, to allow detailed comparison for various engine conditions in terms of individual and/or grouped compounds.

Compounds with less volatility tend to nucleate as organic aerosol or condense onto existing non-volatile particles. We investigate the emission and distribution of 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane (HBCD), together with polymer-based sub-micro and nano-particles during thermal cutting of expanded polystyrene foam and extruded polystyrene foam. It is found that HBCD accumulates on the co-emitted particles of 10–560 nm with a concentration 13–15 times higher than that in the raw foam boards. Based on our measured data, a worker would be exposed to a few hundred billions of particles and around 20 µg

HBCD in an hour of operation. Approximately 43 kg of HBCD may be emitted this way globally in a year.

Electrospun media contain fibrous structure in nanoscale and have fine fibers and high surface area for potentially good ability in adsorbing chemicals that stay as vapors and capturing airborne particulate matter with semi-volatile organic pollutants condensed onto. To understand the chemical removal performance by this ultra-thin nanofiber (UNF) containing electrospun media, morphology and formation mechanism of the UNF structure are firstly studied. The layered multiple zone model is developed, reflecting the characteristics of the morphological study, to simulate the filtration performance and the possible adsorbing surface numerically. The simulation results are in good agreement with what observed from the SEM images and filtration experiments. The estimation also indicates that good filtration performance can be achieved when the UNF structure is dispersed in the media uniformly. TiO_2 and Ag nanoparticles are furthermore introduced to the UNF media to introduce the potential photocatalytic and anti-bacterial functionality.

These three projects have demonstrated three different aspects of the issue of organic air pollutants. These studies overall improve our understanding of the emission and exposure of these organic air pollutants, and offer the possibility to control them under the permitted limits.

Zusammenfassung

Anthropogene organische Verbindungen sind in der Luft allgegenwärtig. Die typische Konzentration dieser Verbindungen ist im Allgemeinen gering, aber sie können die Veränderung des Klimas, die Gesundheit der Menschen auswirken und zum Teil auch bioakkumulieren. Sowohl aus einer Umwelt- und auch aus ein Arbeitnehmer-Schutz-Sicht, ist es notwendig, diese Verbindungen zu kennen und ihren Ausstoss zu minimieren. Das Ziel dieser Doktorarbeit ist, den Wissensstand über diese organischen Verbindungen mit quantitativen Messungen zu verbessern. Zudem wird auch eine Folgenabschätzung und eine mögliche Filtrationstechnologie mit ultradünnen Nanofasern für die Emissionskontrolle evaluiert. Der letztere Punkt ist wichtig da viele organischen Stoffe zwischen der Gas- und Partikel Phase partitionieren.

Da jede Messmethode ihre eigenen Unsicherheiten hat, sollte man immer das Bestimmungsverfahren auf Basis der Spezies von Interesse anpassen. Im ersten Teil dieser Studie wird eine Mess- und Quantifizierungsverfahren besonders für die Messung Flugzeugmotorabgas durch absorbierenden Patronen auf die emittierenden chemischen Spezies, vor allem C_2 - C_{14} Kohlenwasserstoffen mit wenigen oxygenierten Verbindungen angepasst. Ein Algorithmus welcher auch ohne entsprechende externe Standards für Analyten in Bezug auf die Massenresponsefaktoren auskommt, entwickelt. Das entwickelte Analyseverfahren wurde dann auf das Abgas von in Betrieb befindlichen Flugzeugmotoren angewendet. Es ermöglicht die Quantifizierung von 153 Verbindungen und beschreibt 52% der totalen organischen Karbonverbindungen gemessen mit einem Flammen Ionisation Detektor. Ein Vergleich für verschiedene Motorlastpunkte in Bezug auf die individuelle und / oder gruppierte Verbindungen wurde dadurch ermöglicht.

Organische Verbindungen mit weniger Volatilität neigen als organisches Aerosol zu nukleieren oder auf bestehender nichtflüchtigen Partikel zu kondensieren. Wir untersuchen diese Eigenschaft für 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan (HBCD) während dem thermischen Schneiden von expandiertem und extrudiertem Polystyrolschaum. Es wird festgestellt, dass HBCD sich auf den zusammen emittierten Teilchen von 10 bis 560 nm mit einer Konzentration von 13 bis 15-mal höher als im Schaum ansammelt. Basierend auf unseren Messdaten, würde ein Arbeiter zu einigen hundert Milliarden von Teilchen und etwa 20 μg

HBCD in einer Stunde Schneide Betrieb ausgesetzt werden. Etwa 43 kg HBCD kann auf diese Weise weltweit in einem Jahr emittiert werden.

Elektrogesponnenen faserige Medien besitzen eine feine Nanostruktur welche ein grosses Potenzial hat für das Adsorbieren von organischen Stoffen. Mittelflüchtige Chemikalien, die als Dampf in der Gasphase bleiben oder auf Partikeln kondensieren, können daher mit elektrogesponnenen faserigen Medien sie aus der Luft zu entfernt werden. Vor allem ultradünnen Nanofasern (UNFs) eignen sich dafür bestens. Die zwei Entfernungsmechanismen, Filtration und Adsorption, basieren auf der speziellen hexagonalen Netzstruktur von UNFs können dafür genutzt werden. Angefangen wurde diese Studie mit einem selbst entwickelten geschichteten Mehrzonenmodell, welches diese speziellen Eigenschaften von UNFs widerspiegelt. Das entwickelte Modell konnte mit Rastermikroskopaufnahmen und Filtrationstest geprüft werden. Gute Filtrationseffizienz wird erreicht wenn die UNFs homogen verteilt sind. Das imprägnieren der UNF mit Titanoxid und Silber-Nanopartikel erlaubt zudem photokatalytische und antibakterielle Funktionalitäten.

Diese drei Studien dienen zur Verbesserung des allgemeinen Verständnisses der Emission und der Exposition von organischen Luftschadstoffen, Zudem bietet die Filtration mit UNFs für gewisse Anwendungen die Möglichkeit, sie unter den zulässigen Emissionsgrenzwerten zu kontrollieren.