



Doctoral Thesis

## **Modelling the thermodynamics of mixed organic-inorganic aerosols to predict water activities and phase separations**

**Author(s):**

Zünd, Andreas

**Publication Date:**

2007

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005582922> →

**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. 17533

# Modelling the Thermodynamics of Mixed Organic-Inorganic Aerosols to Predict Water Activities and Phase Separations

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
ANDREAS ZÜND  
Dipl. Umwelt-Natw. ETH  
born 9. September 1978  
citizen of Balgach SG

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Thomas Peter, examiner  
Dr. Claudia Marcolli, co-examiner  
Prof. Dr. Ken Carslaw, co-examiner

2007

# Abstract

Atmospheric aerosols originate from natural sources and processes and from anthropogenic activities. Population growth and industrialisation during the last centuries led to a tremendous increase in aerosol abundance due to human activities. Fossil fuel burning, industrial dust production, extensive agriculture, and biomass burning are major anthropogenic activities responsible for high aerosol loadings and pollution plumes. Both, primary aerosol particles, directly emitted to the atmosphere, and secondary particles, formed by gas-to-particle conversion in the air, undergo chemical and physical processing during their lifetime, resulting in mixed organic–inorganic aerosol particles. While the most frequent inorganic aerosol components are relatively well-known, the organic fraction consists of hundreds of different compounds – most of them containing carboxyl, carbonyl, and hydroxyl functionalities in varying combinations.

Interactions between the different organic and inorganic species in the particle phase affect the water uptake and release (hygroscopicity), lead to formation of liquid-liquid phase separations, alter efflorescence and deliquescence relative humidities, and determine the gas/particle partitioning of semi-volatile compounds. Aerosol loading, size distribution, and composition in turn affect the earth’s radiative budget through the direct and indirect effects of aerosols on climate. Furthermore, as the very fine aerosol particles can easily enter the respiratory tract, they are potentially harmful to health and therefore subject to air quality regulations.

With a thermodynamic description of the partitioning of organic and inorganic species between the gas and particle phase, the equilibrium aerosol water content and stable particle phases can be calculated – provided that

the air mass composition and aerosol number concentration are known. A thermodynamic description has to provide activity coefficients to account for solution non-idealities of complex organic–inorganic mixtures with varying water content.

To this end the present thesis develops and parametrises a thermodynamic model to compute activity coefficients of mixed organic–inorganic aerosols at room temperature. This group contribution model named AIOMFAC (Aerosol Inorganic–Organic Mixtures Functional groups Activity Coefficients) consists of a Pitzer-like charge–interactions part, accounting for long-range (LR) and middle-range (MR) molecular interactions, and a UNIFAC short-range (SR) part considering interactions between uncharged molecules/functional groups. Regarding the variable relative humidity in the atmosphere, special care was taken to enable the description of highly concentrated aqueous electrolyte solutions. AIOMFAC can accurately describe aqueous electrolyte solutions from very dilute conditions to very high concentrations of, e.g., about  $140 \text{ mol kg}^{-1}$  for NaCl and  $500 \text{ mol kg}^{-1}$  in the case of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Cations  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  and anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  were considered as inorganic species. Organic compounds in this study comprise a wide range of alcohols/polyols represented by the functional groups OH and  $\text{CH}_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ). The thermodynamic framework of AIOMFAC allows the implementation of further functional groups in future, enabling the description of the most common organics found in aerosols. In comparison to substance specific models, the group contribution method offers the big advantage to cover a large fraction of organic compounds with a small number of functional groups, thus, keeping the number of model parameters manageable.

Electromotive force (EMF) data and water activity measurements were used to parametrise 28 cation–anion interactions using 121 fit parameters. Own water activity measurements were performed to validate the predictability of AIOMFAC for multi-salt solutions. 18 organic functional group–inorganic ion interactions have been parametrised and fitted to more than 100 ternary alcohol/polyol–water–salt mixtures using 36 middle-range interaction parameters. For these parameter estimations, phase composition data from vapour–

liquid (VLE), liquid–liquid (LLE), and solid–liquid (SLE) equilibrium measurements, as well as water activity measurements and activity coefficients from EMF experiments were used. Model results of ternary aqueous organic–inorganic mixtures demonstrate the ability of AIOMFAC to calculate the salting-out effect on alcohols and to reproduce liquid–liquid phase separations into a predominantly organic and a predominantly aqueous electrolyte phase.

The dissociation of the bisulphate ion,  $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ , was explicitly taken into account to accurately describe aqueous ammonium sulphate–sulphuric acid mixtures in the relative humidity range of  $\sim 5 - 100\%$ .

While the accuracy of predicted water activities in aqueous multi-salt mixtures is comparable to results from the ZSR relation, the AIOMFAC model provides in addition activity coefficients of all other mixture components in a thermodynamically consistent way. This advantage of AIOMFAC, in conjunction with consistent reference and standard states, enables the calculation of VLE, LLE and SLE within the same model framework, a capability not provided by most other thermodynamic models. The combination of a state-of-the-art thermodynamic description of aqueous electrolyte solutions and a group contribution representation of alcohol–water–salt mixtures is novel and offers broad applicability in the field of atmospheric aerosol research.

Among the future applications of AIOMFAC are the calculations of LLE and phase diagrams of organic–inorganic mixtures, predictions of the humidity cycles for specific mixtures to complement experiments, and the use as a thermodynamic module in regional to global scale heterogeneous chemistry models.

# Zusammenfassung

Die Aerosole in der Atmosphäre stammen einerseits aus natürlichen Quellen und Prozessen und andererseits von diversen anthropogenen Aktivitäten. Das starke Bevölkerungswachstum und die Industrialisierung während den letzten Jahrhunderten, führten zu einem enormen Anstieg des vom Menschen verursachten Anteils an Aerosolen. Die Nutzung fossiler Brennstoffe, Erzeugung industrieller Stäube, ausgedehnte Landwirtschaft und grossflächige Brandrodungen sind bedeutende anthropogene Aktivitäten, verantwortlich für hohe Aerosolkonzentrationen und Luftverschmutzung. Sowohl primäre Aerosolpartikel, die direkt in die Atmosphäre emittiert werden, als auch sekundäre Partikel, welche durch Gas-zu-Partikel-Umwandlungsprozesse entstehen, werden während ihrer Aufenthaltsdauer in der Atmosphäre chemischen und physikalischen Veränderungen unterzogen. Daraus resultieren gemischte organisch-anorganische Aerosolpartikel. Während die häufigsten anorganischen Aerosolkomponenten relativ gut bekannt sind, besteht der organische Anteil aus hunderten von verschiedenen Verbindungen – die meisten davon enthalten Carboxyl-, Carbonyl- und Hydroxylgruppen in variierenden Kombinationen.

Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen organischen und anorganischen Spezies in der Partikelphase beeinflussen die Wasseraufnahme und -abgabe (Hygroskopizität), können zu flüssig-flüssig-Phasentrennungen führen, verändern die relativen Feuchten bei denen Effloreszenz und Deliqueszenz stattfinden und die Gas/Partikel-Partitionierung semivolatiler Verbindungen. Die Aerosolmenge, Grössenverteilung und chemische Zusammensetzung beeinflussen ihrerseits das Strahlungsbudget der Erde durch die direkten und indirekten Aerosoleffekte. Des Weiteren können die kleinen und ultrakleinen Aerosolpartikel mühelos die Atemwege passieren,

sind deshalb potenziell gesundheitsgefährdend und daher Gegenstand von Rechtsvorschriften zur Luftreinhaltung.

Mittels einer thermodynamischen Beschreibung der Partitionierung organischer und anorganischer Spezies zwischen Gas und Partikelphase, können der Aerosolwassergehalt im Gleichgewicht und die stabilen Partikelphasen berechnet werden – vorausgesetzt die Zusammensetzung der Luftmasse und die Aerosolanzahldichte sind bekannt. Eine solche thermodynamische Beschreibung benötigt Aktivitätskoeffizienten, um den Nichtidealitäten, die in komplexen organisch-anorganischen Lösungen mit variablem Wassergehalt auftreten, Rechnung zu tragen.

Zu diesem Zweck wurde in der vorliegenden Doktorarbeit ein thermodynamisches Modell entwickelt und parametrisiert, das die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in gemischt organisch-anorganischen Aerosolen bei Raumtemperatur ermöglicht. Dieses Gruppenbeitragsmodell, genannt AIOMFAC (Aerosol Inorganic-Organic Mixtures Functional groups Activity Coefficients) besteht aus zwei Teilen: einem den Pitzer-Modellen ähnlichen Teil zur Beschreibung molekularer Interaktionen mit elektrisch geladenen Spezies (Ionen) über lange (LR) und mittlere Reichweiten (MR), und einem UNIFAC-Teil, der die kurzreichweitigen (SR) Wechselwirkungen zwischen ungeladenen Molekülen, respektive funktionellen Gruppen berücksichtigt. Da die relative Feuchte in der Atmosphäre variabel ist und auch sehr niedrige Werte annehmen kann, wurde speziell darauf geachtet, dass die Beschreibung von hochkonzentrierten wässrigen Elektrolytlösungen möglich ist. AIOMFAC ermöglicht eine sehr genaue Beschreibung wässriger Elektrolytlösungen, sowohl bei starker Verdünnung als auch bei hohen Konzentrationen von, z. B.,  $140 \text{ mol kg}^{-1}$  NaCl und bis zu  $500 \text{ mol kg}^{-1}$  im Fall von wässrigen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  Lösungen. Die Kationen  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  und die Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  wurden als anorganische Spezies berücksichtigt. Die in dieser Arbeit berücksichtigten organischen Verbindungen umfassen einen grossen Bereich an Alkoholen/Polyolen, welche durch die funktionellen Gruppen OH und  $\text{CH}_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) repräsentiert werden. Das modulare Konzept von AIOMFAC ermöglicht die Einführung weiterer funktioneller Gruppen in zukünftigen

Studien, was die Beschreibung der häufigsten organischen Verbindungen in Aerosolen erlauben wird. Im Vergleich zu stoffspezifischen Modellen besitzt die Gruppenbeitragsmethode den entscheidenden Vorteil, eine grosse Anzahl an organischen Verbindungen mittels einer kleinen Zahl funktioneller Gruppen abzudecken, wodurch die Anzahl Modellparameter überschaubar bleibt.

Daten von Messungen der elektromotorischen Kraft (EMF) in wässrigen Lösungen und experimentell bestimmte Wasseraktivitäten wurden verwendet, um 28 Kation–Anion-Wechselwirkungen, mittels 121 Interaktionsparametern, zu parametrisieren. Zur Validierung der Vorhersagequalität von AIOMFAC in Bezug auf Multi-Salz-Lösungen, wurden eigene Messungen der Wasseraktivitäten solcher Mischungen durchgeführt. Unter Verwendung von 36 Interaktionsparametern wurden insgesamt 18 Wechselwirkungen zwischen organischen funktionellen Gruppen und anorganischen Ionen, durch Anfügen des Modells an über 100 ternäre Alkohol/Polyol–Wasser–Salz Mischungen, parametrisiert. Zur Bestimmung dieser Interaktionsparameter wurden Daten der Phasenzusammensetzungen von dampf–flüssig (VLE), flüssig–flüssig (LLE) und fest–flüssig-Gleichgewichten (SLE) sowie Wasseraktivitätsmessungen und Aktivitätskoeffizienten aus EMF-Experimenten benutzt. Die Resultate der Modellierungen von solchen ternären organisch–anorganischen Mischungen belegen die Eignung von AIOMFAC zur Berechnung des Aussalzungseffekts auf Alkoholverbindungen und zeigen die Reproduzierbarkeit von flüssig–flüssig Phasentrennungen in eine vorwiegend organische und eine mehrheitlich wässrige, elektrolythaltige Phase.

Die oftmals unvollständige Dissoziation des Bisulfats,  $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ , wurde im Modell explizit berücksichtigt, um eine genaue Beschreibung wässriger Ammoniumsulfat–Schwefelsäure Mischungen im Bereich von ~5 - 100% relative Feuchte zu erhalten.

Während die Genauigkeiten prognostizierter Wasseraktivitäten in wässrigen Multi-Salz-Mischungen vergleichbar sind mit solchen, die unter Verwendung der ZSR Relation berechnet worden sind, liefert das AIOMFAC Modell zusätzlich – und thermodynamisch konsistent – die Aktivitätskoeffizienten aller anderen Mischungskomponenten. Dieser grosse Vorteil von AIOMFAC, in Verbindung mit konsistenten Referenz- und Standardzuständen, ermöglicht



die Berechnung von VLE, LLE, und SLE Gleichgewichten innerhalb desselben Modellkonzepts. Eine, im thermodynamischen Sinne, so universelle Eignung von AIOMFAC, ist im Falle der meisten anderen thermodynamischen Modelle nicht gegeben. Die Kombination aus einer modernen thermodynamischen Beschreibung wässriger Elektrolytlösungen und einer Gruppenbeitragsmethode zur Repräsentation von Alkohol–Wasser–Salz Mischungen ist neu und eröffnet eine breite Palette an Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der atmosphärischen Aerosolforschung.

Zukünftige Anwendungsgebiete von AIOMFAC sind unter anderem die Berechnungen von flüssig–flüssig-Gleichgewichten und Phasendiagrammen organisch–anorganischer Mischungen, Vorausberechnungen des Feuchteverhaltens spezifischer Mischungen bei Raumtemperatur als Ergänzung zu Experimenten und die Verwendung als Thermodynamikmodul in heterogenen Chemiemodellen auf regionalen bis globalen Skalen.