

# CARACTERIZAREA DISPERSIONALĂ, COMPOZIȚIONALĂ ȘI MORFOLOGICĂ A PARTICULELOR ULTRAFINE, GENERATE DE TERMOCENTRALE PE BAZĂ DE CĂRBUNE

## SIZE DISTRIBUTION, COMPOSITION AND MORPHOLOGY CHARACTERIZATION OF ULTRAFINE OXIDIC PARTICLES GENERATED AT COAL POWER PLANTS

ALICE RĂDUCANU<sup>1\*</sup>, ANGELA STANCA<sup>1</sup>, AURELIA MEGHEA<sup>2</sup>,  
CONSTANTIN GRIGORIU<sup>3</sup>, CRISTIAN VIESPE<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institutul Național de Cercetări și Modernizări Energetice - ICEMENERG, B-dul Energeticienilor nr. 8, sector 3, București, România

<sup>2</sup> Universitatea "POLITEHNICA" București, Str. Gheorghe Polizu nr. 1, sector 1, cod 011061, București, România

<sup>3</sup> Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiațiilor, Str. Atomiștilor nr. 409, București-Măgurele - România

*Lucrarea analizează din punct de vedere morfologic și structural particulele ultrafine generate în termocentralele pe bază de cărbune, cu referire specială la termocentrala Mintia-Deva, România. S-a evaluat compoziția oxidică, concentrația și distribuția dimensională a particulelor. S-a utilizat metoda împrăștierei luminii pentru determinarea concentrației particulelor micronice și metoda analizei mobilității diferențiale pentru particulele nanometrice. Cele mai mari valori ale concentrației componentelor oxidici prezenți în praful de cărbune prelevat de la locul de muncă s-au înregistrat la secția concasare și la benzile de transport. Compoziția chimico-oxidică a prafului a constat în diverși oxizi având peste 25% SiO<sub>2</sub>, 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și 4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

*The paper addresses the topic on morpho-structural characterization of ultrafine particles generated in coal-based power plants, with special reference to Mintia-Deva power plant, Romania. The particles oxidic composition, concentration and size distribution were investigated. The concentration measurements have been performed based on light scattering for micro-sized particles and differential mobility analysis for nanometric scale. The highest values of oxide component concentration have been registered in the coal powders sampled from the work places at breaking room and on conveying belts. The dust composition mainly consisted of silica, and also iron, aluminum, calcium and magnesium oxides, with more than 25% SiO<sub>2</sub>, 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

**Keywords:** ultrafine particles, dust, silica nanoparticles, power plant emissions

### 1. Introducere

Asigurarea sănătății populației, în special a lucrătorilor expuși la riscurile profesionale, este un obiectiv important în îmbunătățirea calității vieții. Atingerea acestui obiectiv presupune, în principal, o monitorizare a expunerii la riscurile profesionale și în final găsirea de soluții pentru a putea contracara aceste efecte. În funcție de toxicitatea noxelor prezente, concentrație, durata de expunere, dar și de constituția subiecților expuși, nocivitatea mediului de lucru poate avea un efect mai mult sau mai puțin dăunător asupra personalului expus.

În 2005, particule ultrafine au fost catalogate ca fiind unele din cele mai importante "riscuri emergente" de la locurile de muncă conform unui sondaj al Uniunii Europene în domeniu [1]. Tractul respirator este principala cale de pătrundere în organism, urmată de ingestie. Depunerea prafului în plămâni variază în funcție de granulometria particulelor ultrafine precum și de comportarea acestora în aer.

Studiile arată că particulele ultrafine sunt

### 1. Introduction

Improving quality of life is an important objective to ensure population health, especially for the workers exposed to occupational hazards. Achieving this goal involves mainly monitoring of exposure to occupational hazards and finding solutions to counteract their effects. The infliction of the working environment has more or less detrimental effects upon the personnel exposed depending on the toxicity of the existing contaminants, their concentration, exposure duration, and constitution of the exposed subjects.

In 2005, nanoparticles and ultrafine particles were already appraised to be among the most important "emerging risks" for occupational safety in an EU expert survey [1]. The respiratory tract system is the main route for dust entering the human body, followed by ingestion. Dust deposition in the pulmonary system varies considerably according to the granulometry of ultrafine dust and its airborne behavior.

Studies show that ultrafine particles are more

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
Tel: 0040. 0723.198.324; e-mail: [alice.raducanu@yahoo.com](mailto:alice.raducanu@yahoo.com)

mai toxice decât particulele mai mari cu aceeași compoziție chimică și aceeași concentrație masică [2-8]. Acest lucru se datorează faptului că la aceeași cantitate (masă), particulele ultrafine au o suprafață specifică mult mai mare decât particulele micronice. Aceste particule pot pătrunde adânc în tractul respirator și pot fi translocate apoi din plămâni în circuitul sanguin [9-11], crescând astfel posibilitatea ca nanoparticulele să faciliteze nu numai inflamația plămânilor, ci și tulburări hemostatice.

Termocentrale bazate pe funcționarea cu cărbune sunt o sursă principală de generare a acestor tipuri de particule [12, 13]. Evaluarea expunerii profesionale la praf / aerosoli în atmosfera zonei de lucru într-o anumită perioadă de timp trebuie să se facă ținând cont de concentrația și proprietățile particulelor existente în aer, luând în final toate măsurile necesare pentru reducerea riscului de îmbolnăvire profesională cât mai rapid. La identificarea noxelor se va ține seama de proprietățile fizico-chimice: starea de agregare sub care se află (vapori, gaze sau suspensii, aerosoli), punct de fierbere, tensiune de vapori, solubilitate, deoarece cunoașterea acestor parametri va determina metodele de lucru care vor fi utilizate. În cazul prezenței simultane a mai multor noxe la un loc de muncă, după punerea lor în evidență, se va efectua o clasificare și o ierarhizare a acestora, având în vedere acțiunea lor cumulată asupra organismului uman, stabilind astfel gradul de risc pe care-l prezintă asupra personalului.

În acest articol au fost investigate pulberile de la locurile de muncă din termocentrala de la Deva-Mintia. În lucrare s-au analizat caracteristicile granulometrice, compoziționale și morfo-structurale ale pulberilor colectate. Analizele sunt bazate pe metode fizico-chimice. Pentru evaluarea nanoparticulelor prezente în aerosolii din zona de prelucrare a cărbunelui, s-a folosit analiza mobilității diferențiale (DMA), frecvent utilizată în special pentru măsurarea particulelor ultrafine [14-16], și cea a împrăștierii luminii pentru măsurarea concentrației particulelor micronice. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) [17] a fost folosită pentru a se determina caracteristicile morfologice [18], textura și aglomerarea particulelor, iar spectroscopia de dispersie de raze X după energie (EDAX) pentru analiza elementală.

## 2. Mod de lucru

Pulberile investigate în vederea caracterizării structurale și morfologice au fost prelevate din zece locații selectate de-a lungul procesului tehnologic de la termocentrala Mintia-Deva, în special din secția de combustibil solid, considerată ca având cel mai periculos impact asupra sănătății lucrătorilor.

Metodologia de efectuare a măsurătorilor

toxic than larger particles with the same chemical composition and the same mass concentration [2-8]. This is caused because smaller particles have a much larger total surface area than bigger particles of the same mass. These can penetrate deep into the respiratory tract and translocate from the lung into the circulation system [9-11], raising the possibility for nanoparticles to facilitate not only lung inflammation, but also hemostatic disturbance in the circulation.

A major source of particulate matter is represented by the power plants based on coal combustion [12,13]. Evaluation of occupational exposure to dust/aerosols in power plant environmental area requires information on concentration and properties of existing particles in the air, for a period of time, in order to take appropriate measures to reduce the risk of personnel illness. The investigations should be focused on the physical-chemical properties, such as the state of aggregation (vapors, gas or suspended matter, aerosols or dust), boiling point, vapor pressure, solubility, crystallinity. When several contaminants are simultaneously present at the same workplace, after their identification, a hierarchy must be established. Moreover, their cumulated and synergistic actions upon the human organism have to be taken into account, establishing thus the level of risk they have on the personnel.

In this paper the particles generated from emission of a representative power plant SC Electrocentrale Deva-Mintia have been investigated. The work analyzed the morpho-structural properties, composition, and size distribution of the collected powder. The analyses are based on physical - chemical methods and light scattering or laser diffraction. Since our interest was particularly focused on assessment of the nanoparticles present in the aerosols developed in the coal processing area, the analysis was based on differential mobility analysis (DMA), commonly used especially for measuring the ultrafine particles [14-16], while scanning electron microscopy (SEM) [17] has been used to determine the size, morphology and particle agglomeration [18] and dispersion energy by SEM - EDAX for elemental analysis.

## 2. Experimental

The powders investigated for structural and morphological characterization in this work have been sampled from ten locations selected along the technologic process of Mintia – Deva power plant, particularly from the coal section, considered as having the highest hazardous impact on worker health.

The methodology for carrying out the powder measurements was based on the norms and standards in the field. The measured values

pentru pulberi a avut la bază normele și standardele de specialitate. Valorile măsurate au fost comparate cu valorile maxime admise din HG 355 / 11.04.2007.

Măsurările au fost efectuate cu aparatul CASELLA - Aerosol Monitoring System Microdust PRO, S/N 0381545. Evaluarea concentrației particulelor micronice se face în timp real și este exprimată în  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Aparatul este complet portabil și este potrivit atât pentru aplicații în locuri fixe cât și pentru supravegherea generală. Instrumentul este calibrat în fabrică folosindu-se testul de referință de praf (ISO Fine 12103-1 A2).

Analiza compoziției chimico-oxidice a pulberilor prelevate din atmosfera locurilor de muncă de la ELECTROCENTRALE DEVA s-a realizat conform procedurii acreditate RENAR PO-SME-10 "Analiza chimico-oxidică a depunerilor ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , PC)", iar analiza Pb, Cd, As, Hg s-a efectuat în aceleași condiții și cu aceleași metode.

Pregătirea probelor pentru analiză s-a efectuat prin dezagregare chimică într-un sistem de dezagregare cu microunde - MILSTONE, iar analiza compoziției metalelor s-a efectuat cu un spectrometru de absorbție atomică - SOLAAR - Thermo Scientific M-Series în flacără, cu cuptor de grafit și generator de hidruri [18, 19].

Analiza diferențială a mobilității (DMA) este folosită în mod uzual pentru măsurarea în special a particulelor ultrafine [14-16]. Mostra de aerosol trece printr-un încărcător radioactiv de sarcini electrice, pentru a încărca particulele după o distribuție de sarcini bine definită. Apoi particulele sunt separate într-un câmp electric conform mobilității lor. Numai particulele cu o sarcină electrică și mărime corespunzătoare merg către ieșirea destinată măsurării, intrând în Electrometrul de tip Cușca Faraday (FCE) ca un aerosol mono-dispers. În funcție de tipul de DMA utilizat, particulele sunt clasificate pe canalele selectate prin scanare/în trepte. Acest clasificator selectează fracțiuni de mărime de particule monodimensionale din mostra polidispersă a aerosolului.

S-a folosit un sistem DMA de la GRIMM AEROSOL constând dintr-un aparat Long Differential Mobility Analyzer (LDMA) model 5.705, și un Faraday Cup Electrometer (FCE) model 5.706. Acesta poate măsura dimensiuni ale particulelor în domeniul de la 4 nm până la 1000 nm.

Pentru microscopia electronică de baleiaj s-a utilizat un microscop Philips XL 30 ESEM TMP, cu rezoluție de 3,5 nm și tensiune de accelerare a fasciculului de electroni de 30 kV. Analiza elementală s-a efectuat cu un sistem EDAX cu care este prevăzut microscopul.

### 3. Rezultate și interpretări

Locurile de muncă investigate (tabelul 1) din

have been compared with the maximum values allowed by GD 355/11.04.2007.

The measurements of the micron-sized particles concentration in various workplaces have been performed with a Casella apparatus - PRO Microdust Aerosol Monitoring System, S/N 0381545.

The *MicroDust pro* system is dedicated for the assessment of real-time particulate concentration expressed in  $\text{mg}/\text{m}^3$ . This is completely portable system and suitable for both fixed site and general survey applications. The instrument is calibrated at the factory using reference test dust (ISO Fine 12103-1 A2).

The particulate matter (dust) collected on the workplaces is analyzed in terms of chemical-oxide powder composition. This was performed according to RENAR accredited procedure PO-SME-10 "Analysis of the chemical-oxide deposits" ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , PC).

Sample preparation for chemical analysis was carried out in a microwave digestion system - MILSTONE and metal composition analysis was done with an atomic absorption spectrometer Thermo Scientific M-Series SOLAAR flame, graphite furnace and hydride generator [18,19].

For the differential mobility analysis (DMA) the sample aerosol passes a radioactive source to charge the particles to a defined charge distribution [14-16]. Then the particles are separated according to their mobility in an electrical field. Only particles with an appropriate charge and size travel to the sample air outlet, entering a Faraday Cup Electrometer (FCE) as a mono-disperse aerosol. According to the DMA type used, particles are classified in the selected channels by scanning/stepping. This classifier cut out mono-disperse particle size fractions of a poly-disperse aerosol sample.

The DMA system used has been provided from GRIMM AEROSOL consisting of a Long Differential Mobility Analyzer (LDMA) model 5.705 and a Faraday Cup Electrometer (FCE) model 5.706, with the measurement range from 4 nm to 1000 nm.

The evaluation of crystallinity degree was made by X ray diffraction analysis, using a Bruker-AXS, D8 Advance diffractometer ( $\text{Cu K}\alpha_1$ ).

For scanning electron microscopy (SEM), an electron microscop Philips XL 30 ESEM TMP has been used, with 3.5 nm resolution and an acceleration tension of electron beam of 30 kV.

### 3. Results and Discussion

The investigated work places (table 1) were located indoors in closed spaces, specific to each operation section and according to the technological process carried out there.

During the technological process a large

punct de vedere al noxelor fizico-chimice (pulberi) sunt amplasate în incinte închise într-o configurație specifică fiecărei secții de exploatare și desfășurare a procesului tehnologic specific.

În timpul procesului tehnologic se produce o mare cantitate de praf în zonele de lucru ale personalului care deservește utilajele. Concentrația prafului este variabilă, în funcție de procesul tehnologic.

În tabelul 1 se prezintă valorile concentrației pulberilor (particule micronice), măsurată prin metoda descrisă în secțiunea 2 "Mod de lucru", pentru zece locuri de muncă investigate.

amount of dust is generated, especially coal dust and fly ash, which are spreading over a large work area where the personnel is operating the equipment.

In table 1 are shown the values of the particles mass concentration (microsized particles) at ten work places investigated.

As one can see from these data the installations from many places do not generate dust in amounts overpassing the admitted limits ( $2\text{mg}/\text{m}^3$ ), in accordance with GD 355/11.04.2007, except for coal breaking section, coal mill, bunker

**Tabelul 1**

Concentrația masică a particulelor micronice, în aer, măsurată în diferite locuri  
The mass concentration of the micron sized particles, in air, measured at different work places

Nr. No	Locul măsurării / Sampling place	Concentrație Concentration ( $\text{mg}/\text{m}^3$ air)
1	Mașinist preluare cărbune / Machinist unloading/loading platform	0.63
2	Stația concasare / Coal breaker	26.60
3	Banda transportoare 1 / Conveying belt 1	19.42
4	Banda transportoare 2/ Conveying belt 2	18.45
5	Moara de cărbune / Coal mill	10.82
6	Buncăr / Bunker	14.86
7	Electrofiltru / Electrofilter	0.61
8	Stație ulei / Oil station	0.57
9	Compresor (sală) / Compressor	0.63
10	Cameră comandă combustibil / Fuel command room	0.66

**Tabelul 2**

Concentrația masică pentru fiecare element din pulberea colectată din zona de combustibil solid  
The concentration of the constituents of the powders collected at coal breaker area

Nr. crt. No.	Indicatorul / Compound	Stația de concasare Coal breaker	Banda transportoare 1 Conveying belt 1	Banda transportoare 2 Conveying belt 2
		Valoare / Value (%)		
1.	Pierderi la calcinare / Loss on ignition 180 °C	-	-	-
2.	Pierderi la calcinare / Loss on ignition 500 °C	43.198	42.052	43.135
3.	Pierderi la calcinare / Loss on ignition 850 °C	2.747	2.984	2.715
4.	Pierderi la calcinare / Loss on ignition 950 °C	0.326	0.276	0.368
5.	<b>Bioxid de siliciu / Silica</b>	<b>28.400</b>	<b>29.542</b>	<b>28.668</b>
6.	<b>Sulfați / Sulfates</b>	<b>2.094</b>	<b>2.302</b>	<b>1.957</b>
7.	<b>Fier total exprimat ca <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>/ <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	<b>4.444</b>	<b>3.685</b>	<b>4.336</b>
8.	<b>Oxid de aluminiu / <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	<b>2.862</b>	<b>9.590</b>	<b>9.086</b>
9.	<b>Oxid de calciu / Lime</b>	<b>2.434</b>	<b>1.725</b>	<b>2.729</b>
10.	<b>Oxid de magneziu / Magnesia</b>	<b>1.976</b>	<b>1.153</b>	<b>2.144</b>
11.	Vanadiu total exprimat ca / Total vanadium expressed as $\text{V}_2\text{O}_5$	0.017	0.016	0.018
12.	Oxid de nichel / Nickel oxide	0.007	0.007	0.049
13.	Oxid de cupru / Copper oxide	0.015	0.017	0.019
14.	Oxid de zinc / Zinc oxide	0.011	0.011	0.011
15.	Oxid de mangan / Manganese oxide	0.020	0.021	0.026
16.	Cadmium / Cadmium oxide	$3 \cdot 10^{-5}$	$11 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
17.	Plumb / Massicot	0.006	0.008	0.008
18.	Crom total exprimat ca / Total chromium expressed as $\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.016	0.016	0.093
19.	Oxid de mercur / Mercuric oxide	$<1.8 \cdot 10^{-5}$	$<1.8 \cdot 10^{-5}$	$<1.8 \cdot 10^{-5}$
20.	Oxid de arsen / Arsenic oxide	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$
21.	Oxid de sodiu / Sodium oxide	0.108	0.131	0.198
22.	Oxid de potasiu / Potassium oxide	0.694	2.302	1.222

După cum se poate observa din datele din tabel, există multe locuri în care nu se generează praf în cantități peste limita maximă admisibilă ( $2\text{mg}/\text{m}^3$ ), conform HG nr. 355/2007 - privind supravegherea sănătății lucrătorilor, cu excepția celor de la stația de concasare, moara de cărbune,

and conveying belts (samples 2, 3, 4, 5, 6).

Since the highest concentrations were measured in coal breaker area and conveying belts, we have been also interested to analyze the powder composition (table 2).

Highlighted compounds had a

buncărul și benzile transportoare (probele 2, 3, 4, 5, 6).

Deoarece cele mai mari concentrații au fost măsurate în zona stației de concasare și a benzilor transportoare am fost interesați de analiza compoziției acestor pulberi (tabelul 2).

Compușii evidențiați (bioxid de siliciu, sulfatii, fierul total exprimat ca  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , oxid de aluminiu, oxid de calciu, oxid de magneziu) au avut o concentrație mai mare de 1%. Este de remarcă faptul că  $\text{SiO}_2$  este predominant, fiind peste 25% și este considerat principalul constituent responsabil pentru problemele de sănătate ale lucrătorilor. Alte componente semnificative sunt fierul total exprimat ca  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 4\%$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 2\%$ , etc.

Analizele de difracție de raze X (XRD) efectuate în lucrarea [20] confirmă datele obținute în tabelul 2. Prin analiza XRD s-a demonstrat că silicea ( $\text{SiO}_2$ ) este constituent majoritar și are o structură cristalină (cuart).

În continuare vom prezenta rezultatele privind distribuția nanoparticulelor în diferite locuri de muncă din termocentrală. Măsurătorile au fost efectuate în 7 locuri diferite, în special în locurile de muncă în care echipamentele sunt susceptibile de generare de particule ultrafine.

Distribuția dimensională și concentrația acestor particule sunt prezentate în figura 1.

Din diagramele DMA se poate observa că în general, concentrația nanoparticulelor de cărbune este mai mare în domeniul 8-30 nm, prezentând diferite picuri care depind de locul de muncă investigat. De asemenea, este notabil faptul că valorile cele mai mari de concentrație sunt într-un domeniu limitat între 8 și 18 nm.

Referindu-ne la distribuția dimensională a particulelor din prima probă prelevată din locul de muncă al mașinistului preluare cărbune, concentrația nanoparticulelor este de peste 20.000 particule/cm<sup>3</sup> pentru dimensiunea cea mai mică de 8 nm, în timp ce pentru particulele cu diametru cuprins între 10 și 28 nm, numărul acestora este cuprins între 10.000 și 15.000 particule/cm<sup>3</sup>. O creștere importantă a ponderii nanoparticulelor în pulbere se observă la stația de concasare (proba 2), pentru care se înregistrează un vârf de aproape 100.000 particule/cm<sup>3</sup> la o dimensiune a particulelor de aproximativ 10 nm. Probele 3 și 4 ale particulelor recoltate din aerul din apropierea benzilor transportoare care aduc cărbunele la un nivel superior, au dimensiuni similare ale particulelor, dar o distribuție diferită a acestora, datorită distanței diferite față de sursa generatoare, proba 4 fiind mai aproape de stația de concasare. Un alt punct cu o concentrație mare de nanoparticule cu dimensiune mai mică de 10 nm (120.000 particule/cm<sup>3</sup>) este la moara de cărbune (proba 5).

Pe de altă parte, în regiunea în care cărbunele este evacuat din buncăr (proba 6), există o aglomerare importantă de particule de cărbune

concentrație mai mare de 1%. Este notabil faptul că  $\text{SiO}_2$  este predominant, fiind peste 25% și este considerat ca fiind principalul constituent responsabil pentru efectele dăunătoare cauzate asupra sănătății lucrătorilor. Alți constituenți semnificativi sunt  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 4\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 2\%$ .

X-ray diffraction analysis (XRD) performed in [20] confirmed the data obtained in Table 2. The XRD analysis has shown that silica ( $\text{SiO}_2$ ) is the major constituent and has a crystalline structure (quartz).

The next step was to evaluate the size distribution of ultrafine powders at nano-scale. The measurements were made at seven different places, particularly where the employers supervise or manipulate the equipment which is most susceptible to generate ultrafine particles.

The size distribution and concentration of nanoparticles are presented in figure 1.

From DMA diagrams one can notice that, generally, concentration of the coal nanoparticles is in the range of 8 - 30 nm, exhibiting different peaks depending on the investigated workplace. Also, is notable the fact that the highest values of the concentration are for sizes ranging between 8 and 18 nm.

As referring to the nanoparticle distribution of the first sample from the machinist cabin, this is over 20,000 particles/cm<sup>3</sup> for the smallest particle size (8 nm), while there are also between 10,000 and 15,000 particles/cm<sup>3</sup> with diameters ranging between 10-28 nm. A strong enhancement of the concentration of small nanoparticles is observed in the coal breaker (sample 2), where the dominant peak is close to 100,000 particles/cm<sup>3</sup> for about 10 nm size. Further the coal is transported to a higher level by means of two conveying belts (samples 3 and 4), which even though have similar amounts of micron sized particles (table 2) they have quite different nanosized particle distributions, maybe due to different distances from the generator source, sample 4 being near the coal breaker. There is another place with nanoparticle concentration exceeding 120,000 particles/cm<sup>3</sup> at the coal mills (sample 5), where is reasonable to find high concentration of size lower than 10 nm.

On the other hand, in the region where the coal is discharged into the bunker (sample 6), there is a dense cloud of coal particles, reflected in an increased concentration of almost 20,000 particles/cm<sup>3</sup>, accompanied by a series of various size particles ranging from nanoscale towards the micronscale. A similar behaviour can be also noticed on the electrofilter (sample 7), where a maximum concentration of 15,000 particles/cm<sup>3</sup> was observed. This can be attributed to the nearby environment consisting not only of fly ashes, but from coal particles as well.

Figures 2 - 4 show the electron-microscope images (SEM) of powder samples and their elemental composition done by EDAX.

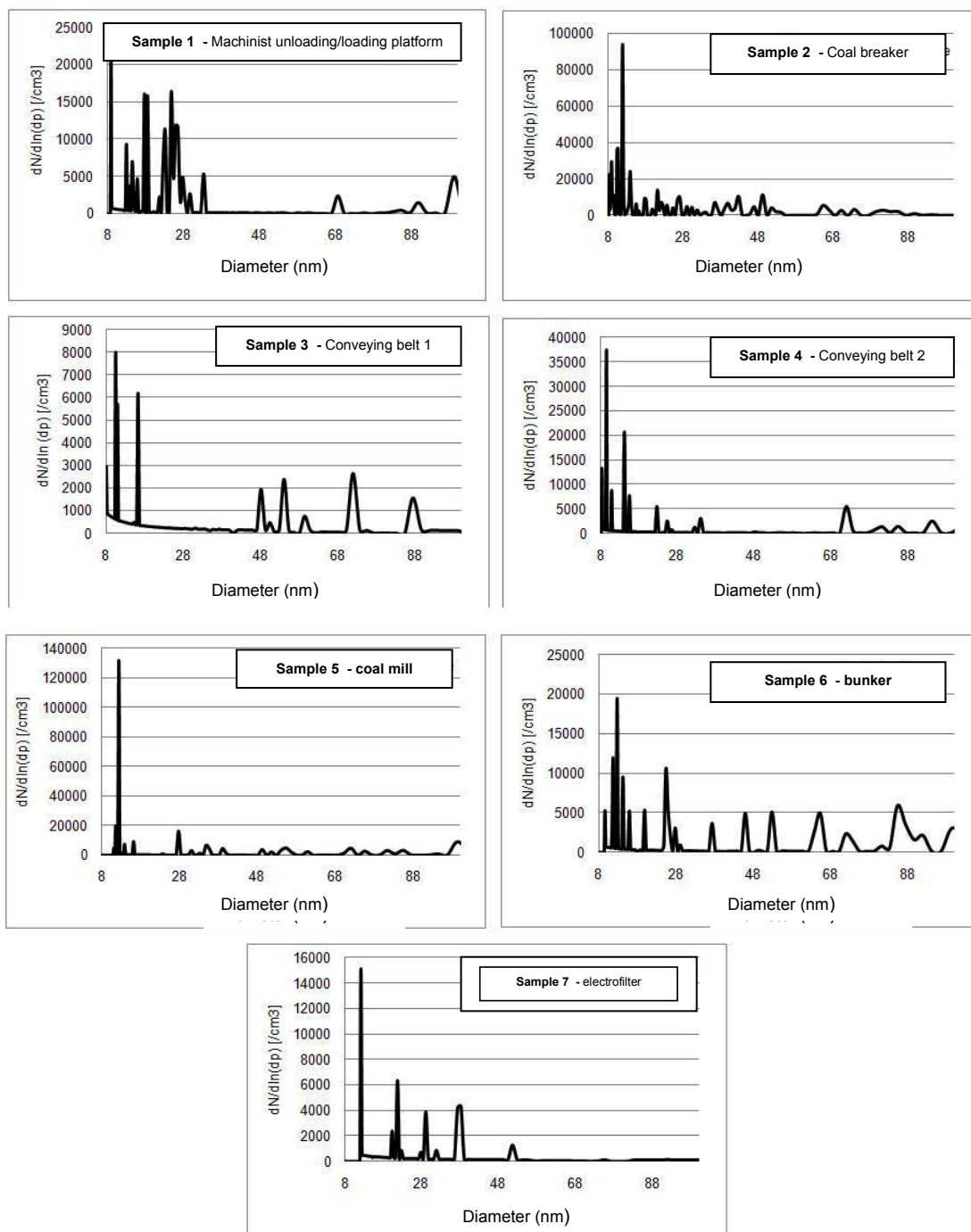


Fig. 1 - Distribuția dimensională a particulelor în diferite locuri de muncă / Nanoparticles size distribution at diferent work places.

(perdea de praf de particule), care se reflectă într-o concentrație crescută a acestora de aproape 20.000 de particule/cm<sup>3</sup>. Caracteristici asemănătoare ale particulelor se pot observa pentru proba recoltată de la electrofiltru (proba 7) unde concentrația maximă a particulelor a fost de 15.000 de particule/cm<sup>3</sup>. Acest lucru poate fi atribuit mediului de lucru care constă nu numai în cenușă, ci și în particule de cărbune.

În figurile 2 - 4 sunt prezentate imagini electrono-microscopice (SEM) ale unor probe pulverulente și compoziția elementală realizată prin EDAX.

From the SEM images one can be seen that these particles are agglomerated or aggregated to an irregular shape and their size is in the range of hundreds of nanometers to 1 millimeter.

The images EDAX reveals that the powder samples collected contain elements likes Fe, Al, Si, Pb, K, Ca, Ti, Ag. Also, from the three figures 2-4 one can see that the highest peak is for Si. These data confirm the results obtained by analyzing the chemical-oxide composition (Table 2) and measurements made by X-ray diffractometer [20], where the highest proportion is for quartz.

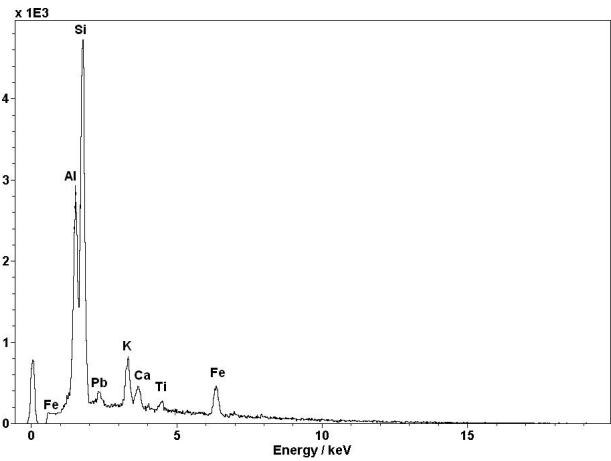
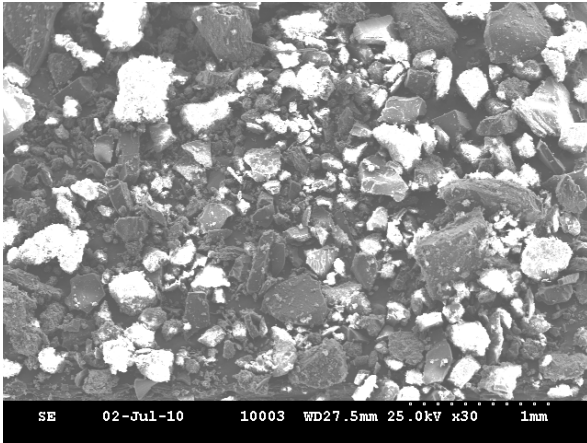


Fig. 2 - Imaginea SEM și diagrama EDAX a probei nr. 2 (stație concasare) / SEM image and EDAX diagram of sample number 2 (coal breaker).

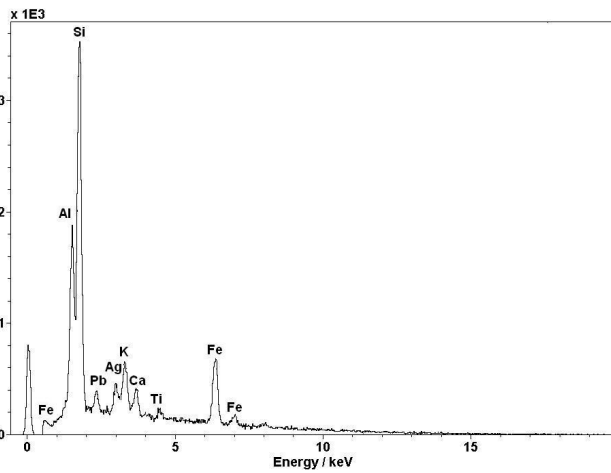
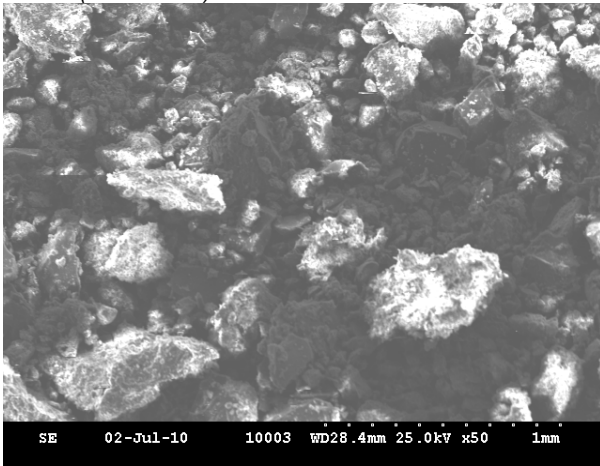


Fig. 3 - Imaginea SEM și diagrama EDAX a probei nr. 3 (banda transportoare 1) / SEM image and EDAX diagram of sample number 3 (conveying belt 1).

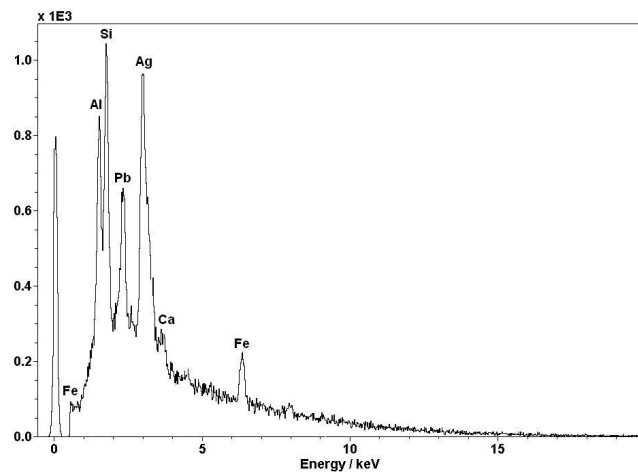
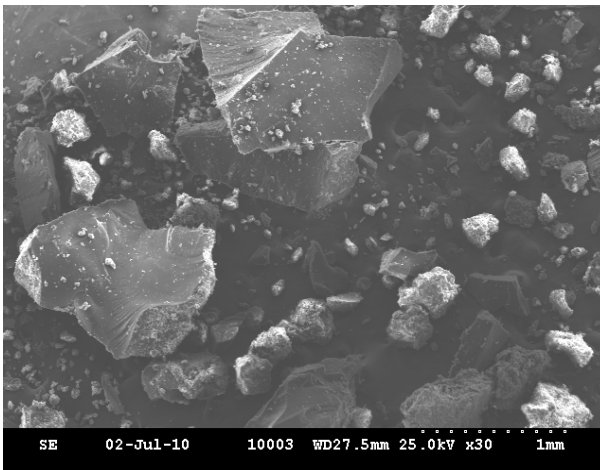


Fig. 4 - Imaginea SEM și diagrama EDAX a probei nr. 4 (banda transportoare 2) / SEM image and EDAX diagram of sample number 3 (conveying belt 2).

Din imaginile SEM se observă că aceste pulberi sunt agregate sau aglomerate de o formă neregulată, iar dimensiunea lor este într-un domeniu de la sute de nanometri până la 1 milimetru.

Din imaginile EDAX se observă că probele de pulbere colectate conțin elemente ca Fe, Al, Si, Pb, K, Ca, Ti, Ag. De asemenea din cele trei figuri

Further studies are under way to develop the air monitoring protocol for industrial hygiene assessment; at the same time it is important to document the respiratory exposure and to correlate it with toxicological and epidemiological data, in order to find out some modern technical solutions to diminish as much as reasonably possible chemical and physical contaminant

se observă că vârful cel mai mare este la Si. Aceste date confirmă rezultatele obținute prin analiza chimico-oxidică (tabelul 2) și măsurătorile efectuate cu difractometrul de raze X [20], unde proporția cea mai mare a avut-o cuarțul.

Un studiu viitor trebuie să încerce să dezvolte un protocol de monitorizare a aerului și să se verifice datele considerate și valorile pentru evaluarea igienei industriale; în același timp, este important să se efectueze o documentare a expunerii respiratorii, și să se coreleze cu datele de toxicitate și epidemiologice, cu scopul de a găsi soluțiile tehnice moderne, care să diminueze pe cât de mult posibil, speciile contaminante chimice și fizice, și să se stabilească unele măsuri pentru reducerea expunerii ocupaționale în sectorul centralelor termoelectrice [21].

#### 4. Concluzii

Investigarea compozițional-dispersională și morfologică a pulberilor la locurile de muncă din termocentrala Deva Mintia a arătat că, în multe locuri nu există depășiri față de concentrația maxim admisibilă de  $2 \text{ mg/m}^3$ . Cu toate acestea, există unele locuri de muncă, cum sunt cele din zona stației de concasare sau la benzile colectoare unde se înregistrează depășiri față de concentrația maxim admisibilă.

Referitor la compoziția oxidică a pulberilor pentru aceste locuri de muncă, acestea sunt formate în principal din oxizi de siliciu, fier sau aluminiu, calciu sau magneziu, cu peste 25%  $\text{SiO}_2$ , 4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc.

În ceea ce privește particulele ultrafine sub 100 nm, a existat o preponderență a particulelor cu diametre în intervalul de 8-30 nm. Locurile de muncă cu cea mai mare concentrație se află în zona stației de concasare și la benzile transportoare, concentrațiile depășind  $100.000 \text{ particule/cm}^3$ .

În această situație se impune ca pe viitor să se realizeze o modernizare a echipamentelor existente, astfel încât să se izoleze benzile transportoare cât mai mult, deoarece acestea pot genera un risc foarte mare privind sănătatea personalului care deservește echipamentele respective.

Punerea în aplicare a unui program de gestionare a riscurilor la locurile de muncă unde sunt expuneri mari de pulberi, inclusiv nanoparticule, poate ajuta la minimizarea riscului privind starea de sănătate a personalului expus la astfel de riscuri. Pentru reducerea efectelor negative asupra stării de sănătate purtarea echipamentului individual de protecție este principala măsură împotriva inhalării de nanoparticule.

#### Mulțumiri

Lucrarea este susținută de către Planul Național de Cercetare, Dezvoltare și Inovare, Proiect PNII 22-090/2008.

species and establish some measures aiming to reduce the occupational exposure in the power plant sector [21].

#### 4. Conclusion

Morpho-structural investigations of powders sampled from thermo-electric power-plant Deva-Mintia have shown that in quantitative terms micron particles do not exceed the limits imposed by the standards in force, below  $2 \text{ mg/m}^3$  in air in most locations. However, there are some places as in the region of breaking section where the crushed coal is downloaded on belts or in bunkers, where the admitted limit is above the  $2 \text{ mg/m}^3$ .

Regarding the composition of the powder, this was mainly based on silica or iron, aluminum, calcium or magnesium oxides, with more than 25%  $\text{SiO}_2$ , 4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 10%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc.

Referring to ultrafine particles below 100 nm, there was a preponderance of diameters in the range of 8-30 nm. Workplaces with the greatest concentrations are in the coal breaking area, where the values exceeded  $100,000 \text{ particles/cm}^3$ .

It is obvious that a change of equipment is required in order to isolate the coal routes, especially where coal is unloaded as powder. In these places large amounts of nanoparticles are generated, that can cause a serious risk to the personnel health.

By identifying the species existing in the crystalline state of dust in various workplaces at Deva-Mintia power plant it was found that the silica ( $\text{SiO}_2$ ) as quartz was a major constituent (confirmed by chemical analysis) and therefore it is considered as the main constituent responsible for the harmful effects on occupational health. Aluminum silicate ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  or  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) is crystalline as well. The other compounds are in amorphous state, or quantitatively insignificant to cause hazardous effects on workers.

The implementation of a health risk management program in workplaces with exposure to powders, including nanosized materials, may contribute to minimize the potential health risk for personnel exposed to such materials. In order to reduce the harmful health effects on the operator, the protection against nanoparticles inhalation is compulsory.

#### Acknowledgement

The paper was supported by the Romanian National Authority for Scientific Research, Project PNII 22-090/2008.

\*\*\*\*\*

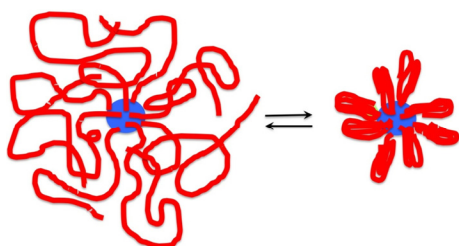


## REFERENCES

1. xxx, European Commission, 2005. Nanotechnology for Health, ISBN 92-894-9599-5.
2. G. Oberdörster, Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles, *Int. Arch. Occ. Env. Hea.*, 2001, **74** (1), 1.
3. D. M. Brown, V. Stone, P. Findlay, W. Macnee, and K. Donaldson, Increased inflammation and intracellular calcium caused by ultrafine carbon black is independent of transition metals or other soluble components, *Occup. Environ. Medicine* 2000, **57**, 685.
4. K. Donaldson, X.Y. Li, and W. Macnee, Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury, *J. Aerosol Sci.* 1998, **29**, 553.
5. K. Donaldson, V. Stone, A. Clouter, L. Renwick, and W. Macnee, Ultrafine particles. *Occup Environ. Medicine* 2001, **587**, 553.
6. A.D. Maynard, and E.D. Kuempel, Airborne nanostructured particles and occupational health. *J. of Nanoparticle Research* 2005, **7**, 587.
7. G. Oberdörster, E. Oberdörster and J. Oberdörster, Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles, *Environmental Health Perspectives* 2005, **113** (7), 823.
8. G. Oberdörster, V. Stones, K. Donaldson, Toxicology of nanoparticles: A historical perspective, *Nanotoxicology*, 2007, **1**(1), 2.
9. A. Nemmar, P.H. Hoet, B. Vanquickenborne, D. Dinsdala, M. Thomeer, and M.F. Hoylaerts, Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans, *Circulation*, 2002, **105** (4), 411.
10. A. Nemmar, M.F. Hoylaerts, P.H. Hoet, D. Dinsdale, T. Smith, and H. Xu, Ultrafine particles affect experimental thrombosis in an in vivo hamster model, *Am. J. Respir. Crit. Care. Med.* 2002, **166** (7), 998.
11. A. Nemmar, M.F. Hoylaerts, H.P. Hoet, J. Vermeylen, and B. Nemery, Size effect of intratracheally instilled particles on pulmonary inflammation and vascular thrombosis, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2003, **186**(1), 38.
12. H.H. Yi, J.M. Hao, L. Duan, X.H. Li, and X.M. Guo, Characteristics of inhalable particulate matter concentration and size distribution from power plants in China. *Journal of the Air & Waste Management Association* 2006, **56** (9), 1243, 2006.
13. C.F. Zhang, Y. Qiang, and J.M. Sun, Characteristics of particulate matter from emissions of four typical coal-fired power plants in China, *Fuel Processing Technology* 2005, **86** (7), 757.
14. S. Hasegawa, M. Hirabayashi, S. Koboyashi, Y. Moriguchi, Y. Kondo, K. Tanabe, and S. Wakamatsu, Size Distribution and Characterization of Ultrafine Particles in Roadside Atmosphere, *J. of Environmental Science and Health*, part. A, 2004, **A39** (10), 2671.
15. C. Asbach, H. Kaminski, H. Fissan, C. Monz, D. Dahmann, S. Mulhopt, H. R. Paur, H. J. Kiesling, F. Herrman, M. Voetz, and T. A. J. Kuhlbusch, Comparison of four mobility particle sizer with different time resolution for stationary exposure measurements, *J. Nanoparts Res.* 2009.
16. B. Davison, D. Whyatt, and C. Boardman, Aerosol evolution from a busy road in North-west England, *Meteorologische Zeitschrift*, 2009, **18**(1), 055.
17. M. Bărbuță, M. Harja, and D. Babor, Concrete polymer with fly ash. Morphologic analysis based on scanning electron microscopic observations, *Romanian Journal of Materials*, 2010, **40**(1), 3.
18. V. Burghilea, F. Murariu, G. Voicu, C. Cristea, and A. Nan, Granular active carbon, *Romanian Journal of Materials*, 2009, **39** (2), 140.
19. D. Radu, Z. Ghizdăveț, and A. David, Criteria for comparative evaluation of thermal-chemical potential of fuels. Implications for cement industry, *Romanian Journal of Materials*, 2009, **39** (4), 326.
20. A. Răducanu, A. Suvergel, G. Darie, I. Rau, C. Grigoriu, C. Viespe, T. Vasiliu, I.D. Popescu, and E. Codorean, Structural characterization and *in vitro* cytotoxic potential of coal dust in a Romanian power plant, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2010, **9**(9), 1297.
21. A. Răducanu, A. Suvergel, A. Stanca, and A. Meghea, The evaluation of performances of installations by power plants from Romania concerning professional risks, *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 2008, **4**, 210.

\*\*\*\*\*

## MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS



### Particles 2011

#### Stimuli – Responsive Particles and Particle Assemblies

9 – 12 July 2011, Berlin, Germany

Particles 2011 is an international conference examining the science, technology and applications of stimuli responsive functional particles and particle assemblies in diverse application areas.

#### Contact:

<http://nanoparticles.org/Particles2011/>

\*\*\*\*\*