



**„POLITEHNICA” UNIVERSITY OF BUCUREȘTI**

**ȘCOALA DOCTORALĂ INGINERIE MECANICĂ ȘI MECATRONICĂ**

Nr. Decizi 629 din 14.12.2020

# **TEZĂ DE DOCTORAT**

**CONTRIBUȚII LA VALORIFICAREA ENERGETICĂ SUPERIOARĂ A  
ULEIURILOR UZATE UTILIZÂND MATERIALE NANOSTRUCTURATE**

**Autor: Ing. Dragne Mihai Ionel**

**Conducător de doctorat: prof. dr. ing. Ionel Gh. Pișă**

**COMISIA PENTRU SUSȚINEREA PUBLICĂ A TEZEI DE DOCTORAT**

Președinte	prof. dr. ing. Radu Chiriac	de la	Universitatea Politehnica București
Conducător de doctorat	prof. dr. ing. Ionel Gh. Pișă	de la	Universitatea Politehnica București
Referent	prof. dr. ing. Lucian Mihăescu	de la	Universitatea Politehnica București
Referent	prof. dr. ing. Ion Ion	de la	Universitatea DUNĂREA DE JOS-Galați
Referent	dr. ing. Adam Andrei Adrian	de la	INCDE ICEMENERG București

**BUCUREȘTI  
2020**

## ABSTRACT

Uleiurile uzate rezultă din lubrifianți de origine naturală sau sintetică, folosite în motoarele cu ardere internă și în procesele industriale. În același timp, uleiurile uzate sunt considerate deșeuri toxice și periculoase atât pentru mediul înconjurător, cât și pentru om.

Deținătorii de uleiuri uzate sunt obligați să asigure depozitarea sortată și închiderea etanșă a recipientelor diferitelor tipuri de uleiuri uzate. Recipientele etanșe, în care se colectează uleiurile uzate, necesită o rezistență destul de mare la șocul mecanic și termic, acestea fiind depozitate în spații special amenajate pentru prevenirea poluării mediului înconjurător, în cazul scurgerilor neprevăzute. Amestecarea uleiurilor uzate între ele sau a uleiurilor care conțin bifenili policlorurați sau alți compuși similari, evacuarea pe sol și deversarea acestora este strict interzisă.

Persoanele fizice deținătoare de ulei uzat au obligativitatea să înmâneze gratuit întreaga cantitate persoanelor juridice autorizate colectării de uleiuri uzate.

Uleiurile utilizate, care provin de la motoarele termice, se uzează în timpul funcționării, provocând modificarea proprietăților acestora, și necesită schimbarea lor. În general, factorii frecvenți care duc la uzura uleiului sunt particulele metalice din motor rămase în ulei, murdăria și, uneori, apa. Uleiurile uzate conțin particule metalice și hidrocarburi.

Poluarea mediului înconjurător cu uleiuri uzate poate fi redusă dacă aceste deșeuri periculoase se valorifică prin purificarea și re folosirea lor în domeniul auto, cât și în cea industrială. Această tehnologie de purificare a uleiurilor uzate necesită eforturi organizatorice, științifice și economice pentru o evoluție a acestei ramuri.

Lucrarea propune dezvoltarea de tehnologii avansate și integrate pentru materiale cu proprietăți adsorbante (de exemplu bentonita) și utilizarea acestor materiale în procese de recuperare a uleiului uzat, cu efect de purificare și recuperare a energiei. Obiectivul principal este înlocuirea combustibilului diesel, care este un combustibil scump, cu uleiuri purificate pentru producerea de energie. Pentru realizarea acestuia, trebuie să ne îndreptăm atenția către două seturi importante de experimente de laborator.

Primele teste sunt legate de determinarea concentrației optime de bentonită pentru îndepărtarea metalelor din uleiul uzat. Purificarea uleiului uzat conduce la protecția instalației de ardere, la creșterea duratei de viață a acesteia și la reducerea emisiilor poluante. Al doilea set de experimente se referă la determinarea caracteristicilor energetice ale uleiului uzat și uleiului uzat purificat, pentru producerea de energie. S-a determinat analiza elementară, puterea calorică inferioară, vâscozitatea, densitatea și analiza cenușii. S-a făcut testarea experimentală a procesului de ardere pe un cazan la scară mică, iar rezultatele au arătat un proces îmbunătățit al arderii și scăderea emisiilor poluante pentru uleiul uzat purificat.

Poluarea mediului este o problemă de actualitate și încercarea obținerii de combustibili nepoluanti sau recuperarea de materiale reziduale în scopuri energetice, preocupă mulți cercetători în prezent.

Uleiurile de motor utilizate se pot contamina cu impuritățile rezultate din procese nedorite de oxidare: sedimente, apă, particule metalice și aditivi degradați [1]. Există mai multe metode pentru a elimina acești contaminanți.

Tehnologia propusă vizează procesul de purificare a uleiurilor reziduale provenite din motoarele cu ardere internă, prin tratarea cu compuși nanostructurați naturali sau modificați. În această privință, s-a ales bentonita ca material nanostructurat. Pulberea de bentonită joacă un rol important în purificarea uleiurilor uzate [2].

În final, această metodă de purificare a uleiului uzat a fost aplicată la o hală industrială, de la un service auto.

Aplicarea rezultatelor cercetării va contribui la asigurarea unei dezvoltări economice durabile la nivelul domeniului analizat. Prin aceasta, se promovează exploatarea și utilizarea zăcămintelor de absorbanți naturali (bentonite, zeoliti) și utilizarea unor noi resurse energetice, economisind, totodată, resursele clasice. Un beneficiu important al tratării-purificării uleiurilor uzate constă în eliminarea unei surse de poluare complexe și readucerea în consum a unui material combustibil. Ca urmare a investițiilor pentru exploatarea și utilizarea în domeniul proiectului a zăcămintelor naturale de absorbanți, va avea loc o dezvoltare economică a zonei geografice respective, ceea ce va conduce la îmbunătățirea condițiilor de viață și de sănătate ale populației locale.

Prin crearea de noi locuri de muncă, deci prin creșterea gradului de ocupare a forței de muncă, se contribuie și la creșterea nivelului de trai al populației. De asemenea, prin lucrările din cadrul temei, se susțin locuri de muncă pentru specialiștii de înaltă valoare din domeniul cercetării, oferindu-se, în același timp, condiții pentru formarea unor specialiști în domeniu și îmbogățirea experienței prin acumularea cunoștințelor de ultimă noutate din domeniu.

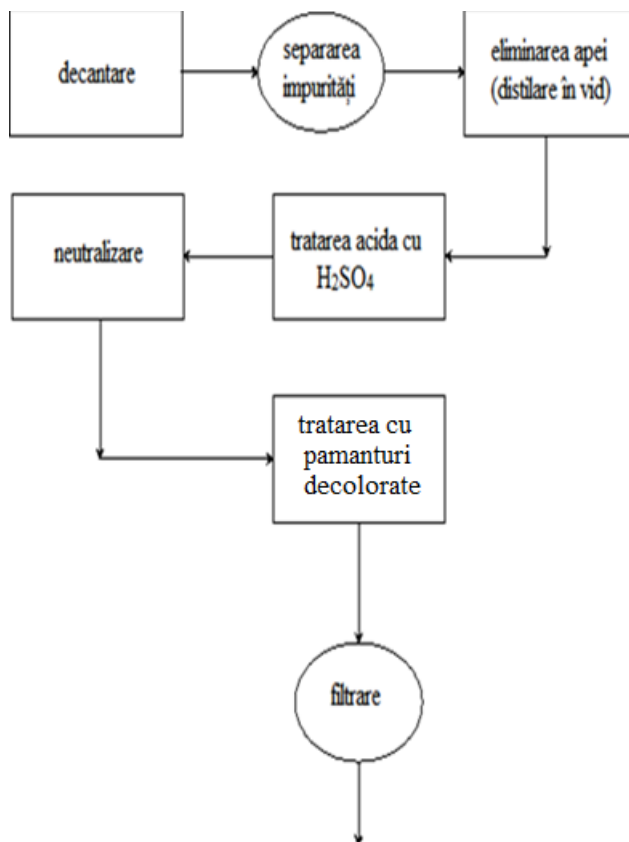
## **CAPITOLUL 1. INTRODUCERE**

În acest prim capitol se prezintă problema de actualitate în ceea ce privește încercarea obținerii de combustibili nepoluante sau recuperarea de materiale reziduale în scopuri energetice, care preocupă mulți cercetători în prezent. Este necesar să se rezolve problema uleiurilor uzate ale vehiculele rutiere în conformitate cu DIRECTIVA 2008/98 / CE privind deșeurile și legislația națională în vigoare: Decizia nr. 235 din 7 martie 2007. Prezenta hotărâre prevede toate operațiunile prin care uleiurile uzate pot fi transferate de la deținător la operatorii economici care pot colecta, valorifica sau elimina aceste uleiuri sau utilizarea acestora drept combustibil cu recuperare adecvată a căldurii generate. Uleiurile de motor sunt utilizate pentru a unge componentele ansamblului motorului, iar proprietățile esențiale ale acestuia sunt: ungere / lubrifiere pentru a reduce frecarea între părțile mobile, răcirea pieselor cu care intră în contact, în special pistonul, curățarea pieselor de rezidurile depuse în urma procesului de ardere (de exemplu, cilindri, segmenti, piston), protecție împotriva coroziunii chimice a pieselor motorului. Contaminarea cu particule se datorează arderii incomplete a combustibilului și conduce la creșterea vâscozității uleiului.

## **CAPITOLUL 2. STADIUL ACTUAL AL VALORIFICĂRII PRIN ARDERE A ULEIURILOR UZATE DIN ROMÂNIA ȘI CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMIE ALE ULEIURILOR UZATE**

În acest capitol sunt prezentate problemele uleiurilor uzate provenite din domeniul auto, precum colectarea, depozitarea, transportul și procesarea pe categorii corespunzătoare a acestui reziduu.

Au fost realizate studii numeroase la nivel mondial, care au condus la evidențierea toxicității uleiurilor uzate, pe baza cărora s-au elaborat tehnologii de purificare a acestora. În prezent, printre cele mai cunoscute și aplicate procedee tehnologice se numără și: procedeul TDA, procedeul INTERLINE și procedeul CEP-Mohawk. Acestea realizează separarea unui combustibil și a unei fracții de ulei purificat care, în urma unor prelucrări, se folosește la fabricarea uleiurilor lubrifiante. Problemele referitoare la reducerea poluării cu uleiuri uzate și legate de valorificarea acestor deșeuri periculoase sunt încă numeroase și necesită, în permanență, multe eforturi organizatorice, științifice și economice pentru rezolvare. În continuare este prezentată schema bloc a procedurii de purificare a uleiurilor uzate.



**Fig. 2.1** Schema bloc a procedurii de purificare a uleiurilor uzate. [3]

Pornind de la această schemă, s-a urmărit eliminarea impurităților din uleiul uzat, fără să se apeleze la un proces chimic.

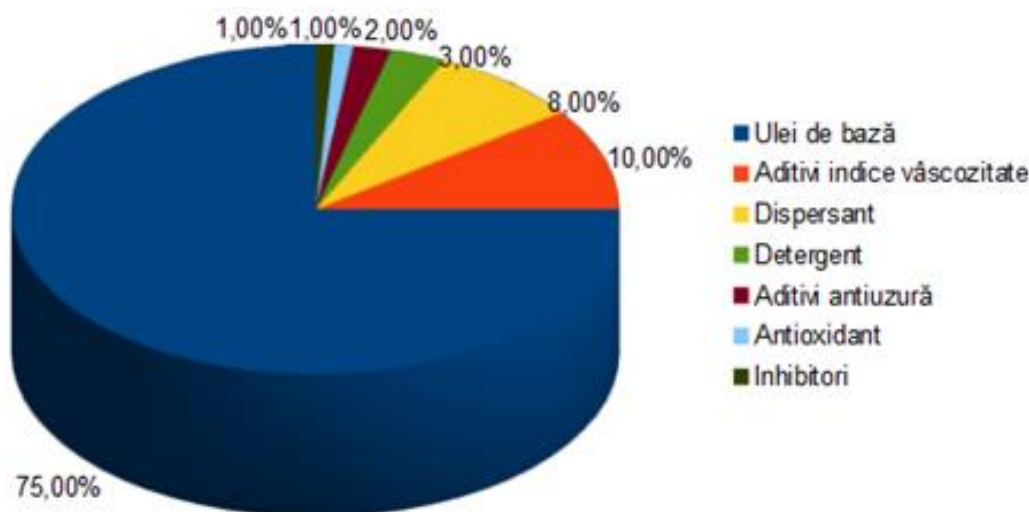
Tot în cadrul acestui capitol sunt prezentate caracteristicile fizico-chimice și energetice ale uleiurilor minerale și cele uzate. Ungerea motoarelor termice se face cu ajutorul uleiului mineral, acesta având o compoziție complexă:

- Uleiuri de bază, aproximativ de 75-85%
- Aditivi, aproximativ de 15-25%

Uleiurile de bază au rol principal de lubrifiere a pieselor. În funcție de clasificare, de materia primă utilizată și de tehnica de fabricare, acestea sunt:

- uleiuri de bază minerale, atunci când materia primă este petrolul;
- uleiuri de bază sintetice, care se obțin prin metode chimice;
- uleiurile de bază semi-sinetice, sunt amestecuri de uleiuri minerale și uleiuri sintetice în proporție aproximativă de 20-30%.

Aditivii sunt substanțe chimice, care prin amestecul cu uleiul de bază, îmbunătățesc semnificativ caracteristicile acestuia în sistemul de ungere ale motoarelor termice.



**Fig.2.2** Compoziția aditivilor dintr-un ulei de motor (SAE 5W-30) [6]

Proprietățile fizico-chimice ale uleiurilor de motor depind în mare măsură de tipul uleiului de bază, de tehnologia aplicată la fabricare, precum și de natura aditivilor implementați în uleiul de bază.

Octuozitatea și vâscozitatea sunt principalele caracteristici de ungere și de curgere ale uleiurilor. Densitatea uleiurilor, variază între 0,88 și 0,99 g/cm<sup>3</sup>. Punctul de inflamabilitate reprezintă temperatura minimă la care vaporii de ulei se aprind în prezența unei flăcări, aceasta fiind cuprinsă între 200-250°C, la ulei.

Metodele de analiză sunt aceleași atât pentru caracteristicile uleiurilor uzate, cât și pentru caracteristicile uleiurilor minerale (lubrifiante). În urma analizei unor probe de ulei uzat, rezultate din diferite categorii, s-a stabilit o compoziție medie a uleiului uzat.

**Tabelul 2.2** Compoziția medie a uleiurilor uzate [7]

Component	% masă
Benzină (punct final de fierbere 177°C)	1-6
Motorină (punct final de fierbere 177-343°C)	10-15
Ulei (interval de fierbere 343-429°C)	60-70
Ulei greu (bright stook)	0-10
Apă	0-10

Aditivi	7-15
Prođuși de oxidare	5-8
Particule solide (praf, cãrbune)	1-3

Caracteristicile uleiurilor uzate:

a) Uleiuri TIN

**Tabelul 2.3** Caracteristicile uleiurilor TIN [7]

Caracteristici	TIN 82/EP/90	TIN 125/EP/100
Densitate la 20°C max., g/cm <sup>3</sup>	0,919	0,924
Punct de congelare, 0°C max.	-20	-15
Vãscozitate la 50°C, cSt	82...90	130...140
Coroziune pe lama de cupru, max.	2	2
Coroziune pe oțel	-	-
KOH/g, min.	-	-
Apã (metoda distilãrii) %	lipsã	lipsã
Impuritãți mecanice, %	lipsã	lipsã

b) Uleiuri L

**Tabelul 2.4** Caracteristicile uleiurilor L [7]

Caracteristici	L235
Densitate relativã la 20°C, g/cm <sup>3</sup>	0,910
Vãscozitate la 50°C, cSt	228...244
Vãscozitate Engler °E, la 50°C	30...32
Vãscozitate la 100°C, cSt	26
Vãscozitate la 100°C, °E	3,6
Punct de congelare, 0°C max.	-4
Impuritãți mecanice	lipsã
Cenușã, %, max.	0,01
Cifra de cocs, % max.	1,4
Aciditate mineralã și alcalinitate	lipsã
Aciditate organicã, KOH/g, max.	0,04
Apã (metoda distilãrii)	Lipsã

c) Uleiuri H

**Tabelul 2.5** Caracteristicile uleiurilor H [7]

Caracteristici	H100	H46A
Densitate relativã la 15°C max., g/cm <sup>3</sup>	0,910	0,905
Vãscozitate cinematicã la 40°C, cSt	90...110	44...49
Aciditate organicã KOH/g, max.	0,05	0,2
Punct de curgere, °C	-8	-35
Acțiune corozivã pe cupru	16	16
Tendința de spumare 5' suflare cu aer	15	9
Cenușã, % max.	0,01	0,01

În continuare, se face o comparație între caracteristicile uleiurilor minerale și cele uzate, după cum urmează:

Uleiurile minerale se obțin prin distilarea în vid a păcurii. În urma procesului de distilare rezultă uleiuri, vaseline și asfalt. Uleiurile sunt amestecuri de alcani, alchene, cicloalcani, hidrocarburi aromatice, compuși ciclici cu azot și sulf cu masa moleculară cuprinsă între 300 și 1000 unități atomice de masă. Prezența alcanilor (parafinelor) este dorită în compoziția uleiurilor, în timp ce olefinele (alchenele) și compușii cu sulf diminuează mult calitățile unui lubrifiant.

Uleiurile uzate se obțin în urma uzării uleiurilor minerale lubrifiante, acest proces necesitând o colectare și sortare adecvată, în recipiente etanșe, rezistente la șoc mecanic și termic.

Conținutul de apă are valori nedetectabile în uleiurile minerale față de uleiurile uzate și are o pondere de 0 – 10 % din densitatea uleiurilor minerale, cât și a celor uzate, care este dependentă de temperatură, dar diferă puțin ( $880\div 990$ )  $\text{kg}/\text{m}^3$  la uleiurile minerale față de ( $950\div 990$ )  $\text{kg}/\text{m}^3$  la uleiurile uzate.

Densitatea motorinei este de aproximativ  $830 \text{ kg}/\text{m}^3$ . Din cauza densității apropiate a motorinei și a uleiurilor, acestea sunt ușor miscibile, iar după amestecare nu se produc separări.

Punctul de inflamabilitate este temperatura minimă la care vaporii degajați în amestec cu aerul se aprind de la o sursă incandescentă, la o presiune atmosferică normală. Uleiurile minerale au punctul de inflamabilitate cu valori cuprinse între ( $200 \div 250$ )  $^{\circ}\text{C}$ , față de uleiurile uzate, care au punctul de inflamabilitate între ( $160\div 190$ )  $^{\circ}\text{C}$ . Aceste valori sunt mult mai ridicate decât cea a motorinei ( $81^{\circ}\text{C}$ ). Totuși, amestecurile cu combustibil lichid ușor au punctul de inflamabilitate apropiat de cel al motorinei. [9]

Vâscozitatea uleiului mineral este dependentă de temperatură. La o temperatură de  $20^{\circ}\text{C}$ , acesta va avea o vâscozitate cuprinsă între valorile ( $13,2\div 14,5$ )  $^{\circ}\text{E}$ .

Vâscozitatea uleiului uzat este și ea dependentă de temperatură. La o temperatură de  $50^{\circ}\text{C}$ , acesta va avea o vâscozitate cuprinsă între ( $11,6 \div 14,7$ )  $^{\circ}\text{E}$ .

Procentul de sulf din uleiul mineral și cel uzat este aproape inexistent, acest lucru fiind un aspect pozitiv, deoarece, în urma arderii sulfurului, se formează anhidrida sulfurică  $\text{SO}_3$ , care, prin hidratare cu apă din gazele de ardere, formează acidul sulfuric  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Avantajul cantități reduse de sulf din uleiuri este acela de diminuare a procesului de corodare a suprafețelor reci ale cazanelor. [9]

Legea nr.22/2011 din 28 iulie 2011 este deosebit de importantă pentru tematica acestei teze, privind stabilirea valorilor limită, a valorilor de prag și a criteriilor și metodelor de evaluare a conținutului de metale din uleiul uzat. Obiectivul acestei legi este de a preveni, a elimina, a limita deteriorarea, precum și de a îmbunătăți calitatea aerului, în vederea evitării efectelor negative asupra sănătății omului și a mediului. [11]

În urma procesului de ardere a uleiului uzat rămâne o cantitate considerabilă de cenușă, care conține reziduu de metale, aceasta fiind eliminată în mare parte prin gazele de ardere evacuate. În urma experimentelor făcute, 1 litru de ulei uzat conține aproximativ 200 mg impurități de metale, la  $10 \text{ m}^3\text{N}$  gaze de ardere, rezultând astfel o concentrație de metale grele de  $20 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3\text{N}}$ , fiind o cantitatea destul de mare, care este eliminată în aer și apoi se infiltrează în sol.

Metalele cu un procent destul de mare, care se regăsesc în compoziție uleiului uzat și care afectează omul sunt: fierul (Fe), zincul (Zn), Plumbul (Pb), Cadmiu (Cd), Cupru (Cu), Nichel (Ni).

Fierul, cu toate că buna funcționare a sistemului imunitar este dependentă de acest element, inhalat și ingerat în cantități excesive, acesta devine toxic pentru oameni, deoarece reacționează cu peroxizii din corp, producând radicali liberi și declanșând boli cum ar fi: Alzheime, cancer, Parkinson, artitra, boli cardiovasculare și multe altele. [12]

Expunerea acută la oxizi de zinc determină iritația tractului respirator și are simptome ca: dureri toracice, tuse, febră, cefalee, greață și dureri musculare. [11]

Efectul asupra sănătății asociate poluării cu plumbul și compușilor săi, duce la scăderea auzului, întârzieri în dezvoltare (la nou-născuți), hipertensiune, nerotoxicitate, creșterea infertilității, mai ales la bărbați, și sinteza hemoglobinei. Reducerea sintezei hemoglobinei în sânge mărește șansele de apariție a unor anemii severe și, în același timp, poate provoca incapacitatea de concentrare și scăderea capacității de memorare, acestea fiind consecințe ale afecțiunilor sistemului nervos central. Copiii sunt cei mai afectați de acest element, deoarece probabilitatea de ingestie a solului poluat cu plumb este mai mare la copii cu vârste mai mici de 5 ani.[11]

Cele mai afectate organe la expunerea cu cadmiu, sunt plămânii și rinichii, datorită ingestiei sau inhalării. Un alt efect la expunerea cu cadmiu este aceea că sporește apariția impotenței la bărbați. De asemenea, pot apărea artero-scleroze, în funcție de cantitatea de cadmiu din sânge. La rinichi, cel mai des întâlnite afecțiuni sunt acumularea de minerale.[11]

Alergiile la nichel sunt frecvent sesizate, la cei care intră în contact des cu acesta, mai exact la nivel dermic, provocând, astfel, dermatita alergică de contact. Cea mai importantă problemă de sănătate la expunerea cu nichel, este cancerul pulmonar, cancerul foselor nazale și al sinusurilor paranazale, chiar dacă acest reziduu este inhalat în cantități mici. Alte afecțiuni înregistrate la expunerea cu nichel, sunt senzația de gust metalic și scăderea vitalității atât fizice, cât și psihice.[11]

### **CAPITOLUL 3. TEHNOLOGII PENTRU PURIFICAREA ULEIURILOR UZATE. MATERIALE NANOSTRUCTURATE FILTRANTE**

Acest capitol este destinat prezentării de materiale adsorbante și în special a bentonitei. Această argilă va fi folosită în experimentele efectuate. În acest capitol se vor prezenta și compara și alte metode de purificare a uleiurilor uzate.

Bentonitele sunt constituite, în principal, din montmorillonit, acestea având o duritate mică, sunt ușoare, au o culoare albă cu nuanțe verde-albăstrui, roz, galbene, brune. Granulația variază între 1-500 milimicroni. Spărtura este tipică concoidală. Greutatea specifică este între 2,7 – 2,8 g/cm<sup>3</sup>, 1,6 – 1,8 g/cm<sup>3</sup>. Au aspect compact sau poros. [13]

Formula chimică a montmorillonitului este:  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_n\text{H}_2\text{O}$ .

Alumo-silicații hidratați sunt formațiunile care alcătuiesc bentonita, aceasta având o capacitate de adsorbție și de schimb de ioni mare, datorită faptului că, în mare parte, este alcătuită din montmorillonit.

Unii cationi pot fi înlocuiți, datorită alumo-silicaților hidratați, care alcătuiesc molecule complexe.

Schimbul de cationi și capacitatea de adsorbție depinde de cristalinitate a particulelor, de structura porilor, de particularitățile texturale și structurale, de pH-ul și temperatura soluției, de timpul de contact soluție-adsorbant, de natura chimică a suprafeței sorbentului și de cationul prezent în stratul mobil.

Tehnologiile de purificare a uleiurilor uzate sunt vaste, dar în acest capitol s-au prezentat doar cele mai apropiate de metoda de purificare a uleiului uzat din cadrul tezei, și anume: tehnologia Revivoil, tehnologia Blowdec, tehnologia Dunwell, tehnologia Prop.

Numele tehnologiei: PROP [14]



Licențiator: Phillips Petroleum Company

Descrierea procesului:

În acest proces, uleiul uzat este tratat cu fosfat de diamoniu dizolvat în apă pentru separarea metalelor și a cenușii. Următorul pas este acela că amestecul preîncălzit, format din uleiul uzat și soluția de tartare, este trimis într-un recipient în care apa sărată este dispersată în ulei. Compușii de metal-fosfat formați în urma reacției chimice sunt eliminați prin filtrare. Fosfații nu prezintă un pericol pentru mediul înconjurător, așadar se pot înlătura ușor.

Uleiul filtrat este îmborsărit prin separarea hidrocarburilor ușoare și a apei, care poate fi folosită pentru necesitățile uzinelor.

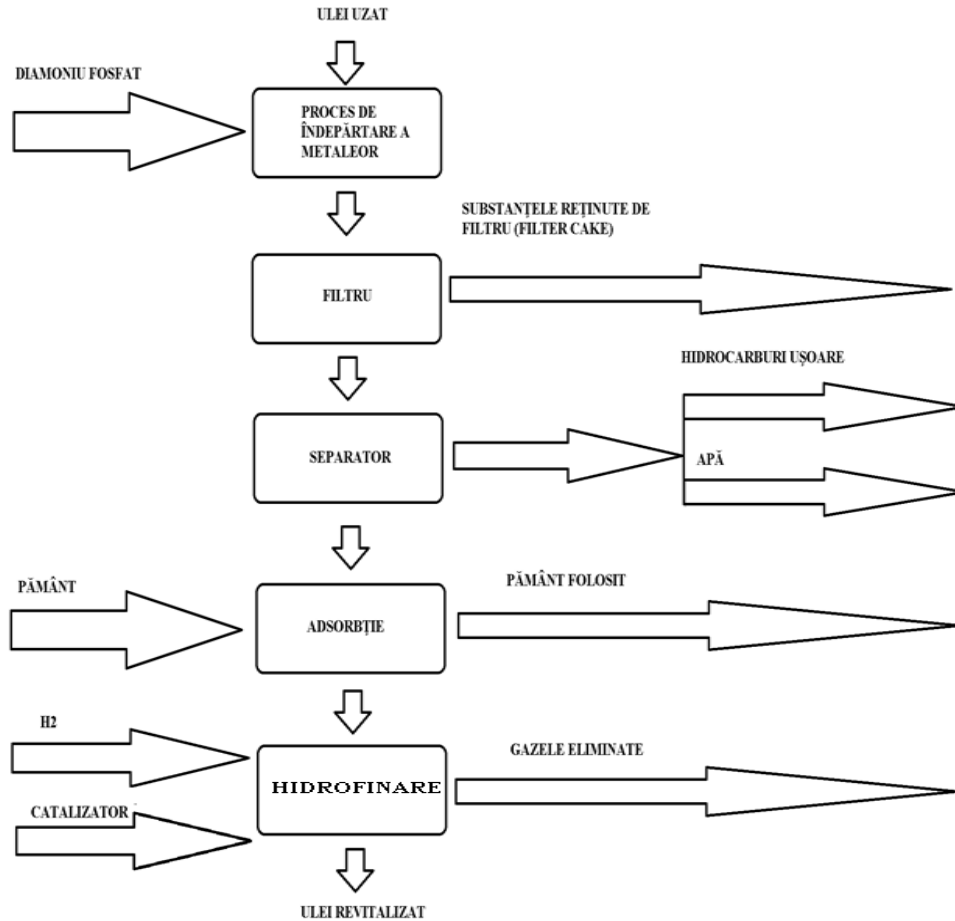
După îmborsărire, uleiul este amestecat cu hidrogen și este filtrat cu pământ de diatomee pentru eliminarea urmelor de compuși, care pot otrăvi catalizatorul de hidrotratare. Substanțele reținute de filtru, în general, sunt arse, iar pământul de diatomee este reciclat.

La final, uleiul este trecut prin catalizatorul nichel/molibden în reactorul de hidrogenare, unde compușii ce conțin oxigen, sulf, clor, azot sunt îndepărtați și culoarea uleiului este îmbunătățită.

Concluzii:

Această metodă este destul de costisitoare. Este nevoie atât de tratamentul prin adsorbție, cât și cel de hidrofinare.

Avantajul îl reprezintă calitatea uleiului, care conține sub 10 ppm resturi de metale. Deocamdată, metoda a fost aplicată în industrie. Au fost construite câteva uzine, dar nu sunt operaționale din cauza problemelor financiare.



**Fig.3.1** Schema tehnologică Prop [14]

## **CAPITOLUL 4. STUDIUL MODELĂRII CAPACITĂȚII DE ADSORBȚIE ÎN SCOPUL PURIFICĂRII ULEIURILOR UZATE**

În capitolul numărul 4 s-a aprofundat din literatura de specialitate adsorbția ca operație unitară, precum și echilibrul termodinamic al adsorbției, echilibrul la adsorbția ionilor de electroliți tari, adsorbția activată, cinetica procesului de adsorbție, teoriile asupra procesului de adsorbție, tipuri de difuziune întâlnite la adsorbție, coeficienți de difuziune la adsorbție, transferul de masă la adsorbție, viteza de transfer de masă la adsorbție, metodele de contactare a fazelor pentru realizarea transferului de masă în operațiile de adsorbție, contactarea în trepte și contactarea în strat fix.

Acest capitol a condus la dezvoltarea unui model matematic în cadrul acestei teze și la alegerea celei mai apropiate relații de calcul care reflectă procesul de purificare a uleiului uzat, folosind bentonitele. Relațiile de calcul alese sunt relațiile lui Freundlich 5.2 și ale lui Kul și Koyuncu [17] 5.3:

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (4.31)$$

$$Q_e = K_F \cdot C_0^{1/n} \quad (4.32)$$

## CAPITOLUL 5. CERCETĂRI EXPERIMENTALE REFERITOARE LA PURIFICAREA ULEIURILOR UZATE ÎN SCOPUL VALORIFICĂRII ENERGETICE

În cadrul acestui capitol s-au realizat activități de cercetare experimentală având ca obiectiv evidențierea particularităților și performanțelor procesului de ardere a uleiului uzat purificat, provenit din industria auto. Rolul acestora este de confirmare a posibilității realizării unei pulverizări adecvate, urmată de o aprindere și ardere corespunzătoare, compatibilă cu cerințele instalațiilor energetice.

Experimentele s-au desfășurat în cadrul laboratorului Instalații de Ardere a Departamentului Termotehnică, Motoare, Echipamente termice și frigorifice a Facultății de Inginerie Mecanică și Mecatronică din cadrul Universității Politehnice din București.

Cercetările realizate până la această etapă au evidențiat posibilitatea valorificării prin ardere a uleiului uzat purificat.

Randamentul instalației de ardere depinde de alegerea judicioasă a parametrilor constructivi și funcționali ai injectoarelor utilizate. Caracteristicile jetului pulverizat la injectoarele mecanice cu cameră de turbionare (cu retur) sunt:

- Debitul de combustibil și gama de reglare a acestuia;
- Unghiul de evazare a jetului;
- Densitatea de repartiție a combustibilului lichid;
- Finețea de pulverizare (diametrul mediu și distribuția picăturilor);
- Diametrul maxim al picăturii de combustibil.

Aceste caracteristici trebuie realizate pentru proprietățile fizice bine definite ale uleiului purificat folosit: (vâscozitatea, tensiunea superficială și densitatea) și la o temperatură de preîncălzire necesară unei fluidități corespunzătoare (2-3°E).

Pentru aflarea vâscozității cinematice al uleiului uzat s-au efectuat determinări la temperaturi de 50 °C, 80°C, 100°C , având valori de 4,05 °E, 2,01 °E , respectiv 1,52 °E.

Punctul de inflamabilitate al uleiului uzat folosit este de 152 °C. Toate caracteristicile buletinului de analiza a uleiului uzat s-au efectuat în laboratorul I.C.E.M.E.N.E.R.G. și se regăsesc în tabele de mai jos.

**Tabel 5.1** Buletinul de analiză a uleiului uzat provenit din M.A.C.

Nr. crt	Caracteristică	U.M.	Valoare	Metodă de referință
1.	Puterea calorifică inferioară, $Q_i$	Kcal/kg MJ/Kg	10,110 42,33	ASTM D 240
2.	Conținut de carbon, C	%	84,12	ASTM D 5291-16
3.	Conținut de hidrogen, H	%	14,29	ASTM D 5291-16
4.	Conținut de azot, N	%	0,33	ASTM D 5291-16

**Tabel 5.2** Buletinul de analiză a uleiului uzat provenit din M.A.S.

Nr. crt	Caracteristică	U.M.	Valoare	Metodă de referință
1.	Puterea calorifică inferioară, $Q_i$	Kcal/kg MJ/Kg	10,023 41,96	ASTM D 240
2.	Conținut de carbon, C	%	83,56	ASTM D 5291-16
3.	Conținut de hidrogen, H	%	13,17	ASTM D 5291-16
4.	Conținut de azot, N	%	0,41	ASTM D 5291-16

Analiza elementară a uleiului uzat pentru nichel și fier la motoare cu aprindere prin scânteie (M.A.S.) și motoare cu aprindere prin compresie (M.A.C.) s-a realizat în laboratoarele UPG.

În următorul tabel se prezintă rezultatele tuturor probelor analizate:

**Tabelul 5.3** Rezultatele probelor din uleiurile uzate

	Ulei uzat MAS B			Ulei uzat MAC M		
	1	2	3	1	2	3
Cantitate g	5,81	5,5	5,75	5,15	5,87	5,75
Concentrația Nichel (Ni) ml /kg	0	0	0	2,13	0,68	0,52
Concentrația Fier (Fe) ml/kg	148,88	94,9	101	220,19	127,19	117,56

Din analiza uleiurilor uzate (atât de la M.A.S. cât și de la cele M.A.C.), concentrația inițială de ioni de metal este cuprinsă între 50 și 200 mg/litru. Se impun 4 clase, și anume: 50, 100, 150 și 200 mg/g. S-a calculat capacitatea de adsorbție la echilibru pentru aceste 4 clase și s-au obținut valorile din tabelul de mai jos:

**Tabelul 5.4** Capacitatea inițială de ioni de metal și capacitatea de adsorbție la echilibru

Cantitatea inițială de ioni de metal, mg/l	50	100	150	200
Capacitatea de adsorbție, mg/l	5	10	15	20

Următorul experiment a fost făcut la Centrul Național de Micro și Nanomateriale (C.N.M.N.), laboratorul de analize structurale din cadrul U.P.B.

Următorul experiment a fost făcut la Centrul Național de Micro și Nanomateriale (C.N.M.N.), laboratorul de analize structurale din cadrul U.P.B.

Se menționează că bentonita folosită în experiment a fost procurată din Romania, mai exact din cariera de bentonită calcică de la Orașul-Nou, activată printr-un procedeu specific, având următoarele date tehnice prezentate în tabelul de mai jos:

**Tabelul 5.5** Date tehnice privind bentonita folosită în experiment

Culoarea	Granulația maximă [mm]	Masa volumică vrac [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	Umiditate	pH	Rezistența la compresiune (umed) [ $\text{N}/\text{cm}^2$ ]	Cifra bentonitică
Alb-galbui	Ø 0,063 - sort B6SA max. 25 % - sort B5SA max. 15%	800-850	Max. 10 %	Min. 8%	4 - 5	Min. 0,85

După amestec, am prelevat amestecul dintre ioni de metal adsorbiți și bentonită. Timpul de amestec nu a fost monitorizat în aceste experimentări. S-a efectuat proba de cenușă prin arderea amestecului timp de 2 ore, la 815 grade Celsius. După aceea, s-a efectuat analiza elementară a

cenușii prin utilizarea unui echipament de spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) Agilent 8800 (Agilent Technologies, Japonia).

Înainte efectuării măsurătorilor la ICP-MS, probele au fost cântărite individual și plasate în tuburi speciale din TFM. După adăugarea a 2 ml de acid azotic ( $\text{HNO}_3$ ), probele au fost digerate într-un sistem de microunde (Milestone Ethos , FKV, Bergamo, Italia), la temperatura de 200 °C, timp de 35 minute, la putere maximă de 1800 W. După răcire, lichidele de digestie au fost diluate cu apă ultrapură până la 25 ml. Măsurătorile au fost efectuate pentru izotopii cei mai abundenți ai fiecărui element în parte și s-au obținut rezultate prezentate în tabelul următor:

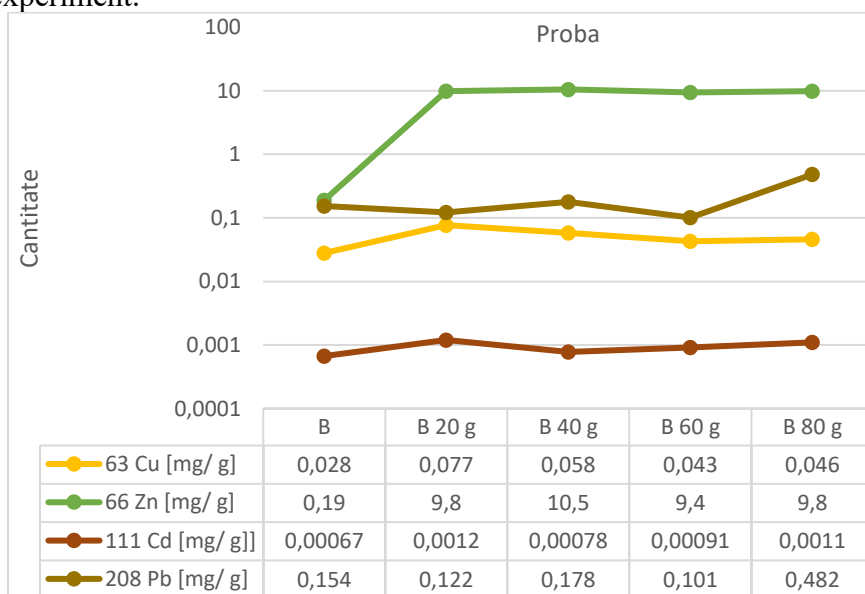


**Fig.5.1** Probe de cenușă a uleiului uzat cu 20 g, 40 g, 60 g, 80 g, de bentonită

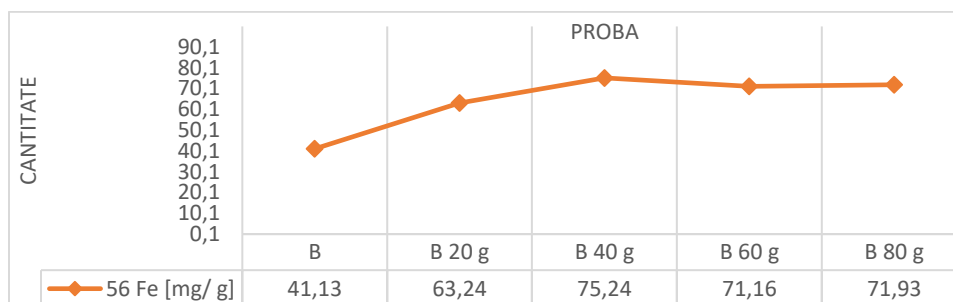
**Tabelul 5.6** Rezultatele în urma analizei cenușii de bentonită în amestec cu uleiul uzat

Probă	Cantitate [g]	56 Fe [mg/g]	63 Cu [mg/g]	66 Zn [mg/g]	111 Cd [mg/g]	208 Pb [mg/g]
B	0,1004	41,13	0,028	0,19	0,00067	0,154
B 20 g	0,1009	63,24	0,077	9,8	0,0012	0,122
B 40 g	0,1005	75,24	0,058	10,5	0,00078	0,178
B 60 g	0,0999	71,16	0,043	9,4	0,00091	0,101
B 80 g	0,1002	71,93	0,046	9,8	0,0011	0,482

Din aceste analize s-a reușit să se traseze două grafice pentru a se putea alege cea mai bună probă pentru experiment.



**Fig.5.2** Determinarea grafică a impurităților Cu, Zn, Cd, Pb, adsorbite de bentonită



**Fig.5.3** Determinarea grafică a impurităților Fe, adsorbite de bentonită

Din rezultatele prezentate s-a ales să se efectueze calculele și experimentele, pentru 20 g și 40 g bentonită introdusă într-un litru de ulei uzat. S-a urmărit să se realizeze o cantitate de bentonită cât mai mică. Timpul optim de amestec este de ordinul minutelor ( între 10-30 min). De reținut că amestecul a fost făcut cu un amestecător cu baterie. Evident, la instalația de ardere ce va fi implementată, amestecul din rezervorul de ulei uzat va fi coordonat de un dispozitiv electric acționat automat.

Pentru a calcula timpul minim de amestec dintre uleiul uzat și bentonită, astfel încât să se ajungă la capacitatea de adsorbție la echilibru cu consum minim de energie electrică, s-a derivat, în raport cu timpul, ecuația Kul și Koyuncu [17], obținându-se:

$$\frac{dQ_t}{d\tau} = \frac{V}{m} \left( -\frac{dC_t}{d\tau} \right) \Big|_0^{Q_e} \quad (5.4)$$

În continuare s-a rezolvat ecuația Kul și Koyuncu[17]. Pentru rezolvarea modelului matematic a fost nevoie de constanta experimentală determinată prin încercări, și validată prin experimente.

Adsorbția se face de la concentrația inițială  $C_0$ , la concentrația de echilibru  $C_e$ .

Capacitatea de adsorbție la echilibru este dată de izoterma lui Freundlich:

$$Q_e = K_F \cdot C_0^{1/n} \quad (5.5)$$

Unde, în plus:  $Q_e$  este capacitatea de adsorbție la echilibru, mg/g;  $K_F$  este constantă izotermă a lui Freundlich.

Ecuația care descrie variația concentrației în timp:

$$\frac{dC_t}{d\tau} = ak_L(C_e - C_t) \quad (5.6)$$

$C_t$  – concentrația la un moment dat;

$C_e$  – concentrația de echilibru;

$ak_L$  – coeficientul volumetrică de transfer de masă (nu variază în timp);

$d\tau$  – perioada de timp;

$C_t = C_e + (C_0 - C_e) e^{-ak_L\tau}$  – Variația concentrației în timp

$$\frac{dC_t}{C_e - C_t} = ak_L d\tau \Rightarrow -\ln|C_e - C_t| = ak_L d\tau + \text{constantă} \quad (5.7)$$

$$\text{La } \tau=0 \Rightarrow \text{constantă} = -\ln|C_e - C_0| \quad (5.8)$$

$$-\ln|C_e - C_t| = ak_L d\tau - \ln|C_e - C_0| \quad (5.9)$$

$$\ln|C_e - C_t| = -ak_L d\tau + \ln|C_e - C_0| \quad (5.10)$$

$$\ln|C_e - C_t| = \ln e^{-ak_L \tau} + \ln|C_e - C_0| \quad (5.11)$$

$$\ln|C_e - C_t| = \ln [(C_e - C_0) e^{-ak_L \tau}] \quad (5.12)$$

$$(C_e - C_t) = (C_e - C_0) e^{-ak_L \tau} \quad (5.13)$$

$$C_t = C_e + (C_0 - C_e) e^{-ak_L \tau} \quad (5.14)$$

Unde

$$ak_L = k \cdot V \quad (5.15)$$

$k = 0 \div 0,9$

Ecuatia care stabilește ecuația de echilibru.  $C_e$

$$\frac{V(C_0 - C_e)}{m_{\text{bentonită}}} = Q_e = K_F \cdot C_0^{\frac{1}{n}} \quad (5.16)$$

V - V soluție + V bentonita

$C_0$  - concentrația inițială de ioni de metal

$Q_e$  - capacitatea la adsorbție la echilibru

$K_F$  - constanta izotermei Freundlich

k - constanta stabilită experimental

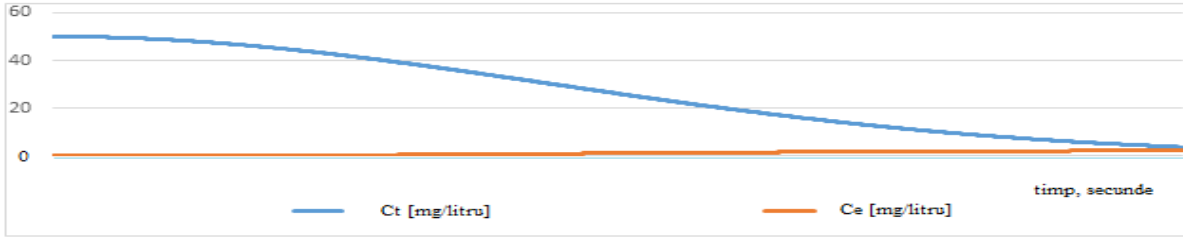
$$C_0 - C_e = \frac{m_{\text{bentonită}} \cdot K_F \cdot C_0^{\frac{1}{n}}}{V} \quad (5.17)$$

În pasul următor s-a introdus anumite valori pentru a se determina care are cea mai mare capacitatea de adsorbție a impurităților, în funcție de cantitatea de bentonită introdusă în soluție.

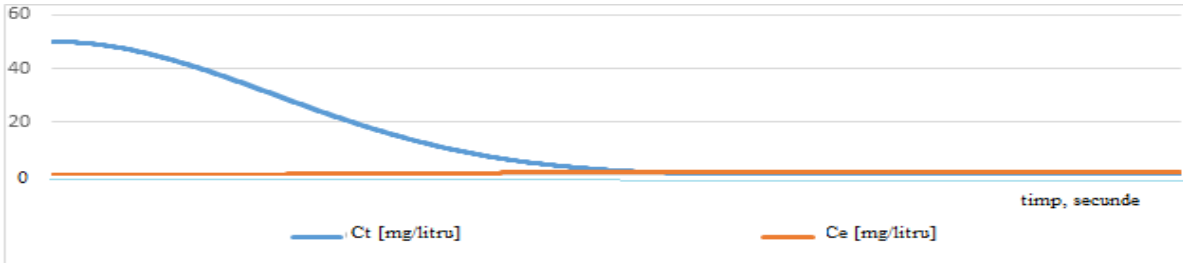
Calculul matematic experimental s-a făcut cu ajutorul unui program adaptat în Excel, folosind ecuațiile prezentate mai sus. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 5.7. Din acest tabel se vor prezenta doar 2 grafice pentru P1 și P5:

**Tabelul 5.7** Timpul optim de amestec la adsorbție

Concetrația inițială de ioni de metal ,mg / l	50	100	150	200
Capacitatea de adsorbție, mg / litru	5	10	15	20
Proba	P1	P2	P3	P4
Timpul de amestec, cu 20 g de bentonită, sec.	2261	2335	2409	2483
Proba	P5	P6	P7	P8
Timpul de amestec, cu 40 g de bentonită, sec.	1269	1354	1456	1590



**Fig.5.4** Variația concentrației  $C_t$  de metale, în procesul de adsorbție pentru P1



**Fig.5.5** Variația concentrației  $C_t$  de metale, în procesul de adsorbție pentru P5

După cum se poate observa din experimente și din graficele de mai sus, la 40 de grame de bentonită adăugată într-un litru de ulei, bentonita are adsorbția cea mai bună și un timp mai mic, pentru fier (Fe), iar pentru metalele cupru (Cu), zinc (Zn), cadmiu (Cd) și plumb (Pb), 20 g/l bentonită este optimă. Pentru experiment s-a ales 30 g bentonită/ l ulei uzat, pentru a avea un echilibru în adsorbția tuturor metalelor din uleiul uzat.

Pentru a obține o finețe bună a picăturilor formate în cazul folosirii uleiului purificat caracterizat prin vâscozitatea cinematică  $\nu = 12-19$  cSt, tensiunea superficială  $\sigma = 2,4-2,6$  N/m și densitatea  $\rho = 830-870$  kg/m<sup>3</sup>, între presiunea de alimentare și diametrul de ieșire se recomandă următoarele corespondențe:  $p_{al} \leq 15$  bar, pentru debite  $G_d \leq 1500$  kg/h se poate alege diametrul camerei de turbionare,  $d_e = 6-7$  mm și unghiul convergent al ajutorului de ieșire  $\gamma = 90-120^\circ$ .

O caracteristică importantă a injectorului turbionar, care determină în mare parte domeniul de aplicabilitate al acestuia, o constituie distribuția după mărime a picăturilor formate. Cercetările experimentale efectuate au arătat că diametrul maxim al picăturilor din lichidul pulverizat este proporțional cu radicalul scării injectorului și invers proporțional cu rădăcina pătrată a căderii totale de presiune în injector, conform relației de mai jos:

$$d_{max} = C \cdot \sqrt{M_i / \Delta p} \quad (5.17)$$

unde:  $d_{max}$  este dimensiunea maximă a picăturilor, în  $\mu\text{m}$ ;  $M_i$ - scara injectorului, în mm<sup>2</sup>,  $\Delta p$ - căderea de presiune prin injector (egală, în general, cu suprapresiunea de alimentare), în bar;  $C$  este un coeficient de proporționalitate, care depinde mai ales de proprietățile fizice ale lichidului de pulverizat și de calitatea de prelucrare a piselor componente ale injectorului. Pentru injectoare cu calitate superioară de prelucrare  $C=1500$ , iar pentru cele cu calitate medie  $C=2000$ . Ca prim pas se calculează scara injectorului cu relația:

$$M_i = \frac{G_d}{0,77 \cdot \sqrt{\Delta p} \cdot \delta} \quad (5.18)$$



Pentru puteri termice mici și medii ( $P_t \leq 200$  kW) rezultă un debit de ulei de aproximativ 25 kg/h, la o putere calorică inferioară a uleiului de 37000 kJ/kg. În aceste condiții scara injectorului  $M_i = 0,288$  mm<sup>2</sup> (pentru un  $\Delta p = 15$  bar).

În final se calculează diametrul maxim al picăturii:

$$d_{max} = 1500 \cdot \sqrt{\frac{0,288}{15}} = 207 \mu\text{m} \quad (5.19)$$

Se poate concluziona că un diametru al duzei de pulverizare de 0,5 mm este optim pentru instalația de ardere ce va echipa clădirea atelierului auto, prezentată în capitolul 6.

Prin eliminarea ionilor de metal, care se regăsesc în proporțiile cele mai mari în uleiul uzat, crește durata de viață a duzei injectorului, care nu va mai fi supusă impactului de către acești ioni de metal, evitând astfel fenomenul de coroziune.

Cercetările experimentale constau în analiza procesului de ardere a uleiului uzat provenit din industria auto. Acest experiment poate ajuta la depoluarea mediului înconjurător, prin arderea uleiului uzat și purificat în condiții ecologice.

Experimentul s-a efectuat pe un amestec de ulei uzat purificat cu 30 g de bentonită. Testările au fost efectuate pe ulei uzat din domeniul auto și ulei uzat purificat cu bentonită, tot din domeniul auto.

Caracteristicile măsurătorilor privind compoziția gazelor de ardere pentru comustibilul ulei uzat și ulei uzat purificat sunt cuprinse în tabelele de mai jos, folosind duza de pulverizare cu diametru  $d=0,5$  mm:

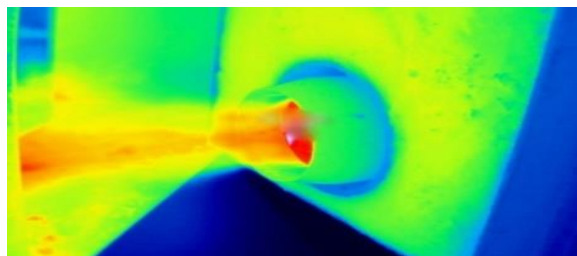
**Tabelul 5.8** Măsuratori gaze de ardere ulei uzat

Probă	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	t gas	$\lambda$
	%	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	°C	
1	17.3	1628	2.7	11	0	0	11	238	5.68
2	17.3	1722	2.7	14	0	0	14	238	5.68
3	17.2	1813	2.8	15	0	0	15	242	5.53

Valorile de temperatură pentru flacăra experimentului au fost determinate cu ajutorul camerei de termoviziune Fluke TiX560. Aspectul jetului de flacăra din timpul primului experiment pentru uleiul uzat este prezentat în figurile următoare:



**Fig.5.6** Aspectul flăcării în afara focarului

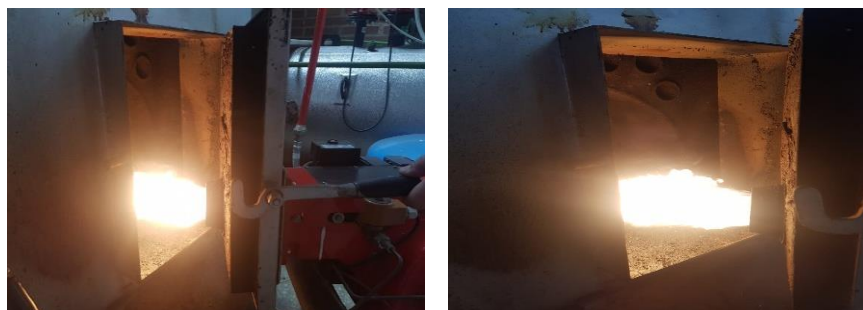


**Fig.5.7** Aspectul flăcării cu ajutorul camerei de termoviziune cu combustibil ulei uzat, temperatură între 860-920 °C

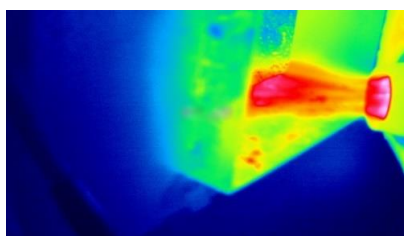
**Tabelul 5.9** Măsurători gaze de ardere ulei uzat purificat cu 30g bentonită

Probă	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	t gas	λ
	%	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	°C	
1	16.9	1172	3	28	4	0	32	280	5.12
2	16.9	1293	3	27	4	0	31	278.3	5.12
3	17.4	1277	2,6	20	4	0	24	263.3	5.83

Aspectul jetului de flacără din timpul experimentului pe uleiul uzat purificat este prezentat în figurile următoare:



**Fig.5.8** Aspectul flăcării în afara focarului



**Fig.5.9** Aspectul flăcării cu ajutorul camerei de termoviziune cu combustibil ulei uzat purificat, temperatură între 950-1020 °C

## **CAPITOLUL 6. TRANSFERUL TEHNOLOGIEI DE PURIFICARE A ULEIURILOR UZATE PE O INSTALAȚIE INDUSTRIALĂ**

În capitolul numărul 6, pe baza datelor experimentale obținute în laborator, se transferă aceste date pe o instalație reală, având la dispoziție o societatea comercială care se ocupă cu domeniul auto (reparații și revizii autovehiculelor rutiere). Se va proiecta o instalație de încălzire pentru cele două hale ale firmei, folosind uleiul de motor uzat purificat. În acest scop, s-au calculat

pierderile de căldură ale clădirilor, necesarul de căldură, debitul de combustibil, rezultând în funcție de puterea calorifică.

Hala are schelet metalic, placată cu izopan de 200 mm (pereții), respectiv 70 mm (acoperiș). Construcția este compusă din două anexe, cu suprafață totală de  $222 \text{ m}^2$ , având o ușă încadrată în perete comun ce desparte cele 2 anexe.



**Fig.6.1** Prezentare hala industrială pe care s-a analizat transferul tehnologiei dezvoltate în teză

Mai jos este prezentat calculul instalației de ardere și a consumului de ulei uzat purificat. Combustibilul utilizat este un ulei uzat care are următoarea analiză cu referințe la starea inițială:

$C^i=84,5 \%$ ;  $H^i=8,2 \%$ ;  $S_{ci}=0,4 \%$ ;  $N_i=1 \%$ ;  $O_i=3,5 \%$ ;  $A_i=1,9 \%$ ;  $W_{ti}=0,5 \%$ ;  $W_f=0 \%$ ;

Se mai dau următoarele date:

- temperatura ambient:  $t_0=15 \text{ }^\circ \text{C}$
- temperatură absolută a aerului:  $x=10 \frac{\text{g}}{\text{kg aer}}$

### Calculul puterii calorifice

$$Q_i = 339 \cdot C^i + 1030 \cdot (S_{ci} - O_i) - 25,1 \cdot W_{ti} = 36741.05 \frac{\text{m}_N^3}{\text{kg}} \quad (6.1)$$

### Calculul volumelor de aer și de gaze de ardere

$$V_{0min} = 0,01 \cdot (1,867 \cdot C^i + 5,6 \cdot H^i + 0,7 \cdot S_{ci} - 0,7 \cdot Q_i) = 2,015 \frac{\text{m}_N^3}{\text{kg}} \quad (6.2)$$

$$V_{a0} = \frac{100}{21} \cdot V_{0min} = 9,596 \frac{\text{m}_N^3}{\text{kg}} \quad (6.3)$$

$$V_{aum0} = (1 + 0,00161 \cdot x) \cdot V_{a0} = 9,75 \frac{\text{m}_N^3}{\text{kg}} \quad (6.4)$$

$$V_{CO_2} = 0,01867 \cdot C_i = 1,578 \frac{\text{m}_N^3}{\text{kg}} \quad (6.5)$$

$$V_{SO_2} = 0,007 \cdot S_{ci} = 0,003 \frac{\text{m}_N^3}{\text{kg}} \quad (6.6)$$

$$V_{ON_2} = 0,79 \cdot V_{a0} + 0,008 \cdot N_i = 7,589 \frac{\text{m}_N^3}{\text{kg}} \quad (6.7)$$

$$V_{RO_2} = V_{CO_2} + V_{SO_2} = 1,58 \frac{\text{m}_N^3}{\text{kg}} \quad (6.8)$$

$$V_{0gu} = V_{RO_2} + V_{0N_2} = 9,169 \frac{m^3}{kg} \quad (6.9)$$

$$V_{0H_2O} = 0,112 \cdot H^i + 0,01242 \cdot W_{ti} + 1,242 \cdot W_f + 0,00161 \cdot x \cdot V_{a0} = 1,079 \frac{m^3}{kg} \quad (6.10)$$

$$V_{0g} = V_{0gu} + V_{0H_2O} = 10,248 \frac{m^3}{kg} \quad (6.11)$$

$$\lambda_{ev} = 1,5$$

$$\lambda_1 = 1,5$$

$$\lambda_0 = 1,5$$

$$t_p'' = 15 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t_0 = 15 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t_c = 35 \text{ }^\circ\text{C}$$

### Determinarea randamentului

Randamentul cazanului se determină cu relația:

$$\eta_i = 100 - (q_{ev} + q_{ch} + q_m + q_{ex} + q_{rf}) \% \quad (6.12)$$

$$q_m = 0,8\%$$

$$q_{ch} = 0 \%$$

Pentru

$$\lambda_{ev} = 1,5 \text{ și } t_{ev} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$I_{g1,5.160} = \frac{(160-100) \cdot (4197,491-2075,782)}{200-100} + 2075,782 = 3348,807 \frac{kJ}{kg} \quad (6.13)$$

La  $t_0 = 15 \text{ }^\circ\text{C}$

$$I_{0aum t_0} = \frac{1291,123 \cdot 15}{100} = 193,668 \frac{kJ}{kg} \quad (6.14)$$

$$i_{c_0} = c_c \cdot t_0 \quad (6.15)$$

$Q_{ev}$  se calculează cu relația:

$$Q_{ev} = (1 - 0,01 \cdot q_m) \cdot (I_{g1,5.160} - \lambda_{ev} \cdot I_{0aum t_0}) - i_{c_0} = 3006,456 \frac{kJ}{kg} \quad (6.16)$$

$$q_{ev} = \frac{Q_{ev}}{Q_i} \cdot 100 \quad (6.17)$$

$$q_{ev} = 8,183 \%$$

$$a_{antr} = 0,90$$

$$Q_{rf} = 0 \frac{kJ}{kg}$$

$$q_{rf} = 0 \%$$

$$q_{ev} = 8,183 \%$$

$$q_{ex} = 1 \%$$

$$\eta_i = 90,017 \%$$

### Determinarea căldurii utile și a consumului de combustibil

$$\eta_i = 90,017 \%$$

$$\lambda'_p = 1,5$$

$$Q_u = 80 \text{ kW}$$

$$I_{0aum\ 15} = 1291,193 \cdot 0,15 = 193,679 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$B = \frac{Q_u}{0,01 \cdot Q_i \cdot \eta_i + (1 - 0,01 \cdot q_m) \cdot \lambda'_p \cdot (I_{0aum\ 15} - I_{0aum\ t_0})} = 0,00238 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (6.18)$$

Debitul de combustibil efectiv este:

$$B_{ef} = (1 - 0,01 \cdot q_m) \cdot B = 0,002 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (6.19)$$

$$B_{ef} = 0,002 \cdot 3600 = 7,2 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$B_{ef\ lunar} = 10,8 \cdot 8 \cdot 25 = 1440 \frac{\text{kg}}{\text{lună}} \quad (6.20)$$

Calcululele de mai sus au fost făcute în scopul aflării necesarului de caldură, precum și a pierderilor de căldură. Calcululele au fost făcute la o temperatură ambiantă de 20 °C , rezultând un necesar de căldura de 80 kW pentru ambele hale.

Se propun 3 soluții de încălzire a halei industriale și se alege cea mai eficientă și economică soluție și anume:

- Tubulatura radiant OHA (pe gaz)
- Panouri radiante de tavan (pe curent electric)
- Cazan pe ulei uzat purificat

### **Tubulatura radiant OHA (pe gaz)**

Sistemul de încălzire prin radiație poate fi utilizat pentru: hale industriale, depozite, service-uri auto, săli de sport, spații cu înălțimi mari, pavilioane expoziționale, showroom-uri, sere de flori și legume, crescătorii de animale, cuptoare cu temperatura strict controlată.

Sistemul de încălzire prin radiații OHA este recomandat pentru încălzirea spațiilor industriale și a spațiilor cu înălțimi medii și mari. Flexibilitatea sistemului constă în adaptarea tubulaturii radiante la orice exigențe privind traseul acesteia în interiorul încăperii încălzite. Tubulatura radiantă poate avea configurații diferite, în funcție de necesarul de căldură și de înălțimea clădirii, aceasta putând fi monotubulară sau bitubulară.

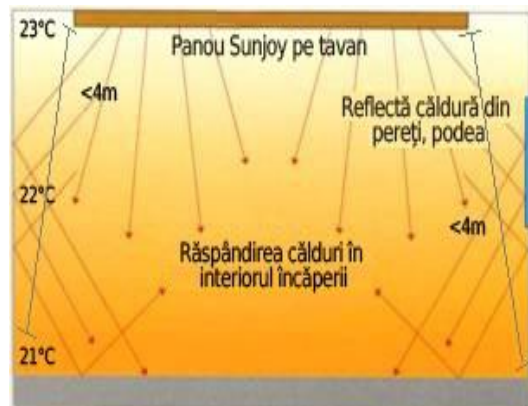
Dezavantajele acestui sistem sunt costurile de instalare și întreținere mari, ca urmare a combustibilului consumat (gazul). În concluzie, nu se va alege acest sistem de încălzire pe hală.



**Fig.6.2** Tubulatura radiant OHA pe gaz

### Panouri radiante de tavan

Instalațiile de încălzire centrală care folosesc corpuri de încălzire locale, transmit căldură, în majoritate prin radiație. Transmiterea căldurii prin convecție favorizează formarea curenților de aer. Aerul cald se ridică pe lângă corpul de încălzire spre partea superioară a încăperii și antrenează particulele de praf care, în mare măsură, se depun pe suprafața pereților din apropierea corpului de încălzire, iar restul este transportat în încăperea. Circulația aerului este mai mult sau mai puțin activă, în funcție de amplasamentul corpului încălzitor. În toate cazurile, aerul din apropierea plafonului este mai cald decât cel din apropierea pardoselii.



**Fig.6.3** Panouri radiante de tavan

Dezavantajele acestei instalații sunt:

- un panou radiant nu încălzește aerul: încălzește numai corpurile solide ca mobila, pardoseala sau persoanele din spațiul respectiv, dar numai suprafețele pe care „le vede” panoul radiant.
- nu se face economie la factura de energie electrică: pentru 1 kWh termic se consumă cel puțin 1 kWh electric.
- inerție termică - practic inexistentă. Un calorifer rămâne cald 30-40 min. după oprirea centralei, pardoseala încălzită rămâne caldă 2-4-6 ore, spre deosebire de panouri radiante care se răcesc.

## Cazan pentru ulei uzat purificat

Unul dintre marile avantaje ale acestei soluții de încălzire este producerea de „căldură curată”, folosind combustibil ieftin și performanță ridicată.

Cazanul folosește o pompă de aspirație separată, preia combustibilul din rezervor și îl pompează în siguranță la arzător, chiar și pe distanțe lungi. Acolo, este filtrat la 100 microni și preîncălzit la 35 °C, în filtrul termic. Ulterior, uleiul intră în camera de ardere și se încălzește la temperatura dorită, care este diferită în funcție de uleiul folosit. Acest lucru este important pentru a avea atât o aprindere, cât și ardere bună și constantă.

Combustibilul este pulverizat cu aer comprimat la o presiune relativ scăzută. Aceasta permite utilizarea de duze mai mari, care nu se blochează, chiar dacă se murdăresc sau se folosesc uleiuri semifluide.

Uleiuri uzate, cât și cele purificate, pot fi utilizate drept combustibil fără modificări prea mari la arzător. Tot ce trebuie făcut este să se monteze un cadran pentru a reajusta temperatura de preîncălzire și de aer de combustie, conform combustibilului utilizat.

Cazanul pe ulei uzat este modalitatea cea mai economică pentru a încălzi hale comerciale sau industriale, hale de producție și depozite. Cazanele pot fi ușor echipate cu un arzător de ulei universal pentru a putea folosi uleiul uzat purificat, deoarece este un combustibil economic și ecologic.



**Fig.6.4** Cazan pe ulei uzat



**Fig.6.5** Arzător cazan ulei uzat

Analizând toate cele trei sisteme de încălzire pe o hală industrială, se admite că sistemul de încălzire pe baza uleiurilor uzate purificate este alegerea cea mai avantajoasă și, în același timp, economică. Cazanul este proiectat pentru a menține întotdeauna o temperatură constantă, reducând astfel consumul de combustibil. Tubulatura de evacuare a gazelor se păstrează curată datorită înclinării acesteia, cenușa este colectată în tavă, care trebuie golită periodic. În mod normal, curățarea se realizează în câteva minute. Instalația pe care s-a făcut experimentul, este un cazan pe ulei uzat Hiton HP-145.

Rezultatele testelor experimentale pe hala industrială sunt prezentate în tabelele de mai jos:





**Fig.6.6** Cazanul HITON pe care s-au făcut experimentele



**Fig.6.7** Aspectul flăcării în interiorul cazanului pe combustibil ulei uzat purificat

**Tabelul 6.1** Ulei ulei uzat, data 14.01.2019

Probă	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	t gas	λ
	%	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	°C	
1	12.8	169	6.1	33	0	0	33	179	2.56
2	12.9	170	6.1	34	0	0	34	178	2.56
3	12.7	168	6.1	33	0	0	33	180	2.56

**Tabelul 6.2** Ulei uzat purificat, 30 g bentonita/litru, data 10.03.2020

Probă	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	t gas	λ
	%	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	°C	
1	14.1	91	5.4	51	0	0	51	200	3.04
2	13.7	94	5.2	52	0	0	52	196	2.88
3	13.9	76	5.3	51	0	0	51	198	2.96
4	13.6	92	5.0	53	0	0	53	197	2.84

## **CAPITOLUL 7. CONCLUZII. CONTRIBUȚII PERSONALE.PERSPECTIVE**

### **CONCLUZII**

În cadrul acestui capitol sunt prezentate concluziile rezultate din această lucrare de doctorat. Sunt evidențiate contribuțiile personale ale autorului prin dezbaterea unor idei și teorii, care conduc la viitoare preocupări legate de purificarea uleiurilor uzate cu ajutorul bentonitei.



Lucrarea a urmărit dezvoltarea unei idei științifice privind purificarea uleiurilor uzate într-un mod cât mai economic și ecologic.

În urma studiilor și a experimentelor efectuate, s-au putut identifica o serie de avantaje care derivă din procesul de purificare a uleiului uzat. La modul general, poluarea mediului cu uleiuri uzate poate fi redusă, dacă acest deșeu periculos se valorifică prin purificarea și re folosirea lor în domeniul auto, cât și în cel industrial. Deși o astfel de tehnologie de purificare a uleiurilor uzate necesită eforturi organizatorice, științifice și economice pentru a fi implementată, ea poate fi considerată un real succes, deoarece contribuie la protecția mediului înconjurător și la reducerea fenomenului de poluare cu care se confruntă societatea contemporană.

Un alt aspect deosebit de important este acela că poluarea cu ulei uzat are un efect nociv asupra sănătății omului, deoarece, prin procesul de ardere a acestui reziduu, se evacuează în atmosferă prin intermediul cenușii, cantități de metale grele (particule de fier, cadmiu, nichel, zinc, plumb), care pot fi semnificative. Acestea, ingerate sau inspirate de către om, pot duce la boli precum: cancer, Alzheimer, Parkinson, artrită, boli cardiovasculare și multe altele.

În altă ordine de idei, uleiul uzat din domeniul auto poate fi considerat drept una dintre principalele surse de poluare din prezent, datorită creșterii spectaculoase a numărului de autovehicule. Prin intermediul lucrării se poate demonstra că uleiul uzat este o alternativă ecologică în domeniul combustibililor, contribuind și la reducerea emisiilor poluante. Din experimentul arderii uleiului uzat și a uleiului uzat purificat, s-a observat, pe baza datelor obținute cu ajutorul analizorului de gaze MAXILYZER, că monoxidul de carbon (CO) scade cu aproximativ 30% la arderea uleiului uzat purificat, dar, în același timp, s-a observat și o creștere a oxizilor de azot (NOx) cu 50 % - 60%. Astfel, se poate concluziona că această creștere se datorează faptului că la uleiurile purificate, arderea este mai bună din cauza reținerii ionilor de metal, iar creșterea temperaturii a dus la creșterea oxizilor de azot (NOx). Rezultatele au fost prezentate în tabelele 5.4 respectiv 5.5. Este important de remarcat faptul că valorile emisiilor de NOx sunt mai mici față de cerințele impuse de legislație.

La modul particular, atenția a fost îndreptată asupra uleiului uzat din domeniul auto, pentru a evidenția compoziția impurităților. În urma analizelor efectuate asupra uleiului uzat, s-au descoperit reziduuri de metale grele, așa cum au fost prezentate în tabelele 5.3 și 5.4 .

O altă concluzie desprinsă în urma studiului aprofundat asupra altor tehnologii de purificare a uleiurilor uzate, utilizate în prezent (tehnologia Revivoil, tehnologia Blowdec, tehnologia Dunwell WFE, tehnologia Prop), este aceea că majoritatea acestora necesită procese chimice și fizice care implică costuri financiare substanțiale, prezentând astfel un dezavantaj major. În demersul științific, s-a pornit de la tehnologia Prop, singura dintre ele care utilizează argila ca adsorbant, și s-a dezvoltat o nouă tehnologie de purificare a uleiului uzat.

Elementul inovativ al lucrării de față îl reprezintă utilizarea bentonitei, care, deși este cunoscută ca material filtrant, nu a mai fost folosită niciodată în domeniul auto, ca adsorbant . Cu siguranță, s-a putut observa faptul că bentonita este o argilă, un material accesibil, care se găsește în cantitate destul de mare în România, are caracteristici remarcabile de adsorbție a impurităților, schimb ionic, plasticitate, putere de decolorare, grad mare de dispersie și, cea ce o face și mai atractivă, este un material relativ ieftin.

În urma studiilor teoretice privind modelul procesului de adsorbție s-a ajuns la necesitatea dezvoltării unui model matematic în cazul studiat, pornind de la relațiile de calcul ale lui Freundlich, Kul și Koyuncu [17], mai exact relațiile (5.2) și (5.3), deoarece acestea reflectau cel mai bine procesul de purificare a uleiului uzat folosind bentonita.

Calculul timpului minim de amestec dintre uleiul uzat și bentonită, astfel încât să se ajungă la capacitatea de adsorbție la echilibru cu consum minim de energie electrică, s-a realizat prin derivarea în raport cu timpul, a ecuației Kul și Koyuncu [17] (5.2) și a ecuației lui Freundlich (5.3), dând naștere unui nou model matematic (relațiile 5.14, 5.15, 5.16, 5.17), care reprezintă un alt element inovativ al lucrării .

O altă concluzie s-a desprins în urma experimentului privind analiza cenușii rezultate prin arderea rezidului rezultat în urma procesului de adsorbție cu bentonită, unde s-a observat că proba cu amestecul de 40 de grame de bentonită adăugată într-un litru de ulei prezintă capacitatea de adsorbție cea mai bună pentru fier (Fe), iar proba cu amestecul 20 g bentonită /l de ulei este optimă pentru metalele cupru (Cu), zinc (Zn), cadmiu (Cd) și plumb (Pb). Pentru a avea un echilibru în adsorbția tuturor metalelor din uleiul uzat, s-a ales pentru continuarea experimentelor de valorificare energetică, proba cu amestecul de 30 g bentonită/ l ulei uzat.

Astfel, la nivel teoretic, s-au determinat caracteristicile de ardere a jetului de combustibil și s-a tras concluzia că un diametru al duzei de pulverizare de 0,5 mm este optim pentru instalația de ardere ce va echipa clădirea atelierului auto. Un alt aspect constatat este acela că, prin eliminarea ionilor de metal, care se regăsesc în proporții mari în uleiul uzat, crește durata de viață a duzei injectorului, care nu va mai fi supusă impactului de către acești ioni de metal, evitând astfel fenomenul de coroziune.

În urma experimentelor efectuate în laborator asupra uleiului uzat și a uleiului uzat purificat, s-a ajuns la constatarea că intensitatea flăcării uleiului uzat purificat este mai mare comparativ cu cea a uleiului uzat, aceste rezultate fiind prezentate în figurile 5.43-5.46.

S-au analizat, la nivel teoretic, 3 metode de încălzire a halei industriale și anume: cu tubulatura radiantă OHA pe gaz, cu panouri radiante de tavan și cu cazanul pe ulei uzat purificat. În urma acestei analize, s-a tras concluzia că cea mai eficientă metodă de încălzire din punct de vedere economic, cât și ecologic pentru un service auto, este încălzirea prin intermediul cazanului pe ulei uzat purificat.

La nivel practic, experimentul realizat inițial pe un cazan-pilot a fost aplicat, ulterior, și la scară industrială, pe o hală, și rezultatele au fost prezentate în tabelele 6.1 și 6.2, de unde reies următoarele concluzii privind emisiile în urma procesului de ardere:

- concentrația de CO a scăzut în medie cu 52 % la arderea uleiului purificat;
- concentrația de NOx a crescut cu 57 % (de la 33 ppm la 52 ppm), datorită creșterii temperaturii în focar la arderea uleiului purificat;

Se dovedește, prin aceste date, că rezultatele obținute la experimentările pe cazanul-pilot de la Universitatea Politehnică din București se regăsesc, la o altă scară, și la instalația industrială pe cazanul Hiton.

## **CONTRIBUȚII PERSONALE**

În cazul acestei teze de doctorat, autorul a avut contribuții personale care au creionat cuprinsul întregii lucrări. Dintre acestea se amintesc următoarele:

- Conceperea schemei de principiu a instalației de purificare a uleiului uzat prezentată în figura 4.12
- Realizarea analizei conținutului de metale din uleiul uzat prezentată în tabelul 5.1
- Conceperea schemei logice de determinare a rezultatelor experimentale figura 5.23

- Crearea unui model matematic, privind timpul de adsorbție a metalelor din uleiul uzat purificat cu ajutorul bentonitei, plecând de la ecuația lui Kul și Koyuncu [17] relația 5.2 și a lui Freundlich relația 5.3.
- Prezentarea timpului optim de amestec din calculul matematic dezvoltat și efectuarea unor grafice reprezentate în figurile 5.33 – 5.40.
- Efectuarea analizei metalelor adsorbite de bentonită în amestec cu uleiul uzat, prezentată în tabelul 5.5.
- Efectuarea experimentelor privind arderea uleiului uzat și a uleiului uzat purificat.
- Prezentarea aspectului flăcării cu ajutorul camerei de termoviziune în figura 5.42 și 5.44.
- Compararea și concluzionarea rezultatelor obținute din experiment și din instalația-pilot prezentate în tabelul 5.7 și 5.8.
- Aplicarea rezultatelor experimentale și transferul acestora pe o instalație a unei hale industriale.
- Calcularea combustibilului necesar pentru perioada de încălzire ( Noiembrie-Martie).
- Calcularea și determinarea randamentului cazanului.
- Compararea și concluzionarea rezultatelor obținute din experiment și din instalația reală prezentate în tabelul 6.1 și 6.2.
- În perioada redactării tezei au fost elaborate și publicate în reviste științifice 8 publicații [82], [83], [84], [85], [86], [87], [88], care prezintă studii/metode prezentate în această teză de doctorat și una în curs de publicare la buletinul U.P.B. [89].

## PERSPECTIVE

Având în vedere cercetările întreprinse în această lucrare, ca și perspectivă pot fi menționate următoarele direcții:

Modelul matematic poate fi implementat și pentru altfel de adsorbanti, cum ar fi zeoliții, și altfel de uleiuri uzate, cum ar fi cele din domeniul restaurantelor și supermarketurilor. Cu modelul matematic dezvoltat se poate stabili concentrația de echilibru în timp, în funcție de volumul soluției, de volumul adsorbantului, de constanta izotermei lui Freundlich, de concentrația inițială de impurități și de constanta experimentală.

Amenajarea unei hale industriale care are ca sursa principală de încălzire un cazan pe ulei uzat purificat este avantajoasă atât din punct de vedere economic, cât și practic. Acest tip de sistem de încălzire este perfect pentru încălzirea unor suprafețe mari din următoarele sectoare:

- Sector industrie: construcții industriale, depozituri de mărfuri, hale de producție;
- Sector automobile: depozite de automobile și atelierele auto;
- Sector agricultură: construcții agricole, subsoluri, garaje, facilități sportive și de recreere, corturi, biserici.

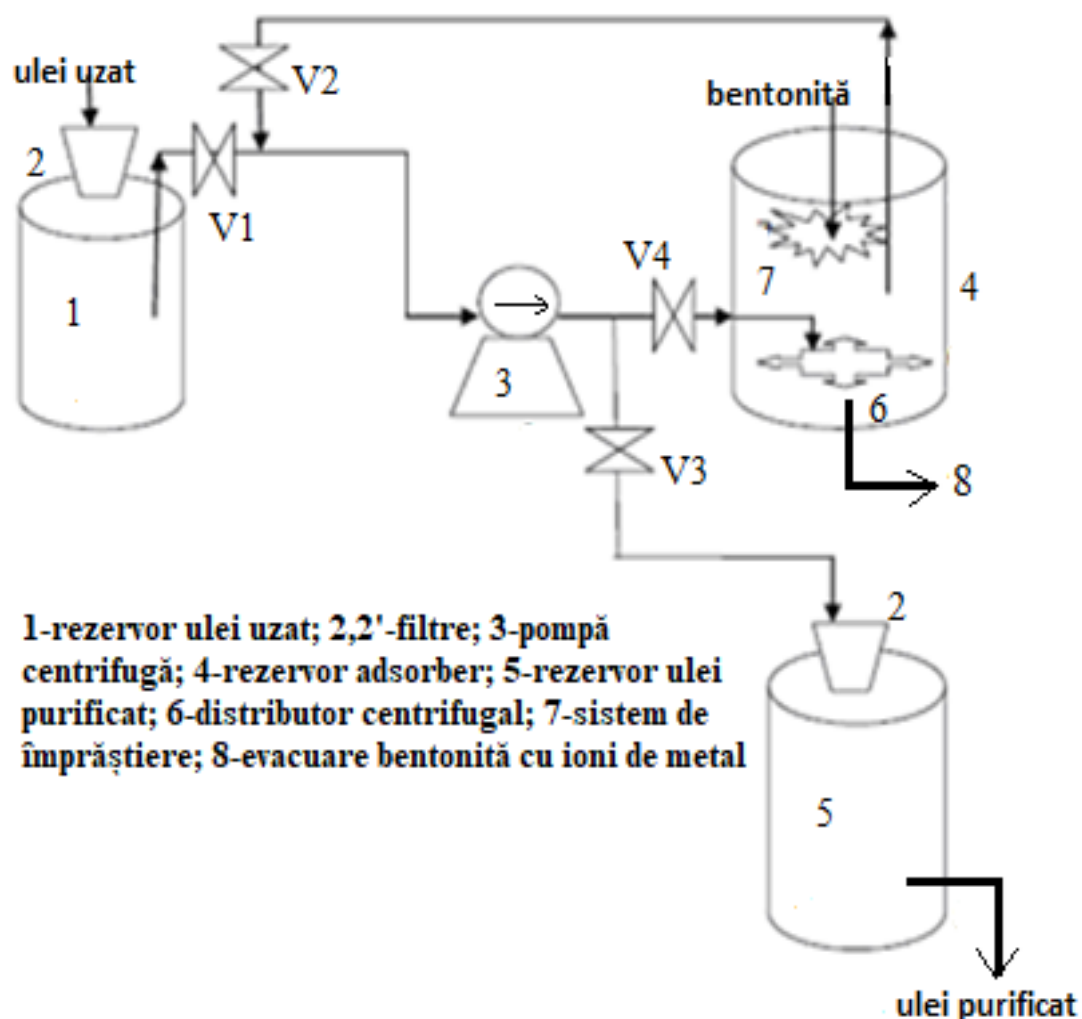
Un beneficiu important al tratării-purificării uleiurilor uzate constă în eliminarea unei surse de poluare complexe și readucerea în consum a unui material combustibil.

Aplicarea rezultatelor cercetării va contribui la asigurarea unei dezvoltări economice durabile la nivelul domeniului proiectului. Prin aceasta se promovează exploatarea și utilizarea zăcămintelor de adsorbanti naturali (bentonite, zeoliti) și utilizarea unor noi resurse energetice, economisind totodată resursele clasice.

Ca urmare a investițiilor pentru exploatarea și utilizarea în domeniul proiectului a zăcămintelor naturale de absorbantți va avea loc o dezvoltare economică a zonei, ceea ce va conduce la îmbunătățirea condițiilor de viață și de sănătate ale populației locale.

Pentru viitor există două variante de proiectare a instalației:

- Prima soluție ar fi achiziționarea instalației standard, apoi va fi necesar să fie adaptat amestecul dintre bentonită și uleiul uzat, de către un amestecător electric automatizat. De asemenea, partea de jos a rezervorului unde se va depune cantitatea de ioni de metal adsorbită de bentonită, cât și bentonita în sine, trebuie adaptat în așa fel încât aceasta să fie eliminată.
- A doua soluție ar fi ca furnizorul de echipament să implemeteze încă de la început modificările făcute.
- Purificarea s-a făcut fără o instalație de automatizare. Pe viitor, se impune o instalație de purificare automatizată, care este prezentată în figura 7.1.



**Fig. 7.1** Schema tehnologică a uleiului uzat purificat. Etapa I, V1 și V4 deschise, V2 și V3 închise; etapa II V1 și V4 închise, V2 și V3 deschise.

## Bibliografie

- [1] R. Alcantara, J. Amores, L. Canoira, E. Fidalgo, M.J. Franco, A. Navarro Biomass and Bioenergy, 18, 515, 2000; [48] M. Canakci, J. van Gerpen, Trans. ASAE, 42(5), 1203, 1999
- [2] R. Amarfi, Examene: Operații unitare în industria alimentară, Ed. Pax Aura Mundi, Galați, 2001
- [3] Naveed Anwar Syed Shahid Ali, Recycling of Automotive Lubricating Waste Oil and Its Quality Assessment for Environment-Friendly Use Res. J. Environ. Earth Sci., **vol 4(10)**, 2012, pp.912-916
- [4] G. Andrei, S. Pita, A. Campeanu, D.C Andrei., M. Duca, Gh. Stan, Combustibili ecologici, 2002
- [5] <http://www.rompetrol.com/ro/ecomaster-3>, accesat la data : 21/10/2015, ora 19:21
- [6] <http://www.e-automobile.ro/categorie-motor/20-general/144-ulei-motor-sae-w.html>, accesat la data 07.03.2016, ora 19:23
- [7] G. A Rădulescu, I. Petre, Combustibili, uleiuri., Editura Tehnica București 1986
- [8] Paris, 1952 <https://www.scribd.com/doc/303864041/Regenerarea-uleiurilor-uzate>, accesat la data: 06/09/2020, ora 10:11
- [9] L. Mihăescu, I. Oprea, T. Prisecaru, G. Negreanu, E. Pop, Popper, I. Pișă, Valorificarea energetică a uleiurilor vegetale brute, ISBN 978-606-521-690-7, Editura Printech, 2011, pp. 140
- [10] <https://ec.europa.eu/growth/toolsdatabases/tris/en/index.cfm/search/?trisaction=search.detail&year=2017&num=313&dLang=RO>, accesat 04/10/2020, la ora 10:07
- [11] A. Pișta, Contribuții privind evaluarea și modelarea transferului de poluanți de la depozitele de zgură și cenușă în sol și pânza freatică- pentru evaluarea riscului pentru sănătatea populației, Teza doctorat, U.P.B., 2007
- [12] S.L. Iconaru, Nanoparticule de oxid de fier și hidroxiapatia: reactivitate și influență asupra mediului înconjurător, Teză de doctorat, Universitatea din București, 2015
- [13] J.F Demarcq, Port-Jerome, Raffinage des huiles minerales par traitement a la terre, Societe des editions techniç
- [14] Dalla Giovanna, Successful Re-Refining in Practice, Tribology 2000 – Plus, 12th International Colloquim, Esslingen January 11-13, 2000
- [15] Al. Polihroniade, Absorbția Adosrbția, Editura Tehnică București, 1967
- [16] S. Popescu, Contribuții la cercetarea teoretică și experimentală a proceselor de epurare a apelor industriale uzate prin sedimentare și filtrare, Teză de doctorat, Universitatea Transilvania din Brașov, 2019
- [17] Ali Riza Kul, Hulya Koyuncu, Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, Journal of Hazardous Material, 2010
- [18] Mihaela Moldoveanu, Regenerarea uleiurilor uzate, UPG TAPM, 2013
- [19] A.G. Isah, M. Abdulkadir, K.R. Onifade, U. Musa, M.U. Garba, A. Bawa, Y. Sani, Regeneration of Used Engine Oil, Proceedings of the World Congress on Engineering, 2013, **vol. 1**
- [20] V. Katiyar, S. Husain, Recycling of used lubricating oil using 1-butanol, Int. J. Chemical Science-Royal Society of Chemistry, 2010
- [21] A. Kupareva, P.M. Arvela, D.Y. Murzin, Techology for re-refining used lube oils applied in Europe: a review, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, **vol. 88**, pp. 1780-1793
- [22] D. J. Stevens, Status and prospects of biofuels for transportation, Proceedings of the Twelfth European Biomass Conference, Amsterdam, 17 - 21 june, 2002
- [23] L. Gavrilă, Fenomene de transfer, Ed. Alma Mater, Bacău 2000
- [24] E. Holban. Teoria și practica EVOP în industria alimentară, Ed. Tehnică, București; 1981
- [25] Cosmin Dragne, Utilizarea Energetică a combustibililor lichizi regenerabili , Proiect de dizertație București 2015
- [26] A. Levizzari, M. Voglino, P. Volpi, Refined Product in Lubricant sectors. Environmentaln Analisis and Economical Evaluations, Tribology 2000 – Plus, 12th International Colloquim, Esslingen January 11-13, 2000, **vol. 1** pp.1933