

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, STROJARSTVA I
BRODOGRADNJE**

POSLIJEDIPLOMSKI DOKTORSKI STUDIJ STROJARSTVA

KVALIFIKACIJSKI ISPIT

**FAZNO-PROMJENJIVI MATERIJALI ZA
SKLADIŠTENJE TOPLINSKE ENERGIJE NA
BAZI OTPADA**

Jelena Bošnjak Hordov

Split, travanj 2026.

SADRŽAJ

1. UVOD	3
2. METODOLOGIJA	5
3. FAZNO-PROMJENJIVI MATERIJALI (FPM-OVI)	7
3.1. Organski FPM-i	9
3.1.1. Parafinski organski FPM-ovi	9
3.1.2. Neparafinski organski FPM-i.....	11
3.2. Anorganski FPM-ovi	13
3.3. Eutektički FPM-ovi	14
3.4. Usporedba FPM-a	15
4. VRSTE OTPADNIH MATERIJALA U SUSTAVIMA ZA POHRANU LATENTNE TOPLINSKE ENERGIJE (LTES)	18
4.1. Otpadni bio-materijali	18
4.1.1. Nejestiva ulja	19
4.1.2. Otpadna ulja za kuhanje.....	20
4.1.3. Otpadne životinjske masti.....	20
4.1.4. Otpadni poljoprivredni proizvodi	21
4.2. Industrijski otpadni materijali	21
4.2.1. Leteći pepeo	21
4.2.2. Reciklirani metali i troska.....	22
5.1. FPM-ovi na bazi otpada u sustavima pasivnih zgrada	23
5.2. FPM-i na bazi otpada u solarnim sustavima	26
5.3. FPM-ovi na bazi otpada u sustavima hlađenja	27
5.4. Mogući izazovi koji proizlaze iz primjene otpadnih materijala u LTES-u	28
6. TERMOFIZIKALNA SVOJSTVA FAZNO-PROMJENJIVIH MATERIJALA NA BAZI OTPADA	29
6.1. Termofizikalna svojstva organskih otpadnih FPM-a	29
6.2. Termofizikalna svojstva mješavina organskog otpada i FPM-a	32
6.3. Termofizikalna svojstva mješavina anorganskog otpada i FPM-ova	35
7. SAŽETAK TOPLINSKIH SVOJSTAVA FPM-OVA NA BAZI ORGANSKOG I ANORGANSKOG OTPADA	40
7.1. Ekološki i ekonomski aspekti	47
8. ZAKLJUČAK	51
LITERATURA	53
SAŽETAK	60
POPIS OZNAKA I KRATICA	61

1. UVOD

Klimatske promjene i globalna ekonomska situacija uzrokovale su svjetsku energetske krizu obilježenu nestabilnim opskrbnim lancima i promjenjivim cijenama energenata. Rast cijena prirodnog plina i ugljena izravno povećava troškove proizvodnje električne energije, dok istodobni porast potražnje dodatno produbljuje postojeće energetske i klimatske izazove.

Kako bi se postigao cilj Europske Unije o ugljičnoj neutralnosti do 2050. godine, potrebno je povećati energetske učinkovitost i smanjiti ovisnost o fosilnim gorivima [1]. Europska agencija za okoliš (EEA) navodi da trenutno obnovljivi izvori energije, poput sunca, vjetra, plime i geotermalne energije, mogu u potpunosti zadovoljiti globalne potrebe [2]. Međutim, kod korištenja istih javlja se problem njihove nestabilnosti, odnosno varijabilnosti u opskrbi energijom.

Sustavi za skladištenje toplinske energije (Thermal Energy Storage – TES) jedno su od rješenja za uravnoteženje varijabilne količine energije iz obnovljivih izvora i korisničke potražnje. Još su u antičko doba ljudi skladištili led za potrebe kasnijeg hlađenja [3], a danas se TES sustavi koriste za grijanje i hlađenje, kroz akumulaciju osjetne, latentne ili termokemijske energije.

Sustavi za pohranu energije pri promjeni agregatnog stanja nazivaju se sustavi za skladištenje latentne topline (Latent Thermal Energy Storage - LTES). LTES sustavi koriste se za grijanje i hlađenje stambenih i poslovnih objekata [4], za toplinsku regulaciju fotonaponskih sustava [5], u rashladnim uređajima [6], u iskorištavanju otpadne topline [7], solarnim elektranama [8] i sušarama [9].

Ključna komponenta LTES sustava je fazno-promjenjivi materijal (FPM, eng. Phase Change Material - PCM) koji tijekom promjene agregatnog stanja apsorbira i oslobađa velike količine energije [10]. FPM-i dijele se na organske, anorganske i eutektične, a u primjeni su najčešći organski zbog njihove široke dostupnosti, sigurnosti pri korištenju i niskog utjecaja na okoliš.

Glavni nedostatak predstavlja ovih materijala jest niska toplinska vodljivost i problem curenja pri promjeni faze [11], pa je često potrebna enkapsulacija. Usto, visoka cijena komercijalno dostupnih FPM-ova (5–15 €/kg) [12] predstavlja ograničavajući čimbenik za ekonomsku isplativost LTES sustava, dok njihova proizvodnja često ima nepovoljan utjecaj na okoliš. Spomenuti nedostaci naglašavaju važnost razvoja novih FPM-a uz primjenu načela energetske efikasnosti, ekonomske isplativosti i cirkularnog upravljanja resursima.

Zbrinjavanje i učinkovito upravljanje otpadom predstavlja jedan od ključnih izazova suvremenog društva, te jedan od glavnih ciljeva Europskog zelenog plana [2]. U kontekstu održivog razvoja, prioritet je uspostaviti sustave koji omogućuju smanjenje količine otpada, ponovnu uporabu i recikliranje materijala, te prijeći na model cirkularne ekonomije. Takav pristup ne samo da smanjuje negativan utjecaj na okoliš, već i potiče gospodarsku učinkovitost kroz zadržavanje vrijednosti resursa unutar proizvodnih i potrošačkih ciklusa.

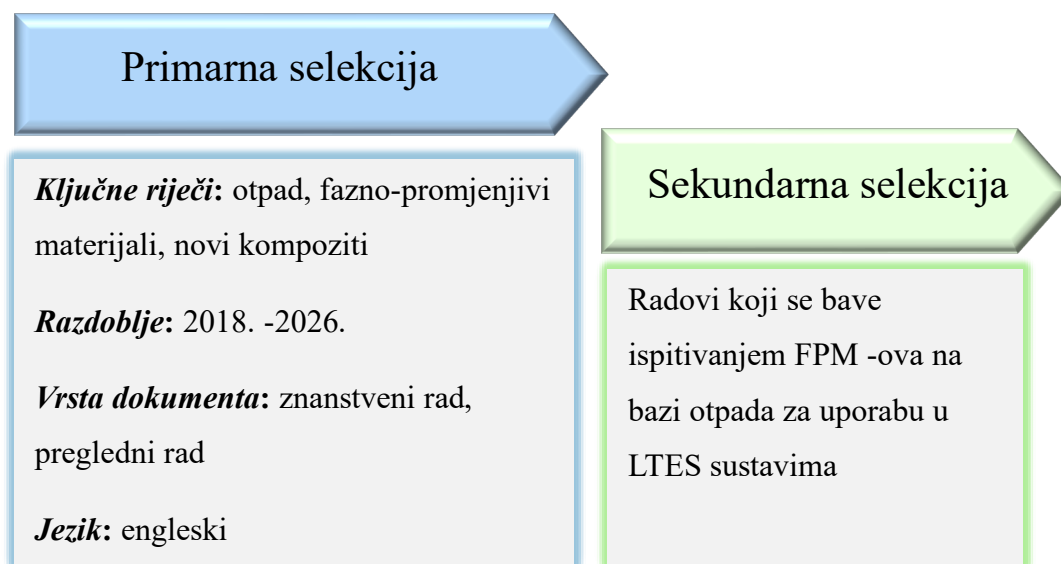
Industrijski nusproizvodi, primjerice leteći pepeo [13], metali i troska [14] te otpadne soli [15], zahvaljujući povoljnim termofizikalnim svojstvima, intenzivno se istražuju kao potencijalna punila za FPM-e. Otpad od hrane, koje se godišnje baci više od trećine od ukupno proizvedene količine [16], sve se češće razmatra za sintezu novih FPM-a koji uključuju iskorištena biljna ulja [17] i masti životinjskog porijekla [18].

Upotreba FPM-a dobivenih iz otpada mogla bi doprinijeti učinkovitosti i održivosti LTES sustava, no zahtijeva pažljivu analizu kako bi se osigurala njihova učinkovita i ekološki prihvatljiva upotreba. Cilj ovoga rada jest, na temelju dostupne znanstvene literature, identificirati do sada istražene FPM-e na bazi otpada te prikupiti i analizirati podatke o njihovim termofizikalnim svojstvima. Usto, u relevantnoj znanstvenoj literaturi istražiti će se dosadašnje praktične primjene te rezultati korištenja FPM-ova na bazi otpada. Prikupljeni podaci pružit će sveobuhvatan uvid u dosadašnje spoznaje i rezultate te time osigurati temelj za daljnja znanstvena istraživanja i razvoj novih materijala u ovome području.

2. METODOLOGIJA

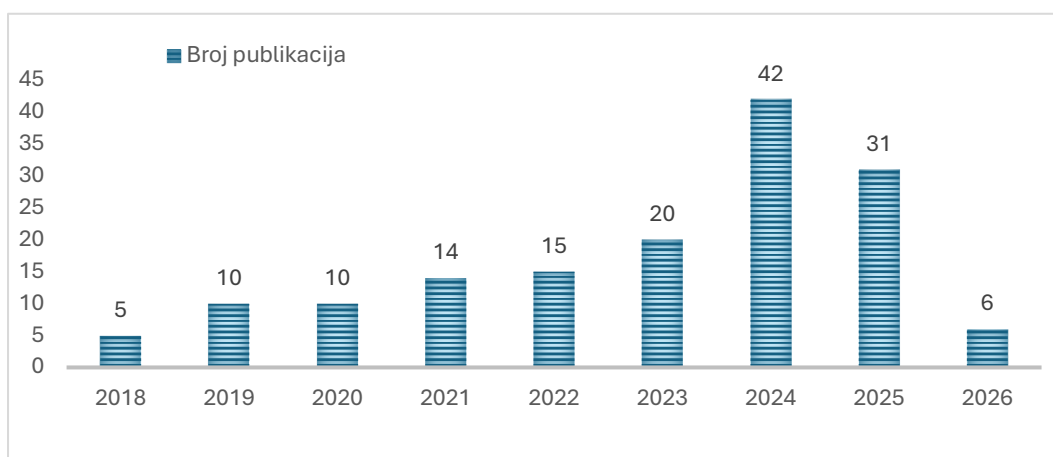
Primarni izvor prezentiranih rezultata istraživanja bila je Elsevierova baza podataka Scopus®.

Postupak odabira podijeljen je u dva koraka kao što je prikazano na slici 2.1.



Slika 2.1. Metodologija selekcije radova

Prema bazi podataka Scopus® [19] i ključnim riječima pretraživanja, znanstveni rad u području istraživanja bio je relativno skroman od 2018. godine do danas, s ukupno 153 rada koja se bave kombinacijom FPM-a i otpadnih materijala, slika 2.2. Međutim, očito je da interes znanstvene zajednice za temu bilježi porast pa je u 2024. godini objavljeno više nego dvostruko radova povezanih s temom nego u 2023. godini.

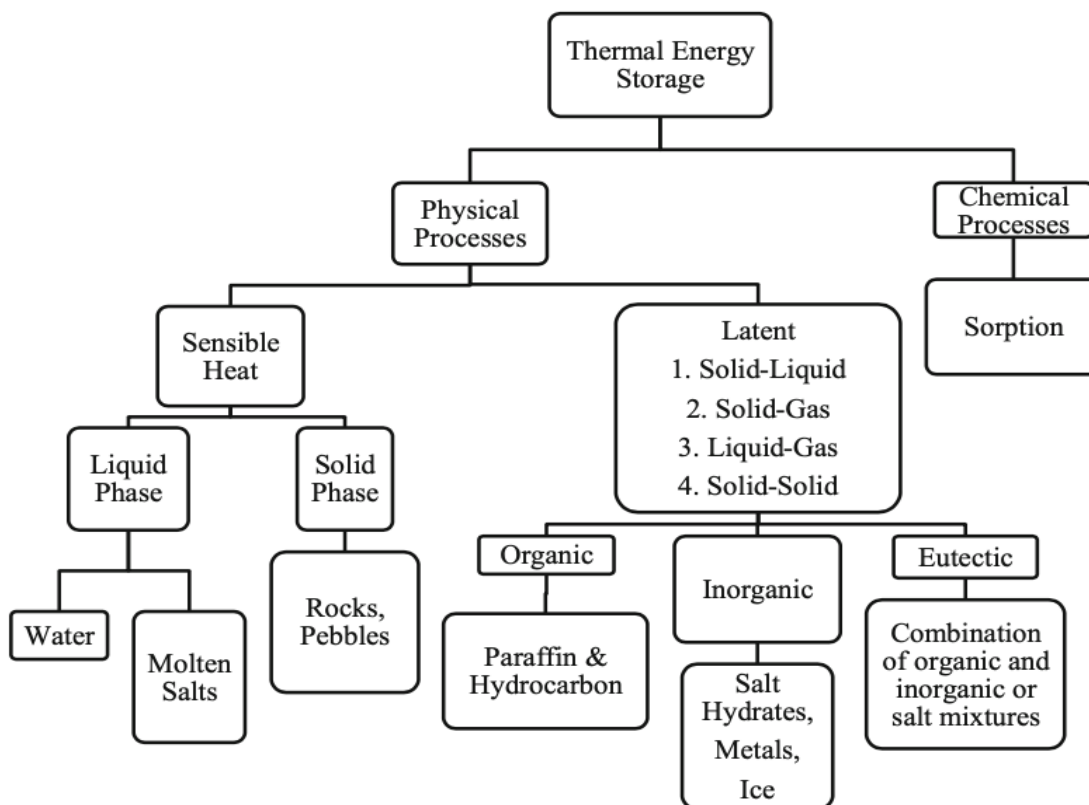


Slika 2.2. Broj publikacija koje se bave otpadnim materijalima u TES-u [19]

3. FAZNO-PROMJENJIVI MATERIJALI (FPM-I)

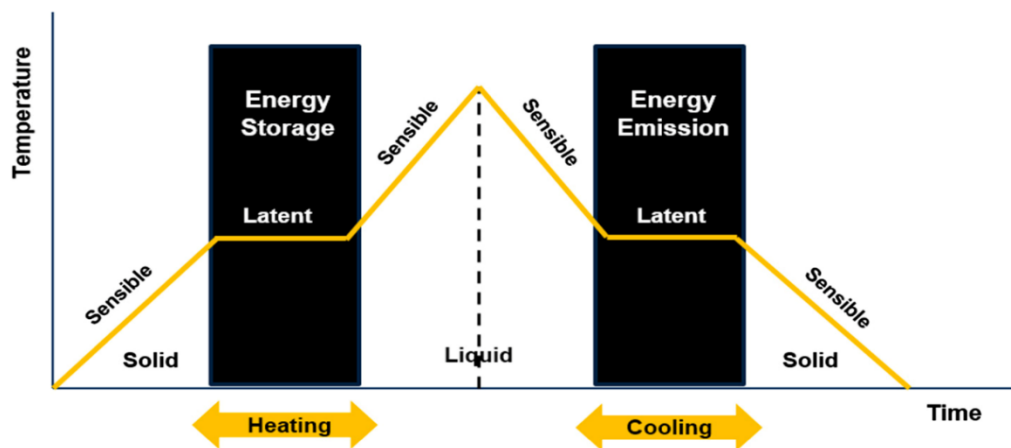
Toplinsku energiju moguće je pohraniti koristeći fizikalne ili kemijske procese [11], slika 3.1. Fizikalni procesi obuhvaćaju pohranu osjetne i latentne topline, dok se kemijski procesi temelje na mehanizmu sorpcije u kojem se toplinska energija pohranjuje i oslobađa kroz reverzibilne kemijske reakcije. U slučaju osjetne topline energija se akumulira promjenom temperature materijala, dok se latentna toplina pohranjuje se tijekom promjena agregatnog stanja materijala.

Svaka tvar apsorbira toplinu kada se topi ili ispari i oslobađa tu toplinu kada kristalizira ili kondenzira. FPM-i su ključni za pohranu energije jer mogu apsorbirati i osloboditi velike količine energije tijekom promjena agregatnog stanja, uz visoke iznose latentne topline [10], slika 3.2.



Slika 3.1. Načini pohrane toplinske energije [11]

Svaka tvar apsorbira toplinu kada se topi ili ispari i oslobađa tu toplinu kada kristalizira ili kondenzira. FPM-i su ključni za pohranu energije jer mogu apsorbirati i osloboditi velike količine energije tijekom promjena agregatnog stanja, uz visoke iznose latentne topline [10], slika 3.2.



Slika 3.2. Shematski prikaz fazne promjene FPM-ova [10]

Za procjenu performansi LTES sustava važno je imati odgovarajuće znanje o temperaturama topljenja i kristalizacije FPM-a, njihovom ponašanju u toplinskom ciklusu, osobito stabilnosti, te kompatibilnosti s konstrukcijskim i građevinskim materijalima [3]. FPM-i bi stoga trebali zadovoljiti različite zahtjeve ovisno o specifičnoj primjeni. Tražene značajke FPM-a prikazane su u tablici 3.1.

Tablica 3.1.: Poželjna svojstva FPM-a [20]

Toplinska svojstva	<ul style="list-style-type: none"> • Prikladno talište za određenu primjenu • Visoka latentna toplina po jedinici volumena • Visoka toplinska vodljivost krute i tekuće faze za bolji prijenos topline • Visok specifični toplinski kapacitet
Fizikalna svojstva	<ul style="list-style-type: none"> • Povoljni fazni dijagram • Visoka gustoća za manji potrebni volumen spremnika • Mala promjena volumena tijekom promjene faze

	<ul style="list-style-type: none"> • Nizak tlak isparavanja • Ponovljivost tijekom toplinskih ciklusa
Kinetička svojstva	<ul style="list-style-type: none"> • Malo ili nimalo pothlađivanja tijekom hlađenja • Visoke stope nukleacije i rasta kristala • Učinkovit prijenos topline, posebno u izotermnim uvjetima
Kemijska svojstva	<ul style="list-style-type: none"> • Nema razgradnje nakon niza ciklusa kristalizacije i topljenja • Nekorozivnost • Nema kemijske razgradnje • Netoksični • Neotrovni, nezapaljivi, neeksplozivni
Ekonomski kriteriji	<ul style="list-style-type: none"> • Dostupni u izobilju • Jeftini • Jednostavno recikliranje i obrada

Komercijalno dostupni FPM-i najčešće se klasificiraju u tri skupine: organski, anorganski i eutektički.

3.1. Organski FPM-i

Organski FPM-i prvenstveno potječu iz poljoprivredne proizvodnje i procesa prerade ugljikovodika. Njihova široka primjena posljedica je niske cijene, jednostavne dostupnosti, sigurnosti pri uporabi i ograničenog utjecaja na okoliš. Karakterizira ih visoka latentna toplina taljenja, uz relativno nisku toplinsku vodljivost. Ovisno o kemijskom sastavu, organski FPM-i razvrstavaju se na parafinske i neparafinske. Potonju skupinu čine esteri, masne kiseline, alkoholi i glikoli [11].

3.1.1. Parafinski organski FPM-ovi

Parafin je organski materijal bez boje i mirisa koji se uglavnom proizvodi od naftnih otpadnih derivata. To je mješavina ugljikovodika koja se sastoji od linearnih lanaca n-alkana. Kemijska

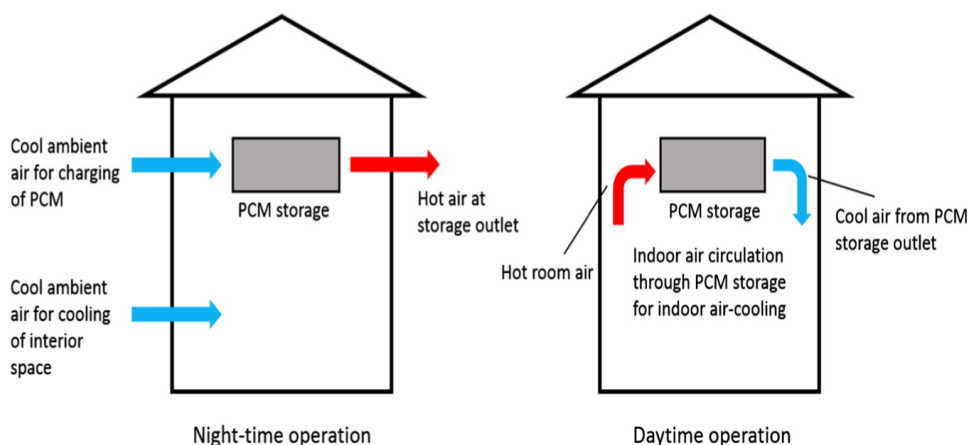
formula standardnog parafina je $C_{nH_{2n+2}}$. Temperatura taljenja i latentna toplina povećavaju se s duljinom lanca [21]. Temperatura taljenja većine FPM-a na bazi parafina kreće se od 30 °C do 90 °C sa specifičnom entalpijom od 180 do 270 kJkg⁻¹ i toplinskom vodljivosti od oko 0,2 Wm⁻¹K⁻¹ [17]. Nakon topljenja, volumen parafina poveća se za približno 10%. Poput ostalih organskih FPM-a, parafin ima visoku latentnu toplinu i sposobnost izdržavanja ponovljenih ciklusa topljenja i kristalizacije bez degradacije [3]. Njegov glavni nedostatak jest niska toplinska vodljivost [3].

Parafini se uspješno koriste kao FPM-i u brojnim TES sustavima. Njihov veliki raspon temperatura taljenja čini ih prikladnima za upotrebu u različitim primjenama, kao što su solarni sustavi, kućno i industrijsko hlađenje te tekstilna, prehrambena i elektronička industrija [10].

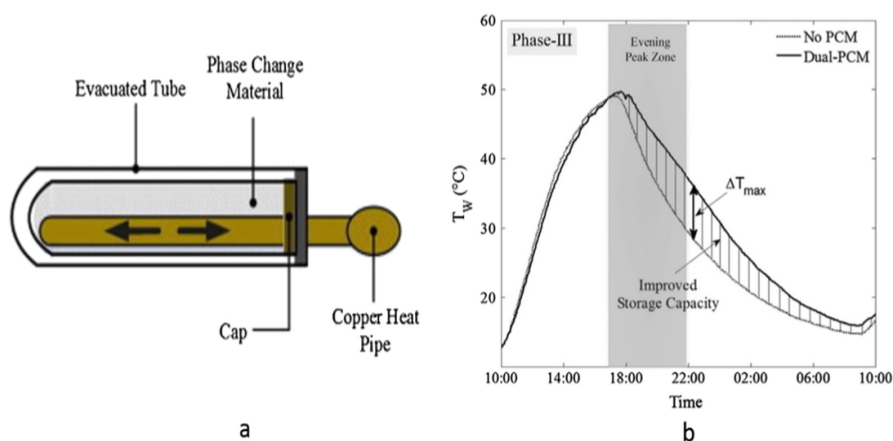
U rezidencijalnim zgradama, parafini omogućuju pohranu toplinske energije tijekom dnevne vršne temperature, dok noću, kada je temperatura niža, oslobađaju pohranjenu energiju, što povećava toplinsku udobnost i uštede energije [10]. Za pasivno grijanje ili hlađenje, parafinski FPM-i se često koriste u formi zidne ploče postavljene na unutarnjoj strani ovojnice zgrade [10]. Drugi način je pohranjivanje parafina u zasebnu jedinicu u procesu slobodnog hlađenja, slika 3.3.

U solarnim sustavima parafini se koriste za premošćivanje neusklađenosti ponude i potražnje topline te za oslobađanje topline iz sustava kako bi se postigle bolje performanse i poboljšala učinkovitost solarnih toplinskih kolektora i fotonaponskih sustava [22].

Integracija parafinskih FPM-a u sustav za solarno pripremanje tople vode za kućanstva istražena je korištenjem kombinacije dvaju parafinskih FPM-a: Tritriakontana i Eritritola, s temperaturom taljenja od 72 °C, odnosno 118 °C [10]. FPM-i su integrirani unutar solarnog sustava cijevi solarnih bojlera s toplinskom cijevi uronjenom u FPM-e, slika 3.4 (a). Vakuumski prostor bio je izoliran što je omogućilo pohranu akumulirane energije tijekom duljeg razdoblja. Zabilježeno je da je učinkovitost povećana za 26%, odnosno za 66% za uobičajeni i stagnacijski način rada, slika 3.4 (b).



Slika 3.3. Dnevni i noćni načini rada sustava slobodnog hlađenja s FPM-ima [10]



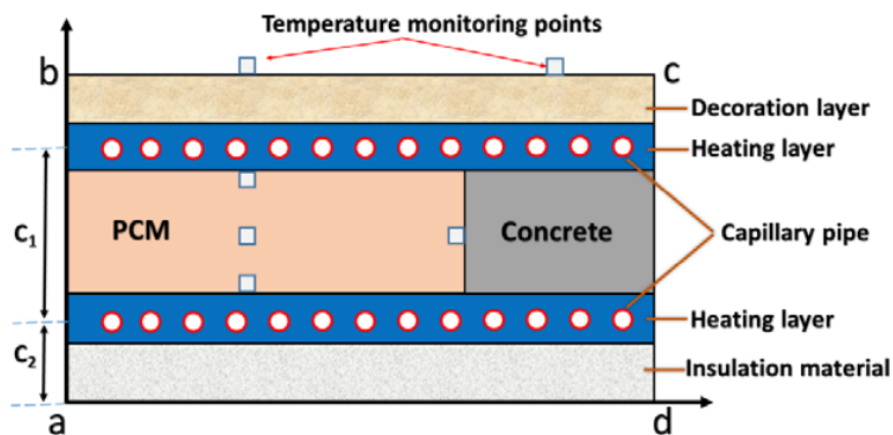
Slika 3.4. (a) Shema vakuumskog solarnog kolektora napunjenog FPM-om; (b) promjena temperature vode u normalnom načinu rada [10]

3.1.2. Neparafinski organski FPM-i

Neparafinski organski FPM-i uključuju masne kiseline, estere, glikole i šećerni alkohol. Općenito, imaju povoljna toplinska svojstva tijekom procesa taljenja i smrzavanja, ali su zapaljiviji od FPM-a na bazi parafina [23]. Najistraženije vrste uključuju masne kiseline, spojeve ugljika (C), vodika (H) i kisika (O) s kemijskom formulom $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ [23]. Masne kiseline jednostavno se proizvode iz životinjskih ili biljnih ulja, a najčešće korištene dijele se u šest skupina: kaprilna, kaprinska, miristinska, palmitinska, oleinska i stearinska

kiselina [23]. Masne kiseline imaju relativno visoku latentnu toplinu od 155 do 180 kJkg⁻¹, dok je raspon temperatura taljenja od 16 do 65 °C [23]. Uz navedeno, od masnih se kiselina mogu proizvesti derivati koji obogaćuju njihovu primjenu. Eutektička smjesa dviju masnih kiselina može sniziti temperaturu fazne promjene, dok se esteri masnih kiselina mogu sintetizirati postupkom esterifikacije kako bi se modificirala njegova svojstva [24]. Najznačajniji nedostatak masnih kiselina kao i drugih FPM-a koji nisu na bazi parafina je njihova cijena koja je približno 2.5 puta viša od cijene parafina .

FPM s kaprinskom kiselinom korišten je kao dio dizajna solarnog sustava grijanja vode [25]. U sustavu su postavljene kapilarne cijevi iznad i ispod betonskog kostura s praznim mjestima koja je zauzimaio enkapsulirani FPM, slika 3.5. ANSYS softver korišten je za modeliranje i usporedbu poda s FPM-om i samo s betonom. Rezultati su pokazali da je kapacitet spremnika toplinske energije u podu značajno povećan implementacijom FPM-a, oslobađajući 37677,6 kJ tijekom 16 sati, što je istovjetno iznosu od 47.7% energije isporučene solarnom vodom, uz istovremenu uštedu prostora spremnika vode [25].



Slika 3.5. Poprečni presjek poda s kaprinskom kiselinom kao FPM-om [25]

Polietilen glikoli su polukristalni polimeri s ponavljajućom jedinicom -CH₂-CH₂-O. Relativno su novi u TES primjenama, ali vrlo zanimljivi jer imaju visoku latentnu toplinu koja se pripisuje visokoj kristalnosti te iznosi između 117 i 174 kJkg⁻¹ [26]. Njihova točka taljenja kreće se od 4 do 70 °C. Molekularna težina značajan je čimbenik ovog FPM-a jer utječe na temperaturu taljenja, toplinu fazne promjene i stupanj kristalnosti [26]. Glavni nedostatak čini rizik od deformacije i curenja tijekom fazne promjene [26].

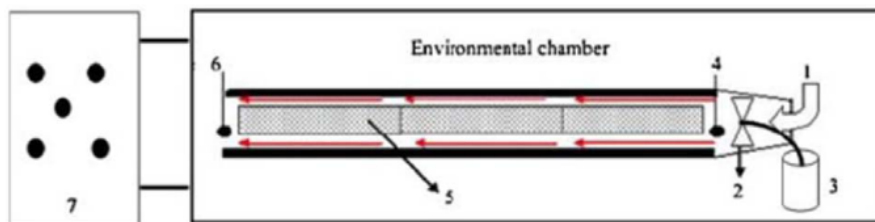
Šećerni alkoholi (polioli) posjeduju visoku temperaturu fazne promjene od preko 100 °C te toplinsku stabilnost na povišenim temperaturama, što ih čini pogodnim kandidatima za integraciju u solarne elektrane te u sustave za iskorištavanje otpadne topline [23].

3.2. Anorganski FPM-i

Anorganski FPM-i nemaju ugljik u svom kemijskom sastavu te uključuju hidrate soli, metale i led. Posjeduju visoku latentnu toplinu (do 300 kJkg⁻¹) s volumetrijskim kapacitetom pohrane latentne topline koji je ekvivalentan dvostrukom kapacitetu organskih spojeva [23]. Također, pokazuju malu promjenu volumena tijekom fazne promjene i relativno visoku toplinsku vodljivost od oko 0,5 Wm⁻¹K⁻¹. U usporedbi s organskim FPM-ima, manje su zapaljivi i jeftiniji. Međutim, imaju nekoliko nedostataka: sklonost pothlađivanju, koroziji i razgradnji pri povišenim temperaturama [23].

Najzastupljeniji anorganski FPM-i su hidrati soli - mješavine anorganskih soli i vode s općom formulom A.nH₂O, gdje A predstavlja komponentu soli [23]. Njihova primjena obično je u rasponu od 15 do 65 °C [3]. Osim izvrsnih toplinskih svojstava, hidrati soli nisu toksični ni zapaljivi te su ekonomični i kompatibilni s plastičnim spremnicima [23]. Glavni problem njihovo je nekongruentno taljenje. Zbog nedovoljne količine vode koja se oslobađa kristalizacijom za otapanje cijelog kristala soli, dolazi do ireverzibilnih procesa taljenja/kristalizacije. Osim spomenutog, u primjeni hidrata soli često se javljaju i problemi s pothlađivanjem, faznom segregacijom i korozijom [23].

Istraživanje sustava slobodnog hlađenja u vrućim i sušnim uvjetima provedeno je korištenjem FPM spremnika s komercijaliziranom vrstom hidrata soli vrste SP29 proizvođača Rubitherm GmbH [23]. FPM s temperaturom fazne promjene od oko 28-29 °C bio je enkapsuliran unutar spremnika od pocinčanog čelika, slika 3.6. Rezultati su pokazali da se ispitani TES sustav može koristiti za održavanje dnevne temperature u zatvorenom prostoru izvlačenjem hladne energije akumulirane noću [23].



1: Air inlet to storage unit. 2: Fan. 3: Fan speed controller. 4: Air inlet temperature sensor. 5: storage material (PCM). 6: Air outlet temperature sensor. 7: Control panel for chamber AC, heater and fan.

Slika 3.6. Eksperimentalna postavka skladištenja FPM hidrata soli [23]

Iako metali imaju izvrsna toplinska svojstva, prvenstveno visoku toplinsku vodljivost i visoku latentnu toplinu po jedinici volumena, njihova upotreba u za potrebe TES-a nije proučavana zbog njihove težine. Ipak, zbog visoke temperature fazne promjene, određene taljene soli i metalni FPM-i mogu biti korisni za primjenu u solarnim sustavima za proizvodnju električne energije i sustavima za iskorištavanje otpadne topline pri temperaturama višim od 200 °C [23].

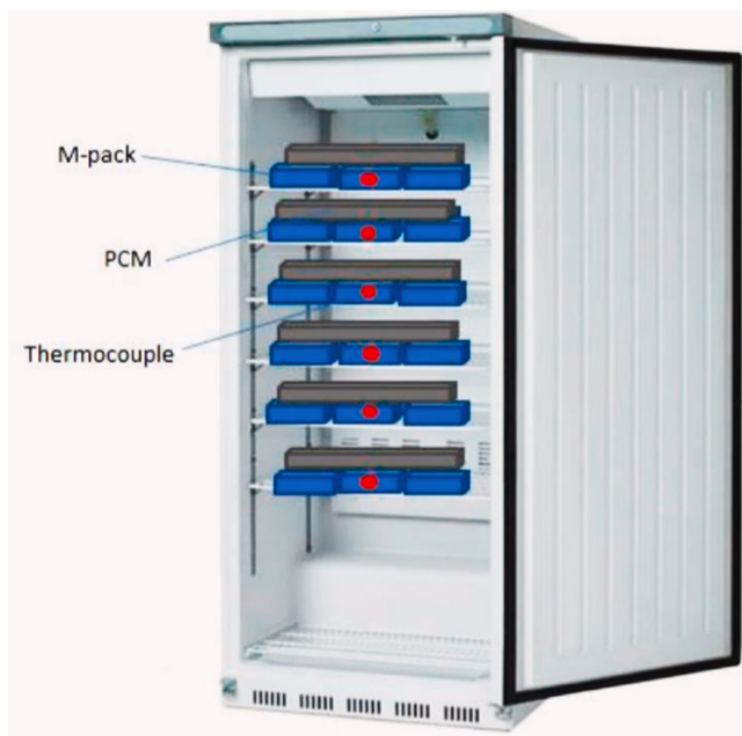
Led je prvi poznati FPM, a njegova upotreba za konzerviranje i hlađenje hrane prisutna je stoljećima. Danas se led uglavnom koristi u sustavima za hladno skladištenju toplinske energije (Cold Thermal Energy Storage - CTES) gdje rashladni sustavi noću proizvode led i pohranjuju ga za korištenje u dnevnom hlađenju [3].

3.3. Eutektički FPM-i

Eutektički FPM-i su mješavine su dvaju ili više spojeva organskih, anorganskih ili obaju vrsta FPM-a čije komponente kongruentno kristaliziraju [23]. Najveća prednost ovih FPM-a je mogućnost postizanja poželjnijih svojstava kao što su specifična temperatura fazne promjene ili veći LTES kapacitet po jedinici volumena [27]. Glavni izazovi su komplicirana izrada i visoka cijena [23]. Usto, dostupnost podataka o termofizikalnim svojstvima eutektičkih FPM-a u literaturi zasad je vrlo ograničena [23].

Eutektički FPM-i mogu se primjeniti u zgradama za potrebe grijanja i hlađenja. Primjer korištenja organskog eutektičkog FPM-a (EO-FPM) s temperaturom taljenja od -20 °C

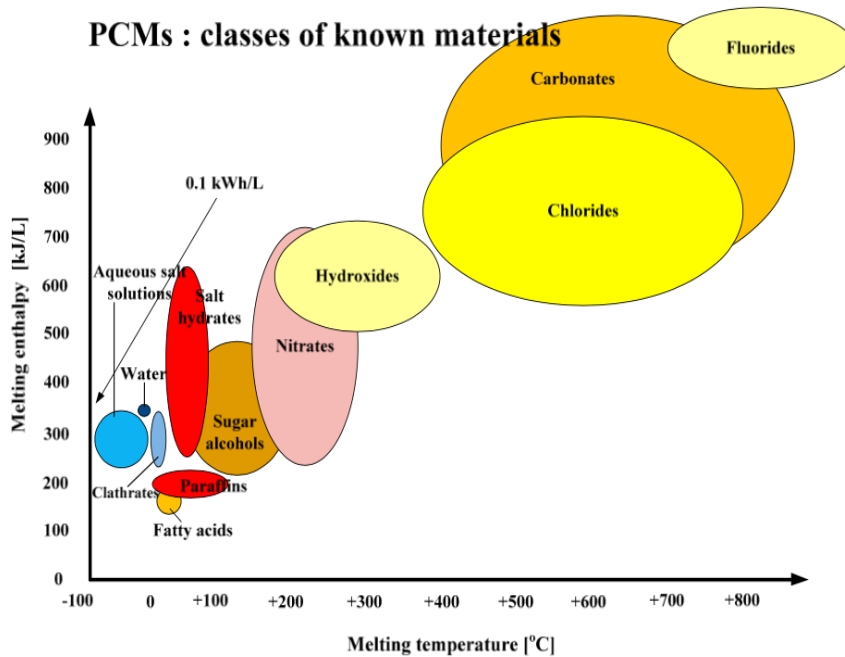
prikazan je na slici 3.7. Usporedba običnog zamrzivača i onog s FPM-om pokazala je da se s 1,5 kg EO-FPM-a postiže 8,37% uštede energije [27].



Slika 3.7. Shema zamrzivača s EO- FPM [27]

3.4. Usporedba FPM-a

Organski, anorganski i eutektički FPM-i dostupni su u širokom rasponu temperatura. Na slici 3.8. prethodno opisani FPM-i klasificirani su prema iznosu latentne topline i temperaturi taljenja. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da parafinski voskovi, masne kiseline, hidrati soli i pojedine eutektičke smjese imaju nisku temperaturu taljenja, dok je ista značajno viša za kloride, karbonate i fluorida [28]. Uz višu temperaturu taljenja, kloridi, karbonati, fluorida te hidroksidi posjeduju i veću entalpiju.



Slika 3.8. Podjela FPM-ova s obzirom na latentnu toplinu i temperaturu taljenja [28]

Odabir odgovarajućeg FPM-a ključan je pri dizajniranju učinkovitog LTES sustava. Komercijalno dostupni FPM-i pokazuju vrlo različite termofizikalne, kinetičke i kemijske karakteristike. Tablica 3.2. prikazuje potencijal i ograničenja povezana s različitim skupinama FPM-a, koje je potrebno uzeti u obzir pri dizajniranju TES sustava.

Tablica 3.2. Karakteristike organskih, anorganskih i eutektičkih FPM-a [29]

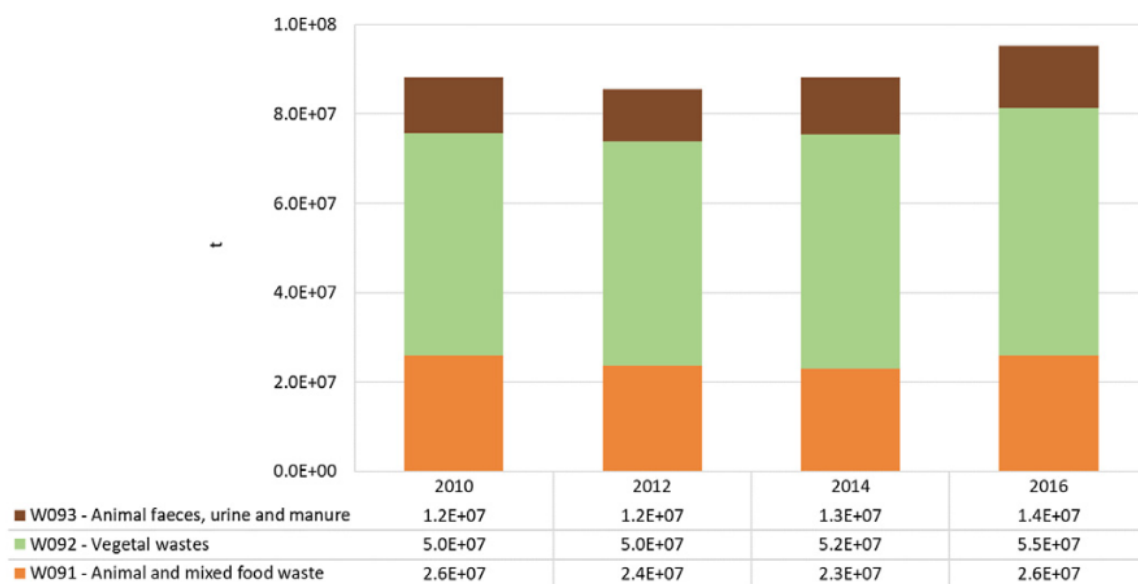
Klasifikacija	Prednosti	Nedostaci
Organski	Bez ili s malim pothlađivanjem	Niska toplinska vodljivost
	Kemijska i toplinska stabilnost	Niža entalpija promjene faze
	Visoka latentna toplina	Relativno velika promjena volumena
	Nisu korozivni	Zapaljivost
	Dostupnost u velikom temperaturnom rasponu	Visoki troškovi

	Dobra kompatibilnost s drugim materijalima	
	Sigurni za korištenje	
	Nizak utjecaj na okoliš	
Anorganski	Visoka toplinska vodljivost	Nedovoljno hlađenje
	Visoka latentna toplina po jedinici volumena	Razdvajanje faza
	Veća entalpija fazne promjene	Korozija
	Niska promjena glasnoće	Nedostatak toplinske stabilnosti
	Niska cijena	
Eutektički	Velika gustoća skladištenja topline	Niska toplinska vodljivost
	Precizno podešena temperatura taljenja	Korozivni na višim temperaturama
	Potencijal za postizanje povoljnih svojstava	Ograničena dostupnost termofizikalnih podataka

4. VRSTE OTPADNIH MATERIJALA U SUSTAVIMA ZA POHRANU LATENTNE TOPLINSKE ENERGIJE (LTES)

4.1. Otpadni bio-materijali

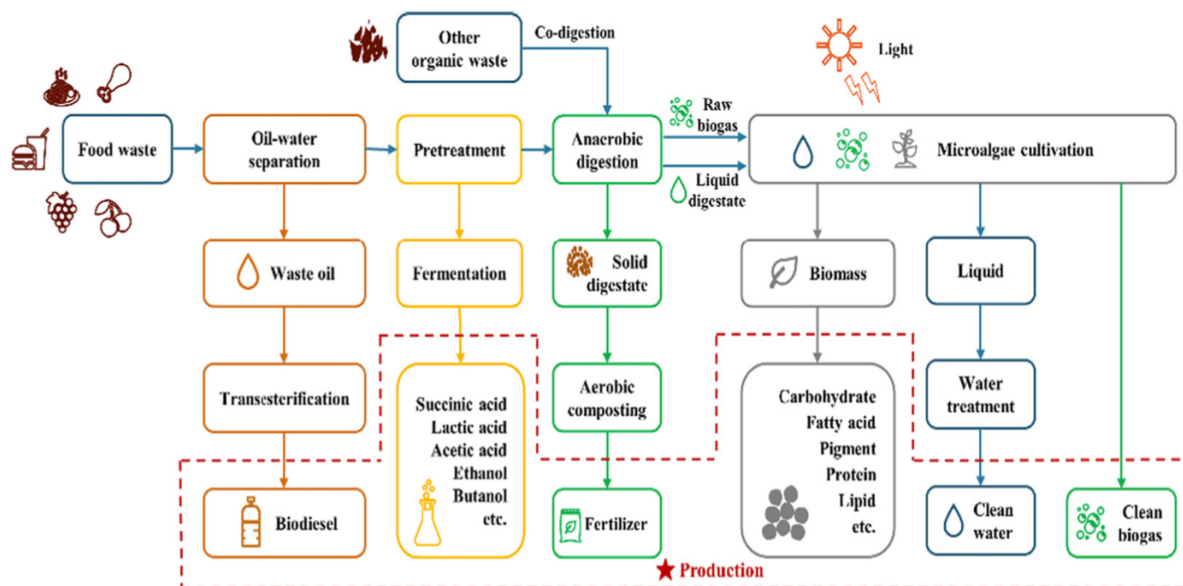
Na temelju izvješća Europske komisije u Europskoj Uniji se svake godine generira oko 59 milijuna tona otpada od hrane, što odgovara količini od 131 kg po stanovniku, s tržišnom vrijednošću od 132 milijarde eura [30]. Prema podacima Eurostata, otprilike 10% hrane koja se isporučuje potrošačima u EU-u putem maloprodaje, ugostiteljskih usluga i kućanstava vjerojatno će biti bačeno [30]. Kategorizacija otpada povezanog s hranom prikazana je na slici 4.1. Vidljivo je da se količina otpadne hrane vidljivo povećala u 2016. godini te da je većina otpadne hrane biljnog podrijetla.



Slika 4.1. Kategorizacija otpada od hrane u EU28 od 2010. do 2016. godine [31]

Mogućnosti pretvorbe otpadne hrane u proizvode s dodanom vrijednošću prikazane su na slici 4.2. Najrašireniji postupak je transesterifikacija pri čemu se od otpadnih ulja proizvodi biodizelsko gorivo kiselina, dok su ostali potencijali proizvodi razne kiseline, gnojivo za tlo,

masne kiseline, čista voda i biopljin [32]. Otpad od hrane može pružiti nekoliko potencijalnih kandidata za FPM u obliku ulja i kiselina.



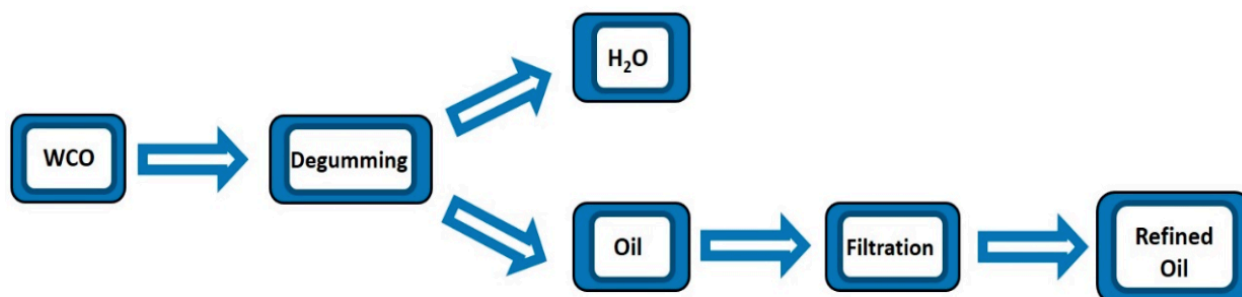
Slika 4.2. Shematski prikaz mogućnosti pretvorbe otpadne hrane [32]

4.1.1. Nejestiva ulja

U posljednje vrijeme upotreba palminog ulja u prehrambene svrhe izaziva zabrinutost zbog mogućih štetnih učinaka na ljudsko zdravlje [33] te su ispitivana toplinskih svojstava palminog ulja s isteklim rokom valjanosti iz industrijskog prehrambenog sektora [34]. Osim palminog, fokus je i na važnosti istraživanja potencijala zanemarenih nejestivih biljnih ulja koja uključuju ulje jatrofe (*Jatropha curcas*), ulje polange (*Calophyllum inophyllum*), ulje sjemenki kaučuka (*Hevea brasiliensis*) i slična [17]. Nejestiva biljna ulja posjeduju antinutritivne spojeve, ali u isto vrijeme imaju sastav masnih kiselina sličan onom jestivih ulja, što ih čini istaknutim kandidatima za LTES [17]. Zbog nezahtjevnog održavanja, nejestive biljke uljarice mogu se uzgajati na neplodnim zemljištima koja nisu prikladna za uzgoj hrane [35].

4.1.2. Otpadna ulja za kuhanje

Otpadna ulja za prženje ili kuhanje (Waste cooking oils - WCO) još su jedan potencijalni FPM čija godišnja proizvodnja prelazi 190 milijuna metričkih tona [36]. Uzimajući u obzir njihovu prirodu, obilne količine i globalnu dostupnost, transformacija WCO-a u materijale za LTES učinkovito je usklađena s modelom kružnog gospodarstva. Međutim, značajan izazov u recikliranju WCO-a leži u njihovoj vrlo heterogenoj prirodi, koja proizlazi iz različitih procesa koji se odvijaju tijekom prženja, uključujući hidrolizu, oksidaciju i polimerizaciju [17]. Međutim, razvija se više tehnika i tretmana za recikliranje WCO-a na učinkovit i održiv način; primjerice, s pročišćavanjem vodom i filtracijom [36], slika 4.3. Trenutačno se velika većina iskorištenog WCO-a upotrebljava za proizvodnju biodizela [37]. Međutim, s obzirom na aktualnu tranziciju prema električnim vozilima, veće količine ulja bit će dostupne za druge namjene.



Slika 4.3. WCO proces recikliranja [36]

4.1.3. Otpadne životinjske masti

Goveđi loj te svinjska i pileća mast predstavljaju većinu nusproizvoda koje generira sektor mesne industrije [38]. Tako je nejestivi otpad od životinjske masti, posebno svinjske masti, u posljednje vrijeme privukao veliku pozornost. Procjenjuje se da se količina nejestive svinjske masti koja se smatra klaoničarskim otpadom kreće od 500 g do 2 kg po životinji, ovisno o njezinoj veličini [39].

4.1.4. Otpadni poljoprivredni proizvodi

Različite vrste nejestivih poljoprivrednih proizvoda, npr. kora pomela [38], kora češnjaka [40], istrošeni talog kave [41] i slični, miješane su s konvencionalnim FPM-ima kako bi se ispitao njihov potencijal za sprječavanje problema curenja i poboljšanje sveukupnih svojstava FPM-a. Zbog svoje porozne strukture mogu se koristiti kao skeletni materijal za adsorpciju ili filtraciju [42]. Također, organski otpadni materijali u obliku hrane ili bio ostataka predstavljaju ekonomski i ekološki prihvatljivu osnovu za ekstrakciju ugljika koji može značajno poboljšati svojstva komercijalno dostupnih FPM-a.

4.2. Industrijski otpadni materijali

Otpadni materijali iz industrijskih procesa istaknuta su punila za FPM-e jer posjeduju vrlo poželjna termofizikalna svojstva [38]. Iako su zbog visokih tališta industrijski otpadni proizvodi uglavnom ispitivani za primjene u skladištenju osjetne topline (Sensible Thermal Energy Storage – STES), nekoliko materijala pokazalo je potencijal za upotrebu u LTES-u za enkapsulaciju i poboljšanje toplinskih svojstava komercijalno dostupnih FPM-a.

4.2.1. Leteći pepeo

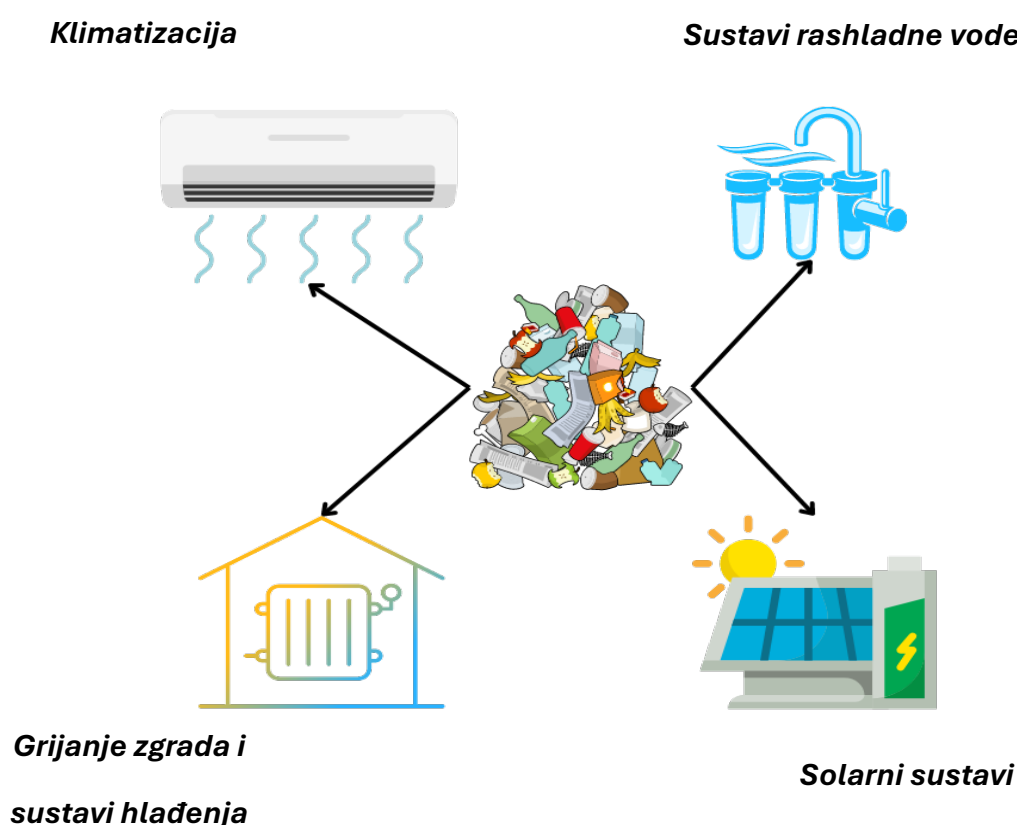
Leteći pepeo (Fly ash - FA) je praškasta tvar koja se prvenstveno sastoji od ugljena, biomase i krutog komunalnog otpada [43]. Leteći pepeo se smatra otpadom čije je zbrinjavanje od javnog interesa zbog potencijalno opasnih učinaka na okoliš, uključujući onečišćenje tla i podzemnih voda. Nusproizvod je sagorijevanja ugljena dobiven uglavnom iz postrojenja za proizvodnju ugljena. Najveće količine letećeg pepela proizvode se u zemljama u razvoju, primjerice u Indiji, gdje njegova godišnja proizvodnja prelazi 225 milijuna tona [44]. Međutim, stopa ponovne uporabe FA još uvijek je ispod 30% i uglavnom se koristi u građevinskom sektoru [43].

4.2.2. Reciklirani metali i troska

Različiti materijali dobiveni iz metaloprerađivačke industrije, npr. jalovina željeza [45], jalovina zlata [46], čelična troska [47] itd., pokazali su se obećavajućim rješenjem za LTES sustave. Ovi materijali su isplativi jer ne zahtijevaju dodatnu pripremu, posjeduju visoku gustoću energije i pokazuju visoku toplinsku vodljivost [48].

5. PRIMJENA OTPADNIH MATERIJALA U SUSTAVIMA ZA POHRANU LATENTNE TOPLINSKE ENERGIJE (LTES)

Primjena otpadnih materijala u praksi u LTES sustavima i dalje je rijetko istraživana. Literatura pokriva nekoliko primjena, uključujući primjene u sustavima pasivnih zgrada, hlađenja i u solarnim sustavima, slika 5.1.



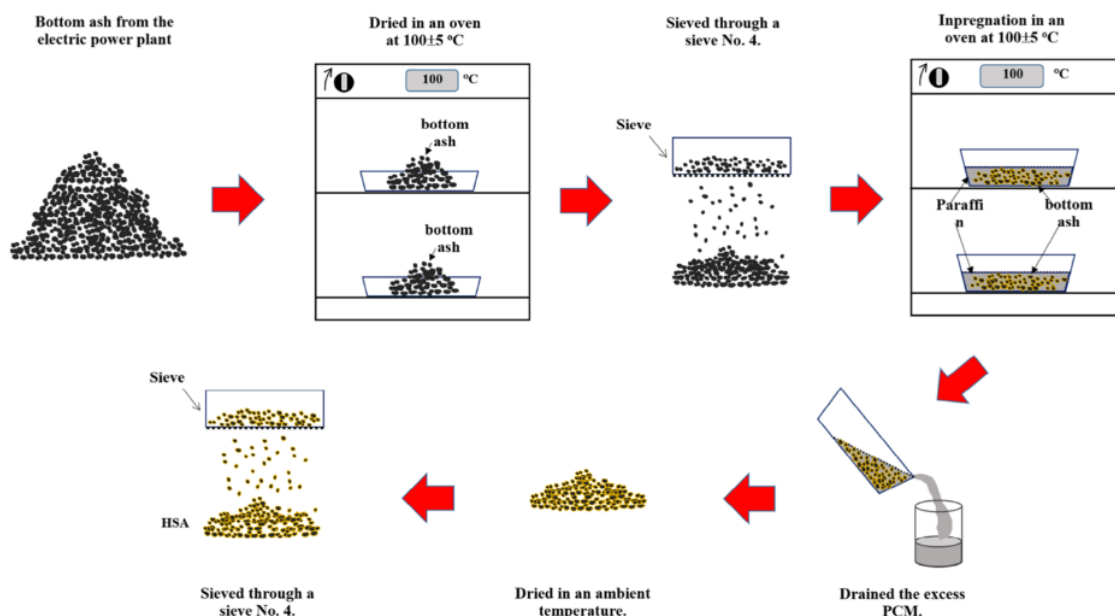
Slika 5.1. Primjena otpadnih materijala u LTES sustavima [29]

5.1. FPM-i na bazi otpada u sustavima pasivnih zgrada

Korištenje otpadnih materijala s FPM-ima u sustavima pasivnih zgrada održiv je i inovativan pristup za poboljšanje energetske učinkovitosti i toplinske ugodnosti. Konvencionalni FPM-i ugrađeni u građevinske komponente pomažu u regulaciji unutarnjih temperatura akumuliranjem viška topline tijekom dana i oslobađanjem istih noću. FPM-i se obično

raspršuju ili sipaju u obliku praha u građevinske materijale. FPM-i na bazi parafina obično se koriste za primjene koje uključuju cement zbog svoje otpornosti u alkalnom okruženju i sposobnosti da izdrže povišene pH razine koje se često nalaze u betonu [49]. Međutim, važan izazov s ugradnjom FPM-a u građevinske materijale je njihovo moguće istjecanje u građevinsku konstrukciju kada dođe do promjene faze iz čvrstog u tekuće stanje. Također, u nekoliko radova zabilježeno je pogoršanje mehaničkih svojstava prilikom dodavanja FPM-a , [13], [50], [51].

Kombinacijom parafina s pepelom (Bottom ash-BA) dobiven je agregat za pohranu topline (Heat Storage Aggregate - HSA), slika 5.2., koji je potom pomiješan s maltom u količinama od 10 vol%, 20 vol%, 30 vol%, 40 vol% i 50 vol% [13]. Omjeri između parafina i pepela nisu dobro opisani u studiji. Za svaki HSA mjerilo se kašnjenje topline, odnosno vrijeme potrebno da toplina prođe kroz beton s vanjske strane zgrade na unutarnju. Rezultati su pokazali da se, u usporedbi s kontrolnim uzorkom bez FPM-a, kašnjenje topline kod 10 vol% HSA, 20 vol% HSA, 30 vol% HSA, 40 vol% HSA i 50 vol% HSA nakon 28 dana očvršćivanja povećalo za 6,4%, 9,0%, 12,8%, 47,4% i 65,4%, dok je nakon 90 dana očvršćivanja porast iznosio 27,1%, 37,6%, 42,4%, 68,2% i 97,6% [13]. Ovo jasno pokazuje da dodatak HSA u maltu može značajno poboljšati njena izolacijska svojstva.



Slika 5.2. Postupak pripreme agregata za skladištenje topline (HSA) [13]

Slično istraživanje provedeno je u radu [50] u kojem je izrađeno 12 kompozita za žbuku miješanjem cementa s parafinom u postotku od 0% i 40% ukupne agregatne mase, te FA u količinama od 0%, 20%, 40% i 60% ukupne mase cementa. Istraživanje je pokazalo da uključivanje parafina i FA može značajno povećati energetska učinkovitost smanjenjem temperaturnih vrhunaca i povećanjem vremenskog kašnjenja topline. Očekivalo se da uvođenje FA neće utjecati na toplinsko ponašanje ako je količina FPM-a stabilna. Međutim, integracija FPM -a s 20% FA u maltu rezultirala je padom maksimalne temperature od 2% i porastom najniže temperature za 7% u usporedbi s maltom koja je sadržavala samo FPM [50]. U ljetnim mjesecima zajednički učinak smjese koja sadržava 40% FPM-a i 20% FA reducirao je zahtjeve za hlađenjem i grijanjem, u iznosima od 18%, odnosno 23%, dok je u proljeće osigurao smanjenje potreba za grijanjem za 18% i uklanjanje potreba za hlađenjem [50]. U jesen je najbolje performanse postigla malta s 40% FPM i 40% FA, eliminirajući u potpunosti potrebe za grijanjem i smanjujući potrebe za hlađenjem za 23% [50]. Također, autori su izmjerili vremensko kašnjenje u maksimalnim i minimalnim temperaturama u odnosu na referentnu maltu bez FPM-a. Rezultati su pokazali da je u ljetnom periodu najveće vremensko kašnjenje za hlađenje bilo 78 minuta kada se koristio agregat s 40% FPM i 40% FA, dok je u sezoni grijanja vremensko kašnjenje iznosilo 104 minute, a dobiveno je agregatom s 40% FPM i 20% FA [50]. Inkorporacija FPM-a ima mali utjecaj na minimalno temperaturno kašnjenje u proljeće, dok je u jesen kašnjenje veće od 287 minuta [50].

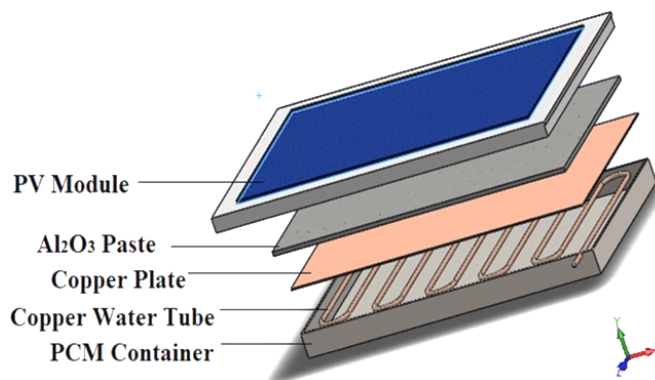
U radu [51] je izrađeno 27 agregata koji sadrže različite omjere FA, mljevene granulirane troske visoke peći (Ground Granulated Blast-Furnace Slag-GGBS) i prirodnog silicijevog pijeska sa 6 wt% ili 12,5 wt% cementa. Agregati su proizvedeni miješanjem sastojaka u rotirajućem peletizacijskom disku uz dodatak vode, nakon čega su očvrtnuti na 38 °C, slika 5.3. Toplinska analiza pokazala je da su temperature taljenja i skrućivanja agregata slične onima čistog parafina jer je to jedini sadržaj koji prolazi kroz faznu promjenu [51]. Međutim, dok je entalpija taljenja ispitivanog parafinskog FPM-a iznosila 83,95 kJ kg⁻¹, ona se značajno smanjila unutar agregata i iznosila je 1,59 kJkg⁻¹ za agregat sa 6 wt% FPM-a te 2,56 kJkg⁻¹ za agregat s 12 wt% [51]. Autori su predložili povećanje udjela FPM-a u budućim istraživanjima, ali uz rizik negativnog učinka na mehanička svojstva agregata.



Slika 5.3. Agregati peleta nakon procesa stvrđavanja [51]

5.2. FPM-i na bazi otpada u solarnim sustavima

S obzirom na negativan utjecaj povišenih temperatura fotonaponskih (Photovoltaic-PV) panela na električnu izlaznu snagu, nužno je uvođenje različitih tehnika hlađenja pomoću tekućina, FPM-a i poroznih medija. Iako je nekoliko autora istraživalo upotrebu metalnih derivata, [52–54] i drugih FPM-a koji se mogu generirati iz otpada, kao što je svinjska mast [55], [56], u većini spomenutih radova korišteni su primarni, a ne otpadni materijali. Samo u jednom radu korišten je prikupljeni otpadni materijal [57], a radi se o kombinaciji otpadne aluminijske strugotine i hidrata soli kao FPM-a za poboljšanje toplinske učinkovitosti fotonaponsko-toplinskog (Photovoltaic Thermal-PV/T) sustava na bazi vode, slika 5.4. Istraživanje je pokazalo da je konfiguracija PV/T-FPM-porozni medij pokazala vrhunske performanse, postižući najnižu temperaturu PV panela i najveću izlaznu električnu snagu [57]. Tijekom srpnja u podne, došlo je do smanjenja temperature od 36,5% i odgovarajućeg povećanja električne energije od 17,7% u usporedbi sa samostalnom fotonaponskom jedinicom [57]. U prosincu su zabilježeni slični pozitivni učinci, s padom temperature panela za 33,2% i povećanjem električne energije za 14,2%. Uvođenje aluminijskih strugotina u FPM doprinijela je konzistentnom temperaturnom profilu, smanjenju vremena taljenja za 19% do 25% te poboljšanom prijenosu topline prema vodnim kanalima [57]. U srpnju je uvođenje aluminijskih strugotina rezultiralo smanjenjem prosječne toplinske učinkovitosti za 6,07% i povećanjem prosječne električne učinkovitosti za 1,43% u usporedbi s PV/T- FPM sustavom [57]. Značajno je da je eksergijska učinkovitost PV/T-FPM sustava s poroznim medijem nadmašila učinkovitost samostalnog PV sustava za 3,65% u srpnju i približno 2,9% u prosincu [57].



Slika 5.4. Ilustracija rasporeda komponenti u PVT sustavu [57]

Otpadna kora nara, škrob i začini sumak korišteni su u kombinaciji s parafinom kako bi se povećala efikasnost PV panela [58]. Rezultati su pokazali da kombinacija parafina i 43 wt% kore nara u kompozitu značajno doprinosi boljoj fotonaponskoj učinkovitosti te učinkovitijem upravljanju toplinom. Zabilježen je porast dnevne proizvodnje električne energije od 16.65%, uz ujednačenu raspodjelu temperature na površini panela, što smanjuje pojavu toplinskih opterećenja i produljuje vijek trajanja sustava [58].

Još jedan značajan primjer implementacije otpadnih materijala u LTES sustave je TES POD (Power on Demand) - uređaj koji predstavlja inovativno rješenje za dugotrajno skladištenje energije [59]. Proces uključuje zagrijavanje reciklirane aluminijske legure električnom energijom iz izvora kao što je PV panel i uzrokuje faznu promjenu na 600 °C. Nakon toga, generirana toplina prenosi se na Stirlingov motor putem tekućine za prijenos topline [59]. Stirlingov motor pokreće generator, proizvodeći električnu i toplinsku energiju kako bi zadovoljio potražnju tijekom sati bez sunčeve svjetlosti ili kada je izravna proizvodnja PV panela nedovoljna [59]. Reciklirani aluminij trajno je i ekološki prihvatljivo rješenje jer zadržava svoj kapacitet skladištenja topline tijekom vremena, ne zahtijeva nadopunjavanje i može se reciklirati neograničen broj puta [59].

5.3. FPM-i na bazi otpada u sustavima hlađenja

FPM-i s temperaturama taljenja između -20 °C i 5 °C, poput estera, pojedinih vrsta ulja i glicerola, pronašli su svoju primjenu u hlađenju, gdje imaju ključnu ulogu u skladištenju topline

na dijelu kondenzatora i hladnoće na dijelu isparivača. Osim toga, njihova se upotreba proteže na hladnjače, ambalažu za hranu i medicinske proizvode, gdje poboljšavaju kapacitet pohrane topline i pružaju učinkovitu toplinsku zaštitu za pohranjene predmete [10]. Nejestiva ulja dobivena iz sjemenki *Calophyllum inophyllum*, *Jatropha curcas* L. i *Hevea brasiliensis* proučavana su kao sekundarna rashladna sredstva u klimatizacijskim sustavima, ali bez stvarne implementacije i izmjerenih poboljšanja sustava [60].

5.4. Mogući izazovi koji proizlaze iz primjene otpadnih materijala u LTES-u

Uključivanje otpadnih materijala u LTES tehnologije ima brojne prednosti, ali može donijeti određene praktične izazove. I organski i anorganski otpadni materijali posjeduju neujednačena svojstva, što može uzrokovati smanjenje pouzdanosti i predvidivosti inženjerskog sustava. Neki proizvodi dobiveni iz otpada mogu biti osjetljiviji na degradaciju od drugih, što može negativno utjecati na njihovu stabilnost.

Korištenje otpadnih materijala može generirati dodatne troškove u inženjerskim sustavima. Implementacija materijala baziranih na otpadu mogla bi zahtijevati tehnološke izmjene kako bi se riješili izazovi povezani s kompatibilnošću i učinkovitošću. Također, za pojedine otpadne materijali nužna je toplinska, fizička, biološka i/ili kemijska prethodna obrada [61].

Konačno, ključno je naglasiti da uvođenju otpadnih materijala u LTES sustave, posebno kada je riječ o sustavima pasivnih zgrada, treba pristupiti s oprezom jer rukovanje otpadnim materijalima može uključivati zdravstvene i sigurnosne rizike.

6. TERMOFIZIKALNA SVOJSTVA FPM-a NA BAZI OTPADA

Da bi se uspješno koristili u LTES sustavima, materijali trebaju posjedovati što više vrijednosti latentne topline, specifičnog toplinskog kapaciteta i toplinske vodljivosti. Važno je odrediti raspon temperatura fazne promjene za svaki materijal kako bi se osigurala prikladnost za specifične zahtjeve primjene. Potrebno je osigurati da FPM posjeduje toplinsku i cikličku stabilnost.

U prikazanom pregledu analizirani su otpadni materijali podijeljeni u tri skupine: čisti organski otpadni materijali koji se mogu koristiti kao samostalni FPM-i, mješavine organskih otpadnih materijala s komercijalno dostupnim FPM-ima i mješavine anorganskih otpadnih materijala s komercijalno dostupnim FPM-ima. U pregled je uključeno i nekoliko organskih materijala koji se u određenim slučajevima mogu klasificirati kao otpad (primjerice, prehrambeni proizvodi kojima je istekao rok trajanja za konzumaciju).

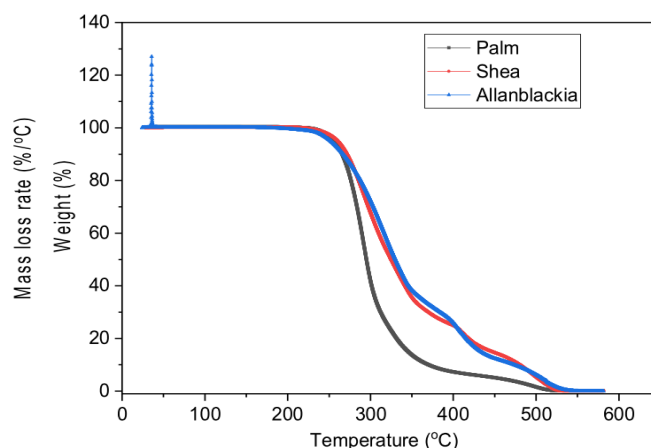
6.1. Termofizikalna svojstva organskih otpadnih FPM-a

Ulja prelaze iz krute u tekuću fazu na niskim do srednjim temperaturama. Na tu faznu promjenu snažno utječe sastav masnih kiselina jer temperatura taljenja raste s rastom duljine lanca i smanjenjem stupnja nezasićenosti [62]. Zbog niskih temperatura kristalizacije, mnoga standardna ulja mogu se koristiti samo u rashladnim sustavima. Na primjer, sojino ulje može pokazivati temperature skrućivanja od čak -20 °C [62]. Međutim, kada se pomiješa kokosovo ulje s isteklim rokom trajanja i sojino ulje od 20 vol%, temperatura taljenja raste do zadovoljavajućeg raspona od $8,1\text{ °C}$ do $15,9\text{ °C}$ s latentnom toplinom od $94,31\text{ kJkg}^{-1}$ [62]. Izmjeren je specifični toplinski kapacitet smjese od oko $2,94\text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ u tekućem i krutom stanju, dok je za čisto kokosovo ulje specifični toplinski kapacitet iznosi $2,20\text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ za tekuće stanje i $1,6\text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ za čvrsto stanje [62]. Isti autori saželi su podatke o glicerolu, nusproizvodu proizvodnje biodizela, koji posjeduje vrlo visoku latentnu toplinu od gotovo 200 kJkg^{-1} [62] i visoku gustoću od 1260 kgm^{-3} na 25 °C . Osim niske toplinske vodljivosti, njegov glavni nedostatak je pojava pothlađivanja, što ga čini primjenjivim samo u prisutnosti mehanizama za pokretanje brze kristalizacije [62].

U radu [34] ispitana su toplinska svojstva palminog ulja kojem je istekao rok trajanja te su dobivene vrijednosti latentne topline u iznosu od 50 kJkg^{-1} te dobra toplinska stabilnost na srednjim do niskim temperaturama s početkom razgradnje na $289 \text{ }^\circ\text{C}$. Kalorimetrijsko ispitivanje (Differential Scanning Calorimetry – DSC) pokazalo dva vrha taljenja s početnim temperaturama od $-8,8 \text{ }^\circ\text{C}$ i $24 \text{ }^\circ\text{C}$ [34]. Ciklički testovi pokazali su zadovoljavajuće performanse palminog ulja kojem je istekao rok valjanosti tijekom 1000 ciklusa, iako dolazi do ukupnog smanjenja latentne topline s povećanjem broja ciklusa, s maksimalnim varijacijama od 9,1% za niži temperaturni vrh i 1,8% za viši temperaturni vrh [34]. Nakon što materijal prođe 10000 ciklusa, razlike se povećavaju se na 21,4%, odnosno 5,6% [34].

Iako u radu [63] kokosovo ulje, margarin i biljna mast nisu analizirani kao otpadni materijali, dobiveni podaci činili su se relevantnima i uključeni su u pregled. Istraživanje je otkrilo vrlo nisku latentnu toplinu (10 kJkg^{-1}) margarina i biljne masti uz značajnu toplinsku nestabilnost nakon samo dva ciklusa grijanja i hlađenja [63]. S druge strane, kokosovo ulje imalo je relativno visoku latentnu toplinu ($105 \pm 11 \text{ kJkg}^{-1}$) s temperaturom taljenja od $24,5 \pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$ te se pokazalo kao toplinski stabilno kroz najmanje 200 ciklusa topljenja i kristalizacije [63].

Među analiziranim uljima dobivenim iz tropskih biljaka, *Allanblackia* je pokazala zadovoljavajuću količinu latentne topline od oko 80 kJkg^{-1} s povoljnom temperaturom taljenja od $37,74 \text{ }^\circ\text{C}$ [64]. Iako je ulje palminih koštica imalo najveće vrijednosti entalpije koje su dosegle $94,12 \text{ kJkg}^{-1}$, njegova entalpija topljenja nije se kvalificirala kao latentna toplina jer je krivulja grijanja pokazala širinu i polimorfizam [64]. Ulje shea maslaca, s druge strane, demonstriralo je cikluse sa osjetnom toplinom umjesto latentne topline [64]. Termogravimetrijska analiza (TGA) toplinske stabilnosti pokazala je da su sva ispitivana ulja ostala toplinski stabilna unutar temperaturnih raspona taljenja i kristalizacije, ne pokazujući znakove dekompozicije ni degradacije [64], slika 6.1. Mali, oštar vrh primijećen je za ulje biljke *Allanblackia* na približno $37 \text{ }^\circ\text{C}$, a taj fenomen autori pripisuju oksidativnoj nestabilnosti i preuređivanju kemijskih veza prije početka taljenja [64]. Nakon 1000 toplinskih ciklusa, *Allanblackia* je pokazala oko 15% gubitka latentne topline [64]. Ulje shea maslaca pokazalo je povećanje entalpije topljenja nakon cikliranja, ali se entalpija opet ne može smatrati latentnom toplinom, dok je ulje palminih koštica pokazalo pad entalpije, što dokazuje njegovu nestabilnost [64].



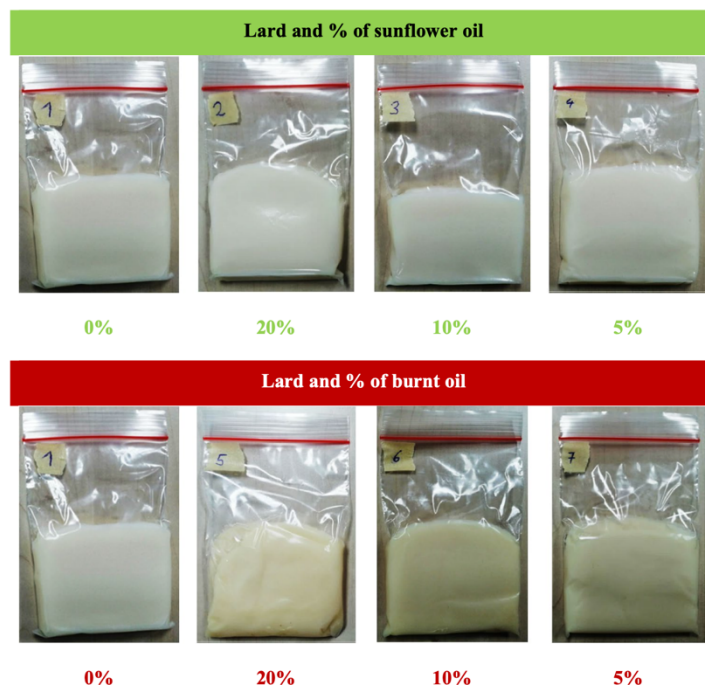
Slika 6.1. TGA termogram ulja *Allanblackia*, shea maslaca i ulja palminih koštica [64]

U radu [18], ispitana su toplinska svojstva paste od klaoničarskih ostataka uključujući nejestive svinjske i pileće masne dijelove. Rezultati DSC analize prikazali su dva različita vrha topljenja u ispitivanom materijalu; prvi vrh, koji se javlja oko 2 °C, odnosi se na latentnu toplinu topljenja od približno 5,67 kJkg⁻¹, dok se drugi vrh pojavljuje na oko 25 °C i pohranjuje oko 23 kJkg⁻¹ [18]. Oba fazna prijelaza pokazala su značajnije pothlađivanje [18]. TGA analizom utvrđeno je da toplinska oksidacija paste životinjskih masti prolazi kroz reakciju u tri koraka, pri čemu je svaki korak povezan s oksidacijom specifičnih masnih kiselina - polinezasićenih, mononezasićenih i zasićenih masnih kiselina [18]. Kinetička analiza pokazala je da je dvodimenzionalni model reakcije fazne granice najprikladniji za prikaz toplinske degradacije životinjske masti, pokazujući optimalnu toplinsku postojanost na srednje-niskim temperaturama [18].

Primjenom tranzijentne metode ravnog izvora (Transient Plane Source - TPS), ispitana toplinska vodljivost, toplinska difuzivnost i volumetrijski specifični toplinski kapacitet nekoliko kombinacija svinjske masti i otpadnog suncokretovog ulja za kuhanje [65], slika 6.2. Kombinacija s 5 vol% izgorjelog otpadnog ulja u svinjskoj masti dala je najbolje rezultate, povećavajući volumetrijski toplinski kapacitet za 11% i poboljšavajući toplinsku vodljivost za 1,4% u usporedbi s čistom svinjskom masti [65].

Isti je autor u drugom radu [66] eksperimentalno ispitao industrijski prerađenu svinjsku mast kako bi prikupio podatke za izradu računalnog modela dinamike fluida (Computational Fluid Dynamic-CFD) prijenosa topline unutar PV/T kolektora s integriranim FPM-om. DSC analizom utvrđena je latentna toplina materijala na 45,4 kJkg⁻¹, specifični toplinski kapacitet

2,26 kJkg⁻¹, s gustoćom od 885 kgm⁻³ [66]. Temperatura likvidusa i solidusa izmjerena je na 45,2 °C, odnosno 8,3 °C [66].



Slika 6.2. Ispitani uzorci svinjske masti sa suncokretovim i izgorjelim uljem [65]

6.2. Termofizikalna svojstva mješavina organskog otpada i FPM-a

Kompoziti komercijalno dostupnih FPM-a i otpadnih materijala uglavnom su izrađeni u nastojanju da se ublaže problemi istjecanja FPM-a i poboljšaju njihova toplinska svojstva, poglavito toplinska vodljivost.

Porozne biogene strukture u obliku otpadne kore pomela i dijelova sipine kosti korištene su kao stabilizatori alkoholnog FPM-a dobivenog iz poljoprivredne proizvodnje [67]. Uzorci otpadnih materijala prvo su isušeni, a zatim uronjeni u FPM pri čemu je došlo do spontane apsorpcije [67]. Novonastali FPM kompoziti pokazali su volumetrijsku učinkovitost, koja predstavlja omjer kapaciteta za pohranu toplinske energije kompozita u odnosu na izvorni FPM-a, od oko 90% za kompozit sa sipinom kosti, odnosno 70% za kompozit s korom pomela [67]. Oba kompozita imala su točku topljenja na oko 13 °C, pokazala visoku latentnu toplinu

od oko 147 kJkg^{-1} i cikličku stabilnost tijekom najmanje 100 ciklusa taljenja/kristalizacije [67]. Toplinska stabilnost i vodljivost nisu ispitani.

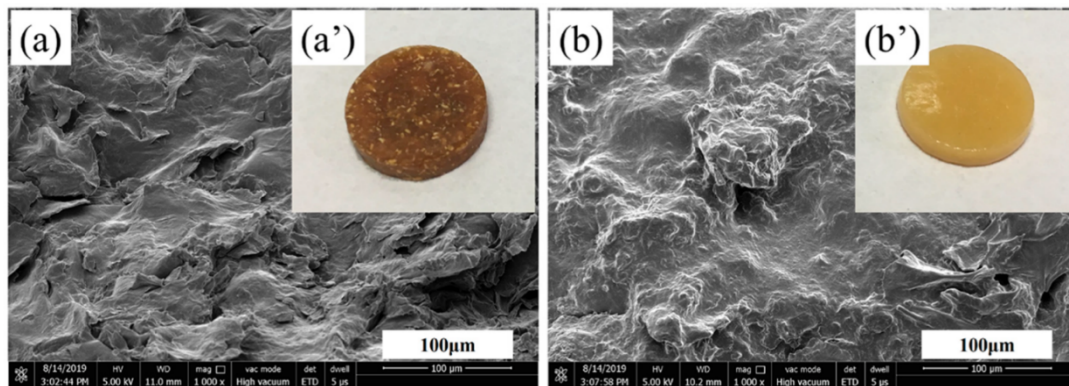
Kompozit koji sadrži biougljen impregniran kokosovim uljem, a dobiven pirolizom otpadne šišarke, borove piljevine i mulja iz tvornice papira kemijski je i toplinski karakteriziran [68]. Istraživanje je pokazalo da su svi kompoziti imali povoljne temperature fazne promjene u rasponu od $22,71 \text{ }^\circ\text{C}$ do $25,02 \text{ }^\circ\text{C}$ [68]. DSC analizom utvrđeno je da kombinacija kokosovog ulja ($80,77 \text{ wt}\%$) i borove piljevine pirolizirane na $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ima najveću vrijednost latentne topline koja iznosi $74,60 \text{ kJkg}^{-1}$ [68]. Kompoziti koji sadrži šišarku piroliziranu na $200 \text{ }^\circ\text{C}$ i $500 \text{ }^\circ\text{C}$ s $59,04 \text{ wt}\%$, odnosno $48,90 \text{ wt}\%$ kokosova ulja pokazali su oko 20% niže vrijednosti, dok je mulj iz tvornice papira pokazao nezadovoljavajuće vrijednosti [68]. Najviši specifični toplinski kapacitet od $1,7 \text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ izmjeren je za borovu piljevinu piroliziranu na $550 \text{ }^\circ\text{C}$ i aktiviranu parom [68]. Svi ispitani kompoziti pokazali su toplinsku stabilnost do najmanje $100 \text{ }^\circ\text{C}$, dok ciklička stabilnost nije ispitana [68]. Također, kod svih uzoraka izmjerene su vrlo niske vrijednosti toplinske vodljivosti, pa su ih autori predložili kao prikladne izolacijske materijale za latentnu pohranu topline [68].

Istraživani su i kompoziti koji sadrže talog kave pomiješan s prirodnim voskovima metodom vakuumske impregnacije [41]. Stopa impregnacije pčelinjeg voska, palminog voska i prirodnog sojinog voska iznosila je $29,24\%$, $42,9\%$ i $18,1\%$, što mješavinu s palminim voskom čini najekonomičnijom [41]. Usto, utvrđeno je da je najviša latentna toplina izmjerena za kompozit s palminim voskom u iznosu od $76,39 \text{ kJkg}^{-1}$ [41]. Temperature taljenja kompozita kreću se u rasponu od otprilike $40 \text{ }^\circ\text{C}$ do $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [41]. Svi kompoziti pokazali su se stabilnima na temperaturama do $200 \text{ }^\circ\text{C}$, dok cikličko ispitivanje materijala nije provedeno pa se ne može utvrditi prikladnost za dugotrajnu uporabu [41].

Upotrebom polietilen glikola impregniranog brašnom od kore pomela proizvedena su dva kompozita FPM-a: jedan sa $49,20 \text{ wt}\%$ polietilen glikola, a drugi, tretiran izocijanatom radi bolje apsorpcije, koji sadrži $89,90 \text{ wt}\%$ polietilen glikola [42], slika 6.3. Dok su oba uzorka imala slična tališta od oko $67 \text{ }^\circ\text{C}$ i pokazali izvrsnu cikličku stabilnost od najmanje 100 ciklusa, kompozit s većom količinom polietilen glikola očekivano je pokazao više nego dvostruko veću vrijednost latentne topline ($143,20 \text{ kJkg}^{-1}$) i bolju toplinsku stabilnost do $171 \text{ }^\circ\text{C}$ [42].

Polietilen glikol ispitani je i u kombinaciji s ugljikom dobivenim iz ljuske badema [69]. Eksperimentalno istraživanje pokazalo je da je toplinska vodljivost dobivenog kompozita sa $62,50 \text{ wt}\%$ polietilen glikola $0,411 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, što je za $82,66\%$ više od vodljivosti čistog FPM-

a [69]. Latentna toplina iznosila je nezadovoljavajućih $26,53 \text{ kJ kg}^{-1}$ s temperaturom taljenja od $-6,87 \text{ }^\circ\text{C}$ [69]. Kompozit je pokazao dobru toplinsku stabilnost do $151 \text{ }^\circ\text{C}$, kao i cikličku stabilnost od najmanje 100 ciklusa [69].



Slika 6.3. Snimke dobivene skenirajućom elektronskom mikroskopijom prikazuju: a) kompozit koji sadrži koru pomela s 49,2 wt % polietilen glikola i b) kompozit koji sadrži koru pomela s 89,9 wt % polietilen glikola [42]

Dvije vrste biougljika (sa i bez aktivacije) dobivene iz ljuske oraha djelovale su kao potporne matrice za konvencionalni FPM - metil palmitat [70]. Ispitivanja su pokazala da su idealni maseni udjeli za sprječavanje istjecanja 43 wt% za obični i 55 wt% za kompozit s aktivirani ugljik [70]. Kompoziti su imali sličnu temperaturu taljenja od približno $26 \text{ }^\circ\text{C}$, nisu pokazivali znakove toplinske razgradnje do $272 \text{ }^\circ\text{C}$ te su zadržali izvrsnu cikličku stabilnost od najmanje 1000 ciklusa [70]. Izmjerena latentna toplina kompozita s aktivnim ugljikom iznosila je $138,12 \text{ kJkg}^{-1}$ [70]. Toplinska vodljivost znatno je poboljšana u odnosu na izvorni FPM, dosežući 1,9 višu vrijednost za obični i 1,6 za kompozit s aktiviranim ugljikom [70].

Sličnu studiju provedena je s ugljikom dobivenim iz kore češnjaka koji je poslužio kao matrica za vakuumsku impregnaciju 43,1 wt% parafinskog voska [40]. Izmjerena vrijednost latentne topline iznosila je približno 52 kJkg^{-1} , dok je do promjene faze došlo pri $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [40]. Utvrđena je kemijska i strukturna stabilnost kompozita za najmanje 200 ciklusa i do $309 \text{ }^\circ\text{C}$ [40].

Ugljik dobiven iz otpadne kore pitaje odabran je za enkapsulaciju polietilen glikola te su vakuuskom impregnacijom izrađena dva kompozita; jedan od kore pitaje s 92,30 wt% enkapsuliranog polietilen glikola, a drugi s 95,40 wt% glikola enkapsulirano zajedno s nano

listićima aditiva MXene, inkorporiranim kako bi se poboljšala toplinska pretvorba kompozita [71]. Iako je u FPM u ovoj studiji dodan mali maseni udio otpada, može se primijetiti da postoji potencijal za daljnja ispitivanja [71]. DSC analizom utvrđeno je talište od 59,1 °C uz latentnu toplinu od 145,60 kJkg⁻¹ za kompozit s nižim udjelom FPM-a i 57,5 °C sa 154,90 kJkg⁻¹ za uzorak s višim udjelom FPM-a [71]. Latentna toplina izmjerena u procesima taljenja kompozita s nižim i višim omjerom FPM-a bila je samo oko 10%, odnosno 5%, niža od entalpije čistog FPM-a [71]. TGA grafovi pokazali su da kompoziti nisu degradirali do 350 °C, dok je cikličkim testovima utvrđeno da su stabilni kroz najmanje 100 ciklusa [71]. Osim sprječavanja istjecanja FPM-a, unošenjem otpadnog materijala i aditiva poboljšana je toplinska vodljivost FPM-a, s izmjerenim vrijednostima od 0,566 Wm⁻¹K⁻¹ za uzorak s MXeneom i 0,321 Wm⁻¹K⁻¹ za uzorak bez aditiva, što je 2,34 i 1,76 puta više od vodljivosti čistog FPM-a [71].

Reciklirana ugljična vlakna pripravljena u peći na temperaturama od 550 °C, 605 °C i 660 °C miješana su sa 70 wt% parafina [72]. Proizvedeni kompoziti imali su slične temperature taljenja od oko 40 °C, dok se njihova latentna toplina značajno razlikovala [72]. Naime, ugljična vlakna zagrijana na 660 °C pokazala su najvišu vrijednost latentne topline od 81,94 kJkg⁻¹, dok je ista za vlakna pripravljena na 550 °C iznosila 48,43 kJ kg⁻¹ [72]. Budući da ugljik posjeduje visoku toplinsku vodljivost, njegovo uvođenje značajno je povećalo toplinsku vodljivost čistog FPM-a, koja je izmjerena na oko 4,6 Wm⁻¹K⁻¹ za sve uzorke [72]. Kompoziti su pokazali izvrsnu toplinsku i kemijsku stabilnost s prvim znakovima degradacije uočenim na temperaturi od 245 °C [72]. Budući da je samo kompozit koji sadrži ugljik pripremljen na 660 °C pokazao zadovoljavajuću vrijednost latentne topline, podvrgnut je dodatnom cikličkom ispitivanju. Uočeno je da može podnijeti najmanje 300 ciklusa taljenja/kristalizacije bez ikakvih promjena u toplinskim svojstvima [72].

U ranije spomenutom radu, otpadna kora nara, škrob i začim sumak korišteni su u kombinaciji s parafinom kako bi se povećala efikasnost PV panela [58]. U sklopu istraživanja izmjerene su toplinske vodljivosti svakog od navedenih otpadnih materijala te temperature topljenja kompozita. Pokazalo se da dodavanjem 43 wt% otpadne kore nara temperatura topljenja povisi na 72 °C, dok se dodavanjem iste količine škroba i sumaka temperatura poveća na 61,3 °C, odnosno 54,3 °C [58].

U radu [73] kokosovo ulje impregnirano je u koru nara kako bi se riješio problem curenja i poboljšala toplinska svojstva. Uočene su znatne razlike između očišćene i neočišćene otpadne kore. Sama količina impregniranog FPM-a kod očišćene kore iznosi 60,44 wt%, dok je kod

neočišćene impregnirano 48,02 wt% FPM-a [73]. Latentna toplina topljenja je niska kod obaju kompozita, te iznosi $52,51 \text{ kJkg}^{-1}$ za očišćenu, a 10-ak % niže za neočišćeni materijal [73].

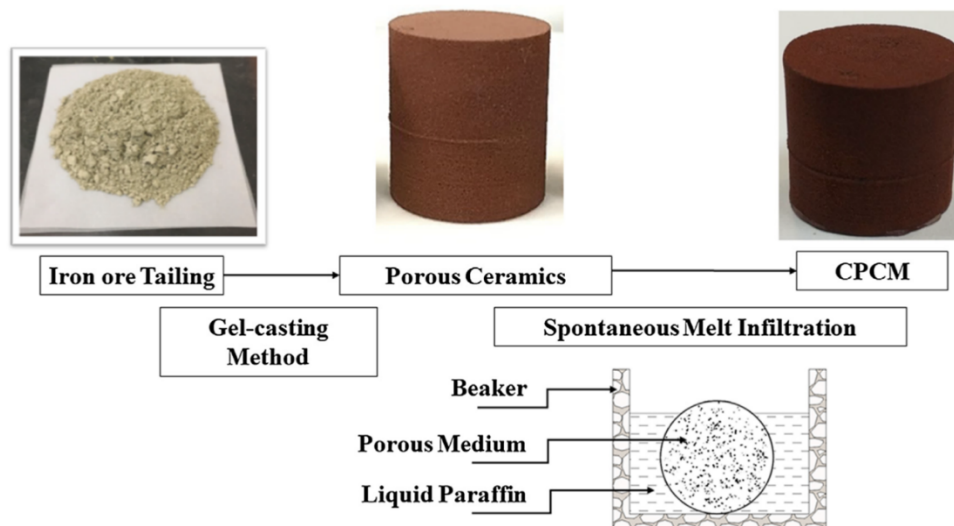
Otpadna svinjska mast ispitana je u kombinaciji s različitim udjelima trske i ekspaniranog grafita. Izmjerena latentna toplina ovih kompozita vrlo je niska (u prosjeku 20 kJkg^{-1}), međutim toplinska vodljivost povećana je do 5,4 puta. Tome pridonosi bio-ugljen od trske, koji omogućuje učinkovitiji prijenos topline, te grafit koji povećanjem udjela ugljika dodatno poboljšava toplinsku vodljivost.

6.3. Termofizikalna svojstva mješavina anorganskog otpada i FPM-ova

Karbonati, posebno Na_2CO_3 i K_2CO_3 , u kombinaciji s čeličnom troskom, imaju potencijala za korištenje u LTES sustavima, ali su vrlo reaktivni na visokim temperaturama [74]. U radu [74] ovaj problem je uspješno riješen te je ostvarena kompatibilnost i toplinsku stabilnost ovih kompozita. K_2CO_3 , vakuumski je impregniran modificiranom čeličnom troskom s udjelima od 40 wt%, 50 wt% i 60 wt%, te je ostvario visoke vrijednosti latentne topline, u iznosima od $143,5 \text{ kJkg}^{-1}$, $117,00 \text{ kJkg}^{-1}$ i $91,80 \text{ kJ kg}^{-1}$, redom za navedene udjele [74]. Temperature taljenja svih kompozita izmjerene su na oko $870 \text{ }^\circ\text{C}$, što ih čini pogodnim za korištenje u visoko temperaturnim LTES sustavima [74]. Međutim, tijekom cikličkih ispitivanja, samo je kompozit s 40 wt% K_2CO_3 , pokazao optimalnu stabilnost. Nakon 200 toplinskih ciklusa, pokazao je izvrsnu kemijsku postojanost, bez istjecanja karbonata i bez značajnog smanjenja latentne topline i mase [74].

Industrijski otpad u formi jalovine željeza različite poroznosti (90%, 84%, 80%, 71%) korišten je za enkapsulaciju parafina i poboljšanje njegove toplinske vodljivosti [75]. Kompoziti su izrađeni spontanom infiltracijom tekućeg FPM-a u keramičku strukturu napravljenu od otpadne jalovine [75], slika 6.4. Temperatura taljenja svih kompozita bila je oko $50 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je latentna toplina oscilirala od $123,60 \text{ kJkg}^{-1}$ za jalovinu s poroznošću od 90% do $71,10 \text{ kJkg}^{-1}$ za jalovinu s poroznošću od 71% [75]. Unatoč visokoj latentnoj toplini, kompozit s poroznosti od 90% nije pogodan za korištenje u praksi jer posjeduje nisku mehaničku čvrstoću [75]. Očekivano, kako se poroznost smanjuje, toplinska vodljivost raste, i to u rasponu od $0,31 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ do $0,45 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [75]. Toplinska stabilnost kompozita nije ispitana, dok je samo kompozit s 90% -tno poroznom jalovinom ciklički testiran te je utvrđena njegova postojanost kroz najmanje 100

ciklusa [75]. S obzirom na navedeno, ne može se sa sigurnošću zaključiti jesu li opisani kompoziti prikladni za praktičnu upotrebu.



Slika 6.4. Priprema kompozitnog FPM-a [75]

Kako bi se ublažili problemi s istjecanjem te povećale čvrstoća konstrukcije i toplinska vodljivost, leteći pepeo u udjelu od 80 wt % pomiješan je s kaprinskom kiselinom [76]. Dva kompozita izrađena su metodom izravne impregnacije, s tim da jedan ima ugljične nanocijevi kao aditiv [76]. Novonastali kompozit pokazao je optimalne temperature taljenja za primjenu u zgradama, od oko 31 °C, i visoku toplinsku stabilnost do 235 °C [76]. Međutim, iako su autori naveli da su proizvedeni kompoziti pokazali visoku vrijednost latentne topline, izmjereni rezultati od 20-25 kJkg⁻¹ ne mogu se smatrati visokim, posebno u usporedbi s drugim ovdje predstavljenim kompozitima [76]. Također, ciklička stabilnost i toplinska vodljivost kompozita nisu ispitane [76].

Integracijom palmitinske kiseline (30 wt%) u kruti otpad biomase, diatomita i željezne jalovine, riješen je problem istjecanja FPM-a i poboljšana njegova toplinska vodljivost [77]. Jedan kompozit izrađen je izravnom impregnacijom bez aditiva, dok je u drugi dodano 4 wt% ugljičnih nanocijevi kako bi se poboljšala toplinska vodljivost [77]. Ispitivanje je pokazalo da oba kompozita imaju istu temperaturu taljenja od 63 °C i zadovoljavajuću vrijednost latentne topline od 53-55 kJkg⁻¹ [77]. Toplinska vodljivost kompozita bez aditiva iznosi 0,32 W m⁻¹K⁻¹, dok je kod kompozita s ugljičnim nanocijevima povećana za 20% [77]. TGA krivulje

pokazale su da su oba kompozita toplinski i kemijski stabilna do 170 °C, dok ciklička stabilnost nije ispitana [77].

Novi FPM kompoziti izrađeni su proizvodnjom karbonizirane otpadne gume i njezinom upotrebom za stabilizaciju oblika dodecil alkohola [78]. Među nekoliko kompozita s različitim omjerima dodecilnog alkohola, uzorak s 22 wt% otpada pokazao se najotpornijim na istjecanje i dodatno je ispitan [78]. Pokazalo se da posjeduje temperaturu taljenja od oko 22 °C i visoku toplinsku vodljivost od 0,43 Wm⁻¹K⁻¹, dok specifični toplinski kapacitet nije ispitan [78]. Inkorporacijom otpadne gume u dodecil alkohol njegova latentna toplina je smanjena s 234,20 kJkg⁻¹ na još uvijek dobru vrijednost od 181,00 kJkg⁻¹ [78]. Novi kompozit također je pokazao odličnu toplinsku i kemijsku stabilnost do 140 °C, zajedno s cikličkom stabilnošću za najmanje 500 ciklusa taljenja/kristalizacije [78]. Ipak, navedeno je da kompozit treba ispitati kroz najmanje 5000 ciklusa kako bi se osigurala njegova dugotrajnost u LTES sustavu [78].

Otpadni ljevaonički pijesak dobiven u industriji lijevanja ispitan je u kombinaciji s NaNO₃ i bentonitom [79]. Jedan kompozit sadržavao je 55 wt% NaNO₃, 15 wt% bentonita i 0,029 wt% vode, dok je drugi imao 60 wt% NaNO₃, 10 wt% bentonita i 0,029 wt% vode [79]. Autori su naveli da sastav ima ključnu ulogu u strukturnoj stabilnosti i performansama kompozita, stoga su potrebna daljnja istraživanja kako bi se optimizirali omjeri [79]. Temperature taljenja proizvedenih kompozita bile su oko 307 °C [79]. Kompozit s većim udjelom FPM-a pokazao je višu latentnu toplinu od 102 kJkg⁻¹ i toplinsku vodljivost od 1,38 Wm⁻¹K⁻¹, u usporedbi s 89 kJkg⁻¹ i 1,08 Wm⁻¹K⁻¹ izmjerenim za drugi kompozit [79]. Istodobno, zabilježeno je da ima veću poroznost i veći broj nedostataka [79]. Oba kompozita nisu pokazala znakove degradacije na temperaturama do 400 °C i ostala su stabilna nakon 48 ciklusa taljenja/kristalizacije [79]. Za razliku od drugih sličnih radova, u ovom radu izmjeren je specifični toplinski kapacitet za kompozit s 60 wt% NaNO₃ koji iznosi na 1,36 kJkg⁻¹K⁻¹ u čvrstom stanju i 1,46 kJkg⁻¹K⁻¹ u tekućem stanju [79].

Tri vrste fazno-promjenjivih kompozita proizvedene su korištenjem troske visoke peći (Blast furnace slag - BFS) u kombinaciji s 40 wt% NaNO₃, Na₂SO₄ i čistog aluminija [80]. Otkriveno je da aluminij nije ravnomjerno raspoređen u kompozitu i da istječe zbog veće gustoće u usporedbi s BFS-om [80]. Kombinacija BFS-a s 40 wt% Na₂SO₄ pokazala je nisku vrijednost latentne topline koja iznosi 32,76 kJkg⁻¹, dok je izmjerena vrijednost za kompozit s NaNO₃ bila 65,53 kJkg⁻¹ s temperaturom taljenja od 300,5 °C [80]. Potonji je također pokazao

zadovoljavajuću vrijednost toplinske vodljivosti od $0,49 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ i cikličku stabilnost tijekom najmanje 100 ciklusa [80].

NaNO_3 kao FPM također je ispitan u kombinaciji s pečenim briketama (61,8 wt%) od željeza i kositra [45]. Temperatura taljenja dobivenog kompozita iznosila je oko $300 \text{ }^\circ\text{C}$ s latentnom toplinom od $65,45 \text{ kJkg}^{-1}$ i toplinskom vodljivošću od $0,48 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ na $345 \text{ }^\circ\text{C}$ [45]. Autori su primijetili da se pothlađivanje novog kompozita smanjilo na samo $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ u usporedbi s $2,5 \text{ }^\circ\text{C}$ čistog FPM-a [45]. DSC analizom uočeno je da je kompozit ostao stabilan kroz 50 ciklusa taljenja/kristalizacije [45]. Međutim, ispitivanje toplinske stabilnosti nije provedeno [45].

Jalovina zlata u različitim omjerima (55, 60, 65, 70, 80 wt%) kombinirana je sa solarnom soli metodom miješanog sinteriranja [46]. Gustoća kompozita kretala se od 1620 kgm^{-3} do 1930 kgm^{-3} [46]. Temperatura taljenja svih pripremljenih kompozita iznosila je oko $210 \text{ }^\circ\text{C}$ s vrijednošću latentne topline od samo $18,79 \text{ kJkg}^{-1}$ za kompozit s 20 wt% soli, te $45,01 \text{ kJkg}^{-1}$ za kompozit s 45 wt% soli [46]. Specifični toplinski kapacitet potonjeg kompozita u krutom i tekućem stanju iznosio je $1,176 \text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, odnosno $1,493 \text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Svi ispitani kompoziti pokazali su termofizikalnu stabilnost tijekom najmanje 100 ciklusa taljenja i kristalizacije, dok njihova toplinska stabilnost nije istražena [46].

Sol NaNO_3 može se jednoliko raspršiti u poroznu keramiku otpadnog čelika troske do maksimalnog udjela od 82,26 wt% [47]. Temperatura taljenja novog kompozita izmjerena je na $310 \text{ }^\circ\text{C}$ uz visoku vrijednost latentne topline od $140,43 \text{ kJkg}^{-1}$ [47]. Uključivanje troske otpadnog čelika dovelo je do povećanja toplinske vodljivosti za 121,6% u usporedbi s čistim FPM-om [47]. DSC analiza pokazala je da materijal ima nepromijenjena termofizikalna svojstva nakon 50 ciklusa taljenja/kristalizacije, dok toplinska stabilnost nije ispitana [47].

7. SAŽETAK TOPLINSKIH SVOJSTAVA FPM-OVA NA BAZI ORGANSKOG I ANORGANSKOG OTPADA

Podaci iz analiziranih radova koji se bave organskim i anorganskim otpadnim materijalima s potencijalom za primjenu kao samostalni FPM-ovi sažeti su u tablici 7.1.

Analiza prikazanih temperatura taljenja sugerira da su primjene FPM-ova na bazi organskog otpada ograničene na niske do srednje temperaturne raspone.

Usporedbom navedenih FPM-ova prema latentnoj toplini taljenja, glicerol se ističe s najvišom vrijednošću od 199 kJkg^{-1} , pri čemu njegova toplinska i ciklička stabilnost ostaju nepoznate. Ostali značajni FPM-ovi uključuju pročišćeno kokosovo ulje ($105,00 \text{ kJkg}^{-1}$), maslinovo ulje ($105,00 \text{ kJkg}^{-1}$), ulje palminih koštica ($94,12 \text{ kJkg}^{-1}$) i ulje biljke *Allanblackia* ($81,00 \text{ kJkg}^{-1}$). Među njima, pročišćeno kokosovo ulje i ulje biljke *Allanblackia* demonstrirali su izvrsnu toplinsku i cikličku stabilnost, ostajući stabilni tijekom najmanje 1000 ciklusa taljenja i smrzavanja, što ih čini perspektivnim kandidatima za daljnja istraživanja. Podaci o stabilnosti maslinovog ulja nisu dostupni, dok ulje palminih koštica ne zadržava stabilnost nakon 1000 ciklusa.

Mnoge navedene studije nisu pružile podatke o toplinskoj vodljivosti, specifičnom toplinskom kapacitetu i gustoći ispitivanih materijala.

Neki od ispitivanih FPM-ova pokazali su vrlo niske vrijednosti toplinske vodljivosti.

S obzirom na to da su toplinska i ciklička stabilnost ključni čimbenici za praktičnu primjenu, nestabilni materijali poput margarina i biljne masti mogu se isključiti iz daljnjih istraživanja.

Tablica 7.1. Sažetak termo fizikalnih svojstava potencijalnih FPM-ova na bazi organskog otpada

Otpadni FPM	Latentna toplina taljenja/ kristalizacije kJkg^{-1}	Toplinska vodljivost, $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Specifičan i toplinski kapacitet, $\text{kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	Temperatura taljenja/ kristalizacije, $^{\circ}\text{C}$	Gustoća, kg m^{-3}	Toplinska stabilnost	Ciklička stabilnost	Ref.
maslinovo ulje	105,00/ 97,00	n.a.	n.a.	10/-	n.a.	n.a.	n.a.	[62]
kokos + 20 vol% sojinog ulja	94,31/-	n.a.	2,94 (tekuće) 2,93 (kruto)	8,1-15,9/-	n.a.	n.a.	n.a.	
glicerol	199,00/-	0,28 (na 25°C)	n.a.	18/-	1260 (na 25°C)	n.a.	n.a.	

palmino ulje s isteklim rokom trajanja	33,00 i 14,00/-	n.a.	n.a.	-8,8 i 24/20,9 i 5,2	n.a.	stabilan do 289 °C	stabilan do 1000 ciklusa	[34]
rafinirano kokosovo ulje	105,00/-	0,17 (tekuće) 0,19 (kruto)	2,2 (tekuće) 1,6 (kruto)	24,4/22,5	n.a.	n.a.	stabilan najmanje 200 ciklusa	[63]
margarin	8,00/-	n.a.	n.a.	35/-	n.a.	n.a.	nestabilan nakon 2. ciklusa	
biljna mast	12,00/-	n.a.	n.a.	44,7/-	n.a.	n.a.	stabilan najmanje 4 ciklusa	
ulje biljke Allanblackia	80,53/38,92	n.a.	n.a.	30,5/19,16	n.a.	stabilan do 177 °C	stabilan najmanje 1000 ciklusa	[64]
shea maslac	29,85/-	n.a.	n.a.	4,27/-	n.a.	stabilan do 219 °C	nestabilan nakon 1000 ciklusa	
ulje palminih koštica	94,12/-	n.a.	n.a.	20,6/20,32	n.a.	stabilan do 226 °C	nestabilan nakon 1000 ciklusa	
nejestiva svinjska i kokošja mast	5,67 i 23,00/-	n.a.	n.a.	2 i 25/-	n.a.	stabilan do 294 °C	n.a.	[18]
svinjska mast	n.a.	0,191	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	[65]
svinjska mast + 5 vol% izgorenog ulja	n.a.	0,194	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
svinjska mast + 10 vol% izgorenog ulja	n.a.	0,193	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
svinjska mast + 20 vol% izgorenog ulja	n.a.	0,191	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
svinjska mast	45,40	n.a.	2,26	45,2/8,3	885	n.a.	n.a.	[66]

U tablici 7.2. dan je sažetak termofizikalnih svojstava kompozita koji sadrže krute organske otpadne materijale i konvencionalne FPM-ove. Kompoziti se proizvode u nastojanju da se spriječi istjecanje FPM-a, ali bez ugrožavanja njegovih toplinskih svojstava. Najčešće metode pripreme ove vrste kompozita su enkapsulacija i impregnacija. Smjese su uglavnom izrađene bez aditiva, a samo je jedan autor dodao MXene nanolistove koji su poboljšali toplinsku vodljivost za 76% u usporedbi s kompozitom bez aditiva, dok su ostala toplinska svojstva ostala slična [71]. S obzirom da se analiziraju kombinacije FPM-ova s organskim otpadnim materijalima, njihovi kompoziti pokazuju temperature taljenja prikladne za primjenu na niskim do srednjim temperaturama. Zahtjevno je usporediti kompozite isključivo na temelju ovdje navedenih toplinskih svojstava jer omjer mase unesenih otpadnih materijala varira od 92,1 wt% do samo 4,6 wt%. Ipak, može se istaknuti nekoliko značajnih kandidata.

Kombinacije poljoprivrednog otpada poput kore pomela, kore češnjaka, osušene sipine kosti i istrošenog taloga kave s konvencionalnim FPM-ovima nisu ugrozile toplinska svojstva čistih FPM-ova, a pokazale su izvrsnu toplinsku i cikličku stabilnost. U nekoliko slučajeva,

primjerice kompozita polietilen glikola s korom pitaje, osim rješavanja problema istjecanja, značajno je povećana toplinska vodljivost u usporedbi s čistim FPM-om.

Važno je napomenuti da toplinska vodljivost nije ispitana za mnoge od navedenih kompozita, a za one za koje jest izmjerene vrijednosti pokazale su se nezadovoljavajućim. Jedina iznimka od potonjeg je kombinacija parafina i recikliranih ugljičnih vlakana za koje je izmjerena toplinsku vodljivost veću od $4,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [72]. Analiza spomenutog kompozita također je pokazala da temperatura pripreme ugljičnih vlakana značajno utječe na latentnu toplinu konačnog kompozita. Konkretno, latentna toplina kompozita s ugljičnim vlaknima pripremljenim na $660 \text{ }^\circ\text{C}$ gotovo je dvostruko veća od topline kompozita s vlaknima pripremljenima na $550 \text{ }^\circ\text{C}$ [72].

Tablica 7.2. Sažetak termofizikalnih svojstava kompozita od organskog otpada i FPM-a

Otpadni materijal	FPM	Aditiv	Latentna toplina taljenja/kristalizacije, kJ kg^{-1}	Toplinska vodljivost $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Specifični toplinski kapacitet, $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	Temperatura taljenja/kristalizacije, $^\circ\text{C}$	Gustoća kg m^{-3}	Toplinska stabilnost	Ciklička stabilnost	Ref.
osušena kora pomela u aluminiju (15,9 wt%)	alkohol dobiven iz poljoprivrede Pure-Temp®23	-	153,40/146,30	n.a.	n.a.	13,1/16,6	n.a.	n.a.	stabilan, najmanje 100 ciklusa	[67]
osušena sipina kost u aluminiju (31,1 wt%)	alkohol dobiven iz poljoprivrede Pure-Temp®23	-	142,50/142,80	n.a.	n.a.	13,1/16,1	n.a.	n.a.	stabilan, najmanje 100 ciklusa	
šišarka, pirolizirana na $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (40,96 wt%)	kokosovo ulje	-	61,90	0,030	1,59	25,02/-	490	stabilan do $100 \text{ }^\circ\text{C}$	n.a.	[68]
šišarke, pirolizirana na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (51,10 wt%)	kokosovo ulje	-	62,60	0,034	1,42	23,77/-	480	stabilan do $100 \text{ }^\circ\text{C}$	n.a.	
borova piljevina, pirolizirana na $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (19,33 wt%)	kokosovo ulje	-	74,60	0,048	1,63	24,85/-	470	stabilan do $100 \text{ }^\circ\text{C}$	n.a.	
mulj iz tvornice papira, piroliziran na $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (79,75 wt%)	kokosovo ulje	-	23,30	0,037	1,17	22,71/-	670	stabilan do $100 \text{ }^\circ\text{C}$	n.a.	
mulj iz tvornice papira, piroliziran na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (73,50 wt%)	kokosovo ulje	-	24,80	0,040	1,12	23,08/-	840	stabilan do $100 \text{ }^\circ\text{C}$	n.a.	
mulj iz tvornice papira,	kokosovo ulje	-	25,90	0,064	1,26	23,07/-	910	stabilan do $100 \text{ }^\circ\text{C}$	n.a.	

piroliziran na 600 °C (75,13 wt%)											
borova piljevina, pirolizirana na 550 °C i aktivirana parom (75,13 wt%)	kokosovo ulje	-	62,80	0,070	1,70	24,16/	440	stabilan do 100 °C	n.a.		
talog kave	pčelinji vosak (stopa impregnacije 29,24%)	-	50,77/43,38	n.a.	n.a.	51,89/37,38	n.a.	stabilan do 200 °C	n.a.	[41]	
talog kave	palmin vosak (stopa impregnacije 42,9%)	-	76,39/70,71	n.a.	n.a.	62,24/47,56	n.a.	stabilan do 200 °C	n.a.		
talog kave	zlatni sojin vosak (stopa impregnacije <18,1%)	-	21,05/5,38	n.a.	n.a.	41,87/26,73	n.a.	stabilan do 200 °C	n.a.		
talog kave	prirodni sojin vosak (stopa impregnacije 18,1%)	-	19,43/8,54	n.a.	n.a.	45,71/32,32	n.a.	stabilan do 200 °C	n.a.		
brašno od kore pomela (50,8 wt%)	polietilen glikol	-	88,90/85,10	n.a.	n.a.	67,1/30,2	n.a.	stabilan do 60 °C	stabilan najmanje 100 ciklusa	[42]	
brašno od kore pomela (10,1 wt%)	polietilen glikol s izocijanatom	-	143,20/141,80	n.a.	n.a.	66,4/34,3	n.a.	stabilan do 171 °C	stabilan najmanje 100 ciklusa		
ugljik dobiven iz ljuske morskog badema (37,5 wt%)	polietilen glikol	-	26,53/28,25	0,411	n.a.	-6,87/-32,16	n.a.	stabilan do 151 °C	stabilan najmanje 100 ciklusa	[69]	
ugljik od ljuske oraha (57 wt%)	metil palmitat	-	108,32/107,02	0,72	n.a.	26,27/24,95	n.a.	stabilan do 272 °C	stabilan najmanje 1000 ciklusa	[70]	
ugljik s aktivnom ljuskom oraha (45 wt%)	metil palmitat	-	138,12/136,61	0,60	n.a.	26,65/25,50	n.a.	stabilan do 278 °C	stabilan najmanje 1000 ciklusa		
ugljik dobiven od kore češnjaka (56,9 wt%)	parafinski vosak	-	52,50/51,90	n.a.	n.a.	60,2/53	n.a.	stabilan do 309 °C	stabilan najmanje 200 ciklusa	[40]	
ugljik dobiven od kore pitaje (7,7 wt%)	polietilen glikol	-	145,60/144,60	0,321	n.a.	59,1/45,8	n.a.	stabilan do 350 °C	stabilan najmanje 100 ciklusa	[71]	
ugljik dobiven od kore pitaje (4,6 wt%)	polietilen glikol	MXene	154,90/153,80	0,566	n.a.	57,5/43,4	n.a.	stabilan do 350 °C	stabilan najmanje 100 ciklusa		
reciklirana ugljična vlakna pripremljena na 550 °C (30 mas%)	parafin	-	48,43/47,06	4,65	n.a.	40,29/44,60	n.a.	stabilan do 245 °C	n.a.	[72]	

reciklirana ugljična vlakna pripremljen a na 605 °C (30 wt%)	parafin	-	52,92/ 52,24	4,61	n.a.	40,48/44,53	n.a.	stabilan do 246,5 °C	n.a.	
reciklirana ugljična vlakna pripremljen a na 660 °C (30 wt%)	parafin	-	81,94/ 80,74	4,52	n.a.	40,01/44,69	n.a.	stabilan do 249,8 °C	stabilan najmanje 300 ciklusa	
sumak 13 wt%	parafin	-	n.a.	0,137 (bez PCM-a)	n.a.	44/-	n.a.	n.a.	n.a.	[58]
sumak 26 wt%	parafin	-	n.a.	0,137 (bez PCM-a)	n.a.	49,3/-	n.a.	n.a.	n.a.	
sumak 43 wt%	parafin	-	n.a.	0,137 (bez PCM-a)	n.a.	54,3/-3	n.a.	n.a.	n.a.	
škrob 13 wt%	parafin	-	n.a.	0,125 (bez PCM-a)	n.a.	46,3/-	n.a.	n.a.	n.a.	
škrob 26 wt%	parafin	-	n.a.	0,125 (bez PCM-a)	n.a.	54/-	n.a.	n.a.	n.a.	
škrob 43 wt%	parafin	-	n.a.	0,125 (bez PCM-a)	n.a.	61,3/-	n.a.	n.a.	n.a.	
kora nara 13 wt%	parafin	-	n.a.	0,162 (bez PCM-a)	n.a.	40/-	n.a.	n.a.	n.a.	
kora nara 26 wt%	parafin	-	n.a.	0,162 (bez PCM-a)	n.a.	56/-	n.a.-	n.a.	n.a.	
kora nara 43 wt%	parafin	-	n.a.	0,162 (bez PCM-a)	n.a.	72/-	n.a.	n.a.	n.a.	
Očiščena kora nara	kokosovo ulje 60,44 wt%	-	52,51/ 56,11	n.a.	n.a.	12,94/19,72	n.a.	stabilan do 200 °C	n.a.	[73]
neočiščena kora nara	kokosovo ulje 48,02 wt%	-	40,26/ 43,72	n.a.	n.a.	12,99/19,45	n.a.	stabilan do 128 °C	n.a.	
svinjska mast (7 g)	vlakna trske (2,1 g), ekspandir ani grafit (0,4 g)	-	19,70/ 10,80	n.a.	n.a.	23,9/3,1	n.a.	stabilan do 363 °C	n.a.	[81]

svinjska mast (8 g)	vlakna trske (1,6 g), ekspandirani grafit (0,4 g)	-	25,40/ 8,70	1,132	n.a.	22,6/2,8	n.a.	stabilan do 344 °C	stabilan najmanje 300 ciklusa
svinjska mast (9 g)	vlakna trske (0,6 g), ekspandirani grafit (0,4 g)	-	34,50/ 20,90	n.a.	n.a.	23,6/20,9	n.a.	n.a.	n.a.

Tablica 7.3. daje sažetak fazno-promjenjivih kompozita izrađenih od anorganskih čvrstih otpadnih materijala i konvencionalnih FPM-ova, uz ispitana termofizikalna svojstva za uporabu u LTES-u. Motivacija je kao i kod mješavina FPM-a s organskim otpadom, dobiti materijal otporan na istjecanje bez degradacije toplinskih svojstava konvencionalnog FPM-a.

Smjese su proizvedene uglavnom miješanjem isključivo FPM-a i otpadnog materijala, sa samo nekoliko slučajeva u kojima su uvedeni aditivi poput ugljičnih nanocijevi i bentonita. Ispitivani industrijski otpadni materijali, odnosno čelična troska, troska visoke peći i jalovina pogodni su za primjene na srednjim do visokim temperaturama. Slično kao i kod FPM-ova u kombinaciji s organskim otpadom, teško je međusobno usporediti analizirane kompozite jer sadrže različite FPM-ove i različite omjere otpadnih materijala.

S obzirom na to, pokazalo se da latentna toplina taljenja analiziranih kompozita značajno varira, s najvišim vrijednostima izmjerenim za kompozit koji se sastoji od dodecilnog alkohola s 22 wt% karbonizirane otpadne gume. Uvođenje otpadne gume za gume u dodecil alkohol smanjilo je njegovu latentnu toplinu za 23%, ali je vrijednost i dalje ostala visoka i iznosi 181 kJkg⁻¹ [78]. Ova kombinacija također je pokazala prikladnu točku taljenja za većinu primjena zajedno s toplinskom i cikličkom stabilnošću [78]. Usto, izmjereno je da je toplinska vodljivost spomenutog kompozita približno 2,3 puta veća od one čistog dodecilnog alkohola [78].

Još jedan kandidat vrijedan pažnje je NaNO₃ (78,12 wt%) pomiješan s otpadnom čeličnom troskom. Izmjerena latentna toplinu ovog kompozita iznosi 140,00 kJkg⁻¹, toplinska vodljivost od 1,13 Wm⁻¹K⁻¹ te je stabilan tijekom najmanje 50 ciklusa taljenja/kristalizacije [45]. Zbog visoke temperature taljenja, ovaj kompozit mogao bi biti istaknuto rješenje za visoko temperaturne sustave.

Iako za mnoge od navedenih kompozita nedostaju podaci o određenim termofizikalnim svojstvima, oni koji su izmjereni ukazuju na to da većina ispitivanih kombinacija ima potencijal

za daljnje istraživanje i eventualnu implementaciju u LTES sustav. Iz te bi izjave trebalo isključiti samo karbonat K_2CO_3 s 40 wt% modificirane čelične troske jer je cikličkim ispitivanjem utvrđena njegova nestabilnost [74].

Tablica 7.3. Sažetak termofizikalnih svojstava kompozita od anorganskog otpada i FPM-a

Otpadni materijal	FPM	Aditiv	Latentna toplina taljenja/kristalizacije, $kJkg^{-1}$	Toplinska vodljivost $Wm^{-1}K^{-1}$	Specifični toplinski kapacitet, $kJ kg^{-1}K^{-1}$	Temperatura taljenja/kristalizacije, $^{\circ}C$	Gustoća kgm^{-3}	Toplinska stabilnost	Ciklička stabilnost	Ref.
modificirana čelična troska (40 wt%)	karbonati K_2CO_3	-	143,50/131,00	n.a.	n.a.	876,9/ 880,3	n.a.	n.a.	nestabilan	[74]
modificirana čelična troska (50 wt%)	karbonati K_2CO_3	-	117,00/101,60	n.a.	n.a.	873,2/ 878,3	n.a.	n.a.	stabilan za 103 ciklusa	
modificirana čelična troska (60 wt%)	karbonati K_2CO_3	-	91,80/80,40	n.a.	n.a.	865,2/ 874,7	n.a.	n.a.	stabilan najmanje 200 ciklusa	
industrijska jalovina željeza (90% poroznost)	parafinski vosak	-	-/123,60	0,31	n.a.	49,5/-	n.a.	n.a.	stabilan najmanje 100 ciklusa	[75]
industrijska jalovina željeza (84% poroznosti)	parafinski vosak	-	-/108,10	0,35	n.a.	49,5/-	n.a.	n.a.	n.a.	
industrijska jalovina željeza (80% poroznosti)	parafinski vosak	-	-/101,20	0,39	n.a.	50/-	n.a.	n.a.	n.a.	
industrijska jalovina željeza (71% poroznosti)	parafinski vosak	-	-/71,10	0,45	n.a.	49,9/-	n.a.	n.a.	n.a.	
leteći pepeo (80 wt%)	kaprinska kiselina	-	24,40/24,66	n.a.	n.a.	31,53/ 28,17	n.a.	stabilan do 230 $^{\circ}C$	n.a.	[76]
leteći pepeo (80 wt%)	kaprinska kiselina	ugljične nanocij evi	20,54/20,19	n.a.	n.a.	31,08/ 27,88	n.a.	stabilan do 240 $^{\circ}C$	n.a.	
biomasa kruti otpad, željezna jalovina, diatomit (70 wt%)	palmitinska kiselina	-	55,36/54,73	0,31	n.a.	63,65/ 55,51	n.a.	stabilan do 170 $^{\circ}C$	n.a.	[77]
biomasa kruti otpad, željezna jalovina, diatomit (66 wt%)	palmitinska kiselina	ugljične nanocij evi (4 wt%)	53,10/51,18	0,38	n.a.	63,08/ 54,66	n.a.	stabilan do 170 $^{\circ}C$	n.a.	
karbonizirana otpadna guma (22 wt%)	dodecil alkohol	-	181,60/-	0,43	n.a.	21,68/-	n.a.	stabilan do 140 $^{\circ}C$	stabilan najmanje 500 ciklusa	[78]
otpadni pijesak iz ljevaonice (30 wt%)	$NaNO_3$	Bentoni t (15 wt%), voda	89,00	1,08	n.a.	306,6/-	n.a.	stabilan do 400 $^{\circ}C$	stabilan najmanje 48 ciklusa	[79]

otpadni pijesak iz ljevaonice (30 wt%)	NaNO ₃	(0,029 wt%) bentonit (10 wt%), voda (0,029 wt%)	102,00	1,38	1,36 (čvrsto), 1,46 (tekuće)	307,2/-	n.a.	stabilan do 400 °C	stabilan najmanje 48 ciklusa	
troska visoke peći (60 wt%)	NaNO ₃	-	65,53/64,55	0,49 (na 300 °C)	n.a.	300,5/ 300,4	n.a.	n.a.	stabilan najmanje 100 ciklusa	[80]
troska visoke peći (60 wt%)	Na ₂ SO ₄	-	32,76/-	n.a.	n.a.	888,5/-	n.a.	n.a.	n.a.	
troska visoke peći (60 wt%)	čisti aluminij	-	65,59/-	n.a.	n.a.	652,8/-	n.a.	n.a.	n.a.	
pečeni limeni i željezni briketi (61,8 wt%)	NaNO ₃	-	65,45/65,02	0,7 (na 25 °C) 0,48 (na 350 °C)	n.a.	300,7/ 300,9	n.a.	n.a.	stabilan najmanje 50 ciklusa	[45]
jalovina zlata (80 wt%)	solarne soli	-	18,79/-	n.a.	n.a.	208,06/-	1620	n.a.	stabilan najmanje 100 ciklusa	[46]
jalovina zlata (70 wt%)	solarna sol	-	27,48/-	n.a.	n.a.	208,88/-	1790	n.a.	stabilan najmanje 100 ciklusa	
jalovina zlata (65 wt%)	solarna sol	-	35,96/-	n.a.	n.a.	211,08/-	1930	n.a.	stabilan najmanje 100 ciklusa	
jalovina zlata (60 wt%)	solarna sol	-	37,53/-	n.a.	n.a.	211,07/-	1820	n.a.	stabilan najmanje 100 ciklusa	
jalovina zlata (55 wt%)	solarna sol	-	45,01/-	n.a.	1,176 (kruto) 1,493 (tekuće)	212,10/-	1680	n.a.	stabilan najmanje 100 ciklusa	
troska otpadnog čelika (21,88 wt%)	NaNO ₃	-	140,43/137,61	1.13	n.a.	310,75/ 304,75	n.a.	n.a.	stabilan najmanje 50 ciklusa	[47]

7.1. Ekološki i ekonomski aspekti

Na temelju pregleda analiziranih istraživačkih radova, može se zaključiti da su potrebne i ekonomske i ekološke studije kako bi se procijenio utjecaj i isplativost korištenja otpadnih materijala u FPM-ovima. Navedeni aspekti ključni su za identifikaciju najprikladnijih materijala za potencijalnu implementaciju na tržištu. Međutim, treba napomenuti da u predstavljenim studijama ovi aspekti nisu obrađeni jer je cilj istraživanja bila energetska učinkovitosti. Ipak, neki su autori analizirali ekološke i ekonomske značajke spomenutih materijala u zasebnim studijama.

U jednoj od takvih studija uspoređen je ekološki utjecaj palmina ulja s isteklim rokom trajanja i parafina [34]. Palmino ulje pokazalo je znatno veće štetne učinke, uglavnom zbog procesa uzgoja, koji dovodi do krčenja šuma i zdravstvenih rizika [34]. Međutim, kada se palmino ulje tretira kao otpad, njegov ekološki otisak znatno je manji od onog parafina [34].

U još jednoj studiji radu ispitana je održivost različitih vrsta FPM-ova, a pokazalo se da je kokosovo ulje uzgojeno uz pomoć biognojiva FPM s najmanjim štetnim utjecajem na okoliš [82]. Usporedba WCO-a za i parafina za LTES primjene pokazala je da WCO općenito ima lošiju ekološku učinkovitost, uglavnom zbog povećane količine materijala potrebnog za enkapsulaciju [37]. Unatoč manjim odstupanjima u određenim kategorijama kao što su iscrpljivanje fosilnih goriva i vode, WCO je pokazao značajne razlike u čimbenicima ekološke toksičnosti, toksičnosti za ljude, prirodnoj transformaciji zemljišta i eutrofikaciji slatkih voda [37]. Parafin je pokazao manju potrošnju energije u usporedbi s WCO-om. Međutim, optimizacija ambalaže i performansi WCO-a mogla bi poboljšati njegov ekološki profil [37].

Što se tiče ekonomskog aspekta, otpadni materijali mogu se smatrati materijalima s minimalnim troškovima. Stoga ekonomska procjena korištenja potonjeg LTES-a nije bila dio analizirane. Međutim, napravljena je ekonomska procjena spomenute svinjske masti kao organskog FPM-a te je utvrđeno je da bi očekivani jedinični trošak svinjske masti trebao biti nešto niži od 0,50 €/kg kako bi razmatrani slučaj pasivno hlađenog fotonaponskog sustava bio ekonomski izvediv [55].

Drugi potencijalni trošak koji treba uzeti u obzir je obrada i priprema otpadnih materijala. Kao što je ranije objavljeno, kada se otpadni materijali kombiniraju s konvencionalnim FPM-ovima, oni su često u čvrstom stanju, što znači da se moraju temeljito osušiti i usitniti. Budući da procesi sušenja i mljevenja generiraju značajne troškove i konzumiraju energiju, i taj dio treba uzeti u obzir. Također, mnogi od spomenutih otpadnih materijala podvrgnuti su procesu pirolize su kako bi se ekstrahirao ugljik koji je naknadno kombiniran s FPM-ovima. Troškovi postavljanja i rada postrojenja za pirolizu uključuju različite značajne izdatke kao što su početno kapitalno ulaganje u postrojenje, koji obuhvaćaju kupnju zemljišta, izgradnju postrojenja, opremu i operativne troškove. Troškovi mogu varirati ovisno o kapacitetu postrojenja, vrsti korištene sirovine (kao što su plastika, gume ili biomasa) te primijenjenoj tehnologiji. Postrojenja većeg kapaciteta ili ona koja upotrebljavaju napredne tehnologije obično zahtijevaju veća ulaganja [83].

Baza prezentiranog pregleda su novi fazno-promjenjivi kompoziti, u kojima konvencionalni FPM-ovi predstavljaju osnovne materijale za formiranje novih hibridnih materijala. Kada se razmatraju istraživački napori vezani uz ekonomsku i ekološku prihvatljivost konvencionalnih FPM-ova, mogu se istaknuti određeni korisni rezultati iz postojećih istraživačkih radova. Međutim, kao što je bio slučaj s FPM-ovima koji se temelje na otpadu, postoji i problem s ograničenim brojem studija u kojima su analizirani i ekonomski i okolišni aspekti konvencionalnih FPM-ova. U radu [82] analizirana je održivost različitih FPM-ova u slučaju zgrada te su ispitani i određeni FPM-ovi bazirani na otpadu. U istom radu napravljena je ekonomska i ekološka procjena spomenutih materijala, a raspravljalo se i o socijalnim i sigurnosnim aspektima. Rezultati su pokazali da su najveći jedinični trošak i utjecaj na okoliš utvrđeni za FPM-ove ugljikovodika [82]. Najveći potencijal identificiran je za FPM-ove na biološkoj osnovi, posebno zbog minimiziranih utjecaja na okoliš [82]. U istoj studiji najviši jedinični trošak utvrđen je za oktadekan (7,13 €/kg), dok su drugi FPM-ovi poput kokosovog ulja ili magnezijevog nitrata heksahidrata koštali manje od 2,0 €/kg [82]. Studija je pokazala da se općenito najveći jedinični trošak može očekivati za FPM-ove na bazi ugljikovodika, dok najniži za hidrate soli [82].

Što se tiče ekološkog aspekta, ključni problem identificiran je u slučaju proizvodnje FPM-ova na bazi voća/biljaka [82]. Naime, za proizvodnju prethodno navedenih FPM-ova problem je s gnojivom koje se koristi u poljoprivrednoj proizvodnji, što uzrokuje povećanje vrijednosti emisijskog ekvivalenta [82]. U studiji je istaknuta i važnost FPM-ova na bazi otpada, kao što su životinjske masti, riblji otpad, plastika i slični, koje je važno uzeti u obzir za ponovnu uporabu, kako bi se smanjila količina otpadnih materijala na odlagalištima i kako bi se pretvorili u korisne materijale (aspekt kružnog gospodarstva).

Postoji nekoliko studija koje su ispitivale ekonomsku i ekološku procjenu FPM-ova koji se koristi za toplinsko upravljanje fotonaponskim sustavima (PV-FPM). U radu [15] uspoređeno je nekoliko tehnika pasivnog hlađenja s obzirom na ekonomske kriterije. Tehnika hlađenja PV-FPM bila je među onima s najvišom razinom troškova proizvodnje električne energije (LCOE). Glavni razlog tomu bila je relativno visoka jedinična cijena korištenog FPM-a, što dodatno potvrđuje značajan utjecaj troška FPM-a na ukupnu ekonomsku izvedivost [15]. U istom radu obrađen je i ekološki aspekt PV-FPM prilikom objašnjavanja opće motivacije za provođenje istraživanja.

Jedna od ključnih strategija za smanjenje ukupnih troškova povezanih s FPM-ovima jest optimizacija sloja FPM-a. Optimizacija treba uključivati debljinu sloja FPM-a, kao i optimalnu temperaturu fazne promjene za specifične primjene. Na primjer, u slučaju zgrada, optimizacija sloja FPM-a (FPM-om poboljšana ovojnica zgrade) može doprinijeti uštedi energije [77] i istovremeno služiti kao alat za donošenje odluka u svrhu smanjenja ukupnih troškova, odnosno poboljšanja ekonomske isplativosti u konkretnom slučaju [84].

Kada sažmemo gore nabrojana ekonomska i ekološka pitanja vezana uz korištenje fazno-promjenjivih kompozita na bazi otpada, mogu se istaknuti sljedeća opća zapažanja:

- ekonomičnost FPM kompozita uvelike ovisi o jediničnim troškovima konvencionalnog FPM-a, stoga je za poboljšanje ekonomskog aspekta optimizacija FPM-a obavezna,
- pri razmatranju ekonomske izvedivosti korištenja otpadnih materijala potrebno je uzeti u obzir troškove pripreme i obrade materijala, poput sušenja, usitnjavanja, pirolize i sličnih,
- utjecaj novih FPM kompozita na okoliš može se smanjiti pažljivim odabirom otpadnih sirovina, odnosno onih koji sadrže manje štetnih tvari i ne zahtijevaju prethodnu obradu,
- ekonomski i ekološki aspekti moraju se vrednovati zajedno, odnosno kao cjelina. Naime, čak i novi kompoziti na bazi otpada mogu imati početne povoljne ekonomske aspekte, međutim kada se uzme u obzir ekološki "trošak", ukupni ekonomski aspekt može postati upitan.

Općenito, uključivanje otpadnih materijala u LTES sustave doprinosi smanjenju otpada prenamjenom materijala koji bi završili na odlagalištima. Korištenje otpada u LTES-u promiče očuvanje resursa, jer smanjuje potrebu za primarnim materijalima i minimizira utjecaj na okoliš povezan s njihovom proizvodnjom i eksploatacijom. Korištenje otpada usklađeno je s načelima kružnog gospodarstva, gdje se resursi ponovno koriste, recikliraju i prenamjenjuju. Uključivanje otpadnih materijala u LTES sustave ima potencijal za poboljšanje ukupne energetske učinkovitosti, što u konačnici rezultira dugoročnim smanjenjem troškova potrošnje energije. Korištenje otpadnih materijala u LTES-u može biti isplativo, jer su otpadni materijali često dostupni po nižim cijenama ili čak besplatno, smanjujući ukupne troškove LTES sustava. Međutim, mnogi otpadni materijali zahtijevaju prethodnu obradu i nisu lako dostupni, što može uzrokovati troškove logistike i prijevoza. Trenutni naponi istraživačke zajednice u rješavanju ovih aspekata su skromni.

8. ZAKLJUČAK

Pohrana latentne toplinske energije (LTES) predstavlja vrlo atraktivno i brzo rastuće područje istraživanja. Fazno-promjenjivi materijali (FPM-ovi) imaju ključnu ulogu u procesu pohrane toplinske energije. Budući da pokazuju vrlo različita svojstva, odabir FPM-a znatno utječe na dizajn LTES sustav. U ovom radu prikazane su mogućnosti korištenja otpadnih materijala kao samostalnih FPM-ova ili u kombinaciji s komercijalno dostupnim FPM-ovima. Opisana su i sažeta značajna termofizikalna svojstva analiziranih samostalnih otpadnih FPM-ova, te mješavina konvencionalnih FPM-ovima s organskim i anorganskim otpadnim materijalima.

Među spomenutim potencijalnim otpadnim FPM-ovima, glicerol je vrijedan pažnje zbog svoje izvanredne latentne topline od $199,00 \text{ kJkg}^{-1}$, iako se njegova toplinska i ciklička stabilnost tek treba utvrditi. Visoka vrijednost latentne topline izmjerena je i za rafinirano kokosovo ulje ($105,00 \text{ kJkg}^{-1}$) i ulje biljke *Allanblackia* ($81,00 \text{ kJkg}^{-1}$). Oba ulja pokazala su izvrsnu toplinsku i cikličku stabilnost, ostajući postojana kroz najmanje 1000 ciklusa taljenja i kristalizacije, što ih čini istaknutim izborom za daljnja istraživanja i potencijalne primjene.

Inkorporacija organskih i anorganskih čvrstih otpadnih materijala u konvencionalne FPM-ove smanjila je problem istjecanja bez značajnog ugrožavanja njihovih toplinskih svojstava. U nekim su slučajevima poboljšana toplinska svojstva, posebno toplinska vodljivost. Na primjer, izrada kompozita s 55 wt% aktivnog ugljika dobivenog iz ljuske oraha u metil palmitatu rezultirala je latentnom toplinom od $138,12 \text{ kJkg}^{-1}$, te toplinskom i cikličkom stabilnošću. Osim toga, toplinska vodljivost povećana je 1,6 puta u odnosu na čisti FPM. Među kompozitima koji se sastoje od FPM-a i anorganskog čvrstog otpada, najveća vrijednost latentne topline zabilježena je u kompozitu koji sadrži dodecil alkohol i 22 wt% karbonizirane otpadne gume. Unatoč smanjenju od 23% u usporedbi s čistim FPM-om, kompozit je zadržao značajnu latentnu toplinu od $181,00 \text{ kJkg}^{-1}$ te ima prikladnu temperaturu taljenja za građevinske primjene, zajedno sa stabilnim toplinskim svojstvima. Osim toga, izmjerena toplinska vodljivost kompozita od $0,431 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ oko 2,3 puta je veća od one čistog dodecil alkohola, što je rezultiralo smanjenjem vremena zagrijavanja za 17,2% i smanjenjem vremena hlađenja za 20% u usporedbi s čistim FPM-om.

Za neke materijale nedostaju informacije o gustoći, toplinskoj vodljivosti i specifičnom toplinskom kapacitetu, kao i toplinskoj i cikličkoj stabilnosti, zbog čega su ukupni ključni podaci nepotpuni. To je posebno očito za istaknute FPM kandidate kao što su otpadne

životinjske masti i izgorjelo ulje. Iako je priličan broj otpadnih materijala analiziran u laboratorijskim uvjetima, samo je nekoliko uspješno implementirano u praksi. Oni koji jesu, pokazali su da uvođenje otpada može značajno poboljšati performanse sustava, primjerice, ugradnja aluminijskih strugotina s hidratom soli FPM u PV/T sustav snizila je temperaturu fotonaponskih panela i povećala izlaznu električnu snagu.

Naposljetku, važno je naglasiti da je priprema i tretiranje otpadnih materijala prije samog korištenja vrlo važno. Na primjeru očišćene i neočišćene kore nara uočena je razlika u količini impregniranog FPM-a, ali i 10-ak % niža latentna toplina kompozita s neočišćenim otpadnim materijalom. Inkorporacija otpadnih materijala u LTES sustave može donijeti izazove povezane s nekonzistentnim karakteristikama, što zahtijeva prethodnu obradu materijala i tehnološke izmjene radi osiguranja kompatibilnosti i učinkovitosti. Osim toga, potrebno je oprezno procijeniti potencijalne zdravstvene i sigurnosne rizike povezane s rukovanjem i upotrebom otpadnih materijala, posebno u sustavima pasivnih zgrada.

Ekološki i ekonomski aspekti korištenja otpada u LTES sustavima složeni su i ovise o čimbenicima kao što su vrsta otpada, dostupnost i podrijetlo otpadnog materijala te naposljetku regulatorni okviri. Pravilno upravljanje, tehnološke inovacije i poštivanje ekoloških standarda ključni su za ostvarivanje potencijalnih prednosti korištenja otpada u LTES-u.

Može se zaključiti da korištenje FPM-ova na bazi otpada u LTES sustavima ne samo da rješava pitanja okoliša vezana uz gospodarenje otpadom, već također doprinosi energetske učinkovitosti i održivim praksama u području skladištenja toplinske energije. Međutim, u pogledu budućih istraživanja, još uvijek nedostaje mnogo informacija o termofizikalnim svojstvima i rezultatima korištenja otpadnih materijala u praksi. Buduća istraživanja trebala bi se fokusirati na pripremu, obradu i optimizaciju FPM-ova na bazi otpada kako bi se osigurala optimalna toplinska svojstva i njihova dugoročna stabilnost. Važno je istražiti kombinacije otpadnih i komercijalnih FPM-ova, ispitati ih u praksi te procijeniti ekološki i ekonomski učinak novih materijala. Posebna pažnja trebala bi biti posvećena odabiru sirovina s minimalnim utjecajem na okoliš i smanjenim troškovima obrade. Cjelovita evaluacija zahtijeva razvoj integriranog okvira koji kombinira termodinamičke zahtjeve te ekološke i ekonomske aspekte FPM kompozita na bazi otpada.

LITERATURA

- [1] European Commission: “A European Green Deal”, s Interneta, https://CommissionEuropaEu/Strategy-and-Policy/Priorities-2019-2024/European-Green-Deal_en 2023, 11. veljače 2026.
- [2] European Commission: “Circular economy action plan”, s Interneta, https://environment.ec.europa.eu/strategy/circular-economy-action-plan_en 2023, 14. veljače 2026.
- [3] Dincer, I.; Rosen, M.A.: “Thermal energy storage systems and applications, 2nd edition” John Wiley & Sons, 2011.
- [4] Huang, S. i dr.: “Low-cost optimization of geothermal heating system with thermal energy storage for an office building”, Thermal Science and Engineering Progress, Vol. 42, No. 101918, 2023.
- [5] Nižetić, S. i dr.: “Implementation of phase change materials for thermal regulation of photovoltaic thermal systems: Comprehensive analysis of design approaches”, Energy, Vol. 228, No. 120546, 2021.
- [6] Rocha, T.T.M. i dr.: “Potential of latent thermal energy storage for performance improvement in small-scale refrigeration units: A review”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 187, No. 113746, 2023.
- [7] Slimani, H. i dr.: “Horizontal thermal energy storage system for Moroccan steel and iron industry waste heat recovery: Numerical and economic study”, Journal of Cleaner Production, Vol. 393, No. 136176, 2023.
- [8] Ramón-Álvarez, I. i dr.: “Experimental and computational optimization of eco-friendly mortar blocks for high temperature thermal energy storage of concentrated solar power plants”, Journal of Energy Storage, Vol. 71, No. 108076, 2023.
- [9] Abueluor, A.A. i dr.: “A comprehensive review of solar dryers incorporated with phase change materials for enhanced drying efficiency”, Journal of Energy Storage, Vol. 72, No. 108425, 2023.
- [10] Du, K. i dr.: “A review of the applications of phase change materials in cooling, heating and power generation in different temperature ranges”, Applied Energy, Vol. 220, pp. 242–73, 2018.
- [11] Kumar, N.; Banerjee, D.: “Phase change materials. Handbook of Thermal Science and Engineering”, Springer International Publishing, New York, 2018.
- [12] Rubitherm: “Organic PCMs”, s Interneta, <https://www.rubitherm.eu/en/productcategory/organische-pcm-rt> 2025, 25. veljače 2026.

- [13] Nochaiya, T. i dr.: “Improvement of thermal performance of mortars by using heat storage aggregate made with industrial by-product to reduce cooling load”, *International Journal of Energy Research*, Vol. 46, pp. 308–318, 2022.
- [14] Ortega-Fernandez, Ī. i dr.: “New thermal energy storage materials from industrial wastes: Compatibility of steel slag with the most common heat transfer fluids”, *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, Vol. 137(4), No. 041005, 2015.
- [15] Ushak, S. i dr.: “Development of thermal energy storage materials from waste-process salts”, *Energy Procedia*, Vol. 57, pp. 627–632, 2014.
- [16] Food and Agriculture Organization of the United Nations: “Towards the Future We Want: End Hunger and Make the Transition to Sustainable Agricultural and Food Systems”, s Interneta, <https://www.fao.org/4/an894e/an894e00.pdf>, 12. veljače 2026.
- [17] Okogeri, O.; Stathopoulos, V.N.: “What about greener phase change materials? A review on biobased phase change materials for thermal energy storage applications”, *International Journal of Thermofluids* Vol.10, No. 100081, 2021.
- [18] Fabiani, C. i dr.: “Assessing the potentiality of animal fat based-bio phase change materials (PCM) for building applications: An innovative multipurpose thermal investigation”, *Energies*, Vol.12(6), No. 1111, 2019.
- [19] Elsevier Scopus, s Interneta, <https://www.scopus.com/pages/home>, 19. siječnja 2026.
- [20] Rathod, M.K.: “Phase Change Materials and Their Applications”, *InTech*, 2018.
- [21] Kumar Rai, A.: “A review on phase change materials and their applications”, Vol. 3, pp. 214-225, 2012.
- [22] Al-Yasiri, Q.; Szabó, M.: “Paraffin As a Phase Change Material to Improve Building Performance: An Overview of Applications and Thermal Conductivity Enhancement Techniques”, *Renewable Energy and Environmental Sustainability* Vol. 6, No. 38, 2021.
- [23] Zeinelabdein, R.; Omer, S.; Gan, G.: “Critical review of latent heat storage systems for free cooling in buildings”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 82, pp. 2843–2868, 2018.
- [24] Huang, J. i dr.: “Advances and applications of phase change materials (PCMs) and PCMs-based technologies”, *ES Materials & Manufacturing*, 2021.
- [25] Khaled, M. i dr.: “A review on phase change materials for thermal energy storage in buildings: Heating and hybrid applications”, *The 6th International Conference on Emerging and Renewable Energy: Generation and Automation ICEREGA'18*, 2018.
- [26] Pandey, A.K. i dr.: “Novel approaches and recent developments on potential applications of phase change materials in solar energy”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 82, pp. 281–323, 2018.

- [27] Singh, P i dr.: “A comprehensive review on development of eutectic organic phase change materials and their composites for low and medium range thermal energy storage applications”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 223, No. 110955, 2021.
- [28] Mofijur, M. i dr.: “Phase change materials (PCM) for solar energy usages and storage: an overview”, *Energies*, Vol. 12, No. 3167, 2019.
- [29] Bošnjak Hordov, J. i dr.: “Review of organic and inorganic waste-based phase change composites in latent thermal energy storage: Thermal properties and applications”, *Energy*, Vol. 306, No. 132421, 2024.
- [30] European Comission: “Reduce food waste”, s Interneta, https://food.ec.europa.eu/system/files/2023-04/fw_lib_reduce-food-waste-eu_faqs_0.pdf , 21. veljače 2026.
- [31] Santagata, R. i dr.: “Food waste recovery pathways: Challenges and opportunities for an emerging bio-based circular economy. A systematic review and an assessment”, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 286, No. 125490, 2021.
- [32] Jin, C. i dr.: “Anaerobic digestion: An alternative resource treatment option for food waste in China”, *Science of The Total Environment*, Vol. 779, No. 146397, 2021.
- [33] Mancini, A. i dr.: “Biological and Nutritional Properties of Palm Oil and Palmitic Acid: Effects on Health”, *Molecules*, Vol. 20, pp. 17339–17361, 2015.
- [34] Fabiani, C. i dr.: “Palm oil-based bio-PCM for energy efficient building applications: Multipurpose thermal investigation and life cycle assessment”, *Journal of Energy Storage*, Vol. 28, No. 101129, 2020.
- [35] Abdel Fatah, M.; Farag, H.; Ossman, M.: “Production of biodiesel from non-edible oil and effect of blending with diesel on fuel properties”, *Engineering Science and Technology: An International Journal (ESTIJ)*, Vol. 2:2250, No. 3498, 2012.
- [36] Mannu, A. i dr.: “Available technologies and materials for waste cooking oil recycling”, *Processes*, Vol. 8, No. 366, 2020.
- [37] Frota de Albuquerque Landi, F. i dr.: “Environmental assessment of four waste cooking oil valorization pathways”, *Waste Management* Vol.138, pp. 219–233, 2022.
- [38] Ghani, S.A.A.; Jamari, S.S.; Abidin, S.Z.: “Waste materials as the potential phase change material substitute in thermal energy storage system: a review”, *Chemical Engineering Communications*, Vol. 208, pp. 687–707, 2021.
- [39] Robert, R.J.; Girish, C.R.: “Production of biodiesel from pork lard waste and characterization of its properties”, *Journal of Engineering Science and Technology*, Vol. 15, pp. 3876–3890, 2020.

- [40] Luo, Y. i dr: “Biomass-based shape-stable phase change materials supported by garlic peel-derived porous carbon for thermal energy storage”, *Journal of Energy Storage*, Vol. 46, No. 103929, 2022.
- [41] Yoo, J. i dr: “Spent coffee grounds as supporting materials to produce bio-composite PCM with natural waxes”, *Chemosphere*, Vol. 235, pp. 626–635, 2019.
- [42] Zhang, H-C. i dr: “Novel bio-based pomelo peel flour/polyethylene glycol composite phase change material for thermal energy storage”, *Polymers*, Vol.11, No. 2043, 2019.
- [43] Grabias-Blicharz, E.; Franus, W.: “A critical review on mechanochemical processing of fly ash and fly ash-derived materials”, *Science of The Total Environment*, Vol. 860, No. 160529, 2023.
- [44] Yousuf, A.; Manzoor, S.O.; Youssouf, M.: “Fly ash: production and utilization in India- An overview article”, *Journal of Materials and Environmental Science*, Vol.11, No.6, pp. 911-921, 2020.
- [45] Su, Z. i dr: “A value-added multistage utilization process for the gradient-recovery tin, iron and preparing composite phase change materials (C-PCMs) from tailings”, *Scientific Reports*, Vol. 9, No. 14097, 2019.
- [46] Wang, X. i dr: “Gold tailings-solar salt shape-stabilized phase change materials for medium-high temperature thermal energy storage”, *Journal of Energy Storage*, Vol. 76, No. 109810, 2024.
- [47] Liu, K. i dr: “Novel low-cost steel slag porous ceramic-based composite phase change material: An innovative strategy for comprehensive utilization of steel slag resources”, *Ceramics International*, Vol. 49, pp. 35466–35475, 2023.
- [48] Miró, L. i dr: “Experimental characterization of a solid industrial by-product as material for high temperature sensible thermal energy storage (TES)”, *Applied Energy*, Vol.113, pp. 1261–1268, 2014.
- [49] Hawes, D.W.; Banu, D.; Feldman, D.: “The stability of phase change materials in concrete”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 27, pp. 103–118, 1992.
- [50] Cunha, S.; Aguiar, J.; Ferreira V.: “Eco-efficient mortars with incorporation of phase change materials”, *J Build Phys*, Vol. 41, pp. 469–492, 2018.
- [51] Tuncel, E.Y.; Pekmezci, B.Y.: “A Taguchi approach for optimizing the mixture design of cold-bonded PCM aggregates”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, Vol. 46, No.2, pp. 1-21, 2019.
- [52] Hossain, M.S. i dr: “Two side serpentine flow based photovoltaic-thermal-phase change materials (PVT-PCM) system: Energy, exergy and economic analysis”, *Renewable Energy*, Vol. 136, pp. 1320–1336, 2019.

- [53] Shastry, D.M.C.; Arunachala, U.C.: “Thermal management of photovoltaic module with metal matrix embedded PCM”, *Journal of Energy Storage*, Vol. 28, No. 101312, 2020.
- [54] Mousavi, S. i dr: “Numerical investigation of the effects of a copper foam filled with phase change materials in a water-cooled photovoltaic/thermal system”, *Energy Conversion Management*, Vol. 163, pp. 187–195, 2018.
- [55] Nižetić, S. i dr: “Investigation of pork fat as potential novel phase change material for passive cooling applications in photovoltaics”, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 170, pp.1006–1016, 2018.
- [56] Jurčević, M. i dr: “Techno-economic and environmental evaluation of photovoltaic-thermal collector design with pork fat as phase change material”, *Energy*, Vol. 254, No. 124284, 2022.
- [57] Vaziri Rad, M.A. i dr: “Empirical investigation of a photovoltaic-thermal system with phase change materials and aluminum shavings porous media”, *Renewable Energy*, Vol. 167, pp. 662–675, 2021.
- [58] Jawarneh, A.M.; Al-Oqla, F.M.; Otair, M.: “Enhancing photovoltaic efficiency through paraffin-pomegranate phase change composites: an experimental approach with bibliometric analysis toward sustainable thermal management aligned with sustainable development goals”, *Journal for Science and Engineering Materials*, Vol. 5 (2), pp. 249-266, 2026.
- [59] Azelio: “Thermal energy storage”, s Interneta, <https://Www.Azelio.Com/Technology/Thermal-Energy-Storage/>, 3. veljače 2026.
- [60] Irsyad, M. i dr: “Thermal characteristics of non-edible oils as phase change materials candidate to application of air conditioning chilled water system”, *IOP Conference Series Material Science Engineering*, Vol. 88, No. 012051, 2015.
- [61] Santagata, R. i dr: “Food waste recovery pathways: Challenges and opportunities for an emerging bio-based circular economy. A systematic review and an assessment”, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 286, No. 125490, 2021.
- [62] De Paola, M. G.; Lopresto, C.G.: “Waste oils and their transesterification products as novel bio-based phase change materials”, *Journal of Phase Change Materials*, Vol. 1, No.1, 2021.
- [63] Kahwaji, S.; White, M.A.: “Edible oils as practical phase change materials for thermal energy storage”, *Applied Sciences*, Vol. 9, No. 1627, 2019.
- [64] Lawer-Yolar, G.; Dawson-Andoh, B.; Atta-Obeng, E.: “Novel phase change materials for thermal energy storage: Evaluation of tropical tree fruit oils”, *Biotechnology Reports*, Vol. 24, No. e00359, 2019.

- [65] Jurčević, M. i dr: “Experimental investigation of novel hybrid phase change materials”, *Clean Technololis and Environmental Policy*, Vol. 24, pp. 201–212, 2022.
- [66] Jurčević, M. i dr: “Towards resilient operation of photovoltaic-thermal collector with incorporated organic phase change material: Numerical and experimental investigation”, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, Vol. 60 (4), No. 103465, 2023.
- [67] Biesuz, M. i dr: “Biogenic architectures for green, cheap, and efficient thermal energy storage and management”, *Renewable Energy*, Vol.178, pp. 96–107, 2021.
- [68] Jeon, J. i dr: “Characterization of biocomposite using coconut oil impregnated biochar as latent heat storage insulation”, *Chemosphere*, Vol. 236, No. 124269, 2019.
- [69] Kumar, P. i dr: “Activated carbon foam composite derived from PEG400/ Terminalia Catappa as form stable PCM for sub-zero cold energy storage”, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 434, No. 139993, 2024.
- [70] Hekimoğlu, G. i dr: “Walnut shell derived bio-carbon/methyl palmitate as novel composite phase change material with enhanced thermal energy storage properties”, *Journal of Energy Storage*, Vol. 35, No. 102288, 2021.
- [71] Xie, Y. i dr: “MXene-modified bio-based pitaya peel foam/polyethylene glycol composite phase change material with excellent photo-thermal conversion efficiency, thermal energy storage capacity and thermal conductivity”, *Journal of Energy Storage*, Vol. 78, No. 110089, 2024.
- [72] Cheng, F. i dr: “A novel flexible carbon fiber with carbon nanotubes growing in-situ via chemical vapor deposition to impregnate paraffin for thermal energy application”, *Journal of Energy Storage*, Vol. 68, No. 107718, 2023.
- [73] Mekaddem, N. i dr: “Novel sustainable bio-composite for latent heat storage based on pomegranate peels and coconut oil”, *Waste Disposal and Sustainable Energy*, Vol. 7, pp. 57–71, 2025.
- [74] Wang, J.; Wang, Y.; Huang, Y.: “Synthesis and characterization of form-stable carbonate/steel slag composite materials for thermal energy storage”, *Journal of Energy Storage*, Vol. 52 (A), No. 104708, 2022.
- [75] Li, R.; Zhou, Y.; Duan, X.: “A novel composite phase change material with paraffin wax in tailings porous ceramics”, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 151, pp. 115–23, 2019.
- [76] Liu, P. i dr: “Capric acid hybridizing fly ash and carbon nanotubes as a novel shape-stabilized phase change material for thermal energy storage”, *ACS Omega*, Vol. 4, pp. 14962–14969, 2019.

- [77] Liu, P. i dr: “Fabrication of a novel shape-stabilized composite phase change material based on multivariate supporting materials by using typical solid wastes”, *Construction and Building Materials*, Vol. 240, No. 118156, 2020.
- [78] Sari, A. i dr: “Evaluation of carbonized waste tire for development of novel shape stabilized composite phase change material for thermal energy storage”, *Waste Management*, Vol.103, pp. 352–360, 2020.
- [79] Anagnostopoulos, A. i dr: “From waste to value: Utilising waste foundry sand in thermal energy storage as a matrix material in composites”, *Solar Energy*, Vol. 268, No. 112294, 2024.
- [80] Zhang, Y. i dr: “Utilizing blast furnace slags (BFS) to prepare high-temperature composite phase change materials (C-PCMs)”, *Construction and Building Materials*, Vol.177, pp. 184–191, 2018.
- [81] Sun, Z. i dr: “Experimental Investigations on Sustainable Dual-Biomass-Based Composite Phase Change Materials for Energy-Efficient Building Applications”, *Materials*, Vol. 18 (15), No. 3632, 2025.
- [82] Aridi, R.; Yehya A.: “Review on the sustainability of phase-change materials used in buildings”, *Energy Conversion and Management: X*, Vol. 15, No. 100237, 2022.
- [83] Murchtech: “Analyzing The Pyrolysis Plant Cost: Factors, Economics, And Sustainability”, s Interneta, <https://www.murchtech.com/analyzing-the-pyrolysis-plant-cost-factors-economics-and-sustainability/>, 15. Veljače 2026.
- [84] Cascone, Y.; Capozzoli, A.; Perino, M.: “Optimisation analysis of PCM-enhanced opaque building envelope components for the energy retrofitting of office buildings in Mediterranean climates”, *Applied Energy*, Vol. 211, pp. 929–953, 2018.

SAŽETAK

Fazno-promjenjivi materijali (FPM-ovi) ključan su dio sustava za pohranu latentne toplinske energije (LTES) te njihova raznolika svojstva i ponašanja značajno utječu na dizajn i efikasnost cjelokupnog sustava. Istraživanje novih FPM-ova koji bi imali povoljna termofizikalna svojstva uz zadovoljavanje ekoloških i ekonomskih zahtjeva u punom je zamahu. U ovom radu analizirani su otpadni materijala koji se mogu koristiti kao samostalni FPM-ovi, te kompoziti komercijalno dostupnih FPM-ova i organskih i anorganskih otpadnih materijala. U okviru provedenog istraživanja prikazana su dobivena toplinska svojstva do sada istraženih FPM-ova dobivenih iz otpada, procjenjujući, između ostalog, njihovu latentnu toplinu, toplinsku vodljivost te toplinsku i cikličku stabilnost. Rafinirano kokosovo ulje i ulje biljke *Allanblackia* pokazali su iznimnu toplinsku i cikličku stabilnost uz visoke vrijednosti latentne topline, koje su iznosile 105 kJkg^{-1} , odnosno 81 kJkg^{-1} . Kompoziti izrađeni od kombinacija organskog i anorganskog otpada s konvencionalnim FPM-ovima pokazali su da je moguće riješiti probleme istjecanja FPM-ova pri promjeni faze bez ugrožavanja toplinskih svojstava FPM-a. Štoviše, u nekim slučajevima inkorporacija otpadnih materijala značajno je poboljšala toplinska svojstva, npr. dodatak karbonizirane otpadne gume u dodecil alkohol povećao je njegovu toplinsku vodljivost za 2.3 puta. Ovo poboljšanje dovelo je do smanjenja vremena zagrijavanja za 17.2% i smanjenja vremena hlađenja za 20% u usporedbi s upotrebom čistog FPM-a. Osim opsežnih podataka o termofizikalnim svojstvima fazno-promjenjivih kompozita na bazi otpada, napravljen je sveobuhvatan pregled njihove primjene, ekonomske izvedivosti i utjecaja na okoliš. FPM-ovi na bazi otpadnih materijala pokazuju značajan potencijal za doprinos kružnom gospodarstvu kroz prenamjenu otpada u održiva energetska rješenja te smanjenje negativnih okolišnih utjecaja. Rezultati istraživanja upućuju na to da je primjena otpada i nusproizvoda kao latentnih materijala za pohranu toplinske energije izvediva, no za ostvarenje njihove komercijalne primjene nužna su dodatna istraživanja.

Ključne riječi: fazno-promjenjivi materijali (FPM); otpadni materijali; toplinska svojstva; skladištenje toplinske energije (TES); kružno gospodarstvo

POPIS OZNAKA I KRATICA

CTES (Cold Thermal Energy Storage)	skladištenje hladne toplinske energije
DSC (Differential Scanning Calorimetry)	kalorimetrija
EEA	Europska agencija za zaštitu okoliša
EU	Europska Unija
FA (Fly ash)	leteći pepeo
HSA (Heat Storage Aggregate)	agregat za skladištenje toplinske energije
IEA	Međunarodna agencija za energiju
LTES (Latent Thermal Energy Storage)	skladištenje latentne toplinske energije
FPM	fazno-promjenjivi materijal
PV/T	fotovoltaik
STES (Sensible Thermal Energy Storage)	skladištenje osjetne toplinske energije
TES (Thermal Energy Storage)	skladištenje toplinske energije
POD (Power on Demand)	snaga na zahtjev
TGA (Thermogravimetric Analysis)	termogravimetrija
TPS (Transient Plane Source)	tranzijentna ravninska metoda
WCO (Waste Cooking Oil)	otpadno ulje za kuhanje