

# Virumaa Kolledži 2021 aasta TA ülevaated

## Olulisemad tulemused

### Rakenduskeemia uurimisrühm

Prof. Allan Niidu viibis külalisprofessorina Prof. Evelina Colacino töörühmas ühe kuu vältel, kus viidi läbi mitmeid eksperimente, mis olid seotud jätkusuutlike keemiliste protsesside arendamisega. Nimelt rakendati mehhanokeemilisi võtteid metall-orgaaniliste komplekside moodustamiseks vähendamaks protsessis tekkivate jäätmete hulka. Lisaks Charles Gerhardti instituudi külastamisele käidi tutvumas ka Koordinaatsiooneemia laboratooriumiga Toulouse'is, kus peeti ettekanne põlevkivitööstuse ringmajandusse suundumise teemal. Koostööprojekt jätkub käesoleval aastal.

### Põlevkivi Kompetentsikeskuse kütuste tehnoloogia teadus- ja katselabori uurimisrühm

Virumaa kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskuse kütuste tehnoloogia teadus- ja katselaboris läbi viidud uuringute tulemusena leiti lahendus prügiplastiku taaskasutamiseks pürolüüsides seda koos põlevkivitööstuse kõrvaltoodetega (killustik, tuhk, poolkoks) õli saamise eesmärgil. Leiutis „Plastjäätmete koospürolüüsi meetod“ on kaitstud kasuliku mudelina nr EE 01468 U1.

Rakendusuuringud põlevkivi ja plastjäätmete koostöötlemise suunal on viinud põlevkivitööstuse pöördeliste muutusteni. Eestis põlevkiviõli tootmiseks kasutatav tahke soojuskandja tehnoloogia lubab pürolüüsida põlevkiviga koos ka vanarehve ja plastjäätmel. Nii on võimalik vähendada põlevkivi kasutust ja toota samal ajal kasulikke toorainet jäätmetest mida seni on põletatud või ladestatud. Pürolüüsiuuringute katsestendi rakendamisega 2021.a. on saavutatud tehnoloogia valmidusaste TRL5. Arendustöö olulisust kinnitab Eesti Energia AS tellimisel teostatud rakendusuuringu „Taaskasutatamatustest plastmassidest vedelkütuste tootmine“ tulemustele tuginev ettevõtte jätkusuutliku keemiatööstuse kontseptsioon.

## 1. Rakenduskeemia uurimisrühm

Rühma juhiks on professor Allan Niidu (+372 56241488, [allan.niidu@taltech.ee](mailto:allan.niidu@taltech.ee)). Hetkel on uurimisrühmas laborijuhataja Moonika Ferschel, doktorant-nooremteadur Bijan Barghi, keemiainsener Anastassia Raag ja magistrant Aleksandr Šutov.

### Tegevused:

Käesoleval ajal tegeletakse CO<sub>2</sub> ja põlevkivifenoolide koosväärimisega loomaks katalüsaatoreid ja adsorbente kaasaegse keemiatööstuse tarbeks, lisaks ollakse tegevad ka väävliühendite adsorptsiooni ja oksüdatsiooni valdkonnas. Lisandväärtuse loomisega kaevanduse heitvetest väärtuslike metallide eraldamise teel. Koostöös Tööstuskeemia rühmaga viiakse läbi uurimistööd kerogeeni väärimiseks oksüdatiivses keskkonnas.

### Artiklid:

1. Kaldas, K.; Lopp, M.; Muldma, K.; Niidu, A.; Preegel, G.; Uustalu, J. M. Aspects of Kerogen Oxidative Dissolution in Subcritical Water Using Oxygen from Air. *Oil Shale* **2021**, *38* (3), 199. <https://doi.org/10.3176/oil.2021.3.02>.
2. Pihl, O.; Khaskhachikh, V.; Kravetskaja, J.; Niidu, A.; Siirde, A. Co-Pyrolysis of Estonian Oil Shale with Polymer Wastes. *ACS Omega* **2021**, *6* (47), 31658-31666. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04188>.

- Barghi, B.; Karimzadeh, R.; Niidu, A. The Effect of Water and Zinc Loading on LPG Catalytic Cracking for Light Olefin Production Using Response Surface Methodology. *Proc. Est. Acad. Sci.* **2021**, *70* (2), 135. <https://doi.org/10.3176/proc.2021.2.01>.
- Hernández, J. G.; Halasz, I.; Crawford, D. E.; Krupicka, M.; Baláž, M.; André, V.; Vella-Zarb, L.; Niidu, A.; García, F.; Maini, L.; Colacino, E. European Research in Focus: Mechanochemistry for Sustainable Industry (COST Action *MechSustInd*): European Research in Focus: Mechanochemistry for Sustainable Industry (COST Action *MechSustInd*). *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020* (1), 8–9. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901718>.
- Niidu, A. PHENOLS TO PORES TO ADSORPTION: A POTENTIAL ROUTE TOWARDS NEW METHODS FOR EXTRACTING VALUE FROM SHALE OIL SIDE STREAM *Oil Shale*, **2019**, *36*(2S), 128-141.
- Olga Pihl, Allan Niidu, Nadezda Merkulova, Mihhail Fomitsov, Andres Siirde, Maria Tshepelevitsh, GAS-CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF SULFUR COMPOUNDS IN THE GASOLINE FRACTIONS OF SHALE OIL AND OIL OBTAINED FROM USED TIRES *Oil Shale*, **2019**, *36*(2S), 188-196.

## Tööstusomand

Lopp, M., Kaldas, K., Preegel, G., Muldma, K. And Niidu, A., A method for dissolution of the oil shale kerogen, EE201900020A, 2019.

## Prioriteetsed valdkonnad

Prioriteetstest valdkondadest on uurimigrühm peamiselt seotud keskkonnaressursside väärimisega.

Frascat: 1.4 Keemiateadused ja 2.4 Keemiatehnika

CERCS: P395 Organometalliline keemia, T150 Materjalitehnoloogia, T370 Süsinikeemia, naftakeemia, kütuste ja lõhkeainete tehnoloogia.

## Projektid

LEVEE20069 Rakendusuuring väävliühendite vähendamiseks põlevkiviõli toodetes

F19044 Põlevkivi (produktide) väärimine ja Põlevkivi kompetentsikeskuse tegevusvaldkonna laiendamine.

F20057 Süsinikuheitmete kasutamise arengustrateegia koos tööstussümbioosi piloodiga

MINH21089 Multidistsiplinaarne teadmusintegratsioon digitaalse tootmise valdkonnas (Digiman)

## Muu tegevus

A. Niidu COST Action CA18112 “Mechanochemistry for sustainable industry” tuumigrühma liige, vastutav tööstussuhete eest ja töögrühma nr 3 asejuht

Osalemine Ida-virumaa arenguplaani väljatöötamisel – plaan B ja plaan C

Osalemine Ida-Virumaa teadusnõukogu töös

Osalemine Eesti Vabariigi vesiniku teekaardi koostamise juhtrühmas

Osalemine Eesti Vabariigi keskkonna valdkonna arengukava (KEVAD) juhtrühmas

PKK nõukogu liige

Eesti Keemiaseltsi liige

## Võtmesõnad:

Metallorgaanilised võrestruktuurid, CO<sub>2</sub> adsorptsioon ja kasutamine (CCSU), heterogeenne katalüüs, adsorptsioon, nanostruktuurid, põlevkivi kui keemiatööstuse toore, mehhanokeemia.

-----

## Applied chemistry group

Members:

Allan Niidu, Professor (head), phone +372 56241488, [allan.niidu@taltech.ee](mailto:allan.niidu@taltech.ee)

Moonika Ferschel, Head of Laboratory

Bijan Barghi, PhD student, [bijan.barghi@taltech.ee](mailto:bijan.barghi@taltech.ee)

Engineer Anastassia Raag

Masters student Aleksandr Shutov.

One PhD position available

### Activities

Co-valorization of CO<sub>2</sub> and oil shale into catalysts and adsorbents for chemical industry. Application of said catalysts to oxidation of organic sulfur and relevant adsorbents to adsorb sulfurous compounds from liquid hydrocarbon streams. Extracting added value from mining waste and process waters via selective removal of required metals, e. g. rare earths and radium. In cooperation with Industrial Chemistry group research into oxidative valorization of kerogen is conducted.

### Recent publications

1. Kaldas, K.; Lopp, M.; Muldma, K.; Niidu, A.; Preegel, G.; Uustalu, J. M. Aspects of Kerogen Oxidative Dissolution in Subcritical Water Using Oxygen from Air. *Oil Shale* **2021**, *38* (3), 199. <https://doi.org/10.3176/oil.2021.3.02>.
2. Pihl, O.; Khaskhachikh, V.; Kravetskaja, J.; Niidu, A.; Siirde, A. Co-Pyrolysis of Estonian Oil Shale with Polymer Wastes. *ACS Omega* **2021**, *6* (47), 31658-31666. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04188>.
3. Barghi, B.; Karimzadeh, R.; Niidu, A. The Effect of Water and Zinc Loading on LPG Catalytic Cracking for Light Olefin Production Using Response Surface Methodology. *Proc. Est. Acad. Sci.* **2021**, *70* (2), 135. <https://doi.org/10.3176/proc.2021.2.01>.
4. Hernández, J. G.; Halasz, I.; Crawford, D. E.; Krupicka, M.; Baláž, M.; André, V.; Vella-Zarb, L.; Niidu, A.; García, F.; Maini, L.; Colacino, E. European Research in Focus: Mechanochemistry for Sustainable Industry (COST Action *MechSustInd*): European Research in Focus: Mechanochemistry for Sustainable Industry (COST Action *MechSustInd*). *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020* (1), 8–9. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901718>.
5. Niidu, A. PHENOLS TO PORES TO ADSORPTION: A POTENTIAL ROUTE TOWARDS NEW METHODS FOR EXTRACTING VALUE FROM SHALE OIL SIDE STREAM *Oil Shale*, **2019**, *36*(2S), 128-141.
6. Olga Pihl, Allan Niidu, Nadezda Merkulova, Mihhail Fomitsov, Andres Siirde, Maria Tshepelevitsh, GAS-CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF SULFUR COMPOUNDS IN THE GASOLINE FRACTIONS OF SHALE OIL AND OIL OBTAINED FROM USED TIRES *Oil Shale*, **2019**, *36*(2S), 188-196.

### Academic Development Plan Priorities

Valorization of environmental resources

Frascat: 1.4 Chemical sciences and 2.4 Chemical engineering.

CERCS: P395 Organometallic chemistry, T150 Materials technology, T370 Carbochemistry, petrochemistry, fuels and explosives technology.

### Projects owned and participated

LEVEE20069 Applied research into reduction of sulfur containing compounds in shale oil products.

F19044 Valorization of oil shale products and widening the scope of activities of Oil Shale Competence Centre.

F20057 Strategy of carbon waste utilisation with piloting industrial symbiosis

MINH21089 Multi-disciplinary knowledge integration for digital manufacturing (Digiman)

## Additional activities

Head of the team is active member of COST Action 18112 “Mechanochemistry for sustainable industry” core group and as such, responsible for the industrial relations. WG3 co-leader participating actively in scale-up of mechanochemical reactions.

## Keywords

Metal-organic framework, CO<sub>2</sub> adsorption and utilization (CCSU), heterogeneous catalysis, adsorption, nanomaterials, liquid separation, oil shale as raw material for chemical industry, mechanochemistry.

---

## 2. Põlevkivi Kompetentsikeskuse kütuste tehnoloogia teadus- ja katselabori uurimisrühm

**Laboratooriumi juhataja:** OLGA PIHL  
olga.pihl@taltech.ee  
telefon 3325475

### 1. Uurimisrühma liikmed:

Hella Riisalu - vanemteadur

Vladimir Khaskhachikh - vanemteadur

Larisa Grigorieva - teadur

### 2. Mitteakadeemilised liikmed:

Keemiainsenerid Larissa Kruglenkova, Viktoria Petrova, Dmitri Suštšik, Maria Tšepelevitš, Kai-Liis Vesper - laborant, Nadezda Merkulova – spetsialist

### 3. Võtmesõnad:

Jäätmekütused, jäätmed, koospürolüüs, pürolüüs, hüdrogeenimine, poolkoksistamine, destillatsioon, tahke ja vedelkütused, vee ja gaasi analüüs, fenoolid, standardimine

### 4. Uurimissuunad

Orgaanilist ainet sisaldavate materjalide (sh jäätmete, plastide, rehvide, RDF, SRF) pürolüüs erinevatel temperatuuridel ja pürolüüsi saaduste tehnoloogiliste omaduste ja koostise määramine. Fookuses on erinevate materjalide koostöötlemine põlevkiviga ja põlevkivituhaga, mis omab häid eeldusi olla taaskasutatavate plastide ringlussevõtu tööstusliku tehnoloogia väljatöötamise aluseks.

Labori kompetentside hulka kuuluvad tahkete ja vedelkütuste kvaliteedi määramine vastavalt standarditele ning gaaside ja vedelike proovide komponentkoostise määramine kromatograafiliste ja massispektromeetria meetoditega.

Labor on akrediteeritud vastavalt standardile EVS-EN ISO/ IEC 17025:2017. Labor on Eesti Standardimis- ja Akrediteerimiskeskuse EVS/TK 57 “Põlevkivi ja põlevkiviproduktide töötlemine” töörühmas.

### 5. Artiklid 1.1:

- Baerends, E. N.; Grigor'eva, L. S.; Ostroukhov, N. N. (2021). Extraction of Total Water-Soluble Alkylresorcinols from the Tar Water of the Kiviter Process with Methyl Isobutyl Ketone. *Solid Fuel Chemistry*, 55 (3).
- Nazarenko, M. Y.; Saltykova, S. N.; Rudko, V. A.; Pihl, O. (2021). Production of Isotropic Coke from Shale Tar at Various Parameters of the Delayed Coking Process. *ACS Omega*, 6 (34)
- Pihl, O.; Khaskhachikh, V.; Kravetskaja, J.; Niidu, A.; Siirde, A. (2021). Co-Pyrolysis of Estonian Oil Shale with Polymer Wastes. *ACS Omega*

### 6. AAK prioriteetne suund - Keskkonnaressursside väärastamine

### 7. Frascati Manuaali teadusvaldkondade ja -erialade klassifikaatori järgi:

Loodusteadused 1.4 Keemiateadused

## Tehnika ja tehnoloogia 2.4 Keemiatehnika

### 8. CERCS klassifikaatori järgi:

TEHNIKATEADUSED T350 Keemiatehnoloogia ja –masinaehitus

TEHNIKATEADUSED T370 Süsinikukeemia, naftakeemia, kütuste ja lõhkeainete tehnoloogia

### 9. Teadus ja arendustegevus

Rakendusuringud põlevkivi ja plastjätmete koostöötlemise suunal on viinud põlevkivitööstuse pöördeliste muutusteni. Nii on võimalik vähendada põlevkivi kasutust ja toota samal ajal kasulikke toorainet jätmetest mida seni on põletatud või ladestatud. Pürolüüsiuringute katsestendi rakendamisega 2021.a. on saavutatud tehnoloogia valmidusaste TRL5. Koostöös Eesti Energia AS-ga on teostatud „Rakendusuring taaskasutatutest plastmassidest vedelkütuste tootmine„ ja „Orgaanikat sisaldavate ainete koospürolüüsi uurimine“. Koostöös Ecometal OÜ-ga alustati „Pliiakude raskeplasti õlitööstuses kasutamise uuring“

## Research Group of the Laboratory of Fuels Technology of the Oil Shale Competence Center

Laboratory Manager: OLGA PIHL

olga.pihl@taltech.ee

phone number 3325475

### 1. Research group members:

Senior Researchers Hella Riisalu, PhD

Senior Researchers Vladimir Khaskhachikh, PhD

Researchers Larisa Grigorieva, PhD

### 2. Non-academic staff:

Chemical engineers - Larissa Kruglenkova, Viktoria Petrova, Dmitri Suštšik, Maria Tšepelevitš, Kai-Liis Vesper - laboratory assistant, Nadezda Merkulova – specialist

### 3. Keywords:

Waste fuels, waste, pyrolysis, co-pyrolysis, hydrogenation, semi-coking, distillation, solid and liquid fuels, water and gas analysis, phenols, standardization

### 4. Research directions:

Organic substances (including waste, plastics, tyres, RDF, SRF) pyrolysis at various temperatures. The analysis of the obtained products. Particular attention is paid to the co-processing of different materials with oil shale. Co-processing of plastic waste with oil shale and oil-shale ash has good prerequisites to be the basis for the development of industrial technology for recycling of non-recyclable plastics.

The laboratory's competencies include determining the quality of solid and liquid fuels in accordance with standards and determining the component composition of samples of gases and liquids using chromatography and mass-spectrometry methods.

The Laboratory is accredited in accordance with the requirements of the standard EVS-EN ISO / IEC 17025: 2017. The laboratory is in the working group of the Estonian Centre for Standardisation and Accreditation EVS / TK 57 "Processing of oil shale and oil shale products".

### 5. Articles 1.1:

- Baerends, E. N.; Grigor'eva, L. S.; Ostroukhov, N. N. (2021). Extraction of Total Water-Soluble Alkylresorcinols from the Tar Water of the Kiviter Process with Methyl Isobutyl Ketone. *Solid Fuel Chemistry*, 55 (3).
- Nazarenko, M. Y.; Saltykova, S. N.; Rudko, V. A.; Pihl, O. (2021). Production of Isotropic Coke from Shale Tar at Various Parameters of the Delayed Coking Process. *ACS Omega*, 6 (34)
- Pihl, O.; Khaskhachikh, V.; Kravetskaja, J.; Niidu, A.; Siirde, A. (2021). Co-Pyrolysis of Estonian Oil Shale with Polymer Wastes. *ACS Omega*

6. AAK priority direction-valuation of Environmental resources

7. Classification of scientific fields and specialties by Frascati manual:

- Natural Sciences 1.4 Chemical sciences
- Engineering and technology 2.4 Chemical engineering

8. By CERCS classification:

- TECHNOLOGICAL SCIENCES T350 Chemical technology and engineering
- TECHNOLOGICAL SCIENCES T370 Carbochemistry, petrochemistry, fuels and explosives technology

9. Research and development

Applied research in the direction of co-processing of oil shale and plastic waste has led to revolutionary changes in the oil shale industry. Thus, it is possible to reduce the use of oil shale and at the same time produce useful raw materials from waste that has been burned or stored so far. With the implementation of the pyrolysis test bench in 2021, the technology readiness level TRL5 has been achieved. In cooperation with Eesti Energia AS, "Applied Research on the production of liquid fuels from non-recyclable plastics" and "Co-pyrolysis of substances containing organics" have been carried out. In cooperation with Ecometal LLC, "Study on the use of lead acid heavy plastic in the oil industry" has been started.