

**KEEMIA- JA MATERJALITEHNOLOOGIA TEADUSKOND
ANORGAANILISTE MATERJALIDE TEADUSLABORATOORIUM
TEADUS- JA ARENDUSTEGEVUSE AASTAARUANNE 2013**

1. Struktuur

Struktuuriüksuse nimetus eesti ja inglise keeles, direktori /juhataja nimi

Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoorium. Juhataja Rein Kuusik

Laboratory of Inorganic Materials. Laboratory manager Rein Kuusik

2. Teadus- ja arendustegevuse (edaspidi T&A) iseloomustus

2.1 Struktuuriüksusesse kuuluvad uurimisgrupid (*kõik uurimisgrupid näidatakse aruandes eraldi, järgides alltoodud ülesehitust*).

Labor pole jagatud allüksusteks. Küll aga on laboris kaks tihedalt läbipõimunud tegevusega uurimisgruppi: looduslike mineraalide/maavarade ja tööstusheitmete grupp (R. Kuusik) ning apatiitsete materjalide grupp (K.Tõnsuaadu).

Laboratooriumi **tegevusvaldkond** on anorgaaniliste materjalide keemia ja tehnoloogia, kitsamalt alus- ja rakendusuuringud anorgaanilistes mitmekomponentsetes süsteemides uute omadustega materjalide väljatöötamiseks, uute kasutusvaldkondade leidmiseks Eesti maavaradele, samuti tööstusheitmete vähendamiseks, taaskasutamiseks ning nende loodushoidlikuks ladustamiseks.

2.1.1 teadustöö kirjeldus (*inglise keeles*);

By clarifying reactions and phase transitions in some heterogeneous natural and technical, mainly Ca and Mg compounds containing carbonatic and phosphatic systems, theoretical fundamentals and applied recommendations are worked out to find new solutions for exploitation of Estonian natural resources, for obtaining new catalysts and fertilizers with improved properties, for utilizing industrial solid wastes and/or for their environmentally friendly storage. The project covers research in three closely related workpackages: 1. Carbonatic/sulphatic systems; wastes of oil shale energetics, abatement of CO₂ emissions, PCC; 2. Phosphatic/carbonatic systems; substituted apatites, new sorbents and catalysts; 3. Carbonatic/nitric systems; new usage areas for mineral resources, clinker dust, fertilizers with improved properties.

2.1.2 aruandeaastal saadud tähtsamad teadustulemused (*inglise keeles*).

- The studies of indirect aqueous carbonation of oil shale ash with PCC production were taken to the next level by using a continuous-flow disintegrator-type reactor and simulation of the process. The process was carried out in two stages: aqueous extraction of Ca-compounds in a stirred-tank reactor, followed by carbonation in a disintegrator-type reactor under various operation conditions. The main characteristics of the resulting crystalline products were established. Starting with basic model

systems and focusing on key Ca-compounds ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, also hazardous CaS) the ash leaching process was simulated by the means of reactor models built upon reaction kinetics and thermodynamic equilibrium. A 2-step reaction model describing $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solubility in water was developed and the kinetic parameters were estimated based on the proposed system of differential equations and experimental data.

- The research in oxy-fuel combustion of oil shale in comparison with conventional combustion conditions and some other common solid fuels (coal, anthracite) was extended. By means of thermal analysis, FTIR, X-Ray and other methods, various characteristics of the process were determined and clarified together with gas-phase analysis, kinetic calculations and thermodynamic modelling. The results of the first experimental cycle allow to conclude that combustion of Estonian oil shale under oxy-fuel conditions is a realistic way for further CO_2 capture-ready operation of boilers while there are no fundamental difficulties in applying the oxy-fuel combustion mode to Estonian OS.
- Experiments for clarifying the possibilities for obtaining granulated oil shale ash products suitable for use in liming of acidic soils are carried out. The results obtained indicated that varying the composition of ash as well as liquid binders and drying regime enables to obtain granules resistant to compressive strength up to 8-12 N. The granules obtained had at that good solubility characteristics in aqueous media.
- For getting the fundamentals for new ceramics, the complex character of transformations and differences in the thermal behaviour of green clay samples from Kunda and Arumetsa deposits and their mixtures with oil shale ashes depending on the chemical and mineralogical composition of the initial materials were established by using TG-DTA-MS and XRD techniques, and in cooperation with Constantine the Philosopher University (Nitra, Slovakia).
- Complex thermodynamic and thermal analysis of systems containing ammonium nitrate (AN)/urea – lime-containing materials were carried out. Possible reactions in these systems and changes in thermal stability of AN/urea were clarified. Possibilities and prospects for modification of AN/urea by coating the seed granules with limestone or dolomite powder using fattening technology were shown.
- The sorption of phospho-amino acids with apatite, wet synthesis of bio-cations (Na, Zn, Mg, Sr) substituted apatites and the catalytic properties of the obtained materials in Biginelli and Glaser-Hay reactions were studied. It was shown that introduction of bio-cations into apatite structure changes the size and shape of crystals and with this also the specific surface area in correlation with the ionic radii of the cation. The surface properties of apatite change in the reaction with P-serine aqua solution but it does not change the catalytic activity of apatite. Apatite catalytic effect also does not increase as a result of binding Cu, Zn, and Pd ions on apatite when used as catalyst in Biginelli reactions. In the Glaser-Hay reactions under heterogeneous conditions using a Cu-modified hydroxyapatite as catalysts yields of 40-99 % were obtained without using auxiliary chelating molecules and organic bases unlike homogeneous catalysts.

- Co-authorship of M.Veidema in a study of international expert group "Strategy and Capacity Building for Fossil Fuel Fired Power Plant in the Maghreb Countries", Final report has passed and approved by World Bank.

2.1.3 Uurimisgrupi kuni 5 olulisemat publikatsiooni aruandeaastal.

1. Velts, O.; Uibu, M.; Kallas, J.; Kuusik, R. (2013). CO₂ mineralisation: Concept for co-utilization of oil shale energetics waste streams in CaCO₃ production. Energy Procedia, 37, 5921 - 5928.
2. Viipsi, K.; Sjöberg, S.; Tõnsuaadu, K.; Shchukarev, A. (2013). Hydroxy- and fluorapatite as sorbents in Cd(II)–Zn(II) multi-component solutions in the absence/presence of EDTA. Journal of Hazardous Materials, 252-253, 91 - 98.
3. Meriste, T.; Yörük, C. R.; Trikkel, A.; Kaljuvee, T.; Kuusik, R. (2013). TG–FTIR analysis of oxidation kinetics of some solid fuels under oxy-fuel conditions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 114(2), 483 - 489.
4. Tamm, K.; Kuusik, R.; Uibu, M.; Kallas, J. (2013). Transformations of sulfides during aqueous carbonation of oil shale ash. Energy Procedia, 37, 5905 - 5912.

2.2 Loetelu struktuuriüksuse töötajate rahvusvahelistest tunnustustest.

2.3 Loetelu struktuuriüksuse töötajatest, kes on välisakadeemiate või muude oluliste T&A-ga seotud välisorganisatsioonide liikmed.

Veiderma Mihkel, em.prof., v.teadur

- Soome Tehnikateaduste Akadeemia liige
- New Yorgi Teaduste Akadeemia liige
- Soome Keemia Seltsi kirjavahetajaliige
- rahvusvahelise võrgustiku GlobalTraPs (Transdisciplinary Process For Sustainable Phosphorus Management, 2012-2015) korrespondeeriv liige

Kallas Juha, v.teadur – International Ozone Assosiation, programmkomitee liige

- European-African-Australian Group, programmkomitee liige

Kuusik Rein, juhtivteadur – rahvusvaheliste konverentside teaduskomitee liige, sektiioonide juhatamine, moderaator

- International Oil Shale Symposium, 10.06.–13.06.2013 Tallinn;
- Leuven, Belgia;–ACEME13, 08.04.–13.04.2013. Leuven, Belgia.
- Jõhvi, Eesti; 14.11.2013 - Põlevkivi tulevik – innovatsioon ;
- Open Petroleum Engineering Journal, toimetuskolleegiumi liige
- rahvusvahelise võrgustiku GlobalTraPs (Global Transdisciplinary Process For Sustainable Phosphorus Management, 2010-2015) rahvuslik ja TTÜ koordinaator

Kaia Tõnsuaadu , vanemteadur- The 2th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Vilnius, Leedu, orgkomitee liige.

Tiit Kaljuvee, vanemteadur- The 2th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Vilnius, Leedu, orgkomitee liige.

2.4 Soovi korral esitatakse aruandeaastal saadud **T&A-ga seotud tunnustused** (va punktis 2.3 toodud tunnustused), ülevaade teaduskorralduslikust tegevusest, **teadlasmobiilsusest ning hinnang oma teadustulemustele.**

Teadlasmobiilsus 2013

Nimi-Ametikoht-Eesmärk-Ülikool/ organisatsioon-Riik-Aeg-Konverentsi/seminari/näituse/messi nimetus

Rein Kuusik-juhtivateadur

- konverentsil osalemine – Leuven, Belgia; 08.04.–13.04.2013 –ACEME13;
- konverentsil osalemine– Tallinn, Eesti; 10.06.–13.06.2013–International Oil Shale Symposium;
- konverentsil osalemine – Tallinn, Eesti; 11.10.2013 - Keemiapäevade teaduskonverents;
- konverentsil osalemine – Jõhvi, Eesti; 14.11.2013 - Põlevkivi tulevik – innovatsioon ;

Kaia Tõnsuaadu-vanemteadur

- konverentsil osalemine – Vilnius, Leedu; 26.08-31.08.2013 –CEEC-TAC2, A1R;
- konverentsil osalemine –Rennes, Prantsusmaa; 27.10-31.10.2013 –2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials;

Tiit Kaljuvee-vanemteadur

- konverentsil osalemine– Tallinn, Eesti; 10.06.–13.06.2013–International Oil Shale Symposium;
- konverentsil osalemine – Sheffield, Suurbritannia; 25.06.–03.07.2013 – 6th International Granulation Workshop;
- konverentsil osalemine – Vilnius, Leedu; 26.08-31.08.2013 –CEEC-TAC2, A1R;
- teaduslik lähetus – Hardheim, Saksamaa; 20.10.–23.10.2013 –Maschinenfabric Gustav Eirich&Co KG

Juha Kallas-vanemteadur

- teaduslik lähetus–Lappeenranta, Soome; 07.11.–09.11.2013

Andres Trikkel - vanemteadur

- konverentsil osalemine– Tallinn, Eesti; 10.06.–13.06.2013–International Oil Shale Symposiu
- konverentsil osalemine–Ponferrada, Hispaania; 09.09.–13.09.2013–The 3th OCC

Mai Uibu-vanemteadur

- konverentsil osalemine– Leuven, Belgia; 08.04.–13.04.2013 –ACEME13;
- konverentsil osalemine– Tallinn, Eesti; 10.06.–13.06.2013–International Oil Shale Symposium;
- konverentsil osalemine – Tallinn, Eesti; 11.10.2013 - Keemiapäevade teaduskonverents;
- konverentsil osalemine – Jõhvi, Eesti; 14.11.2013 - Põlevkivi tulevik – innovatsioon ;

Irma Bogdanoviciene-vanemteadur

- konverentsil osalemine –Rennes, Prantsusmaa; 27.10-31.10.2013 –2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials

Olga Velts- teadur

- konverentsil osalemine– Leuven, Belgia; 08.04.–13.04.2013 –ACEME13;
- teaduslik lähetus –Lappeenranta, Soome; 19.05.–15.06.2013;

-konverentsil osalemine–Alexandria (VA), USA; 23.06.–27.06.2013–12th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, ICCDU XII;

Kadriann Tamm- , insener, doktorant

-konverentsil osalemine– Leuven, Belgia; 08.04.–13.04.2013 –ACEME13

-konverentsil osalemine – Tallinn, Eesti; 11.10.2013 - Keemiapäevade teaduskonverents;

-konverentsil osalemine – Jõhvi, Eesti; 14.11.2013 - Põlevkivi tulevik – innovatsioon ;

-doktorikooli konverents –Tallinn, Eesti; 07.03.–08.03.2013–FMTDK

Irina Klimova – insener, doktorant

-konverentsil osalemine – Sheffield, Suurbritannia; 25.06.–03.07.2013 – 6th International Granulation Workshop;

Juhendatud ja kaitstud magistritööd

Herki Hälvin–Granuleeritud komposiitmaterjalid põlevkivituhast ning nende võimalik kasutamine lubiväetistena. Juhendaja vanemteadur Tiit Kaljuvee. Kaitstud 2013

Diana Ravjako–Happeliste gaaside emissiooni vähendamise võimalused ning selle mõju keskkonnale Viru Keemia Grupp AS näitel. Juhendaja teadur Mai Uibu ja kaasjuhendaja juhtivteadur Rein Kuusik. Kaitstud 2013

Juhendatud ja kaitstud bakalaureusetööd

Märten Lukk–Eesti põlevkivi hapnikus- põletamine. Termiline analüüs. Juhendaja vanemteadur Andres Triikkel. Kaitstud 2013

Priit Kallaste– Tasakaalud süsteemis põlevkivituhk – vesi. Juhendaja insener/doktorant Kadriann Tamm. Kaitstud 2013

Hans Priks– Tiosulfaat - ioon põlevkivituha leostamisel ja märgkarboniseerimisel. Juhendaja insener/doktorant Kadriann Tamm. Kaitstud 2013