

KEEMIA- JA MATERJALITEHNOLOOGIA TEADUSKONNA ANORGAANILISTE MATERJALIDE TEADUSLABORATOORIUMI TEADUS- JA ARENDUSTEGEVUSE AASTAARUANNE 2011

1. Struktuur

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

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

(NB! punktid 2.1- 2.6 täidab struktuuriüksus)

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

2.1 struktuuriüksuse koosseisu kuuluvate uurimisgruppide

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 mineral 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*).

- Cycle of investigations in order to elucidate the feasibility, specifics and mechanisms of a novel route for CO₂ sequestration and utilization of a hazardous waste oil shale ash into valuable product PCC have been completed. The new method has been developed and patented.
- Studies of impact of EDTA and humic substances on the removal of Cd and Zn from aqueous solutions by apatite have been finished, the mechanism of respective sorption-desorption processes was clarified. Models describing these phenomenons have been compiled.

2.2 Uurimisgrupi kuni 5 olulisemat publikatsiooni läinud aastal.

- Velts, O.; Uibu, M.; Kallas, J.; Kuusik, R. (2011). Waste oil shale ash as a novel source of calcium for precipitated calcium carbonate: Carbonation mechanism, modeling, and product characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 139 - 146.
- Tõnsuaadu, K.; Kaljuvee, T.; Petkova, V.; Traksmäe, R.; Kirsimäe, K.; Bender, V. (2011). Impact of mechanical activation on physical and chemical properties of phosphorite concentrates. *International Journal of Mineral Processing*, 100(3-4), 104 - 109.
- Uibu, M.; Kuusik, R.; Andreas, L.; Kirsimäe, K. (2011). The CO₂-binding by Ca-Mg-silicates in direct aqueous carbonation of oil shale ash and steel slag. *Energy Procedia*, 4, 925 - 932.

- Klimova, I.; Kaljuvee, T.; Türn, L.; Bender, V.; Trikkel, A.; Kuusik, R. (2011). Interactions of ammonium nitrate with different additives: thermodynamic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(1), 13 - 26.
- Kaljuvee, T.; Keelmann, M.; Trikkel, A.; Kuusik, R. (2011). Thermooxidative decomposition of oil shales. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(2), 395 - 403.

2.2 Loetelu struktuuriüksuse töötajate rahvusvahelistest tunnustustest.

- Labori tegevuse tulemusena kutsuti TTÜ rahvusvahelisse võrgustikku "Globaalne fosfori säästva käitlemise transdistsiplinaarne projekt" (Global TraPs). Erinevates töögruppides osalevad laborist ekspertidena Mihkel Veiderma, Rein Kuusik, Kaia Tõnsuaadu, Tiit Kaljuvee. Projektis osaleb ka Mäeinstituut, ekspertidena Ingo Valgma ja Enno Reinsalu. Juhtasutus – Zürichi Tehnikaülikool.
- Mihkel Veiderma kutsuti Maailmapanga tellimisel läbiviidava rahvusvahelise projekti "Maghrebi maade põlevkivide hindamine" täitjaks eksperdina (koos prof Andres Siirdega täitmisel. Projekti juhtasutuseks on Belgia Flaami Uurimise ja Tehnoloogia Instituut VITO.
- Marquis Who's Who omistas Mihkel Veidermale aunimetuse „A subject of biographical record” seoses tema tsiteerimisega 10 aastat järjest;

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

Kallas Juha, erak.v.teadur –International Ozone Assosiation, programmkomitee liige
–European-African-Australian Group, programmkomitee liige

Kuusik Rein, j.teadur – Open Petroleum Engineering Journal, toimetuskolleegiumi liige

Veiderma Mihkel, em.prof., v.teadur – Soome Tehnikateaduste Akadeemia liige
– New Yorgi Teaduste Akadeemia liige
– Soome Keemia Seltsi kirjavahetajaliige

Kaia Tõnsuaadu ja Tiit Kaljuvee - The 1th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Craiova, Rumeenia. Orgkomitee liikmed.

2.5 Aruandeaasta tähtsamad T&A finantseerimise allikad.

- Sihtfinantseeritav teadusteema 0140082s08 "Karbonaat- ja fosfaatpõhiste anorgaaniliste süsteemide keemia ja rakendused", (Rein Kuusik)
- Baasfinantseerimise projekt BF125 "Fosfaatsete mineraalide struktuuri- ning rakendusuringud"
- SA Archimedes projekt AR10127 "Põlevkivi põletamisega kaasnevate tahkjäätmete uute kasutusvalade alused" (R.Kuusik)

Uurimistoetused:

- ETF7379 Süsinikdioksiidi mineraliseerimisprotsesside modelleerimine (Andres Trikkel)
- ETF7548 Ammooniumnitraadi modifitseerimine (Tiit Kaljuvee)

- ETF8207 Katalüsaatorid hüdroksüülapatiidil baseeruvatest hübriidmaterjalidest (Kaia Tõnsuaadu)
- Lep11026 Põlevkivituha granuleerimine ning koduloomade allapanuks kasutamise võimaluste väljaselgitamine (Rein Kuusik)

2.6 Soovi korral lisada aruandeaastal saadud T&A-ga seotud tunnustusi (va punktis 2.3 toodud tunnustused), ülevaate teaduskorralduslikust tegevusest, teadlasmobiilsusest ning anda hinnang oma teadustulemustele.

Eesti Teaduste Akadeemia teadusauhind TTÜ üliõpilastele:

Aavik Jaanika magistritöö “Tuhavee omaduste selgitamine kaltsiumkarbonaadi seadestustingimuste optimeerimiseks” (juhendaja juhtivteadur Rein Kuusik, kaasjuhendaja emeriitprofessor Juha Kallas)

Tamm Kadriann magistritöö “Väävliühendite käitumine põlevkivituha leostamisel ja märgkarboniseerimisel” (juhendaja juhtivteadur Rein Kuusik, kaasjuhendaja teadur Mai Uibu)

Haridus- ja teadusministeeriumi Üliõpilaste teadustööde riiklik konkurs:

II preemia: Tamm Kadriann magistritöö “Väävliühendite käitumine põlevkivituha leostamisel ja märgkarboniseerimisel” (juhendaja juhtivteadur Rein Kuusik, kaasjuhendaja teadur Mai Uibu)

Tänukiri: Aavik Jaanika magistritöö “Tuhavee omaduste selgitamine kaltsiumkarbonaadi seadestustingimuste optimeerimiseks” (juhendaja juhtivteadur Rein Kuusik, kaasjuhendaja emeriitprofessor Juha Kallas)

Teadlasmobiilsus 2011

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

Rein Kuusik-juhtivteadur

- konverentsil osalemine- Tartu, Eesti; 14.04.–15.04.2011 - XXXIII Eesti Keemiapäevad;
- seminaril osalemine-TTÜ, Eesti; 09.06.2011-MIN-NOVATION Mining and Mineral Processing Waste Management Innovation Network;

Kaia Tõnsuaadu-vanemteadur

- teaduslik lähetus-P.& M.Curie nim. Pariisi Ülikool; Pariis, Prantsusmaa; 18.03.-25.03.2011
- teaduslik lähetus-Pärnu, Eesti; 06.04.2011
- konverentsil osalemine – Stockholm, Rootsi; 19.06. – 23.06.2011 – 12th Conference of the European Ceramic Society;
- konverentsil osalemine- Craiova, Rumeenia; 06.09. – 12.09.2011-The 1th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry;

Tiit Kaljuvee-vanemteadur

- konverentsil osalemine- Craiova, Rumeenia; 06.09. – 12.09.2011- The 1th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry;

Mai Uibu-teadur

- konverentsil osalemine- Tartu, Eesti; 14.04.–15.04.2011- XXXIII Eesti Keemiapäevad;
 - konverentsil osalemine- Kaunas, Leedu; 25.05. – 28.05.2011- CYSENI2011;
- NB!

Mihkel Veiderma ettekanne "Paul Kogermani missioon" Orgaanilise ja biosünteesi seminar, Tallinn, 14.10.2011

Doktorandid:

Karin-Viipsi- - konverentsil osalemine- Tartu, Eesti; 14.04. -15.04.2011- XXXIII Eesti Keemiapäevad;
- konverentsil osalemine- Milano, Itaalia; 15.05. - 19.05.2011- SETAC Europe 21th Annual Meeting-Ecosystem Protection in a Sustainable World:A Challenge for Science and Regulation;
- konverentsil osalemine- Montpellier, Prantsusmaa; 26.06. -02.07. 2011- ISMOM 2011;
- konverentsil osalemine- Argonne, Illinois, USA; 06.11. – 14.11.2011- (ISIPM7) 7th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials

Olga- Velts- konverentsil osalemine- Tartu, Eesti; 14.04. – 15.04.2011- XXXIII Eesti Keemiapäevad;
- konverentsil osalemine- Veneetsia, Itaalia; 26.04. – 30.04.2011;
- konverentsil osalemine- Dijon, Prantsusmaa; 26.06. – 01.07.2011 -11th International Conference on CO₂ Utilization ;
-konverentsil osalemine - Zürich, Šveits; 12.09 – 17.09.2011 – 18th International Symposium on Industrial Crystallization;

Juhendatud ja kaitstud magistritööd

- **Jaanika Aavik**, (juh) Rein Kuusik, Juha Kallas, Tuhavee omaduste selgitamine kaltsiumkarbonaadi seadestustingimuste optimeerimiseks
- **Kerlin Kaju**, (juh) Kaia Tõnsuaadu, Karin Viipsi, Metallioonide sorptsioon apatiidil multikomponentses lahuses
- **Kadriann Tamm**, (juh) Rein Kuusik, Mai Uibu, Väavliühendite käitumine põlevkivituha leostamisel ja märgkarboniseerimisel"

2.7 Labori teadus- ja arendustegevuse teemade ja projektide nimetused (*Eesti Teadusinfosüsteemi, edaspidi ETIS, andmetel*)

• Haridus- ja Teadusministeerium

sihtfinantseeritavad teemad:

- T082, Karbonaat- ja fosfaatpõhiste anorgaaniliste süsteemide keemia ja rakendused, Kuusik Rein

baasfinantseerimise toetusfondist rahastatud projektid (sh TTÜ tippkeskused):
riiklikud programmid:

• Teiste ministeeriumide poolt rahastatavad riiklikud programmid:

• Uuriija-professori rahastamine:

• SA Eesti Teadusfond

grandid:

- ETF7548, Ammooniumnitraadi modifitseerimine, Kaljuvee Tiit
- ETF7379, Süsinikdioksiidi mineraliseerimisprotsesside modelleerimine, Triikkel Andres

- ETF8207, Katalüsaatorid hüdroksüülapatiidil baseeruvatest hübriidmaterjalidest, Tõnsuaadu Kaia

ühisgrandid välisriigiga:

järel doktorite grandid (SA ETF ja Mobilitas):

tippteadlase grandid (Mobilitas):

- Ettevõtluse Arendamise SA

eeluuringud:

arendustoetused:

- SA Archimedesega sõlmitud lepingud

infrastruktuur (nn „mini-infra“, „asutuse infra“):

- AP082, Karbonaat- ja fosfaatpõhiste anorgaaniliste süsteemide keemia ja rakendused, Kuusik Rein
- AP082A, Karbonaat- ja fosfaatpõhiste anorgaaniliste süsteemide keemia ja rakendused, Kuusik Rein

Eesti tippkeskused:

riiklikud programmid:

- AR10127, Põlevkivi põletamisega kaasnevate tahkjäätmete uute kasutusvalade alused, Rein Kuusik

muud T&A lepingud:

- SA Keskkonnainvesteeringute Keskusega sõlmitud lepingud:
- Siseriiklikud lepingud:
 - Lep11026, Põlevkivituha granuleerimine ning koduloomade allapanuks kasutamise võimaluste väljaselgitamine, Kuusik Rein
- EL Raamprogrammi projektid:
- Välisriiklikud lepingud:
 - V346, Obtaining the organo-mineral composites for improving soils, Kaljuvee Tiit
 - VA433, Design of heterogeneous metal catalysts supported on apatite, Tõnsuaadu Kaia

2.8 Struktuuriüksuse töötajate poolt avaldatud sihtfinantseeritava teadusteema taotlemisel arvestatavad eelretsenseeritavad teaduspublikatsioonid (*ETIS klassifikaatori alusel 1.1, 1.2, 1.3, 2.1, 2.2, 3.1, 3.2, 3.3, 4.1 ja 5.1*).

1.1

Tõnsuaadu, K.; Gross, K. A.; Plūduma, L.; Veiderma, M. (2011). A review on the thermal stability of calcium apatites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1 - 12. [ilmumas]

Salmimies, R.; Mannila, M.; Kallas, J.; Häkkinen, A. (2011). Acidic dissolution of magnetite: experimental study on the effects of acid concentration and temperature. *Clays and Clay Minerals*,

59(2), 136 - 146.

Gruselle, M.; Kanger, T.; Thouvenot, R.; Flambard, A.; Kriis, K.; Mikli, V.; Traksmäa, R.; Maaten, B.; Tõnsuaadu, K. (2011). Calcium Hydroxyapatites as Efficient Catalysts for the Michael CC Bond Formation. *ACS Catalysis*, 1729 - 1733.

Shogenova, A.; Shogenov, K.; Vaher, R.; Ivask, J.; Sliapura, S.; Vangkilde-Pedersen, T.; Uibu, M.; Kuusik, R. (2011). CO₂ geological storage capacity analysis in Estonia and neighbouring regions . *Energy Procedia*, 4, 2785 - 2792.

Velts, O.; Uibu, M.; Kallas, J.; Kuusik, R. (2011). CO₂ mineral trapping: Modeling of calcium carbonate precipitation in a semi-batch reactor. *Energy Procedia*, 4, 771 - 778.

Leinemann, I.; Kaljuvee, T.; Traksmäa, R.; Raudoja, J.; Grossberg, M.; Altosaar, M.; Meissner, D. (2011). Copper zinc tin selenide monograin formation in molten sodium iodide starting from binary chalcogenides . *Journal of Alloys and Compounds*, xx - xx. [ilmumas]

Savolainen, M.; Huhtanen, M.; Häkkinen, A.; Ekberg, B.; Hindström, R.; Kallas, J. (2011). Development of testing procedure for ceramic disc filters. *Minerals Engineering*, 24(8), 876 - 885.

Tõnsuaadu, K.; Kaljuvee, T.; Petkova, V.; Traksmäa, R.; Kirsimäe, K.; Bender, V. (2011). Impact of mechanical activation on physical and chemical properties of phosphorite concentrates. *International Journal of Mineral Processing*, 100(3-4), 104 - 109.

Klimova, I.; Kaljuvee, T.; Türn, L.; Bender, V.; Trikkel, A.; Kuusik, R. (2011). Interactions of ammonium nitrate with different additives:thermodynamic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(1), 13 - 26.

Peikolainen, A.-L.; Volobujeva, O.; Aav, R.; Uibu, M.; Koel, M. (2011). Organic acid catalyzed synthesis of 5-methylresorcinol based organic aerogels in acetonitrile . *Journal of Porous Materials*, 1 - 6.

Klavina, I.; Kaljuvee, T.; Timmo, K.; Raudoja, J.; Traksmäa, R.; Altosaar, M.; Meissner, D. (2011). Study of Cu₂ZnSnSe₄ monograin formation in molten KI starting from binary chalcogenides . *Thin Solid Films*, 519, 7399 - 7420.

Uibu, M.; Kuusik, R.; Andreas, L.; Kirsimäe, K. (2011). The CO₂-binding by Ca-Mg-silicates in direct aqueous carbonation of oil shale ash and steel slag. *Energy Procedia*, 4, 925 - 932.

Otto, K.; Oja Acik, I.; Tõnsuaadu, K.; Mere, A; Krunks, M. (2011). Thermoanalytical study of precursors for In₂S₃ thin films deposited by spray pyrolysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(2), 615 - 623.

Kaljuvee, T.; Keelmann, M.; Trikkel, A.; Kuusik, R. (2011). Thermooxidative decomposition of oil shales. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(2), 395 - 403.

Velts, O.; Uibu, M.; Kallas, J.; Kuusik, R. (2011). Waste oil shale ash as a novel source of calcium for precipitated calcium carbonate: Carbonation mechanism, modeling, and product characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 139 - 146.

Huhtanen, M.; Häkkinen, A.; Ekberg, B.; Kallas, J. (2011). Experimental study of the influence of process variables on the performance of a horizontal belt filter. *Filtration*, 11(2), 120 - 125.

Velts, O.; Uibu, M.; Kallas, J.; Kuusik, R. (2011). Prospects in Waste Oil Shale Ash Sustainable Valorization. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 76, 451 - 455.

1.3

2.1

2.2

3.1

3.2

3.3

4.1

5.1

Bogadanoviciene, I.; Scit, O.; Tõnsuaadu, K.; Raudonis, R.; Beganskiene, A.; Ramanauskas, R.; Kareiva, A. (2011). Calcium phosphate/hydroxyapatite thin films prepared by an aqueous sol-gel method using dip-coating technique. *ECerS 2011 - Abstracts*, 12th Conference of the European Ceramic Society, Stockholm, Sweden 19-23 June 2011. Poster 1005

2.9 Struktuuriüksuses kaitstud doktoriväitekirjade loetelu (*NB! struktuuriüksus lisab struktuuriüksuse töötaja juhendamisel mujal kaitstud doktoriväitekirjade loetelu*)

Olga Velts, anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoorium

Teema: *Oil Shale Ash as a Source of Calcium for Calcium Carbonate: Process Feasibility, Mechanism and Modeling* (Põlevkivituhk kaltsiumkarbonaadi toormena: protsessi teostatavus, mehhanism ja modelleerimine)

Juhendaja: juhtivteadur Rein Kuusik

Kaasjuhendaja: emeriitprof Juha Kallas

Kaitses: 6.12.2011

Omistatud kraad: filosoofiadoktor (keemia- ja materjalitehnoloogia)

2.10 Struktuuriüksuses järeldoktorina T&A-s osalenud isikute loetelu (*ETIS-e kaudu esitatud taotluste alusel*)

2.11 Struktuuriüksuses loodud tööstusomandi loetelu

PCT/EE2011000010

Composite of polymeric material with mineraal fillers

Autorid: Anti Viikna, Andres Krumme, Anneli Reinok, Rein Kuusik, Tiit Kaljuvee

Taotlus esitatud 22.12.2011

Omanik: TTÜ

Instituudid: KM, KL

EE05446B1

Meetod CO₂ kõrvaldamiseks suitsugaasidest kaltsiumiühendeid sisaldavate tööstusheitmete toimel

Patent välja antud: 15.08.2011

Autorid: Rein Kuusik, Mai Uibu, Mati Uus, Olga Velts, Andres Triikkel, Rain Veinjärv

Omanikud: TTÜ, Eesti Energia Narva Elektriijaamad AS

Instituut: KL

3. Struktuuriüksuse infrastruktuuri uuendamise loetelu

- AKTS-Thermokinetics software, 21.03.2011, 3800.00 €
- PRO FT-IR Vapor Phase Spectral Library, 31.03.2011, 3975.00 €
- PM 100 planetaarveski Retsch, 18.04.2011, 9 802 €
- MM400 miksesveski Retsch, 18.04.2011, 7 808 €
- Tarkvara ASPEN PLUS, 22.04.2011, 5 485 €
- Elavhõbeda porosimeeter PoreMaster, 22.08.2011, 45 800 €
- Kaksikteoga dosaator Rondol, 5.09.2011, 12 214 €
- Andmetöötlusprogramm CALISTO, 5.10.2011, 2 250 €
- Osakeste suuruse analüsaator Horiba, 13.10.2011, 46 900 €
- Libra S70PC spektrofotomeeter, 17.10.2011, 7 000 €
- Mass-spektromeeter koos termo-analüsaatoriga, 20.10.2011, 127 250 €