

**KEEMIA- JA MATERJALITEHNOLOOGIA TEADUSKOND
ANORGAANILISTE MATERJALIDE TEADUSLABORATOORIUM
TEADUS- JA ARENDUSTEGEVUSE AASTAARUANNE 2014**

1. Struktuur

Struktuuriüksuse nimetus eesti ja inglise keeles, direktori /juhataja nimi

Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoorium. Juhataja Rein Kuusik

Laboratory of Inorganic Materials (LIM). 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*).

Uurimisgrupi nimetus (*eesti ja inglise keeles*) **ja juhi nimi**

Labor pole jagatud uurimisgruppidesse

Uurimisgrupi teadustöö kirjeldus (*inglise keeles*);

Generally, via 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 by LIM to find out 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 scope of LIM's project covers research in three closely related workpackages: 1. Carbonatic/sulphatic systems; wastes of oil shale energetics, PCC, abatement of CO₂ emissions, (Rein Kuusik, Andres Triikkel); 2. Phosphatic/carbonatic systems; substituted apatites, new sorbents and catalysts (Kaia Tõnsuaadu); 3. Carbonatic/nitric systems; new usage areas for mineral resources, fertilizers of improved properties (Tiit Kaljuvee).

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

1. *The waste ashes of oil shale combustion* as a low-cost lime source for PCC production: a series of tests was conducted to study the effect of operating conditions (mainly gas flow rate and stoichiometric excess of CO₂) on the forming crystalline product in terms of particle size, morphology and textural properties. As a result, calcite crystals with a content of 92-99% CaCO₃ and mean particle diameter in the range of 3.7-7.5 μm were produced. Mathematical models that simulate the ash leaching process on the basis of key Ca-compounds (Ca(OH)₂, CaSO₄*2H₂O and also hazardous CaS) were developed and the kinetic parameters were estimated. Preconditions for creating the continuous mode ash leaching and carbonation model were achieved.
2. *Phase transformations in oil shale ash-based backfilling concrete* were clarified in terms of environmental hazards and durability. The strength development was mainly executed through the formation of ettringite and gel-like CSH which contributed to the dense concrete structure and small-sized pores. The pH and electrical conductivity of the leachates crossed or were close to the limits set for general wastes in the earlier stage of curing but decreased

considerably with increasing compressive strength (max >28MPa) after 28–91 days. The test results indicated that the compressive strength values were linked to the CaO/SiO₂ ratio in the starting materials. Although the hydration type and consequently the strength development and water durability of different oil shale ash-based concretes tend to vary, the oil shale ash blends of optimized composition could be utilized as concrete constituents for mine backfilling.

3. It has been shown that the *most voluminous kinds of OS ashes* (electrostatic precipitated ash - ESPA - from CFBC and CA from PF of OS) *can be granulated* for their following using as a liming agent of acidic soils, and a success of the process depends on the number of ash characteristics and process parameters used at granulation and pre- and post-treatment of ashes and granulated products.
4. Research in *oxy-fuel combustion* of oil shale of different origin (Estonian, Jordanian, USA) and oil processing wastes (semicoke) was continued and extended. Thermal analysis, FTIR, X-Ray and other methods were applied to clarify kinetics of different stages of the processes together with gas-phase analysis and thermodynamic calculations. Aspen Plus modelling of the processes in CFB was started on the basis of lab-scale unit. The results obtained allow to determine optimum temperature regimes for oxy-combustion of OS, calculate gas phase composition, get information about heat transfer and optimum solid circulation rates in the furnace. It was shown that there are no fundamental difficulties for applying oxy-combustion to OS and that there are positive side effects in the case of carbonate-rich OS enabling to reduce CO₂ emissions from mineral part of OS.
5. *The impact of the components of municipal wastewater (orthophosphate, polyphosphate and bio-phosphorus organic compounds, urea and surface active compounds) on precipitation of phosphorus with OSA was studied in model solutions*: the mineralogical and chemical composition, crystals size and water solubility of the precipitate were determined. The main component of the precipitate from orthophosphate containing solutions is carbonate Ca-hydroxyapatite (CaCHAp); from polyphosphate solution is Ca-polyphosphate after one day since the start of the experiment, and CaCHAp after 90 days. The phosphorus organic compounds (Na-phenyl phosphate and Na β-glycerol phosphate) alone do not precipitate in the studied conditions but increase the structural disorder of CaCHAp and thereby phosphorus solubility. Common household washing-up liquid “Fairy” does not impact the chemical composition of precipitates in selected concentration. The precipitates obtained in the presence of urea contain some organic water soluble complexes that increase the solubility of phosphorus.
6. The positive effect of *modification of ammonium nitrate (AN)* by covering the seed granules of AN with limestone or dolomite powder to increase the thermal stability of AN, to decrease its negative impact on the soil’s acidity, and to increase the durability of fertilizer granules under compression was shown.

Uurimisgrupi kuni 5 olulisemat publikatsiooni aruandeaastal.

1. Sanna, A.; Uibu, M.; Caramanna, G.; Kuusik, R.; Maroto-Valer, M. M. (2014). A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chemical Society Reviews*, 43(23), 8049 - 8080.
2. Uibu, M.; Kuusik, R. (2014). Main physicochemical factors affecting the aqueous carbonation of oil shale ash. *Minerals Engineering*, 59, 64 - 70.
3. I. Klimova, T. Kaljuvee, R. Kuusik. Investigation of Limestone Powder Layering onto Ammonium Nitrate Prills in Disc Granulator. 2014. *J. Materials Science and Engineering*. V. 5A, p. 151-159.
4. Maaten, B.; Moussa, J.; Desmarests, C.; Gredin, P.; Beaunier, P.; Kanger, T.; Tõnsuaadu, K.; Villemin, D.; Gruselle, M. (2014). Cu-Modified Hydroxy-Apatite as Catalyst for Glaser-Hay C-C Homo- Coupling Reaction of Terminal Alkynes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 393, 112 - 116.

Mihkel Veiderma. Bibliograafia. Koostajad ja toimetajad Katrin Bobrov, Signe Jantson, Mihkel Veiderma. TTÜ Raamatukogu, Tallinn, 2014, 102 lk.

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
– Soome Keemia Seltsi kirjavahetajaliige

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

Kuusik Rein, juhtivteadur – rahvusvahelise võrgustiku GlobalTraPs (Global Transdisciplinary Process For Sustainable Phosphorus Management, 2010-2015 rahvuslik ja TTÜ koordinaator;

- EV Riikliku Üliõpilastööde konkursitööde hindaja;
- Ajakirjade *Applied Geochemistry, Fuel, Oil Shale, Environmental Science and Technology* retsensent

Kaia Tõnsuaadu, vanemteadur – Läti teadusnõukogu projekti hindamisekspert
– Ajakirjade *J. of Thermal Analysis and Calorimetry, J. of Colloids and Surfaces, J. of Minerals Processing, J. of Hazardous Materials* retsensent

Tiit Kaljuvee, vanemteadur – Ajakirja *JTAC* piirkondlik toimetaja,
- *The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry* teaduskomitee liige;
- Shota Rustaveli (Georgia) Rahvusliku Teadusfondi grandiprojektide hindamisekspert;
- *ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)* liige;
- Ajakirjade *J. of Thermal Analysis and Calorimetry, Thermochimica Acta, Fuel* retsensent.

Andres Trikkel, vanemteadur – *IGIP (International Society for Engineering Education and Modern Engineering Pedagogy)* liige;

- Ajakirjade *J. of Thermal Analysis and Calorimetry* ja *Fuel* retsensent
Mai Uibu, vanemteadur - Ajakirjade *Waste Management and Research, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Environmental Science & Technology, Chemical Engineering Journal, ja Journal of Hazardous Materials* retsensent

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.**

Tunnustus: Haridus- ja Teadusministeeriumi 2014. a üliõpilaste teadustööde riiklik konkursil märgiti tänukirjaga laboris Kadriann Tamme juhendamisel valminud Priit Kallaste bakalaureusetöö "Tasakaalud süsteemis põlevkivituhk - vesi".

Teadlasmobiilsus 2014

Rein Kuusik-juhtivteadur

-teaduslik lähetus – Tartu, Eesti; 22.09.–23.09.2014; kohtumine ühisprojektide partneritega;
-teaduslik lähetus – Åbo Academi University, Turu, Soome; 09.10.–11.10.2014; oponeerimine;

Kaia Tõnsuaadu-vanemteadur

-teaduslik lähetus–Caen, Pariis, Prantsusmaa; 31.03.–06.04.2014;
-konverentsil osalemine –Montpellier, Prantsusmaa; 31.08.–06.09.2014; Phosphorus 2014, SPS;
-konverentsil osalemine –Jäeneda, Eesti; 17.10.–18.10.2014; Geoloogia sügiskool;

Tiit Kaljuvee-vanemteadur

- konverentsil osalemine–Espoo, Soome; 17.08.–22.08.2014; *The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*;

Mai Uibu-vanemteadur

-teaduslik lähetus – Turu, Soome; 09.10.–11.10.2014;

Irma Bogdanoviciene-vanemteadur

-teaduslik lähetus–Vilnius, Leedu; 17.04.–22.04.2014;
-konverentsil osalemine – Espoo, Soome; 17.08.–22.08.2014; *The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*;
-konverentsil osalemine – Palanga, Leedu; 27.08.–31.08.2014; *16th International Conference-school "Advanced Materials and Technologies"*;
-konverentsil osalemine – Barcelona, Spain; 05.11.–08.11.2014; *Bioceramics 26*;

Olga Velts- teadur

-teaduslik lähetus –Leuven, Belgia; 03.05.–10.05.2014;
-konverentsil osalemine–Toulouse, Prantsusmaa; 15.09.–20.09.2014; *19th International Symposium on Industrial Crystallization, ISIC19*;
-konverentsil osalemine–Austin, USA; 04.10.–10.10.2014; *12th Annual International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-12*;

Kadriann Tamm- insener, doktorant

-konverentsil osalemine– Las Vegas, Nevada, USA; 24.10.–31.10.2014; *Petrochemistry-2014*;

Väliskülalised

Erasmus Programmi raames:

Marina Čepenka – Vilnius University; 01.02.–30.04.2014;

PhD Aleksandra Prichodko – Vilnius University; 05.05. – 04.06.2014;

PARROT programme raames:

Dr. Michel Gruselle – Pariisi PM Curie nim. Ülikool; 10.-18. mai 2014, 09.12. – 18.12.2014;

Dr. Didier Villemin, Caeni Ülikool, Prantsusmaa - 10.-18. mai 2014

Muud:

Dr Pol Knops - KU Leuven, Belgia. 29-31.10.2014

Dr Keesjan Rinjsberger – Innovation Concepts Inc., 29-31.10.2014

Juhendatavad doktoritööd

Can Rüstü Yörük – Mass and heat transfer phenomena in CFBC boiler under oxy-fuel conditions for Estonian oil shale (Massi- ja soojusülekanedenähtused Eesti põlevkivi hapnikus-põletamisel tsirkuleerivas keevkihis). Juhendajad Andres Trikkel, Rein Kuusik

Tõnis Meriste – Eesti põlevkivi hapnikuspõletamise alused, Juhendajad Andres Trikkel, Rein Kuusik

Kärt Kärner – Smart aerogels based on the wood nanostructured cellulose (Tselluloosi funktsionaalsed aerogeelid). Juhendajad Urve Kallavus, Kaia Tõnsuaadu, Matti Elomaa

Kadriann Tamm – Transformations of sulfur compounds during carbonation of oil shale ash aqueous suspension and leaching water (Väävliühendite transformatsioonid põlevkivituha vesisuspensiooni ja vesileotise karboniseerimisel). Juhendajad Rein Kuusik, Mai Uibu, Juha Kallas.

Juhendatavad magistritööd

Priit Kallaste – Tasakaalud süsteemis põlevkivituhk – vesi. Juhendajad Mai Uibu ja Kadriann Tamm

Märten Lukk – Põlevkivi hapnikus-põletamise alused, Juhendaja Andres Triikkel ja Tõnis Meriste

Ragnar Übner – Lubjakivid ja dolomiit kaltsinaator-karbonaator tsüklis. Juhendaja Andres Triikkel

Mart Kivistik – Pindaktiivsete ainete mõju apatiidi sadenemisele. Juhendaja Kaia Tõnsuaadu

Frieda Kriisa – Fosfororgaaniliste ühendite sidumine apatiidi pinnaga. Juhendaja Kaia Tõnsuaadu

Juhendatud ja kaitstud magistritööd

Hanno Koha – “Sadestatud kaltsiumkarbonaadi saamine desintegraator-seadmes põlevkivituha baasil“. Juhendaja teadur Olga Velts.

Birgit Maaten - Modifitseeritud apatiidid kui katalüsaatorid orgaanilises sünteesis. Juh. Kaia Tõnsuaadu, Kadri Kriis. Anorgaaniliste materjalide teaduslabor ja keemiainstituut

Juhendatud ja kaitstud doktoritööd

Aleksandr Käkinen – "Füüsikalise-keemiliste omaduste ja katsekeskkonna mõju vase ja hõbeda nanoosakeste bioloogilisele toimele". Juhendajad Anne Kahru (KBFI) ja Rein Kuusik.

Irina Klimova – "Modification of Ammonium Nitrate Fertilizer" (Ammooniumnitraatväetise modifitseerimine). Juhendajad vanemteadur Tiit Kaljuvee ja professor Andres Triikkel

Hinnang teadustulemustele

Labor osales energeetikavaldkonna evalvatsiooniprotsessis. Tegevused ning põhitulemused, sh. 2014.a. osas, said esitatud TTÜ enesehinnangu aruandes ning neid katab ka komisjoni lõpphinnang.