



HIDROKSIAPATITO SINTEZĖ PANAUDOJANT FOSFOGIPSO ATLIEKAS

Viktorija Jakubauskaitė¹, Milda Zeringytė² Audronė Zukauskaitė³

Klaipėdos universitetas, Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas, Bijūnų g. 17, 91225 Klaipėda
El. p. ¹Viktorija.Jakubauskaite@ku.lt; ²milda.zeringyte2009@gmail.com; ³Audrone.Zukauskaitė@ku.lt

Anotacija. Gaminant fosforo rūgštį susidaro fosfogipso (PG) atliekų, kurių susidarymo išvengti neįmanoma, todėl nuolat ieškoma būdų, kaip būtų galima PG panaudoti. Fosfogipsas gali būti pritaikomas statybinių rišamųjų medžiagų gamyboje, tačiau ieškoma ir naujų pritaikymo sričių, pavyzdžiui, iš fosfogipso gali būti sintetinas hidroksiapatitas. Hidroksiapatito sintezė iš fosfogipso atliekų turi dvigubą naudą – sintezės metu naudojamos atliekos sukurti naujam produktui, o pats hidroksiapatitas gali būti pritaikomas nuotekų valymui nuo nepageidaujamų priemaišų. Iš hidroksiapatito gali būti gaminami filtrai, kurie gerai adsorbuoja fluorą, sunkiuosius metalus, taip pat ir dažų likučius. Be to, švarus hidroksiapatitas gali būti naudojamas medicinoje. Šio eksperimento metu buvo sintetinas hidroksiapatitas keičiant sintezės sąlygas, buvo susintetinti 8 bandiniai siekiant išrinkti optimalias sintezės sąlygas. Buvo įvertintos bandinių fizinės (drėgnis, bandinių pH vertė po sintezės) savybės ir cheminė sudėtis. Svarbiausias rodiklis, nusakantis hidroksiapatito kokybę, yra kalcio ir fosforo santykis. Šis santykis turi būti toks pats kaip žmogaus kauluose – 1,677(7). Nustatyta, kad didžiausiu Ca/P santykiu (1,68) pasižymėjo bandinys, gautas atliekant sintezę 4 h be maišymo, esant 0,1 bar slėgiui uždaroje sistemoje. Tyrimo metu susintetintuose bandiniuose sunkiųjų metalų kiekis neviršija hidroksiapatito kokybę apibūdinančiame standarte nurodytų normų.

Reikšminiai žodžiai: kalcio sulfatas, hidroksiapatitas, fosfogipsas, fosforo rūgštis, nuotekų vandens valymas.

Įvadas

Viena iš labiausiai šiuo metu aptariamų temų yra aplinkos apsauga. Pastebimas itin didelis technologijų bei pramonės augimo šuolis, tačiau kartu auga ir atliekų susidarymas. Atliekų susidaro įvairiose veiklos srityse – pramonėje, žemės ūkyje ir t. t. Pasaulio banko ataskaita parodė, kad visame pasaulyje kasmet susidaro beveik 4 milijardai tonų atliekų. Prognozuojama, kad 2025 m. atliekų kiekis padidės 70 procentų (Adedeji ir Wang, 2019). Europos Sąjungos šalyse atliekų tvarkymo principus numato Europos Sąjungos teisės aktai. Šie aktai įpareigoja įmones diegti beatliekes technologijas ir visais įmanomais būdais mažinti atliekų susidarymą. Jei atliekų susidarymo nepavyksta išvengti, siekiama atliekas perdirbti ir paversti žaliava naujiems produktams gaminti (Eurostat..., 2018).

Fosforo rūgšties gamybos metu susidaranti fosfogipso atliekų išvengti neįmanoma. Skaičiuojama, kad visame pasaulyje kasmet pagaminama 200–250 milijonų tonų fosfogipso, tai yra 225 milijonų tonų 2014 m., ir iki 258 milijonų tonų 2018 metais (Saadaoui ir kt., 2017). Siekiant išspręsti šią problemą, remiamasi darnaus vystymosi strategijomis, todėl didelis dėmesys skiriamas ne tik fosforo rūgšties gamybos procesų modernizavimui,

bet ir atliekų panaudojimo galimybių tyrimui. Fosfogipsas gali būti panaudojamas žemės ūkyje, cemento pramonėje, rišamųjų gipsinių medžiagų gamyboje, tiesiant kelius, trąšų pramonėje, šilumą izoliuojančių medžiagų gamyboje ar kaip užpildas, pavyzdžiui, popieriaus pramonėje vietoje koalino. Vis dėlto ieškoma ir naujų fosfogipso panaudojimo sričių, pavyzdžiui, hidroksiapatito sintezė iš fosfogipso atliekų (Pewkeaw ir kt., 2018). Hidroksiapatito sintezė iš fosfogipso atliekų turi dvigubą naudą – sintezės metu naudojamos atliekos naujam produktui sukurti, o pats hidroksiapatitas gali būti pritaikomas nuotekoms valyti nuo nepageidaujamų priemaišų. Iki šiol hidroksiapatitas buvo naudojamas medicinoje dantų protezavimui ir kaulų implantų padengimui, tačiau ištirtos hidroksiapatito adsorbcinės savybės papildė jo panaudojimo galimybes. Hidroksiapatitas tinkamas vario, švino jonų ar dispersinių dažų likučiams iš nuotekų vandens, taip pat fluoro jonams iš geriamojo vandens šalinti. Todėl šio darbo tikslas yra įvertinti fosforo rūgšties gamybos metu susidaranti fosfogipso atliekų panaudojimo galimybes hidroksiapatito gamyboje.

Metodika

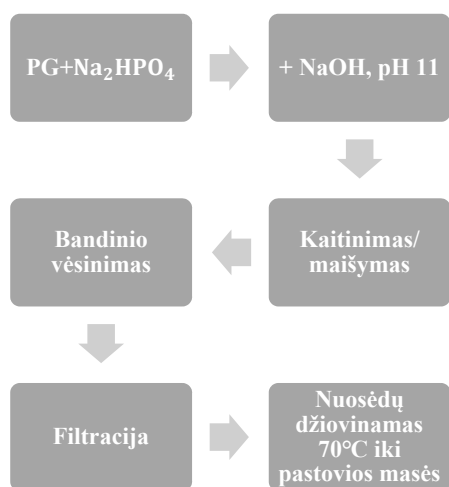
Tyrimo objektas – hidroksiapatitas (HAP), gautas sintetinant antrines žaliavas, t. y. fosforo rūgšties gamybos metu susidaranti fosfogipso atliekas. Sintezės metu keičiami parametrai, darantys įtaką HAP kokybei. HAP bandiniai buvo analizuojami tiriant jų savybes, atitiktį normoms ir tinkamumą panaudoti.

Tyrimą galima skirstyti į šiuos etapus:

- fosfogipso cheminės sudėties analizė;
- fosfogipso sintezė į hidroksiapatitą;
- pagaminto hidroksiapatito kokybės parametrų ir cheminės sudėties analizė:
 - pH vertė po sintezės;
 - bandinių drėgnis po 32 h, 3 d. ir 7 d. atviroje sistemoje;
 - CaO, P₂O₅ kiekis;
 - sunkiųjų metalų kiekis: As, Pb, Cd.

Sintetinant fosfogipsą susidaro tiriamoji medžiaga – hidroksiapatitas. Sintezės vykdomos aštuoniomis skirtingomis sąlygomis ir gaunami aštuoni skirtingi bandiniai.

Visų aštuonių bandymų metu naudojami pastovūs medžiagų kiekiai: 20 g fosfogipso paveikiami 200 ml natriohidrofosfato Na₂HPO₄ 1M tirpalu. Mišinio pH pakeliamas su natrio hidroksido NaOH 5 proc. tirpalu. Toliau mišinių sintezės atliekamos skirtingai: naudojamas maišymas, kaitinimas, sudaroma uždara sistema, sintezės vykdomos skirtingą laiko trukmę (4 h, 6 h, 8, 12 h). Po sintezės bandiniai vėsunami, išmatuojama bandinių pH vertė po sintezės. Mišiniai filtruojami, gautos nuosėdos džiovinamos džiovinimo spintoje 70 °C temperatūroje iki pastovios masės. Toliau tiriamos sintezės produktų savybės ir cheminė sudėtis. Principinė HAP gamybos schema pateikiama 1 paveiksle.



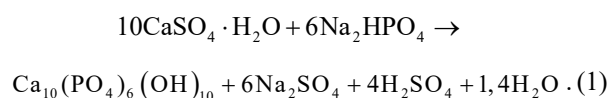
1 paveikslas. Principinė HAP sintezės schema

Tyrimo pradžioje susmulkinama medžiaga, siekiant padidinti reaguojančio paviršiaus plotą ir palengvinti sintezę. Medžiaga paruošiama vadovaujantis metodika EN 1482-2:2007 *Fertilizers and liming materials – Sampling and sample preparation – Part 2: Sample preparation*. Pradinė medžiaga sutrinama grūstuve ir sijoja ma per 500 μm porėtumo sietą (2 paveikslas).



2 paveikslas. Medžiaga prieš ir po paruošimo

Sintezė vykdoma remiantis šia reakcijos lygtimi (1), keičiant sintezės parametrus, siekiant atrasti optimalias sąlygas:



Reakcijos metu reaguoja kalcio sulfatas (fosfogipsas) ir natriohidrofosfatas. Kaip reakcijos produktai susidaro kalcio hidroksiapatitas (HAP), natrio sulfatas, sieros rūgštis ir vanduo.

Sintezių metu išlaikomi vienodi medžiagų kiekiai, bet keičiamos sąlygos:

- 1 bandinys – sintezė vykdoma 12 h esant 1,01 bar slėgiui ir nuolat maišant 500 aps/min. greičiu;
- 2 bandinys – sintezė vykdoma 8 h esant 1,01 bar slėgiui ir nuolat maišant 500 aps/min. greičiu;
- 3 bandinys – sintezė vykdoma 6 h esant 1,01 bar slėgiui ir nuolat maišant 500 aps/min. greičiu;
- 4 bandinys – sintezė vykdoma 12 h esant 1,01 bar slėgiui nemašant;
- 5 bandinys – sintezė vykdoma 8 h esant 1,01 bar slėgiui nemašant;
- 6 bandinys – sintezė vykdoma 6 h esant 1,01 bar slėgiui nemašant;
- 7 bandinys – sintezė vykdoma 6 h uždaroje sistemoje esant 0,1 bar slėgiui nemašant;
- 8 bandinys – sintezė vykdoma 4 h uždaroje sistemoje esant 0,1 bar slėgiui nemašant.

Atlikus 8 sintezes, pagal tam tikras metodikas buvo nustatomi pagrindiniai HAP bandinių kokybės parametrai:

- Bandinių drėgnis nustatomas vadovaujantis metodika GOST 20851.4.
- Fosforo pentoksido P_2O_5 kiekis – GOST 20851.2.
- Kalcio oksido CaO kiekis – GOST 23999-80.
- Kitų elementų: As, Pb, Cd kiekiai nustatomi – LST EN 16317:2014.
- pH vertė po sintezės nustatoma pH metru.

Rezultatai ir jų analizė

Hidroksiapatito gamybos metu kaip sintezės žaliava buvo naudojamas fosfogipsas, maišant jį su natriohidrofosfatu. Prieš pradėdant sintezę, buvo atlikti pagrindiniai fosfogipso kokybės parametrų tyrimai. Gauti rezultatai pateikti lentelėje (1 lentelė).

1 lentelė. PG cheminės sudėties tyrimų rezultatai

P_2O_5 , %	CaO, %	As, mg/kg	Pb, mg/kg	Cd, mg/kg
1,07	32,2	<2,6	<1	<0,6

Iš 2 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad fosfogipso sudėtyje yra 1,07 proc. fosforo pentoksido ir 32,2 proc. kalcio oksido. Pagal šiuos duomenis buvo apskaičiuotas kalcio ir fosforo santykis – 49,28.

Tyrimo metu gautų HAP bandinių cheminės sudėties tyrimų rezultatai lyginami su fosfogipso (2 lentelė) rezultatais.

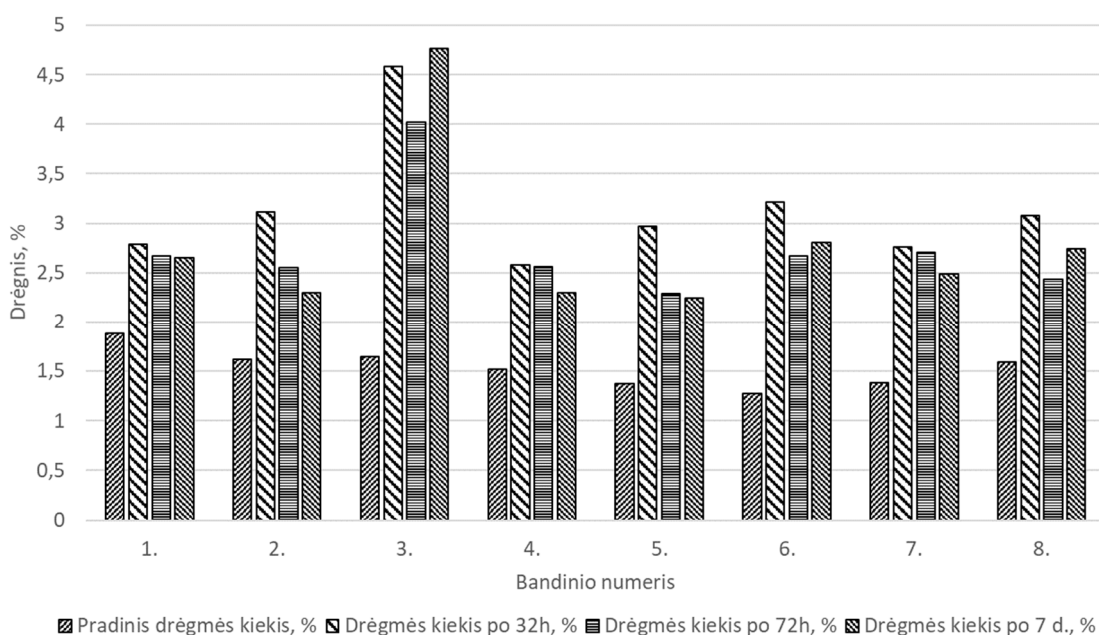
Drėgnio tyrimo rezultatai. Medžiagos drėgnis yra svarbus rodiklis, galintis padėti nustatyti, ar sintezė įvyko. Gipsas yra labai neatsparus drėgmei, ypač jei drėgmės

kiekis aplinkoje yra didesnis nei 70 proc. (Žurauskienė ir kt., 2012), o hidroksiapatitas yra netirpus vandenyje ir savo struktūra primena žmogaus kaulą (Malakauskaitė-Petrulevičienė, 2016).

Prieš tyrimą bandiniai dar kartą buvo išdžiovinami iki pastovios masės. Šis rodiklis (bandinių drėgnis) laikomas atskaitos tašku. Toliau buvo nustatomas bandinių drėgnis po 32 h, po 3 d. ir po 7 d. Gauti rezultatai pateikiami 3 paveiksle.

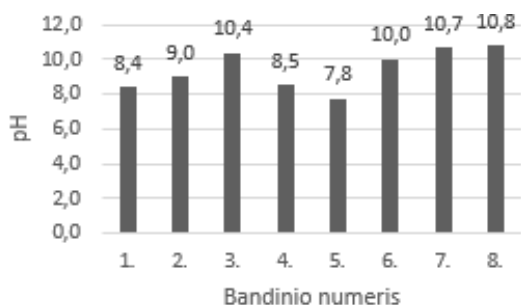
Atlikus HAP bandinių rezultatų lyginamąją analizę matoma tendencija, kad drėgnis yra didesnis vykdant sintezę tomis pačiomis sąlygomis trumpesnę laiką. Pavyzdžiui, bandinio drėgnis po 32 h 1,6 karto didesnis, kai sintezė vykdoma 8 h maišant, esant 1,01 bar slėgiui (Nr. 1) nei bandinio, kuris buvo susintetintas vykdant sintezę taip: maišant 12 h 1,01 bar slėgiui (Nr. 2).

Iš gautų rezultatų analizės galima teigti, kad mažiausias drėgnis yra tuose bandiniuose, kurie buvo sintetinami ilgiau. Mažiausias drėgnis praėjus 32 h buvo pasiektas bandinyje, kuris buvo gautas vykdant sintezę 12 h esant 1,01 bar slėgiui nemašant. Šio bandinio drėgnis buvo 2,58 proc. Vertinant hidroksiapatito kokybę pagal drėgnį galima teigti, kad geriausias produktas gaunamas sintezę vykdant 12 h atviroje sistemoje, arba vykdant sintezę trumpesnę laiką uždaroje sistemoje: bandinio, sintetinto 6 h, drėgnis po 32 h buvo 2,78 proc., o bandinio, sintetinto 4 h, drėgnis – 3,08 proc. Nors bandinio drėgnis nėra pagrindinis rodiklis, pagal kurį galima vertinti gauto produkto kokybę, tačiau šį parametą, taip pat svarbu įvertinti.



3 paveikslas. Drėgnio rezultatai

pH vertė po sintezės. Fosfogipsui reaguojant su natriohidrofosfatu susidaro natrio sulfatas (pH apie 7), hidroksiapatitas (pH apie 7) ir sieros rūgštis (pH žemesnis nei 7) (Pewkeaw ir kt., 2018). Siekiant išvengti atgalinės reakcijos, į mišinį buvo įlašinama natrio šarmo, kad mišinio pH vertė pasiektų 11. Norint įvertinti, kaip vyksta reakcija, po sintezės buvo matuojama kiekvieno bandinio pH vertė.



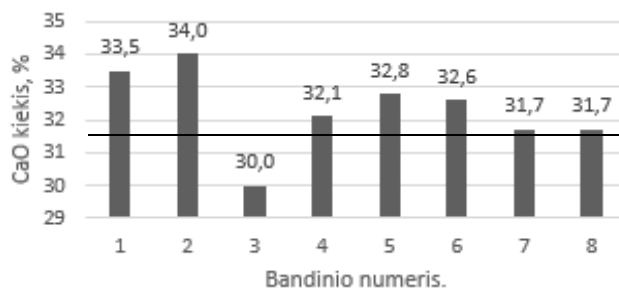
4 paveikslas. pH vertės tyrimo rezultatai

Bandinių pH po sintezės rezultatai pateikiami 4 paveiksle. Iš pateiktų duomenų matoma, kad mažiausia pH vertė po sintezės buvo pasiekta bandinyje, kuris buvo sintetinamas 8 h nemaišant, esant 1,01 bar slėgiui (Nr. 5). Šiuo atveju pH yra neutralus – 7,8. Be to, beveik neutralus pH gautas, vykdant sintezę 12 ir 8 h maišant, esant 1,01 bar slėgiui (Nr. 1 ir Nr. 2) ir 12 h maišant, esant 1,01 bar slėgiui (Nr. 4). Šių sintezių metu atitinkamai buvo pasiektos 8,4; 9 ir 8,5 pH vertės. Kitų bandinių pH vertės buvo aukštesnės nei 10.

Vertinant gautus rezultatus galima teigti, kad žemiausios pH vertės pasiektos bandiniuose, kurie buvo sintetinami ilgiau nei 8 valandas. Tyrimo metu nustatyta, kad kitos sintezės sąlygos, pvz., maišymas ar slėgis, pH vertei bandiniuose įtakos neturi.

Hidroksiapatito sintezė vyksta laipsniškai. Gali susidaryti fosfatiniai junginiai su kalcio trūkumu (Bingöl ir Durucan, 2012). Tuo atveju liktų nesureagavusio natrio šarmo, kuris ir lemia didesnę pH vertę. Kadangi nebuvo įvertinta, kokie tarpiniai junginiai susidarė sintezės metu, negalima teigti, kad reakcija neįvyko.

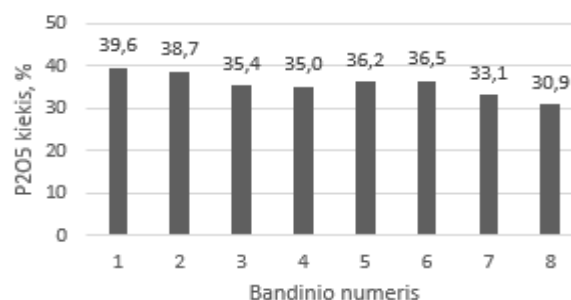
Kalcio oksido CaO kiekio tyrimo rezultatai. Geriausiai hidroksiapatito kokybę apibūdina cheminės sudėties analizė. Mokslinės literatūros šaltiniuose (Mohamed ir kt., 2014) teigiama, kad hidroksiapatito struktūra yra identiška kaulo struktūrai, todėl ir cheminė sudėtis turi būti tapati. Svarbiausias rodiklis, apibūdinantis hidroksiapatitą, yra kalcio ir fosforo santykis medžiagoje. Šis santykis turi būti tapatus žmogaus kaule esančiam kalcio ir fosforo santykiui – 1,67 (ISO 13779-3).



5 paveikslas. Kalcio oksido kiekio tyrimo rezultatai

Tyrimo metu buvo nustatytas kalcio oksido kiekis (5 paveikslas). Didžiausias CaO kiekis susidarė bandiniuose, kurie buvo gauti sintezę vykdant tokiomis sąlygomis: 12 ir 8 h (Nr. 1 ir Nr. 2) bei 8 ir 6 h maišant, esant 1,01 bar slėgiui (Nr. 5 ir Nr. 6). CaO kiekis šiuose bandiniuose po reakcijos atitinkamai yra 33,5 proc., 34,0 proc., 32,8 proc. ir 32,6 proc. Šiuose bandiniuose CaO kiekis po reakcijos yra atitinkamai 1,04, 1,06, 1,02 ir 1,01 karto didesnis, nei fosfogipse (32,2 proc.). Literatūros šaltinyje (Nasrellah ir kt., 2017) nurodoma, kad po sintezės kalcio oksido kiekis turi padidėti. Mūsų tyrimo metu, bandiniuose (Nr. 1, Nr. 2, Nr. 5, ir Nr. 6) CaO kiekis po sintezės yra didesnis, nei prieš sintezę, kaip ir nurodyta literatūros šaltiniuose. Galima daryti išvadą, kad sintezės sąlygos parinktos teisingai. Kituose bandiniuose CaO kiekis išliko panašus, ar net sumažėjo. Vis dėlto pažymėtina, kad norint tinkamai įvertinti pokytį, turi būti apskaičiuojamas kalcio ir fosforo santykis bandiniuose.

Fosforo pentoksido P₂O₅ kiekio tyrimo rezultatai. HAP kokybei vertinti kitas svarbus cheminis junginys yra fosforo pentoksidas. Tyrėjai (Nasrellah ir kt., 2017) teigia, kad po reakcijos turi būti pastebimas didelis fosforo pentoksido padidėjimas bandiniuose. Nustatytas didesnis P₂O₅ kiekis visuose HAP bandiniuose (žr. 6 paveikslą) nei naudotoje žaliavoje – fosfogipse (1,07 proc.).



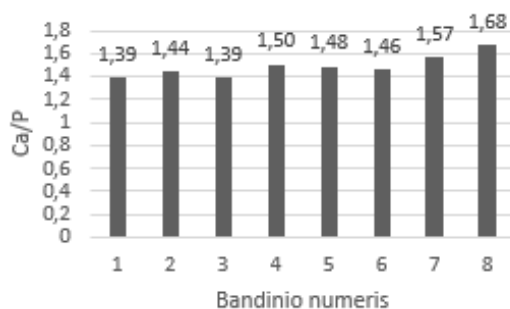
6 paveikslas. Fosforo kiekio tyrimo rezultatai

Iš 6 paveikslą matyti, kad susidaręs P₂O₅ kiekis yra didesnis nei 30 proc., ir daugiau kaip 30 kartų viršija P₂O₅ kiekį fosfogipse. Didžiausias P₂O₅ kiekis buvo nustatytas bandiniuose, kurie buvo gauti vykdant sintezę 12

ir 8 h maišant, esant 1,01 bar. P_2O_5 kiekis šiuose bandiniuose atitinkamai buvo gautas 39,6 proc. ir 38,7 proc.

Kalcio ir fosforo santykio bandiniuose rezultatai.

Svarbiausias rodiklis hidroksiapatito kokybei įvertinti yra kalcio ir fosforo Ca/P santykis bandinyje (7 paveikslas). Apskaičiuotas visų bandinių fosforo ir kalcio santykis svyravo nuo 1,34 iki 1,68. Lyginant su pradinėje medžiagoje esančiu Ca/P santykiu, kuris yra 49,28, galime pastebėti, kad šis santykis po sintezės yra žymiai mažesnis. Eksperimento metu gauti rezultatai yra artimi mokslininkų gautam Ca/P santykiui 1,67 (Bingöl ir Durucan, 2012).



7 paveikslas. Kalcio ir fosforo santykio rezultatai

Standarte nurodoma, kad hidroksiapatite Ca/P santykis turi būti 1,677(7) (ISO 13779-3). Ca/P santykio reikšmės su standarte pateikta reikšme sutampa bandiniuose, susintetintuose šiomis sąlygomis: 6 h ir 4 h nemaišant, esant 0,1 bar slėgiui uždaroje sistemoje (Nr. 7, Nr. 8). Atitinkamai šių bandinių Ca/P santykis yra 1,57 ir 1,68. Eksperimento metu buvo gautas bandinys, kuriame Ca/P santykis buvo 1,68. Šis bandinys buvo sintetinamas 4 nemaišant, ir 0,1 bar slėgiui uždaroje sistemoje. Vertinant gautus rezultatus, galima teigti, kad efektyviausiai sintezę vykdyti uždaroje sistemoje (autoklave) esant 100 °C. Darytina prielaida, kad hidroksiapatitas, gautas sintetinant šiomis sąlygomis, yra tinkamas vandeniui valyti ar medicinoje.

Sunkiųjų metalų kiekio bandinyje rezultatai.

Metalų kiekis fosfogipse apibūdina atlieką. Kuo mažiau sunkiųjų metalų, tuo ji mažiau kenksminga. Sunkieji metalai, taip pat, nepageidaujami ir HAP. Literatūroje aprašomi tyrimai, kurių metu įrodyta, kad fosfogipsą skaidant sieros rūgštimi, 60 °C temperatūroje, galima sukonzcentruoti ir reikšmingai išvalyti metalus iš fosfogipso (Hammas-Nasri ir kt., 2016). Mokslininkų atliktuose tyrimuose pastebimas didelis švino kiekio pokytis, kai fosfogipse jo buvo 1,66 mg/kg, o po sintezės sumažėjo iki 0,89 mg/kg (Nasrellah ir kt., 2017). Kai sintezė atliekama kitomis sąlygomis, metalų kiekis bandinyje turėtų

išlikti pastovus, kaip ir šiame straipsnyje aprašytame eksperimente. Atliktas metalų kiekio nustatymo tyrimas rodo, kad tiriamų elementų kiekis bandinyje, palyginti su pradine medžiaga, kito nežymiai. 2 lentelėje pateikiami sunkiųjų metalų tyrimo rezultatai.

2 lentelė. Sunkiųjų metalų kiekio tyrimo rezultatai

Bandinio nr.	As, mg/kg	Pb, mg/kg	Cd, mg/kg
1	<2	1,95	<1,6
2	<2	1,34	<1,6
3	<2	1,40	<1,6
4	<2	1,68	<1,6
5	<2	4,68	<1,6
6	<2	2,44	<1,6
7	<2	<1	<1,6
8	<2	<1	<1,6

Mažiausi metalų kiekiai gauti bandiniuose, kurie buvo sintetinami 6 h maišant, esant 1,01 bar slėgiui atviroje sistemoje (Nr. 3) bei 4 ir 6 h, esant 0,1 bar slėgiui uždaroje sistemoje. Tirtų metalų kiekis visuose bandiniuose neviršijo standarte ISO 13779-2 nurodytos metalų kiekio normos.

Išvados

1. Eksperimento metu, vykdant fosfogipso perdirbimą į hidroksiapatitą, buvo susintetinti 8 skirtingi bandiniai. Nustatyta, kad didžiausiu Ca/P santykiu (1,68) pasižymėjo bandinys, gautas atliekant sintezę 4 nemaišant, esant 100 °C temperatūrai ir 0,1 bar slėgiui uždaroje sistemoje. Visuose bandiniuose metalų kiekis atitinka leidžiamas normas, nustatytas hidroksiapatitui, naudojamam medicinoje.
2. Bandinių drėgnio ir pH vertės yra mažesnės bandiniuose, atliekamuose vienodomis sąlygomis, ilgesnį laiką, nei bandiniuose, kurie buvo sintetinami tomis pačiomis sąlygomis trumpesnį laiką. Jei sintezė atliekama uždaroje sistemoje, sintezės laikas sutrumpėja.
3. Įvertinus rezultatus, galima teigti, kad fosfogipsas gali būti naudojamas hidroksiapatito sintezei, kai ji vykdoma uždaroje sistemoje, esant 0,1 bar slėgiui.

Literatūra

- Adedeji, O., & Wang, Z. (2019). Intelligent waste classification system using deep learning convolutional neural network. *Procedia Manufacturing*, 35, 607–612.
<https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.05.086>

- Bingöl, O. R., & Durucan, C. (2012). Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite from Calcium Sulfate Hemihydrate. *American Journal of Biomedical Sciences*, 4(1), 50–59. <https://doi.org/10.5099/aj120100050>
- European Committee for Standardization. (2007). *Fertilizers and liming materials – Sampling and sample preparation – Part 2: Sample preparation* (EN 1482-2).
- Eurostat. (2018). 480 kg of municipal waste generated per person in the EU. <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/DDN-20180123-1>
- Gosstandart of the USSR. (1975). *Mineral fertilizers. Methods for determination of water* (GOST 20851.4-75).
- Gosstandart of the USSR. (1976). *Mineral fertilizers. Methods for determination of phosphorus content* (GOST 20851.2-75). Russian technical standard.
- Gosstandart of the USSR. (1980). *Calcium phosphate fodder. Specifications* (GOST 23999-80).
- Hammas-Nasri, I., Horchani-Naifer, K., Ferid, M., & Barca, D. (2016). Rare earths concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method. *International Journal of Mineral Processing*, 149, 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.02.011>
- International Organization for Standardization. (2008). *Implants for surgery-hydroxyapatite: Coatings of hydroxyapatite* (ISO 13779-2).
- International Organization for Standardization. (2018). *Implants for surgery – Hydroxyapatite – Part 3: Chemical analysis and characterization of crystallinity ratio and phase purity* (ISO 13779-3:2018).
- Lietuvos standartizacijos departamentas. (2014). *Trašos. Mikroelementų nustatymas. Arseno nustatymas induktyviai susietos plazmos atominės emisinės spektrometrijos metodu, ištirpinus karališkajame vandenyje* (LST EN 16317:2014).
- Malakauskaitė-Petrulevičienė, M. (2016). *Kalcio hidroksiapatito plonų sluoksnių ant įvairių padėklų sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas* (Daktaro disertacija). Vilnius.
- Mohamed, K. R., Mousa, S. M., & El-Bassyouni, G. T. (2014). Fabrication of nano structural biphasic materials from phosphogypsum waste and their in vitro applications. *Materials Research Bulletin*, 50, 432–439. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.023>
- Nasrellah, H., Yassine, I., Hatimi, B., Joudi, M., Chemaa, A., El Gaini, L., Hatim, Z., El Mhammedi, M. A., & Bakasse, M. (2017). New synthesis of hydroxyapatite from local phosphogypsum. *Journal of Materials and Environmental Science*, 8(9), 3168–3174.
- Pewkeaw, N., Suwanprateeb, J., & Kashima, D. P. (2018). Enhancing the phase conversion of hydroxyapatite from calcium sulphate hemihydrate by hydrothermal reaction. *Key Engineering Materials*, 766, 288–293. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.766.288>
- Saadaoui, E., Ghazel, N., Romdhane, C., & Massoudi, N. (2017). Phosphogypsum: Potential uses and problems. *International Journal of Environmental Studies*, 74(4), 558–567.
- Žurauskienė, R., Naujokaitis, A. P., Mačiulaitis, R. ir Žurauskas, R. (2012). *Statybinės medžiagos*. Technika.

STUDY OF SYNTHESIS OF HYDROXYAPATITE USING PHOSPHOGYPSUM WASTE

V. Jakubauskaitė, M. Zėringytė, A. Žukauskaitė

Summary

The production of phosphoric acid generates phosphorus gypsum waste. It is impossible to avoid this by-product therefore, there is a constant search for ways to use phosphogypsum. A new area of application for phosphogypsum is the synthesis of hydroxyapatite from phosphogypsum waste (Pewkeaw et al., 2018). Technically pure hydroxyapatite can be used in medicine. Currently a lot of studies are examining the adsorption properties of hydroxyapatite. Hydroxyapatite can be used in the production of wastewater treatment filters because of its high adsorption of fluorine, metals and paint residues. Other applications of phosphogypsum are analyzed, however this synthesis is similar, because by-product is utilized to produce material that can be used for waste water treatment.

In this experiment, hydroxyapatite was synthesized by changing the synthesis conditions, and 8 samples were synthesized to select the optimal synthesis conditions. After synthesis the physical properties (moisture content, pH of the samples after synthesis) and chemical composition of the samples were evaluated. The most important indicator of the quality of hydroxyapatite is the ratio of calcium to phosphorus. This ratio should be the same as in human bone – 1,677 (7). The highest Ca/P ratio (1.68) was found for the sample obtained during the synthesis for 4 h without stirring at a pressure of 0.1 bar in a closed system. The content of heavy metals in the samples synthesized during the test does not exceed the norm of the hydroxyapatite quality standard.

Keywords: calcium sulfate, hydroxyapatite, phosphogypsum, phosphoric acid, wastewater treatment.