

Статья поступила в редакцию: 28.06.2026

Статья принята к публикации: 21.07.2026

Статья опубликована: 07.08.2026

УДК 553.65+544.723

SEM–EDS исследование микроструктурных изменений фосфатного промышленного отхода после обработки NH_4OH

Набиева Мухтасар Шамшидин кизи
докторант

Наманганский государственный университет

Республика Узбекистан, г. Наманган

ORCID: 0009-0007-3397-4505

E-mail: gulchiroytursunovaa@gmail.com

Долиев Голибжон Алишерович²
проф.

Наманганский государственный университет

Республика Узбекистан, г. Наманган

SEM–EDS investigation of microstructural changes in phosphate industrial waste after NH_4OH treatment

Nabieva Mukhtasar Shamshidin kizi

Doctoral candidate, Namangan State University

Republic of Uzbekistan, Namangan

Doliev Golibzhon Alisherovich
professor

Namangan State University

Republic of Uzbekistan, Namangan

Аннотация

Проведено сравнительное SEM–EDS исследование исходного фосфатного промышленного отхода S1 и образца S3 после мягкой обработки 0,2 % раствором NH_4OH . Исходный материал высушивали при 60 °C в течение 24 ч, измельчали и выделяли фракцию менее 100 мкм. Для получения S3 навеску 10,00 г контактировали со 100 мл раствора NH_4OH при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:10, перемешивали 120 мин при 500 об/мин и 25 ± 2 °C, затем фильтровали, промывали до pH 6,5–7,0 и повторно высушивали. Морфологию и локальный элементный состав оценивали в нескольких случайно выбранных полях с использованием SEM-изображений, обзорных EDS-спектров и карт распределения элементов. Контрольный образец характеризовался сравнительно плотной неоднородной поверхностью, микротрещинами и отчётливыми Ca–P-содержащими участками. После обработки NH_4OH агломерированный каркас сохранился, но микрорельеф стал более

Библиографическое описание: Набиева М.Ш. кизи, Долиев Г.А. SEM–EDS исследование микроструктурных изменений фосфатного промышленного отхода после обработки NH_4OH // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 8(146). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23226>

шероховатым, а распределение отдельных компонентов — более локализованным. В представленном поле S3 зарегистрированы C, O, Na, Al, Si, S и Cl; слабая выраженность P и Ca рассматривается как свойство выбранной микрозоны, а не как доказательство их удаления из материала. Парное сопоставление S1 и S3 указывает на мягкую поверхностно-ограниченную модификацию без признаков полного разрушения минеральной основы.

Abstract

A comparative SEM–EDS study was performed on untreated phosphate industrial waste (S1) and sample S3 after mild treatment with a 0.2 % NH_4OH solution. The raw material was dried at 60 °C for 24 h, ground, and sieved to obtain a particle fraction below 100 μm . To prepare S3, 10.00 g of waste was contacted with 100 mL of NH_4OH solution at a solid-to-liquid ratio of 1:10, stirred for 120 min at 500 rpm and 25 ± 2 °C, vacuum-filtered, washed to pH 6.5–7.0, and dried again. Morphology and local elemental composition were evaluated in several randomly selected fields using SEM micrographs, whole-area EDS spectra, and elemental maps. The untreated control displayed a relatively compact heterogeneous surface with microcracks and clearly detectable Ca–P-containing domains. NH_4OH treatment preserved the agglomerated framework but increased micro-roughness and localized the distribution of several components. C, O, Na, Al, Si, S, and Cl were detected in the representative S3 field. The weak P and Ca signals are interpreted as a field-of-view effect rather than evidence of bulk removal. Paired comparison of S1 and S3 therefore indicates a mild, surface-limited modification without complete destruction of the mineral framework.

Ключевые слова: фосфатный промышленный отход, NH_4OH , SEM–EDS, контрольный образец, микроструктура, элементное картирование, микрозональная неоднородность, поверхностная модификация.

Keywords: phosphate industrial waste, NH_4OH , SEM–EDS, untreated control, microstructure, elemental mapping, microzonal heterogeneity, surface modification.

Введение

Фосфатные промышленные отходы представляют собой многокомпонентные минерально-техногенные системы, в которых фосфатные и кальцийсодержащие фазы сосуществуют с силикатами, алюмосиликатами, сульфатами, растворимыми солями и примесными металлами. Пространственная неоднородность таких материалов определяет их реакционную способность, выщелачивание компонентов и пригодность для дальнейшей переработки. Поэтому оценка только усреднённого химического состава недостаточна: для выбора режима модификации необходимо учитывать микрорельеф поверхности и локальное распределение элементов [4, 7–10].

Сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией позволяет одновременно исследовать морфологию частиц и состав ограниченных микрозон. Вместе с тем результат EDS зависит от геометрии частиц,

шероховатости поверхности, объёма взаимодействия электронного пучка и выбранного поля анализа. Следовательно, отсутствие или слабая интенсивность отдельного пика в одной зоне не может автоматически переноситься на весь образец [2, 6].

Большинство публикаций по переработке фосфатных отходов посвящено промывке, термическому воздействию либо активации сравнительно концентрированными кислотными и щелочными системами [1, 3, 5, 11]. Воздействие разбавленного NH_4OH ожидается является более мягким, однако его эффект должен оцениваться не по единичному изображению, а путём сопоставления с исходным материалом, подготовленным по той же схеме. Научная задача настоящей работы состоит в установлении тех изменений, которые устойчиво проявляются после обработки NH_4OH , и в отделении реального эффекта реагента от естественной микроразнообразной неоднородности отхода.

Цель исследования — провести парное сравнительное SEM–EDS изучение исходного образца S1 и образца S3 после обработки 0,2 % раствором NH_4OH , оценить изменение морфологии поверхности и локального элементного состава, а также определить границы интерпретации слабых сигналов Р и Са. Для достижения цели были стандартизированы подготовка образцов, соотношение фаз и режим перемешивания; исследовано несколько полей обзора; сопоставлены SEM-картина, обзорные EDS-спектры и карты распределения элементов.

Материалы и методы

Исходный материал и дизайн сравнения

Объектом исследования служил твёрдый фосфатный промышленный отход, отобранный из потока отходов фосфатоперерабатывающего производства. Для исключения влияния различий подготовки из одной гомогенизированной партии были сформированы два состояния материала: S1 — исходный контроль без химической обработки; S3 — тот же материал после воздействия 0,2 % раствора NH_4OH . Контроль S1 использовался как базовый уровень для оценки изменений, вызванных реагентом.

Подготовка и химическая обработка образцов

Исходный отход высушивали при 60 °С в течение 24 ч, гомогенизировали, механически измельчали и просеивали с выделением фракции менее 100 мкм. До обработки порошок хранили в герметичных полиэтиленовых контейнерах при комнатной температуре. Для S3 навеску 10,00 г помещали в закрываемый стеклянный стакан и добавляли 100 мл 0,2 % раствора NH_4OH ; соотношение твёрдой и жидкой фаз составляло 1:10 (г:мл). Суспензию перемешивали на магнитной мешалке при 500 об/мин в течение 120 мин при 25 ± 2 °С. После контакта твёрдую фазу отделяли вакуумной фильтрацией через количественную фильтровальную бумагу, промывали деионизированной водой до достижения pH фильтрата 6,5–7,0, высушивали при 60 °С в течение 24 ч, осторожно измельчали и герметично упаковывали до анализа.

Подготовка к SEM–EDS исследованию

Сухие порошки наносили на алюминиевые держатели с проводящей углеродной лентой и слегка прижимали для формирования устойчивого слоя. Для предотвращения зарядки поверхности образцы покрывали тонким проводящим слоем Au/Pt толщиной 5–10 нм. Контрольный и обработанный образцы подготавливали в одной последовательности, что минимизировало влияние пробоподготовки на сравнительную интерпретацию результатов.

SEM–EDS регистрация и параметры анализа

Исследование морфологии поверхности и локального элементного состава выполнено в Центре передовых технологий (г. Ташкент, Республика Узбекистан) методом сканирующей электронной микроскопии, совмещённой с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Использовали сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 (TESCAN, Чешская Республика), оснащённый энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 (Oxford Instruments, Великобритания). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток электронного зонда — 1 нА, рабочее расстояние — 10 мм. SEM-изображения регистрировали в режиме вторичных электронов (SE), обеспечивающем визуализацию микрорельефа и морфологии поверхности.

EDS-анализ проводили в режиме анализа площади (area). Время накопления каждого обзорного спектра составляло 60 с, разрешение карт элементного распределения — 512×384 пикселя. Для каждого состояния материала исследовали не менее трёх случайно выбранных полей обзора при одинаковых параметрах регистрации; в статье представлены репрезентативные микрофотографии с масштабной меткой 50 мкм. Аналитическая схема включала обзорный EDS-спектр площади для определения набора регистрируемых элементов и элементное картирование для оценки характера их пространственного распределения. Сопоставление S1 и S3 основывали на воспроизводимых морфологических признаках, наличии отчётливо идентифицируемых характеристических пиков и различиях между равномерным фоновым распределением и локальными зонами обогащения.

Подход к интерпретации данных

Характеристические линии идентифицировали по стандартным значениям энергий: C K α — 0,277 кэВ; O K α — 0,525 кэВ; Na K α — 1,041 кэВ; Al K α — 1,486 кэВ; Si K α — 1,740 кэВ; P K α — 2,013 кэВ; Cl K α — 2,622 кэВ; Ca K α — 3,690 кэВ [2]. Поскольку исходные экспортированные данные wt.% и at.% для всех полей в представленном комплекте отсутствовали, работа имеет сравнительно-качественный дизайн. Интенсивность цветовых областей не трактовали как прямую массовую долю, а слабый или неотмеченный пик считали характеристикой конкретной микрозоны. Инференциальную статистику к качественным картам не применяли.

Результаты и обсуждение

Исходный контрольный образец S1

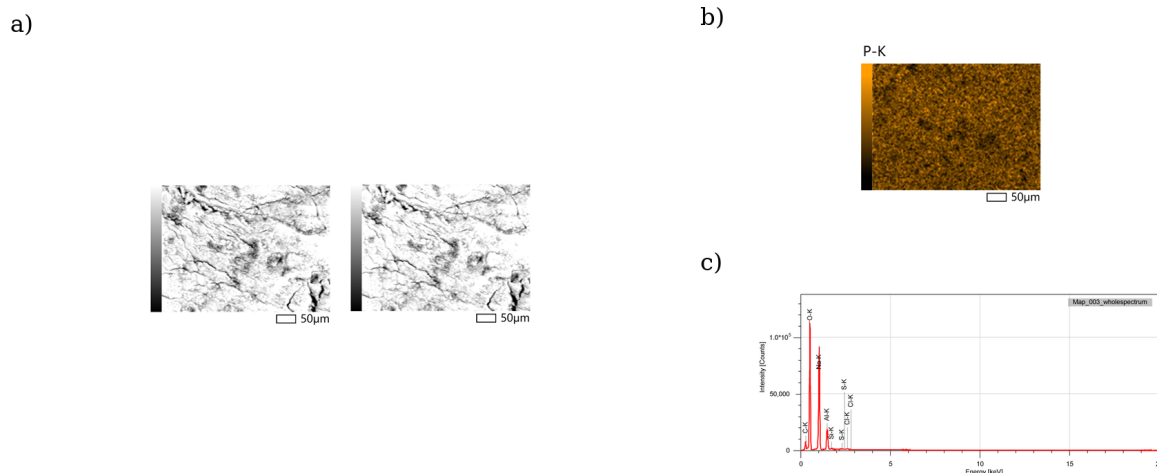


Рисунок 1. Исходный фосфатный отход S1: а — SEM-изображение; б — карта распределения P-K; в — обзорный EDS-спектр. Масштабная метка 50 мкм

Поверхность S1 сравнительно плотная, но неоднородная: видны участки различной яркости и шероховатости, нерегулярный рельеф и локальные микротрещины. Частицы образуют связанную минеральную матрицу без единой гладкой поверхности. Такая картина соответствует многокомпонентному отходу, в котором отдельные минеральные фрагменты и примесные фазы выходят на поверхность в разных соотношениях.

Обзорный EDS-спектр S1 подтверждает присутствие C, O, Na, Al, Si, P, Cl, Ca, Fe и Zn. Кислород формирует доминирующий фон; P и Ca отчётливо регистрируются и подтверждают наличие фосфатно-кальциевых участков. Карта P-K показывает широкое, но неодинаковое по интенсивности распределение фосфорсодержащих компонентов. Fe, Zn и Cl представлены как фоновые и локально усиленные сигналы, что отражает примесную и микроразнообразную неоднородность исходного материала.

Образец S3 после обработки 0,2 % NH_4OH

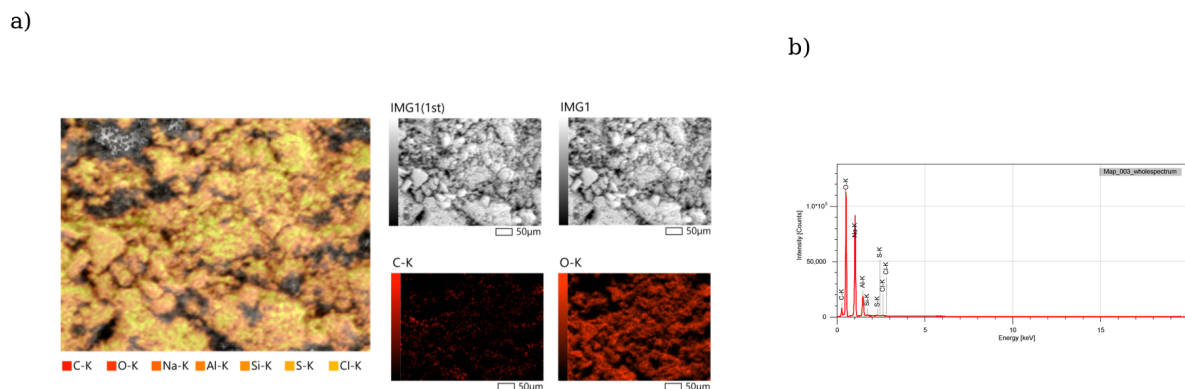


Рисунок 2. Образец S3 после обработки 0,2 % NH_4OH : а — SEM-изображение и совмещённая карта C, O, Na, Al, Si, S и Cl; б — обзорный EDS-спектр. Масштабная метка 50 мкм

После обработки NH_4OH общая агломерированная основа сохранилась: сплошного распада агрегатов и формирования однородной тонкодисперсной структуры не наблюдалось. Одновременно поверхность стала более зернистой и микрошероховатой, усилился контраст между плотными фрагментами и мелкими нерегулярными доменами. Повторение этих признаков в нескольких полях позволяет связать их с мягким поверхностным воздействием реагента, а не только со случайным выбором участка.

В представленном поле S3 зарегистрированы C, O, Na, Al, Si, S и Cl. Сигнал O распределён наиболее широко; Na связан с контуром агломерированных участков. Совместное присутствие Al и Si указывает на силикатные либо алюмосиликатные фрагменты. S проявляется преимущественно в виде локальных зон усиления, тогда как Cl формирует более протяжённый фон. В обзорном спектре данной области пики P и Ca не выражены отчётливо. С учётом контрольного образца и неоднородности порошка это нельзя интерпретировать как полное удаление фосфатно-кальциевой основы: наиболее обоснованное объяснение состоит в том, что выбранное поле S3 обогащено нефосфатными компонентами либо геометрия частиц снизила регистрируемый вклад P и Ca.

Таблица 1.

Сравнительная интерпретация SEM–EDS результатов для S1 и S3

Показатель	S1 — исходный контроль	S3 — 0,2 % NH_4OH	Сравнительный вывод
Условия подготовки	Высушивание 60 °C, 24 ч; фракция <100 мкм	Та же подготовка; затем 10,00 г : 100 мл, 500 об/мин, 120 мин, 25 ± 2 °C	Различие связано с химической обработкой, а не с размером фракции
SEM-морфология	Плотная неоднородная поверхность, микротрещины, нерегулярный рельеф	Агломераты сохраняются; возрастает микрошероховатость и зернистость	NH_4OH вызывает мягкое поверхностное изменение без полного разрушения каркаса
Пики, отчётливо отмеченные в спектре	C, O, Na, Al, Si, P, Cl, Ca, Fe, Zn	C, O, Na, Al, Si, S, Cl	Набор пиков зависит от выбранной микрозоны
P и Ca	Отчётливо регистрируются	В представленном поле выражены слабо/не маркированы	Нельзя заключать об удалении из всего образца без многопольного количественного анализа
Al и Si	Присутствуют как компоненты неоднородной матрицы	Сохраняются в дисперсном фоне	Вероятно участие силикатных/алюмосиликатных фрагментов
S и Cl	Фон и локальные зоны	S локализован; Cl более протяжён	Обработка меняет пространственный контраст солевых/примесных компонентов
Уровень доказательности	Контрольное состояние	Обработанное состояние	Качественное парное сравнение; фазовая идентификация требует XRD

Сравнительная оценка эффекта NH_4OH

Включение необработанного контроля изменяет доказательную логику работы. В S1 P и Ca отчётливо представлены, тогда как в конкретном поле S3 преобладают O–Na–Al–Si-содержащие области и локальные S/Cl-домены. При этом морфологический каркас не

разрушен. Следовательно, наблюдаемое различие корректнее описывать как перераспределение доступных поверхности микродоменов и изменение микрорельефа, а не как растворение всей фосфатной фазы. Такой вывод соответствует физическим ограничениям SEM–EDS: измерение относится к небольшому объёму взаимодействия электронного пучка и чувствительно к шероховатости, размеру и ориентации частиц [2, 6].

По сравнению с более жёсткими режимами щелочной активации, при которых могут происходить растворение исходных фаз и образование новых продуктов [1, 3, 5, 11], воздействие 0,2 % NH_4OH в использованных условиях проявилось преимущественно на уровне поверхности. Отсутствуют признаки тотального разрушения агломератов, но возрастает локальная неоднородность и изменяется доступность отдельных компонентов для регистрации. Это позволяет рассматривать разбавленный NH_4OH как реагент мягкой предварительной модификации, а не как средство глубокой фазовой переработки.

Ограничения исследования и направления верификации

Полученные результаты имеют сравнительно-качественный характер, поскольку в экспортированном комплекте данных для всех исследованных полей отсутствовали сопоставимые значения массовых и атомных долей (wt.% и at.%). Поэтому интенсивность цвета на картах не интерпретировалась как прямая концентрация элемента, а выводы формулировались на основе устойчивых морфологических признаков, наличия характеристических пиков и пространственного распределения сигналов. Для количественной оценки степени перераспределения компонентов необходимы серийные точечные измерения с единым протоколом калибровки и статистической обработкой. Фазовую принадлежность обнаруженных микродоменов целесообразно дополнительно подтвердить методом рентгеновской дифракции (XRD). Указанные ограничения не препятствуют парному качественному сопоставлению S1 и S3, выполненному при идентичных параметрах SEM–EDS регистрации.

Заключение

Парное сравнение исходного фосфатного отхода S1 и образца S3, обработанного 0,2 % раствором NH_4OH , показало, что выбранный режим не разрушает агломерированную минеральную основу, но изменяет микрорельеф и пространственную выраженность отдельных компонентов. Контроль S1 характеризуется плотной неоднородной поверхностью, микротрещинами и отчётливыми P- и Ca-сигналами. В S3 поверхность становится более шероховатой и зернистой; в представленном поле зарегистрированы C, O, Na, Al, Si, S и Cl, причём S и Cl распределены неоднородно. Слабая выраженность P и Ca относится к исследованной микроне и не доказывает их удаления из всего материала. Таким образом, 0,2 % NH_4OH обеспечивает мягкую поверхностно-ограниченную модификацию. Достоверная оценка степени перераспределения фосфатно-кальциевых фаз требует количественного многопольного EDS-анализа и независимой XRD-верификации.

Список литературы

1. Gijbels K., Iacobescu R.I., Pontikes Y., Schreurs S., Schroeyers W. Alkali-activated binders based on ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum // *Construction and Building Materials*. – 2019. – P. 371–380. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.194.
2. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. – 4th ed. – New York: Springer, 2018. – 550 P. – DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9.
3. Hamdane H., Tamraoui Y., Mansouri S., Oumam M., Bouih A., El Ghailassi T., Boulif R., Manoun B., Hannache H. Statistical modeling of geopolymers from dual-alkali activation of uncalcined phosphate sludge and their potential applications as sustainable coating materials // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125421.
4. Išek J.I., Kaluđerović L.M., Vuković N.S., Milošević M., Vukašinović I., Tomić Z.P. Refinement of waste phosphogypsum from Prahovo, Serbia: characterization and assessment of application in civil engineering // *Clay Minerals*. – 2020. – № 1. – P. 63–70. – DOI: 10.1180/cim.2020.11.
5. Liu Q., Xue X., Sun Z., Huang X., Gan M., Ji Z., Chen X., Fan X. Efficient co-valorization of phosphogypsum and red mud for synthesis of alkali-activated materials // *Materials*. – 2023. – № 9. – DOI: 10.3390/ma16093541.
6. Newbury D.E., Ritchie N.W.M. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? // *Scanning*. – 2013. – № 3. – P. 141–168. – DOI: 10.1002/sca.21041.
7. Rashad A.M. Phosphogypsum as a construction material // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – P. 732–743. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.049.
8. Rentería-Villalobos M., Vioque I., Mantero J., Manjón G. Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – № 1. – P. 193–203. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.116.
9. Silva L.F.O., Oliveira M.L.S., Crissien T.J., Santosh M., Bolivar J., Shao L., Dotto G.L., Gasparotto J., Schindler M. A review on the environmental impact of phosphogypsum and potential health impacts through the release of nanoparticles // *Chemosphere*. – 2022. – T. 1. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131513.
10. Tayibi H., Choura M., López F.A., Alguacil F.J., López-Delgado A. Environmental impact and management of phosphogypsum // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – № 8. – P. 2377–2386. – DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.03.007.
11. Vaičiukynienė D., Nizevičienė D., Kielė A., Janavičius E., Pupeikis D. Effect of phosphogypsum on the stability upon firing treatment of alkali-activated slag // *Construction and Building Materials*. – 2018. – P. 485–491. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.213.