

EDX 在污泥等固废分析中的应用

EDX-031

摘要： 由于水泥窑协同处置的独特优势，污水处理厂的污泥和污染土壤等固废常通过水泥协同窑进行无害化处理。为了避免环境污染，《HJ 662-2013 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》与《GB 30760-2014 水泥窑协同处置固体废物技术规范》中对入窑固废中的重金属等无机元素含量进行了限定。在众多的元素分析方法中，EDX 独具快速方便和无损的特点，是快速获知固废中无机成分的最佳检测方式。本文使用能量色散型 X 射线荧光光谱（EDX）建立了污泥、污染土壤等固废中重金属及其他无机元素的分析方法。

关键词： 固体废物 重金属分析 无机元素 能量色散型 X 射线荧光光谱

水泥窑协同处置是水泥工业提出的一种新的废弃物处置手段。它将满足或经过预处理后满足入窑要求的固体废物投入水泥窑，利用水泥回转窑内的高温、气体长时间停留、热容量大、热稳定性好、碱性环境、无废渣排放等特点，在生产水泥熟料的同时，实现对固体废物的无害化处置。水泥窑协同处置工艺作为“资源化、无害化”处置固废的典范，得到越来越多的应用，其中污水处理厂产生的污泥，工业化产生的污染土壤，尤其适合以该方式进行处理。

在经过水泥窑协同处置后，固废中的有机污染物转化为无机化合物，重金属等无机污染物则被固化到水泥熟料中。为了规范水泥窑协同无害化处理过程，控制污染物的影响，《HJ 662-2013 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》与《GB 30760-2014 水泥窑协同处置固体废物技术规范》标准中对入窑物料

中重金属含量进行了限定，以达到减量化、无害化和资源化目的。

水泥窑协同处置固废一般有两种方式，一是从生料磨配料添加，另一种为从预热器分解炉添加，均需要对入窑固废中重金属及其它影响水泥性能的元素进行控制。部分固废的组成特性甚至需要适当的前处理后才能入窑，因此对水泥企业而言，还需要全面了解所处置固废的组成。常用的等离子体发射光谱法（ICP）虽然精确度高，但固废样品前处理繁琐。相比之下，能量色散 X 射线荧光光谱法（EDX）独具快速、无损、且能给出整体元素成分结果的特点，是快速获知固废中重金属和各种其它无机元素含量的最佳检测方式。本文使用能量色散型 X 射线荧光光谱（EDX）建立了污泥和污染土壤中重金属以及其他无机元素的分析方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪



1.2 分析条件

靶材：Rh

电压：15kV/50kV

积分时间：60s

氛围：大气 / 真空

滤光片：1#/2#/4#/none

定量类型：定量基本参数法

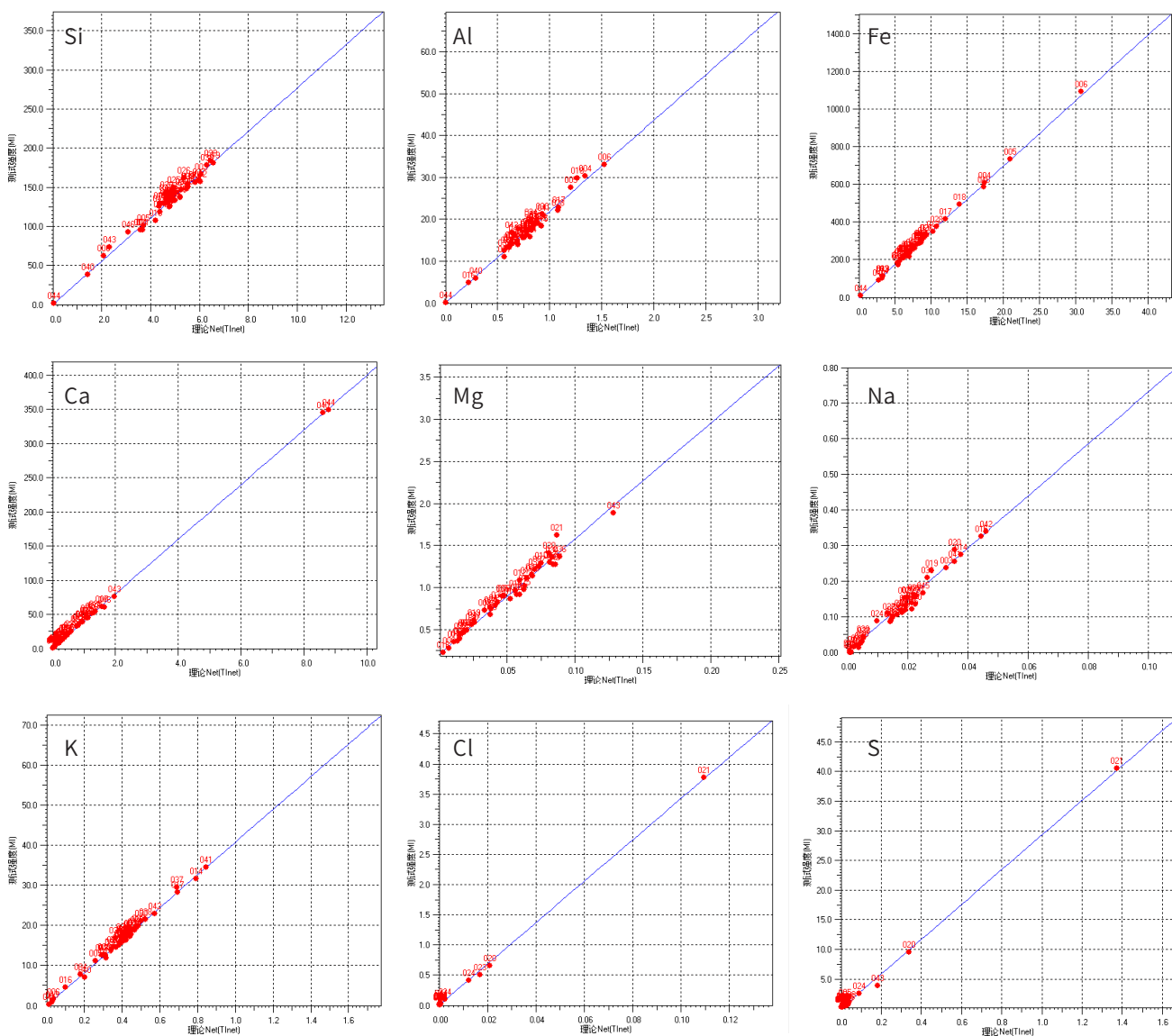
■ 样品前处理

粉末样品经压片机制成片状后分析，未处理的含水或糊状原样装至带有迈拉膜的样杯中直接进行分析。使用土壤 GSS01~35、岩矿 GSR01~12 和水系沉积物 GSD07~12 系列粉末标准样品压片，与部分配制样压片共同建立校准曲线。

■ 结果与讨论

3.1 校准曲线

使用 GSS 等系列标样以及配制样在 EDX-7000 上建立了各元素的校准曲线，涵盖绝大多数入窑限制元素和主量元素，各元素校准曲线如图 1。使用该方法对各种样品进行系列验证。首先验证了经过干燥和研磨处理各类水泥原料、生熟料、土壤和污泥样品中主要无机元素的分析，以压片进行测试，将 EDX 测试值与标准值或化学测试值比对，准确度如表 1。测试中，对样品可能含有的烧失部分，以软件自动平衡进行处理。这些验证样品包含标样和试样，样品以及化学分析值均由天津水泥工业设计研究院有限公司提供。



GSB08-1346-2013 铁矿石	标准值	42.15	5.37	43.41	1.11	0.76	0.85	0.10	0.33	4500	-	-
	测试值	39.56	6.64	45.30	0.95	0.56	0.98	0.03	0.38	4537	5138	69
GBW07320 土壤	标准值	63.07	14.18	5.84	3.69	1.55	1.39	1.11	0.65	-	1270	114
	测试值	63.04	15.39	5.95	3.86	1.63	2.68	0.82	0.68	698	1314	98
页岩	标准值	64.90	17.44	6.80	0.38	1.26	2.86	0.08	0.40	1500	-	-
	测试值	63.72	20.33	6.77	0.41	1.23	2.91	0.03	0.99	1081	1033	45
GSB08-1353-2010 生料	标准值	11.82	4.12	2.26	42.55	1.70	1.04	0.14	0.20	1500	-	-
	测试值	12.46	4.93	2.42	43.79	1.61	1.11	0.06	0.22	1419	277	787
GBW03204a 熟料	标准值	21.66	4.76	3.83	64.35	1.73	1.11	0.13	0.28	5100	-	-
	测试值	20.47	3.92	3.60	60.27	1.60	1.33	0.05	0.29	4460	1894	221
草海污泥	化学值	42.62	16.36	5.04	6.76	2.54	2.46	0.14	0.72	14500	-	40
	测试值	42.80	16.01	4.99	7.55	1.56	2.21	0.02	1.50	9798	191	41
城市脱水污泥	化学值	30.46	14.69	10.04	3.55	2.42	1.67	0.21	0.74	1250	-	360
	测试值	28.32	13.70	9.95	3.42	1.61	1.53	0.25	1.44	1051	1478	414
城市污泥	化学值	21.88	14.24	5.66	3.12	1.62	1.16	0.14	0.36	13800	-	420
	测试值	18.18	13.80	5.32	2.88	1.10	1.08	0.17	0.71	10369	859	503

表 2 水泥原料及污染土壤中部分重金属元素的验证结果

样 品		L.O.I	As	Cr	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
		%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
污染土 1	化学值	6.5	7.1	77	599	44	24	82	84
	测试值		7	115	650	44	30	95	90
污染土 2	化学值	6.8	143	85	583	188	40	154	278
	测试值		199	120	701	214	43	175	264
污染土 3	化学值	7.4	340	77	2010	493	53	346	633
	测试值		495	101	2179	590	56	451	738
生料	化学值	35.9	/	82	272	15	19	7	81
	测试值		23	101	275	20	58	11	78
熟料	化学值	0.4	/	124	326	38	29	24	221
	测试值		39	141	349	42	38	33	224

考虑到所处置污泥或污染土壤也可能直接以未处理状态进行测试，同时也考察了该方法对原样中重金属元素分析的适用性。分别以仅在 105°C 干燥和未经任何处理的样品进行分析验证，均得到了良好的准确度。其中 Co 元素受到 Fe 的重叠，低含量时测试较困难。

表 3 105°C 干燥的污泥固废中重金属元素分析准确度

样 品 (ppm)	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb	
污泥 -1	化学值	189	264	46	88	222	926	73	24	31	5	14	626
	测试值	151	237	45	109	355	1316	105	15	21	N.D.	28	633
污泥 -2	化学值	154	542	13	76	95	252	18	1	2	5	2	55
	测试值	118	557	27	60	84	213	24	N.D.	N.D.	2	N.D.	51

污泥 -3	化学值	141	1114	22	51	38	497	22	1	3	6	N.D.	27
	测试值	79	812	N.D.	34	24	348	38	N.D.	N.D.	4	N.D.	20
污泥 -4	化学值	279	233	4	84	967	8923	7	1	1	15	N.D.	14
	测试值	249	218	N.D.	73	856	7681	16	N.D.	N.D.	10	N.D.	10

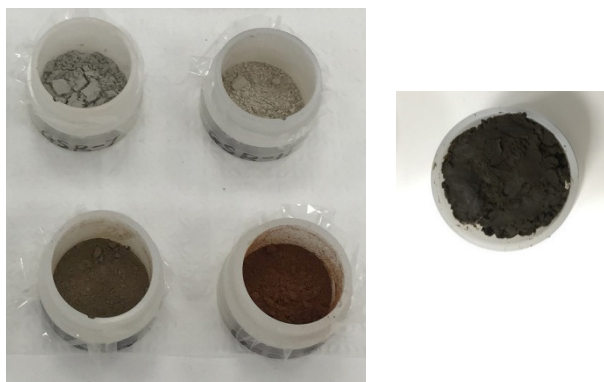


图 2 样品测试状态，105°C干燥后（左），未经处理的原样（右）

表 4 污泥原样中重金属元素的分析准确度

样 品	污泥	干基化学值	干基值换算为原样值	原样的 EDX 测试值
污泥 -5	Cr (ppm)	483	123	99.6
	Ni (ppm)	39	9.9	8.7
	Pb (ppm)	43.4	11.1	13
	Zn (ppm)	946	241	244
	Mn (ppm)	3902	995	995
	平衡 (%)	—	—	88.2
	含水量 (%)	—	74.50	—

■ 结论

使用能量色散 X 射线荧光建立了污泥、污染土壤等固体废物中重金属及无机元素的分析方法，并以各种标样和实际样品进行了准确度评估。考虑到固废样品种类和形态的复杂性，该方法可兼顾各种形态样品的分析，对烘干后的粉末、含水原样等实际样品的分析验证表明，可用于污泥等固废中重金属及无机元素的快速筛选分析。

岛津应用云

