

DOI:10.13205/j.hjgc.202505016

戴锦浩,熊维彬,陈志强,等. 添加塑料热解对芒萁生物炭稀土元素的影响[J]. 环境工程,2025,43(5):143-152.

DAI J H, XIONG W B, CHEN Z Q, et al. Effects of plastic pyrolysis on rare earth elements in *Dicranopteris Pedata* biochar [J]. Environmental Engineering, 2025, 43(5): 143-152.

## 添加塑料热解对芒萁生物炭稀土元素的影响

戴锦浩<sup>1</sup> 熊维彬<sup>1</sup> 陈志强<sup>1\*</sup> 林强<sup>2</sup> 胡文静<sup>2</sup> 谢炎敏<sup>3</sup>

(1. 福建师范大学地理科学学院、碳中和未来技术学院,福州 350108; 2. 福建省水土保持试验站,福州 350003;  
3. 长汀县水土保持事业局,福建 龙岩 366300)

**摘要:**南方离子型稀土矿尾矿区的芒萁(DP)刈割废弃物存在巨大的稀土元素二次污染风险。将稀土超累积植物芒萁与4种塑料(PVC、PP、PE和PS)分别在目标温度梯度进行混合热解制得稀土生物炭,研究了芒萁及生物炭中稀土元素的含量、稀土元素形态、生物可利用性和浸出毒性,并进行稀土元素的生态风险评估。结果表明:热解能够将芒萁生物质稀土元素的不稳定态含量由60.51%降至15%以下,生物可利用性降低95%以上,从而降低固体残渣稀土元素的环境风险;添加4种塑料在600~800℃范围内热解,芒萁生物质稀土元素的不稳定态含量降至9%以内,生物可利用性降低至1%以下,浸出毒性降低80%,进一步降低了稀土元素的环境风险。因此,在一定目标温度下,将塑料与芒萁混合热解得到的稀土生物炭的异地施用不会带来新的环境风险,可实现芒萁刈割废弃物及其稀土元素的资源化、无害化利用。

**关键词:**芒萁;混合热解;稀土元素;形态分析;生态风险评价

### Effects of plastic addition on rare earth elements in *Dicranopteris Pedata* pyrolysis biochar

DAI Jinhao<sup>1</sup>, XIONG Weibin<sup>1</sup>, CHEN Zhiqiang<sup>1\*</sup>, LIN Qiang<sup>2</sup>, HU Wenjing<sup>2</sup>, XIE Yanmin<sup>3</sup>

(1. School of Geographical Sciences & Future Technology Institute for Carbon Neutrality, Fujian Normal University, Fuzhou 350108, China; 2. Fujian Soil and Water Conservation Experimental Station, Fuzhou 350003, China; 3. Changting County Soil and Water Conservation Bureau, Longyan 366300, China)

**Abstract:** The harvesting waste of *Dicranopteris Pedata* in the tailing areas of ionic rare earth mines in southern China poses a huge risk of secondary pollution of rare earth elements. This study aims to explore the harmless utilization of the harvesting waste of *Dicranopteris Pedata* and its rare earth elements through co-pyrolysis with plastics. The rare earth hyperaccumulator *Dicranopteris Pedata* (DP) was co-pyrolyzed with four types of plastics (PVC, PP, PE, and PS) respectively at target temperature gradients to obtain biochar containing rare earth. The contents, speciation, bioavailability, and leaching toxicity of rare earth elements in *Dicranopteris Pedata* and biochar were studied, and an ecological risk assessment of rare earth elements was carried out. The results showed that pyrolysis could reduce the content of unstable forms of rare earth elements in the biomass of *Dicranopteris Pedata* from 60.51% to 15% below, decrease the bioavailability by more than 95%, and thus

收稿日期:2024-10-07; 修改日期:2024-12-03; 接收日期:2024-12-19

基金项目:福建省水利科技项目“红壤侵蚀区典型生态清洁小流域水土流失治理SWAT模型构建与成效评估”;福建省水利科技项目“福建省茶果园水土保持优势地被植物筛选及其固碳效应研究”(MSK202309)

第一作者:戴锦浩(2004-),男,主要研究方向为自然资源与生态修复研究。1515577325@qq.com

\*通信作者:陈志强(1978-),男,博士,教授,主要研究方向为自然资源与生态修复研究。soiltuqiang061@163.com

reduce the environmental risk of rare earth elements in solid residues. When the four types of plastics were added and pyrolyzed within the temperature range of 600 to 800°C, the proportions of unstable forms of rare earth elements in the biomass of *Dicranopteris Pedata* was reduced to within 9%, the bioavailability decreased to less than 1%, and the leaching toxicity was reduced by 80%, further reducing the environmental risk of rare earth elements. Therefore, the off-site application of rare earth biochar obtained by co-pyrolyzing plastics and *Dicranopteris Pedata* at a certain target temperature will not bring new environmental risks.

**Keywords:** *Dicranopteris pedata*; mixed pyrolysis; rare earth elements; morphological analysis; ecological risk assessment

## 0 引言

随着稀土元素需求的不断增加和稀土矿山的持续开采,在南方红壤地区出现了大量的稀土采矿废弃区,严重威胁当地居民的身体健康及社会经济的发展<sup>[1]</sup>。芒萁(*Dicranopteris pedata*)是一种被广泛用于我国南方离子型稀土矿区生态环境治理的稀土超富集植物。在生态修复中,利用芒萁吸收土壤中的稀土元素并将其富集到可收割部位<sup>[2]</sup>,能够对稀土元素起到净化和阻控迁移的作用<sup>[3]</sup>,达到治理土壤污染的目的<sup>[4]</sup>。然而,利用芒萁提取土壤中的污染物后,会产生高稀土元素含量的芒萁生物质,若不采取适当方法对芒萁刈割后产生的生物质加以处置及利用,容易造成稀土元素重新释放至环境中造成二次污染,甚至通过食物网中的生物积累和生物放大对人类健康构成潜在风险<sup>[5]</sup>。2022年中国产生的废弃塑料达到6300万t,其中回收部分仅有30%。进入环境中的废弃塑料制品因其高分子量和高稳定性,自然降解时间周期长,存在巨大的生态安全隐患<sup>[6]</sup>。因此,亟需解决芒萁刈割废弃物和废弃塑料的无害化处理与资源化利用这一关键问题。相比主流的填埋、焚烧处理方法,热解处理具有对环境的污染较小、热解产物用途多样等特点<sup>[7]</sup>。芒萁生物质热解是在惰性气氛下使芒萁发生分解,热解过程产生的热解气、焦油、焦炭可以回收实现二次利用。塑料热值高且氢含量高,可作为热源和氢源促进生物质热分解,生成挥发性物质及焦炭等<sup>[8]</sup>。因此,废弃塑料与芒萁刈割废弃物混合热解,有利于塑料固废与稀土超累积农业固废的协同作用,促进热解产物无害化、资源化<sup>[9]</sup>,实现废塑料与芒萁生物质高效处置<sup>[10]</sup>。

目前,国内外学者对于混合热解的金属超累积物研究主要集中在城市污泥和重金属富集物,对混合热解过程中焦炭的重金属迁移变化特性进行研究。例如汪刚等<sup>[11]</sup>研究发现,添加不同塑料与城市污泥共热解能够降低生物炭的重金属生态毒性和潜

在生态风险;崔晓强等<sup>[12]</sup>研究发现,较高的热解温度和较低的聚氯乙烯添加量可促进Cd/Zn超富集植物中Cd和Zn的挥发。此外,目前的研究还集中在生物质热解工艺改良和对热解液相产物中的重金属变化特性。然而,对于稀土超累积植物与塑料的混合热解研究未见报道<sup>[13,14]</sup>。

本文聚焦塑料固废作为添加剂与芒萁刈割废弃物混合热解时对芒萁及生物炭中稀土元素的影响,探究芒萁及生物炭中稀土元素的含量变化、形态变化、浸出毒性、生物可利用性及生物炭稀土元素生态风险,以期对芒萁与废塑料协同处置提供参考与理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

目前,市面上塑料废弃物以包装材料聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)和聚苯乙烯(PS)等为主<sup>[15]</sup>。本研究选择上述4种塑料,并购买广东省东莞市某塑胶有限公司的100目( $d=0.15\text{ mm}$ )塑料颗粒作为热解反应添加剂。实验采用的芒萁采集自闽西南某稀土矿尾矿区的一块修复场地。刈割的芒萁植物体地上部分,生物质直接用干净的自来水清洗并自然晾晒数天,晒干后经过人工破碎,在65°C下烘干至恒重,冷却至室温后再经机械研磨破碎直至能全部过100目( $d=0.15\text{ mm}$ )的标准筛,收集在干燥的密封袋中,集中放置在阴凉处用于后续分析。实验样品的基本性质见表1。

表1 实验材料的基本性质

Table 1 Basic properties of experimental materials

样品	灰分/ %	元素分析/%				
		C	H	N	S	O <sup>a</sup>
芒萁(DP)	4.97	44.65	5.87	0.74	0.02	48.33
聚氯乙烯(PVC)	1.31	38.90	5.67	0.01	0.78	53.33
聚丙烯(PP)	0.82	83.91	13.55	0.56	0.92	0.24
聚乙烯(PE)	0.23	83.99	13.89	0.03	1.30	0.56
聚苯乙烯(PS)	0.77	91.05	7.12	0.02	0.85	0.19

注:a表示干基。

1.2 塑料与芒萁混合热解实验

将 4 种塑料按 15% 配比(质量分数)分别与 85% (质量分数)芒萁生物质粉末混合均匀,再称取 10 g 混合物移至水平管式炉内,在真空管式炉内持续通入 30 mL/min 高纯度 N<sub>2</sub> 流,通过温控仪以 10 °C/min 的速率分别升温至设定温度 600, 700, 800, 900 °C, 恒温 120 min,待焦炭在 N<sub>2</sub> 气氛内自然冷却至室温后,得到生物炭,将上述生物炭与同等条件 100% 芒萁生物质热解得到的芒萁生物炭一同收集储存在阴凉密闭环境中。生物炭产率(Y)是由热解固体产物与原料的质量比得出,每种样品进行 3 次热解制备实验,产率由 3 次结果的平均值计算得出,具体见式(1)。生物炭的样品标记由热解反应的目标温度与热解的原料组成,例如:600DP 代表 100% (质量分数)芒萁在 600 °C、恒温 2 h 时所获取的生物炭,而 P1、P2、P3 和 P4 分别代表 85% 芒萁与 15% 聚氯乙烯、15% 聚丙烯、15% 聚乙烯和 15% 聚苯乙烯混合的原料组成。

$$Y = \frac{M_3}{M_1 + M_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中:M<sub>1</sub>为芒萁生物质原料质量,g;M<sub>2</sub>为各塑料原料质量,g;M<sub>3</sub>为稀土生物炭产物质量,g。

1.3 稀土元素分析

1.3.1 稀土总量分析

芒萁生物炭的稀土元素含量采用 HNO<sub>3</sub>-HF 混酸

体系消解后,通过电感耦合等离子体发射质谱仪(ICP-MS, Agilent Technologies, 7500CX, Santa, Clara, CA)检测生物炭中 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等稀土元素含量。

采用稀土元素残余率(residual rate of rare earth elements, RR)来表示不同塑料与芒萁共热解对产物的稀土元素变化状况,RR 值越高,说明样品的稀土元素残余量越多。稀土元素残余率 RR 的计算式见式(2)~(4)<sup>[16]</sup>:

$$RR_i = \frac{C_2}{C_1} \times Y \quad (2)$$

$$Y = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (3)$$

$$RR = \sum_{i=1}^n RR_i \quad (4)$$

式中:RR 为产物的稀土元素的残余率;RR<sub>i</sub> 为产物的单一稀土元素 i 的残余率;C<sub>1</sub> 为芒萁原料中的单一稀土元素 i 含量,mg/kg;C<sub>2</sub> 为产物中单一稀土元素 i 的含量,mg/kg;Y 为生物炭产物的产率;m<sub>1</sub> 为芒萁原料的质量,g;m<sub>2</sub> 为产物的质量,g。

1.3.2 稀土 BCR 形态分析

对生物炭的稀土元素形态分析使用欧洲标准测试分析委员会提倡的 BCR 连续提取法<sup>[17]</sup>(操作步骤见表 2),对稀土生物炭预处理后,使用 ICP-MS 检测。

表 2 BCR 顺序提取步骤<sup>[18]</sup>

Table 2 BCR sequential extraction procedure<sup>[18]</sup>

提取形态	样品	提取试剂及条件
可交换态和酸溶态(F1)	0.5 g	20 mL、0.1 mol/L 乙酸,振荡 16 h 后离心,取上清液
可还原态(F2)	上一步的固态残渣	20 mL、0.1 mol/L 盐酸羟胺,振荡 16 h 后离心,取上清液
可氧化态(F3)	上一步的固态残渣	5 mL、体积分数 30% 过氧化氢,室温 1 h;5 mL、体积分数 30% 过氧化氢,水浴(85±5) °C,1 h;25 mL、1.0 mol/L 乙酸铵,振荡 16 h 后离心,取上清液
残渣态(F4)	上一步的固态残渣	12 mL、混酸(HNO <sub>3</sub> :HClO <sub>4</sub> :HF=2:1:1,体积比),石墨消解仪内消解;去离子水,定容;0.45 μm 乙酸纤维滤膜,过滤,取滤液

1.3.3 稀土元素的迁移毒性分析

为了评估芒萁及生物炭在酸性条件下的迁移毒性,采用 TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) 模拟垃圾填埋场的条件,使用 pH 值为 2.88 缓冲的液固比为 20:1 的 0.1 mol/L 冰醋酸溶液,室温下在振荡器中以 200 r/min 振荡 18 h。上清液经 0.22 μm 膜过滤器过滤,使用 ICP-MS 分析稀土元素浓度。TCLP 通过测定芒萁及其衍生物炭中稀土元素的浸出能力,来说明稀土元素的固定能力<sup>[19]</sup>,以此评价酸性条件下焦炭中稀土元素的迁移性<sup>[20]</sup>。

1.3.4 稀土元素的生物可利用性分析

为了评估芒萁及生物炭稀土元素潜在的移动和生物毒性,采用 pH=7.3 缓冲的二乙烯-三胺-五乙酸(DTPA)作为浸出剂,按照 100:1 液固比萃取可萃取的稀土元素馏分,评价植物的稀土元素有效性,以此评价稀土元素植物可利用性和生态毒性<sup>[21]</sup>。

1.3.5 潜在生态风险评价

利用潜在生态风险指数(RI)法,采用 Chen<sup>[22]</sup>计算的稀土元素毒性因子(表 3)及其制定的环境潜在风险评价标准(表 4),对样本中稀土元素的生态风险

进行评估,计算公式见式(5)。

$$RI = \sum_{i=1}^n \frac{T_i^i \times C_m^i}{C_n^i} \quad (5)$$

式中:  $C_m^i$  为样品中稀土元素  $i$  的风险测量值;  $C_n^i$  为研

究区域(福建省)A层土壤中稀土元素  $i$  的背景值;  $T_i^i$  为稀土元素  $i$  的单一毒性因子; RI 为样品中稀土元素的综合潜在生态风险指数。

表3 稀土元素的毒性系数和元素背景值<sup>[22, 23]</sup>

Table 3  $T_i^i$  and background values of rare earth elements<sup>[22, 23]</sup>

稀土元素	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
单一毒性因子	2	1	1	5	2	5	10	5	10	5	10	5	10	5	20
福建省A层土壤背景值	20.1	37.9	91.2	9.24	31.5	6.13	1.11	5.17	0.61	5.09	0.83	2.68	0.37	2.94	0.39

表4 潜在生态风险评价指标的等级<sup>[22]</sup>

Table 4 Classification criteria of the potential ecological risk index<sup>[22]</sup>

数值范围	等级
RI<110	低
110≤RI<220	中等
220≤RI<440	较高
RI≥440	高

#### 1.4 统计分析

采用 WPS Office Excel 和 SPSS 2.7 进行数据处理,数据为平均值;采用 Origin Pro 2021 作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭产率

不同温度下,生物炭产率如表5所示。可知:随着目标温度从600℃升高至900℃,芒萁DP的热解产率从28.38%下降至22.11%。相比于芒萁直接热解制备的生物炭,添加PP、PE和PS粉末与芒萁共热解所得生物炭P2、P3和P4的产率均不同程度出现降低,而添加PVC的热解产物产率比纯芒萁热解得到的生物炭DP产率提高了23.1%~36.9%,比添加其他塑料热解得到的生物炭P2、P3和P4产率提高22.9%~51.4%。由此可见,随着目标温度的提高,相同原料的热解焦炭产率逐渐下降,这与郑发等<sup>[24]</sup>和Gao等<sup>[25]</sup>的固相产物产率与热解目标温度呈负相关的结果研究相似,其原因可能是原料中有机质的裂解程度伴随热解温度升高而加剧。而相同温度下,添加PP、PE和PS粉末的焦炭P2、P3和P4的产率均在不同程度出现降低,主要原因是上述塑料皆为高分子有机物,其挥发分含量和热值高,促进了有机质在热解过程中的裂解<sup>[26]</sup>,有机质以气态形式流失的现象加剧,反应后残留的固态焦炭减少<sup>[30]</sup>;而添加PVC的热解产物产率明显较高,这与Lu等<sup>[27]</sup>和Wang等<sup>[28]</sup>的添加PVC共热解能显著提高热解产物产率的结果研究相似,主要是由于PVC熔融软化融入芒萁

的纤维素中,堵塞生物质孔隙,减少有机质随热解气挥发流失。

表5 不同温度下的生物炭产率

Table 5 Biochar yield under different pyrolysis conditions

温度/℃	生物炭产率/%				
	DP	P1	P2	P3	P4
600	28.38	34.94	26.08	25.65	26.38
700	25.50	32.30	25.20	25.18	25.86
800	23.80	29.57	23.58	24.05	23.61
900	22.11	30.28	20.00	20.14	21.81

### 2.2 芒萁及生物炭的稀土元素含量

芒萁及生物炭稀土元素含量如表6所示。可知:芒萁生物质DP中稀土元素的含量顺序为Ce>La>Nd>Pr>Gd>Y>Sm>Dy>Eu>Er>Tb>Yb>Ho>Tm>Lu,其中,Ce的含量较高,为2318.79 mg/kg,而Ho、Tm和Lu的含量较低,分别为0.88, 0.28, 0.20 mg/kg。与芒萁单独热解所得的生物炭相比,添加废塑料PP、PE和PS粉末与芒萁共热解产物P2、P3和P4中的稀土元素含量差异较小;而在热解原料相同的条件下,反应温度由600℃上升到900℃时,稀土元素总含量逐步累积至600℃热解产物的120%~130%。

DP单独在不同目标温度下热解,所得生物炭的稀土元素残余率均为37.6%~39%,较为稳定,而添加PP、PE或PS产物的残余率均有不同程度的上升,但差异不大(图1)。因为PVC中存在较高的氯含量,DP与PVC共热解时,热解产率的提高增大了生物炭中有机质的占比,使热解产物的稀土元素占比相对减小<sup>[29]</sup>,从而导致添加PVC热解焦炭的稀土元素浓度与同温度下其他原料产生焦炭的稀土元素浓度存在较大差异。与700DP相比,添加PVC进行共热解的700P1的稀土元素残余率出现明显降低,这可能是由于PVC在高温中热解生成HCl<sup>[30]</sup>,使芒萁生物质中原本以氧化物、氢氧化物、硅酸盐等形式存在的轻稀土

表 6 芒萁及生物炭稀土元素含量

Table 6 Rare earth elements contents of *Dicranopteris pedata* and biochar derived from pyrolysis

样品	温度/ °C	稀土元素含量/(mg/kg)														
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
DP		25.05	300.97	2318.79	41.95	152.56	19.29	2.73	30.21	1.70	5.16	0.88	2.61	0.28	1.42	0.20
600DP	600	31.9	514	2149.5	121.35	429.75	50.45	5.4	59.9	2.7	7.65	0.65	3.2	0	1.05	0
600P1	600	29.55	468.4	1988	109.95	397.6	46.15	5.2	52.85	2.5	7.5	0.45	3.2	0	0.85	0
600P2	600	38.5	611	2644	38.3	525.5	62.8	7.95	74.15	1.05	9.95	0.4	5	0.1	2.45	0.1
600P3	600	37.45	587.5	2540.5	37.1	500	58.8	7.35	70.95	1.05	10.15	0.35	4.85	0.1	2.3	0.1
600P4	600	36.8	581.5	2500	36.6	493.15	58.95	6.75	69.55	0.95	9.75	0.35	4.9	0.1	2.35	0.1
700DP	700	33.7	552.5	2325.5	129.6	461.5	53.6	6.15	64.75	3.05	7.95	0.7	3.85	0	0.7	0
700P1	700	20.65	362.2	1454.5	78.65	273.9	32	3.2	38.8	1.45	4.5	0.05	1.85	0	0	0
700P2	700	39.65	633	2750	40.3	537.5	64.75	7.55	76.5	1.1	10.65	0.4	5.15	0.1	2.55	0.1
700P3	700	38.85	625	2685.5	39.25	536.5	64.9	7.5	74.75	1.15	10.75	0.4	4.85	0.1	2.7	0.1
700P4	700	39.35	605	2619	38.1	517	63.7	7.5	74.1	1.05	10.05	0.35	5.35	0.1	2.4	0.05
800DP	800	29.15	600	2449.5	144.75	515	61.25	7.35	73.7	4.2	10	1.55	5.05	0.4	2.25	0.3
800P1	800	25.1	542	2188.5	129.45	462.05	54.55	6.65	66.6	3.7	9.3	1.35	4.75	0.35	2.3	0.25
800P2	800	41.45	650	2813	41.1	554.5	68.15	8	80.35	1.15	11.05	0.4	5.3	0.1	2.4	0.1
800P3	800	40.3	630.5	2734	39.65	536	63.45	7.8	76.4	1.1	10.9	0.4	5.25	0.1	2.7	0.1
800P4	800	42.4	662.5	2874.5	41.5	566	66.9	7.9	79.1	1.1	10.95	0.45	5.5	0.1	2.8	0.05
900DP	900	34.1	675.5	2728	160.65	573	68.5	8.25	83.05	4.65	11.05	1.7	5.85	0.45	2.65	0.35
900P1	900	29.6	612.5	2471.5	144.75	519	61.45	7.6	74.5	4.05	10.15	1.6	5	0.4	2.35	0.3
900P2	900	48.25	738	3219.5	46.7	634.5	77.15	9.25	89.05	1.3	12.45	0.5	6.35	0.1	3.05	0.1
900P3	900	49.15	751	3262.5	47.2	645.5	77.25	9.25	92	1.25	12.65	0.5	6.25	0.15	3	0.1
900P4	900	44.6	693	3007.5	43.85	595.5	70.25	8.75	83.05	1.15	12.2	0.45	5.85	0.15	2.55	0.1

元素变成熔沸点更低的氯化物等物质<sup>[31]</sup>,并随着热解气流失。但二者在热解温度为900°C时,情况出现倒转,900P1的稀土元素残余率明显高于900DP。除了700P1外,添加塑料与芒萁在相同目标温度下进行共热解制备的生物炭的残余率均在不同程度出现上升,这与Li等<sup>[32]</sup>的研究结果相似,其原因可能是稀土元素在热解过程中的迁移要小于固相残渣生物炭中有机质和挥发性化合物的损失,从而使稀土元素在固相产物中相对富集<sup>[32]</sup>;而700P1由于PVC的高挥发分和高氯含量特性,在与芒萁热解时,部分物质易转为气态形式,随保护气同步迁移<sup>[33]</sup>。

### 2.3 芒萁及生物炭的稀土元素形态

金属(类)的赋存形态会影响地区生态应用的效应<sup>[34]</sup>。稀土元素化学形态分别为可交换态部分和酸溶态部分(F1)、可还原态部分(F2)、可氧化态部分(F3)和残渣态部分(F4)<sup>[35]</sup>。稀土元素的生态危害性按F4>F3>F2>F1顺序依次下降。其中,稀土元素的不稳定态(F1+F2)由于其不稳定性而对环境具有直接毒性;而(F3+F4)为稀土元素的相对稳定态,F3被认为对生态环境具有潜在的毒性,F4由于是最稳定部分被认为几乎没有毒性<sup>[36]</sup>。

随着热解温度上升,生物炭中稀土元素的可交

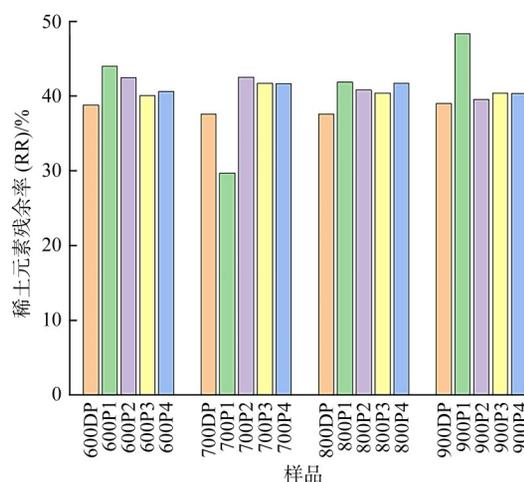


图1 生物炭中稀土元素的残余率

Figure 1 Residual ratios of rare earth elements in different biochars

换态部分和酸溶态部分(F1)占比由芒萁生物质(DP)的18.28%分别下降至600DP、700DP、800DP和900DP的7.49%、6.93%、6.26%和5.45%,可还原态部分占比由42.23%下降至10%以内;稀土元素的不稳定态占比由60.51%下降至11.31%、12.26%、14.27%和14.48%。单纯对芒萁进行热解,生物炭的稀土元素不稳定态的占比会明显降低,但在600~900°C会随目标热解温度的增加而不断增大。可见,

热解能固定稀土元素,但单纯提高目标温度进行热解对生物炭中的稀土元素具有一定的活化作用(图2)。

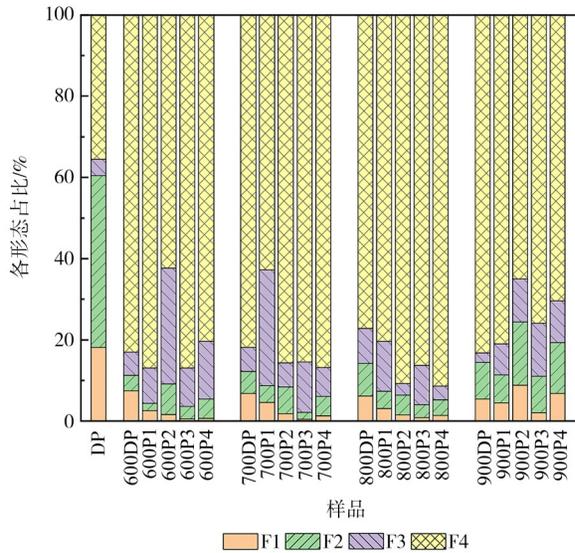


图2 稀土元素形态百分比分布堆积

Figure 2 Stacked percentage distribution of rare earth element morphology

与同热解温度的DP相比,添加PVC进行共热解后,产物的稀土形态不稳定态含量均有明显的降低,可见,添加上述塑料与芒萁共热解对生物炭的稀土元素有不同程度的固化作用,且固化效果在目标温度为600℃时最好,在更高的目标热解温度会对生物炭中稀土元素产生较强的活化作用。这与李志远等<sup>[37]</sup>利用PVC固化重金属元素As类似,但添加PVC共热解对稀土元素的固化效果不及对重金属元素的固化效果。

而添加PP、PE和PS产生的效果相近,其产物的稀土元素不稳定态的占比均会随着温度的增加而先降低再增大。可见,添加PP或PS与芒萁混合热解对稀土元素的固化稳定较弱且不稳定,在较高目标热解温度下会出现活化效果,这主要是因为PE、PP和PS在热解缩聚时,容易与芒萁协同热解,在一定范围的目标热解温度内,芒萁中可交换态等处于相对不稳定状态的部分稀土元素会溶解在塑料热解形成的热解气中,随着保护气迁移流失,或是重新固定在新形成的热解聚合物中<sup>[38]</sup>,或是向更加稳定的稀土元素形态转化<sup>[39]</sup>,从而实现了稀土元素的固化。其中,添加PP或PS进行900℃恒温共热解时,其稀土元素不稳定态含量不降反升,这可能是因为在更高热解

目标温度时,反应接近热解还原温度,部分处于相对稳定态的稀土化合物会在高温与生物炭本身反应,增大了稀土元素不稳定态的占比。因此,添加废弃塑料与芒萁在一定目标温度内混合热解对生物炭中稀土元素起到了一定的固化效果,促进了生物炭中稀土元素的稳定性与安全性。

#### 2.4 芒萁及生物炭稀土元素的迁移毒性分析与生物可利用性分析

TCLP可用于检测液体、固体和多相废物中存在的任何分析物的流动性<sup>[40]</sup>;而DTPA具有提取交换性、碳酸盐和有机结合金属组分的能力,可以检测稀土元素潜在的移动和生物毒性组分<sup>[41]</sup>。通过TCLP试验,芒萁的稀土元素浸出量为520.432 mg/L(图3)。只进行芒萁热解可以降低固体残留物中稀土元素的浸出量,但效果较差。而芒萁与塑料在600~800℃时共热解可进一步降低稀土元素的浸出率,但热解温度提高到900℃时,加入PP的热解产物中稀土元素被相对活化。添加PE在700℃下热解的生物炭中稀土元素的可浸出比例最低,为0.61%。

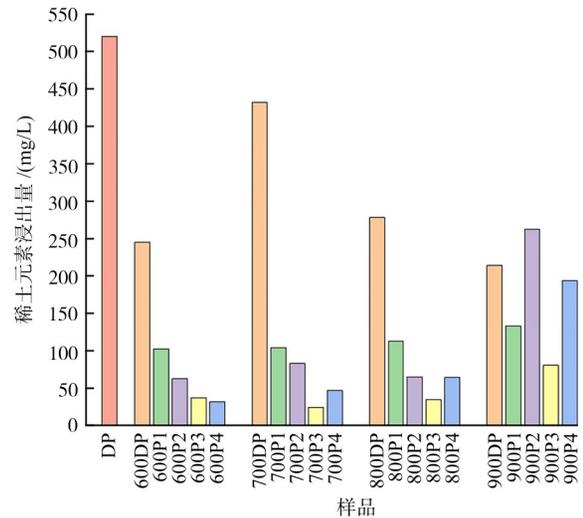


图3 芒萁及生物炭中TCLP-稀土元素的浸出量

Figure 3 Leachability of rare earth elements in *Dicranopteris pedata* and biochar derived from pyrolysis

通过DTPA萃取发现,芒萁可萃取出1383.6 mg/L的稀土元素(图4),占总含量的47.64%,热解处理后芒萁生物炭稀土元素的DTPA浸出率降至1.60%~5.72%(每单位DTPA稀土元素萃取量与消解测得稀土元素含量的比值)。在相同温度下,加入适量的塑料进行热解处理可将DTPA浸出率降低0.42%以下,进一步降低了固体残渣中稀土元素的生物利用度。

其中,将芒萁与聚乙烯在 700 °C 下制备的生物炭中稀土元素的浸出率最低,达到 0.03%。可见,添加废弃塑料与芒萁在一定目标温度范围内混合热解,可以明显抑制生物炭在稀土元素迁移性和生物毒性,且添加废弃塑料与芒萁混合热解的目标温度在不超过 800 °C 时效果较好(图 4)。

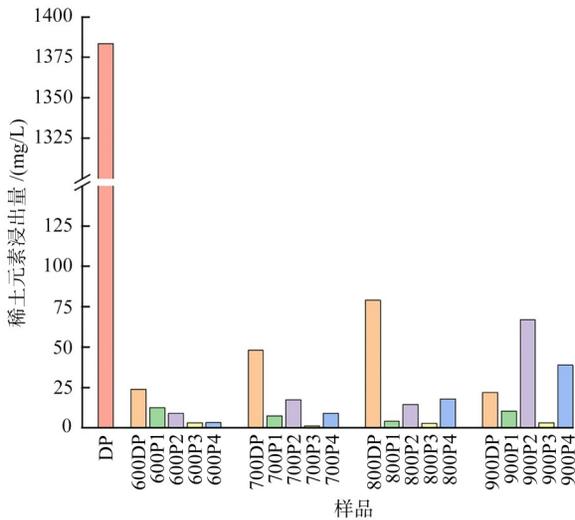


图 4 芒萁及生物炭中 DTPA-稀土元素的浸出量

Figure 4 Leachability of rare earth elements in *Dicranopteris pedata* and biochar derived from pyrolysis (DTPA extraction)

研究表明,芒萁的 TCLP 浸出量和 DTPA 萃取量非常高,如果直接丢弃,芒萁稀土元素的环境毒性和对生物的危害性很大。热解处理均能显著 ( $P < 0.05$ ) 降低生物炭稀土元素的迁移能力和生物可利用性,而添加塑料进行热解处理,能进一步放大这一效果<sup>[42]</sup>,而热解温度提高到在 900 °C 时,加入 PP 混合热解对稀土元素的固化效果变差,这与化学分析结果相一致。

### 2.5 综合潜在生态风险评价

稀土元素的 RI 值与各稀土元素的毒性系数和含量有关。芒萁与生物炭 VS 稀土元素的 RI 值见图 5。可知:芒萁的 RI 值为 206.43,属于中等风险,随着热解温度升高,稀土元素相对富集,固相残渣产物的 RI 值不断上升,达到较高风险甚至高风险。与纯芒萁热解产物相比,加入塑料与芒萁共热解后,各固相残渣的 RI 值均得到减少,但除了 700P1 的风险等级降至中等风险外,其他共热解焦炭仍处于原有风险等级,由此可见,添加 PVC 在 700 °C 下的热解产物对稀土元素的潜在生态风险抑制效果最好。高 RI 值通常被认为在较长的时间尺度下拥有潜在的高风险,但

其实际表现出的毒性特征可能并不明显。土壤植物迁移中的金属(类)及其健康风险与其在土壤中的生物可利用率有很大关系<sup>[43]</sup>。由此可见,稀土金属对生物群的生物利用度和生态毒性主要取决于其化学形态,而不取决于其在固态残渣中的总含量,这与 Zhang 等<sup>[41]</sup>的研究结果相一致。目前,国内外针对稀土元素生态风险的相关研究较少。生物炭在实际的田间条件下,焦炭稀土元素的环境污染风险受到土壤 pH 值、氧化还原电位、黏土和有机质含量、环境对生物炭的老化<sup>[44]</sup>等多种因素的影响。因此,从芒萁刈割废弃物制备的内源稀土生物炭的毒性风险需要在实际的野外条件下进行验证。

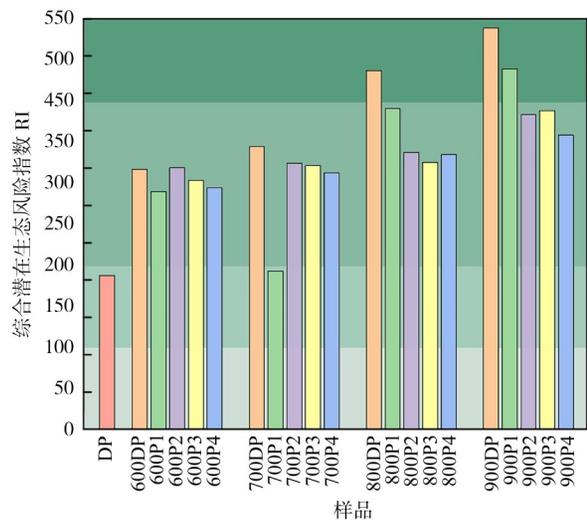


图 5 芒萁及生物炭中稀土元素的综合潜在生态风险指数

Figure 5 Comprehensive potential ecological risk indexes for rare earth elements in *Dicranopteris pedata* and biochar derived from pyrolysis

### 3 结论

芒萁刈割废弃物中稀土元素的含量较高且容易对环境对人体造成危害。添加 PVC 与芒萁在目标温度为 700 °C 混合热解会显著降低生物炭中稀土元素的残余率;此外,添加不同塑料与芒萁混合热解都会促进稀土元素在生物炭中的富集。

热解可以显著降低固态残渣物中稀土元素不稳定态部分比例,实现稀土元素的固定,减少废弃物中稀土元素浸出量;添加不同塑料与芒萁在 600~800 °C 共热解可以进一步固定稀土元素,有效降低稀土元素迁移性和生态毒性,降低稀土生物炭的生态风险。

就稀土元素的潜在生态风险考虑而言,添加塑料 PVC 与芒萁在 700 °C 下共热解的抑制效果较好;在分别添加 4 种塑料与芒萁共热解过程中,目标温度不

宜超过 800 °C。这一研究结果可为芒萁刈割废弃物与废塑料协同安全处置以及稀土生物炭施用的生态安全性提供良好的理论支撑。

#### 参考文献

- [1] WANG S, LI F D, ZHANG Q Y, ET AL. Pollution caused by mining reshaped the structure and function of bacterial communities in China's largest ion-adsorption rare earth mine watershed [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 451: 131221.
- [2] 林榆, 陈志强, 陈志彪, 等. 不同刈割强度下稀土超富集植物芒萁的超补偿生长及净化稀土效应[J]. *中国稀土学报*, 2023, 41(5): 997-1005.
- LIN Y, CHEN Z Q, CHEN Z B, et al. Supercompensated growth and purification effect of rare earth super-enriched plant *Miscanthus sinensis* under different mowing intensities [J]. *Chinese Journal of Rare Earth Sciences*, 2023, 41(5): 997-1005.
- [3] MOHSEN R, MOHAMMAD T R, FRIDA M, et al. Advancing phytomining: Harnessing plant potential for sustainable rare earth element extraction [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 401: 130751.
- [4] GUILLERMO G G, MARÍA Á M, MÓNICA C, et al. Environmental impact of different scenarios for the pyrolysis of contaminated mixed plastic waste [J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(7): 3853-3862.
- [5] WU X P, ZHAO X L, HU J Y, et al. Occurrence and health risk assessment of toxic metals and rare earth elements in microalgae: Insight into potential risk factors in new sustainable food resources [J]. *Food Chemistry: X*, 2024 (23): 101697.
- [6] TOURNIER V, TOPHAM C M, GILLES A. An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles [J]. *Nature*, 2020, 580(7802): 216-219.
- [7] 王冠宇. 塑料固废热解特性及协同转化研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
- WANG G Y. Research on pyrolysis characteristics and synergistic transformation of plastic solid waste [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023.
- [8] 庞尔伟. 生物质与聚氯乙烯复合热解制备碳材料的研究 [D]. 上海: 上海工程技术大学, 2020: 6-9.
- PONG E W. Research on the preparation of carbon materials by composite pyrolysis of biomass and polyvinyl chloride [D]. Shanghai: Shanghai University of Engineering Science, 2020: 6-9.
- [9] YANG Y X, ZHONG Z P, ZHEN Z G, Et al. Hazard reduction of heavy metals by co-pyrolysis of modified vermiculite with paper mill sludge/municipal solid waste: Characterization, risk and reaction mechanism study in pyrolytic environment [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 182: 106725.
- [10] 邓渝川. 废塑料与生物质共热解的协同作用机理与过程优化研究[D]. 重庆: 重庆科技学院, 2022: 7-8.
- DENG Y C. Research on synergistic mechanism and process optimization of co-pyrolysis of waste plastics and biomass [D]. Chongqing: Chongqing University of Science and Technology, 2022: 7-8.
- [11] 汪刚, 余广炜, 谢胜禹, 等. 添加不同塑料与污泥混合热解对生物炭中重金属的影响[J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(5): 611-620.
- WANG G, YU G W, XIE S Y, et al. Effect of mixed pyrolysis of different plastics and sludge on heavy metals in biochar [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(5): 611-620.
- [12] CUI X, ZHANG J, PAN M. Double-edged effects of polyvinyl chloride addition on heavy metal separation and biochar production during pyrolysis of Cd/Zn hyperaccumulator [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416(125793): 1-9.
- [13] 赵莎莎. 镧改性稻壳炭对磷吸附性能研究[D]. 重庆: 西南大学, 2023: 11-19.
- ZHAO S S. Study on phosphorus adsorption properties of lanthanum modified rice husk charcoal [D]. Chongqing: Southwest University, 2023: 11-19.
- [14] SARAH A M. 镧改性磁性生物炭对水体磷酸盐的高效去除机制及对营养物质循环的作用[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2022: 9-22.
- SARAHA M. Efficient removal mechanism of lanthanum modified magnetic biochar on water phosphate and its effect on nutrient cycling [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2022: 9-22.
- [15] SCOTT D S, CZERNIK S R, PISKORZ J, et al. Fast pyrolysis of plastic wastes [J]. *Energy Fuel*, 1990, 4(4): 407-411.
- [16] 陈思琪. 生物炭、植物去除重金属的研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2024: 24-33.
- CHEN S Q. Study on removal of heavy metals by biochar and plants [D]. Beijing: Chinese Academy of Environmental Sciences, 2024: 24-33.
- [17] 黎紫珊, 胡志文, 梅闯, 等. 稻秆生物炭和蜡状芽孢杆菌联合作用对土壤重金属形态转化及微生物群落的影响 [J]. *环境工程*, 2024, 42(10): 165-176.
- LI Z S, HU Z W, MEI C, et al. Effects of Combined Effects of Rice Straw Biochar and *Bacillus cereus* on Morphological Transformation of Heavy Metals and Microbial Community in Soil [J]. *Environmental Engineering*, 2024, 42(10): 165-176.
- [18] SUNGUR A, SOYLAK M, OZCAN H. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: Relationship between soil properties and heavy metals availability [J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2014, 26(4): 219-230.

- [19] MAKOTO N, YUSUKE S, AKIKO Y, et al. Interpretation of vertical migration and enrichment processes of rare earth elements (REEs) in ion-adsorption-type mineralization in Japan based on REE speciation analyses [J]. *Chemical Geology*, 2024, 670: 122431.
- [20] 李杰, 潘兰佳, 余广炜, 等. 污泥生物炭制备吸附陶粒 [J]. *环境科学*, 2017, 38(9): 3970-3978.  
LI J, PAN L J, YU G W, et al. Preparation of adsorbed ceramsite from sludge biochar [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(9): 3970-3978.
- [21] ZAPUSEK U, LESTAN D. Fractionation, mobility and bio-accessibility of Cu, Zn, Cd, Pb and Ni in aged artificial soil mixtures [J]. *Geoderma*, 2009, 154(1/2): 164 - 169.
- [22] CHEN H B, CHEN Z B, CHEN Z Q, et al. Calculation of toxicity coefficient of potential ecological risk assessment of rare earth elements [J]. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 2020, 104(5): 582-587.
- [23] 李依鸿, 于瑞莲, 张瑞琦, 等. 海峡西岸典型城市大气降尘稀土元素生态风险及来源: 基于钆同位素 MixSIAR 模型解析 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(11): 5663-5670.  
LI Y H, YU R L, ZHANG R Q, et al. Ecological risks and sources of rare earth elements in atmospheric dust reduction in typical cities on the west coast of the Taiwan Strait: analysis based on neodymium isotope MixSIAR model [J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(11): 5663-5670.
- [24] 郑发, 李浩文, 林法伟, 等. 大庆罐底油泥热解特性及污染物释放特性 [J]. *化工进展*, 2022, 41(1): 476-484.  
ZHENG F, LI H W, LIN F W, et al. Pyrolysis characteristics and pollutant release characteristics of oil sludge at the bottom of Daqing tank [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(1): 476-484
- [25] GAO N, KAMRAN K, MA Z, et al. Investigation of product distribution from co-pyrolysis of side wall waste tire and offshore oil sludge [J]. *Fuel*, 2021, 285: 119036.
- [26] CHEN H, WANG J X, ZHANG H L, et al. Insights into the char-production mechanism during co-pyrolysis of biomass and plastic wastes [J]. *Energy*, 2024, 312: 133642.
- [27] LU P, HUANG Y X, BOURTSALAS A C, et al. Synergistic effects on char and oil produced by the co-pyrolysis of pine wood, polyethylene and polyvinyl chloride [J]. *Fuel*, 2018 (230): 359-367.
- [28] WANG X, MA D, JIN Q, et al. Synergistic effects of biomass and polyurethane co-pyrolysis on the yield, reactivity, and heating value of biochar at high temperatures [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 194: 106127.
- [29] LI H L, PANG Y J, YANG C, et al. Study on the influence of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> composite catalysts on the characteristics and stability of biomass pyrolysis components. [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113879.
- [30] LI W, CHEN J, BAI Z Q, et al. Study on the co-pyrolysis interactions and chlorine migration behaviors of polyvinyl chloride and Hami coal [J]. *Fuel*, 2024, 376: 132735.
- [31] XU Y Y, ZOU H X, GAO Y, et al. Study on the effects of aging on the pyrolysis of plastic and the synergistic mechanisms of co-pyrolysis with lignite [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2024: 101886.
- [32] LI W J, MENG J, ZHANG Y L, et al. Co-pyrolysis of sewage sludge and metal-free/metal-loaded polyvinyl chloride (PVC) microplastics improved biochar properties and reduced environmental risk of heavy metals [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 302: 119092.
- [33] CHANG X Y, WU P F, CHU Y Z, et al. Pyrolysis-induced migration and transformation of heavy metals in sewage sludge containing microplastics [J]. *Waste Management*, 2024, 189: 401-409.
- [34] 刘亚纳, 郭旭明, 周鸣, 等. 洛阳城市污水处理厂污泥中重金属形态及潜在生态风险评价 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(2): 1217-1222.  
LIU Y N, GUO X M, ZHOU M, et al. Speciation and potential ecological risk assessment of heavy metals in sludge of Luoyang Municipal Sewage Treatment Plant [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(2): 1217-1222
- [35] TENG W, YOU Z, LIAO Y F, et al. Characteristics of heavy metal migration in the gasification-combustion process of rural solid waste: Influencing factors and mechanisms [J]. *Waste Management*, 2024, 190: 350-359.
- [36] GUO Z C, ZHOU W H, LIU Y X, et al. Effect of pyrolysis temperature on migration characteristics of heavy metals during biomass pyrolysis [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2024, 117: 101840.
- [37] 李志远, 黄亚继, 赵佳琪, 等. 污泥与聚氯乙烯共热解重金属特性 [J]. *化工进展*, 2023, 42(9): 4947-4956.  
LI Z Y, HUANG Y J, ZHAO J Q, et al. Characteristics of heavy metals co-pyrolysis of sludge with polyvinyl chloride [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(9): 4947-4956.
- [38] 姚佳桂, 刘华财, 黄艳琴, 等. PVC 和木质纤维素共热解及 Cl 释放特性研究 [J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2023, 51(7): 939-948.  
YAO J G, LIU H C, HUANG Y Q, et al. Study on co-pyrolysis and Cl release characteristics of PVC and lignocellulose [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(7): 939-948.
- [39] WANG Q, SONG C, HAO H Q, et al. Full recycling of MgCl<sub>2</sub> wastewater generated in rare earth extraction and separation process by spray pyrolysis [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 183: 544-554.
- [40] LU C C, MING H H, LIN Y P. Evaluation of heavy metal leachability of incinerating recycled aggregate and

- solidification/ stabilization products for construction reuse using TCLP, multi-final pH and EDTA-mediated TCLP leaching tests [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 336-344.
- [41] ZHANG J, WANG S, XU J L, et al. Comparison of ashing and pyrolysis treatment on cadmium/zinc hyperaccumulator plant: Effects on bioavailability and metal speciation in solid residues and risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 272: 116039.
- [42] HAO H C, CHEN S, HU Z Y, et al. Effects of different low-temperature pyrolysis treatments on the biotoxicity of biochar derived from tobacco stalks [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(6): 114474.
- [43] ANTONIADIS V, SHAHEEN S M, LEVIZOU E, et al. A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment? : A review [J]. *Environment International*, 2019, 127: 819-847.
- [44] LONG X X, YU Z N, LIU S W, et al. A systematic review of biochar aging and the potential eco-environmental risk in heavy metal contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 472: 134345.