

热改性煤气化渣 – 生物炭复合材料提升水稻根际固氮酶活性研究

吴剑锋¹, 朱超¹, 张志诚¹, 原晨曦¹, 杨明晖¹, 许洁²

1. 陕西科技大学, 陕西 西安 710021

2. 中国石油西南油气田公司安全环保监督检测中心, 四川 成都 610041

DOI:10.61369/EAE.2026040010

摘 要 : 在稻田生态系统中, 铁、锰、钼等金属元素生物可利用性低, 限制了生物固氮效率; 而煤气化渣富含金属元素、堆存环境风险高。本研究将 CGS 与稻壳在 700℃ 下共热解, 制得复合材料 CGS-BC700。结果表明, 共热解破坏了 CGS 的硅铝酸盐网络, 比表面积增至 245.6 m²/g, 铁、锰、钼呈现缓释特征。施用于水稻后, 根际固氮酶活性提高约 2.8 倍, 固氮微生物群落被激活, 促进光合产物积累, 产量提高 15.2%, 籽粒蛋白质含量上升。单独施用生物炭与未活化 CGS 效果不显著, 说明共热解活化是实现协同增效的关键。CGS-BC700 兼具载体供菌和缓释供金属辅因子的双重功能, 实现了固废资源化、根际微生态调控与作物增产的统一。后续需关注其在多季连作下的长效性及对土著微生物群落的影响。

关 键 词 : 煤气化渣; 生物炭复合材料; 共热解; 固氮酶活性; 生物固氮

Study on the Enhancement of Nitrogen Fixation Enzyme Activity in Rice Rhizosphere by Heat Modified Coal Gasification Slag Biochar Composite Material

Wu Jianfeng¹, Zhu Chao¹, Zhang Zhicheng¹, Yuan Chenxi¹, Yang Minghui¹, Xu Jie²

1. Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710021

2. Safety and Environmental Protection Supervision and Testing Center, Petro China Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu, Sichuan 610041

Abstract : In the rice paddy ecosystem, the bioavailability of metal elements such as iron, manganese, and molybdenum is low, which limits the efficiency of biological nitrogen fixation; Coal gasification slag is rich in metal elements and has high environmental risks for storage. This study co pyrolyzed CGS with rice husk at 700 °C to produce composite material CGS-BC700. The results showed that co pyrolysis destroyed the aluminosilicate network of CGS, increasing the specific surface area to 245.6 m²/g. Iron, manganese, and molybdenum exhibited slow-release characteristics. After application to rice, the rhizosphere nitrogenase activity increased by about 2.8 times, the nitrogen fixing microbial community was activated, the accumulation of photosynthetic products was promoted, the yield increased by 15.2%, and the grain protein content increased. The application of biochar alone and unactivated CGS showed no significant effect, indicating that co pyrolysis activation is the key to achieving synergistic efficiency enhancement. CGS-BC700 combines the dual functions of carrier bacterial supply and slow-release metal cofactor supply, achieving the unity of solid waste resource utilization, rhizosphere microecological regulation, and crop yield increase. Subsequent attention should be paid to its long-term effectiveness under multi season continuous cropping and its impact on indigenous microbial communities.

Keywords : coal gasification slag; biochar composite; co-pyrolysis; nitrogenase activity; biological nitrogen fixation

引言

全球水稻生产长期依赖化学氮肥, 过量投入的氮肥会对环境带来巨大压力, 亟需开发生物固氮 (BNF) 潜力以替代部分氮肥。在淹水稻田中, 根际固氮微生物可将大气氮转化为生物可用氮, 通过强化这一内源供氮途径, 是未来水稻可持续生产的方向。生物炭作

为土壤改良剂,具备较大的比表面积和良好孔隙结构,可改善土壤环境和阳离子交换能力,营造适宜微生物生长的微环境^[1]。但原始生物炭缺乏固氮酶所需的关键金属元素^[2],而土壤中这些元素常以无效态存在,限制了生物炭对固氮效率的稳定提升效果^[3]。煤气化渣(CGS)富含上述微量元素,但其经1300℃以上高温熔融后,金属被包裹于稳定的铝硅酸盐玻璃相中,常规条件下难以释放,生物可利用性极低^[4]。常用的活化手段如强酸浸出、高温熔融处理,能耗高、化学消耗大,并会产生酸性废液和废气等二次污染物^[5]。因此,有必要开发一种新的非破坏性固相改性技术,以实现煤气化渣玻璃结构中高效的物理破碎使内部营养物质得到充分释放。

为此,本研究提出假设:在适当温度下将稻壳与气化渣共碳化,可破坏气化渣的玻璃相结构,制备出兼具多级孔隙与微量元素缓释功能的复合材料。生物炭提供缓冲与离子交换能力,气化渣供给金属辅因子,二者协同构建有利于固氮微生物的根际微环境。为了验证这一假设,本研究通过材料结构、元素释放和农业效应三个方面进行验证。首先是在600至800℃下制备复合材料,分析其相组成、孔隙变化与微观结构;之后通过土壤溶液模拟,测定Fe、Mn、Mo的释放动力学;最后开展水稻培育试验,监测根际固氮酶活性、土壤指标及水稻生长状况。最终基于试验结果,评估该材料在集成化稻田中的应用前景。

一、材料与方法

(一) 原料制备和复合合成

稻壳原料取自当地一家农产品加工企业。去离子水反复冲洗外壳后置于80℃的烘箱中干燥,直至恒定质量。煤气化渣是从商业煤化工工厂获得的工业副产品。在热解之前,将两种原料进行机械破碎,并通过2毫米不锈钢筛进行筛分。复合材料的制备过程如下:将干燥的稻壳和CGS以预定的质量比充分混合,然后转移到石英舟中,置于水平管式炉内。通高纯氮气(N₂,纯度≥99.999%)30分钟,建立无氧气氛。随后,以5℃/min的加热速率加热到600、700和800℃的目标温度,并保温2小时。冷却至室温后,回收固体产物并标记CGS-BC600、CGS-BC700和CGS-BC800。同时,在相同条件下制备稻壳生物炭(BC),并保留未经处理的CGS作为对照材料。

(二) 物理化学表征

采用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面微观形貌和结构变化。为评估铝硅酸盐玻璃相的非晶化和破碎程度,进行了X射线衍射(XRD)分析。基于低温氮吸附-解吸等温线,采用BET方程计算比表面积,同时分析孔径分布特征。此外,还进行了水提取实验,以定量研究金属元素的释放动力学。经微孔膜过滤后,通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定提取溶液中目标元素的浓度。

(三) 实验设计与植物栽培

在温室条件下进行了对照盆栽试验,以评估改性材料在农业土壤环境中的实际应用潜力。使用10%(v/v)过氧化氢溶液对水稻种子进行表面消毒15分钟,用去离子水冲洗,并在黑暗条件下发芽。当幼苗达到合适的生长阶段时,选择发育均匀的水稻幼苗,并将其移植到装有田间收集的水稻土作为生长基质的塑料盆中。试验采用随机完全区组设计,共6个处理,具体如下:

(1)空白对照(CK),不施用土壤改良剂;(2)原始稻壳生物炭(BC);(3)原料未改性煤气化渣(CGS);(4)复合材料CGS-BC600;(5)复合材料CGS-BC700;(6)复合材料CGS-BC800。每种材料的施用率统一设定为土壤干重(w/w)的2%,并在水稻移植前将每种材料与土壤完全均质化。在水稻的生

长周期内,在土壤表面保持2-3cm的水面,模拟传统稻田的典型淹水厌氧环境。

(四) 土壤、酶和植物分析

在水稻分蘖期和生理成熟期采集根际土壤样本。挖掘出根系完整的整株水稻,将紧紧附着在根表面的土壤刷掉,作为根际土壤。以1:2.5(w/v)的土壤-水质量体积比制备土壤悬浮液,分别测定土壤pH值和电导率(EC)。通过重铬酸钾氧化容量法测量总有机碳(TOC)和土壤有机质(SOM)含量。以2mol/L氯化钾(KCl)溶液为萃取剂,提取土壤中的铵态氮(NH₄⁺-N)。通过定量滤纸过滤后,用靛酚蓝比色法定量NH₄⁺-N浓度。采用乙炔还原法(ARA)测定根际土壤固氮酶活性。待水稻成熟收获后,将地上植物部分和根系分离,用去离子水彻底冲洗,在70℃下烘干至恒重,称重计算植物总干生物量。水稻的千粒重、籽粒蛋白质含量和淀粉含量等指标均按照相应的国家标准方法进行测定。

(五) 统计分析

所有实验测定均采用三个独立的生物重复进行,以确保所获数据的可重复性和统计可靠性。使用R软件进行数据处理和统计分析。采用单向方差分析来评估所有处理组之间的总体显著差异。如果通过方差分析检测到显著差异,则采用Tukey的显著性差异事后检验进行多重比较,以区分不同处理之间的平均值差异。在这项研究中,统计显著性阈值设定为p<0.05。

二、结果

(一) CGS-BC复合材料的形态和结构演变

SEM结合EDS元素表面扫描的结果表明,样品在热协同处理过程中的形态变化如图1所示。原始煤气化渣的微观表面致密光滑,表现出快速冷却下形成的铝硅酸盐玻璃的典型形态特征。经过改性后,复合材料内部形成了高度异质的多级孔结构。特别是在700℃下,内部煤气化渣玻璃基质发生大规模破碎,产生的无机矿物碎片紧密嵌入碳质骨架中。上述相结构破坏效应也通过XR图得到了验证:在未处理的气化渣中,在2θ=20°-30°范围内有一个属于铝硅酸盐玻璃体的宽漫射衍射峰,其非晶衍射峰的强度在改性后显著降低(图2a),表明玻璃体网络骨架的有序结构

被破坏。从氮吸附-解吸等温线可以看出，材料的比表面积大大提高（图2b）：原始煤气化渣的比表面积仅为8.4 m²/g，CGS-BC700增加到245.6 m²/g（图2c）。比表面积变化的主要原因是热解过程中分解了大量的生物质组分，并在碳质基质中产生了丰富的介孔结构。

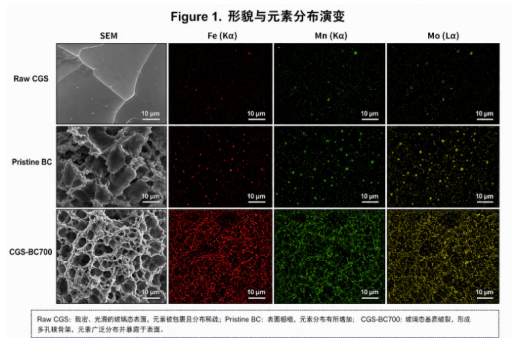


图1 原料和合成复合材料的形态和元素演变。

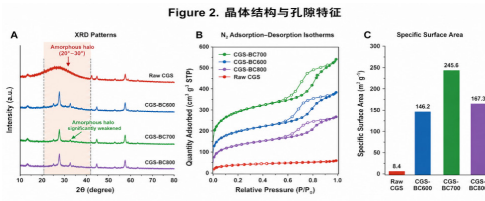


图2 CGS-BC复合材料的结构和纹理特征。(a) X射线衍射(XRD)图。(b) N₂吸附-解吸等温线。(c)不同热解温度下的比表面积(SSA)变化。

(二) 微量金属辅因子的释放动力学

在30天内进行了水提取实验，以分析铁、锰和钼的活化和释放，结果如图3所示。实验过程中，原煤气化渣的金属浸出浓度始终保持较低水平，证实了玻璃相的化学稳定性。改性后，复合材料表现出金属元素的持续释放能力，释放量由热解温度决定。在实验条件下，CGS-BC700的累积浸出浓度最高。30天后，浓度达到14.2 mg/L Fe，3.8 mg/L Mn，0.45 mg/L Mo。动力学曲线显示出两阶段模式，最初的5天内为缓慢溶解阶段，随后过渡到线性释放阶段。说明该材料可以以较低的速率提供长期的微量金属元素供应。当热解温度升高到800℃时，所得产物的释放能力降低。这种下降可归咎于两个因素。一方面，高温导致无机矿物基质部分重新烧结，导致先前暴露的活性位点重新封闭。另一方面，生物炭的孔隙结构在高温下发生坍塌，液体介质和内部活性表面之间的接触面积减小，阻碍了金属离子的扩散和传质。

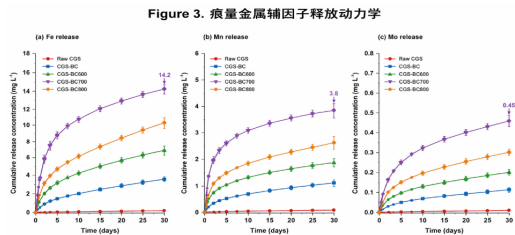


图3在30天的水浸出期内，粗 CGS、原始 BC 和 CGS-BC 复合物中主要金属辅因子的累积释放动力学：(a) 铁(Fe)，(b) 锰(Mn) 和 (c) 钼(Mo)。数值以平均值 ± 标准差表示(n=3)。

(三) 根际微环境与固氮酶活性

应用改性材料后，水稻根际土壤的理化性质发生了显著变化。相较于空白组，CGS-BC700处理使土壤有机质增加了34.2%。pH值在6.5-6.8的范围内保持稳定，有利于水稻生长（图4a）。测定固氮酶活性后发现，单独使用生物炭只会使酶活性略有增加。相比之下，CGS-BC700处理的乙烯生产率是对照组的2.8倍（图4b）。从机理的角度来看，酶活性的显著增强与铁、锰和钼的持续缓慢释放直接相关。这三种微量营养素直接参与铁蛋白、铁钼辅因子和其他含金属活性中心的构建。缓解了根际固氮微生物的营养限制，从而使固氮酶活性升高。

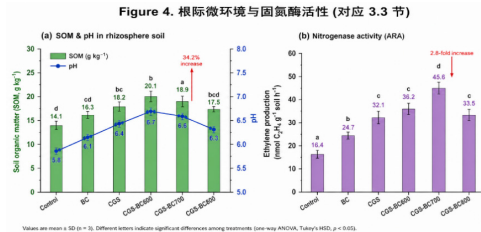


图4不同改良剂对根际微环境和重氮营养功能的影响。(a) 分蘖期土壤有机质(SOM)和pH值。(b) 通过乙炔还原试验(ARA)量化的根际固氮酶活性。

(四) 水稻生长状况与生物量积累

水稻产量的变化反映了根际微环境的改善和水稻固氮能力的增强。CGS-BC700处理组显示出最佳的营养生长状态。与对照组相比，地上干生物量增加了41.5%，根系增加了52.3%（图5a）。同时，根系面积出现较大增长，表明在根际养分供应改善后，光合产物优先分布在地下，促进根系建设。稻米指标的变化趋势与水稻生长状况一致。在CGS-BC700处理下，千粒重达26.8克，与未处理的土壤相比增加了15.2%。稻米的蛋白质含量也同步增加，最高达8.9%（图5b）。这表明高效氮素利用不仅能提高产量，还能促进含氮化合物在籽粒中的积累。原状煤气化渣和原始生物炭的增产效果有限表明，复合材料的效果提高不仅仅是两种原料功能的总和。由两者共热解形成的界面互穿复合结构弥补了单一原料的缺点，对水稻生长和产量形成实现了多方面的正向调控。

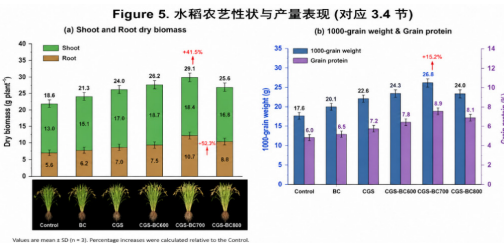


图5不同处理下水稻的生长状况和产量构成。(a) 茎和根干生物量积累。(b) 1000粒重和粒蛋白含量。数值为平均值 ± 标准差(n=3)。

三、讨论

CGS-BC700优异的农用性能，本质上是CGS中铝硅酸盐玻璃基质经高温后的结构破坏。700℃下的共热解诱导物理破碎并构

建分级碳支架，使表面积增加至245.6 m² /g即可证明这一点。结构重构会释放原本其中包裹的微量金属元素，同时多孔生物炭骨架能够避免快速淋溶，最终实现金属元素长效稳定的双相缓释。在淹水的水稻土中，这种稳定的供应直接缓解了重氮营养群落的元素瓶颈。复合材料通过独特的协同作用：生物炭部分缓冲 pH 值，为微生物定殖提供物理微生态位，而破碎的 CGS 则充当长期的矿物库。这种优化后的地下微环境最终在灌浆阶段转化为优越的氮资源库，通过增强氮同化，使千粒重增加 15.2%，籽粒蛋白质含量提高。尽管短期效果优良，但将这项技术过渡到田间应用仍需谨慎。需要多年的原位实验评估碳骨架的结构稳定性，并监测土壤-作物系统中共存重金属的潜在累积风险。最终，通过全面的生命周期技术经济评估，以验证这种共热解策略在传统施肥制度下的商业可行性和环境可持续性。

四、结论

综上所述，在700℃下将煤气化渣与稻壳共热解，有效地克服了原料 CGS 的养分难溶性。复合材料充当金属辅因子缓释储库，能有效改善土壤微量金属供给不足的问题，使根际固氮酶活性增加2.8倍，在提升籽粒蛋白质含量的基础上，使水稻产量同步增加15.2%。除了直接产生农业增产效益外，这种双源废弃物协同回收模式是一套具备实操性的处置方案。一方面能够同步降低工业废渣与农业副产物的环境压力，另一方面为集成化水稻种植体系强化生物固氮作用开辟了可持续、可行的新思路。

参考文献

[1] 高亮, 李志合, 王芳, 等. 生物炭在土壤改良中的应用进展与风险分析 [J]. 农业工程学报, 2025, 41(19): 19–31.
[2] 王玉虎, 赵明敏, 郑红丽. 植物内生固氮菌及其固氮机理研究进展 [J]. 生物技术进展, 2022, 12(1): 17–26.
[3] 王慧, 马婧, 张燕辉, 等. 稻田生物固氮及其调控途径研究进展 [J]. 微生物学通报, 2025, 52(8): 3481–3494
[4] 孙振杰, 唐彪, 董开明, 等. 煤气化细渣活化耦合酸浸过程结构演化特性 [J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(03): 524–533
[5] 丁子涵, 马丽, 吴俊杰, 等. 煤气化渣制备功能微纳材料研究进展 [J]. 工程科学学报, 2024, 46(9): 1671–1684.