

《磺化炭》团体标准
(征求意见稿)

编制说明

《磺化炭》编制组
2022年1月16日

编制说明

(一) 工作简况

1 任务来源

"磺化炭"是一类新的具有独特碳结构的不含金属的固体质子酸，是通过磺化非晶碳材料得到的 C-PhSO₃H 或 C-SO₃H 形成共价功能化 SO₃H 基团的碳材料，可作为多功能的耐水固体酸。"磺化炭"是固体酸家族中较新的成员，其特点是生产成本低，布氏酸度高(H₀≤-11)，与浓 H₂SO₄ 相当。由于这些材料具有高化学、机械和热稳定性，可定制的孔结构以及表面化学等特点，已被许多专家推荐为液态 H₂SO₄ 的理想替代品，应用于催化、电催化、水处理、CO₂ 捕集和储能等领域。由于原料来源、磺化工艺、产品组成及性能不同，磺化炭的品种众多，磺化炭材料具有非常广泛的用途。

为此，中国科学院过程工程研究所、北京中富瑞科环保科技有限公司、山东鲁北化工股份有限公司向中国硫酸工业协会提出《磺化炭》团体标准立项建议书。根据中国硫酸工业协会“关于《废酸制备水处理剂技术要求 聚合硫酸铁》等 3 项团体标准正式立项的通知”（中硫协（2021）4 号）的要求，由中国科学院过程工程研究所、北京中富瑞科环保科技有限公司、山东鲁北化工股份有限公司共同负责《磺化炭》产品团体标准的编制工作，并由中国硫酸工业协会归口。

2 标准起草单位及起草人

本标准起草单位：山东鲁北化工股份有限公司、中国科学院过程工程研究所、北京中富瑞科环保科技有限公司。

本标准主要起草人：

3 标准制定必要性分析

3.1 磺化炭的研究进展

碳材料包括纳米结构碳、活性炭、玻璃碳、有序碳材料、掺杂碳材料等，已被确定为许多工业过程中潜在的低成本催化剂和/或电催化剂在不同的无金属碳催化剂中，"磺化炭(或硫酸化碳)"是研究最全面的碳催化剂。自 2004 年 Hara 等人将其作为固体酸引入以来，这些材料作为各种有机转化的替代性低成本催化剂受到了广泛的关注，这可以从 2004 年以来描述这种含 SO₃H 的酸性碳材料的制备、表征和应用的文章和专利数量的快速增长中得到确认。这些不含金属的碳催化剂一般是通过不完全碳化的有机物的磺化或通过有机物/碳物在浓 H₂SO₄ 等强磺化剂中的半碳化来制备的。

磺化炭已经从各种廉价的碳源中获得，包括天然有机碳物质，如糖、碳水化合物、纤维

素材料、木质素、污泥、农业废弃物(如：果壳、秸秆、种子覆盖物、牛粪、玉米芯)、工业废碳化物(油沥青、多环芳烃化合物、石油焦、甘油、木炭)、工业废碳(油沥青、多环芳烃化合物、石油焦、甘油、焦炭等)和商业聚合物树脂。类似的磺化炭也可以通过磺化更昂贵的碳载体得到，如模板碳化物(有序介孔碳化物、沸石模板碳化物)，商业碳支撑物(玻璃质碳、活性炭、碳泡沫和碳纤维)，以及纳米结构碳化物(石墨烯、氧化石墨烯、纳米管和碳点)获得。炭材料的磺化通常是与磺化试剂如浓 H_2SO_4 、发烟 H_2SO_4 、气态 SO_3 、 ClSO_3H 、对甲苯磺酸或含 SO_3H 的芳基重氮化合物等反应来实现的，还通过半/不完全磺化含 SO_3H 酸的大分子如木质素磺酸和聚苯乙烯磺酸以及聚合物前体(如 4-羟基苯磺酸、羟基乙基磺酸等)来制备磺化炭，木质素磺酸盐或木质素磺酸盐盐也已通过苯酚-甲醛型缩合反应转化为 SO_3H 酸性树脂。

磺化炭材料(SO_3H 功能化酸性碳材料)作为一种功能化炭材料，是固体酸家族中较新的成员，其特点是生产成本低，布氏酸度高($\text{H}^0 \leq -11$)，与浓 H_2SO_4 相当。由于这些材料具有高化学、机械和热稳定性，可定制的孔结构以及表面化学等特点，已被许多专家推荐为液态 H_2SO_4 的理想替代品，应用于催化、电催化、水处理、 CO_2 捕集和储能等领域。催化，特别是大分子和生物分子催化，是最有趣的领域之一，在这个领域中，磺化炭已被证明优于传统的均质矿物酸和固体酸催化剂(沸石、离子交换树脂、硫酸化金属氧化物等)。

3.2 标准制定工作的目的和意义

工信部明确表示将碳基材料纳入“十四五”原材料工业相关发展规划。新材料被誉为制造业的“底盘”，是支撑国家重大工程和战略性新兴产业的重要基础。而处于“金字塔”基上的碳基新材料，是品种多、应用广、附加值高的典型一族。在前沿炭材料领域，我国处于与国际并行乃至领跑状态，相关产业正加速崛起，“如何在低成本大规模制备的基础上，开拓应用场景，推进产业化，对于抢占新兴产业制高点具有重要战略意义”。目前涌现的碳基新材料，主要包括碳纤维、特种石墨、纳米碳、多孔炭和储能炭材料等。“碳基新材料作为国民经济的关键基础材料，拥有极为广阔的下游应用领域和巨大的市场空间。

磺化炭材料作为新兴的固体酸催化剂，具有低成本、高酸度($\text{H}^0 \leq -11$)、高机械和热稳定性、丰富孔结构以及表面功能基团等特点，广泛应用于包括酯化、酯交换(反酯化)、贝克曼重排、乙醛化、醚化、水解等方面都有很好的行为，还应用于脱水，以及各种 C-C、C-N 和 C-O 成键反应，如烷基化、烷基化/羟烷基化、交-醛缩合、Michael 缩合、Knoevenagel 缩合、酰胺化、还原性酰胺化、氧化和多组分有机反应(如 Biginelli 反应)。另外磺化炭丰富的孔道结构和表面功能基团，使其广泛应用石油钻井液、阻燃剂、吸附剂、土壤改良剂和

炭基复合肥等方面。磺化炭材料很早就应用于石油钻井液方面，并由中石油渤海钻探工程公司制定了中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T5092-2017《钻井液用降滤失剂 磺化褐煤 SMC》，石油工业油田化学剂质量监督检验中心等单位制定了中国石油天然气集团公司企业标准 Q/SY 17095-2016《钻井液用封堵剂 磺化沥青》。湖南恒信新型建材有限公司与中南林业科技大学共同完成的“磺酸基生物炭阻燃剂制备及其在木塑板中应用关键技术”通过了湖南省林学会组织的成果鉴定，磺化炭/竹木纤维木塑板的技术研究和产业化示范，不仅缓解木材供需矛盾，有利于推进绿色建材的绿色生产，同时还可带动林业、化工、家装等诸多行业发展，增加就业渠道，具有非常广阔的产业化前景，可在全国范围内推广。磺化炭材料逐渐开始了工业化应用。

磺化炭材料的主要碳源为生物质。近几年，由于对矿物质能源危机感的增强，双碳已经成为国家战略，生态建设、土壤固碳、碳捕集封存等组合工程去除不得不排放的二氧化碳成为实现“减碳、固碳”合适的技术手段，开发以生物质为原料的新型炭材料引起了世界范围的重视。**废弃物转化为燃料和原料成为挪威船级社**近日发布《能源转型展望 2021——技术进步报告》中未来 5 年决定能源转型成效的 10 大关键技术。生物质产业的发展将使人类不再过分依赖化石资源，也是未来人类与大自然长期和谐共存的必由之路。生物质磺化炭材料代替液体酸提升了化工绿色化水平，用于污染物吸附和土壤改良可以实现循环经济的绿色发展，具有较高的技术难度和科技含量。磺化炭材料缺少相关产品标准和技术规范，国家也缺少相应的管理法律、法规和技术标准对磺化炭材料的制备及应用进行有效的规范管理，这些问题阻碍了磺化炭材料的高值化应用。

发展循环经济标准化是我国乃至世界经济的发展趋势，制定循环经济产物的团体标准，可以带动整个产业链的开发和标准化，为充分利用磺化炭材料在固体酸催化反应、有机物和重金属的吸附、土壤改良、电容器等方面的应用，适应市场需求，指导企业生产，保证市场产品质量，非常有必要建立磺化炭产品团体标准，以促进我国磺化炭材料高值综合利用事业的健康发展，提高我国循环经济水平。碳达峰碳中和的循环经济发展模式被纳入国家绿色发展规划，建立磺化炭团体标准对于循环经济产业绿色发展、产业创新与市场接轨等方面具有重要的经济效益和社会意义。

3.3 国内外相关法律、法规 and 标准情况的说明

经查阅，2017 年 3 月 28 日国家能源局发布了《钻井液用降滤失剂 磺化褐煤（SY/T 5092-2017）的产品标准，规范了钻井液用磺化褐煤的技术要求、试验方法、验收规则及标志、包装、贮存和运输。石油工业油田化学剂质量监督检验中心等单位制定了中国石油天然

气集团公司企业标准 Q/SY 17095-2016《钻井液用封堵剂 磺化沥青》。其他相关国内外标准有：

- 1) GB/T 17664-1999《木炭和木炭试验方法》，适用于以木材为原料烧制而成的木炭；
- 2) GB/T 7702.702008《煤质颗粒活性炭试验方法 碘吸附值的测定》，适用于煤质颗粒活性炭碘吸附值的测定，也适用于粉状煤质活性炭；
- 3) GB/T 32560-2016《活性炭分类和命名》，适用于各类原料和和各种方法生产的活性炭的分类方法和命名规则；
- 4) GB/T 7701.04-1997《净化水用煤质颗粒活性炭》，适用于工业用水的脱氯、除油，生活饮用水以及污水的深度净化处理用的煤质颗粒活性炭；
- 5) GB/T13803.2-1999《木质净水用活性炭》，适用于以木质为原料生产的无定形颗粒活性炭，主要用于饮用水、酒类、各类清凉饮料用水的净化处理；
- 6) GB/T 13803.3-1999《糖液脱色用活性炭》，适用于以木质为原料生产的粉状活性炭主要用于葡萄糖工业的脱色，也可以用于饴糖、蔗糖、果糖、木糖等其他糖液的脱色；
- 7) GB/T 26913-2011《竹炭》，适用于以竹材为原料通过热解方法制得的竹炭；
- 8) NY/T3041-2016 生物炭基肥料，适用于以作物秸秆等农林植物废弃物质生产的生物炭为基质，添加氮磷钾等养分中的一种或几种，采用化学方法和（或）物理方法混合制成的生物炭基肥料。

4 工作过程

1) 2021年1月，中国科学院过程工程研究所和北京中富瑞科环保科技有限公司向中国硫酸工业协会提交《磺化炭团体标准项目建议书》；

2) 2021年2月，中国硫酸工业协会召开了团体标准审查会，《磺化炭》团体标准通过专家审查获批立项；

3) 2021年2月，在中国硫酸工业协会团体标准技术委员会的指导下，项目启动会暨第一次工作组讨论会在北京召开，会上对标准框架及相应具体内容、指标等进行了讨论，会议决议对各参编单位的工作内容进行了分工，在会后由主编单位着手进行团体标准工作组讨论稿的编写，并由各参编单位对未确定的技术指标进行检测；

4) 2021年3月~4月，针对磺化炭的来源、制备、性能应用等开展了广泛的前期研究，并查阅了大量相关的文献、标准、规范等，为标准的编写奠定了基础；

5) 2021年4月19日，中国硫酸工业协会硫和硫酸团体标准专家委员会指导下，协会组织专家对《磺化炭》（建议稿）进行了研讨，会上对标准的规范性引用文件、定义、技术污染控制要求等进行了讨论，并提出了具体修改建议。

2021年5月~12月，标准工作组根据专家建议对《磺化炭》（建议稿）进行了修改，最

终形成了标准的征求意见稿和编制说明。

(二) 标准编制原则和确定标准主要内容的依据

1 标准编制原则

本标准在编制过程中，严格遵循“规范性、一致性、适用性、先进性”的原则，与国际通行标准接轨，注重标准的适用性。

1) 规范性原则

本标准依据国家标准 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001《标准编写规则》等相关规定进行编写。

2) 一致性原则

尽量与现行有效的国家法律、法规、标准保持一致，对磺化炭产品的技术指标和要求作出相应的规定。

3) 适用性原则

本标准制定过程中，归口单位、起草单位以及生产厂家相互多次交换意见和建议，探讨标准内容的可行性，确保磺化炭产品的技术指标可以有效适用于磺化炭材料生产、应用等工业过程，得到用户的认可。

4) 先进性原则

本标准在制定过程中，查阅了相关的法律法规、标准资料、科研论文，多次与生产厂家进行咨询和研讨，并参考国内外相关标准，确保本标准的国内先进性水平。

2 确定标准主要内容的依据

确定标准主要内容的依据有：

参考现有的国家标准《GBT 26913-2011 竹炭》、行业标准《钻井液用降滤失剂 磺化褐煤》（SY/T 5092-2017）、生物炭基肥料（NY/T3041-2016）和企业标准《磺化炭 Q/LBT 01—2021》，据此确定磺化炭的适用范围、技术要求、试验方法、验收规则及标志、包装、贮存和运输等要求。

3 磺化炭的产品介绍

3.1 产品性能

3.1.1 化学性能

磺化炭材料含有丰富的硫和氧基团，具有较强的酸性和吸附性能，其吸附包括物理吸附和化学吸附，既取决于孔隙结构，又取决于化学组成。

磺化炭作为替代性固体酸催化剂，在各种有机转化中，包括酯化、酯交换(反酯化)、贝克曼重排、乙醛化、醚化、水解等方面都有很好的行为。还应用于脱水，以及各种 C-C、C-N 和 C-O 成键反应，如烷基化、烷基化/羟烷基化、交-醛缩合、Michael 缩合、Knoevenagel

缩合、酰胺化、还原性酰胺化、氧化和多组分有机反应（如 Biginelli 反应）。最重要的是，由于其良好的表面结构和强 Brønsted 酸性，所得到的材料在液相催化转化生物质和生物质组分为燃料、添加剂和化学品等高价值产品时非常有用。例如，这种固体酸已被应用于脂肪酸的酯化、甘油三酯的酯化、甘油的乙酰化和醚化、多糖（纤维素、半纤维素、菊粉和淀粉）的水解、单糖的脱水以及可再生呋喃的缩合/交联。磺化炭的催化性能和稳定性既取决于工艺条件，也取决于所用碳的表面质地，因此，这些性能受磺化路线和碳前体的影响很大。

3.1.2 物理性能

与其他商业吸附剂相比，碳基吸附剂由于具有较高的机械强度和水热稳定性，具有优越性。表面的疏水性能吸引有机反应物，由于水的存在而发生不可预测的反应。一般来说，碳具有几个优点，因为它的表面化学性质可以很容易地通过不同的热处理进行调整。因此，表面的亲水性和疏水性可以得到控制。磺化炭吸附剂在水热条件下的耐水性更稳定。磺化介孔碳因其优异的物理化学性能以及廉价的市场价格，在碳领域及其在环境问题上的应用引起了极大的研究兴趣。介孔磺化炭具有不同的孔隙率和不同的官能团，提高了苯、甲苯和间二甲苯的吸附能力。

3.2 产品用途

3.2.1 催化用磺化炭

磺化炭为液态 H_2SO_4 的理想替代品，应用于各种有机转化中，包括酯化、酯交换(反酯化)、贝克曼重排、乙醛化、醚化、水解、脱水、以及各种 C-C、C-N 和 C-O 成键反应（如烷基化、烷基化/羟烷基化、交-醛缩合、Michael 缩合、Knoevenagel 缩合、酰胺化、还原性酰胺化、氧化等）。

3.2.2 吸附用磺化炭

磺化炭材料具有不同的孔隙率和不同的官能团，其优异的吸附性能可以用于水处理吸附剂、土壤改良、气体捕集和等环境领域。

3.2.3 炭基复合肥用磺化炭

磺化炭具有比热解炭更多的功能基团，因而表现出更强的金属离子和化学物质的吸附性能，作为炭基复合肥比热解炭具有更好的沃土又促生、增产又优质、减肥又增效的独特农业效能。秸秆炭化还田改土技术路径成为农业减肥减排增产优质的关键技术途径，被农业部正式列为秸秆资源化的十大模式之一。

3.3 磺化炭的生产工艺

磺化炭材料的制备一般需要将原料先经过炭化处理，再通过磺化引入磺酸基团，使之具

有与硫酸相当的酸性。为简化工艺降低成本，用浓硫酸直接炭化磺化生物质制备磺化炭材料成为研究的热点。对于不同原料和处理过程，主要有以下几种制备方法：

3.1.1 原位磺化方法

原位磺化路线是基于一种内在的方法，利用硫酸的脱水炭化特性使其中碳化和磺化步骤同时进行。这种方法与后嫁接方法相比，具有若干优势，包括降低成本、减少环境危害（在大多数情况下）、能源需求低和 SO_3H 功能化程度高。

3.1.1.1 用 H_2SO_4 同时进行磺化和碳化的方法

用浓 H_2SO_4 (质量过剩 10-20 倍) 在高温下直接处理碳质物质是一种非常有效的技术，可以得到 SO_3H 功能化的碳催化剂。Hara 和同事最初证明了 SO_3H 密度高达 4.9 mmol/g，通过在 250 °C 的浓 H_2SO_4 存在下直接加热聚芳烃化合物如萘、蒽和冠烯 15 小时。Mahdavi 等人用同样的合成程序，从蔗糖(在 250 °C 下用浓 H_2SO_4 加热)中得到了 SO_3H 密度高达 7.3 mmol/g 的碳材料，以类似的方式处理甘油沥青也得到了 SO_3H 基团密度较低的类似材料(1.9 mmol/g)。虽然这种路线已被证明在制备极高 SO_3H 密度(4.9-7.3 mmol/g)炭材料时有许多优点，但由于使用大量过量的 H_2SO_4 (超过碳源的 10~20 倍)、释放大量的酸性气体(SO_2 和 SO_3) 以及在碳化和洗涤步骤中产生的中和废物带来的环境危害和安全问题，使得该工艺在大规模生产中不实用，然而，Zhang 等人、Mao 等人 and Malina 等人用碳水化合物前体(淀粉、棉花和竹粉)在更温和的条件下(80-180°C)，通过用 80%-98% 的 H_2SO_4 加热，可以诱导炭化/碳化和磺化，得到 SO_3H 功能化的酸性碳催化剂。此外，通过随后用浓 H_2SO_4 对所得到的材料进行磺化，可以实现 SO_3H 功能化的高度(1.13-1.87mmol/g)。同样，在 Lee, Liang 等人，和 Chen 等人的单独研究中也证明了这一点，通过在温和得多的条件下(120, 150 和 150-175°C, 1-6 小时)用过量的浓 H_2SO_4 加热，商业木质素磺酸盐也可以有效地转化为 SO_3H 功能化的碳质催化剂。这些材料也提供了合理的 SO_3H 密度为 0.92-1.4mmol/g。黑液也同样在 200°C 下处理 12 小时，产生具有 0.74-0.78mmol/g 的 SO_3H 位点的酸性碳材料。从机理上讲，有人提出该反应是通过最初形成的磺芳烃，然后是不完全炭化来进行的(图 1)。直接处理有机物(如，在水热条件下(180°C, 24 小时)，用浓 H_2SO_4 直接处理有机物(如葡萄糖、脱油压饼)，也有报道称可得到具有高 SO_3H 密度的类似材料。

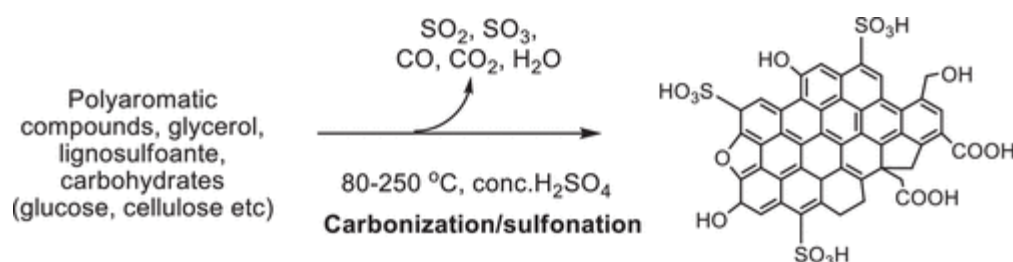


图 1.通过 H₂SO₄ 同时进行磺化和碳化获得磺化炭的通用方法示意图

虽然用 H₂SO₄ 同时磺化和碳化是获得 SO₃H 功能化程度较高的酸性碳催化剂的一条有效而简单的途径，但这些材料具有可忽略的孔隙率、氧功能位点密度高(1-7.3mmol/g)、热稳定性差等特点，因此在疏水性介质和高温下应用时效率较低。另外，这些碳具有软(刚性较差)的结构，多聚程度较低，由于这种结构，在液相反应中，特别是在 100°C 以上的溶热/水热条件下，以及使用高脂肪酸和甘油三酯等疏水性有机反应物时，一些 SO₃H 功能化的芳香族片段很容易溶出到反应介质中。

中科院过程所联合山东鲁北化工股份有限公司、北京中富瑞科环保科技有限公司，以烷基化废硫酸为代表的高浓度有机废硫酸为磺化剂，研究了稻壳、芦苇秸秆、抗生素菌渣、树脂等有机固废的协同炭化-磺化的技术，解决了反应过程的废酸及废气处理的难题，实现规模制备有高度 SO₃H 功能化的磺化炭材料(酸量最高可达 5.5017mmol/g)。通过分析和测试，磺化炭材料中有毒有害物质和重金属离子都远低于国家标准，具有较强的酸性和优异的金属离子吸附性能，可以实现油酸和甲醇的酯化反应转化率连续 5 批大于 90%。该技术可以大幅度的提高磺化炭的收率，较先炭化再磺化工艺提高磺化炭收率约一倍，同时减少制备过程中二氧化碳的排放，处理过程产生的二氧化硫可以作为硫酸的原料，并且排气中不含二恶英等，具有很好的环境效益和经济效益。

4.1.2. 用有机磺酸同时进行碳化和磺化：

在有机硫酸盐存在的情况下，有机物的同步磺化和碳化是另一种原位方法，它也能产生高酸性 SO₃H 功能化磺化炭。然而，与 H₂SO₄ 不同，使用有机硫酸盐试剂需要水热反应条件，以诱导碳化并防止低沸点有机硫酸盐的蒸发逸出。在典型的合成过程中，将碳前体、有机硫酸盐试剂和水均匀混合，并在 180°C 下进行水热碳化(4-24 小时)。所得的碳材料通常表现为具有高度 SO₃H 功能化的水炭状碳结构(最高可达 2.4mmol/g)。有机磺酸如对甲苯磺酸和羟乙基磺酸是大多数研究中首选的磺化试剂，而在碳前体方面，由于葡萄糖在水中的溶解度较高，一直是首选。最近，一种危害性较小的非挥发性有机化合物--磺基水杨酸也被发现是一种高效磺化剂。Qi 等人证明，通过对葡萄糖和磺基水杨酸 2:1(w/w)的混合物进行简单的水热处理，可以很容易地得到具有 SO₃H 基团功能的碳微球。类似地，通过葡萄糖、柠檬酸和羟乙基磺酸(10:5:1 w/w 比例)的混合物在 180 °C 下水热处理 4 小时，也得到了比表面积达 138 m²/g 的磺化炭微球；同时，Maneechakr 等通过水热处理得到了比表面积达 162 m²/g、SO₃H 功能化程度高的磺化炭微球(1.82 mmol/g)，在 180 °C 下对 6:1(w/w)的羟乙基磺酸和 β-环糊精混合物进行 4 小时的水热处理，此外，以类似的方式处理 2:1(w/w)的糠醛-羟乙基磺

酸和糠醛-对甲苯磺酸混合物后，也得到了磺化炭材料。然而，尽管迄今为止还没有提出任何机制，但该反应很可能是通过同时形成磺芳基化合物及其与碳前体的水热碳化来进行的。这里还值得一提的是，微球磺化炭碳化物通常比在 H_2SO_4 中碳化得到的材料具有更大的比表面积($>128 \text{ m}^2/\text{g}$)。

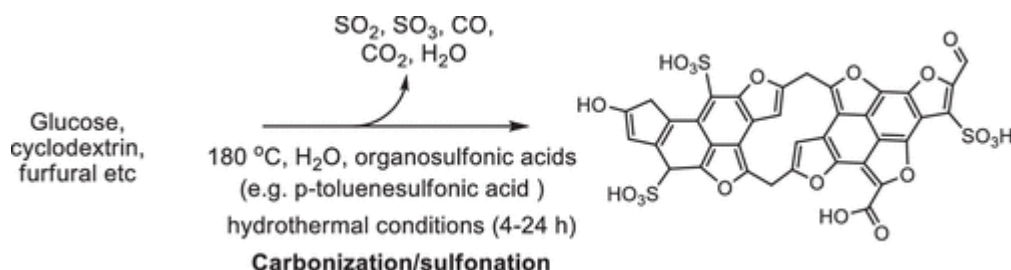


图 2. 用有机磺酸同时进行磺化和碳化而获得磺化炭的直接水热法的示意图。

在另一种方法中，首先将碳前体与对甲苯磺酸以 1:1-1:4 w/w 的比例均匀混合，并在 180°C 的密封特氟隆衬里容器中直接加热。利用这种方法已经从葡萄糖和 β -环糊精中得到了 SO_3H 功能化的酸性碳。王等人提出了这种方法的变体，他们通过处理十二烷基苯磺酸钠/ H_2SO_4 和糠醛的混合物，在 180°C 下处理 24 小时，生产了 SO_3H 功能化的两亲碳。很可能即使在没有水的条件下，该反应也遵循类似于水热碳化/磺化的机制，因为碳前体脱水后会产生足量的 H_2O 作为副产物。然而，这些在无水条件下生产的材料与在水热条件下获得的材料的主要区别在于其孔隙率降低(比表面积 $<40 \text{ m}^2/\text{g}$)。

总的来说，用有机磺酸同时进行磺化和碳化，在环境安全(不释放酸性气体、磺化剂用量较少、条件较温和)和能源投入方面具有一些优势。即便如此，这些碳材料也有缺点，由于存在高密度的氧功能位(高达 4 mmol/g)而产生的高亲水性，以及较差的热稳定性和操作稳定性(碳框架中的多聚程度低)，使其在涉及疏水性介质和高温时的吸引力下降。

4.1.3. 其他原位磺化方法

还有人开发了非常规的原位磺化技术，例如，Konwar 等人通过温和的热解($350\text{-}450^\circ\text{C}$)和离子/ H^+ 交换的冰置、水溶性聚电解质聚合物，即木质素磺酸钠/聚苯乙烯磺酸钠(或它们的混合物)，得到了 SO_3H 官能化($0.32\text{-}1.24 \text{ mmol/g}$)的中微孔酸性碳化物。在相关工作中，Duyckaerts 和合作者在 $400\text{-}800^\circ\text{C}$ 下，以蔗糖为碳源、硫酸为硫源、 $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为结构引导剂的水溶液为原料，通过一步法喷雾热解生产了介孔磺化碳材料。在他们的工作中，以 Li_2SO_4 为结构引导剂，制得了比表面积为 $506 \text{ m}^2/\text{g}$ ，介孔尺寸分布在 $2\sim 8 \text{ nm}$ 之间的碳材料。

也有人用廉价的葡萄糖作为碳源以及非表面活性剂模板前体 TEOS 作为二氧化硅前体以及 H_2SO_4 作为硫(SO_3H)前体，用原位方法合成了中孔 SMSiCs，将含有 TEOS、葡萄糖、

H₂O 和 H₂SO₄(分子比为 1:0.385:4.8:0.88)在 N₂ 气氛中于 300 °C 下直接碳化, 也有利于葡萄糖基团直接转化为带有磺基的疏水性碳片, 并被困在稳定的亲水性二氧化硅基质中, 得到 SMSiCs。同样, 在复合合成过程中, 加入(3-巯基丙基)-三甲氧基硅烷作为硫前体, 三氯蔗糖作为 Cl 前体, 通过改良的溶剂蒸发诱导的三功能团共组装, 合成了具有 SO₃H 和 Cl 位点功能的双功能介孔 SMSiCs。为了获得 SO₃H 位点, 将固化后的 MSiCs(200 °C, 在 N₂ 中 15 小时)复合材料简单地用 H₂O₂ 氧化, 在其他相关工作中, 得到了各种具有高度 SO₃H 功能化的 SMSiCs(1-2.9 mmol/g), 在 H₂SO₄ 作为激活剂存在的情况下, 在 250 °C 下将对甲苯磺酸与介孔二氧化硅材料(SBA-15、气相二氧化硅和空心二氧化硅)浸渍碳化, 得到了对甲苯磺酸。

这些非常规的原位磺化方法(木质素磺酸盐的直接热解和喷雾热解)显示出大量生产酸性碳化物的潜力, 因为它们解决了与传统方法有关的几个问题(消除了浓 H₂SO₄ 的使用、酸性废物的产生和大量酸性气体的释放), 同时又不影响所得材料的特性。事实上, 这些材料在质地性能(孔径、表面积等)和表面 SO₃H 酸度方面都很优越。

4.2. 炭化后磺化方法

炭化后磺化方法是基于用不同的磺化试剂处理碳材料(或碳载体), 以产生共价键的 SO₃H 位点。后磺化方法的最大优点是保留了碳的原始介观结构/纳米结构, 这使得它有可能获得具有不同(和可调整的)结构特性、表面化学性质(疏水性/亲水性)和 SO₃H 功能化程度的广泛材料。同样重要的是要强调的是, 在原位方法中, 由于 SO₃H 位点容易被还原, 硫种的氧化状态受到合成条件的显著影响。在许多情况下, 通过原位功能化方法获得的碳材料表面上同时存在 SO₃H 和低价 S 位。事实上, 有研究清楚地表明, 当碳化/磺化温度从 300°C 提高到 450°C 时, 由于碳热还原, 几乎 40% 的 SO₃H 位被还原成低价 S 种。

4.2.1. 浓 H₂SO₄ 和发烟 H₂SO₄。

在高温(80-150°C)下, 用 H₂SO₄ 对碳/碳化材料进行磺化是在碳材料上建立共价键 SO₃H 位点的一种非常常用的磺化方法。

该方法最初是由 Hara 和合作者提出的, 在过去的十年里, 该方法的几种变体已经得到了发展和全面的研究。此外, 合成路线被优化为不同类型的碳支持, 包括部分碳化材料, 水焦/水热碳, 活性炭, 有序碳和碳纳米材料(图 3)。

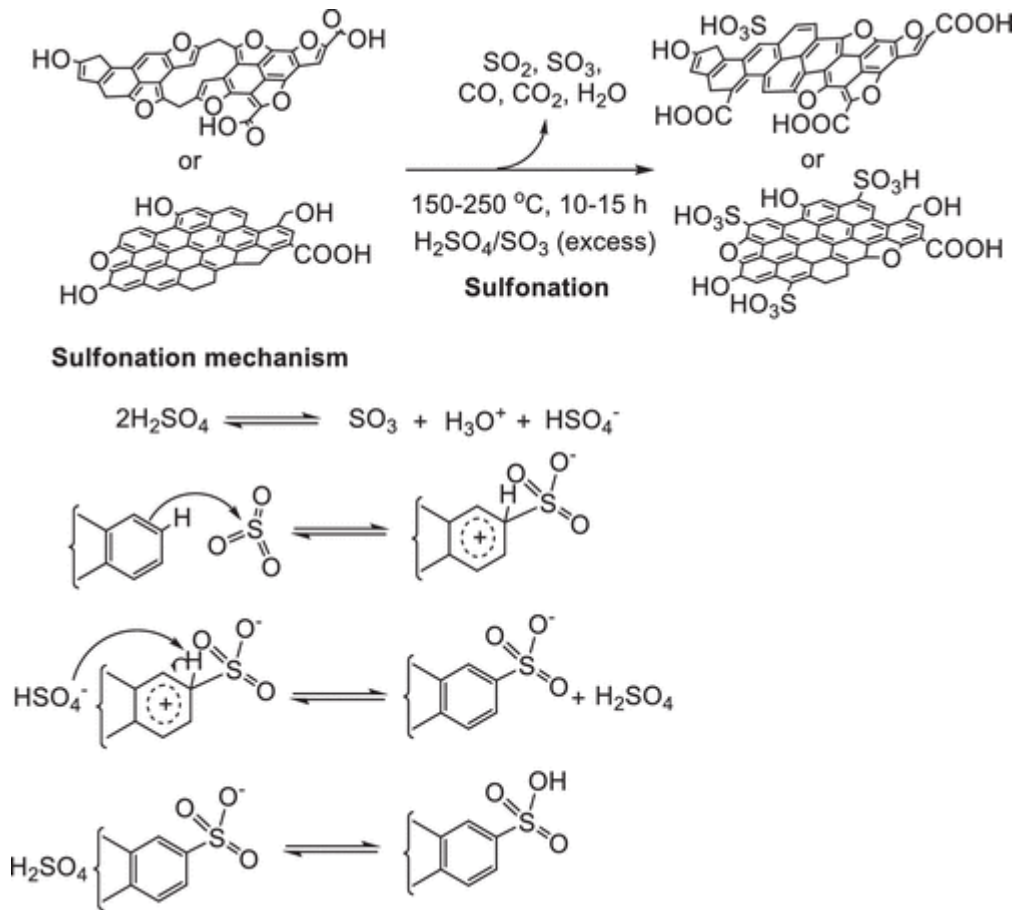


图 3. 获得磺化碳材料的通用（后嫁接） H_2SO_4 磺化方法示意图

磺化程度(以所得产物的 SO_3H 密度表示)受(a) H_2SO_4 的强度、(b)温度、(c)持续时间和(d)碳支撑的框架结构影响。在 Hara 等人的原作中，通过对葡萄糖和蔗糖等半碳化(400°C)的天然糖类在 150°C 的 N_2 中磺化 15 小时，得到了 SO_3H 官能化的酸性碳催化剂。他们的研究表明，用发烟酸 H_2SO_4 (15wt% SO_3) 生成的磺化碳比用浓 H_2SO_4 得到的材料(2.5mmol/g 总量和 1.2mmol/g SO_3H 密度)形成了更高的酸位密度(2.5mmol/g 总量和 1.2mmol/g SO_3H 密度)。发烟酸 H_2SO_4 作为更有效的磺化剂的有用性也在许多其他的研究中得到了记载。(16,46,55,93,98)Lou 等人利用四种不同的碳水化合物前体，即 d-葡萄糖、纤维素、蔗糖和淀粉，通过碳化-磺化路线制备催化剂后，研究了碳前体对 SO_3H 密度的影响。作者观察到， SO_3H 密度下降的顺序为：淀粉衍生催化剂(1.83 mmol/g)>纤维素衍生催化剂(1.68 mmol/g)>蔗糖衍生催化剂(1.59 mmol/g)>d-葡萄糖衍生催化剂(1.48 mmol/g)。在另一项研究中，用葡萄糖浸渍的 Amberlite XAD1180 生产了一种磺化碳复合固体酸 (P-C- SO_3H)，其 SO_3H 密度比磺化碳高 3 倍 (2.42 vs 0.82 mmol/g)。所得到的复合材料，即葡萄糖浸渍聚合物基体(Amberlite XAD1180)，经热解(300°C)后，用浓 H_2SO_4 对其进行磺化，与葡萄糖基磺化碳的合成路线类似。

据报道,用浓 H_2SO_4 对糖(葡萄糖、木糖)衍生的水炭进行磺化,可得到类似的材料,其 SO_3H 密度在 0.56-0.95mmol/g 范围内。但是,用 H_2SO_4 加热的同时,会导致水炭表面的氧化,并产生额外的羧基位点,从而大大增加了氧功能团的密度(几乎增加了 1.2-1.3 倍)。在另一项工作中,用浓 H_2SO_4 对碱木素进行水热处理(240°C, 10 小时)(180°C, 12 小时)磺化,得到了 SO_3H 密度较高的材料(1.2mmol/g)。同一作者还表明,通过在水热处理过程中加入 50% 丙烯酸,产生了具有 2 倍增强的 COOH (2.88 mmol/g)和 1.2 倍增强的 SO_3H 密度(1.53 mmol/g)的材料。同样,对水热处理的大叶藻进行磺化处理,产生的磺化水热炭, SO_3H 位点的浓度约为 0.953-1.62mmol/g。与木质素和木质纤维素基水热炭相比, SO_3H 功能化程度较高,这很可能是由于与糖基水热炭相比,存在更多的芳香化碳框架结构。

无论碳结构如何,对于这两种试剂(发烟或浓 H_2SO_4)磺化被认为是通过亲电取代机制进行的(图 3)。然而,实际功能化过程中伴随着许多副反应,如氧化、脱水、缩合、交联等,显著地改变了其结构和支撑/载体。事实上,在磺化过程中芳香环氧化形成的碳表面的石墨烯羧基团负责稳定无定形含碳 SO_3H 基团上 SO_3H 位点的 C-S 键。

关于磺化时间影响的研究表明,~15 小时是完全功能化的最佳时间。在另一项研究中,Zhang 等发现通过将磺化温度从 150°C 提升到 250°C,可以使活性炭基酸性碳催化剂的 SO_3H 密度提高 3 倍左右(保持孔结构不变),不过进一步提高磺化温度会导致 SO_3H 密度的降低和活性炭孔结构的塌陷。在较高的磺化温度下(高于 250°C), SO_3H 密度的降低和结构的塌陷是由于 C- SO_3H 基团的热分解和碳表面氧化所致。用 HNO_3 对活性炭进行预氧化也被发现有利于提高 SO_3H 密度。然而,对于不同的碳支撑,最佳的磺化温度可以有很大的变化,例如,半磺化材料为 150°C,有序介孔碳为 180°C,活性炭和 CMK-3 为 250°C。图 4a 总结了不同碳支撑的 SO_3H 密度与磺化温度的变化趋势。

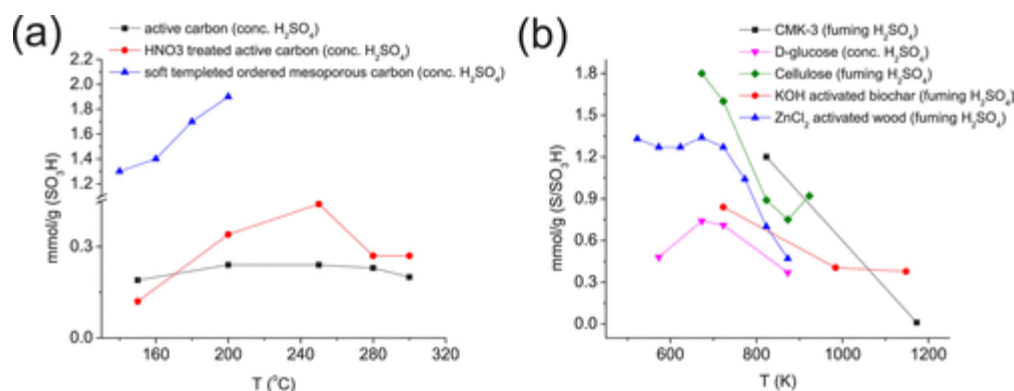


图 4. (a)磺化温度和(b)碳化/热解温度对 SO_3H 位点密度的影响。

另外,磺化可以在特氟龙密封的高压釜中在水热条件下进行,这提供了一个比传统方法

更安全和更容易的方法。为诱导 H_2SO_4 (发烟和浓缩) 进行 SO_3H 功能化(磺化), 在碳支撑物内存在缺陷的多环芳环(混合 sp^2/sp^3) 和升高反应温度是必要的(150°C 或更高)。事实上, 对浓 H_2SO_4 和发烟 H_2SO_4 的磺化(或活化)温度对磺化的影响进行的独立研究表明, 随着磺化温度的升高, SO_3H 密度有下降的趋势。这与温度升高时得到的材料的结构有序性和疏水性增加是一致的。换句话说, 磺化温度的提高降低了多环芳环的缺陷量, 增加了碳支撑的 sp^2 交联量(图 4b)。用 H_2SO_4 对水热处理纤维素和 KOH 活化的水热处理纤维素进行磺化的比较研究, 也得到了相同的结果: 水炭衍生材料的 SO_3H 密度(0.953mmol/g) 比 KOH 活性炭 (0.172mmol/g) 高约 5.5 倍。

然而, 同样需要强调的是, 这种磺化也伴随着比表面积的明显损失(高达 $709\text{m}^2/\text{g}$), 在低活化/磺化温度下获得的多孔碳支撑物的情况下, 由于 H_2SO_4 的氧化作用导致孔隙结构的崩溃, 甚至可以观察到孔隙率的完全丧失(图 5)。还需要注意的是, 用浓缩的 H_2SO_4 或发烟的 H_2SO_4 对介孔碳支撑物进行液相磺化, 会导致孔结构恶化甚至严重塌陷, 而在某些情况下, 它被证明通过碳前体的活化/氧化而产生孔隙。还研究了用 $50\%\text{SO}_3$ 在 H_2SO_4 中(60°C 48 小时)以及 SO_3 (室温 6 天) 的气相磺化作为功能化的替代途径。发现这些方法在获得更高的 SO_3H 功能化程度(比浓 H_2SO_4 高 2-3 倍) 和保留碳孔结构方面是强大的。然而, 由于使用挥发性的剧毒酸性气体, 使得气相磺化 "不环保", 在大规模材料制造中不实用。

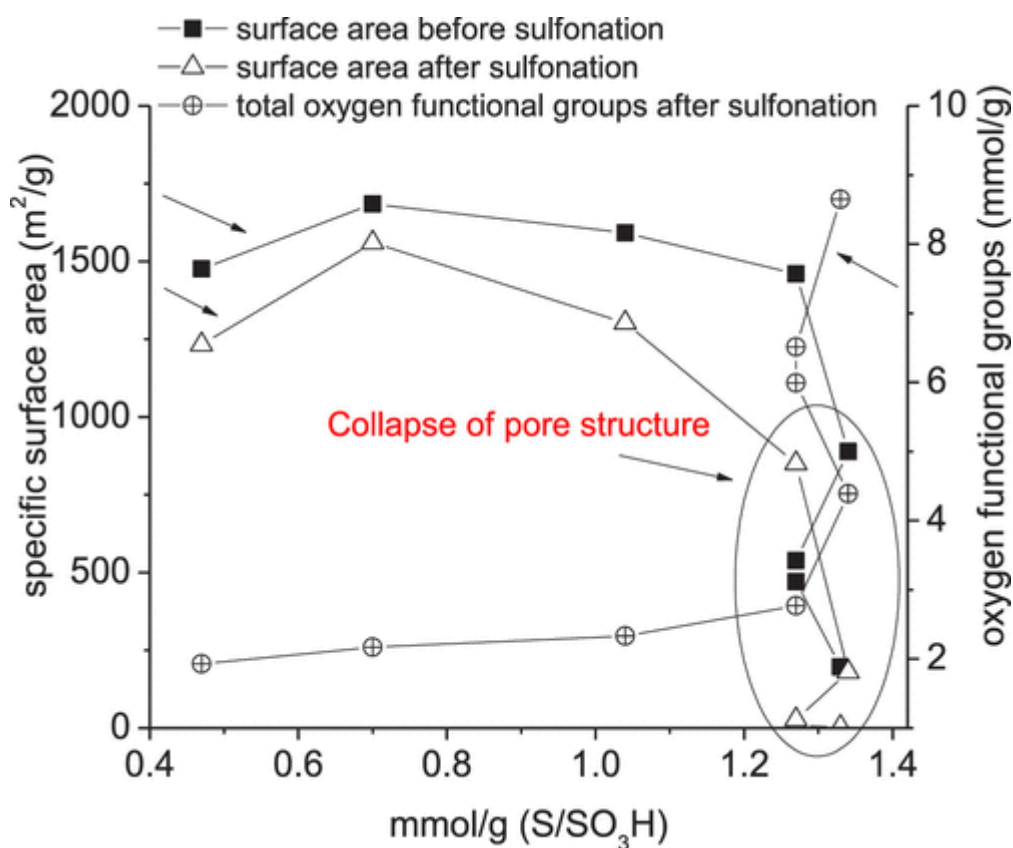


图 5. SO₃H 密度作为氧功能团和比表面积在用发烟 H₂SO₄ 磺化前后的函数。

综上所述, 浓 H₂SO₄ 和发烟 H₂SO₄ 是高效接枝碳表面 SO₃H 位点的最通用和廉价的磺化试剂。此外, 它们的适用性仅受限于产生有序(疏水性)碳材料的倾向降低和苛刻的温度要求。同样重要的是要在这里指出, 一些由液相 H₂SO₄ 获得的磺化炭(特别是那些基于半磺化材料的, 呈现出低程度的多聚物) 容易被 H₂O 吸附以及 SO₃H 位点的浸出而失活。

4.2.2. 用 ClSO₃H 进行磺化

ClSO₃H 是一种比发烟或浓 H₂SO₄ 强得多的磺化剂。因此, 用 ClSO₃H 进行磺化通常在室温下进行。由于 ClSO₃H 的侵蚀性, 它一直是多聚物程度较高的硬质碳材料磺化时的首选试剂, 如碳纳米材料、模板碳、商用碳支架(Starbons-300)和碳氮化物。

在典型的合成程序中, 将碳支撑物分散在过量的二氯甲烷(干)中并搅拌。在下一步中, ClSO₃H 以滴加的方式缓慢地加入到反应混合物中, 并搅拌 12 小时, ClSO₃H 和碳支撑的质量比在约 1-18 的范围内变化。石墨烯和模板化微孔碳化物也同样通过 ClSO₃H 处理得到了具有 SO₃H 基团的磺化氮化碳。水热得到的氧化石墨烯单体也很容易在室温下用 ClSO₃H 磺化(2 小时内), 得到具有高密度 SO₃H 基团的磺化材料(1.96mmol/g)。该过程在对 Fe₃O₄ 纳米颗粒的水热包覆碳层进行磺化时也很有效, 以提供具有非常高的 SO₃H 基团密度的可磁分离的 SO₃H-C@Fe₃O₄ 复合材料(1.4 mmol/g)。有趣的是, 在回流条件下, ClSO₃H-H₂SO₄ 混合物(2:10 和 3:10 v/v)被证明是一种强大的磺化试剂混合物, 在 Starbons-300 上产生了高度的 SO₃H 功能化(密度高达 2.3 mmol/g, 比相同条件下用浓 H₂SO₄ 得到的材料几乎高 2.1 倍)。然而, 它的使用会导致碳结构的侵蚀性氧化和崩溃, 从观察到的磺化 Starbons-300 的总酸度增加了 2.5 倍, 孔隙率(比表面积)减少了 50%可见一斑。

然而, 用 ClSO₃H 进行低温液相磺化, 为通过 C-S 键接枝 SO₃H 提供了一种非常有吸引力的方法, 而不会影响碳支撑的质地和表面性能。ClSO₃H 在对广泛的碳支撑物(从高度有序的石墨碳化物到功能化的氢热碳化物)的效率方面具有优势: 在温和的工艺条件下, 以较低的试剂用量实现高程度的磺化。虽然有少量的 HCl 气体作为副产品释放出来, 但可以很容易地用碱洗涤剂中和。就缺点而言, ClSO₃H 的使用受到其对水分的敏感性、使用非生态友好型氯化溶剂以及重现性问题的限制。

4.2.3. 芳基重氮磷酸盐(4-苯重氮磷酸盐)

通过芳基重氮(Billups 反应)和烷基卤化物(Billups-Birch 反应)的电化学或化学还原来实现碳表面的接枝/功能化, 被认为是生产功能性碳材料的最有效路线之一。这些路线在纳米结构碳和碳电极与不同功能团(包括 NH₂、COOH、OH、CH₃、OCH₃、Cl、Br、SO₃H

等)功能化后, 已被广泛研究。该反应在相对温和的条件下(0-4 或 80°C), 在原液和(稀)酸性水溶液中均在液相中进行, 因此, 该方法对碳前体的结构性质是无损的。

比卢普斯反应(通过化学还原芳基重氮的接枝)也被广泛用于通过芳基重氮磺酸盐(4-苯重氮磺酸盐)与刚性/石墨类碳支撑物(纳米管、石墨烯、有序介孔碳和活性炭)的还原烷基化/芳基化来制备磺化炭(图 6)。磺化剂(4-重氮磺酸盐)既可以通过重氮化的磺酸现场制备, 也可以通过磺酸与硝酸异戊酯或 NaNO_2 反应原位制备。这种功能化路线有几个优点, 包括在液相中使用非氧化性的温和磺化条件, 磺化剂的用量低, 保留母碳的结构和纹理特性, 以及所产生的 $-\text{PhSO}_3\text{H}$ 位点(强键的 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-SO}_3\text{H}$ 位点)的高稳定性。此外, 由于芳基的电子耗散能力, 共价连接的苯磺酸基团有望提供更强的质子释放能力, 由于实现了更强的酸性和更高的 SO_3H 功能化程度, 并且这些材料的高孔隙率导致了比用浓 H_2SO_4 磺化的碳基酸更高的催化活性。



图 6.通过电化学或化学还原法获得磺化炭材料的后嫁接磺化方法示意图。

Feng 等报道了具有高度 PhSO_3H 功能化(1.7-1.95 mmol/g)和大比表面积(689-741 m^2/g)的高有序磺化介孔碳催化剂的合成, 其合成反应程序是在 H_3PO_2 存在下, 用 4-重氮磺酸苯酯磺化 SBA-15-调质有序介孔碳(由糠醇获得, 在 900°C 下碳化)(Billups 反应)。使用相同的磺化程序, CMK-5 和氧化铝调质碳子(C-AI-900、C-AII-900 和 C-AIII-900)也被高密度的 PhSO_3H 基团功能化。高酸性磺化石墨烯材料也用相同的接枝程序从水合肼和硼氢化钠还原的石墨烯氧化物中产生, 于是磺化材料的 PhSO_3H 密度分别为 2~2 和 2.57mmol/g。通过 "Hummers 法" 对石墨进行氧化剥蚀得到氧化石墨烯前体。另外, 在相关的研究中, 以磺化试剂(原位生成 4-苯偶氮磺酸盐自由基)作为磺化试剂(80°C), 得到含 PhSO_3H 的碳纳米纤维、碳纳米笼 (CKT)、软化碳化物、空心介孔碳化物、或碳纳米管。在原位法的另一种变体中, 通过加热由活性炭、磺胺酸和 NaOH 组成的混合物(1:1-14:1 w/w 在 150 mL 水中, 在 5-80 °C 下加热 12 h), 直接得到 PhSO_3H 功能化的活性炭, 并得到最高的 PhSO_3H 密度(0.72 mmol/g), 在

80 °C 下, 使用磺酸与活性炭比为 7:1 时, 得到了商业活性炭, 软化中孔炭, 和 H_3PO_4 活性炭也同样用 4-苯偶氮磺酸盐功能化, 得到 PhSO_3H 功能化活性炭。事实上, Zhang 等人利用 Murnieks 等人描述的优化磺化条件, 对一种自回火的有序介孔碳材料(700°C 碳化, 孔径 11.5nm), 获得了 PhSO_3H 的密度高达 1.97mmol/g 使用较高的磺化温度据报道, 由于异戊基亚硝酸盐的蒸发/降解和芳基的副反应, 降低了功能化效率。

无论碳前体如何, 碳支撑内无缺陷的多环芳环 (sp^2 样) 的存在、低程度的 sp^2 交联 (结构排序)、 H_3PO_2 和温和的温度是必要的 (80 或 0-4°C), 以通过比卢普斯反应诱导 PhSO_3H 的高度功能化。与传统的磺化试剂 (H_2SO_4 , ClSO_3H 和 SO_3) 不同, 4-苯偶氮磺的接枝很可能通过 C-N 键的均聚裂解发生自由基过程, 这也取决于碳载体的还原电位和导电性。事实上, 对于氧化铝调质碳和 H_3PO_4 活化的介孔碳, 在 PhSO_3H 密度方面观察到了碳化/活化温度的正效应; 这些观察结果与所得碳材料的 sp^2 特性随着碳化温度的升高而增加的趋势是一致的 (增加 sp^2 类多环芳环的含量, 图 7a)。

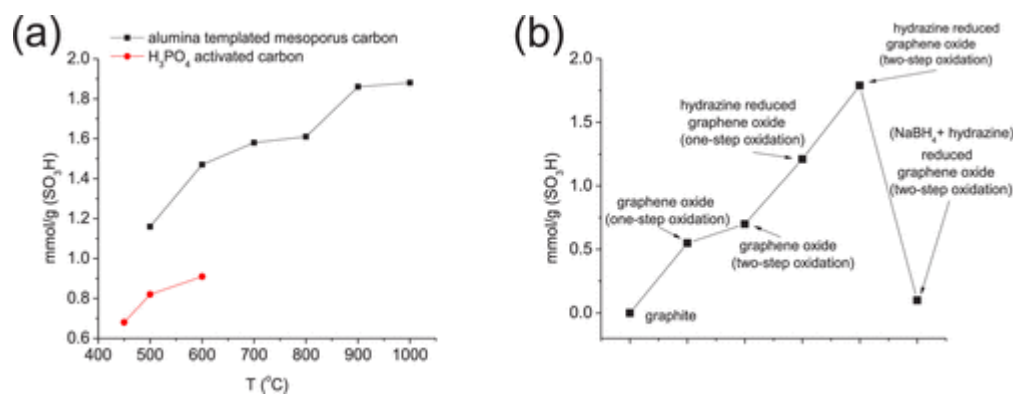


图 7. (a)碳化/热解温度和(b)石墨烯结构对 PhSO_3H 位点密度的影响。

Oger 等人对氧化石墨烯、石墨烯/还原氧化石墨烯(轻度和剧烈还原)以及石墨用 4-苯重氮磺磺化后也得到了类似的结果, 作者观察到肼还原氧化石墨烯样品的 PhSO_3H 负载量高出 2~2.5 倍(1.21 和 1.79mmol/g) 相比非还原的石墨烯氧化物 (0.55 和 0.7mmol/g), 这与表面氧功能团如酚类、环氧类、羧酸类和酮类的存在与 4-苯偶氮磺接枝后的负面影响一致。作者还观察到, 在对石墨烯氧化物进行更激进的两步还原后, 连续使用 NaBH_4 和肼可得到几乎无缺陷、广泛重堆的石墨烯片, 这些石墨烯片非常难以磺化, 这与原生石墨的情况类似 (图 7b)。有趣的是, 当加入 H_3PO_2 作为还原剂加速芳基的形成时, 可达到的 PhSO_3H 负载量下降到 50%左右(0.80mmol/g), 这表明高浓度的芳基有利于芳基-芳基二聚化等不受欢迎的途径。这些结果与活性炭的报告结果形成鲜明对比, 在活性炭中, 在没有 H_3PO_2 作为还原剂的情况下, PhSO_3H 的负载量降低了 50%。同样有趣的是, 附着在碳上的 PhSO_3H 基团

在长时间暴露于强还原剂如 H_3PO_2 时也容易被还原。

然而，4-重氮苯磺酸酯是有效的非氧化性磺化试剂，在温和的条件下，通过 Billups 反应，将碳表面与 PhSO_3H 位点进行控制性共价接枝。这种方法保留了母体材料的介孔通道，并通过简单的调整 4-重氮硫酸盐/碳的质量比和反应温度，对材料性能（ PhSO_3H 密度和表面积）进行了很好的控制。该方法解决了与使用传统磺化试剂如 H_2SO_4 、 ClSO_3H 和 SO_3 有关的所有主要缺点和环境危害（不释放酸性气体 SO_2 、 SO_3 和 HCl 以及减少废水产生）。这种磺化路线唯一的限制是磺化成本较高，且 PhSO_3H 基团体积庞大，会显著降低材料的比表面积（ $400\sim 550\text{m}^2/\text{g}$ ）和孔隙体积（ $30\sim 35\%$ ）。

4.2.4. 其他磺化试剂

聚(对苯乙烯磺酸)被证明是一种强大的非氧化性磺化试剂，当接枝 SO_3H 到碳纳米纤维和碳纳米管的表面。使用这种方法获得了非常高的 SO_3H 密度约 $4.26\text{-}5.67\text{mmol/g}$ ，而没有通过自由基聚合机制破坏微小的表面结构。离子液体功能化是另一种可供选择的接枝方法，其中 SO_3H 位点作为 Brønsted 酸性离子液体功能化在 N-掺杂碳的表面。Noshadi 等研究表明，通过对杂环氮位的季铵化(在掺杂碳表面用 1, 4-丁烷磺酸，然后与 H_2SO_4 或 HSO_3CF_3 的强酸进行阴离子交换)，可以得到高度疏水的离子液体功能化碳($\text{NPC-[C}_4\text{N][SO}_3\text{CF}_3]$ 和 $\text{NPC-[C}_4\text{N][SO}_3\text{H]}$)(图 8)。同样，通过将 1-(三甲氧基丙基硅烷)-3-甲基咪唑鎓氯化物、Na-交换的磺化生物炭反应，然后用 HCl 酸化，或通过离子液体在磺化炭化物上的简单湿浸渍，也得到了含有双功能的离子液体。在另一项研究中，Chang 等通过 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸酯与表面 COOH 基团的酰胺化作用，在氧化后的活性炭表面生成 SO_3H 位点；该材料在提取金(III)后作为选择性固相吸附剂应用。

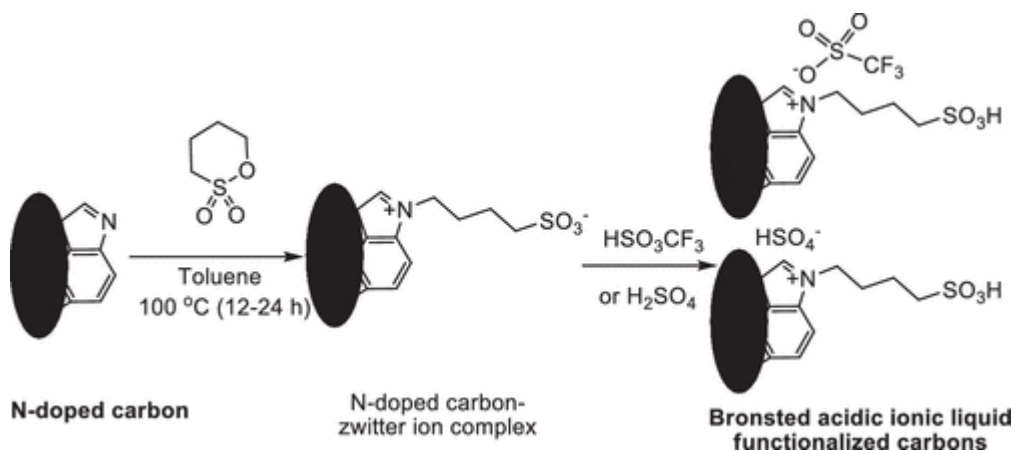


图 8. 获得功能化碳化布氏酸性离子液体的（后嫁接）磺化方法示意图

在最近的另一项工作中，Ishizaki 和同事介绍了一种新的等离子体磺化工艺。与传统的

磺化不同, 等离子体工艺从炭黑中的稀 H_2SO_4 中诱导出快速(在微小的规模内)、高度的 SO_3H 功能化。材料 SO_3H 密度主要受 H_2SO_4 浓度的影响, 当 H_2SO_4 强度从 0.1 增加到 1M 时, SO_3H 密度从 0.5 增加到 2.2mmol/g, 同时还观察到炭黑氧化导致的氧功能度密度增加。根据等离子体放电过程中产生的活性自由基, 作者提出了一种自由基型反应机制, 该机制由以下反应启动。(1)当 H 自由基与 H_2SO_4 反应时生成活性 SO_3 ; (2)活性 SO_3 基团连续攻击炭黑表面, 在表面形成 $-\text{HSO}_3$ 。此外, 有学者指出, 由于 O 和 OH 自由基的存在, 还可以同时形成 $-\text{COOH}$ 和酚类 $-\text{OH}$ 。

3.4 行业发展现状

通过 C- PhSO_3H 或 C- SO_3H 连接与 SO_3H 基团共价功能化的碳材料可以作为多功能的耐水固体布氏酸。 SO_3H 功能化的酸性碳材料或 "磺化炭" 具有独特的碳结构和与浓 H_2SO_4 相当的布氏酸度 ($\text{H}_0 \leq 11$), 是固体质子酸和无金属碳催化剂家族的新成员。由于其独特的表面化学性质、可定制的孔隙结构以及化学、机械和热稳定性, 它们被认为是液态 H_2SO_4 的潜在替代品, 应用范围包括催化、电催化、水处理等, 还应用于吸附剂、土壤改良、炭基复合肥、阻燃型板材等。

3.4.1 催化领域的应用

催化是重要的领域之一, 磺化炭在其中表现出非凡的前景。这些碳化物作为一种可重复使用的 Brønsted 酸催化剂, 在不同的生物再生和炼油工艺的工业相关有机转化中表现出很高的活性, 它们的性能通常优于具有类似酸性强度的替代固体酸 (商业磺酸树脂、Nafion、硫酸化金属氧化物和酸性沸石)。液相酯化、酯交换(transesterification)、乙酰化、醚化、水解、脱水 and C-C 键形成的烷基化、烷基化/羟烷基化、交叉醛缩合、Beckmann 重排、Knoevenagel 缩合、还原性酰胺化、酰胺化、氧化和多组分有机反应 (如 Biginelli 反应) 是酸性碳化物催化的一些重要有机反应。磺化炭的优越活性主要归功于其独特的表面特性, 使活性位点 (SO_3H 或 PhSO_3H 基团) 与碳片网络上键合的表面羧酸盐产生协同作用, 从而促进各种反应物分子的选择性吸附和催化。虽然不同的反应物和碳支撑物的吸附机理可能不同, 但在大多数情况下, 这种吸附现象是通过非共价氢键或 $\text{CH}-\pi$ 和疏水相互作用来实现的。对于无孔亲水磺化炭 (如磺化水化炭和磺化半碳化材料), 在极性介质中反应和催化大亲水分子的情况下, 催化剂膨胀也起着重要作用, 于是超微孔的展开有利于反应物吸附到催化剂的碳体上。碳支撑(或/和碳化条件)和磺化步骤都会影响碳材料的结构和酸度, 进而影响总结的催化活性、选择性和稳定性。

这种不含金属的碳催化剂已经从广泛的碳前体/碳支撑物中获得, 包括商品碳、活性炭、

N-掺杂碳、氮化碳、模板化碳、纳米结构碳，以及从天然有机物中提取的廉价半碳化材料（生物炭和水炭）。然而，由于碳纳米材料和模板碳化物对环境的影响很大（多步合成、使用氢氟酸等危险试剂），而且可获得性有限，因此在大规模制造酸性碳化物中使用碳纳米材料和模板碳化物的可行性受到限制。也有一些方法被开发出来用于 SO_3H 基团的功能化或接枝。用 H_2SO_4 进行同步磺化和碳化是获得具有高度 SO_3H 功能化的酸性碳催化剂的一条有效而简单的途径，尽管这些材料构成了可忽略的孔隙率、高密度的氧功能位，以及较差的热稳定性（ $<200^\circ\text{C}$ ）。此外，在有机硫酸盐存在的情况下，同时对有机物进行磺化和碳化，在环境安全和能源投入方面具有一些优势，但结果是几乎类似的碳材料，亲水性高，热稳定性差。另一方面，在基于各种磺化试剂对碳化材料进行处理以产生共价键 SO_3H 位点的后接枝功能化方法中，最大的优点是保留了碳的原有中孔结构/纳米结构。因此，利用浓缩和发烟的 H_2SO_4 作为最通用、最廉价的磺化试剂，对碳表面进行 SO_3H 位点的高效接枝后，可以得到多种不同表面化学性质（疏水性/亲水性）、结构性能和 SO_3H 功能化程度的材料。然而，使用这样的侵蚀性、氧化性试剂进行磺化，在环境危害、安全性和工艺升级等方面存在重大挑战。另外，这类试剂在磺化石墨类碳化物（即在 $>700^\circ\text{C}$ 下获得的模板化碳化物和活性炭化物）时效率较低。换句话说，这样的试剂在获得同时具有高孔隙率（大孔径、孔体积、比表面积）、刚性多聚结构和高密度稳定的 SO_3H 位点的碳催化剂方面的效用有限，而在考虑大分子催化中的应用时，这些都是至关重要的特征。

通过电化学或化学还原对碳表面进行功能化被认为是生产具有中等至极高密度 PhSO_3H 位点的功能碳材料的最有效途径之一。这种方法保留了母体材料的介孔通道和表面特性，并对材料（酸性碳）特性进行了很好的控制。这种方法解决了与使用传统磺化试剂（如 H_2SO_4 、 ClSO_3H 和 SO_3 ）有关的所有主要缺点和环境危害。缺点是试剂（磺胺酸、硝酸异戊酯或 NaNO_2 ）成本较高， PhSO_3H 基团体积庞大，显著降低了所得功能化材料的比表面积和孔隙体积。此外，由于芳基的电子耗散效应，共价连接的 PhSO_3H 基团有望提供更强的质子释放能力，因此与呈现 SO_3H 位点的碳基酸相比，预计制备的催化剂将具有更强的酸性和更高的催化能力。此外，近年来还开发了其他几种非常规方法，其中木质素磺酸盐的直接热解和用稀 H_2SO_4 喷雾热解在大规模生产酸性碳化物方面显示出潜力，因为它们解决了与传统方法有关几个问题（省去了浓 H_2SO_4 的使用、酸性废物的产生和酸性气体的释放），同时又不影响所得材料的性能。总之，通过对碳前驱体和磺化方法的合理组合，可以对磺化炭的性能进行微调，因此，也可以开发出针对特定应用的“设计”酸催化剂。

无论在何种磺化反应条件下，磺化炭都能保持母碳载体的结构和纹理特性。碳材料成功

的磺化通常体现在热稳定性的降低（水化炭是个例外）和表面酸度和亲水性的积极变化。但不同的分析方法得到的酸度值不同，因此，建议综合使用多种测量技术来估算磺化炭材料的表面酸度和亲水性。总的来说，在催化方面，无孔半磺化磺化材料的活性一般与大孔同类材料相当，在极性介质的催化中表现出相当的活性。因此，这些半磺化酸性磺化物由于成本低、易生产等成本优势，表现出较高的工业化推广潜力。呈现出大比表面积和低成本的磺化磺化物，即废物衍生的磺化活性炭化物，由于其独特的吸附和催化大亲水分子以及疏水分子转化的能力、耐水性和在水热反应环境中的兼容性，在糖平台和甘油三酯生物精炼厂内是很有前途的催化剂。事实上，这些酸性磺化物是目前已知的最活跃、最具有选择性和最稳定的非酶催化剂，可以水解碳水化合物原料的 β -糖苷键。这些带有 SO_3H 、 COOH 和 PhOH 基团的磺基固体酸对多糖链有很强的亲和力，使其成为高效的糖化/溶胀催化剂。此外，整合现有生物炼油厂的废弃物/副产物生产磺催化剂，不仅可以解决一个主要的废弃物处理问题，而且通过更好地利用起始生物质，有助于提高磺效率。

3.4.2 吸附领域的应用

磺化磺材料是由不完全磺化和有缺陷的磺材料（水合磺、水热磺、二氧化碳和化学活性磺）通过磺化得到的磺材料。由于高孔隙结构和表面除 SO_3H 基团外还存在大量的氧功能团（ COOH 、 OH ），大量的亲水分子，包括水，可以被吸附或保留在磺体内。磺化磺材料具有高酸性、亲水性，对重金属有很好的吸附作用，在固体磺催化、土壤改良、磺固定和环境修复中发挥着重要作用。张怀成等研究发现褐煤经磺化处理，对重金属离子（ Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} ）的吸附速率、吸附性能、吸附容量均有显著改善，从吸附容量看，较之未处理褐煤，磺化褐煤提高 3.6 倍；对几种金属离子的吸附选择性基本表现为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。中科院过程所通过稻壳与烷基化废磺酸的磺化反应制备的生物磺化炭，炭收率比磺磺化稻壳（33.1%的炭收率）和热解稻壳（37.71%的炭收率）提高一倍，表现出更大的磺固存能力。此外，制备的磺化生物炭具有丰富的官能团，对金属离子表现出良好的吸附性能，对 Cd^{2+} 的最大吸附量为 93.98mg/g。Dias 等人指出，生物炭表面的酸性基团可以捕获 NH_4^+ ，从而防止化肥中的氨气挥发。Sanchita 等人通过添加生物炭可以减少钙质作物土壤的 NH_3 排放，保留的氮可以被植物利用，在密闭室系统中，植物对氮的吸收增加 58%，获得 70% 的植物生物量产量增加。Meththika 等人利用酸性活化的生物炭在土壤中获得良好的吸附性能，对磺胺甲噁唑（SMZ）进行了吸附。

刘静岩研究了磺化炭对氨氮和重金属的去除效果，并初步分析了其作用机理。与生物炭相比，磺化炭对氨氮和重金属的吸附量有不同程度的提升，并且能更快达到吸附平衡，在低

污染物浓度污水中具有更高的吸附量, 优化条件下磺化炭的氨氮、铜离子、锌离子吸附量分别为 25.05 mg/g、87.75mg/g、71.35 mg/g, 磺化炭对氨氮、铜离子和锌离子的吸附是由物理吸附和化学吸附共同控制的, 沉淀也是重金属得到去除的途径之一。磺化炭表面由于负载了酸性基团, 增加了离子交换的活性位点, 导致其吸附能力的提升。

张腾飞等研究发现磺化炭基吸附剂的吸附效果明显高于未磺化的兰炭与太西煤。磺化太西煤吸附剂可有效的处理废水中的苯酚与金属离子。磺化太西煤吸附剂对 Zn^{2+} 的吸附率为 98%, 对 Fe^{3+} 的吸附率为 97%, 对苯酚的吸附率为 95%。这可能是因为在与磺化太西煤中的磺酸基发生离子交换过程中, 三价的铁离子比二价的锌离子需要更多的氢离子。苯酚分子空间构型较大, 物理吸附效果较金属离子稍差, 苯酚的酚羟基与磺酸基主要存在氢键作用, 因此吸附效果略差于 Fe^{3+} , Zn^{2+} 。

可见磺化炭材料对于重金属离子、有机物、氨类物质等都具有很好的吸附能力, 在污水治理、土壤修复与改良、大气污染控制等诸多环境领域有广阔的应用前景。

3.4.3 石油钻井液领域应用

磺甲基褐煤, 又称磺化褐煤(SMC), 不仅是应用最早的腐殖酸改性产品, 且直到目前为止仍然是用量最大的处理剂之一。主要作为钻井液降滤失剂和降黏剂, 抗温能力强, 与 SMP 配合使用可以有效地降低钻井液的高温高压滤失量, 是“三磺钻井液”的主要处理剂之一。磺化褐煤磺化酚醛树脂(SCSP)和高温降失水稳定剂 PSC- II 等磺化褐煤和磺化酚醛树脂缩合物用于钻井液降滤失剂, 兼具降黏和防塌作用, 效果明显优于 SMP 及 SMP 与 SMC 的复配物, 是目前用量最大的高温高压降滤失剂之一。磺化褐煤与磺化酚醛树脂和水解聚丙烯腈等缩聚物习惯称之为高温稳定剂, 可有效降低钻井液的高温高压滤失量, 耐高温抗盐力强, 典型代表是 SPNH 高温稳定剂。

3.4.4 土壤改良领域应用

生物基磺酸盐改良剂作为一种磺化炭材料, 是北京紫光英力公司以林木枝条、秸秆、风化煤等生物质原料在温和条件下直接磺化生产稳定水溶性改良剂。研究表明, 施用生物质磺酸盐改良剂能够降低设施土壤 PH 和全盐质量分数、改善土壤质量, 促进番茄植株生长, 提高果实品质与产量的效果, 在盐碱化土壤治理中具有一定应用潜力。生物质磺酸钙施用于荒漠化土壤后, 可迅速粘结土壤颗粒, 促进土壤表层形成结皮, 有效防止风蚀。沙土表面以 $10\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 用量喷施生物质磺酸钙, 沙土可以抵御 $76\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 风速的侵蚀。生物质磺酸钙还可增加土壤有机质含量, 改善土壤团聚体结构和养分供应能力, 对改善植物根系生长环境有积极作用。因此, 生物质磺酸钙在荒漠化土壤改良方面具有巨大的应用前景。

3.4.5 炭基复合肥领域应用

耕地质量下降与秸秆综合利用难题已成为制约我国农业可持续发展的重要瓶颈。北京三聚环保新材料股份有限公司与南京农业大学共同开发的“秸秆炭化还田-土壤改良技术”作为秸秆高值化综合利用新途径，具有土壤改良、减肥减药、增产提质的多重效果，并已探索形成可复制、易推广的“秸-炭-肥还田改土”模式。该技术的推广试验示范取得了良好的经济社会效益，农作物产量增加和产品质量提升效果明显，平均单产提高 10-20%，肥料氮素利用率提高 50% 以上，大豆等作物粗蛋白含量提高约 10%，平均增收约 190 元/亩。山东鲁北化工股份有限公司委托山东农业大学进行了磺化炭基复合肥的肥效试验，试验研究表明，生物炭与不同肥料制成炭基复合肥对小麦产量及构成因素，土壤养分状况和化学性质产生不同程度影响。生物炭的加入降低土壤电导率、pH，有利于改善养分离子有效性，对于盐化潮土的改良提供借鉴经验。对于土壤养分含量状况，施用炭基二铵肥料对小麦返青期养分影响状况较大，尤其是铵态氮、有效磷，其中生物炭添加量为 8% 和 12% 处理效果较好，养分含量可达 9.8mg/kg、62.6mg/kg、8.1mg/kg、66.1mg/kg；炭基三元复合肥对于小麦生长后期养分状况影响较大，对土壤速效钾影响效果最突出。对于不同深度的土壤养分含量状况，生物炭不同添加量对养分离子产生不同程度的影响，且相同添加量对不同类型肥料影响也存在差异，但适宜的生物炭添加量可改善土壤养分含量状况。最终随着土壤养分含量对小麦生长过程中的影响，改善小麦冬前有效分蘖数量，增加株穗数和穗粒数，从而增产，其中 12% 炭基二铵处理产量为 406.5kg/亩（未加炭的二铵产量为 384.2 kg/亩，增产 5.8%），12% 炭基三元复合肥产量可达 419.2kg/亩（未加炭的三元肥产量为 399.5 kg/亩，增产 4.9%）。

3.4.6 阻燃型板材领域应用

中南林业科技大学由木材加工剩余物经硫酸催化炭化—磺化法制备的具有磺酸基团的固体炭材料磺化炭（SCA），其酸量已达到 2.12mmol.g⁻¹。用磺化炭制备的磺化阻燃木材可大幅度地降低 PHRR、THR、SPR 和 TSP，减少有毒气体 CO 的排放。实验结果表明，SCA 可催化木质材料在 280℃ 前的降解，促进形成含氧杂化类、糖类结构多的炭层。能谱分析表明，sb-SCA 的 C/O 重量、原子百分比都是所有试样中最大的，残余物炭层含有 0.89wt% 的 S，说明试样中有更大比例的炭存在，也进一步证明了磺酸基在炭骨架上的成功构建及对木材催化成炭的作用。单纯的杨木炭会延长有焰燃烧时间，使木材燃烧更完全，试样的总热释放量增加，但能抑制烟气的释放和减小 CO 产量。这是杨木炭多孔结构的吸附作用有力减少烟雾的排放，而磺酸基团能催化木材中的羟基化合物发生脱水成酯、成炭，也可受热分解产生 SO₂、CO₂ 和 H₂O，这两个因素是磺化炭优于杨木炭更能抑制木材降解减少热量的原因。

磺化炭是一种既能有效降低木材热量释放，又能高效抑制烟气、CO 释放的环境友好型阻燃剂，也是对木材加工剩余物的开发利用。

总的来说，许多工业反应已经对这些酸性碳化物的实际应用进行了测试，甚至已经在中等规模的工厂中用废料演示了它们的制造过程，一些磺化炭材料的产品已经开始作为产品进行应用。本次计划依据磺化炭产品的不同用途，分为**催化用磺化炭、吸附用磺化炭、炭基复合肥用磺化炭**三个产品进行标准的编制。

（三）标准主要技术内容

1 标准结构框架

本标准共分为 9 个章节：

1) 范围

本部分对本标准的适用范围进行界定。

2) 规范性引用文件

本部分列出了本标准中引用到的其他标准的标准编号和名称。

3) 术语和定义

本部分对本标准涉及的磺化炭专业术语及本标准中出现的需要特别解释的部分术语进行了定义。

4) 要求

本部分对磺化炭的技术指标进行了要求。

5) 试验方法

本部分对磺化炭的技术指标的测试方法进行了规定。

6) 检验规则

本部分规定了组批规则与抽样方法、检验规则和判定规则。

7) 标志、标签、包装和贮存

本部分对磺化炭的包装、标志、运输和贮存进行了要求。

8) 附录

本部分磺化炭中碳、氢、氮、硫含量的测定方法 元素分析仪法进行了规定。

2 范围

本文件规定了磺化炭的适用范围、技术要求、试验方法、检验规则及标志、标签、包装、贮存等要求。

本产品一般适用于使用工业硫酸、有机废硫酸（限于烷基化废硫酸、磺化废硫酸、硝化废硫酸、气体净化等有机废硫酸）等处理生物质、抗生素菌渣、废有机树脂、酸焦油等有机废弃物得到的磺化炭材料产品，产品适用于酸催化、吸附、炭基复合肥等领域。

3 国内外相关标准

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 483	煤炭分析试验方法一般规定
GB 5085	危险废物鉴别标准
GB/T 6679	固体化工产品采样通则
GB/T 12496.7	木质活性炭试验方法 pH 值的测定
GB/T 23349	肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标
GB/T 32952	肥料中多环芳烃含量的测定 气相色谱-质谱法
HJ 891	固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法

4 术语和定义

4.1

磺化炭 Sulfonated carbon

通过磺化非晶碳材料得到的 C-PhSO₃H 或 C-SO₃H 形成共价功能化 SO₃H 基团的碳材料。

4.2

氧碳摩尔比 Oxygen-Carbon Molar Ratio O/C

氧原子与碳原子摩尔数的比值。

4.3

有机废硫酸 organic waste sulfuric acid

指以硫酸为原料、辅料、反应介质进行有机化工生产活动中（后），形成或生成的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但无法重复使用而抛弃或者放弃的并同时含有机物和未反应完全的硫酸或残留硫酸的混合液体。

4.4

生物质 Biomass

指农林业生产和加工过程中废弃物的生物质，包括种植业废弃物、林业废弃物和养殖业废弃物。

4.5

酸焦油 Acid tar

指石油化工、煤化工、矿物油再生过程中产生的含酸焦油。

5 技术要求

5.1 技术指标的选取

"磺化炭"是一类新的具有独特碳结构的不含金属的固体质子酸，与浓 H_2SO_4 相当的 Brønsted 酸度 ($-\text{H}_0=8-11$)。这些碳材料通过 $\text{C-PhSO}_3\text{H}$ 或 $\text{C-SO}_3\text{H}$ 形成共价功能化 SO_3H 基团，可作为多功能的耐水固体酸。由于其生产成本低，独特的表面化学性质，高化学和热稳定性，以及可定制的孔隙结构，它们被认为是液体 H_2SO_4 的潜在替代品。磺化炭材料中硫含量是磺化程度的体现，也是酸性的重要特征，所以要对磺化炭中的硫含量、pH、总酸量进行规定。

随着国家环保政策越来越严格，对重金属和有机污染物指标要求格外重视。磺化炭用于炭基复合肥和阻燃性木塑板时，需要控制其中的金属物质含量。DB21/T 3321-2020 《生物炭分级与检测技术规范》中对生物炭中的砷、镉、铅、铬、汞、铜、镍、锌等金属含量指标进行了规定，对 PAHs、苯并芘、PCBs、PCDD/Fs 等有机污染物也进行了规定。本标准首先选用原料主要为有机化工行业产生的废弃物，反应过程不涉及重金属离子。磺化炭制备过程中，也不加入含重金属离子的催化剂等产品，所以对磺化炭中重金属离子含量作为可选项目，当使用来源不明的废弃物为原料及管理部门认为必要时，可以按本标准规定的实验方法进行检测，并符合本标准的要求。对于催化和吸附用途的磺化炭，一定量的金属离子可能起到协同作用，所以本标准只规定了和酸量相关的指标，对于金属离子不做规定，最终依据其催化或者吸附的具体性能为主。

对于吸附或者催化用活性炭材料，炭材料的结构特性对性能影响很大，所以其比表面积越大，其性能越好，通常将比表面积、碘吸附值、亚甲基蓝吸附率等指标作为技术指标。磺化炭材料的性能主要决定于炭材料的功能基团，其结构特性由于原材料、加工工艺的影响很大，如表 1 所示。所以本标准对碘吸附值、亚甲基蓝吸附率等不做要求，只规定比表面积。

5.2 技术指标基准值的确定

本标准中磺化炭产品技术指标的限定数值的确定，是根据磺化炭产品的特点，结合磺化炭产品应用的要求，参考 GB/T 534—2014 《工业硫酸》、GBT 26913-2011 《竹炭》、SY/T 5092-2002 《钻井液用磺化褐煤》、DB21/T 3321-2020 《生物炭分级与检测技术规范》、GB/T 38400-2019 《肥料中有害物质的限量要求》等国家标准和地方标准，以及第三方检测机构对磺化炭样品的各项技术指标的检测结果的基础上形成的。标准中具体指标基准值的确定依据如下：

1) 通用技术要求

此项内容主要根据磺化炭材料的外观、组成特点，结合磺化炭产品的要求确定，参考

GBT 26913-2011《竹炭》、GB/T24508-2020《木塑地板》、GB/T24137-2009《木塑装饰板》、SY/T 5092-2002《钻井液用磺化褐煤》、DB21/T 3321-2020《生物炭分级与检测技术规范》规定了磺化的外观、水分、总碳、氧碳比、硫含量的要求指标，见表1。

表1 磺化炭通用技术要求

项 目	指标	检测方法
水分含量, %	<12	5.2
总碳 (C), %	≥40	附录 A
氧碳摩尔比 (O/C)	≥0.2	5.7
硫含量, %	≥2	附录 A
石油烃总量, %	≤0.25	GB 5085.6

2) pH 和总酸量指标确定

由于磺化炭材料中残留的硫酸会影响磺化程度的检测，所以首先要限定磺化炭材料的 pH。GB/T 13803.2 木质净水用活性炭中规定了活性炭的 pH 为 5.5~6.5；根据我们测试的结果，本标准确定磺化炭材料的 pH 为 4~7。

磺化炭(或磺化炭)的结构、表面和性能主要受磺化步骤中使用的母碳支撑物的化学结构的影响。这些酸性碳材料，特别是由不完全碳化和有缺陷的碳材料(水化碳、水热碳、氧化碳和化学活性炭)得到的碳材料，由于除了键合在柔性碳结构上的 SO_3H 基团外，还存在大量的氧功能团(COOH 、 OH)，可以将包括水在内的大量亲水分子吸附或保留到碳体中。这样的加入增强了亲水性反应物在溶液中对活性 SO_3H 位点的吸附和接近性(大的亲水表面积)，从而提高了这些材料在各种有机转化中的催化性能。同时磺化炭材料具有较多的硫和氧，对于很好的吸附性能，在环境治理等方面应用越来越多，所以规定了磺化炭中氧含量。磺化炭中含有较多的 COOH 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ ，体现出一定的酸性，可用滴定法测定总酸量。

表2 磺化炭材料的结构特性

样品	pore size (nm)	specific surface area (m ² /g)	acidity (mmol/g)		ref
			SO_3H	totala	
SO ₃ H-functionalized hydrochar	n.r.f	<1	1.3	4.2	-42
	n.r.f	4	0.59	5.43	-79
	n.r.f	2.2	0.57	7.2	-110
SO ₃ H-functionalized sulfonated semicarbonized	n.r.f	2	0.7	1.4	-23
	n.r.f	1	1.2	2.5	-23

glucose	n.r.f	4.13	1.5		-36
	n.r.f	<5	3.4		-153
SO ₃ H-functionalized sulfonated biochar	1.06	338	0.45 ± 0.03	5.87	-94
	1.05	242	0.61 ± 0.03	5.57	-94
	n.r.f	n.r.f	1.06	3.69	-129
PhSO ₃ H-functionalized mesoporous active carbon	0.24	318	1.42	1.74	-106
	3.9	96	0.7	3.96	-42
	4.8	483	0.84	3.62	-42
	4	468	0.75	3.01	-42
	n.r.f	556	0.73	2.426	-42
SO ₃ H-functionalized mesoporous active carbon	4.1	690	0.3	2.01	-42
SO ₃ H-functionalized microporous activated carbon	1.1	1391	0.2 ± 0.01	2.59	-94
	0.71	967	0.1 ± 0.002	0.641	-94
	1.11	1137	0.81 ± 0.01	2.23	-94
PhSO ₃ H-functionalized ordered mesoporous carbons	14.7	75	1.8	8.2	-54
	9.42	741	1.7 ± 0.07	1.7 ± 0.07	-99
	2.83	354	1.49	2.55	-106
	8.16	1118	1.86	n.r.f	-159
SO ₃ H-functionalized mesoporous carbon	3.9	807.8	2.3	n.r.f	-153
SO ₃ H-functionalized silica-carbon composites	10.5	530	0.39	2.9	-174
	10.2	590	0.38	3	-174
	28.8	520	0.35	3.9	-174

3) 重金属指标的确定

在确定标准中重金属指标时充分考虑了磺化炭在环境处理过程应用等相关标准。对于催化和吸附用途的磺化炭，一定量的金属离子可能起到协同作用，所以本标准只规定了和酸量相关的指标，对于金属离子不做规定，最终依据其催化或者吸附的具体性能为主。针对炭基复合肥料用磺化炭，综合考虑磺化炭产品的原料来源、生产工艺及下游用户对重金属指标的要求等多方面因素，参考我国 GB/T 38400-2019 《肥料中有毒有害物质的限量要求》中相关污染物指标（见表 3-4）、DB21/T 3321-2020 《生物炭分级与检测技术规范》中相关污染物指标（见表 5），确定了本标准中炭基复合肥料用磺化炭的重金属和有机污染物指标（见表 12）。

表 3 GB/T 38400-2019 《肥料中有毒有害物质的限量要求（基本项目）》

序号	项目	含量限值	
		无机肥料	其他肥料 ^a
1	总镉	≤10 mg/kg	≤3 mg/kg
2	总汞	≤5 mg/kg	≤2 mg/kg
3	总砷	≤50 mg/kg	≤15 mg/kg
4	总铅	≤200 mg/kg	≤50 mg/kg
5	总铬	≤500 mg/kg	≤150 mg/kg
6	总铊	≤2.5 mg/kg	≤2.5 mg/kg
7	缩二脲 ^b	≤1.5%	≤1.5%
8	蛔虫卵死亡率	— ^c	95%
9	粪大肠菌群数	— ^c	≤100 个/g 或 ≤100 个/mL

^a 除无机肥料以外的肥料,有毒有害物质含量以烘干基计。
^b 仅在标明总氮含量时进行检测和判定。
^c 该指标不做要求。

表 4 GB/T 38400-2019 《肥料中有毒有害物质的限量要求（可选项目）》

序号	项目	含量限值	
		无机肥料	其他肥料 ^a
1	总镍	≤600 mg/kg	≤600 mg/kg
2	总钴	≤100 mg/kg	≤100 mg/kg
3	总钒	≤325 mg/kg	≤325 mg/kg
4	总铋	≤25 mg/kg	≤25 mg/kg
5	苯并[a]芘	≤0.55 mg/kg	≤0.55 mg/kg
6	石油烃总量 ^b	≤0.25%	≤0.25%
7	邻苯二甲酸酯类总量 ^c	≤25 mg/kg	≤25 mg/kg
8	三氯乙醛	≤5.0 mg/kg	— ^d

^a 除无机肥料以外的肥料,有毒有害物质含量以烘干基计。
^b 石油烃总量为 C₆~C₃₀ 总和。
^c 邻苯二甲酸酯类总量为邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基卞酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己基酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)八种物质总和。
^d 该指标不做要求。

表 5 DB21/T 3321-2020 《生物炭分级与检测技术规范》

项目	指标		
	I 级	II 级	III 级
总碳 (C), %	≥60	≥30	
固定碳 (FC), %	≥50	≥25	
氢碳摩尔比 (H/C)	≤0.4	≤0.75	
氧碳摩尔比 (O/C)	≤0.2	≤0.4	
砷 (As), mg/kg	≤13	≤40	≤200
镉 (Cd), mg/kg	≤0.3	≤0.8	≤4.0
铅 (Pb), mg/kg	≤50	≤240	≤1000
铬 (Cr), mg/kg	≤90	≤350	≤1300
汞 (Hg), mg/kg	≤0.5	≤2.0	≤6.0
铜 (Cu), mg/kg	≤50	≤200	-
镍 (Ni), mg/kg	≤50	≤190	-
锌 (Zn), mg/kg	≤200	≤300	-
PAHs, mg/kg	≤6		
苯并[a]芘, mg/kg	≤0.55		
PCBs, mg/kg	≤0.2		
PCDD/Fs, ng/kg	≤17		

注：以烘干基计

3) 硫含量指标的确定

表 8 归纳了一些目前磺化炭材料的组成及应用。磺化炭材料中硫含量是磺化程度的体现，也是酸性的重要特征，所以要对磺化炭中的硫含量进行规定。根据目前磺化炭材料的制备及应用研究进展，为保证磺化炭材料的性能，我们设定磺化炭的硫含量≥2%。

表 8 磺化炭材料的组成及应用

样品	C%	H%	O%	S%	H/C	O/C	应用	数据来源
用 $[HO_3S(CH_2)_4]HSO_4$ 磺化后	66.46 ±1.86	3.32 ± 0.08	26.95 ± 0.60	3.27 ± 0.06	0.60	0.30	制备鞣酸和没食子酸	1
磺化炭	51.24	3.82	39.54	5.23	0.89	0.58	油酸与甲醇的酯化	2
OC(0.5)100	61.8			1.3			甘油与叔丁醇的醚化反应	3
OC(0.5)100Mw	60.4			3.7				
OC(2)100	57.6			3.5				
OC(2)100Mw	59.2			3.9				

OC(2) 150Mw	59			3.7				
OC(2) 100-Mw15	59.5			3.6				
OC(5) 100	56.8			3.4				
OC(5) 100Mw	57.5			4.1				
葡萄糖磺化炭	50.95	3.68	41.59	3.78	0.87	0.61	水解纤维 素	4
纤维素磺化炭	52.01	3.75	40.14	4.1	0.87	0.58		
甘蔗渣磺化炭	49.82	3.87	42.3	4.01	0.93	0.64		
柳枝稷磺化炭	47.76	3.33	44.84	4.07	0.84	0.70		
桉木磺化炭	55.01	3.52	37.84	3.63	0.77	0.52		
磺化杉木屑	47.42	3.05	44.24	5.29	0.77	0.70	催化合 成乙酸 正丁酯	5
PCM-180	54.24	3.29	36.15	6.32	0.73	0.50	油酸和 甲醇酯 化	6
^a SPSC-SO ₃ H	73.65	-	25.02	1.31		0.25	生物柴 油制备	7
^c Sulfonated materials	41.1	4.46	29.7	7.81	1.09	0.25	油酸和 甲醇酯 化	8
磺化杨木炭	42.8	4.56	45.5	6.37	1.30	0.54	木塑板 阻燃	9

参考文献:

1. Zaizhi Liu, Yanlong Qi, Mengling Gui, Chunte Feng, Xun Wang Yang Lei. Sulfonated carbon derived from the residue obtained after recovery of essential oil from the leaves of *Cinnamomum longepaniculatum* using Brønsted acid ionic liquid, and its use in the preparation of ellagic acid and gallic acid. *RSC Adv.*, 2019, 9, 5142-5150;

2. 乌日娜, 王同华, 修志龙, 郭峰, 潘艳秋, 银建中. 生物质炭基固体酸催化剂的制备. *催化学报*. 2009 (30): 1203-1208

3. R. Estevez, L. Aguado-Deblas, V. Montes, A. Caballero, F.M. Bautista. Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. *Molecular Catalysis* 488 (2020) 110921

4. 刘婉玉. 生物质炭基固体酸催化生物质水解的机理研究. 浙江大学博士论文 2016

5.- 吴耿烽. 炭基固体酸催化剂的制备及其催化性能的研究. 福建农林大学硕士学位论文 2014

6. Zhou, Z.; Zhang, X.; Yang, F.; Zhang, S., Polymeric carbon material from waste sulfuric acid of alkylation and its application in biodiesel production. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *215*, 13-21.

7. Akinfalabi, S.-I., Rashid, U., Yunus, R., Taufiq-Yap, Y.H., 2017. Synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated palm seed cake catalyst. *Renewable Energy* 111, 611-619.

8. Liu, T., Li, Z., Li, W., Shi, C., Wang, Y., 2013. Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. *Bioresour Technol* 133, 618-621.

9. 袁利萍. 木材阻燃中的催化成炭与抑烟减毒作用. 中南林业科技大学博士论文 2018

磺化炭(或磺化炭)的结构、表面和性能主要受磺化步骤中使用的母碳支撑物的化学结构

的影响，无论磺化反应条件如何，所得到的酸性碳通常保留支撑物的所有质地性能和缺陷。最重要的是，这些含 SO_3H 的功能碳材料可以从所有形式的碳配位体与 sp^2 (石墨烯，碳纳米管)(56-64)和混合 $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ 杂化(非晶碳，石墨碳)，以及氮掺杂碳，氮化碳，和不完全碳化材料制造。因此，可以得到表面 SO_3H 酸度(0.05-5.7mmol/g)、孔隙率(比表面积从 ≤ 1 到 $2000\text{m}^2/\text{g}$)和碳框架结构范围很广的亲水以及疏水的酸性碳化物。这些酸性碳材料，特别是由不完全碳化和有缺陷的碳材料(水化碳、水热碳、氧化碳和化学活性炭)得到的碳材料，由于除了键合在柔性碳结构上的 SO_3H 基团外，还存在大量的氧功能团(COOH 、 OH)，可以将包括水在内的大量亲水分子吸附或保留到碳体中。这样的加入增强了亲水性反应物在溶液中对活性 SO_3H 位点的吸附和接近性(大的亲水表面积)，从而提高了这些材料在各种有机转化中的催化性能。同时磺化炭材料具有较多的硫和氧，对于很好的吸附性能，在环境治理等方面应用越来越多。综合考虑磺化炭材料的原料来源、生产工艺及下游用户等多方面因素，结合生物质炭的标准，确定了本标准的氧炭摩尔比的指标 ≥ 0.2 (见表 1)。

根据表 8 统计的磺化炭资料，本标准规定催化用磺化炭材料的总酸量 $\geq 2\text{mmol/g}$ ，比表面积 $\geq 1\text{mm}^2/\text{g}$ 。

5.3 本标准技术指标

综上所述，依据国内磺化炭产品的研究和应用情况，同时经过厂家及相关企业的协商和讨论，拟定将磺化炭初步分为催化用磺化炭、吸附用磺化炭、炭基复合肥用磺化炭、阻燃用磺化炭四个产品制定产品技术指标，指标的设置项目及指标值如下：

5.3.1 通用指标

表 1 磺化炭通用技术要求

项 目	指标	检测方法
水分含量，%	< 12	6.2
总碳 (C)，%	≥ 40	附录 A
氧碳摩尔比 (O/C)	≥ 0.2	6.7
硫含量，%	≥ 2	附录 A
石油烃总量，%	≤ 0.25	GB 5085.6

5.3.2 催化用磺化炭技术要求

表 9 催化用磺化炭技术要求

项 目	指标	检测方法
pH	4~7	GB/T 12496.7
总酸量, mmol/g	≥1.5	6.3
硫含量, %	≥3	附录 A

5.3.3 吸附用磺化炭技术要求

表 10 吸附用磺化炭技术要求

项 目	指标	检测方法
比表面积, mm ² /g	≥1	GB/T 7702.21

5.3.4 炭基复合肥用磺化炭技术要求

表 11 炭基复合肥用磺化炭技术要求

项 目	指标	检测方法
石油烃总量, %	≤0.25	GB 5085.6
氯含量, %	≤3	GB/T 3558
酸碱度 (PH)	与用户协商	GB/T 12496.7
砷 (As), mg/kg	≤13	GB/T 23349
镉 (Cd), mg/kg	≤0.3	GB/T 23349
铅 (Pb), mg/kg	≤50	GB/T 23349
铬 (Cr), mg/kg	≤90	GB/T 23349
汞 (Hg), mg/kg	≤0.5	GB/T 23349
PAHs, mg/kg	≤6	GB/T 32952
苯并[a]芘	≤0.55	GB/T 32952
PCBs, mg/kg	≤0.2	HJ 891

5.7 其他要求

具有腐蚀性、毒性、易燃性、反应性等任何一种危险特性的固体废物为原料, 产品依据 GB 5085.1~GB 5085.6 进行鉴别, 危险特性要消除。

6 试验方法

6.1 感官

将磺化炭样品置于白纸上，在光线充足的环境下用目视鼻嗅的方法观测判定。。

6.2 水分含量的测定

6.2.1 方法原理

一定质量的试样，在(105±5)℃下干燥至恒重，以质量减少量占原试样质量的百分数作为水分含量。

6.2.2 仪器

6.2.2.1 电热恒温干燥箱：带有自动调温装置，并附有鼓风机或自然通风装置。

6.2.2.2 分析天平：感量 0.1mg。

6.2.2.3 干燥器：内装干燥剂(未潮解的块状氧化钙或硅胶)。

6.2.2.4 称量瓶：规格为Φ70 mmX35 mm 。

6.2.3 操作方法

称取 1g~5g(称准至 0.1 mg) 试样(颗粒小于 1mm 或过 18 目筛)，放入预先干燥至恒重的称量瓶中，试样在称量瓶底面厚度均匀。置于温度调节至(105±5)℃的电热恒温干燥箱内，干燥 3 h-4 h，取出，放入干燥器中，冷却至室温(大约需 30 min) 后称量。

然后进行检查性试验，每次干燥时间为 30 min，直到试样的减量小于 0.005 g 或质量增加时为止。后一种情况下，应采用增重前的一次质量作为计算的依据。

6.2.4 结果计算

磺化炭水分含量测定结果按式(1)计算：

$$w = \frac{m - m_1}{m - m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

w —式样的水分含量，%；

m —干燥前试样加称量瓶的质量，单位为克(g)；

m_1 —干燥后试样加称量瓶的质量，单位为克(g)；

m_2 —称量瓶的质量，单位为克(g)。

6.2.5 允许误差

水分含量的两次平行测定结果误差不得超过 0.2% 。

6.3 总酸量测定

6.3.1 方法原理

酸碱滴定法

6.3.2 仪器

250ml 锥形瓶：1 只；

振荡器：1 台；

过滤装置：1 套。

6.3.3 操作方法

称取试样 0.5g，加入 100ml 的 0.2mol/L 的 NaOH 溶液，在超声振荡仪中振荡 30min，然后过滤，滤液用 0.1mol/L 的 H₂SO₄ 溶液进行滴定，同样以酚酞作为指示剂。计算得到催化剂的总酸量。平行测定三次，取平均值。

6.3.4 计算

磺化炭总酸量含量测定结果按式（2）计算：

$$C = (C_0 * V / m) * 10^{-3} \quad (2)$$

式中：

C-磺化炭的总酸量（mmol/g）；

C₀-酸溶液的浓度（mol/L）；

m-试验的重量（g）。

6.3.5 允许误差

总酸含量的三次平行测定结果误差不得超过 0.2%。

6.4 总碳含量

按附录 A 规定执行。

6.5 硫含量

按附录 A 规定执行。

6.6 pH 值

按 GB/T 12496.7 进行测定。

6.6 总氧含量

氧含量为计算值，以质量百分数表示，按式（2）计算：

$$O = 100 - C - H - N - S \quad (2)$$

式中：

O——氧含量的质量百分数（以烘干基计），%；

C——碳含量的质量百分数（以烘干基计），%；

H——氢含量的质量百分数（以烘干基计），%；

N——氮含量的质量百分数（以烘干基计），%；

S——硫含量的质量百分数（以烘干基计），%；

6.7 氧碳摩尔比

按附录 A 测得氧元素质量百分数与总碳质量百分数，折算为摩尔数后计算比值。

6.8 砷、镉、铅、铬、汞含量测定

肥料中的重金属按 GB/T 23349 规定执行。阻燃用磺化炭按照 GB/T 9758 规定执行。

6.9 多环芳烃（PAHs）

按 GB/T 32952 规定执行。

6.10 苯并[a]芘

按 GB/T 32952 规定执行。

6.11 多氯联苯（PCBs）

按 HJ 891 规定执行。

6.12 石油烃总量

按照 GB 5085.6 规定执行。

6.13 复检

如果出厂检验结果中有不符合表 1 规定时，按 GB/T6680-2003 的规定自同批产品中重新抽取双倍量样品，对不合格项目进行复检。复检结果如仍不符合表 1 规定时，则判定该产品不合格。

7 检验规则

7.1 组批规则与抽样方法

7.1.1 组批规则

原料及生产条件基本一致，同一天或同一班组生产的产品为一批，按批号抽样。

7.1.2 抽样方法

7.1.2.1 磺化炭按同一批次随机抽取，每个抽检质量不少于 1000g；

7.1.2.2 散装运输时，于装卸之始、中间和最后阶段分三次按总量的 3%-5% 均分采样，汇集后混合均匀，按四分法缩分取总样品。包装运输时，在垛高 1/4 或 3/4 处的两个水平面上各取三点，按总包装件数的 3%-5%均分整包采样（取样点距离表面至少 0.5 m），汇集后混合均匀，按四分法缩分取总样品。

7.1.2.3 总样品用于检验时，均匀混合，立即均分后，分别装入三个清洁干燥的广口瓶内，随即贴上标签。标签内容包括：样品名称及样品编号、生产单位、炭种、批号、等级、采样

日期、采样人姓名。一瓶供作分析试验，一瓶供作水分含量测定，一瓶保存两个月以备复检和仲裁分析用。

7.2 检验

产品检验分为出厂检验和型式检验。

7.2.1 出厂检验

每批产品应进行出厂检验。出厂检验由生产单位质检部门执行，也可委托第三方检验机构。检验

项目为感官、净含量偏差、水分。

7.2.2 型式检验

型式检验的检验项目为本标准规定的全部项目。

有下列情况之一时应进行型式检验：

- a) 长期停产，恢复生产时；
- b) 原料变化或改变主要生产工艺，可能影响产品质量时；
- c) 国家质量监督机构提出进行型式检验要求时；
- d) 出厂检验与上次型式检验有较大差异时；
- e) 正常生产时，每年至少一次的周期性检验。

7.3 判定规则

检验结果有一项不符合本标准要求时，按 GB/T6679 的规定自同批产品中重新抽取双倍量样品，对不合格项目进行复检。复检结果如仍不符合表 1 规定时，则判定该产品不合格。

8 标志、标签、包装和贮存

8.1 标志、标签

产品标志或标签应包括以下内容：产品名称及商标、型号规格、净含量、执行标准、生产日期、质量等级、生产企业名称、产地、厂址等。

8.2 包装、贮存

产品包装应牢固、整洁、防潮，同一批产品包装材料、规格型号、净重等应一致。合同另有规定的，按合同规定执行。产品贮存于阴凉通风、干燥的库房内，应远离火源并防止日晒雨淋。

（四）采用国际标准或国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平

的对比情况

本标准中产品的技术指标符合我国的实际生产情况，能够满足国内磺化炭的市场需要，其全部项目的检测方法均不同程度地采用了国家标准或国内先进标准。综合考量，该标准达到了国内先进水平。

（五）与现行有关法律、法规和强制性标准的关系

与现行有关法律、法规和强制性标准等并无冲突。

（六）重大分歧意见的处理经过和依据

本次制定《磺化炭》团体标准未出现重大分歧意见，对于标准内容的制定部分，起草单位和其他各相关单位均通过函电、会议等方式达成了一致意见。

（七）标准实施建议

本标准作为我国环境管理技术体系中的一部分，是为了解决目前的大量有机废硫酸利用处置难、环境风险大的现实问题而制定的。在编制过程中，由于时间限制，未能对磺化炭所有可能的应用都开展深入的研究。因本标准为首次制定，实施 3-5 年后，建议根据反馈的问题和技术进步情况，进行修订完善、更新标准的内容。

（八）修改或废止现行有关标准的建议及理由

没有现行相关标准需要废止。

（九）其他应予以说明的事项

无。