

T/CRIA

中国橡胶工业协会团体标准

T/CRIA X—2024

石墨化炉专用炭黑

Carbon Black for Graphitization Furnace

（送审稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中国橡胶工业协会 发布

前 言

本文件按照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》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国橡胶工业协会提出。

本文件由中国橡胶工业协会归口。

本文件起草单位：江西三三零碳材料科技有限公司、内蒙古恒科新材料科技有限公司、江西宁新新材料股份有限公司、江西黑猫炭黑股份有限公司、龙星化工股份有限公司、山西盛达威科技有限公司、山西安仑化工有限公司、山西三强新能源科技有限公司、新疆峻新化工股份有限公司、云南云维飞虎化工有限公司、贝特瑞（四川）新材料科技有限公司、湖南中科星城石墨有限公司、贵州长宇新材料有限公司、青岛德固特节能装备股份有限公司

本文件主要起草人：丁丽萍、张小华、蒋新良、王腾师、皮 涛、陶振友、李海航、刘金平、陈开林、牛嘉豪、梁智彪、马宝亮、朱连超、魏振文、胡春雷、侯利恒、邓碧云、刘玉玺、胡 琪、李江标、田家利、李龙辉、崔庆渊、李富宾、王志勇、单兵凯、乔习学、李义彬、薛亚磊、金延超、姚新啟

石墨化炉专用炭黑

1 范围

本文件规定了石墨化炉专用炭黑的术语和定义、技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、贮存和运输。

本文件适用于负极材料石墨化加工用石墨化炉炉底保温填充专用炭黑,其他石墨化炉保温填充材料可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 3778 橡胶用炭黑
GB/T 3780.1 炭黑 第1部分:吸碘值试验方法
GB/T 3780.8 炭黑 第8部分:加热减量的测定
GB/T 3780.10 炭黑 第10部分:灰分的测定
GB/T 3780.12 炭黑 第12部分:杂质的检查
GB/T 3780.14 炭黑 第14部分:硫含量的测定
GB/T 3781.9 乙炔炭黑 第9部分:电阻率的测定
GB/T 3782 乙炔炭黑
GB/T 7044 色素炭黑
GB/T 7047 色素炭黑 挥发分含量的测定

3 术语和定义

GB/T 3778、GB/T3782界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

电阻率石墨化衰减率 Resistivity graphitization attenuation rate

炭黑在石墨化炉中作为炉底填充料的应用时,以百分比为单位表示的炭黑电阻率的衰减程度。

4 技术要求

石墨化炉专用炭黑技术要求见表1。

技术指标名称	技术指标标准要求	检测值	结果判定
吸碘值 g/kg	76-88 g/kg		
挥发分 %	≤1.5%		
硫分 %	≤1.0%		
粉体电阻率 $\mu\Omega\text{m}$	≥1600		
电阻率石墨化衰减率 %	≤20%		
加热减量 %	≤1.5%		
灰分 %	≤0.7%		
粒度 μm	≥20 μm		
杂质	无		
注:产品应用单位如有金属离子含量等其他技术要求或对以上技术指标有特殊要求供需双方协商解决。			

5 试验方法

- 5.1 吸碘值的测定应按 GB/T 3780.1 的规定进行。
- 5.2 挥发分的测定应按 GB/T 7047 的规定进行。
- 5.3 硫分的测定应按 GB/T 3780.14 的规定进行。
- 5.4 粉体电阻率的测定应按 GB/T 3781.9 的规定进行。
- 5.5 电阻率石墨化衰减率的测定应按附录 A 进行。
- 5.6 加热减量的测定应按 GB/T 3780.8 的规定进行。
- 5.7 灰分的测定应按 GB/T 3780.10 的规定进行。
- 5.8 杂质的测定应按 GB/T 3780.12 的规定进行。
- 5.9 粒径的测定 GB/T 3778 的规定进行。

6 检验规则

6.1 组批核采样

样品组批和采样按GB/T 7044的规定进行。

6.2 出厂检验

产品出厂检验项目包括表1中全部要求项目。

6.3 型式检验

有下列情况之一时，应按照表1规定的检验项目进行型式检验。

- a) 客户要求应用时；
- b) 产品储存 3 个月以上应用时；
- c) 产品停产超过 3 个月时；
- d) 产品技术状态发生重点变化时。

6.4 判定规则

6.4.1 根据样品检验结果对样品批次产品的质量水平进行判定

6.4.2 检测项目未达到技术指标，允许取双倍样品进行复检。复检结果达到技术指标要求，判定为合格。否则，判定为不合格。

7 包装、标志、贮存和运输

样品的包装、标志、贮存和运输应按GB/T 7044的规定进行。

附 录 A (规范性) 电阻率石墨化衰减率测定方法

A.1 概述

炭黑粉体电阻率石墨化衰减率测定装置(以下简称测定装置)是测定压缩成环形圆柱筒内的炭黑试样的电阻率降低变化数值,通过计算直接读出电阻率石墨化衰减率。

A.2 原理

在炭黑作为炉底填充料重复使用的过程中,其耐热、隔热的性能逐渐衰减。炭黑经多次石墨化以后,当其电阻率低于 $900 \mu \Omega \text{ m}$ 时,将降低耐热隔热性能,并且导电性能增强,不能满足炉底填充料的使用要求,此时必须更换新的炉底填充料。炭黑粉体电阻率石墨化衰减率测定装置模拟炭黑产品在石墨化炉应用过程中的场景,通过试验数据处理定量表征炭黑产品的应用性能。

本附录列举的炭黑粉体电阻率石墨化衰减率测定装置是一种类似于石墨化炉模型的电热装置,两端安装有石墨电极,将炭黑试样填满于该装置的环形圆筒内,在两端电极上接380V电压对该装置进行瞬间通电,可在该装置的炭素棒中心瞬间产生 $2700^\circ\text{C} \pm 100^\circ\text{C}$ 的高温;根据欧姆定律和电热效应可对装置中的试样炭黑进行电热石墨化处理,经过石墨化处理后的炭黑其电阻率不断下降而耐热隔热性能不断降低,通过计算每一次电阻率降低的数值,核算出炭黑粉体电阻率石墨化衰减率。

试验过程中每次炭黑的电阻率石墨化衰减程度按以下公式计算:

$$V_N = \frac{S_{N-1} - S_N}{S_{N-1}} \times 100\% \dots\dots\dots (\text{A. 1})$$

式中:

V_N ——第 N 次石墨化后炭黑的电阻率石墨化衰减率(%)

S_{N-1} ——第 N 次石墨化处理前的炭黑电阻率值($\mu \Omega \text{ m}$);

S_N ——第 N 次石墨化后的炭黑电阻率值($\mu \Omega \text{ m}$)。

N ——炭黑样品在测定装置中进行石墨化的次数(次)

炭黑样品石墨化衰减率按以下公式计算

$$V = \frac{\sum V_N}{N} \dots\dots\dots (\text{A. 2})$$

式中:

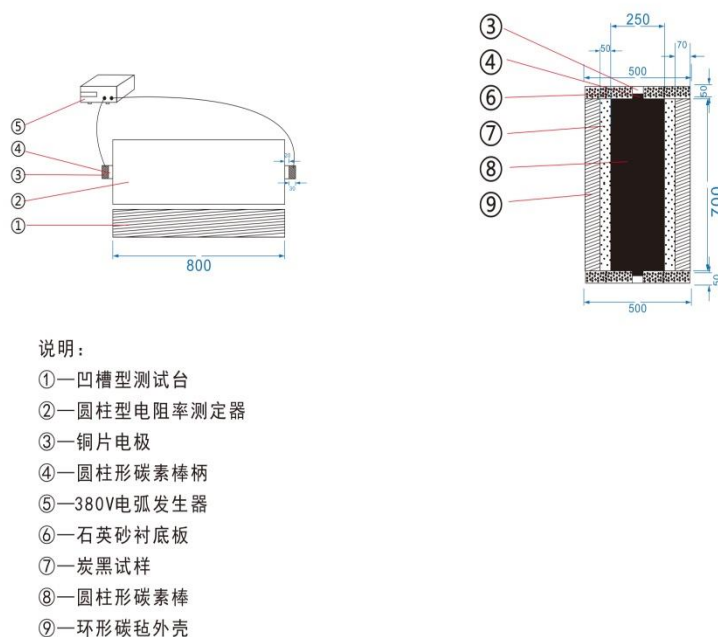
V ——电阻率石墨化衰减率(%)

A.3 仪器

A.3.1 分析天平,分度值为1mg

A.3.2 炭黑粉体电阻率的石墨化衰减率测定装置(见图A.1)

单位为mm



图A.1 炭黑电阻率石墨化衰减率测试装置示意图

A.4 试验条件

试验条件为室内温度 $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $50\%\pm 5\%$ 。

A.5 试验步骤

电阻率石墨化衰减率测定装置的试验方法步骤及注意事项如下:

A.5.1 取样: 按照GB/T7044色素炭黑的取样方法进行取样并选取约70kg样品放入不锈钢桶中备用。

A.5.2 粉碎: 将炭黑样品干燥后,按照炭黑PH值的检测方法利用粉碎机或研钵和研杵将炭黑试样粉碎至0.5mm以下。

A. 5.3 过筛：将粉碎后的炭黑样品分别过32目（筛网孔径约0.5mm）筛网和48目（筛网孔径约0.3mm）筛网，选取过筛后的炭黑微粒60kg试样作为石墨化处理的样品放入不锈钢桶中备用。

A. 5.4 初始电阻率测定: 用过筛后的炭黑按照GB/T3781.9测定初始电阻率。

A. 5.5 电热石墨化处理: 将一定量过筛后的炭黑试样装满电阻率石墨化衰减率测定装置(图A. 1)的环形圆柱筒, 并夯实挤压排出空气, 将装置两端炭素棒柄上的铜片电极接通380V电源通电2min后断电, 通电过程中电阻率为 $150 \mu \Omega \text{m}$ 的炭素棒中心会根据电热效应产生 $2700^{\circ}\text{C} \pm 100^{\circ}\text{C}$ 高温, 从而对环形圆柱筒内的粉体炭黑产生电热石墨化效应。断电5min后再次通电2min, 以此类推反复对环形圆柱筒内的粉体炭黑样品进行5次电热石墨化处理。这样处理后的粉体炭黑试样即为一次石墨化。

A.5.6 电阻率石墨化衰减率测定与计算:

A.5.6.1 第1次通电完成后,待电阻率石墨化衰减率测定装置内的粉体炭黑自然冷却至 $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$,取出环形圆柱筒内的部分粉体炭黑样品并按A.5.4测定其电阻率,记录电阻率数值S1,此电阻率数值作为第一

次石墨化处理后的电阻率，其数值也等于第二次石墨化处理前的电阻率，同时按照计算公式（A.1）计算炭黑第一次石墨化衰减率数值即 V_1 的值。

A.5.6.2 再将测定电阻率数值 S_1 后的炭黑作为试样，按A.5.5重新装入电阻率石墨化衰减率测定装置，将炭黑试样进行第2次电热石墨化处理，并按A.5.6.1的步骤测出电阻率数值 S_2 ，按照计算公式（A.1）计算炭黑第二次石墨化衰减率数值即 V_2 的值。

A.5.6.3 依此类测，分别测出炭黑试样的电阻率数值 S_3 、 S_4 、 S_5 的数值，并根据计算公式（A.1）分别计算炭黑第三、四、五次石墨化衰减率数值即 V_3 、 V_4 、 V_5 的值。

A.5.6.4 计算 V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 V_5 的加权平均值，即为炭黑试样电阻率的石墨化衰减率。

A.5.7 第一次电阻率检测完成后将试样重新收集再次装入测定装置，按照A.5.5的方法再次对试验样品进行第二次电热石墨化处理并按照步骤A.5.4测定第二次石墨化处理后的电阻率并记录电阻率数值 S_2 后可计算出样品第二次石墨化衰减率数值即 V_2 的值。以此类推按照步骤A.5.5和步骤A.5.4的操作方法测定第三次，第四次……直到第 N 次测定电阻率数值小于 $900\ \mu\ \Omega\ m$ 时，即 S_N 小于 $900\ \mu\ \Omega\ m$ 时停止试验操作。 N 的数值越大，说明炭黑试样电阻率的石墨化衰减率越低，炭黑重复使用的效益越好。

A.6 计算结果

根据试验过程中计算的石墨化处理次数 N 以及第 N 次的石墨化衰减率数值即 V_N 值，按照计算公式（A.2）求取石墨化衰减率 V_N 的加权平均值 V 作为技术指标中电阻率石墨化衰减率的数值进行样品最终质量指标的评判。

允许差：同一炭黑试样的检测结果之差不超过5%。
