

文章编号: 1007-8827(2016)05-0532-07

连续式高温反应石墨提纯装备与工艺

胡祥龙^{1,2}, 汤 贤², 周岳兵², 戴 煜², 黄启忠¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083;

2. 湖南顶立科技有限公司, 湖南 长沙 410118)

摘 要: 一种新型连续式高温石墨提纯热工装备, 通过高温传动装置驱动石墨粉在提纯过程中运动, 实现工业化连续提纯。该设备的自动进出料技术保证石墨在提纯过程中不断供给与收集, 且反应气体不泄露; 炉膛采用多区控温, 温度分布均匀性控制为 $\pm 5^{\circ}\text{C}$; 保温材料采用迷宫式错层搭接结构, 防止热散失; 尾气处理系统采用四级收集装置, 对尾气、焦油、粉尘等进行分开收集处理。将该石墨提纯炉应用于高温反应法石墨提纯, 石墨的纯度从初始的 88.2% 提高至 99.5%, 提纯速率为 90 kg/h, 达到了连续量产高纯石墨的要求, 对开发下一代工业化石墨提纯装备和技术具有重要的实际意义。

关键词: 石墨纯度; 热处理炉; 进出料; 温度控制; 密封性; 尾气处理

中图分类号: TB321

文献标识码: A

收稿日期: 2016-07-26; 修回日期: 2016-10-08

基金项目: 国家 973 计划(2011CB605801)。

通讯作者: 黄启忠, 教授. E-mail: qzhuang@csu.edu.cn

作者简介: 胡祥龙, 高级工程师, 硕士研究生. E-mail: huxianglong@sinoacme.cn

A continuous high-temperature purification reactor for graphite using Freon-12

HU Xiang-long^{1,2}, TANG Xian², ZHOU Yue-bing², DAI Yu², HUANG Qi-zhong¹

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Hunan ACME, Changsha 410118, China)

Abstract: A new continuous high-temperature reactor for graphite purification using Freon-12 up to 2 600 $^{\circ}\text{C}$ was designed with a collection and disposal device for the exhaust such as off-gases, tar and dust. The reactor had an automatic graphite delivery system and a multi-zone temperature control system for feed-in, heating, reaction, cooling and feed-out regions that were controlled within $\pm 5^{\circ}\text{C}$. The configuration of heat-insulating materials used a labyrinthine connection for irregularly-positioned multi-layer insulating pieces to isolate air and to prevent heat dissipation. Using this reactor the purity of the graphite can be increased from 88.2 to 99.5% with a production capacity of 90 kg/h.

Key words: Purity of graphite; Heat treatment furnace; Feed-in and feed-out; Temperature control; Sealing; Exhaust disposal

Foundation item: National 973 Program of China (2011CB605801).

Corresponding author: HUANG Qi-zhong, Professor. E-mail: qzhuang@csu.edu.cn

Author introduction: HU Xiang-long, M. S. Candidate. E-mail: huxianglong@sinoacme.cn

1 前言

石墨特殊的结构和优异的抗腐蚀、抗辐射、导电、导热、自润滑、耐高低温等性能使得其在航空航天^[1]、新能源^[2]、核能^[3,4]、电子^[5]、冶金^[6]、复合材料^[7]等领域具有重要的应用。中国是石墨生产大国, 储量居世界首位^[8,9], 但石墨提纯技术还相对落后, 特种高纯石墨(如核石墨^[10])还主要依赖于进口。天然石墨一般含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 H_2O 、 S 、 Fe_2O_3 , 以及 H 、 N 、 CO_2 、 CH_4 、 NH_3 等多种杂质^[11-13], 因此纯度较低、很少能直接使用。对天然

石墨进行提纯是应用的必要前提, 获得连续量产的高纯石墨则是国家的战略需求。

天然石墨提纯包括多种方法^[14-21], 其中化学法(如碱酸法、氢氟酸法、氯化焙烧法)具有生产成本低、除杂效率高、工艺适应性强等优点, 但同时存在石墨流失、产生的废水和废气对环境污染严重等缺点, 如碱酸法用到的 NaOH 和盐酸具有强腐蚀性、氢氟酸法用到的氢氟酸和氯化焙烧法用到的氯气具有较强的毒性。物理提纯法(如浮选法和高温提纯法)污染物排放较少, 但提纯效果差异较大、工艺适应性不高。比如对于高温提纯法, 虽然可获得超高

纯度(纯度99.99%以上)的石墨,但只针对本身纯度较高的石墨原料,而对纯度较低的天然石墨原料的提纯能耗大,生产成本低,效率低,难以大批量生产。为了发挥化学提纯法和高温提纯法各自的优势,有必要将两者结合,在高温提纯工艺中引入无污染杂质反应气体,实现高效、高稳定、无污染的石墨提纯工艺。

石墨高温提纯设备是实现其工艺的基础条件,经历了艾奇逊炉、中频感应石墨提纯炉、连续式推舟石墨提纯炉等的发展历程。艾奇逊炉结构简单,但生产周期长、热效率低(约30%)、作业环境差、设备均温性差、产品质量不稳定,其应用受到了限制。与艾奇逊炉相比,中频感应炉显著提高了石墨纯化生产效率、降低了成本,但与电阻加热方式相比,其加热区有效尺寸受到限制,对电网污染严重,其应用同样受到限制。连续式电阻加热推舟石墨纯化炉消除了对电网的污染,实现了石墨的连续化量产。中国已有部分专利报道了连续式石墨纯化炉的设计^[22-28]。然而,目前的连续式石墨纯化设备必须将装载物料的基底(如舟皿)同时升温 and 降温,因此增加了额外能耗,延长了生产周期;另一方面,石墨堆放在基底之上,提纯时受热不均匀,导致提纯石墨的纯度不均匀。因此,本工作设计制造了一种新型连续式石墨提纯热工装备,结合高温化学反应石墨提纯法获得连续量产的高纯石墨粉,其结果对推进高纯石墨产业的发展具有重要的实际意义。

2 装备工作流程与试验方法

2.1 装备工作流程

该新型连续式电阻加热石墨提纯装备的工作流程主要包括自动进料、加热提纯、自动出料和尾气处理4个步骤。

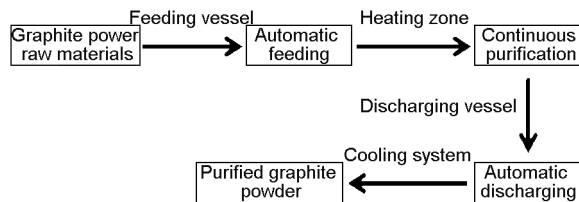


图1 连续式高温反应石墨提纯装备的工作流程图

Fig. 1 Flow chart of a continuous high temperature reactive purification equipment for graphite.

自动进料:石墨粉原料经进料装置的加料口进入进料仓后,关闭进料阀;经气体置换管道通入氩气对进料仓进行气体置换,使进料仓内氧含量降低到

一定程度后打开进料阀,通过螺旋给料器将粉料送入加热系统。为了保持提纯过程中不断料,给料器的送粉速率保持与加热区石墨粉的提纯速率相当。

加热提纯:石墨粉料由进料管进入加热系统后,通过高温传送装置向前传送并通过加热区,实现高温下的连续提纯。提纯过程中石墨粉的部分杂质挥发,并随载气经排气管达到尾气处理系统;提纯后的粉料离开高温区后继续向前传动,再经自身重力作用落入出料管并依次达到冷却仓和出料系统。该石墨提纯装备(物料传送通道尺寸为 $\varnothing 0.25\text{ m} \times 2.0\text{ m}$)采用变频电机调节石墨粉通过加热区的传送速率,从而控制物料经过该区域的反应时间(即提纯时间)和石墨粉的出料速率(即提纯速率,单位时间内提纯的石墨粉量)。本试验设定石墨粉在加热区的传送速率为 6.67 cm/min ,整个物料传送通道处在加热区之内,因此提纯时间为 30 min 。进一步对 1 h 内从加热区输出的不同提纯后石墨粉称重,取平均后得知该试验的提纯速率为 90.0 kg/h 。

自动出料:高温粉料经冷却仓冷却后通过出料阀进入出料仓,再由排料阀排出,在下一批粉料进入出料仓前,开启氩气对出料仓进行气体置换,使出料时进入出料仓内的空气排出。如此反复,实现连续出料。

尾气处理:将提纯过程中产生的副产物,如焦油、炭黑、金属氯化物和多余的反应气体(如氟利昂、氯气、氯化物等)经四级收集装置净化后排出,避免环境污染。

2.2 隐晶质石墨提纯

试验采用高温与化学反应相结合的高温反应法进行石墨粉提纯,一方面通过高温使石墨粉中的大部分杂质挥发逸出,达到一定提纯的效果;另一方面在高温下通入反应气体氟利昂-12(Freon-12,二氯二氟甲烷,化学式 CCl_2F_2)^[29,30],分解成含氟和含氯的自由基,与石墨中残留的难挥发杂质反应生成易挥发的氟化物和氯化物,进一步实现提纯。

采用自行研制的连续式高温反应石墨提纯装备进行石墨纯化试验。该装备真空度为 100 Pa ,最高使用温度为 $2\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 。将提纯炉抽至真空后通入大流量氩气(纯度为99.999%)作为保护气体,通过自动调节尾气电动阀开度使炉内压力最终稳定在微正压(高于大气压 $600\sim 800\text{ Pa}$),再将氩气流量调整致 200 L/h 。将自加工的石墨粉原料(纯度为88.2%)置于进料装置中,开始升温至 $2\,600\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率控制在 $6\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。升温至 $2\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 后,开始

连续加入石墨粉料,同时通入氟利昂-12 (纯度为 99.9%),流量设为 80 L/h,进行连续式高温反应石墨提纯。提纯完成后(即停止加入石墨粉并使石墨粉不再落入出料管后),关闭氟利昂-12 气体,保持氩气流量不变,并开始降至室温。作为对比,也给出了其他工艺不变、但不通入氟利昂-12 提纯气体,即仅采用高温提纯所得到的试验结果。

2.3 表征方法

采用中国国家标准《石墨化学分析方法》(GB/T 3531-2008)分析提纯前后石墨粉的纯度,分析步骤如下:

首先分析石墨粉中水分的含量 w_1 ,按式 $w_1 = (m_0 - m) / m_0$ 进行计算,式中 m_0 和 m 分别为干燥前和干燥后石墨粉的质量。接着分析石墨粉中挥发分的含量 w_2 ,挥发分指样品处于氮气流中,经高温灼烧后的灼烧损失量,按式 $w_2 = (m - m_1) / m$ 进行计算,式中 m 和 m_1 分别为灼烧前干燥试样的质量和灼烧后试样的质量。分析石墨粉中的灰分含量 w_3 ,灰分指样品经高温灼烧,使石墨和挥发物完全逸出后所得到的残留物,按式 $w_3 = m_2 / m$,式中 m 和 m_2 分别为灼烧前干燥试样的质量和灼烧后残留物的质量。最后通过间接计算得到石墨中的固定碳含量,即石墨的纯度 $w_4 = 1 - w_2 - w_3$ 。

通过 JEOL JSM-7600F 型场发射扫描电镜(Field emission scanning electron microscopy, SEM, 加速电压:15 kV)观察石墨粉样品的微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 新型高温石墨纯化炉的技术特点

3.1.1 自动进料与出料技术

连续式石墨高温化学纯化的进出料存在粉体材料搭桥、外部的氧气不能进入炉内氧化产品、内部有害气体不能泄露污染环境等技术难题。为此,该纯化炉设计了一套全自动的进料装置(图 2a):通过特殊的密封螺杆强制给料,并通过进料口与排气口分离的技术,确保产品能顺利进入高温纯化区域。通过设置进料过渡舱和出料过渡舱,在进出料时,从充气口通入氩气置换,通过氧分析仪在线检测,当氧浓度低于设定值时,进料阀门 2 开启,使外部的氧气无法进入炉膛。类似地,出料装置(图 2b)中也采用了自动氧隔离气体置换管道和出料阀,并设置了冷却装置,以保证提纯石墨粉在出料过程中不被氧化。

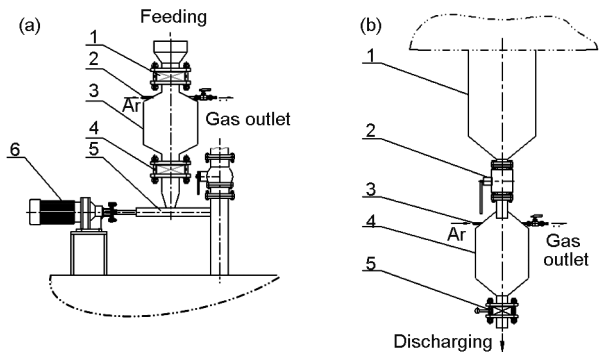


图 2 (a)连续给料装置: 1. 装料阀; 2. 气体置换管道; 3. 进料仓; 4. 进料阀; 5. 螺旋给料器; 6. 变频电机
(b)连续出料装置: 1. 冷却仓; 2. 出料阀; 3. 气体置换管道; 4. 出料仓; 5. 排料阀
Fig. 2 (a) Continuous feeding device:
1. Loading valve; 2. Gas exchange pipe; 3. Feeding room;
4. Feeding valve; 5. Helix feeding device;
6. Frequency conversion electromotor.
(b) Continuous ejecting device:
1. Cooling room; 2. Ejecting valve; 3. Gas exchange pipe;
4. Ejecting room; 5. Ejecting valve.

3.1.2 高温加热和绝缘技术

高温加热主要有感应加热和电阻加热两大类。电阻加热必须根据加热功率的大小,对炉膛内的高温加热元件进行合理的功率分配,以得到最佳的温度场分布。在超高温加热设备中,加热元件的温度必须高于设备最高工作温度,加热元件与工件在同一炉膛环境内不发生相互腐蚀、污染。图 3a 为该高温连续式炉加热器的典型结构,其长度与物料传送通道长度相当,采用多区控温。当加热至设定温度 2 600 ℃时,沿长度方向不同发热区域的测量温度为 2 595、2 601、2 604 ℃,温度偏差在±5 ℃以内,温度的均匀性好,可满足 AMS2750D 一类炉的要求。

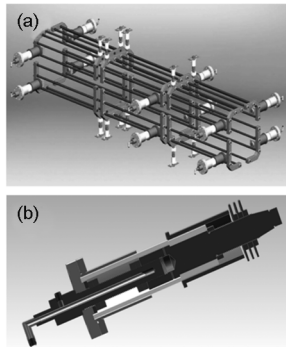


图 3 (a)电阻式加热器三维模型图;
(b)电阻加热电极结构的剖面图
Fig. 3 (a) 3-dimensional model of resistive heater;
(b) Sectional drawing of resistive heating electrode structure.

发热体的引电电极与炉胆、炉壳之间的绝缘技术是高温设备的重要制约因素。该高温电阻加热设备采用图 3b 所示的高温电极绝缘结构,包括铜杆、石墨杆、刚玉绝缘套管、水冷却通道等组件,能在高温环境下长时间持续工作。

3.1.3 高温保温与节能技术

高温保温材料需同时满足耐火度高(高于设备工作温度 50 ~ 100 ℃)、负荷软化温度高、重烧线变化小、抗热震、抗氧化等性能要求,以保证提纯过程中炉体在水、电、气、热各方面的安全使用。常用的耐火保温材料包括高纯硅酸铝和高铝纤维毡、软碳和软石墨纤维毡、以及硬质复合石墨毡,许多高温炉为了炉内结构简单,都采用一种单一的材料作为保温层(图 4a),因此各种保温毡暴露的缺陷没有弥补。

图 4b 为湖南顶立科技有限公司为该提纯设备设计的复合式保温结构,这种结构既能有效起到炉膛保温的作用,同时又减小了保温材料本身的蓄热,且该保温结构强度好,不容易松散引起炉胆与加热器之间的绝缘短路。另外,层与层之间复合了一层光亮的石墨纸,能有效减少高温气体对流传热,提高保温材料的反射性能。另一方面,迷宫式防热泄露结构由于保温层难以制作成一个整体结构,在每一块保温层之间,以及保温筒与保温炉门之间因为缝隙产生的散热将非常严重。对此,将炉门与炉胆保温之间采用如图 4c 所示的迷宫式错层搭接结构,并在结合部位增加高弹性隔热软毡,能进一步防止热量散失。采用两种保温结构的保温效果参数对比见表 1,可见复合迷宫式保温结构通过降低功耗和外层温度,明显提高了炉内的保温效果。

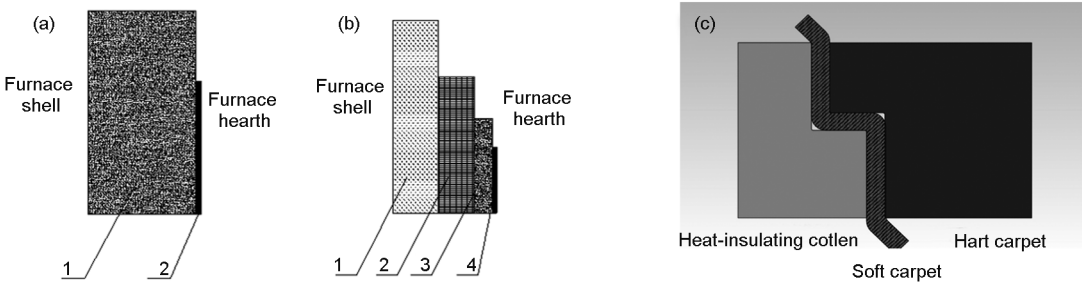


图 4 (a)单层保温层结构: 1. 整体硬质复合毡; 2. 高密度石墨纸。
(b)复合式保温结构: 1. 高性能保温棉; 2. 石墨软毡; 3. 石墨硬毡; 4. 高密度石墨纸。(c) 迷宫式放热泄露结构示意图
Fig. 4 (a) Single layer heat-insulating structure: 1. Integrated hard composite carpet; 2. High-density graphite paper.
(b) Multilayer heat-insulating structure: 1. High performance heat-insulating cotton; 2. Soft graphite carpet;
3. Hard graphite carpet; 4. High-density graphite paper. (c) Schematic diagram of labyrinthine heat-leaking-proof structure.

表 1 单层保温结构与复合迷宫式保温
结构参数对比(1 500 ℃实测数据)

Table 1 Comparisons of structural parameters of
single layer and combined labyrinthine heat-insulator
(experimental data tested at 1 500 ℃).

	Single layer heat-insulator	Combined labyrinthine heat-insulator
Thermal equilibrium power density per volume	12.83 kw/m ³	10.56 kw/m ³
Outmost layer temperature	340 ℃	185 ℃

3.1.4 高温测量与控制技术

高温测控元件一般要满足耐温能力超过设备的使用温度、测温精度、与炉膛工作气氛不发生化学反应的要求。高温下的测量分为接触式测量和间接式测量,接触式测量取决于测量偶丝、绝缘套管、保护套管的耐温能力。目前,国内测温热电偶能够测量的最高温度为 1 800 ℃,采用铂铑和铂作为偶丝。

国外有采用钨和铼作为偶丝的更高温热电偶,最高测量温度为 2 200 ℃。然而,高温下热电偶的使用寿命较短,且受使用环境的影响较大,因此,超过 1 800 ℃以上最好采用间接式温度传感器测温,常用的有红外光学测温仪。因此,该连续式高温石墨提纯设备的测温结构采用低温热电偶测量和高温红外测温相结合的测温方式。红外测温仪测量视镜的抗压强度、密封,红外镜头的抗污染和抗干扰技术,红外信号的对中技术等是红外光学测量的关键点。该提纯设备的红外测温结构如图 5 所示,对各关键点进行了考量和反复测试,能有效解决污染和干扰问题,保持测温的误差在±10 ℃以内。

3.1.5 尾气处理技术

为避免尾气对环境造成污染,该设备采用了四级尾气收集装置对尾气进行回收(图 6),其收集效果达到 99.8% 以上。该系统由冷凝转相器、物理碰

撞吸附器、超细粉尘过滤器、酸雾净化塔等四级收集装置组成。冷凝转相器采用紫铜翅片结构,使石墨颗粒中挥发的气态焦油得以凝固并收集。物理碰撞吸附器针对大颗粒固体粉尘起捕集作用,采用异形环状结构,碰撞吸附几率大,吸附效果显著。超细粉尘过滤器对细小颗粒起过滤作用,采用布袋式精细过滤结构,过滤后的干净气体经机械泵排出。酸雾净化塔采用多级喷淋结构,对氯气等水溶性气体进行高效的喷淋溶解吸收,确保尾气的排放符合环保要求。

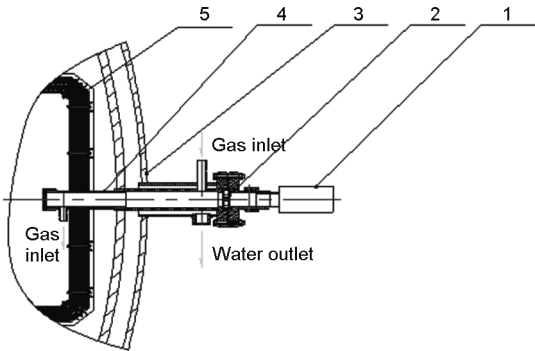


图 5 高温炉内温度测量结构示意图:

- 1. 红外测温仪; 2. 高压视镜; 3. 炉壳;
- 4. 石墨保护套管; 5. 耐火保温层

Fig. 5 Schematic illustration of temperature testing unit of furnace interior under super-high temperature and super-high pressure conditions;

- 1. Infrared thermometer; 2. High pressure level glass;
- 3. Furnace shell; 4. Graphitic protecting pipe;
- 5. Heat-insulating layer.

3.2 试验结果分析

采用所设计制造的提纯设备、结合高温反应法得到的样品经纯度分析发现,石墨粉原料的纯度为 88.2%。经 2 600 ℃ 高温、未通氟利昂-12 的方法提纯以后,石墨粉原料的纯度提高到 96.9%,说明其中大量杂质在高温下挥发逸出。但由于采用单一高温纯化时,部分杂质处于熔融状态,在石墨粉中相互扩散、聚集,并与石墨粉结合紧密、难以挥发逸出,使石墨粉纯度并不是特别高。另外采用 2 600 ℃ 高温、同时通入氟利昂-12 的高温反应一步法对该石

墨粉原料进行提纯,其纯度从 88.2% 提高到 99.5%,说明除了高温提纯效果,另一部分与石墨难以逸出的杂质与氟利昂-12 的热分解产物发生氯化反应,使得杂质与石墨结合度降低,并以气态卤化物或氟化物挥发逸出,从而达到更高的提纯效果。采用该设备经高温反应法得到的高纯石墨产量达到 90 kg/h,满足工业化生产需求。

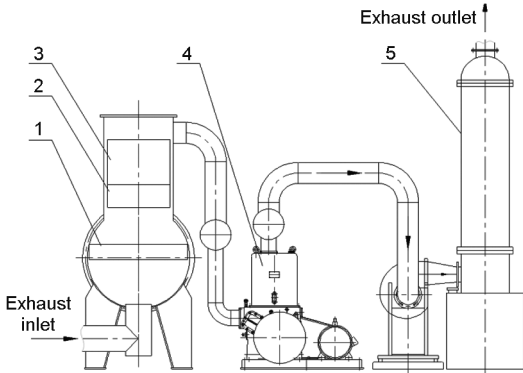


图 6 尾气处理系统: 1. 冷凝转相器; 2. 物理碰撞吸附器; 3. 超细粉尘过滤器; 4. 真空泵; 5. 酸雾净化塔

Fig. 6 Exhaust processing system: 1. Condensation and phase-conversion device; 2. Physical collision and adsorption device; 3. Superfine dust-leaching device; 4. Vacuum pump; 5. Acid-fog-cleaning tower.

图 7 给出了提纯石墨粉的扫描电子显微镜照片,显示了其总体分布、内部形貌和表面形貌特征。从图 7a 的低倍扫描电镜图中可以看出,石墨粉呈现无规则颗粒状,分布松散,排列无规则。颗粒与颗粒之间存在大量空隙,允许气体从中间穿过,从而利于提纯过程中挥发物逸出。中倍的扫描电镜图(图 7b)显示石墨粉的尺寸存在差异,粒径为 5 ~ 15 μm,从裂开的石墨粉中发现其内部形貌为分层并卷曲排列的石墨片层或微晶颗粒,说明该石墨粉具有较高的石墨有序度和导电性。进一步的表层形貌表征发现(图 7c)石墨粉存在粗糙的表面结构,分布有大量的开孔空隙,这有利于在提纯过程中外部气体进入粉体内部与杂质反应和粉体内部的杂质受热挥发排出至体外,也提高了石墨粉的比表面积和表面吸附作用。

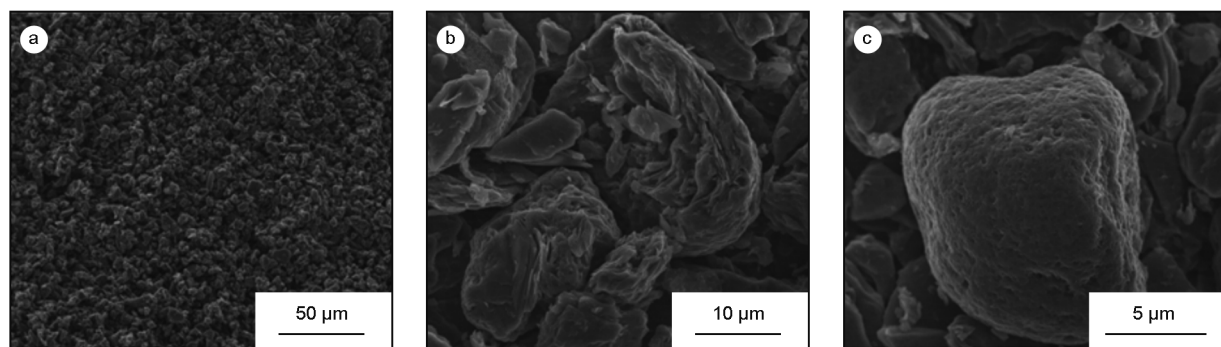


图7 提纯石墨粉的扫描电子显微图片:(a)总体分布;(b)内部形貌;(c)表层形貌

Fig. 7 SEM images of graphite powders: (a) general distribution; (b) inner morphology and (c) surface morphology.

4 总结

为提高天然石墨粉的纯度和提纯效率,设计制造了一种新型工业量产规模的连续式螺旋推进高温石墨提纯装备。该装备的运作包括进料、加热提纯、出料和尾气处理等四个流程,采用了先进的自动进出料、高温加热和绝缘、高温保温与节能、高温测量与控制 and 尾气处理等技术和装置,保证了石墨提纯过程的顺利进行。运用该石墨提纯设备,采用高温石墨提纯法得到的石墨粉纯度从初始的 88.2% 提高至 96.9%,而采用高温和化学反应相结合的石墨提纯工艺(高温反应法)能使石墨粉从初始纯度提高至 99.5%。该新型热工装备和高温反应石墨提纯工艺对推进国内天然石墨产业的发展具有重要的实际意义。

参考文献

- [1] Kelly B T. Physics of Graphite[M]. London: Applied Science Publishers, 1981.
- [2] 梁伊丽,谢志勇,涂川俊,等. 石墨粉对 PEMFC 用炭纸性能的影响[J]. 新型炭材料, 2012, 27(5): 393-400.
(LIANG Yi-li, XIE Zhi-yong, TU Chuan-jun, et al. Effect of graphite powder on the properties of carbon paper for use of PEMFC[J]. New Carbon Materials, 2012, 27(5): 393-400.)
- [3] Kelly B T, Marsden B J, Hall K. Irradiation Damage in Graphite due to Fast Neutrons in Fission and Fusion Systems TECDOC-1154 [R]. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 2000.
- [4] Bermudez J, Udup E, Tecchio L B, et al. Radiation damage analysis on CDG graphite for SPIRAL2 neutron converter: Preliminary results [R]. LNL Annual Report, 2009, 136-137.
- [5] Wissler M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications[J]. J Power Sources, 2006, 156(2): 142-150.
- [6] Feneberge K, Feithinger A R. Characterization of graphite/carbon powders for use in powder metallurgy[J]. MPR, 1984, 12:

157-159.

- [7] Jyoti P G, Nidhi S, Bhattacharyya K C. Synthesis and microwave characterization of expanded graphite/novolac phenolic resin composite for microwave absorber applications[J]. Composites: Part B, 2011, 42(5): 1291-1297.
- [8] 刘建平. 隐晶石墨纯化研究[D]. 硕士, 中南大学, 2004.
(LIU Jian-ping. Research on purification of aphanitic graphite [D]. M S, Central South University, 2004.)
- [9] 唐 维. 隐晶质石墨的混合酸法纯化及吸波性能研究[D]. 硕士, 长沙理工大学, 2013.
(TANG Wei. Studies on Aphanitic Graphite Purified by Mixed-acid Method and Microwave Absorbing Properties [D]. M S, Changsha University of Science & Technology, 2013.)
- [10] 冯尚蕾, 杨迎国, 白 朔, 等. 沉积在核石墨 IG-110 基体上的热解炭层微观结构[J]. 新型炭材料, 2015, 30(3): 275-281.
(FENG Shang-lei, YANG Ying-guo, BAI Su, et al. Micro-structure of pyrolytic layer deposited on IG-110 nuclear graphite [J]. New Carbon Materials, 2015, 30(5): 275-281.)
- [11] 张清岑, 刘建平, 肖 奇. 隐晶质石墨提纯工艺中硅的焙烧动力学研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(1): 29-33.
(ZHANG Qing-cen, LIU Jian-ping, XIAO Qi. Research on the roasting dynamics of silicon during the aphanitic graphite purification [J]. J Cent South Univ (Science and Technology), 2005, 36(1): 29-33.)
- [12] Gilje S S. Chemical manipulation of graphite for polymer composite and nano electronic applications[D]. Ph D, Los Angeles: University of California, 2007.
- [13] Morgan D R. Thermal, electrical, and structural analysis of graphite foam[D]. M S, Texas: University of North Texas, 2001.
- [14] 葛 鹏, 王化军, 赵 晶, 等. 加碱焙烧浸出法制备高纯石墨[J]. 新型炭材料, 2010, 25(1): 22-28.
(GE Peng, WANG Hua-jun, ZHAO Jing, et al. Preparation of high purity graphite by an alkaline roasting-leaching method [J]. New Carbon Materials, 2010, 25(1): 22-28.)

- [15] Ishii M, Kurosawa T. Purification of graphite and apparatus therefor[P]. Japan; JPS61101408, 1986.
- [16] Clausius R A. Process for purifying graphite[P]. America; 4496533, 1985.
- [17] ZHOU Ming-shan, HUANG Yao, TAO Yong. Preparation and expansion properties of a graphite intercalation compound containing phosphorus[J]. New Carbon Materials, 2015, 5(30): 438-444.
- [18] 罗立群, 谭旭升, 田金星. 石墨提纯工艺研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33: 2110-2116.
(LUO Li-qun, TAN Xu-sheng, TIAN Jin-xing. Research progress in graphite purification techniques[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33: 2110-2116.)
- [19] 葛 鹏, 王化军, 解 琳. 石墨提纯方法进展[J]. 金属矿山, 2010, 412: 38-43.
(GE Peng, WANG Hua-jun, XIE Lin. Progress in graphite purification methods[J]. Metal Mine, 2010, 412: 38-43.)
- [20] 谢 炜, 匡加才, 徐 华. 一种天然隐晶质石墨的提纯方法[P]. 中国: 102502608A, 2012.
(XIE Wei, KUANG Jia-cai, XU Hua. A purification method for natural aphanitic graphite [P]. China: 102502608A, 2012.)
- [21] 徐所成, 孟大磊, 杨 明. 一种石墨制品提纯的方法[P]. 中国: 201410774847A, 2014.
(XU Suo-cheng, MENG Da-lei, YANG Ming. A method for graphite product purification [P]. China: 102502608A, 2012.)
- [22] 文中华. 一种连续式工业化天然石墨提纯设备[P]. 中国: 103172060A, 2013.
(WEN Zhong-hua. A equipment for continuous industrial purification of natural graphite[P]. China: 103172060A, 2013.)
- [23] 戴 煜, 胡祥龙, 刘 屹. 石墨粉体材料提纯设备及其出料系统[P]. 中国: 203768031U, 2014.
(DAI Yu, HU Xiang-long, LIU Yi. Purification equipment for graphite powder materials and the feed-out system[P]. China: 203768031U, 2014.)
- [24] 胡祥龙, 胡高健, 周岳兵. 石墨提纯设备[P]. 中国: 103723719A, 2014.
(HU Xiang-long, HU Gao-jian, ZHOU Yue-bing. Graphite purification equipment[P], China: 103723719A, 2014.)
- [25] 胡祥龙, 戴 煜, 周岳兵. 石墨提纯设备及其出料冷却装置[P]. 中国: 104445178A, 2015.
(HU Xiang-long, DAI Yu, ZHOU Yue-bing. Graphite purification equipment and the feed-out cooling system[P]. China: 104445178A, 2015.)
- [26] 胡祥龙, 胡高健, 周岳兵. 石墨提纯设备及其进料装置[P]. 中国: 203768032U, 2014.
(HU Xiang-long, HU Gao-jian, ZHOU Yue-bing. Graphite purification equipment and the feed-in system [P]. China: 203768032U, 2014.)
- [27] 胡祥龙, 胡高健, 周岳兵. 卧式石墨提纯设备[P]. 中国: 203768033U, 2014.
(HU Xiang-long, HU Gao-jian, ZHOU Yue-bing. Horizontal graphite purification equipment [P]. China: 203768033U, 2014.)
- [28] 史金生, 高占斌, 史明旭. 一种连续式高温提纯设备[P]. 中国: 102923699A, 2013.
(SHI Jin-sheng, GAO Zhan-bin, SHI Ming-xu. A continuous high temperature purification equipment [P]. China: 102923699A, 2013.)
- [29] Cheng X. Experimental studies on critical heat flux in vertical tight 37-rod bundles using Freon-12[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2005, 31(10-11): 1198-1219.
- [30] Richards R, Harvel G D, Pioro I L, et al. Heat transfer profiles of a vertical, bare, 7-element bundle cooled with supercritical Freon R-12[J]. Nuclear Engineering and Design, 2013, 264: 246-256.