

石墨固废制备电热板材发热性能实验

方鑫¹, 任子杰^{1,2}, 席奂³, 高惠民^{1,2}, 马骏辉¹, 吕阳^{4,5}, 李相国^{4,5}

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070; 3. 西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049; 4. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070; 5. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 我国石墨消费量的不断增长导致石墨固废总量持续增加, 其堆存在占用大量土地的同时, 也会对环境造成破坏。为了帮助解决该问题, 利用不同类型以及配比的石墨固废包括开采废石、球形石墨尾料等制备了电热板材, 给电热板材原料的选择提供了新思路。通过实验得出了石墨固废制备电热板材发热性能随输入电压和石墨尾料掺量的变化规律, 并验证了其长期工作的可靠性。实验结果表明, 在输入电压大于 24 V 时, 电热板材的发热性能较好; 球形石墨尾料掺量越大, 电热板材的输出功率越高; 循环升温降温 270 次后, 电热板材体积电阻率仍变化较小, 可长期稳定使用。

关键词: 石墨固废; 球形石墨尾料; 电热板材; 电热性能

doi:10.12476/kczhly.202210120647

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 03-0038-06

引用格式: 方鑫, 任子杰, 席奂, 等. 石墨固废制备电热板材发热性能实验[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 38-43.

FANG Xin, REN Zijie, XI Huan, et al. Experimental study on heating performance of electric heating plate prepared from graphite solid waste[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 38-43.

随着我国石墨消费量的不断增长^[1], 石墨固废的总量也在增加, 石墨固废包括开采废石、选矿尾矿以及球形石墨尾料。开采废石即石墨矿石开采过程产生的, 目前没有选矿利用价值的废石; 而尾矿则是在选矿之后, 目的矿物品位极低的选矿产物; 球形石墨尾料是另一种石墨固废, 它是天然石墨球形化过程中产生的球化度低、鳞片破坏严重的尾料^[2], 在球形石墨的加工过程中会产生大量的微粉, 这些微粉粒径较小, 难以利用。据统计, 2015 年底, 我国尾矿堆积量为 173×10^8 t, 2020 年已经达到 222.6×10^8 t^[3]。尾矿堆积给我们带来了许多危害: 一方面, 固废占用了大面积的土地; 另一方面, 其也会对环境产生很大破坏^[4]。因此, 为了国家石墨产业的可持续发展, 进行石墨

固废的综合利用研究意义重大。

暖气是北方冬季常采用的取暖方式, 但该方式能耗较高, 适用于集中式取暖, 在建筑中使用电热板材可以在较低能耗下取得良好的制暖效果^[5], 且适用于分布式建筑取暖。石墨开采废石的化学组成、物理化学性质与天然砂石相似, 可用于替代砂石骨料^[6]; 而球形石墨尾料的导电性可以改善水泥砂浆或混凝土的电学性能, 可用作导电相^[7], 利用石墨固废制备电热板材具有可行性。本文利用石墨开采废石制备骨料替代天然砂石, 掺入球形石墨尾料以及石粉, 制备建筑用电热板材, 研究电压、球形石墨尾料掺量与其电热性能的关系, 并检验其在循环升降温后电热性能的稳定性的。

收稿日期: 2022-10-12

基金项目: 科技部重点研发计划项目 (2020YFC1909605)

作者简介: 方鑫 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事非金属矿选矿提纯及固废综合利用研究。

通信作者: 任子杰 (1987-), 男, 博士生导师, 主要从事非金属矿选矿提纯技术及矿物材料研究。

1 实 验

1.1 实验原料

- (1) 水泥：P·O 52.5 级普通硅酸盐水泥和矿渣水泥。
- (2) 石墨开采废石：取自萝北云山，破碎后

的石墨开采废石级配见表 1。

由表 1 可知，破碎后的石墨开采废石粒级符合建筑用砂（国标：GB/T 14684—2001）Ⅰ类级配，可用于水泥砂浆制备，满足水泥砂浆成型的力学强度要求。石墨开采废石的矿物组成和化学成分见图 1、表 2。

表 1 破碎后石墨开采废石级配

Table 1 Grading of waste rock from graphite mining

粒级/mm	+4.75	+2.36	+1.18	+0.6	+0.3	+0.15	+0.075	合计
累积筛余/%	3.36	55.47	75.37	82.35	86.50	91.65	96.31	100.00

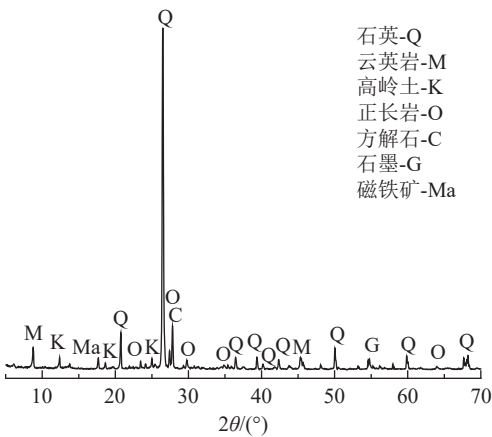


图 1 石墨开采废石 XRD

Fig.1 XRD of graphite mining waste rock

分主要为 SiO_2 、 Al_2O_3 ，还含有少量的 Fe_2O_3 、 SO_3 、 CaO 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 等， SiO_2 含量为 64.18%；矿物组成主要为石英、云母、高岭石、长石、方解石等。

(3) 石粉：石墨开采废石破碎过程中产生的粒径在 0.075 mm 的微粉，其物理性质、矿物组成和化学成分与石墨开采废石一致。

(4) 球形石墨尾料：取自萝北云山，其化学成分见表 3。

由表 3 可知，球形石墨尾料的主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SO_3 、 MgO ，主要矿物为石墨。碳含量 94.35%，球形石墨尾料中石墨含量较高。

(5) 减水剂为高效聚羧酸减水剂。

由表 2 和图 1 可知，石墨开采废石的化学成

表 2 石墨开采废石化学成分的 XRF 分析结果/%

Table 2 XRF analysis results of graphite mining waste rocks

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	TiO_2	P_2O_5
64.18	12.35	3.96	3.30	3.00	2.76	2.52	1.05	0.48	0.18
CeO_2	BaO	V_2O_5	MnO	ZrO_2	SrO	ZnO	Rb_2O	Y_2O_3	烧失量
0.13	0.12	0.053	0.045	0.016	0.016	0.014	0.012	0.004	5.82

表 3 球形石墨尾料化学成分的 XRF 分析结果/%

Table 3 XRF analysis results of spherical graphite tailings

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	CaO	K_2O	TiO_2	CuO	MnO	PbO	MoO_3	固定碳	烧失量
1.89	0.65	0.64	0.55	0.27	0.15	0.13	0.01	0.006	0.005	0.004	0.004	94.35	95.69

1.2 电热板材制备及实验测试方法

1.2.1 电热板材制备方法

电热板材制备方法：先将水、聚羧酸减水剂溶液和球形石墨尾料在卸下的搅拌锅中搅拌均匀，再倒入水泥，将搅拌锅安装在 JJ-5 水泥胶砂搅拌机上，搅拌均匀后加入石墨开采废石；在钢制三联试模中装入一半搅拌完成的导电砂浆，用

ZT-96 型水泥胶砂振实台进行振实，之后在两端插入不锈钢电极网，并连接电路，再将剩余的一半导电砂浆装入三联试模，并再次振实；用水泥刮刀对振实之后的导电砂浆进行抹平，抹平后用保鲜膜将试模覆盖，置于室温 20 ℃ 左右的环境下 2 d，等待其凝固；将凝固的电热板材脱模，然后将其放置于温度为 20 ℃ 左右、湿度大于 95% 的

养护室中进行养护。

1.2.2 实验测试方法

(1) 体积电阻率：体积电阻用 TH 2830 同惠 LCR 数字电桥测得。体积电阻率 ρ_v 以每单位体积对电流的阻抗 ($\Omega \cdot m$) 表示，计算公式为： $\rho_v = R_v \cdot S/d$ (R_v ：试样的体积电阻； S 电极的面积； d ：试样的厚度)。

(2) 电热板材表面温度测试：采用 UT 325 接触式测温仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 电压对升温的影响

与直流电相比，导电混凝土在交流电下有更良好的导电性能^[8]，以石墨尾料掺量为 10%、尺寸为 $1\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 16\text{ cm}$ 的电热板材为实验对象，选择施加 12、18、24、30 和 36 V 的交流电压，记录电热板材在 360 min 内表面温度以及体积电阻率的变化，实验结果见图 2、图 3。

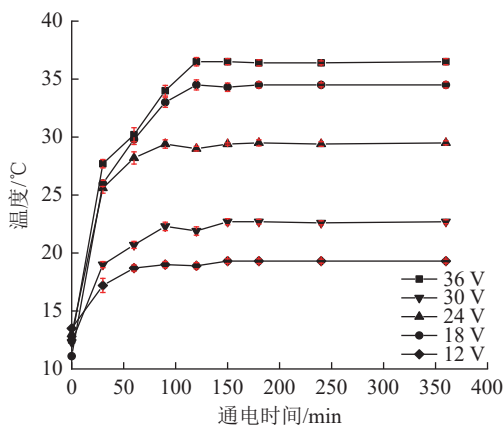


图 2 电压强度对升温的影响

Fig.2 Effect of voltage intensity on temperature rise

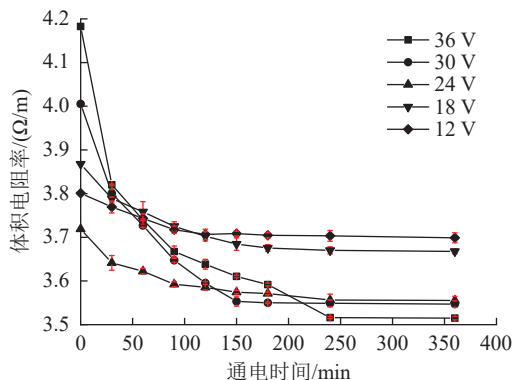


图 3 电压强度对体积电阻率的影响

Fig.3 Effect of voltage intensity on volume resistivity

由图 2、3 可知，在通电 0~90 min 阶段，不同电压下的电热板材表面温度均有明显上升，但上升速率不同，输入电压越大，电热板材表面温度上升速率越快，而当电压小于 24 V 时，电热板材表面温度的上升速率缓慢，表面最高温度也大幅下降，从 36.5 °C 下降到 29.5 °C 以下。输入电压越大，电热板材的体积电阻率最终达到恒定时的值越小，电热板材的导电效能越好。这是因为板材中导电粒子被激发所需要的能量不同，所需能量较低的导电粒子在低电压下即可被激发，而所需能量较高的粒子则需要较高电压才能被激发^[9]。随着电压的升高，电压和电流的关系由线性转变为非线性，继续升高电压，甚至会出现击穿现象^[10]。混凝土中依赖隧道效应导电的粒子在更高的电压下获得了足够的跃迁势能，从而实现了传输，使混凝土的导电网络更加完整^[11]，宏观上即表现为体积电阻率的下降。

2.2 球形石墨尾料掺量对输出功率的影响

输出功率即单位时间内电热板材向外界释放的热量，是衡量电热板材发热性能的一项重要指标。实验在 36 V 交流电压下，测量尺寸为 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 16\text{ cm}$ 、石墨尾料掺量为 9%、10% 和 11% 的电热板材在通电 0~360 min 内发热功率的变化，结果见图 4。

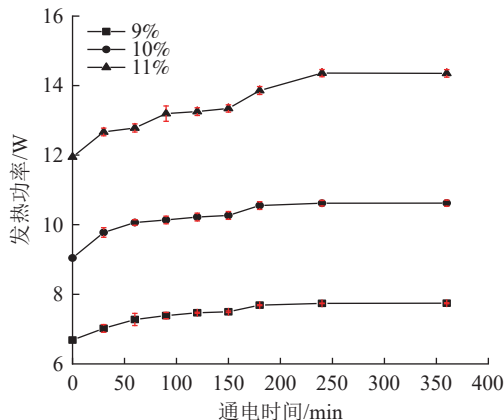


图 4 球形石墨尾料掺量对输出功率的影响

Fig.4 Effect of the amount of spherical graphite tailings on output power

由图 4 可知，通电 0~90 min 阶段，不同石墨尾料掺量电热板材的发热功率均快速上升；在之后的阶段，各电热板材的发热功率继续缓慢上升，达到极大值后保持恒定，石墨掺量为 9%、10% 和 11% 的电热板材的发热功率分别从最初的

6.69、9.04 和 11.95 W 上升到 7.74、10.62 和 14.35 W。石墨尾料掺量越大，电热板材的输出功率也越大，原因在于石墨尾料掺量的增加使得电热板材内部导电网络的构建更加完善，隧道电流增大^[12]，因此具备了更良好的电热性能。不同石墨掺量电热板材的表面温度升高，体积电阻率逐渐降低最终保持恒定，发热功率最终也保持不变。当电压足够强时，电热板材电阻率显著下降，导电填料掺量的增加使得有序排列的载流子数量也增加，并导致额外的导电通路出现^[13]，输出功率也因此增大，当所有导电粒子都已经被激发后，输出功率达到极大值保持稳定。

2.3 循环升温对体积电阻率的影响

对电热板材进行循环升温实验，目的是检验电热板材长期工作的可靠性。实验在平均室温 10℃、湿度 46.8% 的条件下进行，对电热板材通 36 V 交流电，一次循环过程为：通电发热 3 h，断电降温 1 h。分别对尺寸为 4 cm×4 cm×16 cm、球形石墨尾料掺量 10%、石粉掺量 0~15% 的电热板材进行循环升温实验，对石粉掺量 0、5%、10% 和 15% 的电热板材分别循环升温 80、150、210 和 270 次，研究电热板材的体积电阻率变化，循环升温实验的结果见图 5。

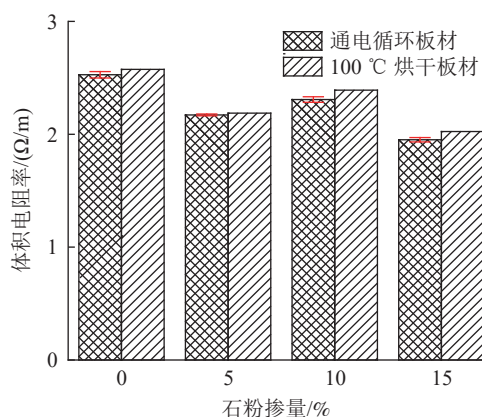


图5 通电循环次数对体积电阻率的影响

Fig.5 Effect of power on cycle times on volume resistivity

由图 5 可知，通电循环后，不同石粉掺量的电热板材与 100℃烘干后的板材相比，体积电阻率略微降低，石粉含量 0、5%、10% 和 15% 的电热板材体积电阻率分别降低了 1.56%、0.91%、3.80% 和 3.35%。随着通电过程的进行，电热板材的表面温度升高，其电阻率随之下降，这种效应被称为 NTC 效应^[14]，这种效应通常出现在掺有导

电填料的水泥复合材料中。随着温度升高，电热板材基体局部发生热膨胀，导致掺入的石墨尾料之间的距离缩小，使得板材内部的导电网络更加完整通畅，表现为电阻率的下降。升温之后，板材内部的水分蒸发，导电填料之间因失水发生收缩，间距减小，电子在其之间的跃迁难度降低，因此，干燥后电热板材的体积电阻率减小。在经过多次循环升温后，不同石粉掺量的电热板材体积电阻率变化不大，说明其电热性能较稳定，可以长期使用。

3 结 论

(1) 不同电压下，电热板材表面温度均先上升，达到极大值后保持稳定，但为了保证良好的发热性能，输入电压应高于 24 V。不同电压下，电热板材的体积电阻率均先减小，达到极小值后保持稳定；输入电压越大，电热板材体积电阻率达恒定时的值越小，导电效能越高。

(2) 随着通电时间的增加，球形石墨尾料掺量为 9%、10% 和 11% 的电热板材输出功率增大到极大值后保持稳定，并且随着球形石墨尾料掺量的增大，电热板材的输出功率逐渐增大，具备更佳的电热性能。

(3) 进行通电循环实验后的电热板材，与烘干后的电热板材相比，石粉含量 0、5%、10% 和 15% 的电热板材体积电阻率分别降低了 1.56%、0.91%、3.80% 和 3.35%，变化较小，说明所制备的电热板材性质较稳定，可长期稳定使用。

参考文献：

- [1] 周绍奇, 伏少鹏, 卜祥宁, 等. 超声乳化煤油乳滴尺寸对泡沫性质及隐晶质石墨浮选的影响[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):182-187.
- ZHOU S Q, FU S P, BU X N, et al. Effect of droplet size of ultrasonic emulsification kerosene emulsion on foam properties and the flotation of ccryptocrystalline graphite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):182-187.
- [2] 李飞, 高伦, 彭成龙, 等. 小鳞片膨胀石墨的制备及电化学性能[J]. *矿产综合利用*, 2022(2):154-157.
- LI F, GAO L, PENG C L, et al. Preparation and electrochemical properties of small flake expanded graphite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(2):154-157.

[3] 蔚美娇, 孔祥云, 黄劲松, 等. 我国尾矿固废处置现状及建议[J]. 化工矿物与加工, 2022, 51(1):34-38.

WEI M J, KONG X Y, HUANG J S, et al. Status of disposal of tailings as a solid waste and suggestions in China[J]. Industrial Minerals & Processing, 2022, 51(1):34-38.

[4] 秦玲玲, 杨海舟, 陈建平. 尾矿综合利用充填采空区现状及展望[J]. 广东化工, 2018, 45(16):130-131.

QIN L L, YANG H Z, CHEN J P. Application actuality and foreground of tailings filling technology[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(16):130-131.

[5] 左正, 杨晶, 胡昱, 等. 导电混凝土应用于建筑采暖工程的计算方法[J]. 土木建筑与环境工程, 2013, 35(4): 139-144.

ZUO Z, YANG J, HU Y, et al. Numerical computing method of conductive concrete applied in construction heating engineering[J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2013, 35(4): 139-144.

[6] 王丽娜, 申保磊. 石墨矿尾矿制备路面砖面层的试验研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2012(5):24-27.

WANG L N, SHEN B L. Experimental study on preparation of the surface of pavement brick layer using graphite tailings[J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2012(5):24-27.

[7] 刘宇彬, 陈霖华, 徐志强, 等. 石墨碳纤维导电混凝土制备及接地特性研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2018(8):52-55.

LIU Y B, CHEN L H, XU Z Q, et al. Study on preparation and grounding characteristics of graphite-carbon fiber electrically conductive concrete[J]. China Concrete and Cement Products, 2018(8):52-55.

[8] 翁余斌. 基于离子导电的水泥基复合材料性能研究[D]. 广州: 广州大学, 2019.

WENG Y B. Study on properties of cement-based composites based on ion conduction [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2019.

[9] 饶瑞, 陈洋臣, 刘春晖, 等. 电流及电压对钢纤维石墨导电混凝土电阻率的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2017(2):50-54.

RAO R, CHEN Y C, LIU C H, et al. Effect of current and voltage on resistivity of steel fiber graphite electric conductive concrete[J]. China Concrete and Cement Products, 2017(2):50-54.

[10] 刘建国. 三相复合导电混凝土用于道路及桥面融雪化冰的研究[D]. 西安: 长安大学, 2014.

LIU J G. Research on three-phase composite conductive concrete for road and bridge deck deicing[D]. Xi'an: Chang'an University, 2014.

[11] 宿静. 炭黑替代碳纤维对混凝土电、热及力学性能的影响[J]. 混凝土, 2018(6):97-100.

SU J. Effect of carbon black instead of carbon fiber on the electrical, thermal and mechanical properties of concrete[J]. Concrete, 2018(6):97-100.

[12] 郭佩, 崔学民, 林朝旭, 等. 地聚物基碳系电热涂料的制备与性能研究[J]. 陶瓷学报, 2019, 40(4): 469-476.

GUO P, CUI X M, LIN C X, et al. Study on preparation of geopolymer-carbon based electrothermal coatings and its performances[J]. Journal of Ceramics, 2019, 40(4): 469-476.

[13] 谭忆秋, 刘凯, 王英园. 碳纤维/石墨烯导电沥青混凝土的非线性伏安特性[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(2):278-283.

TAN Y Q, LIU K, WANG Y Y. Nonlinear voltammetric characteristics of carbon fiber/graphene conductive asphalt concrete[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(2):278-283.

[14] XIANG Z D, CHEN T, LI Z M, et al. Negative temperature coefficient of resistivity in lightweight conductive carbon nanotube/polymer composites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2009: 294(2): 91-95.

Experimental Study on Heating Performance of Electric Heating Plate Prepared from Graphite Solid Waste

FANG Xin¹, REN Zijie^{1,2}, XI Huan³, GAO Huimin^{1,2}, MA Junhui¹, LYU Yang^{4,5}, LI Xiangguo^{4,5}

(1.School of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China; 2.Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan, Hubei 430070, China; 3.School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China; 4.School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China; 5.State Key Laboratory of Silicate Building Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract: The continuous growth of graphite consumption in China has led to the continuous increase of the total amount of graphite solid waste, which will not only occupy space, but also cause damage to the environment. In order to help solve this problem, electric heating plates were prepared by using different forms and proportions of graphite solid waste, including mining waste rock and spherical graphite tailings, which provided a new idea for the selection of raw materials for electric heating plates. Through experiments, the variation law of heating performance of electric heating plates prepared by graphite solid waste with input voltage and graphite tailings content was preliminarily obtained, and the reliability of its long-term work was verified. The test results show that the heating performance of the electric heating plate is better when the input voltage is greater than 24 V. The higher the spherical graphite tailings are, the higher the output power of the electric heating plate is. After 270 cycles of heating, the volume resistivity of the heating plate still changed little, which shows that it can be used for a long time.

Keywords: graphite solid waste; spherical graphite tailings; electrothermal plate; electrothermal performance

[15] 陶博识, 刘卫星. 掺纤维加筋水泥基充填材料力学性能及流动性能研究[J]. 矿业研究与开发, 2022, 42(3): 94-101.
TAO B S, LIU W X. Study on mechanical properties and flow properties of fiber-doped reinforced cement base filling material [J]. Mining Research and Development, 2012, 42(3):

94-101.

[16] XUE G L, YILMAZ E, SONG W D, et al. Influence of fiber reinforcement on mechanical behavior and microstructural properties of cemented tailings backfill[J]. [Construction and Building Materials](#), 2019, 213:275-285.

Mechanical Properties and Mechanism of Glass Fiber Reinforced Cement Base Filling Cement Mortar

CAO Yanxia¹, SHEN Gang², MA Hui³

(1. Shanxi Vocational and Technical College, Taiyuan, Shanxi 030006, China; 2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China; 3. Binzhou University, Binzhou, Shandong 256600, China)

Abstract: The resource utilization of industrial waste slag is a hot issue in the field of material engineering. Glass fiber was used to enhance the mechanical properties of cement based filling mortar. Mechanical tests were carried out to explore the influence of fiber content and length on strength and the mechanism of glass fiber was analyzed through microscopic tests. The results show that the compressive and flexural strength of cement-based filling mortar first increases and then decreases with the increasing fiber content due to its reinforcement. The peak value of strength increase is 1.2%, and the middle length of glass fiber is the most beneficial to the strength enhancement. When the glass fiber content increases from 0 to 1.2%, the shear strength of the specimen increases by 75.7%, and the brittleness decreases when shear failure occurs, and the structural integrity is improved. The "bridging effect" of glass fiber enhances the adhesion force and friction force of hydration gel, inhibits the propagation of failure crack, and promotes the improvement of mechanical properties. This study can provide an important reference for the safe construction of backfill mining engineering and the resource utilization of glass waste residue.

Keywords: glass fiber; backfilling mortar; mechanical properties; failure mode; mechanism