强吸附预脱水对蒙脱石有机凝胶脱水能耗的影响

刘宇航[1]，任子杰[1,2]，席奂[3]，高惠民[1,2]，印航[1]，李明阳[1]

（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，热流科学与工程教育部重点实验室，陕西 西安 710049）

摘要：这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。蒙脱石有机凝胶是一种触变性凝胶，一般采用湿法工艺生产，需经喷雾干燥获得凝胶产品，但因喷雾干燥效率较低，能耗较高，干燥成本占生产成本的主要部分，进行降低脱水过程能耗的研究意义重大。论文提出了一种新型的低能耗预脱水工艺，预先在脱水池内充填比表面积大、吸水性能好的非金属矿物材料，然后将蒙脱石有机凝胶注入其中，充分搅拌，达到预脱水目的，再经喷雾干燥，得到高质量的有机凝胶产品。对预脱水流程设计专用工艺，并通过热量计算比较了经过预脱水过程及未经预脱水过程喷雾干燥的能量消耗。结果表明，经过预脱水工艺后比现有工艺节能约 58%。

关键词：陶瓷及复合材料；膨润土；蒙脱石有机凝胶；矿物加工；喷雾干燥；热力计算

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.017

中图分类号：TD989　**文献标志码：**A　**文章编号：**1000-6532（2024）02−0105−06

引用格式：刘宇航, 任子杰, 席奂, 等. 强吸附预脱水对蒙脱石有机凝胶脱水能耗的影响[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 105-110.

LIU Yuhang, REN Zijie, XI Huan, et al. Effects of strong adsorption pre-dehydration on dehydration energy consumption of montmorillonite organic gel[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 105-110.

膨润土是以蒙脱石为主要成分的含水硅酸铝矿物[1]。因此，蒙脱石的结构、性能和相对含量决定了膨润土的理化性能、加工技术性能及其应用价值[2]。蒙脱石有机凝胶是一种触变性凝胶，可广泛应用于日化、油墨、涂料、石化等行业，如增稠剂、触变剂、吸附剂、粘度调节剂、稳定剂等[3]。优质蒙脱石有机凝胶一般采用湿法生产，在此过程中，喷雾干燥得到的有机凝胶液固比通常高达95:5，生产无机凝胶产品的液固比则更高[4]。在蒙脱石有机凝胶中[5]，水分子以“层间水”的形式存在，“层间水”和矿物的结合比一般的“吸附水”强[6]，常用的抽滤、压滤、离心等方法对蒙脱石有机凝胶脱水效果较差[7]。因此，开发一种高效节能的蒙脱土有机凝胶脱水技术意义重大。

由于蒙脱石有机凝胶含水量高、流动性强，目前喷雾干燥效果较优，且应用较广泛。传统的喷雾干燥设备复杂，热效率低，耗热量大[8]，且膨润土有机凝胶的高温干燥过程中由于蒙脱石有机凝胶进料含水量多[9]，大量空气被引入系统，进一步增加了风机的功耗和回收装置的容量，干燥过程的生产成本高。因此，喷雾干燥前对凝胶进行预脱水，降低进入喷雾干燥的液体含量就成为提高干燥效率、降低生产成本的必要途径。

本文旨在降低喷雾干燥入料的水分含量，提高干燥效率，降低能耗，压缩干燥过程的生产成本。硅藻土、沸石、海泡石、凹凸棒石、石膏等非金属矿物具有较大的比表面积、丰富的微孔结构、稳定的理化性质，与蒙脱石有机凝胶反应不

收稿日期：2022-06-30
作者简介：刘宇航（1997-），男，硕士研究生，研究方向为非金属矿物加工工程。
通信作者：任子杰（1990-），男，副教授，研究方向为非金属矿物加工工程。

发生相互作用[10]。其丰富的微孔结构和较大的比表面积使其具有较强的吸水能力[11]，这些具有高比表面积的非金属矿物被用作辅助脱水剂，它将大大降低喷雾干燥的物料处理能力，减少一次性投资，降低喷雾干燥的生产能耗和生产成本，提高干燥作业的生产效率。同时文中还对现有的脱水工艺和设备进行了改进，并对能耗进行了计算比较。与现有技术相比，本研究的优点是在不影响膨润土有机凝胶产品质量的前提下，可以大大降低膨润土有机凝胶产品的生产能耗，提高喷雾干燥操作的生产效率，同时对辅助脱水剂进行了循环利用，利用喷雾干燥过程中产生的大量余热烘干脱水剂，提高了生产效率，节约了生产成本。

1　预脱水工艺

1.1　蒙脱石有机凝胶脱水工艺

有机凝胶在干燥前通过辅助脱水进行强吸附预脱水。由于非金属矿物具有丰富的微孔结构，对水具有很强的吸附能力。通过水分子的扩散，高含水量凝胶中的“层间水”扩散到低含水量的辅助脱水剂中。“层间水”与辅助脱水剂结合形成“吸附水”，使浆液中的液固比从 95∶5 降低到 40∶5～37∶5，进入喷雾干燥操作的水量减少约 60%。

辅助脱水后，将缓冲池中的浆料输送到喷雾干燥机进行干燥，再经旋风分离、袋式除尘处理收集后得到有机凝胶成品。强吸附预脱水后的辅助脱水剂的含水量可达到 40% 以上，并保持固态，储存和运输都很方便。由于“吸附水”比“层间水”更容易失水，可将喷雾干燥的余热烟气收集至余热干燥器内用于辅助干燥剂的干燥，从而提高热能的利用率。利用喷雾干燥的余热，可以将辅助脱水剂的含水率干燥至 5% 以下。辅助脱水剂可回收利用，不会产生固体废物造成环境污染。

蒙脱石有机凝胶的脱水工艺流程见图 1。

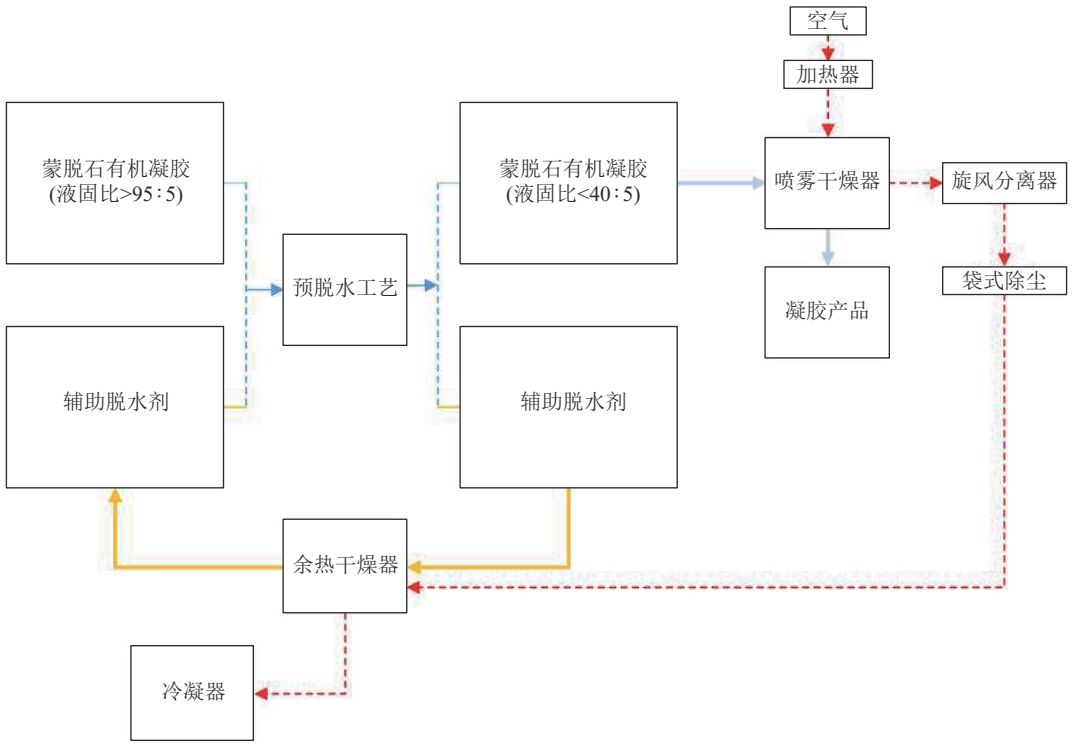

图 1　蒙脱石有机凝胶脱水工艺流程

Fig.1　Flow chart of dehydration process of montmorillonite organic gel

1.2　材料部分

X 射线衍射是分析蒙脱石内部结构的常用方法[12]。高纯钙基膨润土来自辽宁省。膨润土主要由蒙脱石、长石和石英组成。蒙脱石的含量约为 88%。其理化性能分析见表 1。用 BS-12 有机改性剂将膨润土无机凝胶改性为蒙脱石有机凝胶。改性后的蒙脱土凝胶在 X 射线衍射图谱上可见其主峰 d 值发生了变化。原矿主峰 d 值由 15.4 变为

16.4。在蒙脱石层间引入有机改性剂，使蒙脱石膨胀，使有机膨润土的层间距与天然膨润土相比发生显著变化[13]。膨润土层间距的增加将提高其吸水性能[14]。

表 1　膨润土原矿的理化性质分析

Table 1　Physical and chemical properties of bentonite raw ore

膨胀容/（mL/g）	吸蓝量/（g/100 g）	阳离子交换容量/（mmol/100 g）	蒙脱石含量/%
47	42.25	92.05	88

在实际操作过程中，选择来自吉林某地区的硅藻土作为脱水剂。将其干燥、破碎、筛分、收缩、干燥后，制备成粒级为-0.1+0.01 mm，含水量≤3% 的辅助脱水剂。主要化学成分为 SiO_2、Fe_2O_3 和 Al_2O_3。其含量分别为 78.37%、4.45% 和 6.25%。

2　热力学计算

在热力学计算部分，以 MDR-250 喷雾干燥器为例进行了计算。与该类型喷雾干燥器相对应，其相关参数见表 2。通过喷雾干燥塔的结构参数和相关热力学参数进行热力学计算。MDR-250 喷雾干燥机技术参数见表 3。

表 2　喷雾干燥室初始参数

Table 2　Initial parameters of spray drying room

给料温度/℃	出料温度/℃	环境温度/℃	环境湿度/%	给料量/（kg/h）	水分蒸发量/（kg/h）	喷雾干燥量/（kg/h）	有机凝胶含水率/%
20	70	20	70	375	250	625	4

表 3　MDR-250 喷雾干燥机技术参数

Table 3　Technical parameters of MDR-250 spray dryer

水份蒸发量/(kg/h)	物料固含量/%	喷液量(kg/h)	产品含水率/%	进风口温度/℃	出风口温度/℃	传动功率/kW	能耗/(kcal/h)
250	5～60	263.2～625	2～4	300	95	28	250000

2.1　模型假设

热力计算时，以 1 kg 干物质为计算依据，空气以 1 kg 干空气为计算依据。为了计算空气、料液和干燥产品的焓，水在 0 ℃ 和 1 个大气压用下作参考状态[15]。为了充分简化热力计算过程，在不影响结论的前提下，还进行了以下假设。

（1） 所有管道、设备密封良好，无漏气、漏水、漏浆现象。

（2） 喷雾干燥塔实际上是半圆柱形的，下半部分是锥形的。在计算热损失时，将喷雾干燥塔视为一个圆筒。

（3） 袋式除尘器、旋风除尘器，由于其表面覆盖有隔热层，忽略了所有管道和部件的热损失。

2.2　建模

2.2.1　喷雾干燥器

在设置喷雾干燥的工作参数时，根据蒙脱土有机凝胶本身的特性，需要将进入喷雾干燥室的热风温度加热到 300 ℃，根据工厂的实际运行条件和外部工作条件的要求确定其他相关参数。在相应的温度和压力下，水的比热容为 4.186 kJ/（kg·℃），蒙脱石有机凝胶的比热容为 0.8 kJ/（kg·℃）。与喷雾干燥器参数有关的其他计算可从表 3 中获得。

在喷雾干燥过程中，能耗主要分为两种方式。进入系统的空气被加热到所需温度时所消耗的能量，泵和风扇等辅助设备所消耗的电能。与热风能耗相比，第二部分电能消耗非常小，且变化范围有限，因此能耗在整个过程中所占的比例非常低[16]。为此，建立了基于热能的喷雾干燥过程数学计算模型。根据能量守恒定律，干燥过程中的热平衡方程见式 (1)。加热器的能量是燃料和空气加热后的热量。

$$Q_l + Q_a + Q_H = Q_p + Q_e + Q_o \tag{1}$$

Q_l为液体带入系统热量，Q_a为空气带入系统热量，Q_H为加热器带入热量，Q_p为产品带出系统热量，Q_e为尾气带出系统热量，Q_o为热量损失，单位为 kW。由式（1）可知，加热器提供的热量是主要的能耗部分。在其他条件完全相同的情况下，通过比较蒙脱石有机凝胶预脱水前后的能耗，可以得出其节能状况。喷雾干燥室高度 6 m，直径 4.2 m，总传热系数 K 取 7 W/（m^2·K）喷雾干燥塔外表面热损失为 41 kW。根据系统的焓平衡，进入系统的焓包括进料液的焓值和进口热空气的焓值。接入系统的焓值是平衡的。计算液体

和产品焓的公式如下：

$$h = 1 \times C_m t_m + X C_w t_m \tag{2}$$

其中，h 表示物料焓值，单位为 kJ/kg 干物料；C_m表示干物料比热，C_w表示水的比热，单位为 kJ/(kg·℃)；t_m表示室温；X干重水分，单位为 kg H_2O/kg 物料。

进出口热空气焓的计算公式为

$$I = (1.005 + 1.926x)t + 2491x \tag{3}$$

I为空气焓，单位为 kJ/kg 干空气；x为绝对湿度，单位为 kg 水/kg 干物料；t表示温度，单位为 ℃。

进出系统的焓平衡公式为

$$LI_2 + G_c h_2 + Q_L = LI_1 + G_c h_1 \tag{4}$$

L表示干空气流量，单位为 kg 干空气/h; I_2、I_1分别表示空气离开系统的焓和进入系统的焓，单位为 kJ/kg 干空气；G_c为绝干物料的流量，单位为 kg/h；h_2、h_1在为物料离开系统焓值和进入系统焓值。

整个热力计算过程中，另一个平衡过程是水的质量平衡。喷雾干燥过程中蒸发的水量与空气带走的水量平衡。干燥过程中去除的水量可以通过减去水量得到。它的水量被产品带走。因此，水平衡方程可以是：

$$W = L(x_2 - x_1) \tag{5}$$

W为蒸发量，单位为 kg/h；x_2、x_1为分别为物料出进系统的绝对湿度，单位为 kg 水/kg 干物料。通过对上述公式的计算，可以得到预脱水所消耗的能量和未经预脱水所消耗的能量。无预脱水喷雾干燥过程能耗 8536 kW，预脱水后喷雾干燥过程能耗 35 kW。由以上计算结果可知，预脱水后的喷雾干燥工艺节能 58.6%。

2.2.2 余热利用

余热是喷雾干燥塔废气的热量。从本质上讲，废热干燥器是一个顺流或逆流热交换器。吸水后的硅藻土经余热烘干机脱水干燥。因此，与余热干燥器相对应的热量是脱水过程后从喷雾干燥室排出的余热，忽略了传热过程中的损失。余热计算公式为：

$$Q_e = LI_2 \tag{6}$$

产品产量 375 kg/h。脱水后浆液浓度由 8% 提高到 11%。可以列出以下方程式：

$$\begin{cases} \dfrac{X}{X+Y} \times 100\% = 8\% \\ \dfrac{X}{X+Z} \times 100\% = 11\% \\ X + Z = 375 \end{cases} \tag{7}$$

方程的解是

$$\begin{cases} X = 41.25 \\ Y = 783.75 \\ Z = 333.75 \end{cases} \tag{8}$$

其中，X 为浆料中固形物的质量，Y 为脱水前浆料中水的质量，Z 为脱水后溶液中的水质量，单位为 kg。以单位时间的脱水量为计算依据，单位时间硅藻土的吸水量约为 450 kg。根据密度公式，计算出相应水的体积为 0.45 m^3。此时将硅藻土定为绝对干燥硅藻土，硅藻土吸水率占其自身体积的 40.6%，故硅藻土的体积约为 1.1 m^3. 硅藻土的质量流量为 2400 kg/h。脱水剂的含水量作为硅藻土吸水后含水量的计算结果。由式（9）可得。x_d为脱水剂绝对湿度。

$$x_d = \frac{450}{450 + 2400} \times 100\% = 16\% \tag{9}$$

余热干燥器技术参数见表 4。

表 4 余热干燥器技术参数

Table 4 Technical parameters of the waste heat dryer

进风温度/℃	出风温度/℃	硅藻土进入温度/℃	硅藻土流出温度/℃
95	65	30	32

余热干燥器的质量平衡方程为

$$w = D(M_1 - M_2) \tag{10}$$

绝对干燥空气的质量被认为是一个常量。w为脱水剂干燥后损失的水的重量。经计算，绝对干空气消耗量为 8615.4 kg/h。当硅藻土被废气加热时，硅藻土的每小时产量用 D 表示，或干燥前硅藻土的每小时产量 D_1 表示。也可用干燥后硅藻土的小时产量 D_2 来表示。假设在废热干燥机的运行过程中，硅藻土的量是一个常数。在计算过程中几乎没有损失。这三者之间的关系如下：

$$D = D_1(\frac{100 - m_1}{100}) = D_2(\frac{100 - m_2}{100}) \tag{11}$$

余热干燥器的能量平衡方程为

$$LC_{H1}t_a + wi_a + D_1C_1\theta_1 = LC_{H2}t_b + wi_b + G_2C_2\theta_2 + Q_L \tag{12}$$

其中，C_{H1}、C_{H2}分别为入口和出口热空气的比热，单位为 (kJ/(kg·℃))；t_a、t_b分别为入口和出口热空气的温度，单位为 ℃；i_a、i_b分别为入口和出口热空气的焓值，单位为 kJ/kg 干空气；C_1、C_2分别为入口和出口脱水剂的比热，单位为 (kJ/(kg·℃))；θ_1、θ_2分别为入口和出口的脱水剂温度，单位为 ℃。

将公式（13）排列，得到如下方程：

$$w(i_a - i_b) + (D_1C_1\theta_1 - G_2C_2\theta_2) + Q_L = Q_\alpha + Q_\beta + Q_\gamma \quad (13)$$

干燥剂硅藻土的热量用“Q”表示。计算表明，当硅藻土含水率达到 5% 时，所需热量仅占喷雾干燥废气热量的小部分。因此，从能源利用的角度来看，利用喷雾干燥的余热对脱水剂进行干燥是可行的。

2.3　模型验证

从实际运行的角度验证了上述蒙脱石有机凝胶脱水设备数学模型的合理性。辅助脱水后，浆液质量由 3000 kg 降至 1350 kg，液固比由 95∶5 降至 40∶5，使进入干燥工序的水量减少 57.89%。预脱水后，脱水剂的平均含水率提高到 38.71%，干燥后平均含水率降低到近 5%。在相同的生产工艺条件下，未经脱水预处理的蒙脱石有机凝胶最终凝胶产率为 13.75 kg/h（含水率 4%）。喷雾干燥单位生产能耗 1754 kcal/kg，能耗 18 182 kcal/kg。根据本实施例所述的工艺，使用 MDR-250 喷雾干燥机对预脱水浆液进行干燥，通过喷雾干燥可产生 32.35 kg/h 的凝胶产品（含水量 4%）。产品单位生产能耗 748 kcal/kg，能耗 7728 kcal/kg。本文第三部分所述模型的热力计算结果表明，经过该工艺后的节能量占未经该工艺能耗的 58.6%。实际运行结果为 57.5%，相对误差较小。所以这组数学模型可以应用于这个过程。上述结果证实了数学模型的适用性。

3　结　论

（1）根据水在不同浓度材料间的扩散，非金属矿物材料强大的吸水能力使蒙脱石有机凝胶的“层间水”析出，转化为非金属矿物材料的“吸附水”。通过干燥前的脱水预处理，解决了蒙脱石有机凝胶喷雾干燥成本高的难题。

（2）形成了一套高效的蒙脱石有机凝胶辅助脱水工艺，可有效实现蒙脱石有机凝胶的脱水，进入喷雾干燥过程的物料浓度大大增加，在相同条件下，仅需消耗原能量的 42% 左右即可达到相同的干燥效果，减少了 60% 左右的水量，提高了干燥作业效率，降低了干燥成本。操作简单，可为生产创造较大的经济效益。

（3）喷雾干燥器的余热得到回收利用。根据水分子在矿物中的赋存状态和失水的难易程度，利用喷雾干燥烟气余热去除“吸附水”，提高了热能的利用率。

参考文献：

[1] Pek-Ing Au, Prashanth Pillai, Yee-Kwong Leong. Ageing and collapse of bentonite gels — Effects of Mg(II), Ca(II) and Ba(II) ions[J]. Applied Clay Science, 2015, 114:141-150.

[2] 郭争争, 管俊芳, 陈菲, 等. 重金属对膨润土膨胀性的影响[J]. 矿产综合利用, 2020(1):203-208.
GUO Z Z, GAN J F, CHEN F, et al. Effect of heavy metal ions on swelling property of bentonite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):203-208.

[3] 郑长文, 管俊芳, 郑佳敏, 等. 矿业领域膨润土应用的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(3):22-27.
ZHENG C W, GUAN J F, ZHENG J M, et al. Progress in the application of bentonite in mining industry[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):22-27.

[4] 印航, 高惠民, 管俊芳, 等. 新疆某地钠基膨润土提纯试验研究[J]. 矿产综合利用, 2009(5):17-20.
YIN H, GAO H M, GUAN J F, et al. Experimental study on purification of sodium bentonite in Xinjiang[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2009(5):17-20.

[5] Lin Zhi Lang, Wei Xiang, Wei Huang, et al. An experimental study on oven-drying methods for laboratory determination of water content of a calcium-rich bentonite[J]. Applied Clay Science, 2017, 150:153-162

[6] F. Dellisanti, A. Calafato, G. A. Pini, et al. Effects of dehydration and grinding on the mechanical shear behaviour of Ca-rich montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2018, 152:239-248.

[7] Christian H. C. Flaker, Rodrigo V. Lourenço, Ana M. Q. B. Bittante, et al. Gelatin-based nanocomposite films: A study on montmorillonite dispersion methods and concentration[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 167:65-70.

[8] Food Research; Instituto politecnico nacional researchers yield new study findings on food research (microencapsulation of rambutan peel extract by spray drying) [J]. Food Weekly

News, 2020: 72-73.
[9] 冯安生, 余丽秀. 蒙脱石有机化改性研究进展及评价[J]. 矿产综合利用, 2004(2):32-36.
FENG A S, YU L X. Progress and evaluation of montmorillonite organic chemical modification[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2004(2):32-36.
[10] Tao Shen, Lu Wang, Qing Zhao, et al. Single and simultaneous adsorption of basic dyes by novel organo-vermiculite: A combined experimental and theoretical study[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 601:2-9.
[11] Huafeng Tian, et al. Enhanced thermal stability and flame resistance of rigid polyurethane-imide foams by varying copolymer composition[J]. Polymer Testing, 2018, 67:68-74.
[12] 陈珉珉, 林芳, 陈莉. 原子吸收分光光度法测定蒙脱石散阳离子交换容量[J]. 广州化工, 2020, 48(11):113-115.
CHEN M M, LIN F, CHEN L. Determination of cation exchange capacity of montmorillonite bulk by atomic absorption spectrophotometry[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(11):113-115.
[13] Qian Li, Yuan Su, Qin-Yan Yue, et al. Adsorption of acid dyes onto bentonite modified with polycations: Kinetics study and process design to minimize the contact time[J]. Applied Clay Science, 2011, 53(4):760-765.
[14] K Khatib, C H Pons, J Y Bottero, et al. Study of the structure of dimethyldioctadecylammonium-montmorillonite by small angle X-ray scattering[J]. Journal of Colloid& Interface Science, 1995, 172(2):317-323.
[15] Sanjay Kumar Patel, Mukund Haribhau Bade. Energy analysis and heat recovery opportunities in spray dryers applied for effluent management[J]. Energy Conversion and Management, 2019, 186:597-609.
[16] 曾令可, 邓伟强, 刘艳春. 陶瓷工业能耗的现状及节能技术措施[J]. 陶瓷学报, 2006(1):109-115.
ZENG L K, DENG W Q, LIU Y C. Status quo of energy consumption in ceramic industry and energy-saving technical measures[J]. Journal of Ceramics, 2006(1):109-115.

Effects of Strong Adsorption Pre-dehydration on Dehydration Energy Consumption of Montmorillonite Organic Gel

LIU Yuhang[1], REN Zijie[1,2], XI Huan[3], GAO Huimin[1,2], YIN Hang[1], LI Mingyang[1]
(1.School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China; 2.Key Laboratory of Hubei Province for Mineral Resources Processing Environment, Wuhan 430070, Hubei, China; 3.Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. Montmorillonite organic gel is a thixotropic gel, which is usually produced by wet process. It needs to be spray drying to obtain gel products. However, the drying cost accounts for the major part of the production cost due to the low efficiency and high energy consumption of spray drying. Therefore, it is of great importance to reduce the energy consumption in the process of dehydration. A new type of pre dehydration process with low energy consumption is proposed in this paper. A non-metallic mineral material with high specific surface area and good water absorption is filled into the dehydrated tank. The montmorillonite organic gel is injected into the dehydrated tank and stirred well to achieve the purpose of pre dehydration. The high-quality organic gel product is then obtained by spray drying. The special process for the pre-dewatering process is designed and the energy consumption of the pre-drying process and the spray drying process without pre dehydration are compared by thermal calculation. The results show that the pre dehydration process can save about 58% energy compared with the existing process.

Keywords: Ceramics and composites; Bentonite; Montmorillonite organic gel; Mineral processing; Spray drying; Thermal calculation