

# 蛭石@淀粉碳化物复合材料的制备及优化

杜慧聪, 韦开放, 黄晶晶, 刘云鹤, 王伟, 蓝平, 蓝丽红

(广西民族大学化学化工学院, 广西多糖材料与改性重点实验室, 广西 南宁 530008)

**摘要:**以蛭石为基底, 以淀粉为碳化源, 通过水热碳化法制备了蛭石@淀粉碳化物复合材料, 并用扫描电镜 (SEM)、红外光谱 (FTIR) 以及比表面积 (BET) 对复合材料进行了表征。再以苯酚为吸附剂采用响应面法优化复合材料的制备工艺参数。实验结果表明, 蛭石@碳化淀粉复合材料的较佳制备工艺参数为, 淀粉与蛭石的质量比 3:1、碳化时间 15 h、碳化温度 200 ℃; 较佳吸附量 16.52 mg/g, 苯酚的去除率 99.13%。复合材料的比表面积比原蛭石稍有下降, 变化不大, 电镜和红外光谱图表明淀粉碳化物成功的负载在蛭石的表面。

**关键词:**蛭石; 淀粉; 复合材料; 制备工艺优化

doi:10.12476/kczhly.202208260543

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 03-0010-08

**引用格式:**杜慧聪, 韦开放, 黄晶晶, 等. 蛭石@淀粉碳化物复合材料的制备及优化[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 10-17.

DU Huicong, WEI Kaifang, HUANG Jingjing, et al. Preparation and optimization of vermiculite @ starch carbide composites[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 10-17.

蛭石是由两个硅氧四面体夹层中间插入一个铝氢氧八面体所构成, 为 2:1 型矿物质, 天然蛭石具有储蓄量丰富、价格较低廉、吸附能力大、无毒、对环境无害、易再生等优点, 在处理污水中具有很广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。天然蛭石本身所存在的有机杂质和层间水<sup>[2]</sup>, 在占据其大量的吸附空间, 导致其吸附性能受到影响<sup>[3]</sup>。因此, 需要使用各种改性手段处理蛭石, 最大程度上提高蛭石的各方面性能, 提高附加值, 避免资源浪费<sup>[4]</sup>。广西地区蕴含丰富的糖类资源, 以木薯淀粉生物糖类为改性, 来制备多糖材料新产品、高附加值产品等<sup>[5]</sup>。相应的研究发现<sup>[6-7]</sup>, 淀粉在水热碳化中, 存在水解为葡萄糖的同时, 还会分解为多类小分子酸, 继续进行碳化反应。将他们经过反应结合成一种新型的生物糖类改性矿石类固体吸附剂, 能够充分发挥其吸附性能, 并且材料环保, 原料来源广, 廉价, 有较好的经济效益<sup>[8]</sup>。生物糖类水

热碳化, 具有操作简单、低能耗、条件容易控制等特点, 且相对于不同条件要求下的水热液化、水热气化, 水热碳化就显得相对简单些, 对压力环境、碳化温度、反应发生的条件没那么严格<sup>[9]</sup>。

本实验主要研究内容是利用水热碳化法将淀粉碳化物负载到蛭石表面制备了蛭石@淀粉碳化物复合材料, 并通过红外光谱、电子显微镜等手段对其进行了表征; 以对苯酚的吸附性能为指标, 通过单因素法及响应面法优化了复合材料的制备工艺, 旨在开发出一种经济、绿色、环境友好型的新型高效复合吸附材料用于废水处理过程中的吸附剂, 为矿石和生物糖类的深加工及应用提供实验数据和较好的技术指导。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

蛭石; 木薯淀粉; 实验所用试剂均为分析

收稿日期: 2022-08-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51464006); 国家级大学生创新训练项目 (202010608011)

作者简介: 杜慧聪 (1997-), 女, 硕士, 蛭石复合材料的制备及应用。

通信作者: 蓝丽红 (1972-), 女, 教授, 矿物复合材料制备及应用。

纯，实验用水为去离子水。

主要实验仪器为：UA-2600 紫外可见分光光度计；MAGNA-R550 傅里叶变换红外光谱仪；THZ-82A 台式恒温振荡器。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 蛭石@淀粉碳化合物复合材料的制备

按照木薯淀粉与蛭石的添加质量比（1.5:1、2.0:1、2.5:1、3.0:1、3.5:1）添加木薯淀粉与蛭石，放置于烧杯中，加入浓度为 0.5 % 的六水硫酸亚铁铵 5 mL；加入去离子水 30 mL，磁力搅拌 30 min，搅拌完毕后，再将烧杯放入超声机超声分散 30 min。最后把混合样品放入反应釜中进行水热碳化，分别设置烘箱的碳化时间（8、12、16、20、24 h）、碳化温度（180、190、200、210、220 °C）。水热碳化所得的复合材料，含有未碳化或碳化不完全样品和其他的杂质，需要使杂质溶解于无水乙醇，并用去离子水清洗至滤液无色。

### 1.2.2 苯酚吸附实验

实验选择锥形瓶的容量为 150 mL，并且干燥，苯酚用量以及浓度 50 mL, 50 mg/L，材料样品投加用量选 0.150 g。然后将锥形瓶放在振荡器振荡，条件为室温，220 r/min，2 h。吸附完成后用

滴管吸取吸附后溶液的上层清液，放入规格为 5 mL 的离心管，离心机设置为 2 500 r/min，15 min。测量溶液吸光度时，要选取上层清液测量，避免吸取到固体样品，减少实验误差。该实验的吸附量（mg/g）计算公式如下：

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中： $q$ —吸附剂对污染物的吸附量（mg/g）； $C_0$ —苯酚初始浓度（mg/g）； $C_e$ —吸附完全后剩余苯酚浓度（mg/g）； $V$ —苯酚溶液体积（mL）； $m$ —环糊精改性海泡石新型吸附材料投加量（g）。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征分析

#### 2.1.1 扫描电镜分析（SEM）

图 1 中 a 为研磨后的蛭石（1 K 倍的电镜）、b 为研磨后的蛭石（5 K 倍的电镜）、c 为碳化淀粉（5 K 倍电镜）、d 为蛭石@淀粉碳化合物复合材料（500 倍电镜）。如图可发现：蛭石在 1 K 倍的电镜下为多孔且较为光滑的片状，孔隙很大；碳化淀粉在电镜下为碳化球形，且粘连在一起；从

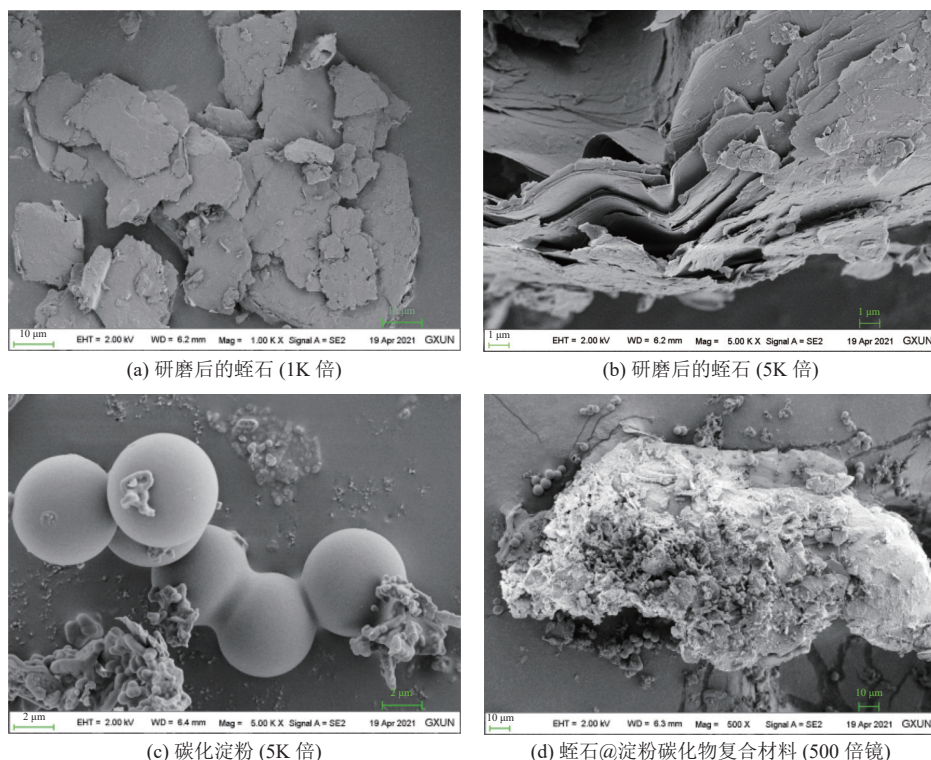


图 1 三种材料的 SEM

Fig.1 SEM of the three types of materials

蛭石@淀粉碳化合物复合材料的扫描电镜图中发现,球形的淀粉碳化合物附着在蛭石表面,但分布并不均匀,导致蛭石表面不再像原蛭石一样光滑平整,说明蛭石已负载上碳化淀粉。同时从复合材料电镜上看碳化球形变小,是因为蛭石的相互作用力和结构使碳化淀粉球形总体变小,淀粉在水热碳化条件下会分解成为其他小分子,小分子会先被吸附到蛭石空隙当中,再进行碳化反应。

### 2.1.2 红外变换光谱分析 (FTIR)

图 2 中 (a) 为蛭石, (b) 为碳化淀粉, (c) 为蛭石@淀粉碳化合物复合材料红外光谱。由此可以看出蛭石@淀粉碳化合物复合材料的红外谱图在  $4\ 000\sim3\ 003\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 180\sim500\text{ cm}^{-1}$  这两个范围内与原蛭石的红外谱图更加相近<sup>[10]</sup>;而在  $2\ 294\sim1\ 180\text{ cm}^{-1}$  波长范围内与碳化淀粉的红外谱图相近<sup>[11]</sup>。由于原蛭石四面体结构上的存在 Si-O-Si 弯曲振动、伸缩振动,在谱图上的  $454\text{ cm}^{-1}$  处出现弯曲峰,在  $1\ 008\text{ cm}^{-1}$  处出现伸缩峰<sup>[12]</sup>;而蛭石内部存在结晶水,由于层间的水分子伸缩、弯曲振动,在  $3\ 429\text{ cm}^{-1}$  处出现特征峰值<sup>[13]</sup>。碳化淀粉 (b), 表现为 O-H 伸缩振动的在  $3\ 406\text{ cm}^{-1}$  处, 表现为 -CH 伸缩振动的在  $2\ 906\text{ cm}^{-1}$  处<sup>[14]</sup>; 而且存在不对称伸缩振动和对称伸缩振动, 分别出现在  $1\ 704\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 613\text{ cm}^{-1}$  处为 C=O 不对称, 在  $1\ 148\text{ cm}^{-1}$  处为 C=C 对称<sup>[15]</sup>。蛭石@淀粉碳化合物复合材料 (c) 在  $1\ 001\text{ cm}^{-1}$  吸收峰峰值有所减小, 但是仍与原蛭石的特征峰相似。表明, 以蛭石红外谱图为基础的蛭石@淀粉碳化合物复合材料, 包含了碳化淀粉的特征吸收区域。

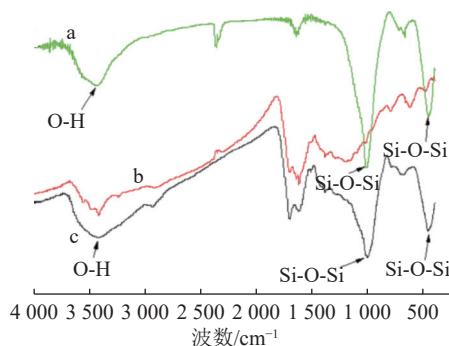


图 2 三种材料的 FTIR

Fig.2 Infrared transform spectra of the three materials

## 2.2 复合材料制备单因素考查结果分析

### 2.2.1 淀粉与蛭石的添加质量比对苯酚吸附的影响

由图 3 淀粉与蛭石投加质量比对吸附量的影

响,可以很直观地看出,随着淀粉与蛭石质量比的增大,复合材料对苯酚吸附量的影响先增大后减小。在质量比为  $1.5:1.0\sim3.0:1.0$  的条件下,吸附量逐渐升高,这是因为淀粉的投加量增加,水热碳化产物也随之增加、产品碳含量也增加,相同量的蛭石表面上所负载的碳化淀粉量变大,吸附面积增加,吸附量也增加。当两者的质量比到达  $3.5:1.0$  时,吸附量急剧减少,这是因为碳化反应器中含有过多的淀粉,多余的淀粉在碳化开始前会聚集结成块状,就会导致淀粉结块碳化不完全,固体产物含量降低;他会占用大量空间,阻碍碳化淀粉和蛭石的吸附,导致吸附容量降低;此外,淀粉的过量添加导致反应器的进料过多。反应器内压力的变化减少了淀粉碳化活性基团的生成,影响了淀粉的碳化效果,并影响了复合材料在蛭石表面负载后的吸附效果。因此,淀粉与蛭石的较优质量比选  $3.0:1$ , 此时吸附量为  $16.473\text{ mg/g}$ 。

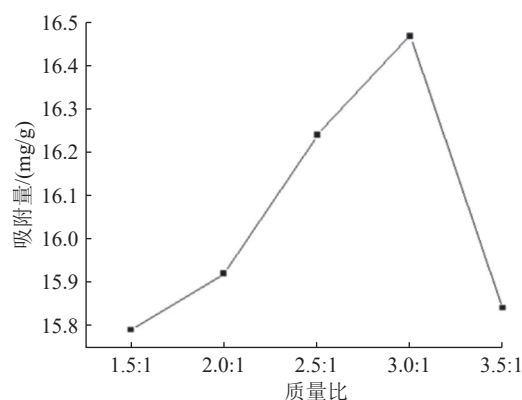


图 3 投加质量比对吸附量的影响

Fig.3 Effect of mass ratio on adsorption capacity

### 2.2.2 复合材料碳化时间对苯酚吸附的影响

由图 4 碳化时间对吸附量的影响, 当水热碳化时间在  $8\sim16\text{ h}$  之间, 吸附量随碳化时间的增加而增加, 在这个时间段内表明碳化才刚刚开始或还未碳化完全, 具有活性的官能团数量比较少, 到达  $16\text{ h}$  时碳化过程已经进行完全。随着碳化时间的继续进行, 碳化淀粉所含有的活性官能团也会逐渐减少, 碳化副反应产生的副产品也会逐渐积累, 而且在温度较高的条件下更加容易被蛭石吸附, 就会导致蛭石的孔隙被堵塞, 减少了对苯酚的吸附。因此, 水热碳化时间较优应选  $16\text{ h}$ , 此时吸附量为  $16.481\text{ mg/g}$ 。

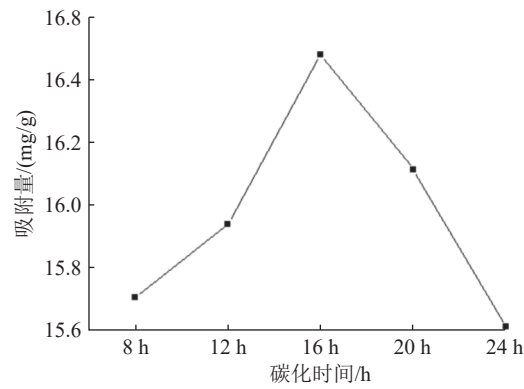


图4 碳化时间对吸附量的影响

Fig.4 Effect of carbonization time on adsorption capacity

2.2.3 复合材料碳化温度对苯酚吸附的影响

从图5 碳化温度对吸附量的影响，温度变化在180~200℃区间内，吸附量为增加的趋势。因为当温度升高时，淀粉开始脱水碳化，而温度低就会使淀粉脱水不完全，导致碳化没有进行完全，活性基团的生成数量就会减少，从而降低样品的吸附能力。另外蛭石内部含有结晶水，结晶水会占据蛭石内部大量空间，也会导致吸附量减少。温度到达200℃时，吸附量达到极大值。温度继续升高，会加快副反应的进行，使得副产品也被蛭石吸附，样品的整个吸附量就会减少。因此，水热碳化温度较优应选200℃，此时吸附量为16.459 mg/g。

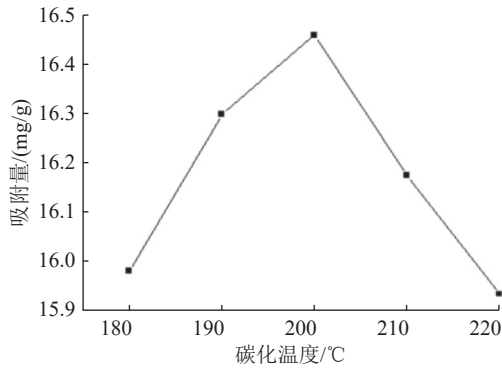


图5 碳化温度对吸附量的影响

Fig.5 Effect of carbonization temperature on adsorption capacity

2.3 响应面设计结果分析

响应面的3因素3水平实验方案见表1，设计方案和响应值见表2。用Design-Expert分析实验数据<sup>[16]</sup>，得到响应面实验方差结果见表3。

由表3可知，P-value和F-value的数值可以看出各变量对蛭石@碳化淀粉复合材料吸附苯酚的影响。

表1 实验方案  
Table 1 Test scheme

| 因子  | 水平    |       |       |
|-----|-------|-------|-------|
|     | -1    | 0     | 1     |
| A   | 2.5:1 | 3.0:1 | 3.5:1 |
| B/h | 12    | 16    | 20    |
| C/℃ | 190   | 200   | 210   |

表2 实验设计和对应响应值  
Table 2 Test design and corresponding response values

| 序号 | A  | B/h | C/℃ | 吸附能力/(mg/g) |
|----|----|-----|-----|-------------|
| 1  | 0  | 0   | 0   | 16.473 4    |
| 2  | 1  | 0   | 1   | 15.183 3    |
| 3  | 0  | -1  | -1  | 15.356 2    |
| 4  | 0  | 0   | 0   | 16.280 8    |
| 5  | 1  | -1  | 0   | 15.701 9    |
| 6  | 1  | 0   | -1  | 15.280 6    |
| 7  | 0  | 0   | 0   | 16.058 5    |
| 8  | -1 | 0   | 1   | 15.480 4    |
| 9  | 1  | 1   | 0   | 13.561 5    |
| 10 | -1 | -1  | 0   | 14.685 7    |
| 11 | 0  | 1   | -1  | 15.701 9    |
| 12 | 0  | 0   | 0   | 16.585 5    |
| 13 | -1 | 1   | 0   | 15.102 3    |
| 14 | -1 | 0   | -1  | 15.388 6    |
| 15 | 0  | 0   | 0   | 16.145 9    |
| 16 | 0  | 1   | 1   | 12.620 9    |
| 17 | 0  | -1  | 1   | 14.875 4    |

表3 实验方差结果  
Table 3 Test results of variance

| 方差来源           | 方差和     | df | 均方差     | F值      | P值      |     |
|----------------|---------|----|---------|---------|---------|-----|
| Model          | 14.67   | 9  | 1.63    | 6.41    | 0.011 4 | 显著  |
| A              | 0.108   | 1  | 0.108   | 0.4247  | 0.535 4 |     |
| B              | 1.65    | 1  | 1.65    | 6.48    | 0.038 3 | *   |
| C              | 1.59    | 1  | 1.59    | 6.25    | 0.041   | *   |
| AB             | 1.63    | 1  | 1.63    | 6.43    | 0.039   | *   |
| AC             | 0.008 9 | 1  | 0.008 9 | 0.035 1 | 0.856 6 |     |
| BC             | 1.69    | 1  | 1.69    | 6.64    | 0.036 6 | *   |
| A <sup>2</sup> | 0.762 9 | 1  | 0.762 9 | 3       | 0.126 9 |     |
| B <sup>2</sup> | 5.28    | 1  | 5.28    | 20.77   | 0.002 6 | **  |
| C <sup>2</sup> | 1.27    | 1  | 1.27    | 5.01    | 0.060 3 |     |
| 余量             | 1.78    | 7  | 0.254 4 |         |         |     |
| 失拟误差           | 1.59    | 3  | 0.529   | 10.93   | 0.051 4 | 不显著 |
| 纯误差            | 0.193 6 | 4  | 0.048 4 |         |         |     |
| Cor 总计         | 16.45   | 16 |         |         |         |     |

注：表中\*代表较大影响(P-value<0.05)；\*\*代表极大影响(P-value<0.01)。

响大小。检测 F-value 判断影响的显著性, 当  $P\text{-value} < 0.01$  时, 变量极大影响响应值; 当  $P\text{-value} < 0.05$  时, 变量较大影响响应值; 当  $P\text{-value} > 0.05$  时, 变量对响应值影响不明显。所以, 可由“失拟项”与“模型”看出, 本次设计的响应面模型的“Lack of Fit” $< 0.05$ ;  $F\text{-value} > 0.05$ ,  $P\text{-value} < 0.05$ , 即表明变量有较大的影响, 说明拟合效果一般。同时, 也可以看出“B<sup>2</sup>”项对响应值有极大的影响; “B, C, AB, BC”项对响应值有较大的影响。

可得此次响应面实验模型的回归二次多项式为式(2):

$$Y = 16.31 - 0.12 \times A - 0.45 \times B - 0.45 \times C - 0.64 \times AB - 0.05 \times AC - 0.65 \times BC - 0.43 \times A^2 - 1.12 \times B^2 - 0.55 \times C^2 \quad (2)$$

其中, 式(4.1)相关系数  $R^2 = 0.956$ , 调整系数  $R^2_{\text{Adj}} = 0.990$ 。表明拟合度较好, 可以用于响应面实验的计算分析。由响应面实验结果分析得到, 吸附量实测值与预测值对比见图6。由图可看出, 实验数据的分散点大都离拟合线较近, 进一步表明此次实验的响应面实验模型拟合效果较好, 拟合程度较高, 可用于优化实验条件的预测<sup>[17]</sup>。

图7~9是恒值线图和3D曲面。由图7~9可知, 在实验设计范围内, 淀粉与蛭石的质量比(A)、碳化时间(B)、碳化温度(C), 都表现出大同小异的变化趋势; 当实验因素水平较低时, 吸附量比较少, 随着实验因素水平的提升, 吸附量出现升高再降低的现象, 由此可知, 响应

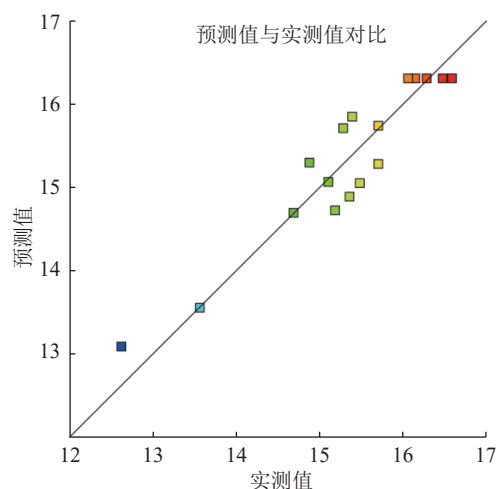


图6 吸附量实测值与预测值对比

Fig.6 Comparison of measured and predicted adsorption capacity

面分析的结果和单因素实验结果极为相似。由恒值线图和3D曲面图可看出, AB相互作用效果最显著<sup>[18]</sup>。各因素之间相比较等值线的纵向长度和3D曲面的弧度大小, 就能够得出实验因素对响应值影响大小<sup>[19]</sup>。

分析图7, 得出碳化时间(B)比淀粉与蛭石的质量比(A)对响应值的作用大; 再分析图8, 可得出碳化温度(C)对复合材料吸附苯酚的作用比淀粉与蛭石的质量比(A)大; 最后经图9, 即发现碳化时间(B)比碳化温度(C)对复合材料吸附苯酚的作用大。综上分析得出, 淀粉与蛭石的质量比(A)、碳化时间(B)、碳化温度(C)三个不同因素对复合材料吸附苯酚的吸附量影响主

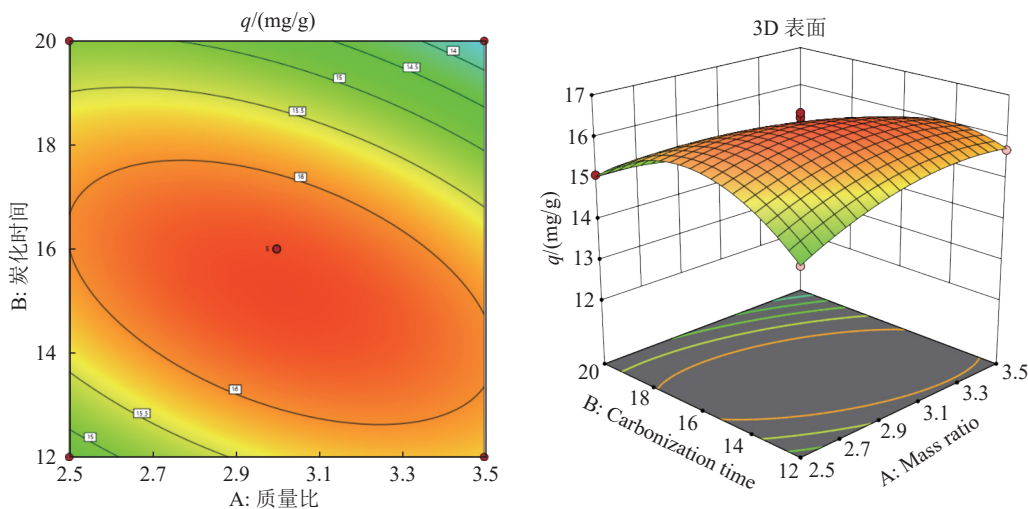


图7 (AB)质量比和碳化时间的恒值线图与3D曲面

Fig.7 (AB) Mass ratio and carbonation time constant value plot and 3D surface plot

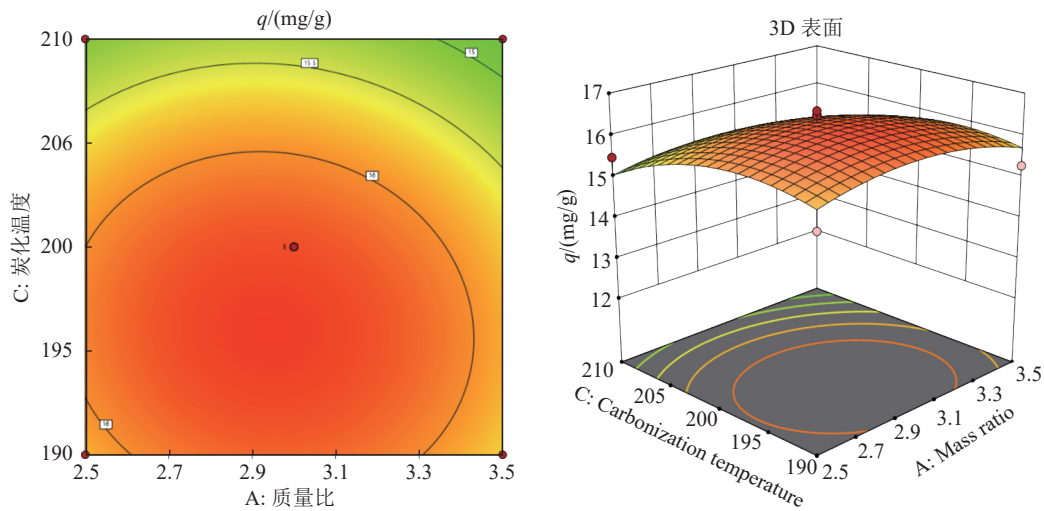


图8 (AC) 质量比和碳化温度的恒值线图与3D曲面

Fig.8 (AC) Mass ratio and carbonation temperature constant value plot and 3D surface plot

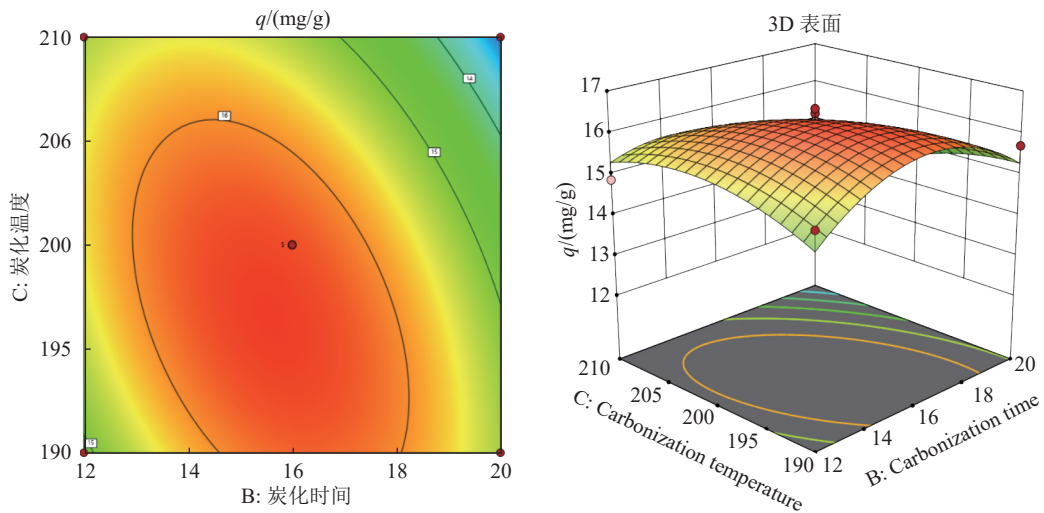


图9 (BC) 碳化时间和碳化温度的恒值线图与3D曲面

Fig.9 (BC) Constant value graph of carbonization time and carbonization temperature and 3D curved surface

次为：碳化时间 (B)>碳化温度 (C) > 淀粉与蛭石的质量比 (A)，不同因素对吸附量的影响不服从简单的线性相关。

分析响应面实验结果得出，蛭石@淀粉碳化物复合材料的较佳制备条件和较高吸附量预测为：淀粉与蛭石的质量比 2.97:1、碳化时间 15.66 h、碳化温度 196.47 ℃、较大吸附量 16.642 mg/g。

对蛭石@淀粉碳化物复合材料的制备条件进行修改，修改为淀粉与蛭石的质量比 2.97:1、碳化时间 15.66 h、碳化温度 196.47 ℃，并对实验进行验证，结果见表4。

实验实测数据吸附量比预测值少 0.121 mg/g，吸附率少 0.72%，接近预测值。所以，对此次实验

总结得出，该设计模型能做到较为准确的模拟预测蛭石@碳化淀粉复合材料对苯酚的吸附量，可以用到复合材料制备工艺条件优化。

表4 实验验证结果

Table 4 Test verification results

| 序号 | 吸附量/(mg/g) | 吸附率/% | 平均吸附量/(mg/g) | 平均吸附率/% |
|----|------------|-------|--------------|---------|
| 1  | 16.533     | 99.20 | 16.521       | 99.13   |
| 2  | 16.528     | 99.17 |              |         |
| 3  | 16.503     | 99.02 |              |         |

#### 2.4 复合材料吸附性能对比

经响应面法蛭石@碳化淀粉复合材料对苯酚的较佳吸附量和去除率分别为：16.521 mg/g 和 99.13%。原蛭石吸附量为 12.217 mg/g，说明改性

后的蛭石吸附量优于原蛭石。

### 2.5 复合材料投加量对苯酚吸附影响趋势

在做吸附实验的同时也应该注意到相应的成本问题,因此选出复合材料较佳投加量极为重要。取 50 mg/L 的苯酚溶液 50 mL 放入锥形瓶中,设计复合材料的投加量范围为 0.01~0.17 g。由图 10 投加量对吸附率的影响,当复合材料投加量为 0.01~0.09 g 时,复合材料的吸附速率在变化范围内呈现出不断增大且趋势逐渐平缓,这是因为不断增加复合材料的投加量相当于为苯酚提供更多的吸附位点,增加了固体吸附剂吸附表面积;当用量达到 0.09 g 时,吸附体系开始进入吸附平衡状态,继续增加投加量,吸附率变化范围幅度小。综合考虑资源利用率和复合材料大量使用所带来的相关成本增加,在后续的吸附性能实验中,选择复合材料用量为 0.09 g。

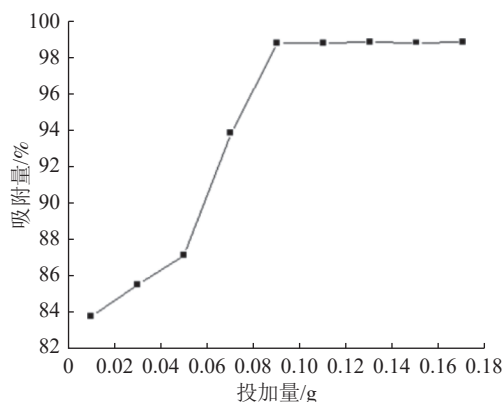


图 10 投加量对吸附率的影响

Fig.10 Effect of dosage on adsorption rate

## 3 结 论

(1) 采用高温下进行的水热碳化法制备了蛭石@淀粉碳氧化物复合材料,并对材料进行了表征。通过电镜扫描发现,蛭石@淀粉碳氧化物复合材料在电镜下呈表面较为粗糙的片状,进一步放大可发现碳化淀粉的球形颗粒附着在片状蛭石的表面,使其表面较为粗糙化,而且也具备蛭石的多孔形状,表明复合材料制备成功,蛭石表面上已有碳化淀粉负载在上面。同时,因为蛭石的内部结构和作用力致使球形碳化淀粉变小,且淀粉分解成小分子,小分子会被蛭石的孔隙吸附,再进行碳化。经红外光谱图分析得出,蛭石@淀粉碳氧化物复合材料的吸收特征峰与原蛭石相似,同时还包

有碳化淀粉的特征区域,较大提升了复合材料对苯酚的吸附能力。通过对原蛭石和复合材料的比表面积分析表明,复合材料的负载量变化与负载量增加会导致比表面积减少的趋势相符合。

(2) 对蛭石@淀粉碳氧化物复合材料进行了质量比、碳化温度、碳化时间的单因素实验,并设计出了响应面实验,一同优化了材料制备工艺。蛭石@淀粉碳氧化物复合材料的较佳制备参数条件为:淀粉与蛭石的质量比 3:1、碳化时间 15 h、碳化温度 200 °C;较佳吸附量 16.52 mg/g,苯酚的去除率 99.13%。相对于原蛭石对苯酚的吸附有所提升。

(3) 本次实验采用广西地区富产的木薯淀粉,对蛭石进行改性,既能有效利用地区的资源,又能制备出较为理想的吸附材料,而且制备过程无毒无害、污染小或基本无污染,符合经济绿色,节能的要求。为淀粉、蛭石改性等研究提供了经验性操作。

## 参考文献:

- [1] Deka J, Saha K, Yadav A, et al. Clay-based nanofluidic membrane derived from vermiculite nanoflakes for pressure-responsive power generation[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(5):4872-4880.
- [2] WAN Y, TIAN J, QIAN G, et al. Ultralow specific surface area vermiculite supporting Mn-Ce-Fe mixed oxides as "curling catalysts" for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. Green Chemical Engineering, 2021, 2(3):284-293.
- [3] 刘猛,封金鹏,符林总,等. 蛭石功能化应用研究新进展[J]. 矿产综合利用, 2021(1):14-22.
- LIU M, FENG J P, FU L Z, et al. New progress in research on functionalization of vermiculite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):14-22.
- [4] 郑天亮,宇波. 蛭石改性提高蛭石膨胀度的研究[J]. 矿产综合利用, 2004(2):3-6.
- ZHENG T L, YU B. Study on improvement of expansion degree of vermiculite by modification of vermiculite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2004(2):3-6.
- [5] 刘子祯,余世锋. 马铃薯淀粉、红薯淀粉、木薯淀粉吸水特性的研究[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(3):12-16.
- LIU Z Z, YU S F. Study on water absorption characteristics of potato starch, sweet potato starch and cassava starch[J]. Food and Oils, 2021, 34(3):12-16.
- [6] 李赛赛,曹迎楠,王军凯,等. 水热碳化法制备碳纳米材料[J]. 材料导报, 2016, 30(9):17-23+35.
- LI S S, CAO Y N, WANG J K, et al. Preparation of carbon nanomaterials by hydrothermal carbonization[J]. Materials Review, 2016, 30(9):17-23+35.

- [7] 李赛赛, 王军凯, 段红娟, 等. 水热碳化制备碳微球及其在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C 浇注料中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(3):341-346.
- LI S S, WANG J K, DUAN H J, et al. Preparation of carbon microspheres by hydrothermal carbonization and its application in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C castable[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(3):341-346.
- [8] ZHOU F, LI K, HANG F, et al. Efficient removal of methylene blue by activated hydrochar prepared by hydrothermal carbonization and NaOH activation of sugarcane bagasse and phosphoric acid[J]. RSC Adv., 2022, 12(3):1885-1896.
- [9] Judith G A, ME Sánchez, Jorge C J, et al. Hydrothermal carbonization of biomass and waste: A review[J]. Environmental chemistry letters, 2022(1):20.
- [10] Tjma B, Sjb C, Cmm D. Computational fluid dynamics modelling of phenol oxidation in a trickle-bed reactor using 3D eulerian model[J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2021, 50:825-831.
- [11] LIU A, CHI D, CHEN S. Palladium-catalyzed cascade allylative dicarbofunctionalization of aryl phenol-tethered alkynes with allyl iodides: synthesis of skipped dienes[J]. Organic Letters, 2021, 23(21):8333-8337.
- [12] SHI Y, WANG H, SONG G, et al. Magnetic graphene oxide for methylene blue removal: adsorption performance and comparison of regeneration methods[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(20):30774-30789.
- [13] HAN Y, WANG J, SONG L, et al. A fundamental role of the molecular length in forming metal-organic hybrids of phenol derivatives on silver surfaces[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(7):1869-1875.
- [14] 韦锋, 王琳, 杨海菊, 等. 4-氨基安替比林法测定水中挥发酚的注意事项[J]. 化学工程师, 2019(5):91-92,69.
- WEI F, WANG L, YANG H J, et al. Considerations for the determination of volatile phenol in water by 4-amino-antipyrine method[J]. Chemical Engineer, 2019(5):91-92,69.
- [15] Vinson J A, Su X, Zubik L, et al. Phenol antioxidant quantity and quality in foods: Fruits.[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(11):5315-5321.
- [16] 方楠, 吴健, 何强, 等. 响应面法优化铁尾矿砂对铜(II)的吸附条件[J]. 矿产综合利用, 2020(1):140-145.
- FANG N, WU J, HE Q, et al. Optimization of adsorption conditions of copper (II) from iron tailings by response surface method[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):140-145.
- [17] 王焕龙, 焦芬, 刘维, 等. 响应曲面法优化铅转炉灰的砷浸出过程[J]. 矿产综合利用, 2022(3):181-187.
- WANG H L, JIAO F, LIU W, et al. Optimization of arsenic leaching process of lead converter ash by response surface method[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(3):181-187.
- [18] 郑锡瀚, 马忻狄, 潘怡莹, 等. 水热碳化法制备淀粉碳化物/海泡石 (St-Sep) 复合材料的优化[J]. 矿产综合利用, 2021(5):11-19.
- ZHENG X H, MA X D, PAN Y Y, et al. Preparation of starch carbide/sepiolite (St-Sep) composites by hydrothermal carbonization[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(5):11-19.
- [19] Ockuly R A, Weese M L, Smucker B J, et al. Response surface experiments: a meta-analysis[J]. Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems, 2017, 164:64-75.

## Preparation and Optimization of Vermiculite @ Starch Carbide Composites

DU Huicong, WEI Kaifang, HUANG Jingjing, LIU Yunhe, WANG Wei, LAN Ping, LAN Lihong  
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Guangxi Key Laboratory of Polysaccharide Materials and Modification, Nanning, Guangxi 530008, China)

**Abstract:** Vermiculite@starch carbide composites were prepared by hydrothermal carbonization of vermiculite and starch. The prepared composites were washed alternately with deionized water and absolute ethanol. The results of scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR) showed that starch carbide was successfully loaded on the surface of vermiculite. The preparation process of the composite was optimized by single factor and response surface method based on the phenol adsorbability index of the composite, and the optimal preparation process parameters were obtained as follows: The mass ratio of starch to vermiculite was 2.97:1, the carbonization time was 15.66 h, and the carbonization temperature was 196.47 °C. At these conditions, the composite material has the best adsorption performance for phenol, and its adsorption capacity for phenol is 16.521 mg/g, which is 4.304 mg/g higher than that of natural vermiculite.

**Keywords:** vermiculite; starch; composite material; optimization of preparation process