

Preparation of Alumina Using Residue of Oil Shale

Shi Jiawei², He Demin², Xu Yingmei^{*1}, Guan Jun², Zhang Qiumin^{*2}

 Key Laboratory of Biotechnology and Bioresources Utilization, The State Ethnic Affairs Commission-Ministry of Education, School of Biological Science of Dalian Nationalities University, Dalian, 116600, China
 School of Chemical Engineering of Dalian University of Technology, Dalian, 116012, China
 E-mail :xym@dlnu.edu.cn, 2. E-mail: zhang qm@dlut.edu.cn

Abstract: The work took residue of Fushun east open-pit oil shale as raw material investigated the leaching process conditions and preparation process condition of Al_2O_3 . The acid leaching optimum technological conditions under Single-factor research are as follows: the activation temperature is 850°C, the activation time is 1h, the granularity of raw material is 0.074mm, the concentration of acid is 12%, the liquid-solid ratio is 5: 1, the reaction temperature is 100°C, the reaction period is 1.5h. Homogeneous chemical precipitation method are applied to the alumina preparation. Optimum technological conditions of alumina preparation determined by single-factor research method. The result is as follow: the reaction goes at 55°C for 1.5h, the concentration of sodium meta aluminate is 0.4 mol/L, the dose of surfactant is 0.3% of total system quality.

Keywords: residue of oil shale; alumina; acid leaching

油页岩残渣制备氧化铝

史家伟²,何德民²,许英梅^{*1},关珺²,张秋民^{*2}

大连民族学院 生物技术与资源利用国家民委-教育部重点实验室,生命科学学院,大连,中国,116600
 2. 大连理工大学 化工学院,大连,中国,116012
 1. E-mail:xym@dlnu.edu.cn, 2. E-mail: zhangqm@dlut.edu.cn

摘 要:以抚顺东露天油页岩制油残渣为原料,酸提法制备氧化铝,采用单因素考察法研究确定了抚顺东露天油页岩残渣提取氧化铝的酸溶反应最佳工艺条件为: 煅烧温度 850℃,煅烧时间 1h,所需原料粒度 0.074mm,盐酸浓度为 12%,液固比为 5:1,酸溶反应温度 100℃,反应时间 1.5h,各项工艺指标在最佳工艺条件下, Al₂O₃浸出率为 81.75%;采用均相化学沉淀法由酸溶反应得到的氯化铝滤液制备氧化铝的最佳工艺条件为:反应温度 55℃,偏铝酸钠浓度 0.4mol/L,乙酸乙酯与铝离子物质的量之比为 1.7:1,反应时间 1.5h,表面活性剂的用量为总体系质量的 0.3%。采用激光粒度分布仪、X 射线衍射仪、X 射线荧光光谱仪对所制得的产物氧化铝进行了表征和分析研究。

关键词:油页岩残渣;氧化铝;酸浸

1 引言

氧化铝是高科技领域的基础材料之一,由于其耐热 性、耐磨性和耐腐蚀性均很优良,因而被广泛应用于 宇航、核能、能源、冶金、电子、医学等多种领域^[1-2]。 氧化铝有四种同素异构体: β -氧化铝、 δ -氧化铝、 γ -氧化铝和 α -氧化铝,主要有 α 型和 γ 型两种 变体, γ -Al₂O₃ 具有强吸附力和催化活性,可做吸 附剂和催化剂,工业上可从铝土矿中提取^[3],但已

资助信息:辽宁省自然科学基金资助项目(20052194)

探明的铝土矿储量有限,许多国家正在致力于从其它 代用资源中提取氧化铝,并进行了大量的研究^[4-5]。油 页岩制油残渣中除 SiO₂之外,Al₂O₃含量较大^[6],是 一种很有应用前景的可再生资源^[7-9]。因此,在我国这 样一个铝资源不富有的国家,从油页岩残渣中提取氧 化铝不仅是将油页岩渣资源化,提高其产品附加值的 可行途径,而且选用油页岩制油残渣为原料制备氧化 铝的研究具有良好的经济、环保和社会效益^[10-11]。本 文以抚顺东露天油页岩制油残渣为原料,系统研究了 各种工艺条件对 Al₂O₃酸浸出率和 Al₂O₅粒径的影响规 律和原理,为确定油页岩制油残渣制备氧化铝的最佳 工艺条件提供理论依据,并对产物进行了表征和分 析。

2 实验部分

2.1 原料分析

实验采用的原料系抚顺东露天油页岩经干馏炼 油后所得油页岩残渣。其主要矿物成分为片状高岭 石,其次还有少量铁、钛及碳等杂质,属煤系高岭岩 系列。经采用X射线荧光光谱仪(SRS3400,德国) 进行成分分析,得到原料具体组成如表1所示,可以 看出,其中Al₂O₃含量占26%,含量较大,初步说明 抚顺东露天油页岩残渣用于制备氧化铝是可行的。

Table 1. The XRF analysis of the ash of emicoke of Fushun oil shale 表 1. 抚顺东露天油页岩灰渣的组成分析

组成	含量(%)	组成	含量(%)
SiO ₂	57.9	P_2O_5	0.261
Al_2O_3	26.0	MnO	0.120
Fe_2O_3	9.26	CuO	0.050
MgO	1.51	ZrO_2	0.0397
K_2O	1.44	ZnO	0.0214
TiO ₂	1.43	SrO	0.0204
CaO	0.903	NiO	0.0202
Na ₂ O	0.680	SO_3	0.419

2.2 酸溶反应提取氧化铝

称取一定量粉碎至一定粒度的页岩残渣于坩埚 中,置于马弗炉中在600℃~900℃温度下煅烧活化一 定时间,取出冷却至室温。称取15g经煅烧活化后的 灰渣放入250mL锥形瓶中,按一定的液固比加入一定 浓度的HCl溶液,放入恒温水浴锅中,开动磁力搅拌, 恒温反应一定时间后停止搅拌并趁热过滤,所得滤液 为氯化铝溶液,以PAN为指示剂,使用EDTA络合— 铜盐返滴定法测定其中铝的浓度,进而得到氧化铝的 浸出率。单因素考察法考察煅烧温度、煅烧时间、酸 碱浓度、液固比、反应温度、反应时间、原料粒度对 Al₂O₃浸出率的影响规律。

2.3 氧化铝制备与表征

取一定铝离子浓度的酸溶反应所得到的氯化铝 溶液,加入10mol/L的NaOH溶液调pH值至pH=13, 过滤去除Fe(OH)₃杂质,并向滤液中加入20%的乙酸 至pH=11.50,将液体转移至250mL三口烧瓶中,将 烧瓶置于超声清洗器的水中预热5min,再向其中加入 一定量的乙酸乙酯和少量的表面活性剂,开启超声震荡,在一定温度下,反应一定时间后取出过滤,将滤 饼置于红外快速干燥箱中干燥 2h 后,取出,置于马 弗炉中,于 900℃下煅烧 2h,冷却后即为产物氧化铝。 用激光粒度分析仪(BT-9300H,中国)测定其粒径, 通过单因素考察法考察反应温度、偏铝酸钠浓度、乙 酸乙酯加入量与偏铝酸钠物质的量之比、反应时间、 表面活性剂的用量对氧化铝粒径的影响,并利用激光 粒度分布仪(BT-9300H,中国)、X 射线衍射仪 (D/MAX-2400,日本)、X 射线荧光光谱仪(SRS3400, 德国)对所制得的产物氧化铝进行表征和分析研究。

3 实验结果与讨论

3.1 氧化铝的提取

3.1.1 煅烧温度对 Al₂O₃浸出率的影响

取在马弗炉中于不同煅烧温度煅烧 1h、粒度为 0.074mm 的油页岩残渣为原料分别考察了不同煅烧 温度条件下 Al₂O₃ 浸出率的变化。盐酸溶液(12%) 加入量为 75ml,在磁力搅拌器中 100℃下反应 2h,实 验结果如图 1 所示。Al₂O₃ 的浸出率在 600~850℃之 间逐渐增加,850℃时出现最大值,随后下降,说明 酸可溶晶相的 Al₂O₃ 的含量降低。由此可知,抚顺东 露天油页岩残渣在煅烧温度为 850℃时处于最佳活化 状态,在该温度下残渣中 Al₂O₃ 的浸出率达到最大值。



Figure 1. Influence of calcination temperature on leaching rates of Al₂O₃ 图 1. 煅烧温度对 Al₂O₃浸出率的影响

为进一步验证,分别将原料油页岩残渣在不同煅烧温度下进行 XRD 分析,谱图如图 2 所示。通过 XRD 谱图中衍射峰的 d 值来判断试样中的矿物组成,进一步确定页岩残渣中某些矿物与灰渣活性之间的关系。

将油页岩残渣在 600 到 900℃条件下每 50℃取一个温 度点进行煅烧,煅烧后样品的 XRD 谱图如图 2 所示。 由图可知, 峰强的进一步减弱和高岭石形态的转变情 况,600℃煅烧样品部分衍射峰,主要是方解石 (CaCO3) 的衍射峰 (20=32°) 和高岭石 (Al₂O₃·2SiO₇·2H₂O)的衍射峰(2θ=27°),经600℃到 850℃煅烧后,试样明显的变化是高岭石的峰强度逐 渐减小,这是由于该矿物的 OH 被部分脱除,使晶面 结构遭到破坏, 高岭石向变高岭石(Al₂O₃:2SiO₂)转 变。当温度达到 900℃时,出现莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂) 相的衍射峰,部分铝与硅形成了稳定的二元化合物结 构,成为酸不可溶晶相。所以,抚顺东露天油页岩残 渣在不同煅烧温度下的 XRD 谱图的分析结果与图 1 中煅烧过程中煅烧温度对 Al₂O₃浸出率的影响规律完 全一致。由此可知,抚顺东露天油页岩残渣的 Al₂O₃ 最佳煅烧活化温度为850℃。





3.1.2 煅烧时间对 Al₂O₃ 浸出率的影响

取在马弗炉中 850℃条件下经历不同煅烧时间、 粒度为 0.074mm 的油页岩残渣为原料,考察煅烧时间 对氧化铝浸出率的影响,并确定最佳煅烧时间,结果 如图 3 所示。

由图 3 可知,随着煅烧时间的增加,在 0.5~1.0h 之间,Al₂O₃ 的浸出率逐渐增加,当煅烧时间在 1.0~ 2.0h 之间时,Al₂O₃ 浸出率变化不大,当煅烧时间大 于 2.0h 时,Al₂O₃ 浸出率反而呈下降趋势,这是因为 随着煅烧时间增加,灰渣的活化程度逐渐增加,易于 Al₂O₃的浸出,随着煅烧时间增长,浸出率逐渐增大 并达到最大值,但随着煅烧时间继续增加,灰渣易烧 结,使反应过程中灰渣与试剂的接触面积减少,致使 铝的浸出率下降。因此,综合考虑 Al₂O₃的浸出率以 及从节省能源角度考虑,确定 1.0h 为原料浸取 Al₂O₃ 的最佳煅烧时间。



Figure 3. Influence of calcination time on leaching rates of Al₂O₃ 图 3. 煅烧时间对 Al₂O₃浸出率的影响

3.1.3 原料粒度对 Al₂O₃ 浸出率的影响

取 850℃下煅烧 1.0h 的不同粒径的油页岩残渣为 原料,考察粒径对氧化铝浸出率的影响,结果如图 4 所示。



Figure 4. Influence of particle size on leaching rates of Al₂O₃ 图 4. 原料粒径对 Al₂O₃浸出率的影响

由图4可知,在粒径为0.037mm时,Al₂O₃提取率 最高,随着粒度的增大,Al₂O₃浸出率逐渐减少,这 是因为油页岩残渣的粒径越小,比表面积越大,固体 和液体的接触就越充分,反应速率增大,反应越完全, 从而使得浸出率越大。但实际操作中会有很多的制约 因素存在,例如,粒径越小,粉碎原料所耗费的能量 就越大,而且原料粒度的减小会使得后期的固液分离 困难。因此,经试验确定原料浸出氧化铝的最佳粒度 为0.074mm。

3.1.4 反应时间对 Al₂O₃ 浸出率的影响

取粒度为 0.074mm 的油页岩残渣, 在 850℃下煅 烧 1h, 冷却后进行酸浸试验, 考察酸浸反应时间对 Al₂O₃浸出率的影响规律(其它条件同 3.1.3),结果 如图 5 所示。可以看出,反应时间在 0.5~1.5h 之间 时,随着反应时间的增加, Al₂O₃浸出率逐渐增加,反应时间在 1.5~3.0h 之间时, Al₂O₃浸出率变化不大。这是因为随着反应开始, Al 逐渐与溶剂发生反应,随 着时间的增加,浸出率增加,但当酸反应时间达到 1.5h 后,活化状态的 Al 基本反应完全, Al₂O₃浸出率基本 不变。所以,确定酸溶反应最佳反应时间为 1.5h。





3.1.5 反应温度对 Al₂O₃ 浸出率的影响

在酸浸试验中,改变反应温度,考察其对 Al₂O₃ 浸出率的影响规律,结果如图6所示。

由图 6 可知, 在反应温度为 60~90℃之间时, 随 着反应温度的增加, Al₂O₃浸出率逐渐增大, 并在 80~ 90℃之间增加幅度最大, 但随反应温度进一步增大, Al₂O₃浸出率变化值减小, 所以 90℃为酸溶反应最佳 温度。





80

Reaction temperature/°C

3.1.6 盐酸浓度对 Al₂O₃浸出率的影响

70

100

90 80

70

60

50

40 30 20

10

0

50

60

eaching rate/%

盐酸溶液与油页岩渣的液固比为 5:1,其它条件 同前,改变盐酸浓度,考察其对氧化铝浸出率的影响 规律,结果如图 7 所示。可以看出盐酸浓度对氧化铝 浸出率的影响非常明显,盐酸浓度增加可以大幅度增 加 Al₂O₃浸出率,而当 HCl 浓度继续增加到大于 12% 后,浸出率随盐酸浓度的变化不明显,所以,确定酸 浸时盐酸最佳质量浓度为 12%。



Figure 7. Influence of hydrochloric acid concentration on leaching rates of Al₂O₃

图 7. 盐酸浓度对 Al₂O₃浸出率的影响

3.1.7 液固比对 Al₂O₃ 浸出率的影响

为确定盐酸溶液与油页岩渣的最佳液固比,其它 实验条件取最佳值,改变液固比进行试验,考察液固 比对氧化铝浸出率的影响规律,结果如图8所示。

Scientific Research

100

110





Figure 8. Influence of liquid solid ratio on leaching rates of Al₂O₃ 图 8. 酸溶反应液固比对 Al₂O₃浸出率的影响

由图 8 可知,随着液固比的增加, Al₂O₃浸出率 增加幅度较大,达到 5:1 后变化趋势基本平缓,说 明继续增加液固比对 Al₂O₃的浸出率影响不大。这是 因为前期液相较少,固液反应几率小,反应不够完全, 故浸出率较低,随着液相比例的增大,固液反应几率 逐渐增大,到达一定值后,酸可溶的氧化铝已经基本 反应,再增加液固比对反应浸出率基本没有影响。所 以,确定酸溶反应的最佳液固比为 5:1。

3.2 氧化铝制备反应条件对产物粒径的影响

3.2.1 反应温度对 Al₂O₃ 粒径的影响

取浓度为 0.3mol/L 偏铝酸钠溶液, 加入与铝离子物质的量之比为 2:1 的乙酸乙酯(潜伏酸化剂), 于不同温度下反应, 制备氧化铝, 考察反应温度对产物氧化铝粒径的影响规律, 结果如图 9 所示。



Figure 9. Influence of reaction temperature on particle size of Al₂O₃



由图9可知,随着温度的增加,在30~55℃之间,

氧化铝的粒径呈下降趋势,在55℃处出现最低点后逐 渐上升。说明由铝提取液偏铝酸钠均相沉淀制备氧化 铝的最佳反应温度为55℃。

3.2.2 偏铝酸钠溶液浓度对 Al₂O₃ 粒径的影响

调节偏铝酸钠溶液的浓度是均相沉淀反应的关键步骤,以反应前单位体积溶液含有铝离子的物质的量来表示铝离子的浓度(mol/L),分别取不同铝离子浓度的偏铝酸钠溶液,加入与铝离子物质的量之比为2:1的潜伏性酸化剂乙酸乙酯,反应温度为55℃,均相沉淀反应制备氧化铝,考察偏铝酸钠浓度对Al₂O₃粒径的影响规律,结果如图10所示。可以看出,在偏铝酸钠溶液浓度为0.1~0.4mol/L之间,粒径下降较快,当达到0.4mol/L之后,下降幅度明显减小。



Figure 10. Influence of NaAlO₂ concentration on particle size of Al₂O₃ 图 10. 偏铝酸钠铝溶液浓度对 Al₂O₃粒径的影响

这是因为随着铝离子浓度的增加,反应体系更容易形成溶胶,并最终生成凝胶,使得到的氧化铝粒度一直在减小。但考虑到 0.4mol/L 之后,粒径下降不明显和氢氧化铝产率等因素,确定 0.4mol/L 为最佳偏铝酸钠浓度。

3.2.3 潜伏酸化剂乙酸乙酯用量对 Al₂O₃ 粒径的影响

当均相沉淀反应温度为 55℃,偏铝酸钠浓度为 0.4mol/L,改变乙酸乙酯与铝离子的物质的量之比进 行试验,得到乙酸乙酯用量对氧化铝粒径的影响规 律,如图 11 所示。在物质量之比为 1.13-1.7 之间时, 所得氧化铝的粒径逐渐减小,在物质量之比为 1.7 之 后,随着比例增加,所得氧化铝的粒径反而增大,当 乙酸乙酯与铝离子物质的量的之比为 1.7 时,所得氧



化铝的粒径最小, 故为最佳乙酸乙酯加入量。



Figure 11. Influence of ethyl acetate dosages on particle size of ${\rm Al_2O_3}$

图 11. 乙酸乙酯用量对 Al₂O₃粒径的影响

3.2.4 反应时间对 Al₂O₃ 粒径的影响

在均相沉淀反应温度为 55℃,偏铝酸钠浓度为 0.4mol/L,乙酸乙酯与铝离子的物质的量之比为 1.7 的条件下,改变反应时间进行试验,考察其对所得氧 化铝粒径的影响规律,结果如图 12 所示。可以看出,随着反应时间增加,1.0~1.5h之间,氧化铝粒度减小, 1.5h 出现最小值,1.5h之后,随着反应时间继续增加 粒度上升,这是因为 1.5h之前溶胶逐渐增加,之后出 现了大范围聚合使得粒度增大,因此,可确定 1.5h 为 最佳反应时间。



Figure 12. Influence of reaction temperature on particle size of Al₂O₃

图 12. 反应时间对 Al₂O₃ 粒径的影响

3.2.5 表面活性剂用量对 Al₂O₃ 粒径的影响

在其它实验条件均为以上确定的最佳条件下,加入阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵,使其与总体系的质量比分别为 0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、0.9%、1.1%,考察其对氧化铝粒径的影响,结果如图 13 所示。



Figure 13. Influence of surfactant dosages on particle size of Al₂O₃ 图 13. 表面活性剂用量对 Al₂O₃粒径的影响

由图 13 可以看出,随着表面活性剂十二烷基三 甲基溴化铵质量比的逐渐增大,Al₂O₃粒径先减小后 增大,在 0.3%处达到最小值,此时 Al₂O₃粒径为 0.216μm,这是因为十二烷基三甲基溴化铵可吸附在 粒子表面,既有疏水基又有亲水基,亲水基使得其易 与胶粒的表面建立较强的氢键,从而在胶粒表面形成 一层大分子亲水膜,使粒子之间存在一种空间位阻斥 力势能,从而使粒子间的势能急剧增大,拉大粉末之 间的距离,因而达到防止粒子间发生聚结团聚的目 的,氧化铝粒度减小,但随着表面活性剂中疏水基浓 度的增大,这种作用影响减弱,团聚大量发生,氧化 铝粒度开始增大。所以,最低粒度对应的浓度 0.3% 即为表面活性剂的最佳用量。

3.3 产物氧化铝的分析与表征

将最佳工艺条件下制得的氢氧化铝,于马弗炉中 900℃下煅烧 2h 后,即得产物氧化铝,进行如下分析 和表征。

3.3.1 产物氧化铝的基本性质

产物氧化铝为白色粉末状,经激光粒度分析仪测 定,其粒度为 0.216µm。

3.3.2 产物氧化铝的纯度分析



采用荧光光谱分析法对所得氧化铝进行纯度分 析,结果表明,产物氧化铝的纯度为96%,如表2所 示。

Table 2. purity analysis of alumina 表 2 产物氧化铝的纯度分析

成分	含量(%)	成分	含量(%)
Al ₂ O ₃	96.00	SO_3	0.169
Na ₂ O	1.19	SiO_2	0.116
Cl	1.50	K_2O	0.072
P_2O_5	0.314	其它	0.639

3.3.3 产物氧化铝的 XRD 分析

对所得产物氧化铝进行 XRD 分析,结果如图 14 所示。图中在 22°、37°、45°、60°、66°处均出现 γ-Al₂O₃ 的衍射峰, 说明所得产物为 γ- Al₂O₃^[7]。



Figure 14. XRD chart of product 图 14. 产物 Al₂O₃ 的 XRD 谱图

4 结论

(1)抚顺东露天油页岩制油残渣提取 Al₂O₃最佳 工艺条件为: 煅烧活化温度 850℃, 煅烧时间 lh, 原 料粒度为 0.074mm, 盐酸浓度 12%, 液固比 5:1, 酸 溶反应温度 100℃,反应时间 1.5h。Al₂O₃最大浸出率 为 81.75%。

(2) 采用均相化学沉淀法,通过单因素考察法

确定了氯化铝滤液制备氧化铝的最佳条件为:反应温度 55℃,偏铝酸钠浓度 0.4mol/L,乙酸乙酯加入量与 铝离子物质的量之比为 1.7:1,反应时间 1.5h,表面 活性剂的用量为总体系质量的 0.3%。

(3)经激光粒度分析、X 射线衍射分析、X 射 线荧光光谱分析,产物氧化铝为 γ-氧化铝,纯度为 96%,粒度为 0.216μm。

References (参考文献)

- AN Baichao, WANG Wenying, JI Guijuan, GAN Shucai, GAO Guimei, XU Jijing, LI Guanghuan. Preparation of nano-sized α-Al₂O₃ from oil shale ash[J]. Energy, 2010, 35(1), P45-49.
- [2] Chen Qiaoying, Wu Xinwe, Bai Yongmin, High pure alumina micropowders prepared with neutral method [J], China Powder Science and Technology, 2003, 8, P16-18(ch). 陈巧英,午新威,白永民.中和法制备高纯氧化铝微粉[J].中国粉体 技术, 2003, 8, P16-18.
- [3] Liu, Q., A. Wang, et al. Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ-alumina from boehmite sol[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 111(1-3), P 323-333.
- [4] XU Yingmei, HE Demin, WANG Dongmei, LIAN Yuhuan, GUAN Jun, ZHANG Qiumin. Influence of calcination temperature on leaching rate of aluminum and iron impurities in oil shale ash[J]. Oil Shale, 2009, 26(2), P163–168.
- [5] Feng Zongyu, Li Yong, Xue Xiangxin. Preparation of Alumina and Silica White from Oil Shale Residue[J]. Mining and Metall Urgical Engineering,2008, 28(4), P53–57(Ch). 冯宗玉,李勇,薛向欣等. 利用油页岩渣制备氧化铝和白炭黑 [J].矿冶工程, 2008, 28(4), P53–57.
- [6] Arro H, Prikk A, Pihu T. Utilization of semi-coke of Estonian shale oil industry[J]. Oil shale, 2002,19(2), P117-125.
- [7] Li Yong, Xue Xiangxin, Feng Zongyu. Preparation of precipitated silica from oil shale residue[J].Journal of Process Engineering, 2007, 7(4), P751-754(Ch).
 李勇,薛向欣, 冯宗玉. 用油页岩渣制备白炭黑的工艺[J].. 过程工程学报, 2007, 7 (4), P751-754.
- [8] Jiang, X., X. Han, et al. Progress and recent utilization trends in combustion of Chinese oil shale[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2007, 33(6), p552-579.
- [9] Trikkel, A, R. Kuusik, et al. Utilization of Estonian oil shale semicoke [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89 (8), P756-763.
- [10] XU Yingmei, HE Demin, JIANG Huiming, LIAN Yuhuan, ZHANG Wei, GUAN Jun, ZHANG Qiumin. Characterization of Oil Shale Processing Residues And Separated Products[J] .Oil Shale, 2009, 26(4), P500-512.
- [11] GAO Gui-mei, ZOU Haifeng, GAN Shucai, LIU Zhaojun, AN Baichao, XU Jijing, LI Guanghuan. Preparation and properties of silica nanoparticles from oil shale ash[J]. Powder Technology, 2009, 191, P47-51.