

氧化铝吸附氟化氢的过程及产物结构研究概述

谭雅婕^{1,2}, 胡宪伟^{1,2}, 杨酉坚^{1,2}, 刘爱民^{1,2}, 石忠宁^{1,2}, 王兆文^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 目前铝电解工业上普遍使用氧化铝来吸附电解槽逸出的氟化氢,但关于吸附机理和过程尚不明确。本文介绍了国内外研究者对于氧化铝吸附氟化氢的过程以及吸附产物结构的研究现状。研究者们所采用的研究方法包括两类,一类为实验研究方法,即对氧化铝进行氟化氢吸附实验,测定吸附前后气体的体积、压强,绘制吸附等温线,测定吸附产物的热稳定性,以及使用核磁共振、红外光谱对吸附产物进行检测,来间接获得吸附结构;另一类为通过计算机基于密度泛函理论对吸附结构进行模拟计算。关于氧化铝吸附氟化氢的产物结构,研究者有2类不同的观点:①F原子直接吸附在氧化铝的Al原子上的Lamb模型;②F原子吸附在氧化铝表面羟基或水分子上的双分子层模型。计算机模拟的吸附结构也是基于这两个模型,研究者们着重于氟化氢在氧化铝表面的吸附位点和形成Al—F键及O—H…F键过程的研究。本文最后总结了两种吸附模型的异同,并对今后关于氧化铝吸附氟化氢的过程和吸附产物结构的研究重点进行了展望。

[关键词] 氧化铝; 氟化氢; 吸附; 量子化学; 第一性原理

[中图分类号] TF821

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2023)06-0035-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.06.004

铝电解槽工作时会产生大量烟气,烟气成分复杂,主要包括HF、SO₂、CO₂等气态物质,除此之外还夹杂着一些粉末状氧化铝、氟化铝和冰晶石等固态物质^[1-2]。其中HF的回收最为重要,因为HF对环境的影响极大,不仅会使植株死亡,还会对人体健康造成威胁^[3-4];此外,氟化物的排放会导致电解槽平衡受到影响,槽内氟化物的逸出意味着要加入新的氟化物来维持电解过程的平稳运行,这就干扰了槽的热平衡。

电解槽排放的HF来源主要有2种:①氟化物

基电解质与水电解产生,水可能是氧化铝的结合水或是阳极中的碳氢化合物燃烧产生的水^[5],这种氟化氢通常被称为一次氟化氢;②由电解质挥发到空气中的氟化物水解产生,这种氟化氢被称为二次氟化氢,该过程受环境湿度影响很大^[6-7]。

由于氧化铝表面积大,吸附力强,故工业上常使用氧化铝来回收电解槽逸出的含氟烟气,吸附前的氧化铝被称为一次氧化铝,吸附后的氧化铝称为二次氧化铝,也叫做载氟氧化铝。氧化铝吸附HF的过程和最终形成的二次氧化铝的结构尚未有明确的定论。另外,氧化铝亲水性强、表面积大,其表面的Al³⁺、O²⁻的配位数低于位于氧化铝内部的离子配位数,因而氧化铝表面存在空位,所以氧化铝表面容易携带水分子或者是水分子解离出的羟基,这些吸附水及羟基可能占据了氧化铝表面的吸附位,而许多实验也表明这种吸附对氟化氢的吸附有正面的促进作用^[8]。

本文从实验研究氧化铝吸附氟化氢的过程和计算模拟吸附过程2个方面综述了近年来对氧化铝吸附HF产物结构的研究结果。总结了不同模型的共

[收稿日期] 2023-05-16 **[修订日期]** 2023-06-20

[录用日期] 2023-06-21 **[出版日期]** 2023-12-28

[第一作者] 谭雅婕(1998—),女,辽宁丹东人,硕士研究生在读,研究方向为熔盐电化学、铝电解、熔盐结构。

[通信作者] 胡宪伟(1981—),男,河北承德人,博士,教授,研究方向为熔盐电化学、铝电解、熔盐结构。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51974081);中央高校基本科研业务专项资金(N2225045);山东魏桥创业集团有限公司-教育部产学研合作协同育人项目(2021021800102)。

[引用格式] 谭雅婕, 胡宪伟, 杨酉坚, 等. 氧化铝吸附氟化氢的过程及产物结构研究概述[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(6): 35-42.

性并分析了两者的差异,简要展望了未来研究的方向。

1 吸附实验研究进展

研究者通过进行吸附实验来间接推断 HF 在氧化铝表面上被吸附而形成的结构。对于吸附结构,研究者普遍认为在氧化铝吸附 HF 的过程中氧化铝表面吸附了多层 HF 分子,但关于 HF 在氧化铝表面被吸附的成键情况却有不同的看法,进而形成了两种不同的模型。一个模型认为 F 直接吸附在 Al 上,形成了 Al—F 键,即 Lamb 模型;另一个模型认为 F 吸附在氧化铝的表面羟基或结合水上,形成了 O—H…F 氢键,即双分子层模型。

1.1 Lamb 模型

Lamb 模型认为氧化铝表面的 Al 与 F 直接形成 Al—F 键。

Cochran 等^[9]用氧化铝对 HF 进行吸附,对反应装置进出的气流进行等速取样分析。认为 Al_2O_3 与 HF 会发生式(1)所示的反应。正反应在 127 °C 以下发生,逆反应在 977 °C 以上发生。



Cochran 等还测定了 120 °C 下氧化铝对 HF 的吸附等温线,认为氧化铝吸附氟化氢的过程为化学吸附。此外,当 HF 分压较高时也存在物理吸附。

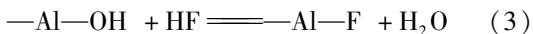
Lamb^[10]继续了氧化铝对氟化氢吸附的研究,测定了不同温度下 HF 气体经氧化铝吸附后的体积和压强,绘制并分析了吸附等温线,发现等温线符合朗缪尔方程的线性形式,见式(2)。

$$P/V = P/V_m + 1/kV_m \quad (2)$$

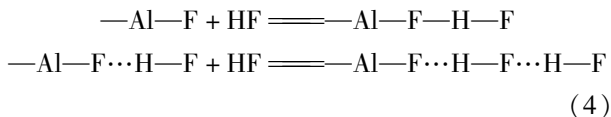
式中: P 为吸附质压强 (HF 分压), atm (标准大气压); V 为吸附量, cm^3 ; V_m 为饱和吸附量, cm^3 ; k 为平衡吸附常数。

Lamb 通过分析,认为在平衡状态下氧化铝表面吸附了多层氟化氢,吸附过程包含以下几种方式。

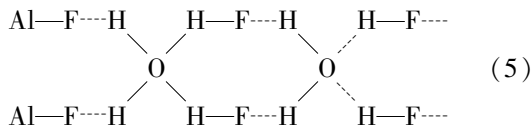
1) 最初是羟基与氟化氢发生反应,详见式(3)。所有的可反应羟基消耗殆尽,表明单层膜吸附的完成。



2) 进一步的吸附可能是在已经吸附的氟原子和准备吸附的 HF 分子之间形成氢键的过程,氢键的强度会随着离化学吸附层距离的增加而降低,所以吸附层数有限,其吸附反应如式(4)所示。



3) 当有水存在时,也可能发生如式(5)所示的吸附。

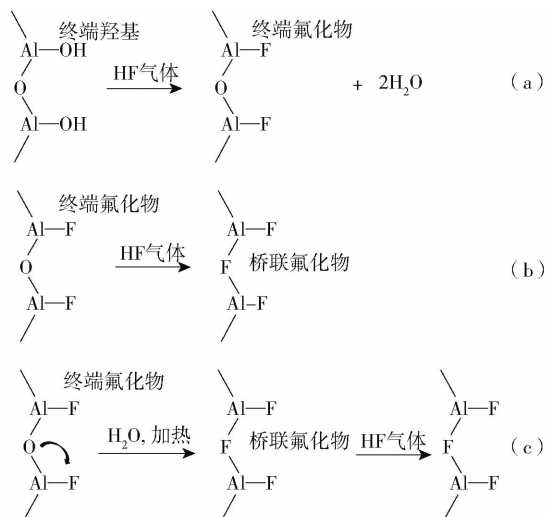


实验结果表明,在干燥的环境中,氟化氢在氧化铝上的吸附可达到 2~3 层,而在潮湿的气体中吸附层可达到 4 层以上。即当水存在的时候,吸附得到了增强。这是因为在氟化氢的分子结构中引入水对氢键有增强效果^[11~12]。

Dando^[13]进一步分析了氧化铝吸附 HF 的过程,研究了湿气中氧化铝对氟化氢的吸附,并对吸附后的氧化铝样品进行了热稳定性实验。实验结果表明,HF 气体首先会取代氧化铝表面的终端羟基,这个羟基来自氧化铝表面的吸附水,形成非桥联 Al—F 键。多层吸附过程有 2 种吸附方式:① HF 气体扩散到氧化铝晶格中,取代桥联位置的氧;② 桥联氧与终端氟发生置换,并与水再次形成羟基继续吸附 HF。两种方式也有可能共同发生,多步反应机制如图 1 所示。

Fischer 等^[14]进行了氟化后的 γ -氧化铝二维魔角旋转核磁共振测试,发现当氧化铝开始氟化时, F^- 通过取代氧化铝表面吸附水形成的羟基破坏桥接 Al—O—Al 表面键,进而连接在氧化铝表面。氧化铝吸附 HF 后会形成 3 个不同的吸附结构,即 $\text{Al}(\text{O}_5\text{F})$ 、 $\text{Al}(\text{O}_4\text{F}_2)$ 和 $\text{Al}(\text{O}_3\text{F}_3)$, 氧化铝吸附 F^- 后大多形成 $\text{Al}(\text{O}_3\text{F}_3)$ 结构。

Zhang 等^[15]同样使用二维魔角旋转核磁共振对 γ -氧化铝的氟化过程中各阶段的反应物进行了检测,发现在 γ -氧化铝的氟化反应中氟优先取代氧化铝表面的碱性羟基。而且在较低的氟含量下,一个氟化物取代一个氧化铝羟基而不破坏 Al—O—Al 键;在高氟含量下,氟才开始取代酸性羟基,而且桥联的 Al—O—Al 键在高氟化物负载下断裂。酸性羟基中氧的未成对 p 电子形成 p- π 共轭体系,致使氧上的电子云密度降低,氢有更大的活性,而碱性羟基则正好相反,氧上的电子云密度高,活性很低,这是 2 种羟基的区别。



(a) -终端氟氧化物; (b) -桥联氟化物; (c) -置换骨架氧继续吸附氟

图 1 HF 在冶金级氧化铝表面的吸附机制

Fig. 1 HF-smelter grade alumina reaction mechanism

1.2 双分子层模型

双分子层模型认为氧化铝首先吸附水分子, HF 分子与氧化铝表面吸附得到水分子形成氢键, 而剩余没有形成氢键的水分子则可以使最开始吸附的 HF 层更加稳定, 并为进一步的 HF 吸附提供一个表面, 形成双分子层。或者是 HF 吸附在氧化铝表面的羟基上, 与其形成氢键。

Haverkamp 等^[16]利用 XPS 研究了 HF 在氧化铝表面的吸附结构, 认为水参与了氧化铝吸附 HF 的过程, 多层 HF 分子与氧化铝表面的水分子相互结合形成氢键并连接在氧化铝表面。

Bavarez 等^[17]使用核磁共振和红外光谱检测吸附有 HF 的氧化铝, 认为 HF 并不是通过 Al—F 键吸附在其表面, 而是与氧化铝表面的水分子形成氢键。由于吸附剂表面的吸引力减弱, 吸附在“四重层”形成后几乎停止, 吸附结构如图 2 所示。

Coyne 等^[18]使用不同温度预热处理后的氧化铝对 HF 进行吸附, 比较了不同程度脱水后氧化铝的吸附能力, 分析后认为 Bavarez 等所提出的 HF 吸附在氧化铝表面水的模型无法描述干燥气流中的氟化氢吸附。实验证明, 在干燥环境中氧化铝也可以吸附氟化氢, 因此吸附的初始层可能不是水分子; 实验

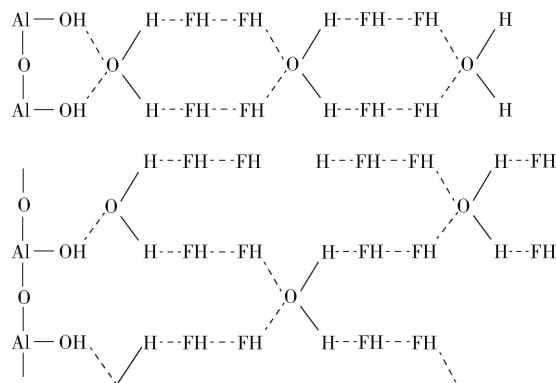


图 2 Bavarez 等提出的氧化铝表面水吸附 HF 模型

Fig. 2 Models of the hydro-fluorinated alumina surface of Bavarez et al

还表明表面羟基含量对氟化氢吸附量的影响更大, 在吸附过程中起到桥梁作用的是表面羟基。因此 Coyne 等认为 HF 是直接与表面羟基形成氢键, 并且在水存在的情况下形成多层结构, 该结构如图 3 所示。

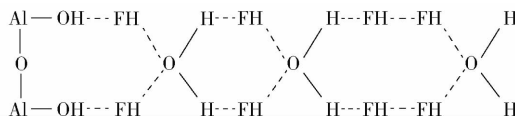


图 3 Coyne 提出的氧化铝表面羟基吸附 HF 模型

Fig. 3 Models of the hydro-fluorinated alumina surface by Coyne

2 模拟计算研究氧化铝吸附氟化氢的进展

模拟计算研究氧化铝吸附氟化氢的重点在于建立合适的模型, 研究者建立的氧化铝模型包括以下 3 种: ①单分子模型, 包括单个氧化铝分子 (Al_2O_3) 及 Al—O 或 Al—OH 等单铝模型; ②氧化铝的团簇模型, 由 4 个氧化铝分子共 20 个原子组成的用以模拟实际氧化铝材料的笼状团簇模型; ③氧化铝平板模型, 该模型基于平移对称性, 采用周期性边界来模拟氧化铝固体。

2.1 氧化铝分子对 HF 的吸附模拟模型

Lamb 模型和双分子层模型的争论点在于 HF 在吸附过程中是如何在氧化铝表面成键的。Lamb 模型认为 HF 分子通过形成 Al—F 键吸附在氧化铝表面, 而双分子层模型认为 HF 分子与水分子或羟

基形成氢键吸附在氧化铝表面。但化学键的形成难以直接观测,故该争议未有定论。随着计算机技术的进步以及量子化学和相关泛函的快速发展,研究者通过使用 Gaussian、CASTEP、VASP 等软件,基于密度泛函理论在原子层面对氧化铝吸附 HF 的过程进行模拟,从而得到原子层面的吸附结构,但由于模型构建的原因,计算模拟的吸附过程大多没有考虑水在氧化铝吸附氟化氢中的影响。

Nastova 等^[19]使用 Gaussian98 软件包,基于 B3LYP 和 HF/6-31++G(d,p),研究了吡啶在 γ -氧化铝以及氟化氧化铝上的吸附过程,分析了氧化铝的氟化过程即 HF 在氧化铝表面的吸附行为以及 HF 的吸附对 γ -氧化铝的 Lewis 位的影响。计算结果表明,HF 的吸附能够增加 γ -氧化铝的表面酸度,这也说明了吸附过程中 HF 是通过取代氧化铝表面的碱性羟基进行吸附的。

Padhye 等^[20]使用 Gaussian 软件包,基于 Becke-Perdew (B-P) 泛函/SVP,研究了氧化铝表面吸附的羟基和 4 种含氟物质(F^- , HF, CH_3F 和 CF_4)之间的反应,以及 HF 在 4 种特定活性羟基(2 种末端羟基和 2 种桥联羟基)上的吸附模型。计算结果表明,氧化铝表面最容易发生吸附的位置是末端羟基。在吸附反应中,Al—O 键断裂,HF 分子解离为 F 和 H, F 与断裂的 Al—O 键中的 Al 形成 Al—F 键, H 与断裂下来的羟基形成 H_2O 。

Tunega 等^[21]使用 Gaussian16 软件包,基于 B3LYP/def2-TZVP,研究了氧化铝的活性 Lewis 酸位点吸附含氟物质(HF、 CH_3F 和 CF_4)的反应过程。计算使用氧化铝对含氟物质进行模拟吸附,用于模拟吸附的铝配位层为 4~6。计算结果表明,配位数越小的 Al 越容易发生吸附,最容易吸附的含氟物质是 HF 分子, CH_3F 和 CF_4 分解为 HF 分子后再由氧化铝吸附;吸附过程是放热反应,放出的热量来源于 HF 与氧化铝的反应热。

2.2 氧化铝团簇对 HF 的吸附模拟模型

Lamb 模型与双分子层模型均着重模拟于单个或 2 个氧化铝分子及其羟基的吸附,但实际上氧化铝不是由单个分子组成,简单的有限个分子无法准确模拟氧化铝,且不同数目分子的不同排列方式也会导致氧化铝的物理、化学性质发生变化。在原子或分子到大块材料的转变中,存在一个中间体——团簇^[22-23],原子或分子可以慢慢成为团簇,团簇可

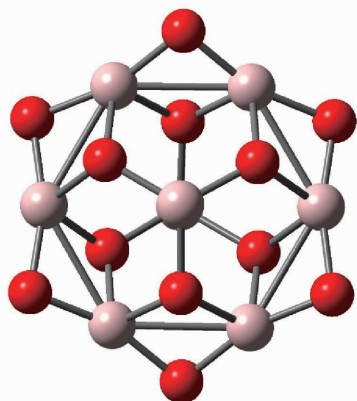
以扩展为大块材料。团簇的存在使得可以从分子尺度研究大块材料,又避免了单个原子或分子无法准确描述实际物质的各种性质的缺点^[24-25]。在氧化铝固体中,铝原子和氧原子有多种结合方式,所以氧化铝也包含多种晶型^[26],如 α -氧化铝、 γ -氧化铝等。在诸多团簇结构中,具有 D_{3d} 对称性的 $(Al_2O_3)_4$ 团簇则被认为是全局最优结构,这个结构为高度对称的笼状结构^[27-28]。

Fang 等^[29]使用 Gaussian09 软件包,基于 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ 以及 aug-cc-pV(D+d)Z,研究了 γ - Al_2O_3 的模型—— Al_8O_{12} 纳米团簇,即图 5 所示的由 4 个氧化铝分子构成的笼状团簇结构,认为这个由 4 个氧化铝分子组成的笼状团簇结构是全局最优结构。Raphael 使用 VSAP 软件,采用 GGA-PW91 泛函,研究了 γ - Al_2O_3 的团簇模型,认为 γ - Al_2O_3 的吸附反应活性来自团簇中的 Lewis 酸性三配位 Al,即图 5 中成键数为 3 的 Al^[29]。氧化铝的表面酸度越高,离子交换容量越高,表面电荷更正,也就意味着更好的氟化氢吸附能力^[30]。而 Al 配位数越小,越容易发生吸附^[31],故氧化铝团簇表面最活跃的位点即 Lewis 酸性三配位 Al。此外,碱性双配位 O(图 5 中成键数为 2 的 O)和 Al 的共同作用也值得重视,因为 Al 和 O 能够形成 Lewis 酸碱对,该酸碱对能够吸附 N_2 。Wittbrodt 等^[32]在 α - Al_2O_3 的(0001)晶面中,以及 Roy 等^[33]在 γ - Al_2O_3 的(110)和(100)晶面中都找到了 Lewis 酸性三配位 Al,因此认为一定程度上图 4 所示结构可以用来模拟氧化铝^[34]。研究者基于氧化铝团簇进行的吸附反应研究均采用该团簇结构进行模拟。

Biswas 等^[35]使用 Gaussian09 软件,基于 M06-2X/TZVP 及 LANL2DZ(卤素原子),研究了 Al_8O_{12} 纳米团簇在从氟乙烷中将 H 和 F 脱去的脱除反应中所起的作用。研究发现,该团簇可以选择性脱除卤化氢,而且优先脱除氟化氢。以氟乙烷的选择性脱除为例^[36],氧化铝团簇可以将氟和氢原子从氟乙烷上“提取”出来,留下乙烯分子,其反应终点结构如图 5 所示。可以看出在最终结构中,氟原子吸附在 Lewis 酸性三配位铝处,氢原子吸附在碱性双配位氧处,这也是氧化铝晶体表面最活跃的位点。

2.3 氧化铝平板对 HF 的吸附模拟模型

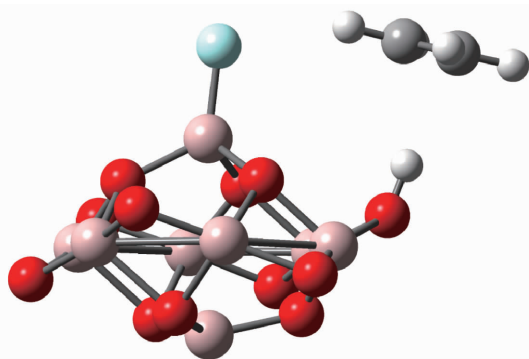
虽然团簇模型一定程度上可以模拟材料的实际性质,且所涉及原子数量较少、容易计算,但涉及从



红色原子 - 氧原子; 粉色原子 - 铝原子

图 4 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$ 笼状团簇结构

Fig. 4 Structure of $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$ cage cluster



白色原子 - 氢原子; 灰色原子 - 碳原子; 其他同图 4

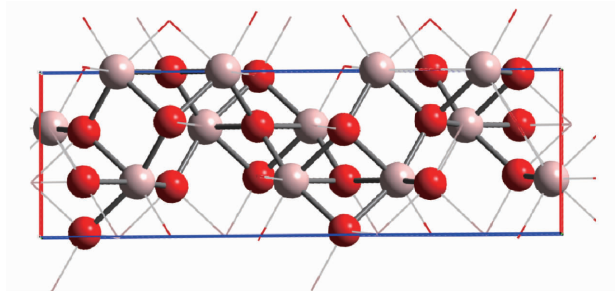
图 5 氧化铝团簇从氟乙烷中“提取”氟化氢

Fig. 5 Alumina cluster extracts hydrogen fluoride from fluoroethane

晶体中取出一个团簇如何断键,即边界效应问题,这个问题解决起来比较麻烦,故有人采用周期性模型来表示实际材料,以部分推全局。氧化铝的周期性模型如图 6 所示,研究者们普遍使用该结构模拟氧化铝的结构进行氟化氢吸附的研究。

张亚楠等^[37]使用 CASTEP 软件包,采用密度泛函理论广义梯度近似平面波赝势法结合周期平板模型,模拟了 F^- 在 γ -氧化铝的(110)晶面的吸附。发现 F^- 稳定吸附在表面配位不饱和的 Al 上,形成 Al—F 键, F^- 得到了活化。由于 O^{2-} 和 F^- 的半径大小相差不多,所以二者容易发生配位置换反应, O^{2-} 可能取代 Al—F 里的部分 F^- , 最终形成 Al—O—F 结构。

Quan 等^[38]使用 VASP 软件,采用周期平板模型,研究模拟氟化氢在 α -氧化铝(0001)晶面的吸附



原子类型同图 4

图 6 氧化铝的相构型图

Fig. 6 Bulk structure of Al_2O_3

反应过程。发现吸附过程中 HF 分子的 H—F 键断裂,形成 Al—F 键和 O—H 键,符合化学吸附特征。研究还模拟了氧化铝吸附多个 HF 分子的过程,发现 HF 分子依次解离吸附在氧化铝表面,并没有形成多分子层。且当多个 HF 分子离解吸附在 α - Al_2O_3 上,相邻的 F 原子因为排斥作用而旋转,并形成 O—H $\cdots$ F 氢键,由于氢键之间存在强烈的排斥作用,导致氧化铝吸附能力逐步降低。另外,该研究还表明潮湿的 HF 气体比干燥的 HF 气体更难吸附在氧化铝表面,因为水分子更容易吸附在氧化铝表面形成 Al—O 键,干扰 HF 分子的吸附。

3 结论与展望

本文综述了近年来国内外研究者对氧化铝吸附氟化氢过程及产物结构的研究结果。研究者通过实验结果间接推断提出了 2 个吸附模型:①HF 通过 Al—F 键吸附在氧化铝表面的 Lamb 模型;②HF 吸附在氧化铝表面的羟基或水分子上的双分子层模型。

研究者还从原子层面对吸附结构进行模拟计算研究,认为 HF 通过取代羟基吸附在氧化铝表面,吸附过程中氧化铝的表面酸度逐渐增加。该吸附模型认为,吸附过程中 F 与 Al 成键,其中 Al 是氧化铝的 Lewis 酸性位,为配位不饱和位置,多个 HF 分子是单层吸附在氧化铝表面而不是形成多分子层。Lamb 模型和计算模拟都认同 Al—F 成键,尚未开展双分子层模型方面的计算研究。实验研究得到的吸附结构和计算模拟得到的结构的不同点在于实验研究得到的模型对于氧化铝的结构处理比较简单,仅仅是简单的 Al 原子连接几个 O 原子,而后续的计算模拟修正了这一点,研究者的计算模拟方面比较

关注氧化铝结构对吸附的影响,这也符合在实际生产中对用于吸附氟化氢烟气的氧化铝晶型有要求的事实。结合前人的研究结果,认为对于氧化铝吸附氟化氢过程及产物结构的研究应注重以下几个方面的内容。

1)目前的研究结果普遍认为 HF 吸附在 Al 原子或是 Al 原子的表面羟基上,但是计算模拟方面的研究大多没有考虑羟基对 HF 吸附的影响,本文认为后续研究中应重点关注该位点,并在氧化铝表面引入羟基,研究其对吸附的影响。

2)研究者普遍认为 HF 分子中的 F 原子吸附在 Al 原子上,而 H 原子有可能连接在 F 原子上,与其他 HF 分子相连形成多层吸附,或者 HF 解离后吸附在氧化铝的 O 原子上。本文认为后续研究应将重点放在 HF 的解离吸附及 H 原子的吸附行为上。

3)研究者普遍认为水的存在对氧化铝的吸附影响极大,因为实验表明潮湿环境能增大 HF 的吸附量。但氧化铝表面的吸附位点是有限的,如果先吸附水分子,会对 HF 的吸附造成阻碍,本文认为后续研究重点应放在氧化铝吸附水与 HF 的顺序以及氧化铝的吸附水是否对 HF 的吸附造成影响方面。

[参考文献]

- [1] ALLARD F, DÉSILETS M, BLAIS A. Thermal, chemical and microstructural characterization of anode crust formed in aluminum electrolysis cells [J]. *Thermochimica Acta*, 2019, 671: 89 – 102.
- [2] GOLOVNYKH N V, BYCHINSKII V A, FILIMONOVA L M, et al. Modeling and reduction of fluorine-containing losses in aluminum production [J]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2017, 51: 587 – 593.
- [3] CHENG M D. Atmospheric chemistry of hydrogen fluoride [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2018, 75(1): 1 – 16.
- [4] LEE Y J, JEONG I B. Chemical pneumonitis by prolonged hydrogen fluoride inhalation [J]. *Respiratory Medicine Case Reports*, 2021, 32: 101338.
- [5] KASZAS C. Behaviour of alumina powder fed into molten electrolytic bath [D]. Université du Québec à Chicoutimi, 2020.
- [6] BEGUNOV A A, BEGUNOVA L A. Ecological aspects of the interaction of moisture and hydrogen fluoride contained in alumina in the electrolytic production of aluminum [C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2020, 459(3): 032009.
- [7] AHAMAD K U, SINGH R, BARUAH I, et al. Equilibrium and kinetics modeling of fluoride adsorption onto activated alumina, alum and brick powder [J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2018, 7: 452 – 458.
- [8] HYLAND M, PATTERSON E, WELCH B. Alumina structural hydroxyl as a continuous source of HF [J]. *Essential Readings in Light Metals: Volume 2 Aluminum Reduction Technology*, 2016: 936 – 941.
- [9] COCHRAN C N. Recovery of hydrogen fluoride fumes on alumina in aluminum smelting [J]. *Environmental Science & Technology*, 1974, 8(1): 63 – 66.
- [10] LAMB W D. A study of the equilibrium adsorption of hydrogen fluoride on smelter grade aluminas [C]//Essential Readings in Light Metals. Springer International Publishing, 2016: 879 – 888.
- [11] 徐光宪. 物质结构 [M]. 北京:高等教育出版社,1961.
XU Guangxian. The structure of matter [M]. Beijing: Higher Education Press, 1961.
- [12] PAULING L C. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry. [M]. Cornell U. Press 1960.
- [13] DANDO N R. Adsorption/entrainment of fluoride in smelting grade alumina: surface chemical speciation and adsorption mechanism [J]. *Light Metals*, 2005, 2: 133 – 139.
- [14] FISCHER L, HARLÉ V, KASZTELAN S. Identification of fluorine sites at the surface of fluorinated γ -alumina by two-dimensional MAS NMR [J]. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2000, 16(1–2): 85 – 91.
- [15] ZHANG W, SUN M, PRINS R. Multinuclear MAS NMR identification of fluorine species on the surface of fluorinated γ -alumina [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(45): 11805 – 11809.
- [16] HAVERKAMP R G, METSON J B, HYLAND M M, et al. Adsorption of hydrogen fluoride on alumina [J]. *Surface and interface analysis*, 1992, 19(1–12): 139 – 144.
- [17] BAVEREZ M, DE MARCO R. Adsorption of hydrogen fluoride on certain smelter-grade aluminas [J]. *JOM*, 1980, 32(1): 10 – 14.
- [18] COYNE J F, WONG P J, WAINWRIGHT M S, et al. Factors influencing hydrogen fluoride adsorption on alumina [J]. *Light Metals*, 1989: 113 – 119.
- [19] NASTOVA I, SKAPIN T, PEJOV L. Effect of partial fluorination on the Lewis sites of microcrystalline γ -alumina studied by adsorption of pyridine as a probe molecule: a quantum chemical cluster model study [J]. *Surface science*, 2011, 605(15–16): 1525 – 1536.
- [20] PADHYE R, AQUINO A J A, TUNEGA D, et al. Fluorination of an alumina surface: modeling aluminum-fluorine reaction mechanisms [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(28): 24290 – 24297.
- [21] TUNEGA D, PANTOYA M L, NIEMAN R, et al. Reaction mechanism for fluorination reactions with hydroxylated alumina sites: pathways promoting aluminum combustion [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2021, 154(10): 104308.

- [22] SUN C, TEO B K, DENG C, et al. Hydrido-coinage-metal clusters: rational design, synthetic protocols and structural characteristics [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 427: 213576.
- [23] ZHANG J, GLEZAKOU V A. Global optimization of chemical cluster structures: methods, applications, and challenges [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2021, 121 (7): e26553.
- [24] 郭宇, 刘志锋, 赵纪军. 团簇——构造新世界的超原子[J]. *物理*, 2022, 51(8): 550–558.
GUO Yu, LIU Zhifeng, ZHAO Jijun. Superatom clusters as building blocks of new matter [J]. *Physics*, 2022, 51 (8): 550–558.
- [25] 孙稷, 易玖琦, 程龙玖. 定向 Monte Carlo 格点搜索算法用于氧化铝团簇 (Al_2O_3) $_n$ ($n=1\sim50$) 的结构搜索[J]. *化学学报*, 2021, 79(9): 1154–1163.
SUN Ji, YI Jiuqi, CHENG Longjiu. Directional Monte Carlo lattice search algorithm for the structure search of alumina clusters (Al_2O_3) $_n$ ($n=1\sim50$) [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2021, 79 (9): 1154–1163.
- [26] YANG D, CHHEDA S, LYU Y, et al. Mechanism of methanol dehydration catalyzed by Al_8O_{12} nodes assisted by linker amine groups of the metal-organic framework CAU-1 [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(20): 12845–12859.
- [27] JIMENEZ-IZAL E, ALEXANDROVA A N. Computational design of clusters for catalysis [J]. *Annual review of physical chemistry*, 2018, 69(1): 377–400.
- [28] BATISTA A T F, BAAZIZ W, TALEB A L, et al. Atomic scale insight into the formation, size, and location of platinum nanoparticles supported on γ -alumina [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(7): 4193–4204.
- [29] FANG Z, WANG Y, DIXON D A. Computational study of ethanol conversion on Al_8O_{12} as a model for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119 (41): 23413–23421.
- [30] WISCHERT R, LAURENT P, COPÉRET C, et al. γ -Alumina; the essential and unexpected role of water for the structure, stability, and reactivity of "defect" sites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(35): 14430–14449.
- [31] GONG W X, QU J H, LIU R P, et al. Adsorption of fluoride onto different types of aluminas [J]. *Chemical engineering journal*, 2012, 189(1): 126–133.
- [32] WITTBRODT J M, HASE W L, SCHLEGEL H B. Ab initio study of the interaction of water with cluster models of the aluminum terminated (0001) α -aluminum oxide surface [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(34): 6539–6548.
- [33] ROY S, MPOURPAKIS G, HONG D Y, et al. Mechanistic study of alcohol dehydration on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Acs Catalysis*, 2012, 2(9): 1846–1853.
- [34] KROKIDIS X, RAYBAUD P, GOBICHON A E, et al. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105 (22): 5121–5130.
- [35] BISWAS S, PRAMANIK A, SARKAR P. Computational studies on the mechanism and selectivity of Al_8O_{12} nanocluster for different elimination reactions [J]. *Structural Chemistry*, 2017, 28(6): 1895–1906.
- [36] BISWAS S, PRAMANIK A, SARKAR P. Computational studies on the reactivity of alkyl halides over (Al_2O_3) $_n$ nanoclusters: an approach towards room temperature dehydrohalogenation [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(19): 10205–10218.
- [37] 张亚楠, 薛济来, 庄卫东, 等. F-在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) 表面吸附的密度泛函理论研究 [J]. *计算机与应用化学*, 2015, 000 (002): 147–151.
ZHANG Yanan, XUE Jilai, ZHUANG Weidong, et al. DFT study of F- adsorption on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) surface [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2015, 32(02): 147–151.
- [38] QUAN J L, TENG B T, WEN X D, et al. Hydrogen fluoride adsorption and reaction on the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) surface: A density functional theory study [J]. *The Journal of chemical physics*, 2012, 136(11): 114701.

Review on the process and structure of hydrogen fluoride adsorption by alumina

TAN Yajie^{1,2}, HU Xianwei^{1,2}, YANG Youjian^{1,2}, LIU Aimin^{1,2}, SHI Zhongning^{1,2}, WANG Zhaowen^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallurgical Mineral (Ministry of Education), Shenyang 110819, China)

Abstract: At present, alumina is widely used to absorb hydrogen fluoride escaping during the aluminum electrolysis process, but the adsorption mechanism and process are not clear. This paper introduces the current research status of the adsorption process of hydrogen fluoride on alumina and the structure of the adsorption products. The research methods adopted by the researchers include two types. One is the experimental methods, including measuring the volume and pressure of hydrogen fluoride before and after the adsorption, drawing adsorption isotherms, analyzing the thermal stability of the adsorption products, and studying Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Infrared

Radiation(IR) of the adsorption products to obtain the adsorption structure indirectly. The other is to simulate the adsorption structure by computer based on density functional theory. There are two different models of hydrogen fluoride adsorption on alumina suggested by the researchers. One is Lamb model in which F atom is directly adsorbed on Al atom of alumina. The other is a bimolecular layer model in which F atoms are adsorbed on hydroxyl or water molecules on the surface of alumina. The simulated adsorption structure is also based on these two models with focusing on the adsorption sites of hydrogen fluoride on alumina surface and the formation process of Al—F bond and O—H $\cdots$ F bond. Finally, the similarities and differences between the two adsorption models are summarized, and the future research direction of the adsorption process and structure of adsorbed products is prospected.

Key words: alumina; hydrogen fluoride; adsorption; quantum chemistry; first-principles

2023 赤泥绿色利用国际论坛媒体沟通会举行

11月20日,2023赤泥绿色利用国际论坛媒体沟通会在北京举行,该论坛于11月29日—12月1日在郑州召开。

中国有色金属工业协会党委副书记范顺科,中铝股份副总经理、党委委员许峰,力拓中国技术与创新中心总监刘司方,中国有色金属工业协会轻金属部副主任莫欣达,赤泥综合利用推进办公室常务副主任曾庆猛和力拓集团相关代表出席会议。新华社、中国有色金属报社、中国环境报社、中国工业报社、中国建材报社、中国铝业报社、《资源再生》杂志社、《中国有色金属》杂志社等媒体代表参加会议。范顺科主持会议。

“赤泥大规模低成本综合利用是全球性难题。中国作为全球氧化铝最大生产国,近年来赤泥年新增量约1亿吨,推动赤泥绿色利用是完整、准确、全面贯彻新发展理念,落实习近平生态文明思想的重要举措。经过多年努力,2022年,中国赤泥综合利用量已达到800万吨左右,同比增长近40%,但利用率仍不到10%。可见,提高赤泥绿色利用水平,任重道远,使命光荣。”范顺科在介绍赤泥利用市场情况的同时表示,“2023赤泥绿色利用国际论坛由中国有色金属工业协会和国际铝协联合主办,旨在深化国际交流、扩大行业共识、加强跨界合作,寻求破解赤泥绿色利用难题的解决方案,共商共促全球铝工业高质量发展。”

曾庆猛代表论坛组委会,就赤泥利用现状和发展方向、会议筹备情况进行了介绍。他表示,赤泥是氧化铝生产的副产物,属于二类一般工业固废,碱含量较高,大规模低成本绿色利用一直是世界性难题。近年来,随着全球氧化铝工业快速发展且集中度越来越高,堆存总量越来越大,已成为影响氧化铝健康发展的主要问题。为此,我国进行了积极推进,并取得了一定成效。曾庆猛呼吁,赤泥绿色利用需要全社会共同支持,逐步形成产业发展体系。一是需要政府积极引导;二是需要因地制宜,因企施策;三是做好赤泥预处理工作;四是研究机构和利废企业要注重提高产品竞争力。

据悉,2023赤泥绿色利用国际论坛重点围绕全球及重点国家和地区赤泥绿色利用产业发展的最新形势、政策标准、技术成果、项目进展、协同应用等方面,聚焦赤泥源头减量、预处理、绿色利用和生态修复等行业热点与发展趋势进行交流、探讨。在筹备与组织过程中,得到了中铝集团和力拓集团等国内外铝行业龙头企业的大力支持,来自相关主管部门、行业组织、地方政府、行业龙头企业等领导将出席开幕式,国内外院士、知名专家学者、企业家将进行主旨报告与交流分享。

(资料来源:中国有色金属报)