



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.: C 01 F 7/50

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

638 162

⑰ Gesuchsnummer: 10163/78	⑦③ Inhaber: Chemie Linz Aktiengesellschaft, Linz (AT)
⑳ Anmeldungsdatum: 29.09.1978	
③① Priorität(en): 05.10.1977 AT 7077/77	⑦② Erfinder: Dr. Dipl.-Ing. Wilhelm Tschebull, Linz (AT) Dipl.-Ing. Werner Kepplinger, Linz (AT)
②④ Patent erteilt: 15.09.1983	
④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.09.1983	⑦④ Vertreter: Bovard AG, Bern 25

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Aluminiumfluorid.

⑤⑦ Es wird Aluminiumfluorid mit einem Wassergehalt von höchstens 0,5 Gew.-% und einem AlF_3 -Gehalt von mindestens 96 Gew.-% hergestellt. Zur Erzielung des hohen AlF_3 -Gehaltes werden die Calcinationstemperatur T in K, die Wasserdampfkonzentration A in Vol.-% in der Atmosphäre über dem zu calcinierenden Gut, die in einer bestimmten Zeiteinheit über das zu calcinierende Produkt bei der Calcinationstemperatur streichende Gewichtsmenge Wasserdampf $m_{\text{H}_2\text{O}}$ und die in der gleichen Zeiteinheit durchgesetzte Gewichtsmenge Aluminiumfluorid m_{AlF_3} so eingeregelt, dass der sich aus diesen Werten nach der Beziehung

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{AlF}_3}} \cdot \left(\frac{A}{100}\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-8380/T} = B$$

ergebende Hydrolysefaktor B höchstens $5 \cdot 10^{-5}$ beträgt. Das Verfahren kann auf jeder beliebigen, bestehenden Anlage optimal und mit geringstmöglicher Hydrolyse ausgeführt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumfluorid mit einem Wassergehalt von höchstens 0,5 Gew.-% und einem AlF_3 -Gehalt von mindestens 96 Gew.-% durch Calcination von wasserhaltigem und/oder hydratisiertem Aluminiumfluorid in einer Stufe in bewegter Schicht in wasserdampfhal-
5 tigen Atmosphäre bei einer Temperatur von 550–650 °C, dadurch gekennzeichnet, dass man den sich aus den Parame-

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{AlF}_3}} \cdot \left(\frac{A}{100} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

ergebenden Hydrolysefaktor B auf den Wert $5 \cdot 10^{-5}$ oder tiefer einstellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Wert des Hydrolysefaktors B auf höchstens $2,5 \cdot 10^{-5}$ einstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den Wert des Quotienten

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{AlF}_3}}$$

durch Einstellen des Wassergehaltes des als Ausgangsmaterial verwendeten wasserhaltigen AlF_3 regelt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den Wassergehalt des AlF_3 durch eine Vorcalcination bei einer Temperatur von 150–450 °C einstellt.

Es ist bekannt, dass bei der Calcination von Aluminiumfluorid-Hydraten zu wasserfreiem Aluminiumfluorid bei den erforderlichen hohen Temperaturen von 550–650 °C erhebliche Fluorverluste durch Pyrohydrolyse auftreten, die bis zur Unverwertbarkeit des Endproduktes führen können.

Der Nachteil der Qualitätsverschlechterung durch die Pyrohydrolyse ist dabei zudem mit dem Nachteil einer stärkeren Umweltbelastung durch die HF-haltigen Calcinationsabgase verbunden.

Zur Vermeidung dieser unerwünschten Fluorverluste wird gemäss AT-PS 217 009 vorgeschlagen, das Aluminiumfluorid-Hydrat, insbesondere Trihydrat, so rasch auf Reaktionstemperatur zu erhitzen, dass diese innerhalb weniger Sekunden erreicht wird. Dieses Verfahren wird vorteilhaft in Wirbelschichtöfen ausgeführt, siehe z. B. AT-PS 285 533. Es hat jedoch den Nachteil, dass es bei grossen Kapazitäten relativ aufwendig wird. Ferner ist eine Anpassung für ein Produkt mit grosser Variation der Korngrösse mit gewissen Schwierigkeiten verbunden (siehe AT-PS 309 388).

Es sind daher weiter Verfahren bekanntgeworden, in denen das Aluminiumfluorid-Trihydrat zunächst einer Vortrocknungsstufe unterworfen wird, die sich anderer Trocknungseinrichtungen, nämlich Stromrohtrockner (DE-OS 1 936 314) oder Tellertrockner (AT-PS 314 475) bedient, worauf das bei einer maximalen Vorcalcinationstemperatur von 200 °C resultierende Aluminiumfluorid-Halbhydrat dem Calcinationsverfahren gemäss AT-PS 217 009 in der Wirbelschicht unterworfen wird. Eine Verwendung dieser Apparate für höhere Calcinationstemperaturen wurde abgelehnt.

tern Calcinationstemperatur T in K, Wasserdampfkonzentration A in Vol.-% in der Atmosphäre über dem zu calcinierenden Gut bei der Temperatur T und dem Quotienten aus der in einer bestimmten Zeiteinheit über das zu calcinierende Gut bei der Calcinationstemperatur streichenden Gewichtsmenge Wasserdampf $m_{\text{H}_2\text{O}}$ und der in der gleichen Zeiteinheit durchgesetzten Gewichtsmenge Aluminiumfluorid m_{AlF_3} nach der Beziehung

$$e^{-8380/T} = B$$

Schliesslich ist im Stand der Technik zur DE-OS 1 936 314 auch die Möglichkeit erwähnt, Aluminiumfluorid-Trihydrat in Muffelöfen bei unbewegter Atmosphäre 2 Stunden zu calcinieren. Dieses Verfahren hat sich wegen des geringen zu erzielenden Durchsatzes in der Praxis nicht durchgesetzt.

Allgemein wurde die Lehre vermittelt, dass die Pyrohydrolyse des AlF_3 bei etwa 200 °C beginnt und bei 550–600 °C bereits sehr rasch vor sich geht, wobei sie mit dem Wassergehalt der Trocknungsluft zunehmen soll. Die dagegen ergriffenen Massnahmen bestanden daher einerseits in einer möglichst niedrigen Verweilzeit bei hohen Temperaturen und andererseits in einer raschen Entfernung des bei der Calcination entstehenden Wassers durch Spülluft.

Ferner wurde auch empfohlen, zur Unterdrückung der Pyrohydrolyse einen möglichst hohen Anteil des Wassers bei tiefen Temperaturen, vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb 200 °C zu entfernen. (Siehe A. M. Zagudaev, L. G. Širinkin, G. N. Bogačov, «Chem. Ind.» (russ.) 52 (1976) 7, 521–524, AT-PS 314 475.) Schliesslich wurde auch in mehr als 2 Stufen getrocknet, wobei für jede Trocknungsstufe neue trockene Trockenluft vorgeschrieben wurde, da Gegenstromtrocknung zu vermehrter Hydrolyse führen soll. (A. V. Govorov, A. P. Baskakov, I. I. Šiško, «Chem. Ind.» (russ.), 48 (1971) 8, 633.) Einem raschen Strom möglichst trockener Spülluft wurde also stets der Vorzug gegeben.

Überraschenderweise konnte nun gefunden werden, dass die Pyrohydrolyse von Aluminiumfluorid weder durch eine lange Verweilzeit in der Calcinationsapparatur noch durch eine hohe Wasserdampfkonzentration in der darüberstehenden Atmosphäre begünstigt wird, sondern dass sie in einem direkten Zusammenhang steht, nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Menge an Wasserdampf, die über das zu calcinierende Gut in der eigentlichen Calciniertzone streicht und der Menge an ausgetragenen Aluminiumfluorid in der gleichen Zeiteinheit, wobei eine hohe Wasserdampfkonzentration in der Atmosphäre der eigentlichen Calcinationszone im Gegensatz zur bisherigen Lehrmeinung die Pyrohydrolyse nicht nur nicht fördert, sondern sogar zurückdrängt. Das heisst, dass hohe Mengen an Spülluft, wie sie bisher vorgeschrieben wurden, die die Wasserdampfkonzentration herabsetzen, die Pyrohydrolyse begünstigen, während die Hydrolyse dann am kleinsten ist, wenn die Wasserdampfkonzentration am grössten ist, das heisst, wenn nur geringe Mengen oder gar keine Spülluft zugelassen wird.

Unter Berücksichtigung der Erkenntnis, dass die Pyrohydrolyse mit der Temperatur exponentiell zunimmt, konnte mittels einer mathematischen Beziehung zwischen den drei als massgebend erkannten Parametern, nämlich Temperatur, Mengenverhältnis von Wasser zu Aluminiumfluorid und Wasserdampfkonzentration, ein Wert, der sog. Hydrolysefaktor, errechnet werden, der als Mass für die noch gerade zulässigen Bedingungen zur Erzielung eines mindestens

96gewichtsprozentigen Aluminiumfluorids angesehen werden kann. Dadurch ist es erstmals möglich geworden, die Bedingungen der Calcination bei beliebigen Calcinationseinrichtungen gezielt so zu wählen, dass die Pyrohydrolyse kein störendes Ausmass mehr annimmt. Man ist also erstmalig nicht mehr an die Calcination in einer bestimmten Apparatur, vornehmlich dem Wirbelschichtofen, und an den Einsatz eines möglichst wasserarmen AlF_3 in der Endstufe gebunden, was einen wesentlichen technischen Fortschritt bedeutet, da nunmehr Vortrocknung und Calcination aufeinander abgestimmt werden können oder die Vortrocknung ganz entfallen kann und dadurch der wirtschaftliche Aufwand wesentlich verringert wird. Schliesslich ist es auch möglich, bestehende Anlagen optimal und mit geringstmöglicher Hydrolyse zu betreiben und dadurch die Umweltbelastung herabzusetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach das im Patentanspruch 1 definierte Verfahren.

Vorzugsweise soll der Wert des Hydrolysefaktors B $2,50 \cdot 10^{-5}$ nicht überschreiten.

Wie aus der beschriebenen Beziehung ersichtlich, wird zur Erzielung einer minimalen Hydrolyse nicht nur die Temperatur, sondern auch das Gewichtsverhältnis an über das Gut streichendem Wasserdampf zu Aluminiumfluorid so gering wie möglich gehalten. Die Wasserdampfkonzentration in der überstehenden Atmosphäre soll hingegen hoch sein. Diese hohe Wasserdampfkonzentration darf aber keinesfalls dadurch erzielt werden, dass Wasserdampf von aussen zugeführt wird, da damit gleichzeitig das Verhältnis Wasserdampf : Aluminiumfluorid zunehmen und die Hydrolyse damit begünstigt würde.

Der als Hydrolysefaktor bezeichnete, aus der beschriebenen Beziehung errechenbare Wert stellt, wie schon gesagt, einen oberen Grenzwert dar, der nicht überschritten werden darf, wenn das bei der Calcination anfallende Produkt einen Mindestgehalt an AlF_3 von 96 Gew.-% haben soll. Vorzugsweise wird dieser Wert unterschritten. Beträgt z. B. der Hydrolysefaktor maximal die Hälfte des sich aus der Formel ergebenden Wertes, so wird ein Produkt mit maximal 2 Gew.-% Al_2O_3 erzielt.

Die beschriebene Beziehung eignet sich beispielsweise auch zur Abschätzung des Hydrolyseausmasses und zur Optimierung der Calcinationsbedingungen bei der Calcinierung von AlF_3 -Produkten, die einen geringeren AlF_3 -Gehalt als 96 Gew.-% aufweisen.

Für die Wahl der Calcinationstemperatur im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens ist massgebend, dass 550°C die niedrigste Temperatur ist, bei der der Wassergehalt auf unter 0,5 Gew.-% gesenkt werden kann. Die obere Grenze von 650°C ergibt sich daraus, dass bei höherer Temperatur die Hydrolyse trotz Optimierung aller anderen Bedingungen zu stark wird.

Für eine Beeinflussung des Quotienten $m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{AlF}_3}$ im Sinne des erfindungsgemässen Verfahrens sind verschiedene Möglichkeiten gegeben. Wird von einem Produkt bestimmten Wassergehaltes ausgegangen, so ist bei einer indirekten Beheizung der Quotient niedriger als bei einer direkten Beheizung, da bei der direkten Beheizung durch die Verbrennung noch zusätzlich Wasserdampf entsteht, der in die Wassermenge des Quotienten $m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{AlF}_3}$ eingeht. Man wird also bei direkter Beheizung Heizgase mit geringer H_2O -Bildung bevorzugen. Ausserdem ist bei direkter Beheizung die Luftmenge zwangsläufig höher, so dass es schwerer ist, hohe Wasserdampfkonzentrationen zu erreichen. Trotzdem ist die direkte Beheizung im Gegensatz zur bisherigen Lehrmeinung keinesfalls für die Entwässerung von wasserhaltigem AlF_3

auszuschliessen, wenn es gelingt, die übrigen Bedingungen so zu wählen, dass der Hydrolysefaktor B den Grenzwert nicht erreicht.

Es ist auch möglich, das Gewichtsverhältnis $m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{AlF}_3}$ durch Gegenstromführung der Calcinationsabgase zu verbessern. Bei Gleichstromführung der Abgase, z. B. in einem Röhrenofen oder einem Ofen ähnlicher Bauart ist nämlich zu berücksichtigen, dass sich bei dieser Gasführung die Gewichtsmenge Wasserdampf des gesamten Calcinationsprozesses am Ende der Einrichtung summiert, was für das $m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{AlF}_3}$ -Gewichtsverhältnis in der Austragung zu berücksichtigen ist. Eine Gegenstromweise führt also, ebenfalls im Gegensatz zur bisherigen Lehrmeinung, zu einer geringeren Hydrolyse.

Ein wesentlicher Faktor für die Steuerung des $m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{AlF}_3}$ -Gewichtsverhältnisses ist der Wassergehalt des Ausgangsproduktes der Calcination. Sind die Bedingungen in der Endcalcination so, dass eine Hydrolyse sehr günstig ist, z. B. bei einer Temperatur nahe an 650°C und/oder direkter Beheizung, so wird es erforderlich sein, als Einsatzprodukt ein solches mit einem niedrigeren Wassergehalt, beispielsweise unter 20 Gew.-%, vorzugsweise unter 10 Gew.-%, zu wählen, um mit dem Faktor B die Obergrenze nicht zu überschreiten.

Hingegen ist es bei Vorliegen günstigerer Bedingungen in der Calcinationsstufe, beispielsweise bei indirekter Beheizung und/oder Gegenstromführung der Abgase, möglich, von AlF_3 höheren Wassergehaltes, wie er dem Trihydrat oder sogar feuchtem Trihydrat entspricht (also rund 40 Gew.-%) auszugehen. Die Einstellung des Wassergehaltes kann beispielsweise bereits durch Bedingungen in der Kristallisation beeinflusst werden. Besonders bevorzugt ist die Einstellung desselben in einer entsprechend ausgestalteten Vortrocknung oder Vorcalcination. Eine solche Vorcalcination kann dabei nicht nur, wie bisher üblich, bei etwa 200°C vorgenommen werden, es kann in jeder üblichen Calcinationsapparatur auch bei Temperaturen bis zu 350°C oder gar 450°C gearbeitet werden, ohne eine nennenswerte Hydrolyse zu erhalten, wie die Auswertung der beschriebenen Beziehung ergibt. Der wesentliche Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt hierbei in der Tatsache, dass in einer evtl. Vortrocknung oder Vorcalcination nur gerade der Aufwand betrieben werden muss, der nötig ist, um eine klaglose Endcalcination in die Endstufe zu erzielen. Es ist also keinesfalls so wie bisher nötig, dass eine Vortrocknung stets möglich weit, z. B. bis zur Halbhydratstufe, erfolgen muss.

Die beschriebene Beziehung gilt ganz allgemein, ist also auf alle Calcinationsapparaturen anwendbar, gleichgültig ob es sich um Röhrenöfen, Wirbelschichtöfen, Stromrohr- und Tellerrockner, Tunnelöfen oder andere Trockenapparate handelt.

Diese Breite der Anwendbarkeit stellt einen sehr wesentlichen technischen Fortschritt bei der technischen Calcinierung dar, da man nicht mehr auf die relativ aufwendigen Wirbelschichtöfen beschränkt ist. Als sehr vorteilhaft erscheint auch die Erkenntnis, dass man nun nicht wie beim Calcinieren in der Wirbelschicht auf ein einheitliches Einsatzprodukt mit einem relativ engen Korngrössenspektrum angewiesen ist, d. h. es ist auch möglich, AlF_3 sehr unterschiedlicher Korngrössen oder in agglomerierter Form ohne höheren technischen Aufwand zu calcinieren.

Ein weiterer technischer Fortschritt liegt bei Anwendung der beschriebenen Beziehung in der Auffindung der für eine minimale Hydrolyse günstigsten Bedingungen, wobei eine verbesserte Produktqualität und eine geringere Umweltbelastung erzielt werden können, z. B. auch bei bestehenden Wirbelschichtöfen.

Wie schon oben erwähnt, ist es für die Unterdrückung der Hydrolyse günstig, bei hohen Wasserdampfkonzentrationen der überstehenden Atmosphäre zu calcinieren. Der Term $(A/100)^{-1/2}$ ist bei einer hohen H_2O -Dampfkonzentration nahezu 1 und nimmt erst bei kleineren H_2O -Dampfkonzentrationen (z. B. bei 20 Vol.-% 2,24, bei 5 Vol.-% 4,47) höhere Werte an und beeinflusst somit dort entscheidend das Hydrolysenausmass. Besonders bei direkter Beheizung, wo die H_2O -Dampfkonzentration im Heizgas allein schon bei stöchiometrischer Luftzumischung nur ungefähr 20 Vol.-% beträgt besteht sehr leicht die Gefahr durch Falschluff oder Luftzumischung zur Vermeidung von Überhitzungen – unter 10 Vol.-% oder gar 5 Vol.-% zu kommen, wo dieser Term exponentiell anwächst. Nur bei sonst für die Hydrolyse ungünstigen Bedingungen (z. B. 550°, kleiner Faktor m_{H_2O}/m_{AlF_3}) ist es möglich, auch mit einer H_2O -Dampfkonzentration unter 10 Vol.-% calcinieren zu können um ein mindestens 96gewichtsprozentiges Produkt zu erzielen. Dies bedeutet, dass man den zwangsläufig entstehenden Wasserdampf möglichst unverdünnt in der Ofenatmosphäre belässt und seine Austragung möglichst der natürlichen Gasbewegung überlässt. Bei direkter Befuerung wird man sich auf die zur Verbrennung gerade notwendige Luftmenge beschränken.

Aus diesen Ausführungen wird klar, dass anhand des erfindungsgemässen Verfahrens dem Fachmann die Möglichkeit geboten wird, jene Fahrweise in seiner Apparatur durch eine einfache Berechnung zu ermitteln, die ihm die Herstellung eines Produktes mit dem erwünscht hohen AlF_3 -Gehalt gestattet. Durch Änderung von Wassergehalt des eingesetzten AlF_3 -Hydrates, Temperatur, Produktmenge, Spülluftgeschwindigkeit und evtl. auch Richtung der Luftführung können damit optimale Bedingungen unschwer eingehalten werden. Dabei kann er jede beliebige Calcinationseinrichtung, sofern sie für die nötige Temperatur geeignet ist, zur Calcination von AlF_3 -Hydraten heranziehen, ohne Gefahr zu laufen, dass das AlF_3 durch Pyrohydrolyse zu stark angegriffen wird.

Die Bestimmung der experimentellen Grössen der Calciniertemperatur, der stündlich durchgesetzten AlF_3 -Menge, der Gesamtgasmenge und der über das Produkt bei der Calcinationstemperatur streichenden Wasserdampfmenge kann mittels dem Fachmann üblichen Methoden erfolgen. In einigen Fällen (z. B. direkte Befuerung) erweist es sich als ausreichend, die Gesamtgasmenge und die Wasserdampfmenge aus der Heizgasmenge und der Temperatur zu errechnen bzw. bei indirekter Beheizung im Gegenstrom die H_2O -Dampfmenge empirisch abzuschätzen.

Die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens soll anhand der folgenden Beispiele an verschiedenen Calcinationseinrichtungen und bei verschiedenen Bedingungen erläutert werden, ohne das Verfahren darauf zu beschränken.

Beispiel 1

In einem indirekt beheizten Drehrohrofen einer Pilotanlage von 4,5 m Länge und 30 cm Durchmesser wurden stündlich 65 kg AlF_3 -Hydrat mit einem Wassergehalt von 43 Gew.-% im Gegenstrom eingebracht. Die Temperatur in der eigentlichen Calcinationszone betrug 600 °C. Das Gewichts-

verhältnis m_{H_2O}/m_{AlF_3} betrug in dieser Zone 0,1 : 1 und der Wasserdampfgehalt der darüberstreichenden Ofenatmosphäre liegt bei 50 Vol.-%. Bei einer mittleren Verweilzeit von 13 Minuten in der eigentlichen Calcinationszone wurden stündlich 37 kg AlF_3 , das praktisch wasserfrei (0,2 Gew.-% Glühverlust) war, erhalten. Aus den in den Calcinationsabgasen festgestellten Fluormengen wurde eine Konzentration von Al_2O_3 im AlF_3 von 1,2 Gew.-% berechnet. Der sich aus der Hydrolysenbeziehung ergebende Wert B beträgt rund $1 \cdot 10^{-5}$.

Bei Gleichstromführung der Abgase und etwa der gleichen Einsatzmenge wurde bei 570 °C und sonst gleichen Bedingungen ein 97,0gewichtsprozentiges AlF_3 erhalten. Das Gewichtsverhältnis m_{H_2O}/m_{AlF_3} beträgt dabei etwa 0,75, die Wasserdampfkonzentration A etwa 80 Vol.-% und der aus der Hydrolysenbeziehung errechnete Wert B $4 \cdot 10^{-5}$.

Beispiel 2

In einem direkt beheizten Drehrohrofen von 2,3 m Länge und 30 cm Durchmesser wurden 37 kg AlF_3 -Hydrat mit einem Wassergehalt von 42 Gew.-% in der Stunde mit Hilfe eines Kokereigas-Luftverbrennungsgasgemisches (9,5 m³/h Kokereigas, 80 m³/h Luft) im Gegenstrom getrocknet. Die Produkt-Temperatur in der eigentlichen Calcinationszone betrug 550 °C. Dabei wurden stündlich 20,9 kg 96,1gewichtsprozentiges AlF_3 mit einem Glühverlust von 0,4 Gew.-% erhalten. Bei einem abgeschätzten Gewichtsverhältnis m_{H_2O}/m_{AlF_3} von 0,48 und einer H_2O -Dampfkonzentration von etwa 15 Vol.-% ergibt die Hydrolysenbeziehung einen Wert B von $4,7 \cdot 10^{-5}$.

Auch mit anderen Calciniereparaten lassen sich einzeln, allenfalls in Kombination, analoge Resultate bei entscheidender Variation der erfindungsgemässen Massnahmen erhalten, wobei die Calcinierezeiten in keiner Weise kritisch sind.

Beispiel 3

In einem direkt beheizten Drehrohrofen von 2,3 m Länge und 30 cm Durchmesser werden 40 kg/h AlF_3 -Hydrat mit 7 Gew.-% Wassergehalt im Gegenstrom getrocknet. Die Beheizung erfolgt mittels eines Kokereigas/Luft-Gemisches (8,8 m³/h Kokereigas, 150 m³/h Luft), die Produkttemperatur in der eigentlichen Calcinationszone betrug 570 °C. In der Stunde wurden 37 kg calciniertes AlF_3 mit einem Glühverlust von 0,5 Gew.-% und einem Gehalt von 96,3 Gew.-% AlF_3 ausgetragen. Bei einem Gewichtsverhältnis $m_{H_2O} : m_{AlF_3}$ von ungefähr 0,25 und einer H_2O -Dampfkonzentration von 7,5 Vol.-% errechnet sich aus der Hydrolysenbeziehung der Wert B mit $4,4 \cdot 10^{-5}$.

Beispiele 4–6

In einem mit Gas aussenbeheizten kleinen Wirbelschichtofen (7,9 cm Ø, 50 cm Höhe), der auf 600 °C Innentemperatur gehalten wurde, wurden AlF_3 -Hydrate bei einer Wirbelluftmenge von 135 l/h kontinuierlich calciniert. Die Wasserdampfkonzentration im Abgas wurde dadurch variiert, dass bei konst. Wirbelluftmenge verschiedene AlF_3 -Mengen durchgesetzt wurden. Das Gewichtsverhältnis m_{H_2O}/m_{AlF_3} wurde durch Einsatz verschiedener AlF_3 -Hydrate variiert.

Beispiel	Durchsatz AlF_3 [g/h]	Wassergehalt d. einges. AlF_3 -Hydrates [Gew.-%]	Wasserdampfmenge [g/h]	$\frac{m_{H_2O}}{m_{AlF_3}}$	Wasserdampfkonzentr. A [Vol.-%]	Al_2O_3 -Gehalt im Endprodukt [Gew.-%]	Hydrolysenfaktor B
4	400	33,0	200,0	0,50	64,8	3,2	$4,2 \cdot 10^{-5}$
5	542,0	9,6	57,9	0,106	34,8	0,7	$1,2 \cdot 10^{-5}$
6	100,0	9,6	10,6	0,106	8,9	2,0	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Der Al_2O_3 -Gehalt wurde aus der HF-Menge im Calcinerabgas nach der Formel $\text{Gew.-% Al}_2\text{O}_3 = \frac{m_{\text{HF}} \cdot 102}{20,6 \cdot m_{\text{AlF}_3}}$ berechnet.

Im Gegensatz dazu wird bei Calcination eines AlF_3 mit 43,0 Gew.-% Wassergehalt bei einem Durchsatz von 90 g/h eine Wasserdampfmenge von 61,5 g/h abgespalten. Daraus ergibt sich ein Gewichtsverhältnis $m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{AlF}_3}$ von 0,75, so dass bei einer dabei erzielten Wasserdampfkonzentration

von 36,2 Vol.-% der Wert des Hydrolysefaktors B $8,5 \cdot 10^{-5}$ beträgt. Das dabei erhaltene AlF_3 enthält daher auch 6,2 Gew.-% Al_2O_3 , erreicht also die untere Grenze von 96 Gew.-% AlF_3 nicht.

5 Wird die Wasserdampfkonzentration noch weiter, nämlich auf 23,2 Vol.-% gesenkt, der Parameter $m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{AlF}_3}$ aber gleich gehalten, beträgt der Hydrolysefaktor $1,1 \cdot 10^{-4}$. Das AlF_3 enthält dann 7,0 Gew.-% Al_2O_3 .