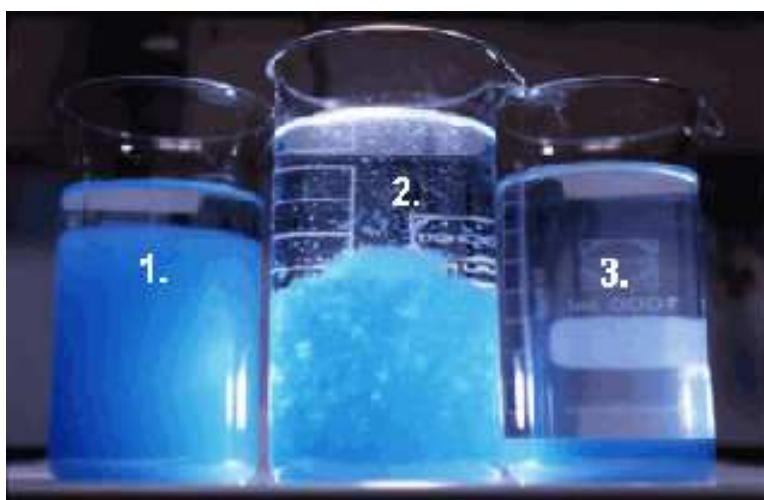




GILUFLOC[®] **Polyaluminiumchloride (PAC) zur** **Trinkwasseraufbereitung und** **Rückspülwasser-Behandlung**

Herstellung, Eigenschaften, Anwendungsgebiete



Einleitung

Polyaluminiumchloride (PAC) wurden Anfang der siebziger Jahre in Japan für die Trinkwasseraufbereitung weicher Oberflächenwässer entwickelt. Sie sind chemisch gesehen basische Aluminiumchloride und werden in der Regel als Lösung angeboten. Die heutzutage auf dem Markt angebotenen PAC-Typen unterscheiden sich in einem gewissen Rahmen in ihrer Zusammensetzung und Konzentration. Daher ist es zwingend erforderlich, dass die jeweils richtige PAC-Type ausgewählt wird, um eine optimale Wirksamkeit zu gewährleisten. Dennoch lassen sich diese Substanzen unter der folgenden pauschalen chemischen Formel zusammenfassen:



Hierbei steht "n" für die bisher unbekannte Zahl der Aluminiumionen in einem polymeren Aluminiumkomplex. Zur Charakterisierung von PAC wird üblicherweise die sogenannte Basizität, das heißt der Neutralisierungsgrad und somit der Stoffmengenanteil an Hydroxidionen OH⁻, angegeben. Als Definitionsgleichung gilt:

$$\text{Basizität} = \frac{n_{OH}}{3 n_{Al}} \cdot 100\% \quad (\text{mit } n_{OH} \text{ bzw. } n_{Al} \text{ als Stoffmenge})$$

Demnach kann gemäß obiger chemischer Formel die Definitionsgleichung für die Basizität vereinfacht umgeschrieben werden in:

$$\text{Basizität} = \frac{X}{3} \cdot 100\% \quad (\text{mit } X \text{ als Index der chem. Formel})$$

Weiterhin gibt es den sogenannten Basizitätsgrad, der über das Stoffmengenverhältnis OH/Al definiert ist:

$$\text{Basizitätsgrad} = \frac{n_{OH}}{n_{Al}}$$

bzw. entsprechend der Definitionsgleichung für die Basizität:

$$\text{Basizitätsgrad} = x$$

Da einige der handelsüblichen PAC-Lösungen einen gewissen Sulfatanteil besitzen, kann in der Formel $z \geq 0$ sein. Demnach gilt für y folgende Gleichung:

$$y = 3 - x - 2z$$

PAC hat einen hohen Al₂O₃-Gehalt, woraus sich gegenüber Aluminiumsulfat ein wesentlicher Vorteil ergibt. Ersetzt man Aluminiumsulfatlösung (8 % Al₂O₃) durch **Gilufloc®** (10,5 bis 23,5 % Al₂O₃ je nach Type), so gewinnt man in Bezug auf Al₂O₃ einen deutlichen Konzentrations- und Lagervorteil. Selbst beim festen Aluminiumsulfat (17 % Al₂O₃) liegt das Schüttvolumen noch über dem Volumen der entsprechenden PAC-Lösung und man erspart sich zusätzlich die Löseanlage.

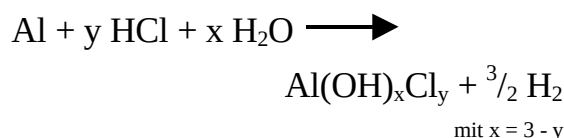
PAC-Lösungen reagieren sauer. Dennoch wird aufgrund der eigenen Basizität von PAC der pH-Wert des zu behandelnden Wassers wesentlich geringer beeinflusst als durch monomere Aluminiumsalze wie zum Beispiel Aluminiumsulfat. Beim Erhitzen zersetzt sich PAC, wobei unter Chlorwasserstoffentwicklung Aluminiumoxid gebildet wird.

Polyaluminiumchloride setzen aus alkalisch stabilisierten Chlorlösungen (z.B. Natriumhypochlorit), wie andere saure Lösungen auch, Chlor frei. PAC-Lösungen besitzen keine spezifische Toxizität. Für PAC gibt es auch folgende gebräuchliche Namen:

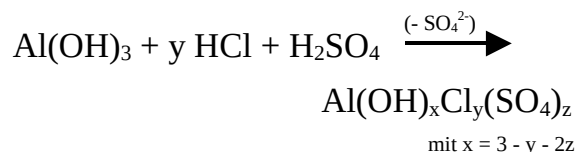
- ⇒ Aluminiumchlorhydrat
- ⇒ Aluminiumhydroxychlorid

Herstellung

Für die Herstellung von PAC existieren eine Vielzahl von publizierten Verfahren. So kann beispielsweise das PAC durch Umsetzung von metallischem Aluminium mit einem Unterschuss an Salzsäure gewonnen werden, wobei als Nebenprodukt Wasserstoff anfällt:



Weiterhin kann PAC durch Lösen von Aluminiumhydroxid in einem Unterschuss an Salzsäure im Autoklaven hergestellt werden. Ein drittes Verfahren erzeugt das PAC in zwei Produktionsstufen durch Lösen von Aluminiumhydroxid in einem Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure mit einer nachgeschalteten Teileliminierung der Sulfationen:



Die PACs unterscheiden sich teilweise erheblich in ihrer Basizität sowie Zusammensetzung und führen daher bei der Anwendung zu einem veränderten Wirkungsprofil. Somit gilt es in der Praxis, das geeignete PAC für den jeweiligen Anwendungsfall auszuwählen.

Bei der Wasseraufbereitung eignen sich im Allgemeinen alle **Gilufloc®**-Typen hervorragend für die Flockung, Filtration und Sedimentation, wobei im Besonderen für die Trinkwasserbehandlung **Gilufloc® 40**, **Gilufloc® 40H**, **Gilufloc® 70S** sowie **Gilufloc® 83** Anwendung finden.

Wirkungsmechanismus

Die vielfältige chemische Aktivität des Aluminiumions in wässrigen Systemen ist eine Folge der hohen Ladung 3^+ und des kleinen Ionenradius, woraus letztendlich eine hohe Ladungsdichte resultiert. Aluminiumsalze, wie zum Beispiel das Aluminiumsulfat, dissoziieren in wässriger Lösung unter Bildung eines dreiwertigen Aluminium-Kations und einer entsprechenden Anzahl entgegengesetzt geladener Anionen zu:



Das Aluminiumion bindet aufgrund seiner hohen kationischen Ladung sechs Wassermoleküle in oktaedrischer Anordnung in seiner primären Hydrathülle. Hieraus ergibt sich richtigerweise folgende Formel:

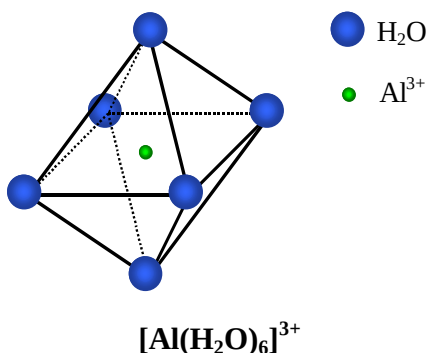
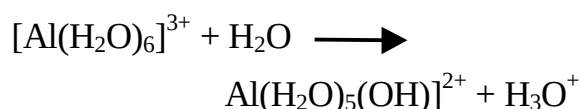


Abbildung 1: Aluminiumhexaquo-komplex

Dieser kationische Hexaquo-komplex liegt nur bei pH-Werten kleiner 3 vor. Mit steigenden pH-Werten hydrolysiert dieses Ion, das heißt, es verliert zunehmend Protonen aus seiner Hydrathülle an das umgebende Medium. Der erste Schritt verläuft nach folgender Gleichung:



In vielen Untersuchungen ist jedoch festgestellt worden, dass die Hydrolyse nicht über mononukleare, sondern über polynukleare Aluminiumkomplexe abläuft. Das einfachste hierbei entstehende kationische Polyaluminiumion ist ein dimeres Aluminiumion der Formel:

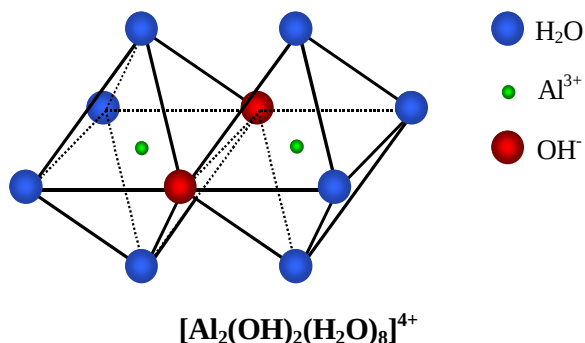
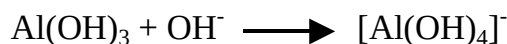


Abbildung 2: Dimeres Aluminiumkation

Die weiteren Hydrolyseschritte verlaufen analog und führen zum wasserunlöslichen, anfangs schwach kationischen, später ungeladenen Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$. Die Hydroxidfällung aus Aluminiumsulfat (pH-Bereich 5 - 9) tritt bei einem niedrigeren pH-Wert ein als aus PAC. Im alkalischen pH-Bereich entsteht das wasserlösliche anionische Aluminat-Ion gemäß der Gleichung:



Somit gilt allgemein, dass bei der Neutralisation einer sauren PAC- oder Aluminiumsulfatlösung im pH-Bereich bis ca. 7 die positive Ladung der Aluminiumkomplexe ab- und deren Größe zunimmt.

Nach Durchschreiten des Isoelektrischen Punktes im pH-Bereich zwischen 6,3 und 7,0 geht das dabei gebildete neutrale Aluminiumhydroxid dann in das negativ geladene Aluminat-Ion über.

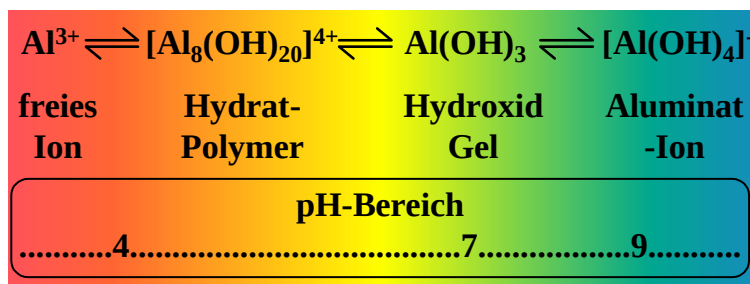
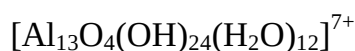
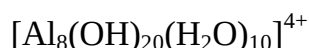


Abbildung 3: Amphoteres Aluminiumhydroxid

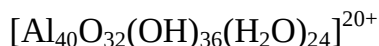
Heute geht man davon aus, dass bei der Hydrolyse des PAC intermediär eine Vielzahl komplexer Aluminiumverbindungen entstehen. Aus Untersuchungen der letzten Jahre lässt sich der Schluss ziehen, dass neben den monomeren und dimeren Aluminiumkomplexen noch oligomere, kationische Komplexe existieren. Über deren chemische Struktur gibt es allerdings noch keine hundertprozentige Klarheit. So wird beispielsweise in der Literatur^[1] ein nahezu sphärischer tridekamerer Aluminiumkomplex mit folgender Summenformel beschrieben:



In einer weiteren Veröffentlichung kommen die Autoren zur Ansicht, dass der Komplex



vorliegt. Aufgrund von Ergebnissen aus Molmassenbestimmungen kommerzieller hochbasischer Aluminiumchloridlösungen mittels Lichtstreuungsmessungen und kinetischer Untersuchungen der Säurehydrolyse verschiedener Kationenspezies kamen Henty und Prescott^[2] zu der Ansicht, dass es sich bei den hochpolymeren Kationen um Komplexe mit der folgenden Zusammensetzung handelt:



Ein Vergleich der Zetapotentialen von Aluminiumsulfat mit PAC bei gleicher Aluminiumkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert zeigte, dass bei PAC viel höhere kationische Werte vorliegen und dass die positive Ladung noch bis über pH 7 erhalten bleibt^[3]. Somit verfügt das PAC im Gegensatz zum Aluminiumsulfat in dem heute üblichen neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich noch über eine ausreichende Kationenaktivität.

PAC als Flockungsmittel

Je nach Herkunft des Rohwassers kann - oft auch jahreszeitlich oder witterungsbedingt - eine deutlich unterschiedliche Trübungsbelastung vorliegen. Häufig handelt es sich dabei um sehr kleine Teilchen, die weder durch Sedimentation noch durch Filtration hinreichend entfernt werden können. Huminstoffe, Kolloide und kleinste mineralische Teilchen (z.B. Ton) sind nur durch eine geeignete Flockungsfiltration zu entfernen. Dabei ist neben der Partikelgröße auch die elektrische Ladung bei der Auswahl geeigneter Flockungsmittel zu beachten. Je nach Belastung kann neben der Zugabe eines Flockungsmittels (Eisen- und Aluminiumsalze) die zusätzliche Dosierung eines Flockungshilfsmittels erforderlich sein, welches in Fließrichtung hinter dem Flockungsmittel zugegeben wird.

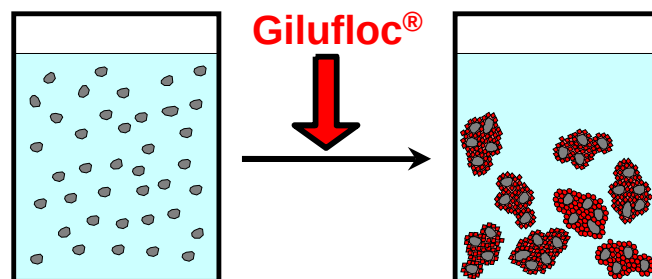
Die Wasserreinigung hat zum Ziel, gelöste oder suspendierte Stoffe zu entfernen. Hierzu bedient man sich der Filtration, der Sedimentation oder der Flotation. Diese Techniken können allerdings nur dann effizient genutzt werden, wenn eine sogenannte Flockulation vorausgeht.

Bei der Flockulation werden die in der Regel anionisch geladenen Schmutzpartikel, die sich dadurch elektrostatisch abstoßen, durch Zusatz kationischer Metallionen (bevorzugt 3-wertig) über einen Adsorptionsmechanismus entladen. Dadurch findet eine Entladung der kolloiden Teilchen statt, welche zu größeren Einheiten agglomerieren und schließlich große, schwere Flocken ausbilden.

Für diesen Anwendungsbereich werden die **Gilufloc®**-Typen, die sich durch ihre hohe Basizität und ihren hohen Anteil an oligomeren Aluminiumkomplexen^[4,5] auszeichnen, je nach Anforderungsprofil ausgewählt. Unsere PAC-Typen entsprechen der DIN EN 883 und zeichnen sich gegenüber den niederbasischen Polyaluminiumchloriden durch eine wirkungsvollere Flockung der Trübstoffe aus. Bei diesem Prozess werden im Wasser vorhandene Trübstoffe entladen und in die sich bildende Hydroxidflocke eingelagert. Die an für sich parallel verlaufenden Flockungsmechanismen Gelbildung und Ladungsneutralisation sind in der Abbildung 4 zur besseren Veranschaulichung getrennt dargestellt.

Bei der Gelbildung werden die Trübstoffe in die Hydroxidmatrix eingebaut, wodurch größere Agglomerate entstehen, die sich je nach Aufarbeitungsschritt besser sedimentieren, flotieren oder filtrieren lassen.

Gelbildung



Ladungsneutralisation

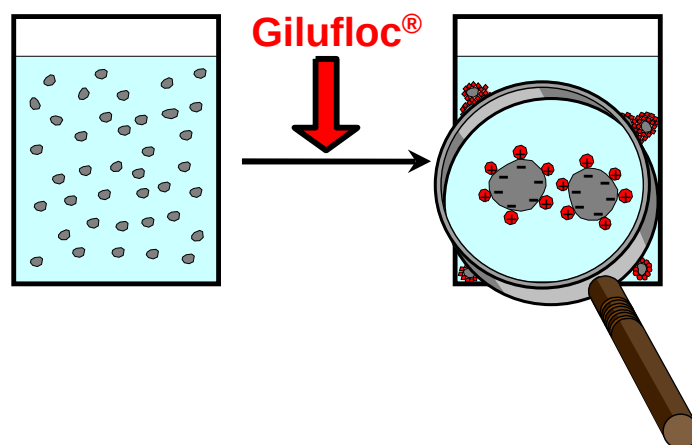


Abbildung 4: Flockungsmodelle

Bei der Ladungsneutralisation kommt die kationische Ladung der Hydroxydflocke im schwach Säuren (vgl. Kapitel 3) zur Wirkung. Die in der Regel anionisch geladenen Trübstoffe sind aufgrund ihrer gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung stabilisiert. Erst durch Adsorption von kationischem Hydroxid wird die Ladung abgebaut und somit die Trübstoffdispersion destabilisiert. An der sich bildenden hochaktiven Oberfläche der Aluminiumhydroxydflocke werden auch gelöste Verunreinigungen adsorbiert. Beim praktischen Einsatz ist es angezeigt, für eine besonders gute Durchmischung mit dem aufzubereitenden Wasser zu sorgen, da nur bei guter Durchmischung eine optimale Ausnutzung des Wirkungspotentials und somit niedrige Einsatzmengen gewährleistet sind.

Trink- und Rückspülwasser-Behandlung

Die Aufbereitung von Oberflächen- oder Brunnenwasser kann als Sedimentation oder Flockungsfiltration erfolgen. Bei Anwesenheit von Huminstoffen benötigt man etwa siebenmal mehr Eisen-(III)-Ionen als Aluminium-Ionen zur Flockung, da Eisenverbindungen mit Huminstoffen farbintensive lösliche Komplexe bilden. Daher wirken besonders in diesen Fällen die **Gilufloc®**-Typen im Vergleich deutlich effizienter.

Die Aufbereitung von Oberflächen- oder Grundwasser ist in der Regel ein mehrstufiger Prozess. Zunächst wird das Wasser mit Flockungsmittel behandelt. Das ggf. durch Sedimentation vorgereinigte Wasser wird anschließend über Sandfilter filtriert.

Nach DVGW- Arbeitsblatt W 221-1 wird das Filter-Rückspülwasser als "schlammhaltiges Wasser" bezeichnet. In DVGW- Arbeitsblatt W 221-2 wird ausgeführt:

Die bei der Wasseraufbereitung anfallenden schlammhaltigen Wässer enthalten Feststoffe in unterschiedlichen, häufig sehr geringen Konzentrationen. Wenn eine direkte Entsorgung, z.B. eine Ableitung in die öffentliche Kanalisation, nicht möglich oder nicht zweckmäßig ist, muß für eine anderweitige Entsorgung aus technischen und wirtschaftlichen Gründen der Wassergehalt durch eine geeignete Behandlung vermindert werden.

Die Behandlung der Rückspülwässer hängt sehr stark vom jeweiligen Betrieb ab. So können wechselnde Spülwassermengen oder wechselnde Belastungen vorliegen. Bei direkter Einleitung in eine Kläranlage, sind die behördlichen Auflagen zu beachten. Dies gilt auch für das Klarwasser nach Sedimentation. Bei Einsatz eines Flockungsmittels ist zu beachten, dass sowohl zuviel als auch zuwenig Flockungsmittelzugabe störend wirken kann. Dies kann dazu führen, dass der vom Gesetzgeber geforderte Ablaufwert nicht eingehalten werden kann.

Für die Spülwasserbehandlung werden hauptsächlich **Aluminiumsulfat**, **Lufloc®**-Typen (Kombinationsprodukte auf der Basis von Aluminium- und Eisenverbindungen), **Natriumaluminat** oder **Trifloc®** (Eisen-(III)-salz) eingesetzt. In einigen Fällen wie beispielsweise bei der Schönungs- und Mikroflokkung sowie bei der adsorptiven Entfärbung konnten mit **Gilufloc® 83** sehr gute Resultate erhalten werden.

PAC bei der Wasseraufbereitung

Aufgrund der Tatsache, dass PAC in Form definierter Aluminiumkomplexe vorliegt, ist es in der Regel ein wirkungsvolleres Flockungsmittel als zum Beispiel Aluminiumsulfat. Bei der Flockung von Trübstoffen werden daher normalerweise bei gleicher Flockungswirkung geringere Mengen an PAC, bezogen auf Aluminium, benötigt. Dies führt im weiteren zu einer geringeren Menge an Aluminiumhydroxid im Schlamm.

Ein weiterer Vorteil des PACs basiert auf der im Vergleich zu Aluminiumsulfat schnelleren Ausbildung gut sedimentierender, stabiler Flocken auch bei tiefen Wassertemperaturen, wodurch in vielen Fällen eine sehr geringe Resttrübung im zu flockenden Wasser verbleibt und der zusätzliche Einsatz von Flockungshilfsmittel unterbleiben kann.

Schließlich ist noch zu bemerken, dass aufgrund der Tatsache, dass es sich bei PAC um ein quasi teilneutralisiertes Aluminiumsalz handelt, nur ein Bruchteil der Anionen in das aufzubereitende Wasser abgegeben wird, die sonst - zum Beispiel bei Aluminiumsulfat - eingetragen würden.

PAC ist in einem weiten pH-Bereich (pH 6 - 9) einsetzbar. Im praktischen Einsatz zeigte sich, dass mit PAC Trübstoffe und unter günstigen Bedingungen auch Kolloide wirkungsvoll eliminiert werden können. Ferner konnten diverse gelöste und feindisperse Schwermetalle, anionische Tenside und ausgefällte, feindisperse Phosphate und Fluoride abgetrennt werden. Durch das Entfernen organischer Verbindungen kann der CSB-Wert (chemischer Sauerstoffbedarf) und DOC-Wert (gelöster organischer Kohlenstoff) reduziert werden.

Lagerung und Stabilität

PAC-Lösungen sollten unverdünnt gelagert und dosiert werden. Vorverdünnungen sind möglich, allerdings sollte ein pH-Wert von 5,5 nicht überschritten werden, da sonst Aluminiumhydroxid ausfällt. Verdünnte Lösungen sollten schnell aufgebraucht werden. Bei längeren Standzeiten werden Verdünnungen instabil, trüben ein und verlieren ihre Wirksamkeit.

Für die Dosierung von **Gilufloc®** verwendet man vorzugsweise Rohrleitungen aus säurefesten Materialien wie Polyethylen, Polypropylen oder PVC und für die Lagerung glasfaserverstärkte säurefeste Kunststoffe oder mit Gummi ausgekleideter Stahl.

Grundsätzlich sind einige PAC-Lösungen, abhängig von der Basizität und dem Feststoffgehalt, thermodynamisch nicht stabil. Bei Überlagerung können im Zuge der Alterung unlösliche basische Aluminiumchloride ausfallen. Daher sollten PAC-Lagertanks im Rahmen der jährlichen Überprüfung auf Ablagerungen untersucht und gegebenenfalls gereinigt werden, da Bodensatz beim Aufwirbeln (z. B. durch Befüllen) als Kristallisationskeim wirken kann.

Hygienische und toxikologische Aspekte

Die Zugabe von PAC zum Trinkwasser ist in der "Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren" gemäß §11 der gültigen Trinkwasserverordnung geregelt. Danach muss PAC der DIN EN 883 entsprechen, die max. zulässige Zugabe beträgt 9 mg/L Al. Der Grenzwert für Aluminium im aufbereiteten Trinkwasser beträgt 0,2 mg/L Al.

Zum Vergleich: Lebensmittel enthalten als Spurenelemente auch Aluminium. So enthält z.B. Gemüse zwischen 100 und 400 mg/kg Aluminium (Al). Je nach Ernährungsgewohnheiten werden täglich 2 bis 160 Milligramm Aluminium aufgenommen. Die WHO führt hierzu aus, dass weniger als 5% der Aluminium-Aufnahme über Trinkwasser erfolgt.

Gilufloc® -Typen

PAC	% Al ₂ O ₃	% Basizität
Gilufloc® 40	10,5	> 35
Gilufloc® 40 H	16,4	ca. 40
Gilufloc® 6006	12,9	35-40
Gilufloc® 70 S	10,5	65-70
Gilufloc® 83	23,5	ca. 83

Literatur

- [1] Bottero, J. Y.; Poirier, J. E.; Fiessinger, F.: Study of partially neutralized aqueous aluminium chloride solutions: Identification of aluminium species and relation between the composition of the solutions and their efficiency as a coagulant. Prog. Wat. Tech. 12 (1980), S 601 - 612.
- [2] Henty, S; Prescott, A.: The reaction of partially hydrolysed aluminium chloride solution $[(OH-/Al^{3+}) = 2,5]$ with hydrochloride acid. J. Chem. Research (M) (1978), S. 5222 - 5239.
- [3] Traugott, W.: Harzleimung im neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich. Wbl. f. Papierfab. 1 (1985), S. 1 - 4.
- [4] Bertram, R.; Gessner, W.; Müller, D.; Görz, H.; Schönherr, S.: Zur Art der Al-Kationen in hochbasischen, hochkonzentrierten Aluminiumchloridlösungen. Z. anorg. allg. Chem. 525 (1985), S. 14 - 22.
- [5] Schönherr, S.; Frey.: Untersuchungen zur Trennung und Charakterisierung kondensierter Aluminiumkationen aus basischen Aluminiumchloridlösungen. Z. anorg. allg. Chem. 452 (1979), S. 167 - 175.

Normen und Verordnungen

DIN EN 883 (PAC)
DIN EN 878 (Aluminiumsulfat)
DIN EN 888 (Eisen(III)-chlorid)
DVGW Arbeitsblatt W 204
DVGW Arbeitsblatt W 213
DVGW Arbeitsblatt W 218
DVGW Arbeitsblatt W 219
DVGW Arbeitsblatt W 220
DVGW Arbeitsblatt W 221

Bitte sprechen Sie uns an, wenn Sie weitere Informationen benötigen

Die Angaben dieser Druckschrift entsprechen dem heutigen Stand der technischen Kenntnisse und Erfahrungen. Sie sind keine Zusage bestimmter Eigenschaften oder Eignungen für einen konkreten Einsatzzweck und befreien den Verwender wegen der Fülle möglicher Einflüsse nicht von eigenen Prüfungen und entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen.

AQUAKORIN-Wasser-Technologie

Peter Schmidt
Auf dem Heidchen 10
D-51519 Odenthal

Telefon: 02174 – 6719-708

Fax: 02174 – 6719-709

E-Mail: info@aquakorin.de

Internet: www.aquakorin.de

Handelsvertretung und Servicepartner der

→ Kurita Europe GmbH
→ Mösslein Products GmbH
→ Mösslein Wassertechnik GmbH



KURITA

FLORAN
Wasserhygiene

MÖSSLEIN
WASSTECHNIK