



Doctoral Thesis

## Zur Schwermetall-Adsorption an oxidischen Oberflächen der Einfluss von Sulfat

**Author(s):**

Hoins, Ulrich

**Publication Date:**

1991

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000635836> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 9628

**ZUR SCHWERMETALL-ADSORPTION AN OXIDISCHEN  
OBERFLÄCHEN  
- DER EINFLUSS VON SULFAT -**

**ABHANDLUNG**  
zur Erlangung des Titels  
**DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN**  
der  
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH**

vorgelegt von  
**ULRICH HOINS**  
Dipl. Ing. Agr., Universität Göttingen  
geboren am 21. März 1959  
in Rotenburg/Wümme, BRD

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. Hans Sticher, Referent  
Dr. Laurent Charlet, Korreferent  
Prof. Dr. Rainer Schulin, Korreferent

Zürich 1991

## KURZFASSUNG

Vor dem Hintergrund von Immissionsbelastungen terrestrischer Ökosysteme mit Schwermetallen und durch den sauren Regen und seine Umwandlungsprodukte galt es, den Einfluss von Sulfat auf die Adsorption von Schwermetallen zu untersuchen. In dafür geeigneten Modellsystemen – Goethit (bzw.  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ )- $\text{NaNO}_3$ -Lösung – wurde der Effekt des Anions Sulfat auf die Adsorption von Cadmium und Kupfer unter definierten Bedingungen experimentell ermittelt.

Folgende Effekte wurden beobachtet. Die Adsorption der Schwermetalle aus sulfathaltigen Lösungen an die oxidischen Oberflächen war höher – in den Adsorptionsexperimenten bis zu 30% – als die aus reinen  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen. Die Adsorption stieg dabei mit zunehmender Sulfatkonzentration. Gleichzeitig nahm die Sulfat-Adsorption zu, was auf synergistische Effekte schliessen lässt. Eine Erhöhung der Ionenstärke in den Metall-Sulfat-Suspensionen bewirkte eine Abnahme sowohl der Schwermetall- als auch der Sulfat-Adsorption. Eine Abnahme der Schwermetall-Adsorption aus sulfathaltigen Lösungen unter die Werte der ligandfreien Lösungen wurde in keinem Fall beobachtet.

Die Analyse der Beobachtungen erfolgte mittels Modellkalkulationen (Oberflächenkomplexierungsmodell). Die notwendigen Modellparameter (Säure-Base-Eigenschaften der Goethit-Oberfläche) wurden in Titrationsexperimenten bestimmt. Die thermodynamische Grundlage der Kalkulationen bildeten Sulfat- und Cadmium-Adsorptionsexperimente in separaten Systemen.

Unter der Annahme von innersphärischen Schwermetall- und Sulfat-Oberflächenkomplexen wurde eine qualitative Übereinstimmung zwischen beobachteten und kalkulierten (Triple Layer Modell) Effekten erzielt.

Modellkalkulationen zur gleichzeitigen Adsorption von Cadmium und Sulfat an Goethit führten zu folgenden Schlussfolgerungen: 1.) Die durch die Sulfat-Adsorption bewirkte Verminderung des Oberflächenpotentials erhöht die Attraktivität der Oberfläche für die Schwermetalle. Die Adsorption steigt. 2.) Zusätzlich kommt es zur Bildung neuer, sogenannter ternärer Oberflächenkomplexe (Typ A) zwischen reaktiver Oberfläche, Schwermetall und Sulfat-Anion.

Spektroskopische Untersuchungen (ESR, ESEEM, ENDOR) zur Kupfer-Adsorption an  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  identifizierten bidentate Cu-Oberflächenkomplexe in ligandfreien ( $\text{NaNO}_3$ -Lösung) Suspensionen. In Gegenwart von Sulfat wurde eine Änderung der Ligandsphäre adsorbierter Kupfer-Ionen festgestellt; ein Indiz für die Formation neuer Kupfer-Oberflächenspezies mit Sulfat.

**ABSTRACT**

With the current awareness of heavy metal inputs and loads of acid rain to terrestrial ecosystems the objective of this thesis was to outline the influence of sulfate on the adsorption of heavy metals. For that, the effect of the anion sulfate on the adsorption behaviour of cadmium and copper was experimentally discovered under defined conditions in appropriate model systems, i.e. in Goethite ( $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  resp.)- $\text{NaNO}_3$ -suspensions.

The following effects were observed. The adsorption of heavy metals from sulfate-containing solutions on the oxide surfaces was higher – up to 30% in the adsorption experiments – than from pure  $\text{NaNO}_3$  solutions. The adsorption increased with increasing sulfate concentration. Simultaneously sulfate adsorption increased, which indicates synergistic effects. Increase in ionic strength of the metal-sulfate solutions caused a decrease both in heavy metal and in sulfate adsorption. In no case a decrease in heavy metal adsorption under the values of the ligand free system was observed.

These observations were analyzed by model calculations (surface complexation modelling). The required model parameters (acid-base characteristics) were extracted from titration experiments. Sulfate and cadmium adsorption experiments in separated systems made up the thermodynamic basis for these model calculations.

Under the assumption of innersphere surface complexes both of sulfate and of cadmium the calculated and the observed effects were in qualitative agreement.

Model calculations to the simultaneous adsorption of cadmium and sulfate lead to the following conclusions: 1.) Sulfate adsorption reduces the surface potential so that the surface becomes more attractive to heavy metals. The adsorption increases. 2.) In addition, so-called ternary surface complexes (Type A) between reactive surface sites, heavy metals and sulfate-anions have been formed.

Spectroscopic investigations (ESR, ESEEM, ENDOR) revealed bidentate Cu-surface complexes on  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  in ligand free systems. In the presence of sulfate the ligandsphere of adsorbed copper ions changed, indicating the formation of new copper-surface species with sulfate.