

# Ammoniumverbindungen in Rohstoffen und Stäuben der Zementherstellung

Ammonium compounds in cement manufacturing raw materials and dusts

Les liaisons d'ammonium dans les matières premières et les poussières en fabrication du ciment

Von J. Waltisberg, Holderbank/Schweiz

## Zusammenfassung

Pro Tonne Rohmaterial werden etwa 50 bis 150 g Stickstoffverbindungen – größtenteils als Ammonium – in den Zementofen eingebracht. Das Ammonium dürfte dabei zum großen Teil im Gitter fremder Mineralien (Wirtsgitter) fixiert sein und dort das Kaliumion ersetzen. Bei der Analyse muß das Wirtsgitter vollständig aufgeschlossen werden. Wie Untersuchungen zeigen, ist dies nur mit einem Flußsäureaufschluß möglich. Im Gegensatz dazu können mit einem Laugenaufschluß Ammoniumionen praktisch nicht aus dem Wirtsgitter herausgelöst werden. In diesem Beitrag werden die mit Hilfe der beiden Aufschlußverfahren gemessenen Ammoniumgehalte von Rohstoffen und Zementrohmaterialien mitgeteilt und die Ergebnisse verglichen.

## Summary

(Complete English translation in ZKG 2/1989, Edition B)

Per tonne of raw material something like 50–150 g of nitrogen compounds – largely as ammonium – are introduced into the cement kiln. Probably the greater part of the ammonium is fixed in the lattice of foreign minerals (host lattice), where it replaces the potassium ion. In the analysis it is necessary to break down the host lattice completely. As investigations show, this is possible only by using hydrofluoric acid for dissolution of the sample, whereas alkaline dissolution is practically incapable of dislodging the ammonium ions from the host lattice. In this article the ammonium contents of various raw materials, as determined by means of the two dissolution methods, are reported and the results compared.

## Résumé

Par tonne de matière première sont introduits de 50 à 150 g de liaisons azotées, pour la plus grande part comme ammonium, dans le four rotatif. L'ammonium doit être surtout fixé dans le réseau des minéraux étrangers (réseau-hôte) et y remplacer l'ion potassium. Dans l'analyse le réseau-hôte doit être entièrement dissous. Comme le montrent les recherches effectuées, ceci n'est possible que par l'acide fluorhydrique. Au contraire, les ions ammonium ne peuvent pratiquement pas être séparés du réseau-hôte par lavage. Dans cet article, les teneurs en ammonium des matières premières et des matières crues à ciment déterminées par les deux procédés de dissolution sont indiquées et les résultats sont comparés.

## 1. Einleitung

Mit den Rohmaterialien wird Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) in den Zementofen eingebracht. Es verdampft beim Erhitzen und reichert sich an den Stäuben des Ofensystems an. Bis heute sind recht wenige Untersuchungen über das Verhalten des Ammoniaks in Ofensystemen gemacht worden. Dies hat sich geändert, seit versucht wird, den Stickstoffoxidgehalt des Abgases durch Reaktion mit zugeführtem Ammonium zu vermindern.

Für eine genaue Untersuchung der Ammoniumkreisläufe in Ofensystemen muß auch der Ammoniumgehalt in den Rohstoffen und Stäuben analysiert werden. In der Literatur werden dafür zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren beschrieben:

- 1. Austreibung des adsorbierten (löslichen, austauschbaren) Ammoniaks durch Lauge und Wasserdampfdestillation, anschließend  $\text{NH}_4$ -Bestimmung im Destillat.
- 2. Aufschluß (Freisetzung) des gesamten vorhandenen (adsorbierten und fixen) Ammoniaks durch Flußsäure, Austreibung durch Lauge und Wasserdampfdestillation, anschließend  $\text{NH}_4$ -Bestimmung im Destillat.

Nachfolgend werden die Resultate von Vergleichsuntersuchungen zusammengefaßt mitgeteilt (alle Konzentrationsangaben in g Stickstoff pro Tonne Material).

## 2. Ammoniumverbindungen in Gesteinen

In praktisch allen Gesteinen der Erdkruste findet man Stickstoffverbindungen, wobei im Zusammenhang mit der Zementherstellung nur der Ammonium-Stickstoff ( $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NH}_4^+$ ) interessiert. Die wahrscheinlich umfangreichsten Untersuchungen wurden von Wlotzka<sup>9)</sup> gemacht. Sie haben ergeben, daß fast alle magmatischen Gesteine kleine Mengen (5–50, durchschnittlich 20 g/t) enthalten. Von den Sedimenten enthalten Tone und Tonschiefer durchschnittlich 580 g/t, Sandsteine und Grauwacken 135 g/t und Kalke durchschnittlich 70 g/t.

Im wesentlichen gibt es für das Auftreten des  $\text{NH}_4^+$  im Gestein vier Möglichkeiten, und zwar als Ammoniummineral, in das Kristallgitter anderer Minerale eingebaut, in Flüssigkeitseinschlüssen oder im Intergranularfilm gelöst und schließlich adsorbiert an der Oberfläche oder in Zwischenräumen von Mineralien in den Gesteinen.

### Ammoniumminerale

Es gibt einige Arbeiten, die über das Auftreten von Ammoniummineralen berichten, die auch schon synthetisch hergestellt wurden. Es hat sich aber gezeigt, daß diese Mineralien nur unter ziemlich einschränkenden Bedingungen auftreten können, z. B. in der Atacama-Wüste in Chile. Außerdem sind Ammoniumverbindungen sehr leicht in Wasser löslich und deshalb in Gesteinen nicht beständig.

### Im Gitter anderer Mineralien

Das  $\text{NH}_4^+$ -Ion hat eine Ladung von +1 (einwertig) und einen Ionenradius von 1,43 Å und kann im Gitter fremder Mineralien (Wirtsgitter) Ionen mit gleicher Ladung und ähnlichem Ionenradius ersetzen. In gesteinsbildenden Mineralien kommt als häufiges sehr ähnliches Ion das  $\text{K}^+$  mit der Ladung von +1 und einem Radius von 1,33 Å vor. Das  $\text{NH}_4^+$  sollte also in Kaliummineralien wie Kalifeldspat und Glimmer eingebaut werden können. Verschiedene Untersuchungen<sup>1, 2, 4, 6, 7, 9)</sup> bestätigen das.

### Flüssigkeitseinschlüsse

Das Auftreten von  $\text{NH}_4$ -Ionen in Flüssigkeitseinschlüssen mancher Gesteine und/oder im Intergranularfilm ist wahrscheinlich. Als leichtflüchtiger Anteil muß sich das Ammonium bei der Gesteinsbildung in den Restlösungen anreichern und kann so in Mineralien eingeschlossen werden.

### Adsorption von Ammonium

Es ist ebenfalls denkbar, daß Ammonium an der Oberfläche und in Zwischenräumen von Gesteinen adsorbiert wird. Im

Ofensystem wird das mit dem Rohmaterial eingetragene Ammonium vollständig freigesetzt; es verdampft und kann sich in den Stäuben adsorptiv anreichern.

### 3. Der Ammoniumgehalt in Zementrohmaterialien

Als Zementrohstoffe werden sowohl magmatische als auch sedimentäre Gesteine (vor allem Kalk, Kreide, Ton, Mergel) verwendet. Je nach Zusammensetzung der Rohmischung können daher mehr oder weniger große Ammoniumgehalte vorhanden sein.

#### 3.1 Die Ammoniumverbindungen in den Rohmischungen

Aufgrund der Meßergebnisse von Wlotzka<sup>9)</sup> lassen sich für Zementrohmaterialien Gehalte zwischen 50 und 150 g/t abschätzen. Bei extremen Ammoniumwerten der Tonkomponente sind jedoch Werte bis 250 g/t nicht auszuschließen.

Das Ammonium dürfte aufgrund dieser Untersuchungen vorwiegend im Gitter fremder Mineralien fixiert auftreten und so ins Ofensystem eingetragen werden, wenn auch ein gewisser Anteil an adsorptiv gebundenem  $\text{NH}_4^+$  nicht a priori völlig ausgeschlossen werden kann.

#### 3.2 Die Ammoniumverbindungen in den Stäuben

Im Ofensystem wird das mit dem Rohmaterial eingetragene Ammonium freigesetzt; es verdampft und kann sich in den Stäuben adsorptiv anreichern, wobei vorwiegend Ammoniumsalze entstehen. Bei einer Untersuchung solcher Stäube<sup>5)</sup> wurden bis zu 3,5 Gew.-% Ammoniumchlorid gefunden.

### 4. Die Ammoniumbestimmung

Die Problematik des Analyseverfahrens besteht vor allem darin, die Gesamtheit der Ammoniumionen (aus Salzen und Wirtsgitter) zu erfassen und in Lösung zu bringen.

#### 4.1 Der Aufschluß der Proben

##### 4.1.1 Der Aufschluß mit Natronlauge

Die getrocknete und auf unter 60  $\mu\text{m}$  zerkleinerte Probe wird in einer geschlossenen Apparatur mit ammoniakfreiem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 30 %-iger Natronlauge wird das entstandene Ammoniak mit Wasserdampf in eine Vorlage mit 0,1n Schwefelsäure überdestilliert. Dieses Verfahren entspricht ungefähr der von Rechenberg<sup>3)</sup> vorgeschlagenen Methode.

##### 4.1.2 Der Aufschluß mit Flußsäure

Bei diesem Verfahren wird etwa 0,5 g Gesteinspulver mit 1 ml 3n HCl und 4 ml 40 %-iger HF während etwa 4 Stunden bei 90°C in einem geschlossenen Polyäthylenfläschchen aufgeschlossen. Danach wird die Suspension mit Natronlauge versetzt und der Wasserdampfdestillation (vgl. Aufschluß mit Natronlauge) unterworfen. Dieses Verfahren wurde von Wlotzka<sup>9)</sup> verwendet.

#### 4.2 Die Bestimmung der Konzentration im Destillat

Nachdem die Proben nach einem der beiden Verfahren aufgeschlossen sind, kann die Ammoniumkonzentration im Destillat bestimmt werden.

Falls die Probe viel Ammonium enthält, kann der Gehalt durch Rücktitration der unverbrauchten 0,1n Schwefelsäure in der Vorlage ermittelt werden. Die Nachweisgrenze dürfte bei dieser Vorgehensweise bei etwa 50 g/t liegen. Ist der Gehalt zu gering, um durch Titration bestimmt zu werden, so wird die Konzentration durch photometrische Bestimmung mit Nessler's-Reagens oder mit Indophenol bestimmt. Beide Methoden liefern die gleichen Ergebnisse.

Bei allen analysierten Proben wurde nur die photometrische Bestimmung angewandt, da die Titration mit Indikatoren im hier vorliegenden Konzentrationsbereich wahrscheinlich zu ungenau ist.

### 5. Vergleich der beiden Aufschlußverfahren

Wlotzka<sup>9)</sup> findet mit dem Flußsäureaufschluß in Kalksteinen durchschnittlich 70 g/t, in Tonschiefern durchschnittlich 580 g/t. Diese Angaben bestätigen größenordnungsmäßig die in der Literatur zu findenden Daten und sind auch in Chemielexika (z. B. Römpf) zu finden. Stichprobenanalysen an 10 Rohmaterialien und 2 Rohmischungen aus 7 verschiedenen Zementwerken bestätigen ebenfalls diese Größenordnung, wie die Tabelle 1 zeigt.

TABELLE 1

$\text{NH}_3$ -Gehalt von Zementrohmaterialien (Stichproben aus verschiedenen Werken)

$\text{NH}_3$  content of cement raw materials (random samples from various plants)

Werk	Bezeichnung des Rohmaterials	$\text{NH}_3$ -Stickstoff g/t
A	Calcaire (Kalk)	57
	Argile (Ton)	325
B	Rohmischung	88
C	Kreide	47
	Ton	447
D	Kalk	116
	Mergel	533
E	Kalk	43
	Mergel	150
F	Kalk	42
	Mergel	185
G	Rohmischung	175

Bei seinen Untersuchungen fand Rechenberg<sup>3)</sup> mit dem Natronlaugeaufschluß in drei Kalkstein- und zwei Kreideproben kein Ammoniak. In einer Tonprobe bestimmte er bei 11 Analysen des gleichen Materials durchschnittlich 38 g/t.

Mit dem Natronlaugeaufschluß analysierte Rechenberg auch „ $\text{NH}_4^+$ -freien Staub“ mit einem Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß dieser  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Zusatz in der Analyse erwartungsgemäß vollständig wiedergefunden wurde.

Um einen Vergleich des Natronlaugeaufschlusses mit dem Flußsäureaufschluß zu ermöglichen, wurden mit jeweils den gleichen Materialien Versuche durchgeführt. In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Parallelanalysen mit Natronlauge- und mit Flußsäureaufschluß von 3 Rohmaterialkomponenten und 7 Mehlproben aus einem Ofensystem aufgeführt.

Die aufgeführten Vergleichsmessungen zeigen, daß mit dem Natronlaugeaufschluß in allen Proben deutlich weniger Ammonium nachgewiesen wurde als mit dem Flußsäureaufschluß.

### 6. Diskussion der Aufschlußverfahren

#### 6.1 Der Aufschluß mit einer Lauge

In der Literatur findet man allgemein die Ansicht vertreten, daß die Kristallgitter von Mineralien durch Lauge nicht aufgelöst werden. Behandelt man eine Gesteinsprobe mit einer Lauge, so werden die Ammoniumionen, die sich in Wirtsgittern (Kaliumersatz) befinden, nicht aus dem Gitter herausgelöst. Mit einer Laugenbehandlung kann nur das adsorptiv gebundene, das teilweise in Flüssigkeitseinschlüssen befindliche und eventuell ein geringer Anteil des eingebauten Ammoniums bestimmt werden. In der Literatur wird dieser Anteil lösliches (soluble) oder austauschbares (exchangeable) Ammonium genannt.

Beispiele:

- Urano<sup>7)</sup> trennt den löslichen Anteil ab, indem er 1 g gemahlenes Material mit 20 ml Wasser mischt und mit 5 ml 10n KOH versetzt.
- Dhariwal und Stevenson<sup>1)</sup> bestimmen den von ihnen austauschbar genannten Anteil, indem sie 1 g Ton mit 50 ml 1n KOH versetzen.

Liegen die Ammoniumionen ausschließlich in Form von Salzen vor, so ist eine vollständige Analyse mit Natronlauge

möglich. Wie eingangs aber ausgeführt wurde, ist es sehr unwahrscheinlich, daß merkliche Mengen an Ammoniumsalzen in Rohmaterialien auftreten. In Stäuben des Ofensystems hingegen finden sich infolge von Anreicherungsverfahren meßbare  $\text{NH}_4^+$ -Salzanteile.

## 6.2 Der Aufschluß mit Flußsäure

Der gebundene oder fixierte (fixed) Ammoniumanteil, das heißt der Anteil, der im Wirtsgitter als Kaliumersatz vorliegt, kann über einen Flußsäureaufschluß bestimmt werden. Verschiedene Autoren haben diesen Anteil in Gesteinen und Mineralien bestimmt, indem sie zuerst das lösliche oder austauschbare Ammonium durch eine Laugenbehandlung abgetrennt und anschließend die Probe einem Flußsäureaufschluß unterworfen haben.

Beispiele:

- Urano <sup>7)</sup> verwendet für den Aufschluß des fixierten Anteils eine Mischung aus 2 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) und 10 ml HF (46 %).
- Doram und Evans <sup>2)</sup> verwenden für den gleichen Aufschluß eine Lösung aus 5n HF und 1n HCl.

Da, wie gesagt, für die Untersuchung des Verhaltens von Ammoniumverbindungen in Zementofensystemen alle Ammoniumanteile berücksichtigt werden müssen, wurde auf eine Behandlung der Proben mit Lauge, das heißt auf eine Entfernung des löslichen oder austauschbaren Anteils, verzichtet. Zum Aufschluß wurde eine Salz-Flußsäuremischung gemäß Angaben von Wlotzka <sup>9)</sup> verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2

Parallelanalysen nach NaOH- und HF-Aufschluß der Proben

Parallel analyses after NaOH and HF dissolution of samples

Bezeichnung der Probe	NH <sub>3</sub> -Stickstoff in g/t nach	
	NaOH-Aufschluß	HF-Aufschluß
Rohmaterial (Kalk)	9	43
Rohmaterial (Mergel)	21	150
Rohmaterial (Ton)	27	633
Mehl 1 aus Ofensystem	<2	31
Mehl 2 aus Ofensystem	<2	83
Mehl 3 aus Ofensystem	28	141
Mehl 4 aus Ofensystem	53	166
Mehl 5 aus Ofensystem	70	181
Mehl 6 aus Ofensystem	255	451
Mehl 7 aus Ofensystem	319	537

## 6.3 Der Einfluß von anderen N-Verbindungen auf das Analysenverfahren

Für die Diskussion des Ammoniumgehaltes von Rohstoffen und Mehlen sind auch etwa vorhandene Stickstoffverbindungen wie Nitrate, Nitride und Aminosäuren einzubeziehen und ihre möglichen Anteile bei der Entstehung von Ammonium während der Analyse zu berücksichtigen.

### 6.3.1 Nitrat

Mit einer Modifikation des Flußsäureaufschluß-Verfahrens war es Wlotzka <sup>9)</sup> möglich, auch die Nitratanteile in den Proben getrennt zu analysieren. Seine recht zahlreichen Analysen belegen, daß der  $\text{NO}_3$ -Stickstoffanteil in der Regel vernachlässigbar klein ist. Bei Sedimentgesteinen liegt der Anteil in der Regel unter 5 g Nitratstickstoff pro Tonne.

### 6.3.2 Nitride

Bei dem von Wlotzka <sup>9)</sup> angewendeten Aufschlußverfahren wird im Gestein vorhandener Nitridstickstoff quantitativ in  $\text{NH}_3$  übergeführt und kann deshalb nicht vom primär vorhandenen  $\text{NH}_3$  getrennt werden. In der Literatur wurde kein Verfahren zum Nachweis solcher Anteile gefunden, das wäre nur mikroskopisch oder röntgenographisch möglich.

Nitride wurden in Gesteinen der Lithosphäre <sup>8)</sup> noch nie nachgewiesen, obwohl verschiedene Geologen deren Existenz vermuten. Der anscheinend einzige Nachweis gelang in einem Meteoriten.

Die vorhandenen Daten über Nitride zeigen, daß zwischen Nitriden und Ammonium ein Gleichgewicht besteht, das bei Anwesenheit von genügend  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  weit auf der Seite Metalloxid und Ammonium liegt. Außerdem ist die Bildungswärme der Oxide der in Frage kommenden Metalle (Al, B, Ti) größer als die der Nitride. Es ist deshalb möglich, daß in tieferen Schichten der Erdkruste, wo wasser- und  $\text{O}_2$ -arme Gesteine auftreten, auch Nitride vorkommen. In höheren Schichten kann deren Anwesenheit aber wahrscheinlich ausgeschlossen werden.

### 6.3.3 Aminosäuren

In Gesteinen, vor allem in Sedimenten, ist es möglich, daß Aminosäuren als Stickstoffträger vorhanden sind. So wurden von verschiedenen Autoren in Sedimenten Alanin, Glutaminsäure, Glycin, Prolin, Leucin, Asperginsäure etc. nachgewiesen.

Nach Ansicht von Wlotzka <sup>9)</sup> und Stevenson <sup>6)</sup> vermag der verwendete HF- bzw. HF-HCl-Aufschluß diese Verbindungen kaum zu zerstören. Stevenson fand bei seinen Untersuchungen von Tonen kaum nennenswerte Mengen an Aminosäuren.

## 7. Schlußfolgerungen

Generell kann gesagt werden, daß der Natronlaugenaufschluß für Untersuchungen über Ammoniumkreisläufe in Zementofensystemen untauglich ist, denn für eine Ammoniumbilanz müssen alle Anteile dieser Stickstoffverbindungen berücksichtigt werden. Hingegen scheint festzustellen, daß die Ammoniumkonzentration in den Rohmaterialien und Stäuben richtig bestimmt werden kann, wenn der Flußsäureaufschluß verwendet wird. Die  $\text{NH}_4^+$ -Bestimmung selber bietet dann analytisch keine großen Schwierigkeiten.

### Schrifttum

- 1) Dharival, A. P. S., und Stevenson, F. J.: Determination of fixed ammonium in soils. *Soil Science* (1957) S. 343-349.
- 2) Doram, D. R., und Evans, L. J.: Native fixed ammonium and fixation of added ammonium in relation to clay mineralogy in some Ontario soils. *Can. J. Soil Sci.* (1983) S. 631-639.
- 3) Rechenberg, W.: Die Bestimmung von Ammonium in Rohstoffen und Stäuben der Zementherstellung. *Zement-Kalk-Gips* 40 (1987) H. 11, S. 567-570.
- 4) Sowden, F. J., McLean, A. A., und Ross, G. J.: Native clay-fixed ammonium content, and the fixation of added ammonium of some soils of Eastern Canada. *Can. J. Soil Sci.* (1978) S. 27-38.
- 5) Sprung, S.: Die chemische und mineralogische Zusammensetzung von Zementofenstaub. *Tonind. Ztg.* 90 (1966) H. 10, S. 441-449.
- 6) Stevenson, F. J.: Chemical state of nitrogen in rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1962) Vol. 26, S. 797-809.
- 7) Urano, H.: Geochemical and petrological study on the origins of metamorphic rocks and granit rocks by determination of fixed ammonical nitrogen. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* Juni 1971, S. 1-24.
- 8) Wedepohl, H. H.: *Handbook of geochemistry*. Vol. II/1.
- 9) Wlotzka, F.: Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1961) Vol. 24, S. 106-154.