

Reduzierung des Lösemittelverbrauchs bei der Prüfung von Asphalt im Laboratorium

FA 7.175

Forschungsstelle: Technische Universität München, Prüfamf für bituminöse Baustoffe und Kunststoffe (Prof. Dr.-Ing. P. Schießl)
 Bearbeiter: Wörner, T. / Löcherer, L.
 Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen, Bonn
 Abschluss: April 2000

1. Ausgangssituation und Aufgabenstellung

Ein Element des Qualitätssicherungssystems im Asphaltstraßenbau beruht auf der Möglichkeit, dass sich Asphalt, sogar nach einer mehrjährigen Gebrauchsdauer unter Verkehr, wieder in seine Bestandteile zerlegen lässt. Diese Möglichkeit der Kontrolle machen sich sowohl die Hersteller von Asphalt als auch die Anwender, insbesondere die Straßenbauverwaltungen, bereits während der Bauphase zu Nutze. Bei der Zerlegung des Asphaltes in seine Ausgangsmaterialien – Bitumen, Mineralstoffe und ggf. Zusätze – werden geeignete Lösemittel eingesetzt. Diese Lösemittel sind der Gruppe der chlorierten oder aromatischen Kohlenwasserstoffe zuzurechnen. Sie können zur Gefährdung der Gesundheit der Menschen, die mit ihnen arbeiten, führen. Es ist daher ein vorrangiges Ziel bei der Prüfung von Asphalt, die Möglichkeiten einer Substitution der Lösemittel oder eine Reduzierung ihrer Verbrauchsmengen zu realisieren.

Im ersten Teil des Forschungsvorhabens werden die Möglichkeiten der Reduzierung des Lösemittelverbrauchs untersucht. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen erscheint es möglich, bei der Bestimmung des Wassergehaltes und der Rohdichte auf den Einsatz von Lösemitteln zu verzichten. Der Verzicht auf den Einsatz von Lösemitteln bei der Bestimmung der Rohdichte führt auch dazu, dass zur Bestimmung des Hohlraumgehaltes von Ausbaustücken oder Probekörpern aus Asphalt kein Einsatz von Lösemitteln erforderlich ist. Ein alternatives Prüfverfahren zur Bestimmung des Hohlraumgehaltes kann die Wasseraufnahme nach DIN 1966-8 darstellen.

Der zweite Teil des Forschungsvorhabens beschäftigt sich mit einer nahezu konträren Fragestellung: Für die Bestimmung des Bindemittelgehaltes und die Rückgewinnung des Bindemittels nach DIN 1996-6 sind für die Extraktion die Lösemittel Trichlorethen und Toluol festgeschrieben, die europäische Normung sieht in dem Entwurf der DIN EN 1951 von 1995 ausschließlich das Lösemittel Dichlormethan vor, wenn im Anschluss an die Rückgewinnung die Bindemittleigenschaften bestimmt werden sollen; für den Fall, dass nur der Bindemittelgehalt gefragt ist, sind in den europäischen Normen alle Lösemittel auf Kohlenwasserstoffbasis zugelassen.

Da Dichlormethan in Deutschland nicht mehr verwendet wird, sollen im Rahmen dieses Forschungsvorhabens mit allen drei Lösemitteln (Trichlorethen, Toluol und Dichlormethan) Extraktionen durchgeführt und die am zurückgewonnenen Bindemittel ermittelten Ergebnisse vergleichend dargestellt werden.

2. Untersuchungsmethodik

2.1 Ausgangsstoffe / Eignungsprüfungen

Um eine allgemein gültige Aussage zu den einzelnen Prüfungen machen zu können, war es erforderlich, unterschiedliche Asphalte mit verschiedenen Mineralstoffen und Bitumen herzu-

stellen. Im Einzelnen wurden Mischgut für Splittmastixasphalt 0/11 S, Asphaltbeton 0/11 mm, Asphaltbinder 0/22 mm, Gussasphalt 0/11 mm und Asphalttragschicht 0/32 mm mit Kies, Kalkstein, Basalt, Grauwacke, Diabas und Granodiorit als Mineralstoff sowie – den jeweiligen Vorgaben des Technischen Regelwerkes entsprechend – mit Bitumen 80, Bitumen 65, Bitumen 45 (nach DIN 1995-1) und PmB 45A (nach TL PmB Teil 1) im Labor hergestellt.

2.2 Prüfverfahren

Für die Bestimmung der Rohdichte von Asphalt mit Wasser gegenüber der Bestimmung mit Lösemittel wurde aufbauend auf Vorversuchen eine Arbeitsanleitung erstellt. Die Bestimmungen der Rohdichte von Asphalt mit Wasser erfolgten gemäß dieser Arbeitsanleitung bei einem Restdruck von 20 hPa mit einer Einwirkungszeit des Vakuums von 30 min.

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte nach DIN 1996-5 mit dem Lösemittel Xylol sowie alternativ in der Wärmekammer und im Mikrowellenherd. Für die Bestimmung des Wassergehaltes mit Hilfe von Mikrowellen wurde ebenfalls anhand von Vorversuchen eine Arbeitsanleitung erstellt.

An Marshallprobekörper und Bohrkernen wurde die Wasseraufnahme unter Anwendung von Vakuum nach DIN 1996-8 bestimmt und mit den nach DIN 1966-7 bestimmten Hohlraumgehalten verglichen.

2.3 Ablauf der Untersuchungen

Das Mischgut für die gesamten Untersuchungen wurde im Labor hergestellt. Zudem wurden für einzelne Versuche Proben aus Kontrollprüfungen herangezogen, um hierdurch den zu gewinnenden Datenumfang zu vergrößern.

Für einzelne Prüfverfahren, für die bislang keine Norm vorliegt, wurden Arbeitsanleitungen erstellt, anhand derer die Durchführung der Versuche erfolgte.

Abschließend wurde zur Rohdichtebestimmung mit Wasser eine Ringanalyse mit insgesamt 23 Prüfstellen zur Ermittlung der Präzisionsdaten durchgeführt.

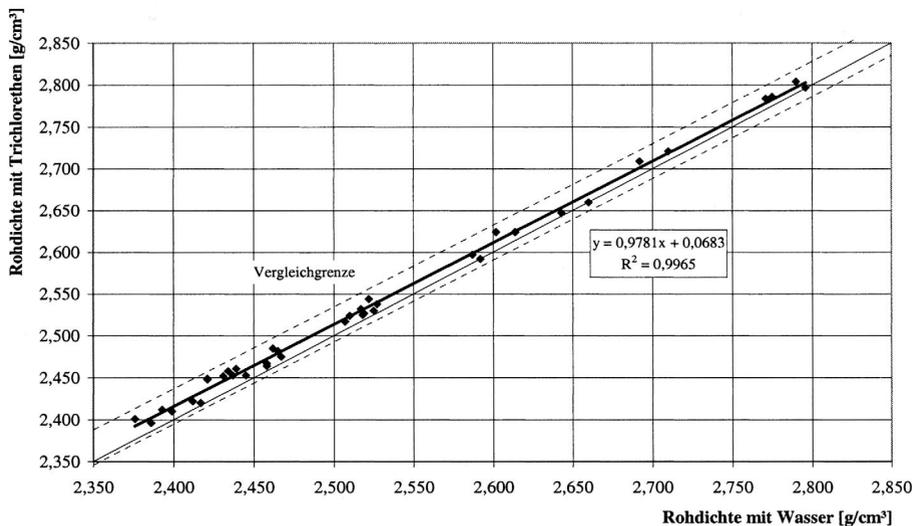
Die Extraktionen mit den unterschiedlichen Lösemitteln erfolgten gem. DIN 1996 bzw. gem. der europäischen Normentwürfe.

3. Untersuchungsergebnisse

3.1 Bestimmung der Rohdichte von Asphalt mit Wasser

Für alle untersuchten Mischgutsorten bzw. -arten wurde für die Bestimmung der Rohdichte mit Wasser und mit Trichlorethen eine lineare Regressionsanalyse durchgeführt. Es besteht innerhalb der einzelnen Mischgutsorten bzw. -arten ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Verfahren. Für alle untersuchten Walzasphalte ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß von R^2 größer 0,99, für den Gussasphalt ein Bestimmtheitsmaß von R^2 größer 0,96. Da die Rohdichte des Gussasphaltes für baupraktische Belange von untergeordneter Bedeutung ist, kann auch dieses Bestimmtheitsmaß akzeptiert werden.

Unterzieht man das gesamte Datenmaterial unabhängig von der Mischgutsorte und den Mineralstoffen einer linearen Regressionsrechnung, erhält man die im nachfolgenden Bild 1 dargestellten Zusammenhänge. Werden die vier am Gussasphalt ermittelten Rohdichten nicht mit ausgewertet, verbessert sich das Bestimmtheitsmaß geringfügig auf $R^2 = 0,9966$.



1: Zusammenhang Rohdichte mit Wasser / Rohdichte Trichlorethen am Mischgut

Eine anhand der Ergebnisse an den im Labor hergestellten Asphaltprobeplatten durchgeführte lineare Regressionsrechnung brachte einen linearen Zusammenhang mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9944$. Auch diese Ergebnisse deuten auf die Kompatibilität der beiden Verfahren hin.

Ein Einfluss der Mineralstoffe oder des Bindemittels auf die Bestimmung der Rohdichte mit Wasser kann anhand der am Mischgut und den Asphaltprobeplatten ermittelten Ergebnissen ausgeschlossen werden.

Die sich aus der durchgeführten Ringanalyse ergebenden Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Neben der Auswertung für die Bestimmung der Rohdichte aus drei Einzelwerten (Messproben) gemäß der Arbeitsanleitung wurden die Daten der Ringanalyse auch für eine Bestimmung der Rohdichte aus zwei Einzelwerten ausgewertet.

Tabelle 1: Präzisionsdaten aus dem Ringversuch [in g/cm^3]

		drei Einzelwerte	zwei Einzelwerte	DIN
Standardabweichung für Mehrfachbestimmung	σ_a	0,01248	0,01022	–
Standardabweichung unter Wiederholbedingungen	S_r/σ_r	0,00510	0,00588	0,007
Standardabweichung unter Vergleichbedingungen	S_R/σ_R	0,01130	0,00877	0,015
zulässige Spannweite (= $3,31 \sigma_a$ bzw. $2,77 \sigma_a$)	azul	0,04129	0,02831	0,025
Wiederholpräzision (= $2,77 S_r$)	r	0,01413	0,01630	0,019
Vergleichpräzision (= $2,77 S_R$)	R	0,03129	0,02430	0,042

Die Bestimmung der Rohdichte von Asphalt mit Wasser ist aufgrund der vorliegenden Untersuchungen – unter Beachtung der Arbeitsanleitung – möglich. Allerdings sind die mit Wasser bestimmten Rohdichten im Mittel um $0,013 \text{ g}/\text{cm}^3$ niedriger als die nach DIN 1996-7 bestimmten Werte.

3.2 Bestimmung des Wassergehaltes

Anhand der vorliegenden Ergebnisse erscheint sowohl die Bestimmung des Wassergehaltes von Asphalt im Mikrowellenherd als auch in der konventionellen Wärmekammer möglich. Die Trocknung in der Wärmekammer ergab dabei mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9811$ im Vergleich zur Trocknung im Mikrowellenherd ($R^2 = 0,9747$) die geringfügig bessere Korrelation. Stellt man die Vor- und Nachteile der beiden Verfahren gegenüber, so ergibt sich folgendes Bild:

Die Trocknung mit Mikrowellen erlaubt eine verhältnismäßig schnelle Bestimmung des Wassergehaltes mit einer hinreichenden Genauigkeit. Nachteilig bei dem Verfahren ist, dass die Aufheizzeiten der verschiedenen Mineralstoffe unterschiedlich sind und somit detaillierte Angaben über den Asphalt vorhanden sein müssen und dass die Heizzeiten geräteabhängig zu bestimmen sind.

Die Trocknung in der konventionellen Wärmekammer liefert eine geringfügig günstigere Korrelation zum DIN-Verfahren, außerdem gehört eine Wärmekammer zur Grundausstattung eines Asphaltlabors.

Zusammenfassend ist festzustellen: Das universellere und leichter umzusetzende Ersatzverfahren für die Bestimmung des Wassergehaltes nach DIN 1996-5 (mit Xylo) ist die Trocknung in der Wärmekammer. Die Trocknung mit Mikrowellen empfiehlt sich vor allem für eine erste schnelle Bestimmung des Wassergehaltes.

3.3 Bestimmung der Wasseraufnahme

Die Ergebnisse der Versuche zeigen bei Auswertung aller Ergebnisse – unabhängig von der Mischgutart bzw. -sorte – einen linearen Zusammenhang zwischen der Wasseraufnahme im Vakuum und dem Hohlraumgehalt mit einem relativ guten Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9465$. Die nach Mischgutart bzw. -sorte getrennt ausgewerteten Ergebnisse zeigen aber deutlich eine Abhängigkeit vom Hohlraumgehalt. Mit sinkendem Hohlraumgehalt verschlechtert sich das Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9760$ bei der Asphalttragschicht auf $R^2 = 0,6996$ beim Asphaltbeton. Die Erhöhung des Bindemittelgehaltes um 0,4 bzw. 0,6 M.-%, die zu einer Reduzierung des Hohlraumgehaltes führt, zeigt folgerichtig die gleiche Tendenz. Vor allem bei Hohlraumgehalten unter 3 Vol.-% ist eine deutliche Verschlechterung des Zusammenhanges festzustellen.

Die Wasseraufnahme im Vakuum kann anhand der vorliegenden Ergebnisse für die Ermittlung der Hohlraumgehalte von Asphaltprobekörpern nur bedingt eingesetzt werden. Vor allem bei Hohlraumgehalten unter 3 Vol.-% werden mit der Wasseraufnahme zu kleine Werte ermittelt.

3.4 Extraktion mit verschiedenen Lösemitteln

Die Bindemittelgehalte wurden mit dem Differenzenverfahren bestimmt. Bei den Kaltextraktionen (in einer automatischen Extraktionsanlage) erfolgte zusätzlich die Bestimmung des Bindemittelgehaltes mit dem Rückgewinnungsverfahren. Werden die Ergebnisse der verschiedenen Verfahren für jede untersuchte Kombination aus Mischgutsorte, Mineralstoff und Bindemittel getrennt betrachtet, so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung aller untersuchter Verfahren (Kaltextraktion mit Trichlorethen, Dichlormethan und Toluol bzw. Heißextraktion mit Trichlorethen und Dichlormethan). Die einzelnen Ergebnisse streuen im Mittel aller untersuchter Proben um $[-0,10 \text{ M.-% bis } +0,13 \text{ M.-%}]$ um den jeweiligen Mittelwert der betrachteten Kombination.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass der Bindemittelgehalt von Asphalt mit allen untersuchten Methoden und Lösemitteln hinreichend genau bestimmt werden kann. Die Bestimmung des Bindemittelgehaltes zeigt sich außerdem nicht abhängig von dem bei der Extraktion eingesetzten Lösemittel. Ein Einfluss der Mineralstoffe oder des Bindemittels auf die Bestimmung des Bindemittelgehaltes konnte nicht festgestellt werden.

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung nach DIN 1996-14 zeigte für den Sand und den Splitt bei den unterschiedlichen Kornklassen keine Abhängigkeiten der Ergebnisse von der Extraktionsart, für den Füller wurde aber bei der Kaltextraktion ein im Mittel um 1,17 % höherer Füllergehalt festgestellt. Eine statistische Auswertung der Füllergehalte ergab für die untersuchten Mischgutarten/-sorten und Mineralstoffe keine Abhängigkeiten von den bei der Extraktion eingesetzten Lösemitteln.

Die nach DIN 52010 an den extrahierten Bindemitteln bestimmte Nadelpenetration war bis auf eine Ausnahme niedriger als die am Originalbitumen ermittelte. Die Ergebnisse zeigen aber eine deutliche Abhängigkeit von dem bei der Rückgewinnung eingesetzten Lösemittel. Wird das Bindemittel mit Toluol zurückgewonnen, ergeben sich im Vergleich zu den anderen Lösemitteln deutlich höhere Nadelpenetrationen.

Die am zurückgewonnenen Bindemittel bestimmten Erweichungspunkte Ring und Kugel sind für das B 65 im Mittel um 3,3 K, für das B 80 um 5,0 K höher als die des Ausgangsbitumens. Dabei wiesen die mit Toluol extrahierten Bindemittel die niedrigsten, die mit Trichlorethen extrahierten Bindemittel die höchsten Erweichungspunkte auf. Für die aus Gussasphalt zurückgewonnenen Bindemittel – PmB 45 und B 45 – sind die Unterschiede zu den am Originalbindemittel bestimmten Erweichungspunkten deutlich geringer als bei den übrigen Mischgutarten/-sorten. Die Erweichungspunkte der mit Toluol zurückgewonnenen Bindemittel wiesen im Mittel die geringsten Differenzen zu den am Originalbindemittel bestimmten Werten.

Die am zurückgewonnenen B 65 bestimmten Brechpunkte nach Fraaß sind im Mittel um 7,8 K, die am B 80 um 5,5 K höher als die Brechpunkte der Originalbitumen. Die am PmB 45 bestimmten Brechpunkte lagen im Mittel um 5,9 K, die am B 45 um 0,7 K höher als die am Original bestimmten Werte. Sämtliche an den mit den drei Lösemitteln Dichlormethan, Toluol und Trichlorethen zurückgewonnenen Bindemittel bestimmten Brechpunkte nach Fraaß lagen für das jeweilige Bindemittel (B 45, B 65, B 80 und PmB 45) deutlich innerhalb der in der DIN 52012 angegebenen Vergleichbarkeit von 6 °C.

Die an den zurückgewonnenen Bindemitteln bestimmten Aschegehalte sind zwangsläufig deutlich höher als die Aschegehalte der Ausgangsbitumen. Unabhängig vom untersuchten Bindemittel ergaben sich für die Rückgewinnung mit Toluol die niedrigsten Werte. Werden die am Gussasphalt für B 45 ermittelten Werte außer Acht gelassen, so ergibt sich für die Bindemittel B 65, B 80 und PmB 45 im Mittel über alle untersuchten Asphaltarten folgende Reihung: Der Aschegehalt der mit Trichlorethen zurückgewonnenen Bindemittel ist am höchsten, der Gehalt der mit Toluol zurückgewonnenen am niedrigsten. Der in DIN 1996-6, Abschnitt 7.8, bei Schiedsuntersuchungen angegebene maximale Aschegehalt von 1,00 % wird von keiner Probe überschritten.

Die am zurückgewonnenen polymermodifizierten Bitumen bestimmten Duktilitäten und Elastischen Rückstellungen sind teilweise widersprüchlich. Gemäß dem allgemeinen Erfahrungshintergrund müsste am rückgewonnenen Bindemittel, aufgrund der Beanspruchung des Bindemittels bei der Asphaltherstellung und bei der Extraktion, eine Abnahme der Duktilität und der Elastischen Rückstellung beobachtet werden. Außer der Duktilität des Splittmastixasphaltes mit PmB 45 zeigte keine untersuchte Variante dieses Verhalten. Ob die Ursache ein durch die Lösemittel verursachter zusätzlicher Homogenisierungseffekt der Polymere im Bitumen ist, konnte aber im Rahmen der Forschungsarbeit nicht geklärt werden.

4. Folgerungen für die Praxis

Aus den durchgeführten Untersuchungen ergeben sich die nachfolgend aufgeführten Erkenntnisse:

- Die Bestimmung der Rohdichte von Asphalt mit Wasser ist möglich. Die sich aus der Bestimmung ergebenden niedrigeren Rohdichten sind zu berücksichtigen, wenn Anforderungswerte an den Hohlraumgehalt fixiert werden.
- Die Bestimmung des Wassergehaltes kann hinreichend genau in der Wärmekammer erfolgen, so dass auch hier auf die Verwendung von Lösemitteln verzichtet werden kann. Der Einsatz eines Mikrowellenofens sollte nur für eine erste schnelle Bestimmung vorgesehen werden.
- Die Ermittlung der Wasseraufnahme unter Vakuum zeigte, dass dieses Untersuchungsverfahren nur eingesetzt werden kann, wenn die Hohlraumgehalte über 3 Vol.-% liegen. Bei dichten Gemischen ergeben sich große Abweichungen vom konventionell ermittelten Hohlraumgehalt.
- Der Ersatz der Lösemittel Toluol und Trichlorethen durch das Lösemittel Dichlormethan, wie es die europäische Normung vorsieht, ist differenziert zu sehen. Während die Bestimmung des Bindemittelgehaltes und der Korngrößenverteilung auch mit Dichlormethan möglich ist, erscheint die Verwendung von Dichlormethan für die Rückgewinnung von Bindemittel, das weiter untersucht werden soll, als ungeeignet. Außerdem ist Dichlormethan arbeitshygienisch nur graduell besser eingestuft als Trichlorethen und sein Dampfdruck ist 5-mal so hoch wie der des Trichlorethen. Die bei der Durchführung des Forschungsauftrages festgestellten, im Vergleich zu Toluol und Trichlorethen deutlich höheren Lösemittelverluste dürfen nicht vernachlässigt werden. Aus diesen Gründen ist ein Verzicht auf Dichlormethan anzuraten. □