

## Bitumenextraktion aus Asphalt mit dem nachwachsenden Rohstoff Kokosester

FA 7.272

Forschungsstelle: Technische Universität Braunschweig, Institut für Straßenwesen (ISBS) (Prof. Dr. techn. Dipl.-Ing. M. P. Wistuba)

Bearbeiter: Wistuba, M. P. / Alisov, A.

Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, Bonn

Abschluss: Dezember 2015

### 1 Bedeutung und Ziel des Forschungsprojekts

Trichlorethen (auch Trichlorethylen oder Tri genannt) ist zurzeit das Standardlösemittel in der Bindemittelextraktion aus Asphaltmischgut. Die Verwendung von Trichlorethen ist gemäß REACH-Verordnung erheblichen Restriktionen unterworfen. Eine Substitutionspflicht besteht schon seit Jahren. Aus diesem Grund wurde in der Vergangenheit der Weg verfolgt, den Umgang mit Trichlorethen im Asphaltlabor beherrschbar zu gestalten und Trichlorethen weitestgehend in geschlossenen Systemen zu halten.

Nun steht das Verwendungsverbot von Trichlorethen bevor. Innerhalb der nächsten Jahre ist daher ein alternativer Weg zu finden, um die primären Asphalteeigenschaften Bindemittelgehalt, Korngrößenverteilung und Eigenschaften des rückgewonnenen Bitumens zielsicher zu bestimmen, sonst besteht letztlich keine Möglichkeit, die Asphalzzusammensetzung zu überprüfen.

Ein alternativer und gleichzeitig nachhaltiger Weg ist die Extraktion mit nachwachsenden Rohstoffen, wobei allerdings das Extraktionsverfahren noch zu definieren und so zu optimieren wäre, dass die Zusammensetzung und die Bitumeneigenschaften des rückgewonnenen Bitumens zielsicher beurteilt werden können.

Ein aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbares Lösemittel ist Octansäuremethylester (OME; wegen des Geruchs auch Kokosester genannt). Ziel dieses Forschungsprojekts ist die Beurteilung der Eignung von Octansäuremethylester als mögliches Substitut von Trichlorethen zur Bindemittelextraktion aus Asphaltmischgut. Es werden die technischen Voraussetzungen für den Einsatz, die Auswirkungen auf die Ergebnisse von Laborprüfungen und eventuelle labortechnische Folgen analysiert. Die Möglichkeit der Substitution wird für verschiedene Asphaltarten und -sorten, für verschiedene Bitumenarten und -sorten überprüft.

### 2 Untersuchungssystematik

In diesem Forschungsprojekt werden folgende Aspekte bearbeitet und bewertet:

- Bestimmung von Lösemittleigenschaften und Beschreibung der Handhabung von OME im Labor,
- Verfahrensoptimierung der Heißextraktion, automatisierten Extraktion sowie der Bindemittelrückgewinnung mit OME als Lösemittel (Destillation),

- Reihenuntersuchungen an Frischbindemittel, an Bindemittel nach Extraktion mit OME und Tri als Lösemittel,
- Untersuchungen zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

Die Untersuchungen und Analysen wurden an insgesamt zehn Asphaltmischgutvarianten durchgeführt, wobei drei Varianten lediglich zur Verfahrensoptimierung eingesetzt wurden. Reihenuntersuchungen zur Ergebnisvalidierung wurden an sieben Asphaltmischgutvarianten durchgeführt. Drei Asphaltmischgutvarianten wurden zusätzlich für Vergleichsuntersuchungen mit insgesamt vier weiteren Prüfstellen verwendet. Alle verwendeten Asphaltmischgutvarianten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Keine der Asphaltmischgutvarianten beinhaltet Asphaltgranulat. Die Herstellung des Asphaltmischguts für die Reihenuntersuchungen erfolgte zum größten Teil im großtechnischen Maßstab. Eine Asphaltmischgutvariante (Variante 4) wurde gezielt im Labor zusammengesetzt und hergestellt.

**Tabelle 1: Für die Extraktion verwendete Asphaltarten beziehungsweise -sorten**

Variante	Asphaltmischgut	Bitumen	Anwendungsbereich
1, 2, 3	AC 11 D S aus Asphaltmischanlage (Laborbestände des ISBS)	50/70	Verfahrensoptimierung Heißextraktion und Automatenextraktion mit OME als Lösemittel
4	AC 11 D S im Labor zusammengesetzt	50/70	Reihenuntersuchungen
5	PA 8 aus Asphaltmischanlage	40/100-65 A	
6	SMA 11 S aus Asphaltmischanlage	25/55-55 A	
7	AC 32 T S aus Asphaltmischanlage	70/100	
8	AC 22 T S aus Asphaltmischanlage	50/70	Reihenuntersuchungen und Vergleichsuntersuchung
9	SMA 11 S aus Asphaltmischanlage	25/55-55 A	
10	MA 11 S aus Asphaltmischanlage	20/30 NV	

Von den Asphaltmischgutvarianten 4 bis 10 wurde das (frische) Originalbindemittel ebenfalls beprobt (Probenentnahme bei Anlieferung), um die Veränderung der Bindemittleigenschaften durch die Beanspruchung infolge der Asphaltmischgutherstellung und der Bindemittelextraktion einschätzen zu können. Es wurden die Untersuchungen gemäß Tabelle 2 durchgeführt.

### 3 Untersuchungsergebnisse

#### 3.1 Lösemittleigenschaften

OME ist gemäß Gefahrstoffverordnung weder als gesundheitsschädlich noch als giftig oder sehr giftig einzustufen. Untersuchungen mittels GCMS-Analyse zeigen, dass in sehr geringen Mengen andere, chemisch ähnliche Verbindungen im Lösemittel OME vorhanden sind, von denen aufgrund der sehr geringen

Konzentration nicht von einer Gefährdung ausgegangen werden kann. Aus Sicht des Gesundheitsschutzes und der Arbeitssicherheit liegen derzeit keine Erkenntnisse vor, die eine Einstufung von OME bei der Verwendung als Lösemittel zur automatisierten Extraktion von Bitumen aus Asphaltmischgut als bedenklich oder ungeeignet erfordern.

OME wirkt reizend auf Haut, Augen und Verdauungstrakt und hat einen intensiven Geruch, der bereits in Spuren wahrnehmbar ist und oft als störend empfunden wird. Setzen sich Lösemitteldämpfe in den Haaren, der Kleidung oder an Oberflächen ab, nimmt schnell der gesamte Laborbereich den Geruch des

Lösemittels an. Dieser "verfliegt" aufgrund des hohen Siedepunkts von OME (ca. 193 °C) nur sehr langsam. Subjektiv kann es bei längerem Kontakt mit Lösemitteldämpfen zu psychosomatischen Beeinträchtigungen (zum Beispiel Kopfschmerzen, Übelkeit, Reizhusten oder Schwindelanfälle) kommen, die jedoch keine toxische Ursache haben. Das Reinigen von Oberflächen mit anderen Pflanzenölestern sowie das häufigere Reinigen beziehungsweise Wechseln der Arbeitsschutzbekleidung können dabei die Verbreitung des Geruchs bedingt hinauszögern.

**Tabelle 2: Übersicht über die ermittelten Kenngrößen von Asphaltmischgut und Bindemittel**

	Untersuchungsmethode	Kenngröße/Ergebnis			
Mischgutzusammensetzung nach Bindemittelextraktion und Destillation	Siebanalyse	Korngrößenverteilung	KGV	M.-%	
	Bindemittelgehalt	Siebliendarstellung	k. A.	k. A.	
physikalische Bindemittelleigenschaften	Erweichungspunkt Ring und Kugel	Erweichungspunkt	EP RuK	°C	
	Nadelpenetration	Penetration	Pen	mm/10	
	Kraftduktilität	maximale Zugkraft	Duktilität	$F_{max}$	N
				k. A.	mm
		Verformungsarbeit	$W_{gesamt}$	J/cm <sup>2</sup>	
			$W_{0-0,2m}$	J/cm <sup>2</sup>	
	$W_{0,2-0,4m}$		J/cm <sup>2</sup>		
	DSR-Analyse	komplexer Schermodul	$G^*$	Pa	
		Phasenwinkel	$\delta$	°	
	BBR-Analyse	Kriechsteifigkeit	S	MPa	
		m-Wert	m	-	
	MSCR-Test*	prozentuale Rückbildung	$R_{100}$	%	
			$R_{1600}$	%	
$R_{3200}$			%		
verbleibende Kriechdehnung		$J_{nr\_100}$	kPa <sup>-1</sup>		
		$J_{nr\_1600}$	kPa <sup>-1</sup>		
	$J_{nr\_3200}$	kPa <sup>-1</sup>			
Elastische Rückstellung*		EL	%		

\*nur an Polymermodifizierten Bitumen

Der stärkste Kontakt mit Lösemitteldämpfen entsteht bei der Entnahme des Verdampfungskolbens von der Extraktionsanlage beziehungsweise vom Rotationsverdampfer sowie beim Öffnen von Waschkammer und Zentrifuge. Für diese Verfahrensschritte empfiehlt sich daher das Tragen einer Atemschutzmaske.

Ab einer Temperatur von ca. 245 °C sind die Lösemitteldämpfe von OME bei Kontakt mit Sauerstoff spontan entflammbar. Dies führt zu einer erhöhten Explosionsgefahr. Um den Verdampfungs-Kondensations-Kreislauf bei der Heißextraktion mit OME als Lösemittel starten zu können, werden trotz Isolierung der Außenwandung Temperaturen von ca. 400 °C benötigt. Dies führt zu einem hohen Explosionsrisiko. Die Anwendung der

Heißextraktion mit OME als Lösemittel darf daher aus Gründen der Arbeitssicherheit nicht erfolgen.

Tri weist im Vergleich zu OME bei Raumtemperatur eine viermal höhere Lösekraft auf. Da Lösevorgänge temperatur- und druckabhängig sind, kann OME durch die Anpassung der Parameter auch ein guter Bitumenlöser sein. Die Prozesse bei der Extraktion von Bitumen aus Asphalt dauern dennoch bei Verwendung von OME als Lösemittel deutlich länger als bei Verwendung von Tri als Lösemittel.

Während der automatisierten Extraktion wird das verwendete Lösemittel kontinuierlich zurückgewonnen. Von den zur Extraktion notwendigen Lösemittelmengen (ca. drei Liter) werden nach Abschluss der Extraktion lediglich ca. 200 ml gemeinsam mit dem Bitumen in den Verdampfungskolben überführt. An-

schließlich werden die beiden Phasen im Rotationsverdampfer getrennt. Nach zehnfacher Anwendung des Lösemittels zur Extraktion und anschließender Rückgewinnung konnte mittels GCMS-Analyse keine Veränderung des Lösemittels festgestellt werden.

3.2 Technische Rahmenbedingungen

Für die Anwendung von OME als Lösemittel für die Bindemittelrückgewinnung aus Asphaltmischgut in einem gängigen Asphaltlabor sind verschiedene technische Anpassungen notwendig.

Das Lösemittel OME weist einen sehr hohen Siedepunkt auf, welcher bei atmosphärischem Druck deutlich überschritten werden muss, um in einer Extraktionsanlage kontinuierlich rückgewonnen werden zu können. Die hohen Temperaturen würden einerseits ein hohes Risiko hinsichtlich Explosionsgefährdung darstellen und andererseits das Bindemittel stark verändern. Wird der Druck in einer Extraktionsanlage abgesenkt, kann der Prozess der Lösemittelrückgewinnung bei deutlich moderateren Temperaturen ablaufen und das Bindemittel wird geschont. Die automatische Extraktion von Bitumen aus Asphaltmischgut mit OME als Lösemittel sollte daher in einer geschlossenen Anlage deutlich unterhalb des Atmosphärendrucks erfolgen. Ein Großteil der derzeit im Umlauf befindlichen Extraktionsanlagen erfüllt diese Anforderungen nicht, da sie technisch einfacher gebaut sind.

Die Anforderungen an die Dichtheit der Extraktionsanlage führen zu sehr geringen OME-Emissionen, sofern die Abluft direkt in einen Laborabzug geleitet wird. Einen noch besseren Schutz vor Lösemitteldämpfen bietet eine Einhausung der Extraktionsanlage mit zusätzlicher Luftabsaugung. Diese wird jedoch nicht als zwingend erforderlich angesehen.

Die in diesem Forschungsprojekt verwendete Extraktionsanlage befindet sich noch in der Entwicklungsphase und weist insbesondere bei der Dichtigkeit Schwächen auf.

Enthaltene Dichtungen sind teilweise nicht gegen OME beständig und weisen bereits nach kurzer Betriebs- oder Standdauer Undichtigkeiten auf. Für die Verwendung von OME als Lösemittel bei der Bindemittelrückgewinnung muss zunächst eine solche Extraktionsanlage angeschafft werden. Die Anwendbarkeit der Heißextraktion mit OME als Lösemittel wird aus Arbeitsschutzgründen ausgeschlossen.

Die Rückgewinnung des Bindemittels durch Trennung der Lösemittelreste aus dem Bindemittel-Lösemittelgemisch nach Extraktion ist prinzipiell mit herkömmlichen Rotationsverdampfern möglich, jedoch mit den hier eingesetzten Verfahren nicht vollständig. Nicht abdestillierbare Reste des Lösemittels OME verbleiben somit in der Bitumenprobe. Es wird vermutet, dass der zur Destillation verwendete Gerätetyp einen starken Einfluss auf die im Bitumen verbleibende Lösemittelmenge hat. Vorhandene Destillationsanlagen können weiter verwendet werden, sofern enthaltene Dichtungen nicht direkt mit dem Lösemittel in Kontakt kommen und ein Druck von 5±1 mbar konstant gehalten werden kann.

3.3 Einfluss von OME auf Ergebnisse der Mischgutanalyse

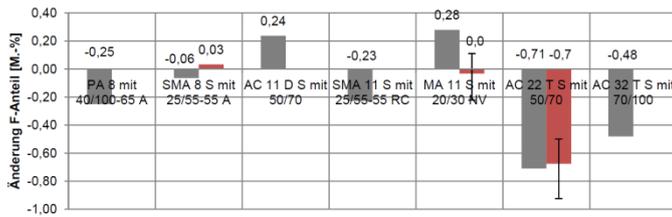
Die Spannweite der Einzelwerte für alle Ergebnisse der Mischgutanalyse (getrennt nach Extraktion mit Tri und OME) ist geringer als die kritische Spannweite. Folglich gibt das arithmetische Mittel der fünf Einzelwerte einen präzisen Wert als Ergebnis an. Für die nachfolgenden Abbildungen werden die Differenzen der Ergebnisse (Mittelwert Tri – Mittelwert OME) der beiden Messreihen vergleichend dargestellt. Der Referenzwert (Null-Wert) stellt das Ergebnis dar, welches unter Anwendung von Tri als Lösemittel ermittelt wurde. Zusätzlich ist die Präzision des zugrundeliegenden Verfahrens in Tabelle 3 angegeben. Sind die Differenzen der Messreihen beider Verfahren kleiner als die Präzision des Verfahrens, kann eine Ergebnisänderung nicht eindeutig dem Lösemittel OME zugeschrieben werden, da dieses nicht so präzise ermittelt werden kann. Da die hier eingesetzten Verfahren und die verwendeten Geräte teilweise sehr unterschiedlich sind, wird die Vergleichspräzision angewandt, um die Verfahren miteinander zu vergleichen.

Tabelle 3: Verfahrenspräzision für Kenngrößen der Mischgutanalyse gemäß FGSV (2013)

Kenngröße	Art der Präzision	Standardabweichung [M.-%]	Präzision [M.-%]
Fülleranteil < 0,063	Wiederholpräzision Vergleichspräzision	$\sigma_r = 0,22$ $\sigma_R = 0,52$	$r = 0,6$ $R = 1,5$
Bindemittelgehalt Gruppe 1	Wiederholpräzision Vergleichspräzision	$\sigma_r = 0,08$ $\sigma_R = 0,14$	$r = 0,22$ $R = 0,36$
Bindemittelgehalt Gruppe 2	Wiederholpräzision Vergleichspräzision	$\sigma_r = 0,13$ $\sigma_R = 0,24$	$r = 0,39$ $R = 0,66$
Gruppe 1: Asphalttragdeckschichtmischgut, Asphaltbeton für Asphaltdeckschichten, Splittmastixasphalt, Offenporiger Asphalt Gruppe 2: Asphalttragschichtmischgut, Asphaltbinder, Gussasphalt			

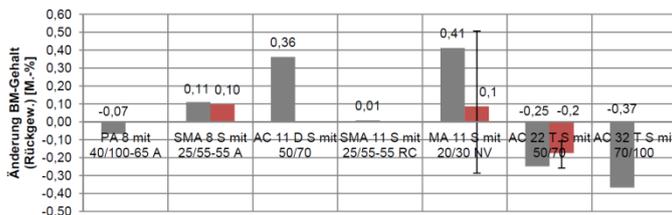
Als Ergebnis der Vergleichsuntersuchung wird für jede Prüfstelle ein Mittelwert aus den Einzelergebnissen gebildet. Die vorhandenen Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen sind in roter Farbe mit zugehöriger Spannweite der jeweiligen Mittelwerte dargestellt. Für die Variante SMA 8 wird keine Spannweite der Vergleichsuntersuchung angegeben, da nur ein Ergebnis vorliegt.

Es zeigen sich mischgutabhängige Differenzen in den Ergebnissen der ermittelten Fülleranteile von +0,28 bis -0,71 M.-% (Bild 1). Bei zwei Mischgutvarianten (AC 11 D S mit 50/70 und MA 11 S mit 20/30V) wurde ein Fülleranteil ermittelt, der oberhalb des Fülleranteils bei Verwendung von Tri als Lösemittel liegt, bei den anderen fünf Mischgutvarianten wurde ein geringerer Fülleranteil ermittelt. Die Differenzen im Fülleranteil bei sechs der sieben Mischgutvarianten liegen stark unterhalb der zulässigen Differenzen bei der Wiederholpräzision des Verfahrens unter Anwendung von Tri als Lösemittel. Die größte Abweichung von -0,71 M.-% zeigt sich bei der Variante AC 22 T S, welche jedoch deutlich unterhalb der zulässigen Spanne der Vergleichspräzision von 1,5 M.-% liegt. Die bestimmten Ergebnisse für den Fülleranteil unter Anwendung von OME als Lösemittel der Asphaltmischgutvarianten entsprechen daher den Ergebnissen unter Anwendung von Tri als Lösemittel.



**Bild 1:** Änderung in den Ergebnissen des Füllergehalts (F-Anteil) infolge der Extraktion mittels OME anstelle von Tri (grau: ISBS, rot: Vergleichsuntersuchung mit Spannweite).

Die Differenzen in den Ergebnissen des löslichen Bindemittelgehalts nach dem Rückgewinnungsverfahren sind ebenfalls mischgutabhängig und meist innerhalb der Grenzen der Wiederholpräzision (Bild 2). Einzig die Variante MA 11 S überschreitet die Vergleichspräzision geringfügig, befindet sich allerdings deutlich innerhalb der Grenzen der Wiederholpräzision. Das Ergebnis der Vergleichsuntersuchung zeigt, dass der für die Variante MA 11 S bestimmte Bindemittelgehalt im Mittel in etwa dem Referenzbindemittelgehalt entspricht. Die Differenzen sind teilweise positiv und teilweise negativ.



**Bild 2:** Änderung in den Ergebnissen des löslichen Bindemittelgehalts (BM-Gehalt) nach Rückgewinnungsverfahren infolge der Extraktion mittels OME anstelle von Tri (grau: ISBS, rot: Vergleichsuntersuchung mit Spannweite).

Eine Trennung der Asphaltkomponenten und die Bestimmung der Zusammensetzung des Asphaltmischguts mit OME können mit der verwendeten Extraktionsanlage mit ähnlicher Präzision wie unter Anwendung von Tri als Lösemittel erfolgen. Dies setzt eine dauerhaft zuverlässige Funktionsweise der Extraktionsanlage voraus.

### 3.4 Einfluss von OME auf Eigenschaften rückgewonnener Bindemittel

Das mit OME zurückgewonnene Bitumen weist einen charakteristischen Geruch auf, der an verbrannten Kork erinnert. Bei der Wiedererwärmung der Teilproben tritt dieser Geruch so stark auf, dass unmittelbar auf die Rückgewinnung mit OME geschlossen werden kann.

In der Folge werden die Ergebnisse aus konventionellen Bitumenprüfungen (Erweichungspunkt Ring und Kugel sowie Nadelpenetration), aus rheologischen Bitumenprüfungen zur Ansprache des Tieftemperaturverhaltens mittels BBR (Biegekriechsteifigkeit und m-Wert bei -16 °C) sowie die Ergebnisse aus rheologischen Bitumenprüfungen im Bereich der oberen Gebrauchstemperatur mittels DSR (komplexer Schermodul und Phasenwinkel bei 60 °C) dargestellt. Neben den Ergebnissen der Prüfungen an dem am ISBS extrahierten Bitumen werden

die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen als Mittelwert mit Spannweite angegeben. Die Präzision der Kenngrößen aus den Bitumenprüfungen sind in Tabelle 4 angegeben.

Als Ergebnis der Vergleichsuntersuchung wird für jede Prüfstelle ein Ergebnis aus maximal drei Einzelergebnissen gebildet. Die vorhandenen Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen sind in roter Farbe mit zugehöriger Spannweite der jeweiligen Mittelwerte dargestellt. Für die Variante SMA 8 wird keine Spannweite der Vergleichsuntersuchung angegeben, da nur ein Ergebnis vorliegt.

Für die nicht modifizierten und für die Polymermodifizierten Bitumen zeigen sich geringere Werte für den Erweichungspunkt RuK nach Rückgewinnung mit OME als Lösemittel, für das viskositätsveränderte Bindemittel 20/30V höhere (Bild 3). Ausnahme bildet das Straßenbaubitumen 70/100 aus dem Mischgut AC 32 T S, bei dem es im Erweichungspunkt keine Abweichungen zu dem Ergebnis nach Extraktion mit Tri als Lösemittel gibt. Die größten Abweichungen zeigen sich bei dem Straßenbaubitumen 50/70, sowohl nach Extraktion aus AC 11 D S als auch nach Extraktion aus AC 22 T S. Für die Varianten mit 50/70 liegen die Differenzen außerhalb der für das Verfahren angegebenen Vergleichspräzision. Alle anderen Bindemittelvarianten weisen Differenzen im Erweichungspunkt innerhalb der für das Verfahren zulässigen Präzision unter Vergleichsbedingungen auf. Überwiegend weisen die Ergebnisse des Erweichungspunkts Ring und Kugel nach der Extraktion mit OME geringere Werte auf als nach der Extraktion mit Tri als Lösemittel. Meist sind die Differenzen innerhalb der Grenzen der Vergleichspräzision, teilweise sogar innerhalb der Wiederholpräzision. Auffällig ist die große Spannweite der Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen.

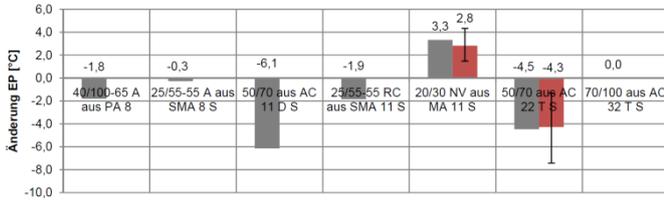
**Tabelle 4:** Verfahrenspräzision für die ermittelten Kenngrößen aus den Bitumenprüfungen

Kenngröße	Art der Präzision	Präzision
EP RuK, nicht modifizierte Bitumen, Wasser	Wiederholpräzision Vergleichspräzision	r = 1,0 °C R = 2,0 °C
EP RuK, Polymermodifizierte Bitumen, Wasser	Wiederholpräzision Vergleichspräzision	r = 1,5 °C R = 3,5 °C
EP RuK, Glycerol	Wiederholpräzision Vergleichspräzision	r = 1,5 °C R = 5,5 °C
Pen < 50 mm/10	Wiederholpräzision Vergleichspräzision	r = 2 mm/10 R = 3 mm/10
Pen ≥ 50 mm/10	Wiederholpräzision Vergleichspräzision	r = 4 % des Mittelwerts R = 6 % des Mittelwerts
Komplexer Schermodul	Vergleichspräzision	R < 10 % des Mittelwerts*
Phasenwinkel	Vergleichspräzision	R < 5 % des Mittelwerts*
Kriechsteifigkeit	Wiederholpräzision Vergleichspräzision	r = 9 % des Mittelwerts R = 27 % des Mittelwerts
m-Wert	Wiederholpräzision Vergleichspräzision	r = 4 % des Mittelwerts R = 13 % des Mittelwerts

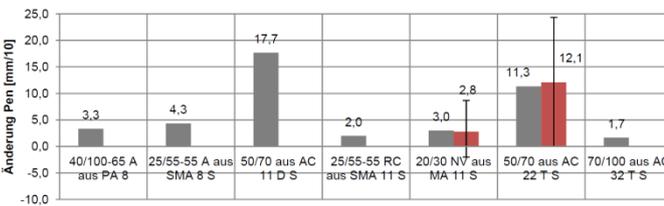
\*nicht genau bestimmt

Nach Extraktion der Bindemittel mit Tri als Lösemittel weist das Polymermodifizierte Bitumen 40/100-65A aus PA 8 die größte Nadeleindringtiefe auf (50,3 mm). Daraus ergeben sich gerundet dieselben Werte für die Präzision der Bindemittel mit einem Penetrationswert < 50 mm (r = 2, R = 3). Für alle Bindemittel zeigen sich nach Extraktion mit OME als Lösemittel größere

Werte der Nadelpenetration (siehe Bild 4). Das mit OME zurückgewonnene Bitumen ist folglich weicher als das mit Tri zurückgewonnene. In drei Fällen (25/55-55RC aus SMA 11 S, 20/30V aus MA 11 S und 70/100 aus AC 32 T S) sind die sich ergebenden Differenzen innerhalb der Grenzen für die Vergleichspräzision des Verfahrens, in vier Fällen wird die Grenze der Verfahrenspräzision zum Teil deutlich überschritten. Mit einer Eindringtiefe von 17,7 mm/10 weist das Straßenbaubitumen 50/70 aus AC 11 D S die größten Abweichungen auf.

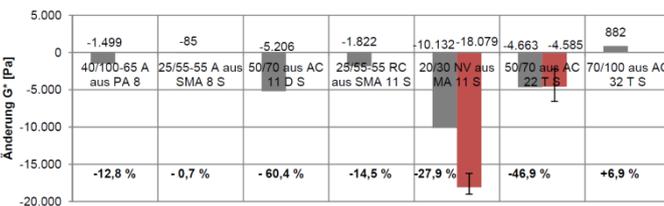


**Bild 3:** Änderung in den Ergebnissen des Erweichungspunkts (EP) infolge der Extraktion mittels OME anstelle von Tri (grau: ISBS, rot: Vergleichsuntersuchung mit Spannweite).



**Bild 4:** Änderung in den Ergebnissen der Nadelpenetration (Pen) infolge der Extraktion mittels OME anstelle von Tri (grau: ISBS, rot: Vergleichsuntersuchung mit Spannweite).

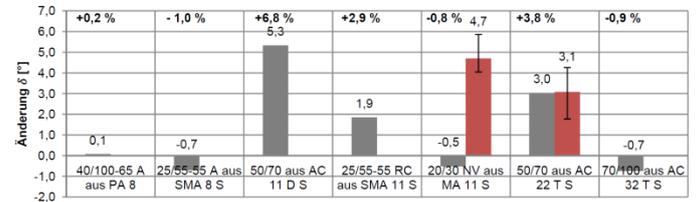
Die Präzision der Bestimmung des komplexen Schermoduls ( $G^*$ ) ist bisher nicht ermittelt, die DIN EN 14770 gibt für die Vergleichspräzision Näherungswerte von  $\leq 10\%$  an. Innerhalb dieser Präzision liegen die Ergebnisse der Bindemittel 25/55-55A aus SMA 8 S und 70/100 aus AC 32 T S. Die Ergebnisse aller weiteren mit OME extrahierten Bitumen überschreiten diese Präzision zum Teil deutlich. Die Differenzen sind daher nicht den Prüfverfahren sondern dem Extraktionsverfahren zuzumessen (Bild 5).



**Bild 5:** Änderung in den Ergebnissen des komplexen Schermoduls ( $G^*$ ) bei 60 °C und 1,59 Hz infolge der Extraktion mittels OME anstelle von Tri (grau: ISBS, rot: Vergleichsuntersuchung mit Spannweite).

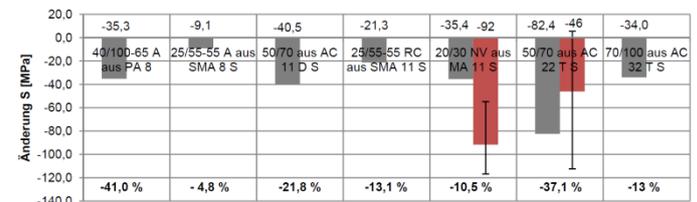
Die Präzision der Bestimmung des Phasenwinkels ist bisher nicht ermittelt, die DIN EN 14770 gibt für die Vergleichspräzision Näherungswerte von  $\leq 5\%$  an. Die Differenzen in den Ergebnissen des Phasenwinkels nach der Extraktion mit den verschiedenen Lösemitteln liegen weitestgehend deutlich unterhalb der Vergleichspräzision des Verfahrens (Bild 6). Die Grenze wird lediglich bei einer Variante (50/70 aus AC 11 D S)

um 1,8 % überschritten. Sofern das Lösemittel OME einen starken Einfluss auf die Polymere der Polymermodifizierten Bitumen hätte, sollten sich im Phasenwinkel signifikante Unterschiede zeigen. Dies lässt sich an der durchgeführten Versuchsreihe nicht erkennen.



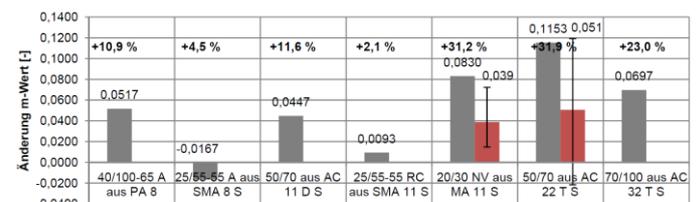
**Bild 6:** Änderung in den Ergebnissen des Phasenwinkels ( $\delta$ ) bei 60 °C und 1,59 Hz infolge der Extraktion mittels OME anstelle von Tri (grau: ISBS, rot: Vergleichsuntersuchung mit Spannweite).

Die Ergebnisse der BBR-Analytik zeigen einheitlich für alle mit OME zurückgewonnenen Bindemittel eine Abnahme der Biege- kriecheifigkeit (S) bei -16 °C (Bild 7). Die angegebene Präzision unter Vergleichsbedingungen ist mit 27 % sehr weit, wird aber dennoch von zwei Bindemittelvarianten überschritten.



**Bild 7:** Änderung in den Ergebnissen der Biegekriecheifigkeit (S) bei -16 °C infolge der Extraktion mittels OME anstelle von Tri (grau: ISBS, rot: Vergleichsuntersuchung mit Spannweite).

Der m-Wert nimmt korrespondierend zur abnehmenden Steifigkeit in den meisten Fällen zu (Bild 8).



**Bild 8:** Änderung in den Ergebnissen des m-Wertes bei -16 °C infolge der Extraktion mittels OME anstelle von Tri (grau: ISBS, rot: Vergleichsuntersuchung mit Spannweite).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die physikalischen Eigenschaften von mit OME zurückgewonnenen Bitumen teilweise mit den Eigenschaften von mit Tri zurückgewonnenen Bitumen ident, teilweise sehr unterschiedlich sind. Im Bereich hoher Temperaturen zeigen sich die Unterschiede weniger stark ausgeprägt als im Tieftemperaturbereich. Der überwiegende Teil der durchgeführten Untersuchungen weist darauf hin, dass das mit OME zurückgewonnene Bitumen weicher als das mit Tri zurückgewonnene Bitumen ist. Der Erweichungspunkt Ring und Kugel, der komplexe Schermodul bei 60 °C sowie die Biegekriecheifigkeit bei -16 °C nehmen ab, die Nadelpenetrationen und der m-Wert bei -16 °C nehmen

zu. Die nachgewiesenen Lösemittelreste im rückgewonnenen Bitumen sind eine plausible Erklärung dafür. Über den gesamten Bereich der Prüftemperaturen liegen die im Bitumen verbleibenden Lösemittelreste in flüssiger Form vor und wirken wie ein Schmierstoff in der Bitumenstruktur. Mit zunehmendem OME-Anteil im Bitumen ist mit einer Abnahme der Steifigkeit des Bitumens zu rechnen. Die Lösemittlrückstände im Bitumen sind vermutlich insbesondere von der verwendeten Apparatur zur Lösemittlrückgewinnung abhängig. Bei den Vergleichsuntersuchungen kamen Rotationsverdampfer verschiedener Hersteller und Ausführungen zum Einsatz. Resultierende Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen differieren teilweise nur minimal von den Ergebnissen der mit Tri zurückgewonnenen Bindemittel. Es wird daher vermutet, dass die hier getroffenen Vorgaben für den Vorgang der Destillation weiter präzisiert werden sollten, um die Vergleichbarkeit der Eigenschaften der mit OME zurückgewonnenen Bindemittel zu gewährleisten.

### 3.5 Wirtschaftliche Auswirkungen

Die Verwendung von OME als Substitut für Trichlorethylen zur Extraktion von Bitumen aus Asphaltmischgut erfordert eine teilweise Umrüstung im Asphaltlabor. Extraktionsanlagen, die mit Tri arbeiten und nicht mit einer Vakuumtechnik ausgerüstet sind, müssen durch eine technisch aufwendigere und dadurch teurere Extraktionsanlage ersetzt werden. Für eine geeignete Extraktionsanlage ist im Vergleich zu einer herkömmlichen Extraktionsanlage mit Mehrkosten von ca. 100 % zu rechnen.

Die in diesem Forschungsprojekt verwendeten Extraktionsanlagen befinden sich noch in der Entwicklungsphase und sind sehr wartungsintensiv. In unregelmäßigen Abständen (ca. 3 bis 20 Wochen) sind eine Vielzahl an Dichtungen auszutauschen, da diese im Kontakt mit OME quellen und an Dichtigkeit verlieren. Für den Betrieb einer derartigen Extraktionsanlage ist mit deutlich höheren Betriebskosten und eventuellen Ausfallzeiten zu rechnen.

Geruchsemissionen von OME können minimiert werden, indem die Extraktionsanlage in einer Einhausung untergebracht wird. Mindestens sollten die von der Vakuumpumpe ausgetragenen Lösemitteldämpfe in einen Abzug geleitet werden.

Das im Vergleich zu Tri deutlich geringere Bitumen-Lösevermögen sowie der hohe Siedepunkt von OME führen zu einem höheren Zeitbedarf für die Extraktion. Mit den in diesem Forschungsprojekt optimierten Extraktionsparametern ist in etwa von einer Verdoppelung der Extraktionszeiten auszugehen. Es ist zu erwarten, dass der Durchsatz an Extraktionen bei Anwendung von OME als Lösemittel bei gleicher Anzahl an Extraktionsanlagen deutlich verringert wird.

Viele Kunststoffe sind nicht gegen OME beständig, was gegebenenfalls den Austausch von Geräten oder Werkzeugen (zum Beispiel Spritzflaschen) erfordert. Die Lösemittelbeständigkeit verschiedener Kunststoffe gegenüber OME ist derzeit nicht systematisch überprüft.

Der derzeitige Preis für OME liegt bei ca. 19,20 Euro/l und damit deutlich über jenem von Tri. Die großtechnische Herstellung von OME lässt jedoch geringere Produktionskosten und dadurch niedrigere Verkaufspreise erwarten.

Die durchgeführten Untersuchungen signalisieren, dass OME nach Rückgewinnung aus Bitumen häufig wiederverwendet werden kann, ohne sich chemisch zu verändern. Der Turnus des Lösemittelaustauschs in der Extraktionsanlage könnte dadurch deutlich verlängert werden und langfristig zu einem deutlich geringeren Lösemittelbedarf als bei Tri führen. Dies wird auch durch den hohen Siedepunkt des Lösemittels begünstigt, weshalb keine wesentlichen Lösemittelverluste bei der Extraktion mit OME auftreten.

Über die zukünftige Verfügbarkeit von Lösemittel OME und geeigneter Extraktionsanlagen kann derzeit keine gesicherte Aussage getroffen werden. Eine Produktion in großen Mengen beziehungsweise Stückzahlen hat bisher nicht stattgefunden.

## 4 Zusammenfassung

Die Substitutionspflicht und das bevorstehende Verwendungsverbot von Trichlorethylen (Tri) für die Extraktion von Bitumen aus Asphaltmischgut erfordert die Suche nach einem geeigneten Lösemittel zur präzisen Mischgutanalyse und zur Bestimmung physikalischer Bindemittelleigenschaften. Dieses Forschungsprojekt liefert einen wesentlichen Beitrag zur Beurteilung einer möglichen Substitution von Tri durch Octansäuremethylester (OME). Dabei werden Aspekte des Gesundheits- und Arbeitsschutzes, technische und wirtschaftliche Rahmenbedingungen sowie Einflüsse auf die Ergebnisse der Mischgutanalyse und physikalischer Eigenschaften rückgewonnener Bindemittel beleuchtet.

OME ist ein nach derzeitigem Kenntnisstand weitestgehend ungefährlicher bitumenlösender Pflanzenölester mit einem Siedepunkt von ca. 193 °C, einem Erstarrungspunkt von ca. -40 °C und einem charakteristischen Geruch nach Kokos (daher auch Kokosester genannt). Ab einer Temperatur von ca. 245 °C sind die Lösemitteldämpfe bei Sauerstoffkontakt spontan entflammbar. Temperaturen über 200 °C müssen daher bei der Verwendung im Labor unbedingt vermieden werden, weshalb die Heißeextraktion aus Arbeitsschutzgründen mit OME als Lösemittel nicht durchgeführt werden sollte. Die Extraktion in einer geschlossenen Anlage bei abgesenktem Druck ermöglicht die Reduzierung der Siedetemperatur und somit die automatisierte Durchführung einer Bindemittelextraktion unter Anwendung von OME.

In diesem Forschungsprojekt wurden Untersuchungen an insgesamt sieben Asphaltmischgutvarianten mit unterschiedlichen Bindemitteln durchgeführt. Die Anzahl der Asphaltmischgutvarianten ist zu gering, um statistisch abgesicherte Aussagen ableiten zu können, ist jedoch eine erste wesentliche Grundlage, um Einschätzungen vornehmen zu können.

In den Ergebnissen der Mischgutanalyse zeigen sich unter Anwendung von OME im Vergleich zu Ergebnissen unter Anwendung von Tri als Lösemittel keine signifikanten Unterschiede. Sowohl der bestimmte Bindemittelgehalt als auch der bestimmte Füllanteil sind unter Anwendung der beiden Lösemittel weitestgehend als gleich zu bewerten.

In dem an die Extraktion anschließenden Prozess der Bindemittlrückgewinnung wird das Lösemittel im Rotationsverdampfer von der Bitumenphase getrennt. Dieser Vorgang der Destillation wurde für üblicherweise im Asphaltlabor vorhandene Rotati-

onsverdampfer weitestgehend optimiert. Es war jedoch nicht möglich, das gesamte Lösemittel von der Bitumenphase zu trennen, weshalb Lösemittelreste im Bitumen verblieben. Diese führen zu Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften der rückgewonnenen Bindemittel. Mehrheitlich zeigt sich das mit OME zurückgewonnene Bindemittel in allen angesprochenen Temperaturbereichen weicher als nach Rückgewinnung mit Tri. Die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen deuten an, dass die Menge der im Bitumen verbleibenden Lösemittelreste vom verwendeten Destillationsgerät abhängt und dadurch die Vergleichbarkeit von Ergebnissen aus Bitumenprüfungen an mit OME zurückgewonnenen Bindemitteln zu gering ist.

#### 4.1 Vorschläge für weiterführende Untersuchungen

Der Destillationsprozess stellt aufgrund der hohen Siedetemperatur des Lösemittels OME (193 °C statt 87 °C bei Tri) eine Herausforderung dar, die möglicherweise technische Anpassungen der Destillationsapparatur erfordert. Die technischen Einflüsse auf den Verbleib von Lösemittelresten im Bitumen sollten systematisch überprüft und gegebenenfalls in einer Prüfvorschrift verankert werden. Nur so kann die Vergleichbarkeit der Bestimmung von physikalischen Bitumeneigenschaften sichergestellt werden.

Die Entwicklungsphase der Extraktionsanlage sollte zeitnah abgeschlossen werden, damit die Gerätetechnik zuverlässig ist. Schließlich sollten beim endgültigen Verwendungsverbot von Tri Geräte in ausreichender Anzahl bereitgestellt werden können.

Im Anschluss an die Optimierung der Extraktionsanlage und der Destillation sollten die Präzision der Verfahren zur Mischgutanalyse sowie der Verfahren zur Bestimmung von physikalischen Kenngrößen am rückgewonnenen Bindemittel unter Anwendung von OME als Lösemittel neu bestimmt werden. Erst dann lassen sich zuverlässig Kennwerte für vertragliche Belange festlegen. Es wird empfohlen, einen Ringversuch mit mindestens 13 teilnehmenden Prüfstellen zu initiieren, sobald ausreichend Geräte im Umlauf sind.

Das Lösemittel OME gilt für den Anwendungsbereich der automatisierten Extraktion als unbedenklich, ist aber bisher nicht weiter erprobt. In jedem Fall sollte eine arbeitsmedizinische Begleitung in der Routineanwendung erfolgen, um Arbeitsplatzkonzentrationen und eventuelle Langzeitfolgen frühzeitig zu erkennen.

In diesem Forschungsprojekt wurde festgestellt, dass OME nach Rückgewinnung oftmals wiederverwendet werden kann, ohne sich dabei unzulässig chemisch zu verändern. Die Grenze der wiederholten Anwendbarkeit von OME sollte bestimmt werden und Parameter angegeben werden, die dem Anwender eine Kontrolle der Lösemittelqualität ermöglichen.