

## Ermittlung der Eigenschaften des nach Extraktion zurückgewonnenen bitumenhaltigen Bindemittels unter Verwendung von Trichlorethen (Tri) und Tetrachlorethen (Per)

FA 7.301

Forschungsstelle: Technische Universität München, Centrum Baustoffe und Materialprüfung, Lehrstuhl für Werkstoffe und Werkstoffprüfung im Bauwesen (Prof. Dr.-Ing. C. Gehlen)

Bearbeiter: Wörner, T. / Patzak, T.

Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, Bonn

Abschluss: April 2021

### 1 Einleitung

In Deutschland wird zur Bestimmung des Bindemittelgehalts von Asphalt und somit auch für die Rückgewinnung des Bindemittels für weitere Untersuchungen Trichlorethen (Trichlorethylen, TRI) und alternativ Toluol eingesetzt. 2010 wurde Trichlorethen (TRI) in die Kandidatenliste der besonders besorgniserregenden Stoffe (substances of very high concern, SVHC) der Europäischen Chemikalienverordnung REACH aufgenommen. Seit April 2013 steht Trichlorethen (TRI) rechtswirksam in der Autorisierungsliste (Anhang XIV) der REACH. Inzwischen gibt es eine gesonderte Zulassung bis zum 21.04.2023, wonach Trichlorethen (TRI) in den Laboratorien des Asphaltstraßenbaus nur noch in Kleinmengen verwendet werden darf. Nach Europäischer Norm können für die Bindemittelgehaltsbestimmung eine große Anzahl an Lösemitteln Verwendung finden. Für einen schnellen Ersatz von Trichlorethen (TRI) bietet sich Tetrachlorethen (Tetrachlorethylen, umgangssprachlich: PER) an, da dieses Lösemittel bereits seit geraumer Zeit im angrenzenden europäischen Ausland eingesetzt wird.

### 2 Ziel des Vorhabens

Bevor Tetrachlorethen (PER) in diesen Bereichen eingesetzt werden kann, ist jedoch in einem ersten Schritt zu untersuchen, ob zu dem bisherigen Bewertungshintergrund mit Trichlorethen (TRI) beziehungsweise Toluol vergleichbare Ergebnisse vor allem hinsichtlich der Eigenschaften des rückgewonnenen Bindemittels erzielt werden können. Im Nachgang sind in einem zweiten Schritt im Rahmen eines getrennten Forschungsvorhabens die Präzisionsdaten der Prüfungen mit Tetrachlorethen (PER) zu ermitteln.

Die Eigenschaften des bitumenhaltigen Bindemittels im Asphalt werden entsprechend dem derzeit gültigen Regelwerk nach Rückgewinnung durch den Erweichungspunkt Ring und Kugel (EP RuK) bei Polymermodifizierten Bitumen zusätzlich durch die Elastische Rückstellung bestimmt. Im Rahmen des Vorhabens wurde auch die Möglichkeit des Einsatzes rheologischer Prüfungen im Dynamischen Scherrheometer (DSR) überprüft. Das Forschungsprojekt soll diesen Informationsbedarf decken und

insbesondere unter bauvertraglichen Aspekten die Übertragung der in den ZTV Asphalt StB-07/13 formulierten Grenzwerte und Toleranzen an den EP RuK auf die Eigenschaft der Äquisteifigkeitstemperatur prüfen.

### 3 Untersuchungsprogramm

Durch die Auswahl von insgesamt 50 Proben wird ein repräsentativer Querschnitt der in Deutschland eingesetzten Asphalte und Bitumen beziehungsweise Polymermodifizierten Bitumen sichergestellt (Tabelle 1).

Für alle 50 Untersuchungsvarianten wurden sowohl Proben des Asphaltmischguts als auch Proben des eingesetzten Bindemittels beschafft. Bei den 25 Varianten mit Asphaltgranulat liegen auch Proben des eingesetzten Asphaltgranulats vor. Für die Extraktionen standen zwei baugleiche Extraktionsanlagen (Asphaltanalysatoren) auf Basis der TP Asphalt-StB, Teil 1 zur Verfügung. Eine Anlage wurde hierbei mit Trichlorethen (TRI), die andere mit Tetrachlorethen (PER) betrieben.

**Tabelle 1: Ausgewählte Proben für die Untersuchungen**

	Asphalt mit AG		Asphalt ohne AG		
	Bitumen	PmB	Bitumen	PmB	KvB
Asphaltbetone AC für Asphaltdeckschichten	10	5	5		
Asphaltbinderschichten		10			
Asphalttragschichten					
Offenporige Asphalte PA				5	
Splittmastixasphalte SMA				10	
Gussasphalte MA					5

**Tabelle 2: Durchgeführte Bindemitteluntersuchungen an den frischen und rückgewonnenen Bindemitteln**

	Asphalt mit AG		Asphalt ohne AG		
	Bitumen	PmB	Bitumen	PmB	KvB
Erweichungspunkt RuK					
Elastische Rückstellung					
Äquisteifigkeitstemperatur					
Phasenwinkel					
Rückformung, Nachgiebigkeit					
Phasenübergangstemperatur					
ReVis - Zugviskosität					

Parallel zu der Probenbeschaffung mussten die Randbedingungen bei der Extraktion und der Bindemittelrückgewinnung festgelegt werden.

Die in Tabelle 2 aufgeführten Bindemitteluntersuchungen erfolgten an den nach den unterschiedlichen Extraktionen rückgewonnenen Bindemitteln aus dem jeweiligen Asphaltmischgut und dem Asphaltgranulat sowie an den Bindemitteln im Anlieferungszustand.

3.1 Voruntersuchungen zur Extraktion und Bindemittelrückgewinnung

Bei den in der Anfangsphase des Projekts durchgeführten Extraktionen zeigte sich im Tetrachlorethen-Analysator, dass die Gesteinskörnungen häufig in einem Vakuumschrank nachgetrocknet werden mussten. Als Möglichkeit der Verbesserung bietet sich die Zugabe von groben Gesteinskörnungen in deutlich größeren Kornklassen, als sie im zu prüfenden Asphalt vorkommen, an, um hierdurch die Siebflächen freizuhalten.

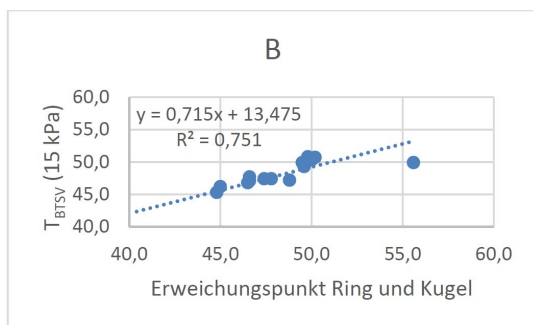
Die Ergebnisse der Vorversuche zur Rückgewinnung des Bindemittels nach Extraktion mit Tetrachlorethen (PER) zeigen auf, dass die Bindemittelrückgewinnung entgegen den Festlegungen der TP Asphalt-StB, Teil 3 bei 200 hPa erfolgen sollte. Die TP Asphalt-StB, Teil 3 sind entsprechend anzupassen.

3.2 Untersuchungen an den frischen und rückgewonnenen bitumenhaltigen Bindemitteln

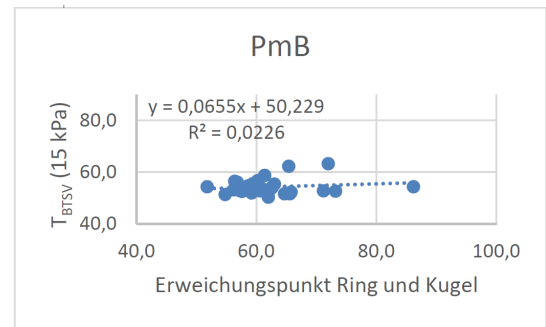
3.2.1 Untersuchungen zum Ersatz konventioneller Prüfungen

Um den Erweichungspunkt Ring und Kugel durch die Äquiviskositätstemperatur zu ersetzen, ist es von Bedeutung zu überprüfen, ob es Korrelationen zwischen diesen Werten gibt. In Bild 1 und 2 ist der Zusammenhang für Straßenbaubitumen beziehungsweise Polymermodifiziertes Bitumen dargestellt. Aus den Bildern ist abzuleiten, dass es einen Zusammenhang zwischen der Äquiviskositätstemperatur bei  $G^* = 15 \text{ kPa}$  und dem Erweichungspunkt Ring und Kugel für Straßenbaubitumen gibt. Für Polymermodifizierte Bitumen ergibt sich kein Zusammenhang, was darauf zurückzuführen ist, dass mit dem Erweichungspunkt Ring und Kugel keine Beschreibung der Eigenschaften von Polymermodifiziertem Bitumen möglich ist.

Für den möglichen Ersatz der elastischen Rückstellung bei den Polymermodifizierten Bitumen kommen die mit dem MSCR-Test ermittelten Ergebnisse (Rückformung und Nachgiebigkeit) in Frage. Die Rückformung im MSCRT könnte für die rückgewonnenen Bindemittel herangezogen werden, weshalb sich für die Frischbindemittel kein direkter Zusammenhang ergibt, konnte nicht geklärt werden. Für beide Ersatzprüfmethode ist jedoch ein ausreichender Bewertungshintergrund zu schaffen.



**Bild 1:** Zusammenhang zwischen Äquiviskositätstemperatur ( $G^* = 15 \text{ kPa}$ ) und dem Erweichungspunkt Ring und Kugel für die Straßenbaubitumen



**Bild 2:** Zusammenhang zwischen Äquiviskositätstemperatur ( $G^* = 15 \text{ kPa}$ ) und dem Erweichungspunkt Ring und Kugel für die Polymermodifizierten Bitumen

3.2.2 Darstellung der Bitumeneigenschaften nach den Extraktionen mit den verschiedenen Lösemitteln

Bei der Umstellung von Trichlorethen (TRI) auf Tetrachlorethen (PER) für die Extraktion von Asphalt ist es von besonderem Interesse, wie sich dies auf die Eigenschaften des rückgewonnenen Bindemittels auswirkt. Bei den Regressionsrechnungen ergaben sich die in Tabelle 3 dargestellten Kennwerte.

**Tabelle 3:** Ergebnisse der Regressionsrechnung (lineare Regression) zu den Bitumenkennwerten nach Extraktion/Rückgewinnung mit Trichlorethen (TRI) beziehungsweise mit Tetrachlorethen (PER) getrennt nach Asphaltgranulat und nach Asphaltmischgut

	Asphaltgranulat			Asphaltmischgut		
	a	b	R <sup>2</sup>	a	b	R <sup>2</sup>
EP RuK	0,95	3,55	<b>0,95</b>	1,03	-1,74	<b>0,99</b>
elast. Rückstellung	1,00	-2,41	<b>0,87</b>	0,91	3,96	<b>0,90</b>
T <sub>BTSV</sub> (15 kPa)	0,96	3,29	<b>0,93</b>	1,03	-2,12	<b>0,98</b>
δ <sub>BTSV</sub> (15 kPa)	0,34	49,58	<b>0,53</b>	1,00	-0,10	<b>0,99</b>
T <sub>BTSV</sub> (50 kPa)	0,91	6,01	<b>0,91</b>	1,03	-1,70	<b>0,99</b>
δ <sub>BTSV</sub> (50 kPa)	0,85	10,45	<b>0,90</b>	0,99	0,20	<b>0,99</b>
R	0,88	4,80	<b>0,88</b>	0,98	0,23	<b>0,95</b>
J	1,01	0,00	<b>0,87</b>	0,95	0,01	<b>0,89</b>
T <sub>PT</sub>	kein ausreichender Datenumfang					

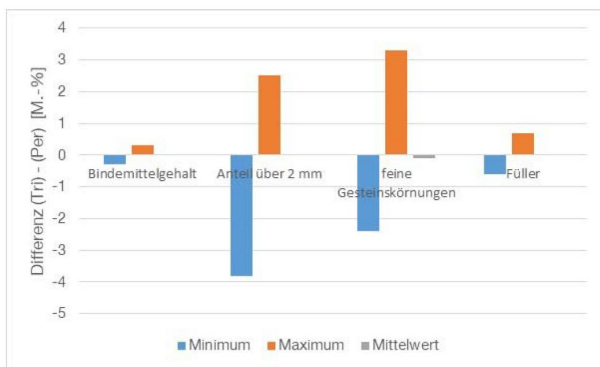
Beim Vergleich der Ergebnisse zeigt sich, dass die Regressionskoeffizienten für das Asphaltmischgut einheitlicher ausfallen als die für das Asphaltgranulat. Die Steigung der Gerade beträgt im Mittel 0,99, sodass sich die einzelnen Kennwerte im Wesentlichen nur über einen Versatz auf der y-Achse unterscheiden.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Ergebnisse für alle Bindemiteleigenschaften nach Extraktion mit Trichlorethen (TRI) und mit Tetrachlorethen (PER) sehr gut korrelieren und daher einem Ersatz von Trichlorethen nichts entgegensteht.

## 3.2.3 Darstellung der Unterschiede in der Asphaltzusammensetzung nach den Extraktionen mit den verschiedenen Lösemitteln

Für die Bewertung der Asphaltuntersuchungen mit Tetrachlorethen (PER) ist es auch von Bedeutung, wie sich die Extraktion auf die Zusammensetzung des Asphalts hinsichtlich Bindemittelgehalt, Anteil an Korn über 2 mm, Sandanteil und Füllergehalt auswirkt. In Abbildung 3 sind die über alle Asphalte gemittelten Ergebnisse im Überblick dargestellt.

Die Ergebnisse zum Bindemittelgehalt weichen im Mittel um 0,1 M.-% ab, bei einem Maximalwert von 0,3 M.-% für die Untersuchung von Asphaltgranulat (RA). Da sich das Asphaltgranulat durchgängig als kritischer erwiesen hat, wurden diese Daten bei der Mittelwertbildung außer Acht gelassen.



**Bild 3: Über die Asphalte gemittelten Ergebnisse der Differenzen aus den Extraktionen mit Trichlorethen (TRI) und mit Tetrachlorethen (PER)**

Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Ergebnisse der Extraktionen mit den zwei Lösemitteln immer innerhalb der Vergleichspräzisionen der TP Asphalt-StB liegen. Ausgehend von der Zusammensetzung der Asphalte kann demnach problemlos auf Tetrachlorethen umgestellt werden, wie es schon die Erkenntnisse aus dem Ausland gezeigt haben.

## 4 Ausblick

Aufgrund der ermittelten Ergebnisse ist der Ersatz von Trichlorethen (TRI) durch Tetrachlorethen (PER) ohne Qualitätsverluste bei der Prüfung möglich. Somit könnte das gesamte Vertragswerk auf die Prüfung mit Tetrachlorethen (PER) umgestellt werden. Im Vorfeld ist jedoch zwingend die Präzision der Prüfverfahren in einem gesonderten Vorhaben zu ermitteln.

Aus den Untersuchungen ergeben sich im Einzelnen folgende Erkenntnisse:

- Es gibt einen Zusammenhang zwischen der Äquiviskositätstemperatur bei  $G^* = 15 \text{ kPa}$  und dem Erweichungspunkt Ring und Kugel für Straßenbaubitumen. Für Polymermodifizierte Bitumen ergibt sich kein Zusammenhang.

- Hinsichtlich der elastischen Rückstellung könnte die Rückformung im MSCRT für die rückgewonnenen Bindemittel herangezogen werden, für Frischbindemittel sind weitere Untersuchungen erforderlich.
- Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Ergebnisse für alle Bindemittleigenschaften nach Extraktion mit Trichlorethen (TRI) und mit Tetrachlorethen (PER) sehr gut korrelieren (Bestimmtheitsmaße über 0,9) und daher einem Ersatz von Trichlorethen nichts entgegensteht.
- Die Toleranzbereiche der ZTV Asphalt-StB müssen gegebenenfalls geringfügig angepasst werden.
- Ergebnisse der Extraktionen mit den zwei Lösemitteln liegen immer innerhalb der Vergleichspräzisionen der TP Asphalt-StB.

Es wird empfohlen, bei einem großflächigen Einsatz von Tetrachlorethen (PER) auf Produkte mit einem Gehalt an Tetrachlorethen (PER) von mindestens 99,95 Gew.-% zurückzugreifen.