

# Ermittlung der Verfahrenspräzision europäischer Asphaltprüfnormen der Serie 12697 bei Verwendung von Tetrachlorethen (Per)

FA 7.314

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

Bearbeiter: Büchler, S. / Wistuba, M. P. / Kollmus, F.

Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, Bonn

Abschluss: September 2022

## 1 Einleitung

Das derzeitige Standardlösemittel für die Bindemittelextraktion aus Asphaltmischgut ist Trichlorethen (Tri). Gemäß REACH-Verordnung ist Tri erheblichen Restriktionen unterworfen, weshalb die Verwendung bis 2023 befristet ist. Es ist daher ein alternativer Weg zu finden, um die primären Asphalteigenschaften Bindemittelgehalt und Korngrößenverteilung, sowie die Eigenschaften des rückgewonnenen Bitumens im Routinebetrieb zielsicher zu bestimmen.

In den DIN EN 12697-1 und -3 und damit auch den TP Asphalt-StB, Teile 1 und 3 sind bereits alternative Lösemittel genannt. Dazu gehört unter anderem Tetrachlorethen (auch Perchlorethylen genannt, kurz Per). In Deutschland wird Per bereits seit 2020 im Rahmen der Werkseigenen Produktionskontrolle regelmäßig eingesetzt.

Während im kürzlich abgeschlossenen Projekt FE 07.0301 "Ermittlung der Eigenschaften des nach Extraktion zurückgewonnenen bitumenhaltigen Bindemittels unter Verwendung von Trichlorethen (Tri) und Tetrachlorethen (Per)" (Wörner und Patzack 2022) die Gleichwertigkeit von Per und Tri bei der Extraktion und Rückgewinnung nachgewiesen wurde, erfolgt in diesem Projekt der nächste Schritt. Es sind Präzisionsdaten für das Prüfverfahren der Rückgewinnung mit dem Lösemittel Tetrachlorethen (Per) und für die am rückgewonnenen Bindemittel ermittelten Eigenschaften zu gewinnen.

Das Lösemittel Per wird international zum Beispiel in Frankreich (Mouillet et al. 2012) oder Österreich (Hospodka et al. 2017) eingesetzt, jedoch werden in den Ländern nur wenige Angaben zur Präzision gemacht. Meist wird auf die EN 12697-1 und -3 verwiesen, welche zwar Angaben zur Präzision enthalten, jedoch nur bedingt für das Lösemittel Per. Für die Destillation werden in den EN 12697-1 höhere Streumaße bei der Prüfung der rückgewonnenen Bitumen angesetzt als im Prüfverfahren angegeben. Lediglich in den ASTM D8159-19 werden Angaben zur Präzision bei einem Einsatz von Per gemacht, welche im Bereich der deutschen TP Asphalt-StB, Teil 1 liegen.

Insgesamt ergab die Literaturlauswertung, dass der Einsatz von Per als Lösemittel unproblematisch ist und gegenüber anderen,

national üblichen, Lösemitteln praktisch keine Unterschiede in den Eigenschaften der rückgewonnenen Bitumen erkennbar sind.

## 2 Untersuchungsmethodik

Zur Ermittlung der Verfahrenspräzisionen gemäß FGSV-Merkblatt 926/4, wurden sieben praxisübliche Asphaltarten und -sorten mit unterschiedlichen Bindemitteln eingesetzt, siehe Tabelle 1.

Tabelle 1: Für das Projekt eingesetzte Asphalt- und Bitumensorten

Nr.	Asphalt-sort	Bitumen	Zusammensetzung	Herstellung
1	AC 11 D S	25/55-55 A	-	Mischwerk
2	SMA 8 S	25/55-55 A	-	Mischwerk
3	AC 32 T N	50/70	Mit Ausbausphal	Mischwerk
4	AC 16 B S	25/55-55 A (RC)	Mit Ausbausphal	Mischwerk
5	PA 8	40/100-65 A	-	Labor
6	MA 8 S	20/30 + Sasobit	Viskositätsverändernd	Mischwerk
7	MA 8 S	PmB/25/45 VL	Viskositätsverändernd	Labor

Zur Ermittlung der Präzisionsdaten wurden an 13 Labore (Mischwerke und nach RAP Stra anerkannte Prüfstellen) Mischgutproben der einzelnen Sorten verteilt, diese dort mittels Per extrahiert, anschließend die Korngrößenverteilung bestimmt und das rückgewonnene Bindemittel analysiert. Die angesprochenen Labore/Prüfstellen extrahierten jede Mischgutsorte dreimal (13 Prüfstellen, sieben Messniveaus, 3-fache Belegung der Ergebnisse).

Jedes Labor bestimmte nach Prüfanleitung folgende Merkmale je Probe:

- Bindemittelgehalt gemäß TP Asphalt-StB, Teile 1 und 3,
- Kenngrößen der Korngrößenverteilung gemäß TP Asphalt-StB, Teil 2,
- Erweichungspunkt Ring und Kugel gemäß DIN EN 1427 am rückgewonnenen Bindemittel,
- Elastische Rückstellung gemäß DIN EN 13398 am rückgewonnenen Bindemittel (nur Polymermodifizierte Bindemittel) und
- Temperatur und Phasenwinkel aus dem Bitumen-Typisierung-Schnell-Verfahren BTSV gemäß AL DSR "BTSV" am rückgewonnenen Bindemittel.

Allen Laboren sei an dieser Stelle für die kostenfreie Teilnahme an dem Ringversuch ausdrücklich gedankt.

Zur Qualitätssicherung erfolgte begleitend zum Ringversuch im ISBS-Labor die Rückgewinnung mittels Trichlorethen als Referenz. Neben dem Prüfumfang des Ringversuchs wurden die Bitumen der drei Asphaltarten AC 16 B S, PA 8 und MA 8 S im frischen und RTFOT-gelalterten Zustand sowie die rückgewonnenen Bindemittel aus dem jeweiligen Mischgut mit weitergehenden Bitumenprüfungen (Nadelpenetration, MSCR-Test,

Kälteflexibilität am BBR) untersucht: So können mögliche Veränderungen oder Auffälligkeiten erkannt werden.

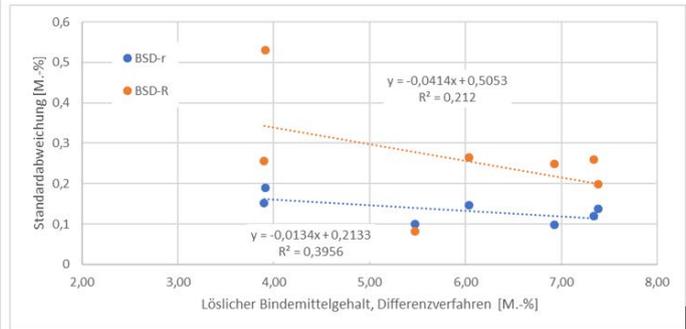
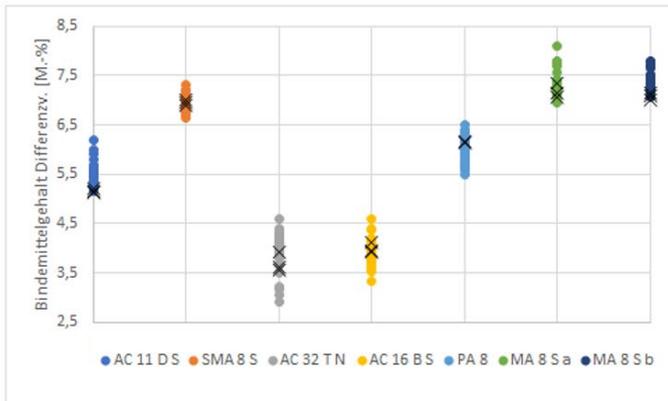
Abschließend werden anhand der gewonnenen Streumaße und Erkenntnisse mögliche Änderungen im Regelwerk vorgeschlagen.

### 3 Ergebnisse des Ringversuchs

In der Auswertung wurden für jedes Merkmal zunächst die Ergebnisse grafisch angegeben, um zu überprüfen, ob mögliche

technische Ausreißer vorliegen. Anschließend erfolgt die statistische Auswertung gemäß FGSV Merkblatt 926/4. Für jedes Messniveau werden so die Spannweite der Einzelwerte  $d_i$  (soweit vorhanden), die Wiederholgrenze  $r$  und die Vergleichsgrenze  $R$  berechnet.

Am Beispiel des löslichen Bindemittelgehalts  $B_{50}$  wird das Vorgehen kurz präsentiert. Die Ergebnisse wurden von allen 13 Prüfstellen bestimmt und sind in Bild 1 dargestellt.



**Bild 1:** Übersicht der Ergebnisse (links) und Abhängigkeit der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung (rechts) des löslichen Bindemittelgehalts, Differenzverfahren

**Tabelle 2:** Berechnete Standardabweichungen des Bindemittelgehalts  $B_{50}$

	AC 11 D S	SMA 8 S	AC 32 T N	AC 16 B S	PA 8	MA 8 Sa	MA 8 Sb
$\bar{x}$	5,47	6,93	3,91	3,90	6,04	7,34	7,38
Anzahl	38	38	38	39	39	36	39
Labore	13	13	13	13	13	12	13
$s_{ri}$	0,1006	0,1002	0,1891	0,1513	0,1473	0,1188	0,1377
$r_i$	0,2786	0,2777	0,5237	0,4192	0,4081	0,3291	0,3814
$s_{R i}$	0,0816	0,2539	0,5307	0,2567	0,2650	0,2589	0,1979
$R_i$	0,2259	0,7032	1,4700	0,7110	0,7339	0,7172	0,5481

Die Ergebnisse der mit Tri durchgeführten Extraktionen sind als Kreuze markiert. Sie liegen alle im Bereich der mit Per bestimmten Bindemittelgehalte. Die Ergebnisse in Bild 1 lassen keine technischen Ausreißer erkennen, sodass alle Daten zur statistischen Auswertung herangezogen werden. Die berechneten Standardabweichungen  $s$  sowie die Wiederhol- und Vergleichsgrenzen  $r$  und  $R$  können der Tabelle 2 entnommen werden.

In Bild 1 (rechts) sind die Standardabweichungen der einzelnen Messniveaus  $i$  (Asphaltsorten),  $s_{ri}$  und  $s_{R|i}$  in Abhängigkeit vom Zahlenwert des Ergebnisses grafisch dargestellt. Die Wiederholpräzision (blaue Punkte) zeigt keine Abhängigkeiten des Bindemittelgehalts. Bei der Vergleichpräzision (orange Punkte)

weisen die Daten des AC 32 T N deutlich höhere Werte auf. Dies wird unter anderem bereits in den TP Asphalt-StB, Teil 1 berücksichtigt. Im statistischen Sinne können die Präzisionsdaten somit in zwei Gruppen geteilt werden:

Gruppe I: AC 11 D S, SMA 8 S, AC 16 B S, PA 8, MA 8 S und

Gruppe II: AC 32 T N

Im Weiteren wird jedoch die Gruppierung der TP Asphalt-StB, Teil 1 beibehalten, da die Ergebnisse keine zwingende neue Einteilung begründen.

Eine Übersicht der Ergebnisse der statistischen Auswertung kann der Tabelle 3 entnommen werden. Für die untersuchten Merkmale ergab sich folgendes:

- Bindemittelgehalt  
Der Tabelle 3 kann entnommen werden, dass für den Bindemittelgehalt die Präzisionskennwerte im Wesentlichen unterhalb der Kennwerte der TP Asphalt liegen. Lediglich die Vergleichspräzisionen in der Gruppe I (SMA 8 S und PA 8) liegen oberhalb der aktuellen Kennwerte. Hier wird in der Zukunft mit hoher Wahrscheinlichkeit mehr Routine bei der Extraktion und Destillation gewonnen werden, was einen positiven Einfluss auf die Präzision haben wird. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich die löslichen Bindemittelgehalte  $B_{SD}$  und  $B_{SR}$  sowie die daraus abgeleiteten Streumaße durchaus unterscheiden, jedoch keine offensichtliche Systematik aufweisen. Die Streumaße der Gesamt-Bindemittelgehalte liegen auf dem Niveau der löslichen Bindemittelgehalte. Somit kann kein wesentlicher Einfluss des Fülleranteils auf die Präzision des Bindemittelgehalts ermittelt werden.
- Bei der Korngrößenverteilung zeigen Fülleranteil ( $< 0,063$  mm), Feinanteil ( $< 0,125$  mm) und Sandanteil (0,063 bis 2,0 mm) etwas niedrigere Streumaße, als in den TP Asphalt-StB angegeben. Die ermittelten Werte liegen allerdings recht nahe an den bestehenden Kennwerten, sodass diese in vollem Umfang bestätigt werden.
- Beim Splittanteil  $d_{max} \leq 16$  mm liegt insbesondere der AC 16 B S mit seinen Streumaßen deutlich oberhalb der weiteren Asphaltarten. Ohne den AC 16 B S werden die bestehenden Kennwerte bestätigt. Hier ist abzuwägen, ob die Trennung bezüglich der Korngröße gegebenenfalls auf 11 mm abgesenkt werden sollte, oder ob es sich um ein Phänomen aufgrund der noch geringen Routine handelt. Für den Splittanteil  $d_{max} > 16$  mm liegt die ermittelte Wiederholpräzision (nur AC 32 T N) oberhalb des bestehenden Kennwerts, während die ermittelte Vergleichspräzision deutlich unter dem bestehenden Kennwert liegt. Hier ist zu berücksichtigen, dass nur eine Asphaltart untersucht wurde und auch hier die gegebenenfalls noch geringe Routine zu diesem Ergebnis führt.
- Die ermittelten Streumaße für den Grobkornanteil liegen erfreulicherweise alle deutlich unterhalb der bestehenden Werte. Nach den hier ermittelten Ergebnissen könnten die Kennwerte in den TP Asphalt-StB sogar gesenkt werden.
- Für den Überkornanteil gibt es gemäß TP Asphalt-StB keine Angaben zur Präzision. Die Ermittlung dieser Kennwerte dient dazu, die in den TL Asphalt-StB beziehungsweise ZTV Asphalt-StB geforderten Grenzwerte statistisch abzusichern. Die Grenzwerte können hier eindeutig bestätigt werden.
- Die bestehenden Verfahrenspräzisionen des Erweichungspunkts Ring und Kugel werden sowohl für die

Straßenbaubitumen als auch für die Polymermodifizierten Bitumen überschritten. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass keine frischen, sondern rückgewonnene Bitumen geprüft wurden. Das bedeutet, dass sowohl bei Herstellung des Asphalts, als auch Rückgewinnung inkl. Destillation unvermeidbare Beanspruchungen des Bitumens auftreten. Die ermittelten Streumaße liegen in einem Bereich, der ca. 1,8- bis 3,2-mal so hoch ist wie die bestehenden Streumaße. Dies kann durchaus noch als plausibel angesehen werden, da zum Beispiel in (Renken und Büchler 2011) vergleichbare Streumaße ermittelt wurden.

- Auch die Verfahrenspräzisionen der Elastischen Rückstellung gelten für frisches Bitumen. Die hier ermittelten Streumaße am rückgewonnenen Bitumen sind in einem günstigen Fall um einen Faktor von ca. 1,2 bis 2,0, im schlechten Fall von ca. 2,2 bis 3,5 größer. Dies liegt im Bereich der Veränderung des Erweichungspunkts Ring und Kugel und wird daher als noch plausibel angenommen.
- Für das BTSV werden, analog zum Erweichungspunkt Ring und Kugel, höhere Streumaße ermittelt als in der Norm angegeben. Auch hier ist wieder zu berücksichtigen, dass keine frischen, sondern rückgewonnene Bitumen geprüft wurden. Die ermittelten Streumaße liegen in einem Bereich der ca. 1,4- bis 2-mal so hoch wie die bestehenden Streumaße ist. Dies entspricht wieder dem Bereich, den auch die Erweichungspunkte aufweisen und wird daher ebenfalls als plausibel angesehen.

Zu den Bitumenprüfungen ist anzumerken, dass die viskositätsveränderten Bitumen in die Auswertung einbezogen wurden, da ihre Ergebnisse keine Auffälligkeiten zeigen. Vereinfachend können die ermittelten Streumaße am rückgewonnenen Bitumen mit einem Faktor von 2 gegenüber den Streumaßen der frischen Bitumen abgeschätzt werden.

Die in Tabelle 3 genannten Gesamttoleranzen der ZTV Asphalt-StB 07/13 gehen davon aus, dass Streuungen der Asphaltproduktion (Büchler und Wistuba 2015) der Probenahme und der Prüfverfahren berücksichtigt werden. Die Verfahrenspräzisionen sollten somit immer deutlich geringer als die Toleranzen der ZTV Asphalt-StB ausfallen, sodass das Prüfverfahren als "Fehlerquelle" in den Hintergrund tritt. Im Vergleich der Streumaße kann festgehalten werden, dass die Toleranzen der ZTV Asphalt-StB 07/13 in jedem Fall ausreichend groß sind, um die hier ermittelten Streumaße der Prüfverfahren zu überdecken und damit Spielraum für die Herstellungspräzision lassen. Neben dem Prüfumfang des Ringversuchs wurden drei der eingesetzten Bitumen einem erweiterten Prüfumfang in unterschiedlichen Alterungsstufen unterzogen, um mögliche Veränderungen oder Auffälligkeiten der Bindemittel bei dem Extraktionsverfahren mit Per zu erkennen. Die Ergebnisse weisen eindeutig nach, dass die in diesen Prüfverfahren ermittelten Bitumeneigenschaften nach Rückgewinnung mit Per praktisch gleich zu den Bitumeneigenschaften nach Rückgewinnung mit Tri sowie teilweise gleich zu den kurzzeitgealterten Bitumen sind.

**Tabelle 4: Zusammenstellung der ermittelten Streumaße gegenüber den Präzisionsdaten der Prüfvorschriften beziehungsweise den Toleranzen der ZTV Asphalt-StB 07/13**

Prüfmerkmal	Präzision des Prüfverfahrens gemäß TP / hier ermittelt		Toleranz gemäß ZTV Asphalt-StB 07/13	
	Kategorie	Wiederholgrenze Vergleichgrenze	Kategorie	Toleranz
Bindemittelgehalt [M.-%]	AC TD, AC D, SMA, PA	0,22 / 0,22 0,39 / 0,44	AC TD, AC B, AC D, SMA, PA, MA	± 0,4
	AC T, AC B, MA	0,36 / 0,35 0,66 / 0,57	AC T	± 0,5
Fülleranteil, < 0,063 mm [M.-%]	alle	0,6 / 0,82 1,4 / 1,18	AC T	-3,0 / +7,0
			AC TD, AC B, AC D, SMA	± 3,0
			MA	± 4,5
			PA	± 2,0
Feinanteil, < 0,125 mm [M.-%]	alle	0,7 / 0,71 1,3 / 1,15	AC T	-3,0 / +7,0
			AC TD, AC B, AC D	± 3,0
Sandanteil, 0,063 - 2,0 mm [M.-%]	alle	2,0 / 1,91 4,0 / 3,25	AC T, AC TD, AC B, AC D, SMA, MA	± 8,0
			PA	± 2,5
	dmax ≤ 16 mm	1,5 / 1,76	PA	± 6,0

Splittanteil, > 2,0 mm [M.-%]	dmax > 16 mm	3,0 / 2,65		
		3,5 / 4,66 7,0 / 5,28	AC TD, AC B, AC D, SMA, MA	± 8,0
Grobkornanteil [M.-%]	alle	11,0 / 3,72 13,5 / 5,75	AC T	± 9,0
			AC D, MA, AC TD	± 5,0
			PA	± 6,0
			AC T, SMA	± 8,0
Überkornanteil [M.-%]	alle	- / 2,25 - / 2,79	alle	≤ 10 %
Prüfmerkmal	Präzision des Prüfverfahrens hier ermittelt		Präzision gemäß Prüfvorschrift	
	Kategorie	Einzelwerte Wiederholgrenze Vergleichgrenze	Kategorie	Einzelwerte Wiederholgrenze Vergleichgrenze
Erweichungspunkt Ring und Kugel	Straßenbaubitumen	0,704 1,849 6,487	Straßenbaubitumen	1,0 1,0 2,0
		Polymermodifiziertes Bitumen		0,664 1,885 6,477
Elastische Rückstellung	-	1,839 4,375 12,306	-	5 % vom Mittelwert 4 7
BTSV, T	Straßenbaubitumen	0,447 1,187 4,935	Straßenbaubitumen	0,5 0,5 2,0
		Polymermodifiziertes Bitumen		0,534 2,039 5,470
BTSV, δ	-	0,336 1,190 5,764	-	-

## 4 Anregungen und Änderungsvorschläge

Erfreulicherweise wurden nur wenige Kommentare an den Forschungsnehmer gemeldet, was letztlich für die einfache Umstellung von Tri auf Per spricht. Wichtigste Anregung ist die stufenweise beziehungsweise langsame Absenkung des Unterdrucks auf 200 hPa. Es wird vorgeschlagen, eine Zwischenstufe von 400 hPa bei der Temperaturstufe T, vorzusehen. Weiterhin wird vorgeschlagen in der Anfangsphase in den Laboren zunächst Erfahrungen zu sammeln, in dem zum Beispiel Test-Extraktionen an unterschiedlichen Asphaltarten durchgeführt werden.

In den Regelwerken der TP Asphalt-StB, den TL Asphalt-StB oder ZTV Asphalt-StB sind keine Änderungen bezüglich der Verfahrenspräzisionen oder der Toleranzen notwendig.

Jedoch muss noch in den TP Asphalt-StB, Teil 1 in Tabelle 1 die Absenkung des Drucks  $P_1$  auf 200 hPa angegeben werden (Wörner und Patzak 2022). Weiterhin sollte ein Hinweis erfolgen, dass der Druck  $P_1$  langsam oder stufenweise erreicht werden sollte.

Es wird vorgeschlagen, eine Zwischenstufe von 400 hPa vorzusehen.

Weiterhin sind mehrere Regelwerke (E GmBA, M TA, und andere) zu überprüfen, ob Passagen mit dem Lösemittel Tri vorhanden sind und das Lösemittel Per als Ersatz geeignet ist.

## 5 Zusammenfassung

In diesem Projekt wurde ein Ringversuch an sieben unterschiedlichen Asphaltarten durchgeführt, mit dem Ziel, die Verfahrenspräzision des Bindemittelgehalts, der Korngrößenverteilung sowie von Merkmalen am rückgewonnenen Bindemittel (Erweichungspunkt Ring und Kugel, Elastische Rückstellung und Bitumen-Typisierungs-Schnell-Verfahren) zu ermitteln, bei Einsatz von Tetrachlorethen (Per) als Lösemittel.

Die Ergebnisse der 13 teilnehmenden Labore weisen im Wesentlichen gleiche Streumaße wie in den bestehenden Prüfvorschriften auf. Die Vergleichspräzision liegt in einigen Fällen höher, was mit einer noch geringen Routine mit dem Lösemittel begründet wird. Viskositätsveränderte Bindemittel aus Gussasphalten konnten problemlos überprüft werden. Eine weitergehende Untersuchung von mit Tri rückgewonnenen Bitumen zum mit Per rückgewonnenen Bitumen ergab die Gleichwertigkeit der Bitumeneigenschaften, teilweise auch mit den kurzzeitgealterten Bitumen.

Neben einer bereits geplanten Änderung der TP Asphalt-StB, Teil 1 sind keine Veränderungen der Regelwerke bezüglich der Verfahrenspräzisionen notwendig. Das Lösemittel Tetrachlorethen (Per) kann universell eingesetzt werden und Textpassagen, welche Tri als Lösemittel nennen, können durch Per ersetzt werden.

## 6 Literatur

Büchler, Stephan; Wistuba, Michael P. (2015): Ermittlung der herstellungsbedingten Streuungen von Asphaltmischanlagen zur Gewinnung einer Gesamttoleranz gemäß ZTV Asphalt-StB. Schlussbericht FE 07.0223/2007/ARB im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung.

Hospodka, Markus; Hofko, Bernhard; Blab, Ronald (2017): Impact of distillation temperature on the solvent residue and viscoelastic properties of asphalt binders. In: Road Materials and Pavement Design 19 (6), S. 1275–1287.

FGSV-Merkblatt 926 4, (1982): Merkblatt über die statistische Auswertung von Prüfergebnissen.

Mouillet, V. L.; Pierard, N.; Mollenhauer, Konrad; Gabet, Thomas; Farcas, Fabienne; Ginoux, M. S. et al. (2012): European project RE-ROAD: Round robin test on extraction and recovery methods for reclaimed asphalts with polymer modified bitumens. In: 5th Eurasphalt & Eurobitume Congress. Istanbul, June 13-15, 2012. EAPA & Eurobitume.