

DIPLOMARBEIT

Master Thesis

Untersuchung des rheologischen Verhaltens von langzeitgealtertem Bitumen bei Zugabe von Pyrolyseöl

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades
eines Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

O. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Ronald Blab
und

Univ. Ass. Dipl.-Ing. Dr. techn. Bernhard Hofko,
E230/3 Institut für Verkehrswissenschaften
Forschungsbereich für Straßenwesen

eingereicht an der Technischen Universität Wien,
Fakultät für Bauingenieurwesen,
von

Diana Aleksandrova

Sofia, 03.02.2014

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	3
2. RHEOLOGIE	4
2.1 Elastizität.....	4
2.2 Plastizität.....	4
2.3 Viskosität.....	5
2.4 Viskoelastizität	7
2.5 Elastisches Verhalten (Hooke).....	8
2.6 Viskoses Verhalten (Newton).....	10
2.7 Viskoelastisches Verhalten	11
3. MATERIALBESCHREIBUNG	15
3.1 Bitumen.....	15
3.1.1 Herstellung und Einteilung.....	15
3.1.2 Chemische Zusammensetzung	17
3.1.3 Eigenschaften	19
3.2 <i>Wood Oil</i> (Pyrolyseöl)	20
3.2.1 Herstellung.....	21
3.2.2 Rohstoffe	22
3.2.3 Chemische Zusammensetzung	23
3.2.4 Eigenschaften	23
3.2.5 Einsätze	24
4. PRÜFVERFAHREN	30
4.1 Vorbereitung der Untersuchungsproben	30
4.2 Konventionelle Bitumenprüfungen	30
4.2.1 Nadelpenetration	30
4.2.2 Erweichungspunkt Ring und Kugel.....	31
4.2.3 Brechpunkt nach Fraaß	32
4.3 Gebrauchsverhaltensorientierte Bitumenprüfungen	33
4.3.1 <i>Rotational Viscometer</i> RV.....	33
4.3.2 <i>Dynamic Shear Rheometer</i> DSR	35
4.3.3 <i>Bending Beam Rheometer</i> BBR	41
4.4 Bitumenalterung.....	46
4.4.1 <i>Rolling Thin Film Oven Test</i> RTFOT.....	48
4.4.2 <i>Pressure Aging Vessel Test</i> PAV	49
4.5 Pyrolyseölbehandlung.....	49
4.5.1 Destillation	49
4.5.2 Vorbereitung der Bitumen-Pyrolyseöl-Mischung.....	50
5. PRÜFPROGRAMM	51
6. ERGEBNISSE	53
6.1 Nadelpenetration.....	53
6.2 Erweichungspunkt Ring und Kugel	54
6.3 Brechpunkt nach Fraaß.....	55
6.4 <i>Rotational Viscometer</i> RV	57
6.5 <i>Dynamic Shear Rheometer</i> DSR	58
6.5.1 DSR SHRP +4/+40°C.....	58
6.5.2 DSR SHRP; +46/+82°C	60
6.6 <i>Bending Beam Rheometer</i> BBR	62

7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	65
LITERATURVERZEICHNIS.....	I
ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN	IV
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	VI
TABELLENVERZEICHNIS.....	VIII

1. EINLEITUNG

Die Ressourcenschöpfung ist eins von den wichtigsten Umweltproblemen der heutigen Gesellschaft. Übermäßiger und verschwenderischer Verbrauch ist eine Gewohnheit entwickelt in der Zeit, als die Gewinnung von Ressourcen als unbegrenzt angesehen war. Das Bewusstsein, dass einige Ressourcen nichterneuerbar sind und sie in absehbarer Zukunft völlig erschöpft werden können oder ihre Gewinnung zu schwer und zu teuer wurde, führt zu der Notwendigkeit nach Lösungen dieses Problems zu streben. Reduzierung des Verbrauchs von nichterneuerbaren Ressourcen ist nicht immer möglich, deshalb sind eine effizientere Verwendung und Wiederverwendung von hoher Bedeutung.

Erdöl ist eine typische nichterneuerbare Ressource. In einem Bericht der globalen wirtschaftlichen Situation von 2011 behauptet die britische Bank HSBC, das nachgewiesene Ölreserven beim gegenwärtigen Verbrauch für weniger als 50 Jahre erschöpft werden [<http://green.blogs.nytimes.com>]. Obwohl Erdöl üblicherweise mit der Erzeugung vom Treibstoffe assoziiert ist, ist es auch zur Herstellung von Bitumen, Kunststoffen und Chemieprodukten verwendet. Derzeit gibt es keinem alternativen Rohstoff zur Bitumenherstellung, deshalb ist die Untersuchung von Möglichkeiten für Wiederverwendung von Bitumen sehr wichtig.

Bitumenalterung erschwert die Wiederverwendung. Bei der Alterung verändert sich die chemische Zusammensetzung des Bitumens, was seine Gebrauchseigenschaften beeinflusst. Um den Ausgangszustand vom Bitumen wiederherzustellen, sollen bei der Wiederverwendung Zusatzstoffe – Rejuvenatorien oder Regenerationsmittel benutzt werden.

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist die Untersuchung der Eignung von Pyrolyseöl als Regenerationsmittel für gealtertes Bitumen. Mischungen aus im Labor gealtertem Bitumen und destilliertem Pyrolyseöl werden vorbereitet. Konventionelle und gebrauchsverhaltensorientierte Prüfungen werden durchgeführt um dem Verhalten von den Bitumen-Pyrolyseöl-Mischungen mit Bitumen im Originalzustand und gealtertem Bitumen zu vergleichen. In der Diplomarbeit sind die Grundsätze der Rheologie erwähnt im Kapitel 2. Kapitel 3 enthält Information über die verwendeten Materialien - Bitumen und Pyrolyseöl. Die Prüfverfahren sind laut der entsprechenden europäischen Norm im Kapitel 4 beschrieben. Das Programm der durchgeführten Prüfungen ist im Kapitel 5 gegeben und die Ergebnisse sind im Kapitel 6 dargestellt und bewertet. Im Kapitel 7 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

2. RHEOLOGIE

Rheologie ist ein Teilgebiet der Mechanik, das das Verformungs- und Fließverhalten von Materialien bei Beanspruchung von äußeren Kräften beschreibt. Das Wort 'Rheologie' kommt aus dem Griechischen - $\rho\acute{\epsilon}\iota$ *rhei*, fließen' und $\lambda\acute{o}\gamma\omicron\varsigma$ *logos*, Lehre'. Die Rheologie umfasst Elastizitäts-, Plastizitätstheorie und teilweise die Strömungslehre um die Verformungseigenschaften von festen Körpern und Fluide zu erklären und zu beschreiben. [<http://de.wikipedia.org>]

2.1 Elastizität

Elastizität ist die Eigenschaft eines Körpers bei Beanspruchung von äußerer Kraft zu verformen und bei Entlastung zu seiner ursprünglichen Form vollständig zurückzukehren. Bei der Belastung von dem Körper wird Energie gespeichert indem seine elementaren Teilchen (Atome oder Molekülen) gestört und verschoben werden und die Form der Körper wird verändert. Nach der Entlastung kehren die Teilchen zu ihrer Ausgangsposition, die Energie wird freigesetzt und die ursprüngliche Form der Körper wird wiederhergestellt. Bei der elastischen Verformung gibt es eine lineare Abhängigkeit zwischen Spannungen und Dehnungen (Hooke'sches Gesetz), das heißt dass das Verhältnis zwischen die Spannungen und Dehnungen konstant ist. Der Proportionalitätsfaktor ist Elastizitätsmodul (E-Modul) genannt und ist von der Art des Stoffes abhängig. [<http://de.wikipedia.org>]

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.1)$$

Dabei ist:

E – Elastizitätsmodul [Pa]=[N/m²];

σ - Normalspannung [Pa]=[N/m²];

ε - Dehnung []

2.2 Plastizität

Plastizität ist die Eigenschaft von Materialien sich irreversibel zu verformen unter Beanspruchung von äußeren Kräften und nach der Entlastung zu seiner ursprünglichen Form nicht zurückzukehren. Meistens treten plastische Verformungen bei Überschreiten eines kritischen Werts der Spannungen (Fließgrenze). Unter dieser Grenze treten keine Deformationen auf, das Material verhält sich elastisch oder viskoelastisch. [<http://de.wikipedia.org>]

2.3 Viskosität

Viskosität ist ein Maß für die Zähigkeit von Fluiden. Größere Viskosität bedeutet, dass das Fluid weniger fließfähig ist. Die Viskosität ist mit der inneren Reibung der Stoffe verbunden. Bei Verformung viskoser Stoffen wird die Deformationsenergie in Wärme umgesetzt (wegen der Reibung zwischen den Teilchen der Fluide). Viskose Verformungen sind zeitabhängig – bei Belastung des Fluides wächst die Verformung mit der Zeit (im Gegensatz zu plastischen Verformung, wo die Verformung sofort eintritt). [Litzka, 1998]

Ein einfaches Gedenkmodell um die Viskosität zu beschreiben ist das sogenannte „Zwei-Platten Modell“, das ist auf Abbildung 2-1 dargestellt. Ein Stoff wird zwischen zwei Platten deformiert. Die untere Platte ist unbeweglich, die obere Platte (mit Fläche A) verschiebt sich mit Geschwindigkeit v unter der Einwirkung von der Kraft F . Der Abstand zwischen beiden Platten ist h . Der Stoff muss an beiden Platten haften. [Litzka, 1998]

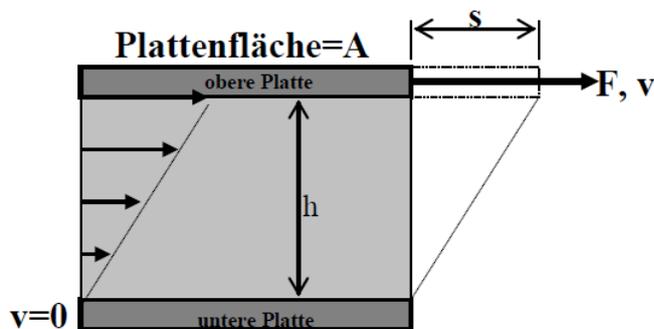


Abbildung 2-1: Zwei-Platten Modell [Litzka, 1998]

Dieses Gedenkmodell gilt für Stoffe bei denen eine **lineare Strömung** entsteht, das heißt der Stoff fließt in unendlich dünne Schichten, die miteinander nicht vermischen. Wenn die Strömung **turbulent** ist, ist das rheologische Verhalten des Stoffes mit der „Zwei-Platten Modell“ nicht beschreibbar. [Litzka, 1998]

Die Reibung zwischen den Schichten der Strömung kann als Viskosität des Stoffes betrachtet werden. Geschwindigkeit der untersten Schicht ist gleich 0 und der obersten ist gleich der Plattengeschwindigkeit v . Wenn das Geschwindigkeitsgefälle linear ist, spricht man von einer **Newton'schen Flüssigkeit** und **strukturlinearen Viskosität**. Bei **Nicht-Newton'schen Flüssigkeiten** ist die Viskosität von der Zeit und Schergeschwindigkeit abhängig. Für solche Stoffe gelten die folgenden rheologischen Anweisungen nicht. [Litzka, 1998]

Folgende Größen können berechnet werden:

Schubspannung:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.2)$$

Dabei ist:

τ - Schubspannung [Pa]=[N/m²];

F - Kraft [N];

A – Plattenfläche [m²]

Schergeschwindigkeit (Schergefälle) (kann auch mit $\dot{\gamma}$ bezeichnet werden):

$$D = \frac{v}{h} \quad (2.3)$$

Dabei ist:

D - Schergeschwindigkeit [1/s];

v - Geschwindigkeit der oberen Platte [m/s];

h - Plattenabstand [m]

Dynamische Viskosität:

$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad (2.4)$$

Dabei ist:

η - dynamische Viskosität [Pa.s];

τ - Schubspannung [Pa];

D - Schergeschwindigkeit [1/s]

Kinematische Viskosität:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.5)$$

Dabei ist:

ν - kinematische Viskosität [m²/s];

η - dynamische Viskosität [Pa.s];

ρ - Dichte der Stoff [g/cm³]

Bei hohen Temperaturen kann Bitumen als Newton'sche Flüssigkeit betrachtet werden, und obengenannte Formel können benutzt werden.

2.4 Viskoelastizität

Viskoelastizität beschreibt das Verhalten von Materialien, die teilweise elastische, teilweise viskose Eigenschaften aufweisen. Ein Teil der Verformungen ist elastisch (zeitunabhängig), der andere ist viskos (zeitabhängig). Der Anteil von dem viskosen und elastischen Verhalten hängt nicht nur von der Stoffart ab, sondern auch von der Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit, Belastungsart, -dauer und -höhe können diese Eigenschaften beeinflussen. Im Normalfall mit Erhöhung der Temperatur weisen die Stoffe auch eine Erhöhung des Anteils des viskosen Verhaltens auf. Bei höherer Temperatur bewegen die Teilchen (Atome oder Moleküle) sich schneller, was zu flüssigkeitsähnliches Verhalten führt. Eine höhere Belastungsgeschwindigkeit vermindert den viskosen Anteil des Verhaltens. Bei schneller Beanspruchung haben die Teilchen keine Zeit für Platzwechsel und weisen überwiegend elastisches Verhalten auf. Beispiele für viskoelastisches Verhalten sind in Abbildung 2-2 gegeben. [Litzka, 1998]

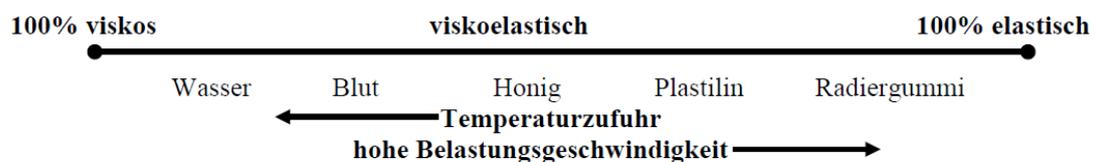


Abbildung 2-2: Beispiele für viskoelastisches Verhalten [Litzka, 1998]

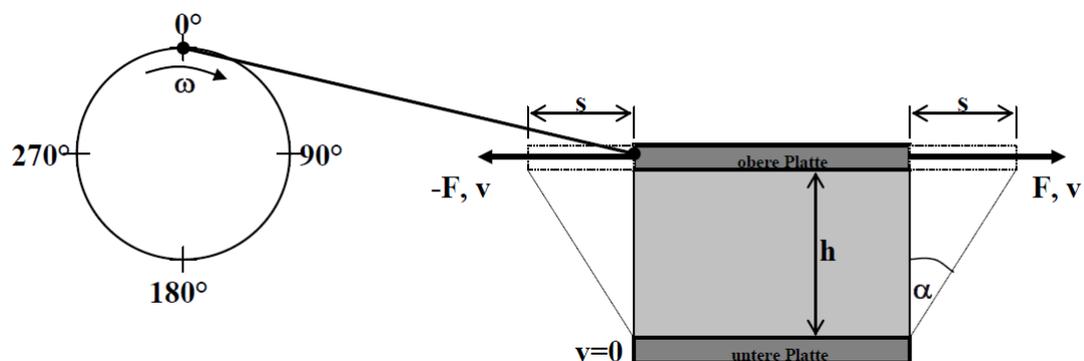


Abbildung 2-3: Zwei-Platten Modell; Oszillation [Litzka, 1998]

Um das viskoelastische Verhalten eines Stoffes zu beschreiben, kann das „Zwei-Platten Modell“ bei Oszillation verwendet werden (Abbildung 2-3). Ein Stoff wird zwischen zwei Platten deformiert. Der Stoff muss an den beiden Platten haften. Der Abstand zwischen beiden Platten ist h . Die untere Platte ist unbeweglich, die obere Platte wird durch einen Kurbeltrieb zu einer Sinusschwingung angeregt, was zu Oszillation der oberen Platte mit Auslenkung s führt. Deformation wird mit γ bezeichnet und auf folgende Weise berechnet: [Litzka, 1998]

$$\gamma = \frac{s}{h} 100(\%) \quad (2.6)$$

Dabei ist:

γ - Deformation [%], wird auch dimensionslos angegeben: $\gamma = \frac{s}{h}$;

s - Auslenkung [mm];

h - Plattenabstand [mm]

Auslenkung muss klein genug sein, damit der linear viskoelastische Bereich nicht überschritten wird.

2.5 Elastisches Verhalten (Hooke)

Für ideale Festkörper (die sich 100% elastisch verhalten), können die rheologische Eigenschaften durch eine Hook'sche Feder modelliert werden. Das Federmodell ist auf Abbildung 2-4 dargestellt. [Litzka, 1998]

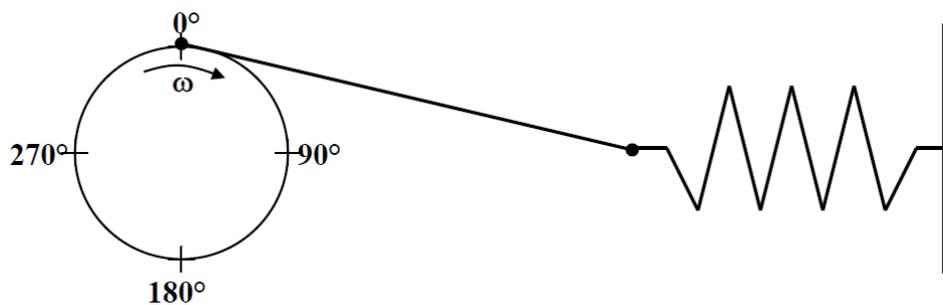


Abbildung 2-4: Federmodell [Litzka, 1998]

Spannungen werden mithilfe der folgenden Formel berechnet:

$$\sigma = \frac{E}{\varepsilon} \quad (2.7)$$

Dabei ist:

σ - Spannung [Pa]=[N/m²];

E - E-Modul der Feder [Pa]=[N/m²];

ε - Deformation []

Werte der Spannung und Verformung bei bestimmter Stellung des Kurbeltriebes sind in Tabelle 2-1 gegeben.

Tabelle 2-1: Spannung und Verformung beim Kurbeltrieb (Federmodell)
[Litzka, 1998]

Stellung des Kurbeltriebes	Verformung (Deformation)	Spannung	Verformungsgeschwindigkeit (Schergeschwindigkeit)
0°	0	0	max
90°	max	max	0
180°	0	0	max
270°	max	max	0

Körper, die sich 100% elastisch verhalten, erweisen Widerstand gegen Deformation. Je größer die Deformation, desto größer ist die erforderliche Kraft und die daraus resultierenden Spannungen. Die Geschwindigkeit der Verformung beeinflusst die erforderliche Kraft nicht. [Litzka, 1998]

Nach dem Hook'schen Gesetz ist das Verhältnis zwischen Spannungen und Dehnungen konstant, das heißt bei maximaler Deformation (90° und 270° in dem Kurbeltriebmodell) ist auch die Spannung maximal und in Gleichgewichtsposition (0° und 180°, wo es keine Deformation auftritt) ist die Spannung gleich 0. Bei Aufbringen einer gewissen Spannung tritt die resultierende elastische Deformation ohne zeitliche Versetzung auf. Der Verlauf von Spannung und Deformation in der Zeit bei dem Kurbeltriebmodell kann durch zwei phasengleiche Sinusschwingungen dargestellt werden (Abbildung 2-5). [Litzka, 1998]

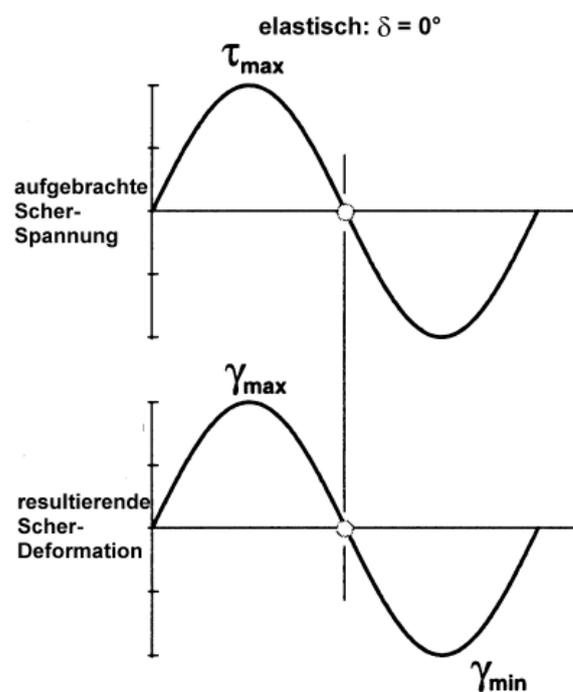


Abbildung 2-5: Verlauf von Spannung und Deformation, elastisches Verhalten
[Litzka, 1998]

2.6 Viskoses Verhalten (Newton)

Für Newton'sche Fluide (die 100% linearviskos verhalten) können die rheologische Eigenschaften mit dem Dämpfermodell beschrieben werden. Dieses Gedenkmodell ist auf Abbildung 2-6 dargestellt. [Litzka, 1998]

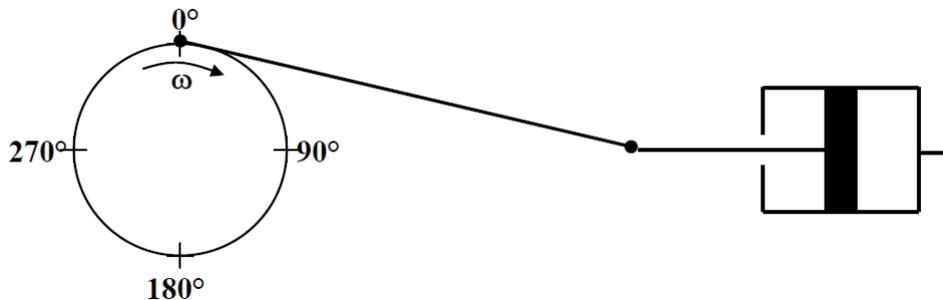


Abbildung 2-6: Dämpfermodell [Litzka, 1998]

Spannungen werden auf folgende Weise berechnet:

$$\tau = \eta \cdot D \quad (2.8)$$

Dabei ist:

τ - Spannung [Pa];

η - dynamische Viskosität [Pa.s];

D - Schergeschwindigkeit [1/s];

Werte der Spannung und Verformung bei bestimmter Stellung des Kurbeltriebes sind in Tabelle 2-2 gegeben.

Tabelle 2-2: Spannung und Verformung beim Kurbeltrieb (Dämpfermodell) [Litzka, 1998]

Stellung des Kurbeltriebes	Verformung (Deformation)	Spannung	Verformungsgeschwindigkeit (Schergeschwindigkeit)
0°	0	max	max
90°	max	0	0
180°	0	max	max
270°	max	0	0

Fluide weisen Widerstand gegen schnelle Deformation auf. Je größer die Verformungsgeschwindigkeit, desto größere Kraft ist erforderlich für die Durchführung der Deformation und desto größer sind die resultierenden Spannungen. Wie groß die Deformation selbst ist, beeinflusst die Spannung nicht. [Litzka, 1998]

Der direkte Zusammenhang zwischen Spannung und Verformungsgeschwindigkeit ist bei dem Kurbeltriebmodell deutlich sichtbar. Beide haben ihr Maximum bei 0° und 180° und ihr Minimum bei 90° und 270° . Bei Aufbringen einer gewissen Spannung tritt die resultierende viskose Deformation zeitlich versetzt auf. Das führt zu Phasenverschiebung von 90° zwischen den Sinusschwingungen der Spannung und der resultierenden Deformation, die ist auf Abbildung 2-7 zu sehen. [Litzka, 1998]

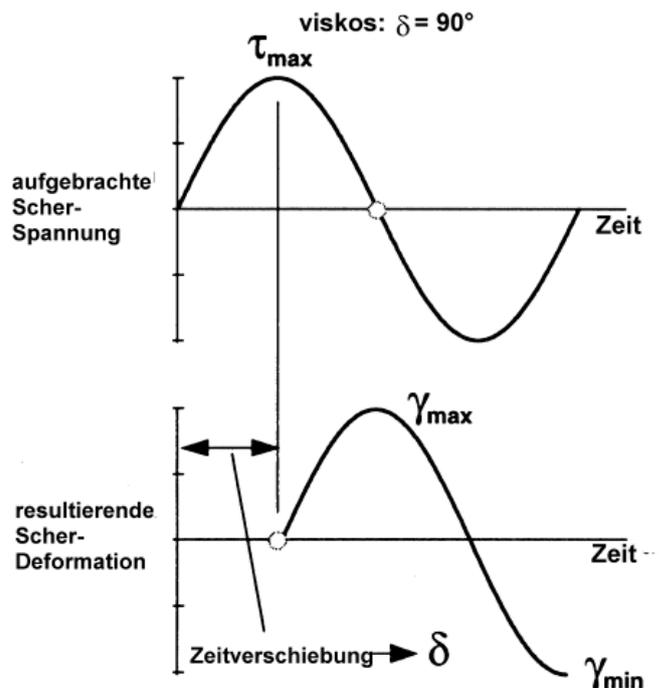


Abbildung 2-7: Verlauf von Spannung und Deformation, viskoses Verhalten [Litzka, 1998]

2.7 Viskoelastisches Verhalten

Viele Stoffe haben teilweise elastische und teilweise viskose Eigenschaften. Die Werte der rheologischen Eigenschaften von viskoelastischen Substanzen liegen zwischen den Werten der idealen Festkörper (100% elastisches Verhalten) und idealen Fluide (100% viskoses Verhalten). Die Sinusschwingungen der aufgebrachten Spannung und der resultierenden Deformation bei viskoelastischen Stoffen sind auf Abbildung 2-8 dargestellt. Die sind phasenverschoben wegen der viskosen Eigenschaften, aber der Verschiebung ist kleiner 90° wegen der elastischen Eigenschaften. [Litzka, 1998]

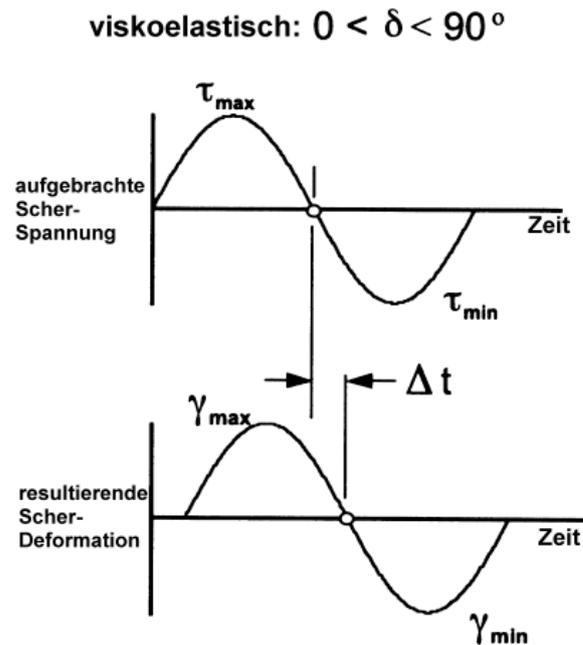


Abbildung 2-8: Verlauf von Spannung und Deformation, viskoelastisches Verhalten [Litzka, 1998]

Phasenverschiebungswinkel δ ist ein Maß für den Anteil des elastischen bzw. viskosen Verhaltens der Substanz. Niedriger Wert von δ bedeutet überwiegend elastisches Verhalten. Je größer δ ist, desto viskoser ist der Stoff. δ kann 90° (rein viskoses Verhalten) nicht überschreiten. [Litzka, 1998]

Bei der Untersuchung realer Stoffe kann der Zeitunterschied zwischen den Extremwerten der Spannungen und den Extremwerten der resultierenden Deformationen bei gewisser Frequenz gemessen werden. Daraus kann der Phasenverschiebungswinkel auf folgende Weise berechnet werden: [Litzka, 1998]

$$\delta = \frac{\Delta t}{T} \cdot 360^\circ \quad (2.9)$$

Dabei ist:

δ - Phasenverschiebungswinkel [°];

Δt - Zeitverschiebung zwischen τ_{max} und γ_{max} [s];

T – Zeit für eine Schwingung [s]

$$T = \frac{1}{f} \quad (2.10)$$

Dabei ist:

T - Zeit für eine Schwingung [s];

f – Frequenz [Hz]

Der komplexe Schubmodul G^* ist ein Maß für die Verformbarkeit viskoelastischer Substanzen. Höherer G^* bedeutet, dass der Stoff schwerer verformbar ist, eine größere Kraft für die Deformation notwendig ist. Leicht verformbare Stoffe besitzen einen niedrigen G^* . Der komplexe Schubmodul G^* ist eine komplexe Zahl, deren Realteil den elastischen Anteil darstellt und der Imaginärteil den viskosen Anteil. Das Verhältnis zwischen der Spannung und der Deformation ergibt den komplexen Schubmodul: [Litzka, 1998]

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.11)$$

Dabei ist:

G^* - komplexe Schubmodul [Pa];

G' - Speichermodul (Realteil von G^* , elastischer Anteil);

G'' - Verlustmodul (Imaginärteil von G^* , viskoser Anteil);

τ – Spannung [Pa];

γ – Deformation []

G^* kann als Vektor in einer Ebene dargestellt werden, indem die Abszisse repräsentiert den Speichermodul und die Ordinate – den Verlustmodul (Abbildung 2-9). Der Winkel, den der G^* -Vektor mit der Abszisse einschließt entspricht dem Phasenverschiebungswinkel δ . [Litzka, 1998]

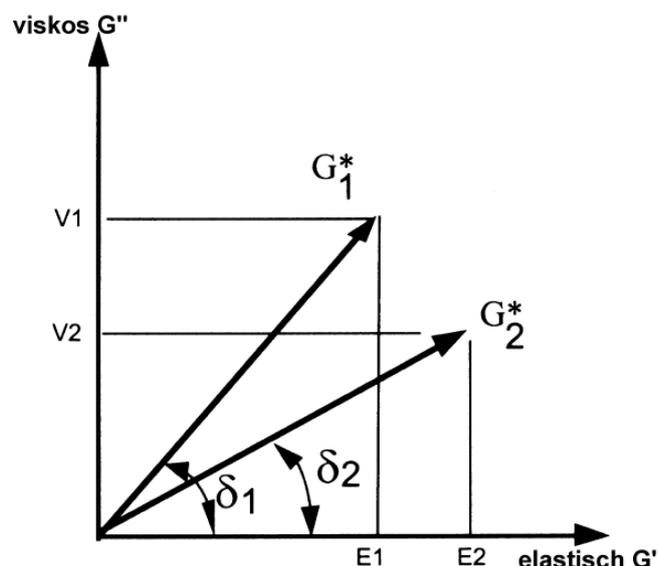


Abbildung 2-9: Vektordiagramm von dem komplexen Schubmodul G^* [Litzka, 1998]

Nach Pythagoras gilt:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (2.12)$$

Daraus können G' und G'' durch den Betrag des komplexen Schubmoduls $|G^*|$ und δ ausgedrückt werden:

$$G' = |G^*| \cdot \cos \delta \quad (2.13)$$

$$G'' = |G^*| \cdot \sin \delta$$

In Abbildung 2-9 ist der Schubmodul zweier verschiedener Stoffe dargestellt (G_1^* und G_2^*). Beide haben denselben Wert (die Vektoren sind gleich lang), aber eine verschiedene Richtung (verschiedene Phasenverschiebungswinkel δ , bzw. verschiedene Komponente G' und G''). Das bedeutet, dass beide Stoffe den gleichen Widerstand gegen Scherung haben. Die Substanz 1 hat höheren viskosen Anteil als die Substanz 2 ($\delta_1 > \delta_2$), das heißt höherer Anteil der Deformationen ist irreversibel bei Substanz 1. [Litzka, 1998]

Die viskoelastischen Eigenschaften des Bitumens - der komplexe Schubmodul G^* , seine Komponente G' und G'' und der Phasenverschiebungswinkel δ werden mittels eines *Dynamic Shear Rheometer* (DSR) gemessen. Das Gerät und das Prüfverfahren sind im Kapitel 4.3.2 beschrieben.

3. MATERIALBESCHREIBUNG

3.1 Bitumen

Bitumen (Abbildung 3-1) ist der Hauptbestandteil der Bindemittel für den Asphaltstraßenbau. Es ist ein schwerflüchtiges, dunkelfarbiges Gemisch von verschiedenen organischen Substanzen, das als Rückstand bei der Aufarbeitung geeigneter Erdöle in Raffinerien gewonnen wird. Bitumen besteht aus einer dispersen Phase (Asphaltene) und einer zusammenhängenden (kohärenten) öligen Phase (Maltene), die ein kolloidales System bilden. Aus der besonderen chemischen Zusammensetzung ergeben sich die temperaturabhängigen Eigenschaften des Bitumens, wie zum Beispiel sein viskoelastisches Verhalten. [Straube/Krass, 2009]



Abbildung 3-1: Bitumen

3.1.1 Herstellung und Einteilung

Bitumen ist als Rückstand bei mehrstufiger Destillation von geeigneten Rohölen gewonnen. Eine schematische Darstellung der Herstellungsprozess ist auf Abbildung 3-2 gezeichnet. Für die Bitumenherstellung sind schwere, naphthenbasierte bis gemischtbasierte Rohöle verwendet, die eine große Menge Rückstand ergeben. Ausreichender Gehalt an hochmolekularen Asphaltene und geringer Gehalt an makrokristallinem Paraffin sind erforderlich, damit das gewonnene Bitumen gute Klebeeigenschaften erweist. [Asphaltbandbuch Gestra, 2002]

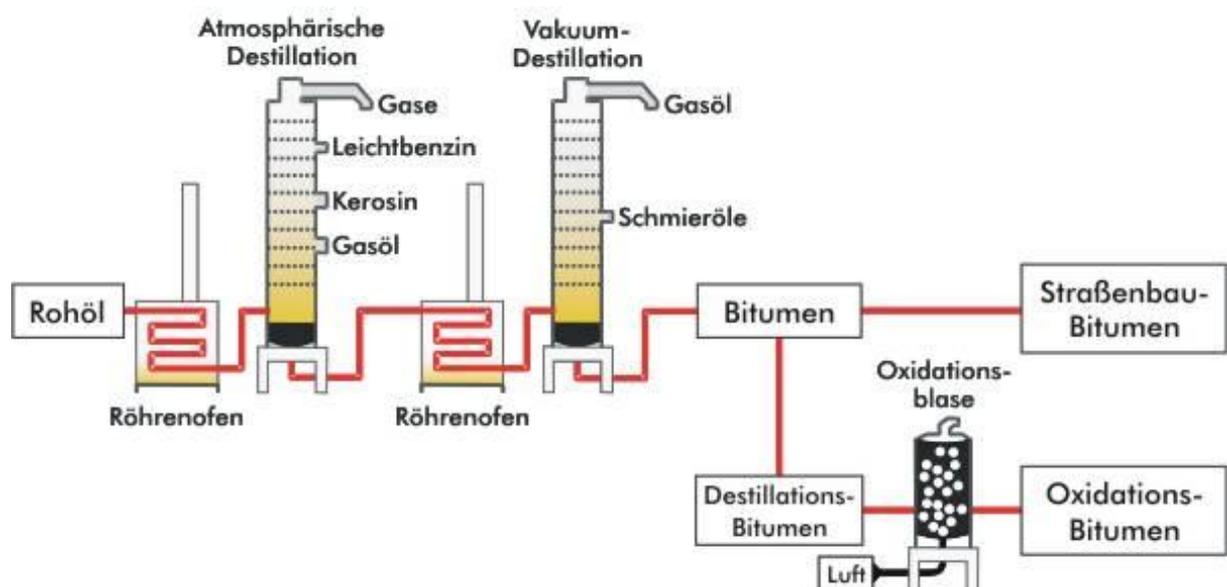


Abbildung 3-2: Herstellung von Bitumen, Schema [www.ipa.ruhr-uni-bochum.de]

Destillationsbitumen

Erste Stufe des Verarbeitungsprozesses ist die atmosphärische Destillation. Das Rohöl wird auf 360 bis 400° C bei normalem Druck erhitzt. Leichtere Komponente wie Flüssiggas, Benzin, Diesel, Kerosin, Gasöl und Spindelöl werden nach ihren Siedetemperaturen abdestilliert. Nächste Stufe ist Vakuumdestillation bei Druck von 20 - 30 mbar und Temperaturen bis maximal 410° C. Dadurch werden höher siedende Bestandteile (Schmier- und Heizöle) getrennt. Der Rückstand nach der Vakuumdestillation wird als Destillationsbitumen bezeichnet, kann weich bis mittelhart sein und wird vor allem im Straßenbau verwendet. [Asphalthandbuch Gestrata, 2002]

Hochvakuumbitumen

Hochvakuumdestillation unterscheidet sich von der normalen Vakuumdestillation durch den noch stärker reduzierten Druck. Hochvakuumbitumen ist hart und kann für die Herstellung von Gussasphalt für Estriche im Hoch- und Industriebau oder bei der Produktion von Lacken, Gummiwaren und Isoliermaterial verwendet werden. [Asphalthandbuch Gestrata, 2002]

Oxidationsbitumen (geblasenes Bitumen)

Oxidationsbitumen wird bei Temperaturen von 230° - 270° C durch Zugabe von Sauerstoff hergestellt. Bei diesem Prozess bildet der Sauerstoff mit einem Teil des Wasserstoffes im Erdölkohlenwasserstoffe Wasser, das von dem System entfernt wird. Die zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe werden dadurch ungesättigt und verursachen eine exotherme chemische Reaktion. Dieser Herstellungsprozess führt zur Zunahme des Anteils an Asphaltene und eine deutliche Verhärtung des Bitumens. Oxidationsbitumen wird vor allem für industrielle Anwendungen verwendet und wird im Straßenbau nicht eingesetzt. [Asphalthandbuch Gestrata, 2002]

Fluxbitumen (Verschnittbitumen)

Fluxbitumen ist eine Mischung von weichem Straßenbaubitumen mit schwerflüchtigen Fluxölen auf Mineralölbasis. Das Verschneiden führt zu Verminderung der Viskosität und Verbesserung der Verarbeitbarkeit. An der Einbaustelle verdampfen die Fluxöle und bleibt das Bitumen zurück. [Wiehler/Wellner, 2005]

Polymermodifiziertes Bitumen

Polymermodifiziertes Bitumen ist ein stabiles Gemisch von Straßenbaubitumen und Kunststoffen (Polymere). Die Gebrauchseigenschaften des Bitumens werden bei der Herstellung durch die Zugabe von einem oder mehreren organischen Polymeren verbessert. Es gibt verschiedene Arten von Modifikationsmittel – Thermoplaste (Polyethylen (PE), ataktisches Polypropylen (APP)), Thermoelastische Kunststoffe (Styrol-Butadien-Styrol (SBS)) und Elastomere (Polybutadien, Naturkautschuk, Regeneratgummi). Polymermodifizierte Bitumen ha-

ben höheren Erweichungspunkt, höhere Plastizitäts- und Gebrauchsspanne und bessere Verformungsbeständigkeit als die nicht modifizierten Straßenbaubitumen. [Blab, 2010]

Bitumenemulsion

Bitumenemulsion ist ein kolloidales System, in dem Bitumen im Wasser dispergiert ist. Es ist durch intensives Mischen von Bitumen und Wasser unter Verwendung von Emulgatoren und Stabilisatoren hergestellt. Je nach Ladung und pH-Wert des wässrigen Emulgators und nach Bindemittelart und –gehalt und Verhalten gegenüber Gestein sind Emulsionen kationisch oder anionisch mit stabilem, halbstablem und unstabilem Charakter. Im Straßenbau werden vor allem kationische Emulsionen für Vorspritzen und Oberflächenbehandlung verwendet. [Straube/Krass, 2009]

Die Einteilung von Bitumen und bitumenhaltigen Bindemitteln und die entsprechenden Normen sind in Abbildung 3-3 dargestellt.

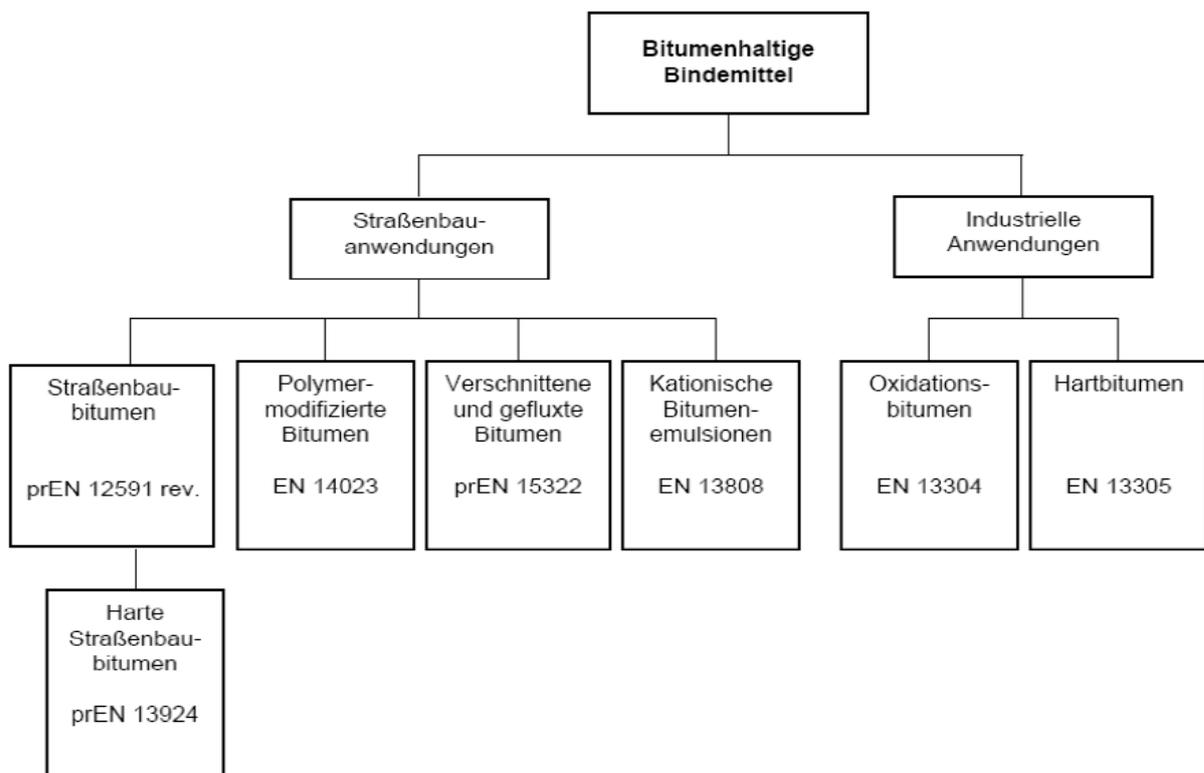


Abbildung 3-3: Einteilung bitumenhaltige Bindemittel [Blab, 2010]

3.1.2 Chemische Zusammensetzung

„Bitumen sind Gemische aliphatischer (paraffinischer), alicyclischer (naphtenischer) und aromatischer (einfache und mehrfache Ringe) Kohlenwasserstoffverbindungen. Den Hauptteil des Bitumens bilden naphtenische und aromatische Ringsysteme mit oder ohne Seitenketten. Die rein aliphatischen Anteile, wie Paraffine, sollten nur in geringen Mengen vorhanden sein. Paraffine, d.h. bei Normaltemperatur feste Paraffinkohlenwasserstoffe, darf Bitu-

men nur bis maximal 3% enthalten, weil sie seine Klebeeigenschaften verschlechtern und seine Duktilität und Plastizität vermindern.“ [Wiehler/Wellner, 2005].

Neben Kohlenwasserstoffen enthält Bitumen kleine Mengen von Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff. Es gibt Spuren von Halogene, Phosphor und Metalle. [Straube/Krass, 2009]

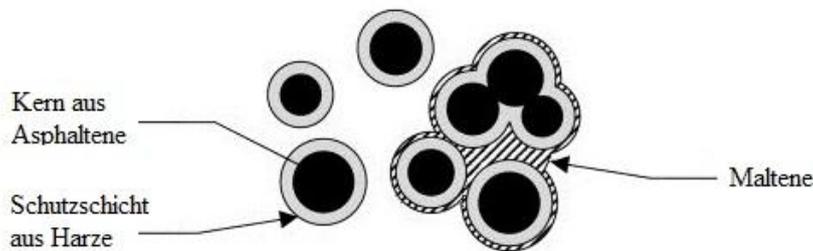


Abbildung 3-4: Struktur der Mizelle und Haufen von Mizelle
[www.sciencedirect.com]

Bitumen besitzt eine kolloidale Struktur. Die Asphaltene sind in der Maltenphase dispergiert. Das Dispersionsmittel sind niedrigmolekulare Verbindungen – Öle, Ölharze und Asphaltharze (als Maltene bezeichnet) mit Molekularmassen von 500 bis 1000 g/mol. Asphaltene sind hochmolekulare Verbindungen, die ein Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 100 000 g/mol besitzen. Die sind die disperse Phase des kolloidalen Systems. Asphaltene sind in eine Schutzschicht aus Öl- und Asphaltharzen geschlossen. Asphaltene und Schutzschicht bilden sogenannte Mizelle (Abbildung 3-4). [Wiehler/Wellner, 2005]

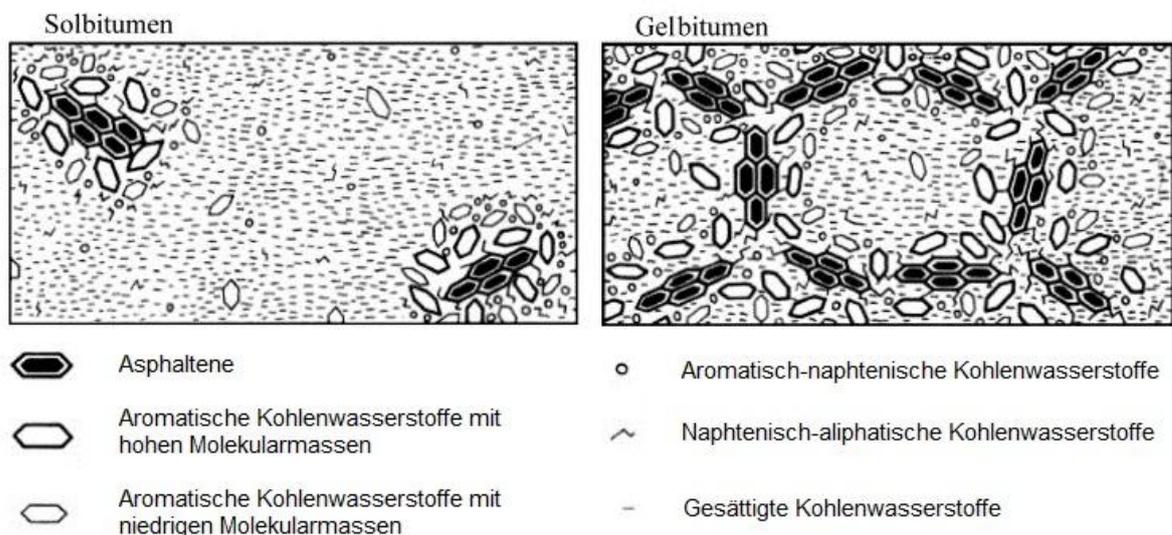


Abbildung 3-5: Kolloidalstruktur von Bitumen – Sol- und Gel- Bitumen
[http://www.sciencedirect.com]

Die Eigenschaften von Bitumen hängen von dem Mengenverhältnis zwischen Maltene und Asphaltene und der chemischen Zusammensetzung und Aromatizitätsgrad der Harze und

Öle in die Dispersionsmittel ab. Kernasphaltenarmen Bitumen (bis 1%) sind von dem sogenannten Soltyp (Abbildung 3-5 links). Wenn die Asphaltene nicht gut dispergiert sind, bilden sie ein Gerüst. Dann spricht man von Bitumen vom Gelytyp (Abbildung 3-5 rechts). Diese sind die Extremzustände und dazwischen sind viele Abstufungen möglich. [Wiehler/Wellner, 2005]

3.1.3 Eigenschaften

Verformungseigenschaften

Die Verformungseigenschaften vom Bitumen sind stark temperatur- und belastungsdauerabhängig. Bei niedriger Temperatur verhält sich das Bitumen annähernd rein elastisch. Die Verformungen sind klein und reversibel und hängen von der Belastungsdauer nicht ab. Mit weiterer Abnahme der Temperatur wird Bitumen glasartig spröde und bricht bei sehr kleinen Verformungen oder Spannungen. Bei hoher Temperatur hat das Bitumen rein viskoses Verhalten. Die Verformungen sind nicht reversibel und bei Belastung wachsen mit der Zeit. Die Viskosität sinkt mit zunehmender Temperatur bis Erreichung vom Punkt, bei dem das Bitumen "verbrennt" und seine chemische Zusammensetzung zerstört wird. Im gebrauchrelevanten Temperaturbereich erweist Bitumen viskoelastische Verformungseigenschaften. Bei konstanter Belastung wachsen die Verformungen mit Zunahme der Belastungsdauer und mit Zunahme der Temperatur. Je höher die Temperatur, desto höher ist der Anteil der viskosen Verformungen. Bei Entlastung gehen die elastischen Verformungen zeitverzögert zurück und die viskosen bleiben unverändert. [Velske/Mentlein/Eymann, 2009]

Dichte und Wärmeausdehnung

Bitumen hat Dichte von 1 bis 1,06 g/cm³ (ähnlich der Dichte vom Wasser). Mit Zunahme der Temperatur und steigender Penetration sinkt die Dichte. Der Volumen-Temperatur-Koeffizient zwischen 15 und 200° C ist durchschnittlich 0,00061 m³/m³K. Die Abhängigkeit der Dichte von der Penetration ist in Tabelle 3-1 dargestellt. [Wiehler/Wellner, 2005]

Tabelle 3-1: Abhängigkeit der Dichte von der Penetration [Wiehler/Wellner, 2005]

Penetration in 0,1 mm	Dichte in g/cm ³ bei 25° C
160-220	1,02 ± 0,02
70-100	1,02 ± 0,02
50-70	1,03 ± 0,02
30-45	1,04 ± 0,02
20-30	1,06 ± 0,03

Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmedämmung für die verschiedenen Bitumensorten ist fast identisch. Ihre Wärmeleitfähigkeit zwischen 0 und 75 °C beträgt 0,151 bis 0,163 W/mK. Diese tiefe thermische Leitfähigkeit entspricht der guten Wärmedämmeigenschaft vom Bitumen. [Wiehler/Wellner, 2005]

Wasserdurchlässigkeit

Die Diffusionskonstante des Bitumens beträgt $0,75 \cdot 10^{-10}$ bis $1,8 \cdot 10^{-10}$ g/cm.h.Pa. Es ist praktisch wasserundurchlässig und im Wasser unlöslich, deshalb wird Bitumen als Abdichtungsmittel gegen Wasser verwendet. [Wiehler/Wellner, 2005]

Chemische Beständigkeit

Bitumen weist gute Beständigkeit gegenüber den meisten anorganischen Säuren auf (Ausnahmen sind Salpetersäure HNO_3 und Schwefelsäure H_2SO_4), Basen und Salze, stark polare Lösemittel wie Alkohol und Wasser. Zerstörend oder lösend wirken Öle und Fette sowie unpolare organische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol und Trichlorethan und Treibstoffe auf Mineralbasis wie Benzin und Kerosin. Die Beständigkeit wächst mit zunehmender Bitumenhärte und sinkt mit zunehmender Temperatur, Einwirkzeit und Konzentration der Chemikalien. Luftsauerstoff und Sonnenstrahlung bewirken eine oberflächliche Oxidation, die ist in Kapitel 4.4 (Bitumenalterung) beschrieben. [Wiehler/Wellner, 2005]

Haftung am Gestein

Bitumen hat gute Haft- und Klebeeigenschaften auf trockenen Flächen. Bei Emulsionen kann gute Haftung auch auf feuchten Flächen erreicht werden. Bei basischen Gesteinen (Basalt, Diabas, Kalkstein) ist die Haftung besser als bei den sauren (Granit, Quarzit, Grauwacke). Die harten Bitumen erweisen bessere Klebeeigenschaften als die weicheren. [Velske/Mentlein/Eymann, 2009]

3.2 Wood Oil (Pyrolyseöl)

Pyrolyseöl (Abbildung 3-6) ist eine dunkelbraune homogene Flüssigkeit mit spezifischem rauchigem Geruch, die als nachhaltige Alternative zu fossilen Brennstoffen zur Erzeugung von erneuerbarer Energie und Chemikalien verwendet werden kann. Es wird durch schnelle Pyrolyse erhalten, ein Prozess der Biomasse in eine Flüssigkeit umwandelt.



Abbildung 3-6: Pyrolyseöl
[<http://www.btgworld.com>]

3.2.1 Herstellung

Pyrolyse ist thermochemische anaerobe Zersetzung von Biomasse durch schnelles Erhitzen. Bei der schnellen Pyrolyse werden organische Stoffe rasch bis 450 - 600 °C erhitzt bei Abwesenheit von Sauerstoff. Unter diesen Bedingungen werden organische Dämpfe, Pyrolyse-gase und Kohle erzeugt. Die Dämpfe werden zu Pyrolyseöl kondensiert. Üblicherweise werden 60-75 Massenprozenten des Ausgangsmaterials in Öl umgesetzt. [<http://www.btg-world.com>]

Im folgenden Abschnitt wird die patentierte Pyrolyse-Technologie von BTG-BTL, der Hersteller des in dieser Untersuchung verwendeten Pyrolyseöls, beschrieben.

Das schnelle Pyrolyse-Verfahren von BTG-BTL basiert sich auf das RCR (Rotating Cone Reactor) entwickelt von der Universität Twente (Niederlande). Der Prozess ist auf Abbildung 3-7 dargestellt. [<http://www.btgworld.com>]

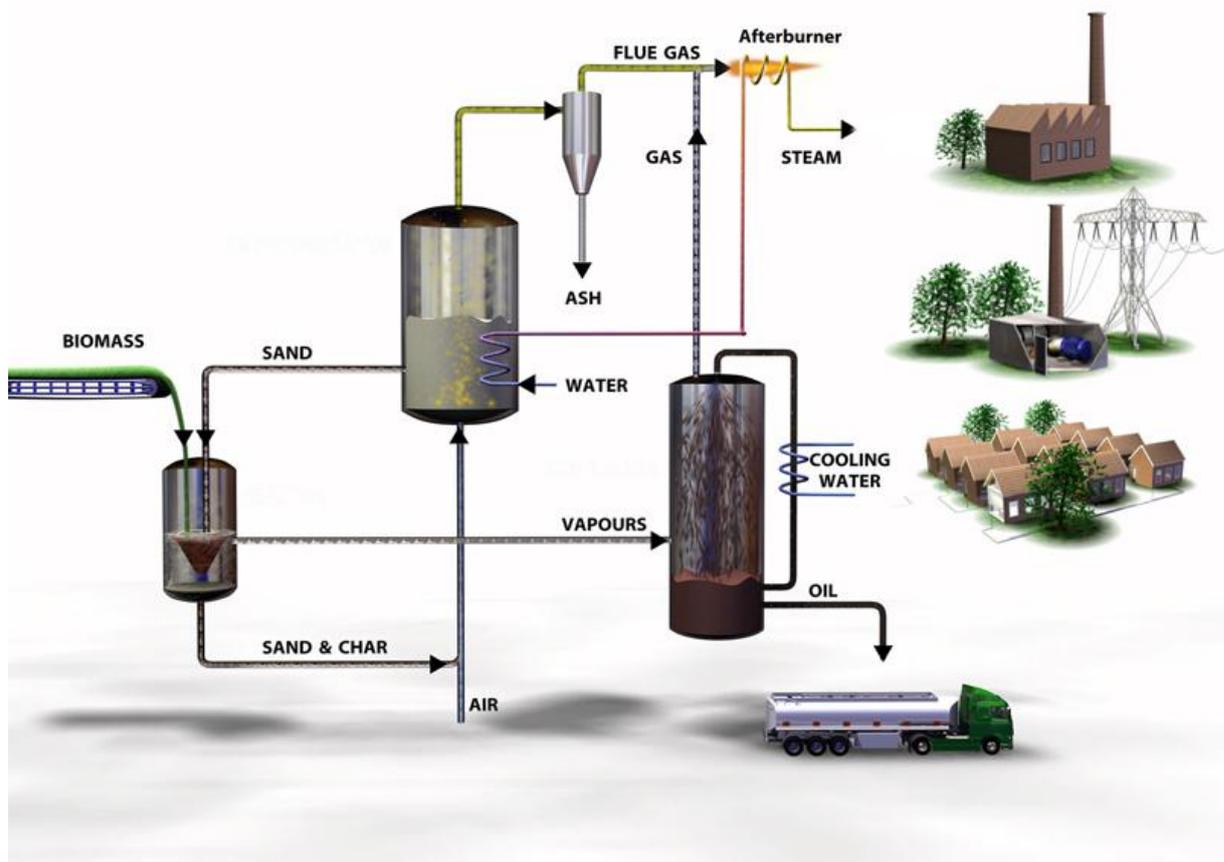


Abbildung 3-7: Schnelle Pyrolyse Prozess von BTG-BTL (Schema)
[<http://www.btgworld.com>]

Vor dem Eintritt in den Reaktor muss die Biomasse auf Teilchen, die mindestens eine Abmessung kleiner als 3 mm haben, zerkleinert werden, damit schnelles Erhitzen und Umwandlung ermöglicht werden. Der Feuchtigkeitsgehalt muss unter 6-8 Massenprozenten be-

trachten, um hohe Konzentration von Wasser in das Pyrolyseöl zu vermeiden. [<http://www.btgworld.com>]

Biomasseteilchen mit Raumtemperatur und heißer Sand (als inerten Wärmeträger benutzt) werden am unteren Teil des Reaktors zugeführt. In dem Reaktor werden die Biomasse und der Sand auf intensive Durchmischung unterzogen und Biomasse wird pyrolysiert, das heißt auf Öldämpfe, Gase und Kohle zerlegt. Der Sand und die Kohle werden zu einem Wirbelschichtbrenner transportiert, wo Luft zugegeben wird, um die Kohle zu verbrennen. Auf dieser Weise wird der Sand erhitzt. Dann wird der Sand zu dem Reaktor transportiert und wird wieder als Wärmeträger für die Pyrolyse benutzt. Die Dämpfe, die den Reaktor verlassen, werden schnell im Kondensator abgekühlt und in eine Flüssigkeit (nämlich das Pyrolyseöl) und einige permanente Gase umgewandelt. Die permanenten Gase und die überschüssige Wärme aus dem Wirbelschichtbrenner können für die Erzeugung von Dampf für Stromerzeugung, Biomassetrocknung oder äußere Anwendung benutzt werden. [<http://www.btgworld.com>]

3.2.2 Rohstoffe

Eine Vielfalt von lignocellulosehaltigen Rohstoffen kann für die Herstellung von Pyrolyseöl benutzt werden, wie zum Beispiel Holz, Reisspelzen, Bagasse, Schlamm, Tabak, Energiepflanzen, Palmöl-Rückstände, Stroh, Olivensteinrückstände, Hühnermist und andere. Die Art der Biomasse beeinflusst den Ertrag und die Qualität des Pyrolyseöls. Typischerweise gibt holzige Biomasse die besten Ergebnisse. Werte für den Ertrag und Brennwert des Pyrolyseöls von typischen Rohstoffen sind in Tabelle 3-2 gegeben. [<http://www.btg-btl.com>]

Tabelle 3-2: Werte für den Ertrag und Brennwert des Pyrolyseöls von typischen Rohstoffen [<http://www.btg-btl.com>]

			
	Bagasse	Holzhackschnitzel	EFB (leere Fruchtbündel)
Ölertrag [Massenprozent]	55-65	65-70	50-60
Brennwert [GJ/ton]	16-19	15-18	16-18

3.2.3 Chemische Zusammensetzung

Pyrolyseöl ist eine Lösung von oxidierten organischen Stoffen im Wasser. Der Wassergehalt ist typischerweise 15 – 35 Massenprozent, über 30 - 45 Massenprozent tritt Phasentrennung ein. Wegen des hohen Gehalts an oxidierten Stoffen hat Pyrolyseöl polaren Charakter und kann nicht mit Kohlenwasserstoffen gemischt werden. Unter anderen organischen Stoffen enthält das Öl organische Säure wie Ameisensäure und Essigsäure. Daraus ergibt sich der niedrige pH-Wert (2,5 – 3,5). Typische Werte für die Zusammensetzung eines von holziger Biomasse hergestellten Pyrolyseöls sind in Tabelle 3-3 gegeben. [<http://www.btgworld.com>]

Tabelle 3-3: Typische Werte für die Zusammensetzung eines von holziger Biomasse hergestellten Pyrolyseöls [<http://www.btgworld.com>]

Stoff	Gehalt [Massenprozent]
C	46
H	7
N	< 0.01
O (Bilanz)	47
Wasser	25
Aschen	0.02
Feststoffe	0.04

3.2.4 Eigenschaften

Die Eigenschaften vom Pyrolyseöl hängen von dem verwendeten Rohstoff ab. In folgenden Abschnitt sind die Werte für Pyrolyseöl aus holziger Biomasse gegeben.

Aggregatzustand

Bei Raumtemperatur ist das Pyrolyseöl eine Flüssigkeit mit mittlerer Flüchtigkeit. Siedepunkt ist unter 100 °C, bei dieser Temperatur beginnen Polymerisation und Bildung von Kohlen. Der Fließpunkt ist -20 °C. [Material Safety Data Sheet, 2011]

Dichte

Pyrolyseöl hat Dichte von 1,15 bis 1,20 g/cm³. [Material Safety Data Sheet, 2011]

Viskosität

Die kinematische Viskosität bei 20 °C beträgt 60 bis 225 cSt, bei 50 °C – 10 bis 30 cSt. [Material Safety Data Sheet, 2011]

Flammpunkt und Selbstentzündungstemperatur

Der Flammpunkt liegt über 62 °C, Selbstentzündungstemperatur ist über 500 °C. Pyrolyseöl ist nicht explosivfähig. [Material Safety Data Sheet, 2011]

Heizwert

Das Pyrolyseöl hat einen Heizwert von circa 16 MJ/kg. [Material Safety Data Sheet, 2011]

3.2.5 Einsätze

Pyrolyseöl wird untersucht, damit es als eine nachhaltige und wirtschaftlich günstige Alternative der fossilen Brennstoffe verwendet werden kann. Pyrolyseöl kann für die Erzeugung von Energie (Strom und Heizung), Verkehrskraftstoffe und Chemikalien eingesetzt werden.

Energie

Die Anwendung eines konventionellen Selbstentzündungsmotor (Dieselmotor) ist eine Möglichkeit der Umwandlung von flüssigen Brennstoffen in Strom, Wärme und Kälte, das für kleine Leistungen (<1 MW) kann wirtschaftlich attraktiv sein. BTG hat Pyrolyseöl als Brennstoff in Selbstentzündungsmotoren untersucht. Weil die Eigenschaften von Pyrolyseöl sehr unterschiedlich von den Eigenschaften des Diesels sind, waren einige Modifikationen an dem Motor erforderlich. Pyrolyseöl ist sauer und deshalb sollen alle Leitungen und Geräte in Kontakt mit Pyrolyseöl korrosionsbeständig sein. Wassergehalt und Anwesenheit von kleinen Partikeln (unter 20 µm) führt zur schlechten Schmierung. Die Viskosität von Pyrolyseöl ist höher als die von mineralischem Diesel und hängt stark vom Wassergehalt und Temperatur ab. Pyrolyseöl ist empfindlich auf Repolymerisation, insbesondere bei Temperaturen über 50-60 °C, Repolymerisation kann zu kleinen Teilchen in das Öl und Erhöhung der Viskosität führen. Pyrolyseöl ist schwieriger zu entzünden und höhere Temperaturen sind am Ende der Druckstufe erforderlich, um eine vollständige Verbrennung zu erreichen. Der Heizwert von Pyrolyseöl ist etwa die Hälfte des Heizwertes vom Diesel. BTG hat Untersuchungen mit einem 20 kW Einzylinder-Dieselmotor durchgeführt. Dieser Motor wurde erfolgreich angepasst auf Pyrolyseöl zu laufen. Die Untersuchungsergebnisse sind in Abbildung 3-8 gegeben. [<http://www.btgworld.com>]

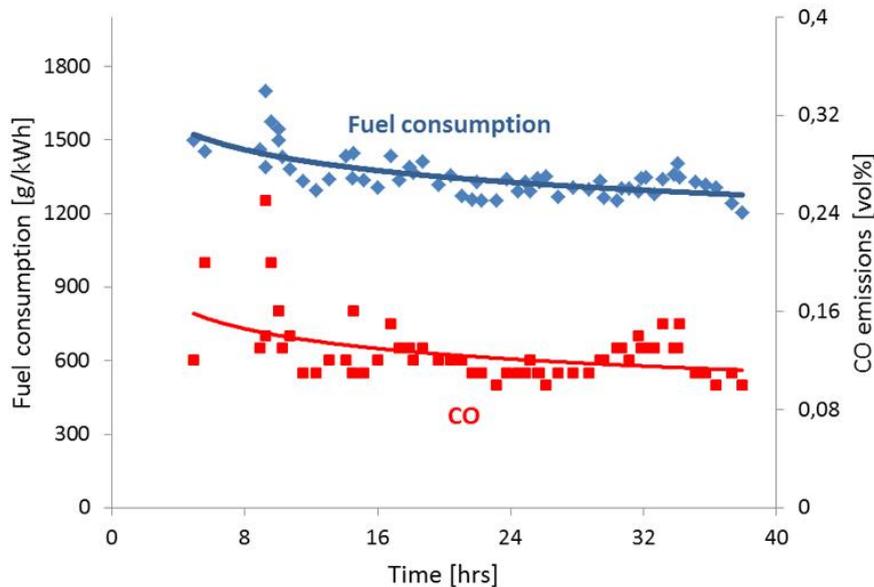


Abbildung 3-8: Untersuchungsergebnisse BTG, Einzylinder-Dieselmotor auf Pyrolyseöl [http://www.btgworld.com]

Andere Möglichkeit für die Anwendung von Pyrolyseöl ist die Mitverbrennung mit konventionellen Brennstoffen. Die erste große Mitverbrennung Test mit Pyrolyseöl wurde im Jahr 2003 von BTG in Zusammenarbeit mit Electrabel durchgeführt. Circa 1,5 t / Stunde Pyrolyseöl wurde in einem Gas-Kraftwerk von 350 MW in Harculo (Niederlande) mitverbrannt. Der Versuch war erfolgreich und keine betriebsbedingten Probleme sind aufgetreten. [http://www.btgworld.com]

Pyrolyseöl kann auch in modifizierten Gasturbinen verwendet werden. In einer Untersuchung von Zorya-Mash-projekt in Ukraine wurde eine Gasturbine modifiziert, damit sie auf mehrere Brennstoffe wie Pyrolyseöl, Ethanol, Biodiesel und bituminösen Erdöl läuft. Die Turbine funktionierte gut unter verschiedenen Lastbedingungen mit 100% Pyrolyseöl als Kraftstoff. Im Jahr 2010 durchgeführte OPRA BV (Niederlande) Verbrennung Tests mit Pyrolyseöl geliefert von BTG-BTL. Nach den Untersuchungsergebnissen modifiziert OPRA BV die Brennkammern der Gasturbine um 100% Pyrolyseölverbrennung zu ermöglichen. [http://www.btgworld.com]

Verkehrskraftstoffe

Meistens haben die Verkehrsmittel einen sehr hohen Energieverbrauch, den nur flüssige Kraftstoffen gewährleisten können. Obwohl Elektroautos immer häufiger verbraucht werden, ist es nicht zu erwarten, dass Schiffe oder Flugzeuge mit Elektromotoren in der nahen Zukunft entwickelt werden können. Pyrolyseöl ist flüssig, aber es ist nicht für direkte Verwendung als Kraftstoff geeignet. Eine weitere Behandlung des Öls ist erforderlich. Zwei ver-

schiedene Bearbeitungsweisen für die Herstellung von Biokraftstoffen aus Pyrolyseöl sind derzeit untersucht worden: [<http://www.btgworld.com>]

- Hydrodesoxygenierung (HDO) von Pyrolyseöl, damit eine Ö Raffinerie kompatibel Ausgangsstoff oder fertige Kraftstoff hergestellt wird.
- Herstellung von Synthesegas aus Pyrolyseöl und nachfolgende Synthese von Verkehrskraftstoff.

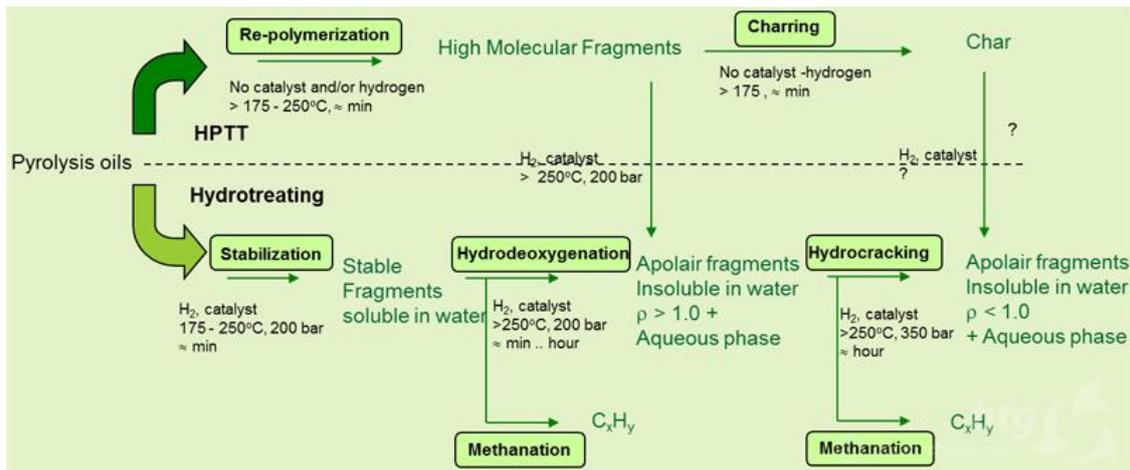


Abbildung 3-9: Schema der Bearbeitungsmöglichkeiten des Pyrolyseöls
[<http://www.btgworld.com>]

Hydrodesoxygenierung (HDO) von Pyrolyseöl

Bei dem HDO-Prozess wird Pyrolyseöl mit Wasserstoff bei hohem Druck und Anwesenheit von einem Katalysator behandelt. Ziel ist es, das Öl zu stabilisieren und eine weitere Behandlung zu ermöglichen, damit ein Verkehrskraftstoff aus dem Pyrolyseöl hergestellt werden kann. In der Vergangenheit bedeutete die Stabilisierung von Pyrolyseöl Senkung seines Sauerstoffgehalts, da dieser Parameter als Hauptursache für den Mangel an thermischer Stabilität gesehen wurde. Eigentlich ist nicht der Sauerstoffgehalt selbst wichtig, sondern auf welcher Weise der Sauerstoff gebunden ist. Zum Beispiel sollte der Sauerstoff als Bestandteil einer Alkoholgruppe vorhanden sein und nicht als Ketongruppe oder Zuckerrest. Ein Schema für die mögliche Behandlung von Pyrolyseöl ist auf Abbildung 3-9 dargestellt. [<http://www.btgworld.com>]

Herstellung von Synthesegas aus Pyrolyseöl

Synthesegas ist aus verschiedenen Rohstoffen wie z. B. Kohle, Petrolkoks, Erdgas und Naphtha hergestellt. Die Roh- Synthesegas wird weiter gereinigt und werden beispielsweise Methanol, Ammoniak oder Fischer-Tropsch-Flüssigkeiten synthetisiert. Es gibt verschiedene Synthese-Prozesse, aber alle werden bei hohen Druck durchgeführt. Im Gegensatz zu fester Biomasse kann Pyrolyseöl leicht unter hohen Druck gesetzt. Außerdem ist Pyrolyseöl nahe-

zu frei von Mineralien, was die Anwendung von Katalysatoren ermöglicht. Zwei verschiedene Prozesse für die Herstellung von Synthesegas von Pyrolyseöl sind vom BTG untersucht: [<http://www.btgworld.com>]

- Flugstromvergasung

Flugstromreaktoren verwenden zerstäubende Flüssigkeit, Schlamm oder trockene pulverisierte feste Biomasse als Ausgangsstoff. Rohstoff wird in den Reaktor gepumpt, wo es durch ständige Zugabe von Sauerstoff vergast wird. Nur einige Sekunden sind für die Vergasung notwendig. Die Temperaturen bei diesem Prozess sind sehr hoch - üblicherweise circa 1.300 bis 1.500 °C. [<http://www.btgworld.com>]

- Autotherme katalytischen Reformierung (ACR)

In den oberen Teil der Reformier wird das Ausgangsstoff teilweise mit Sauerstoff verbrannt, um die erforderliche Temperatur für den Prozess zu erreichen. Der zweite Teil des Vergasers ist mit einem Katalysator gefüllt. Typischerweise werden Katalysatoren, die auf Nickel oder Phosphoglyceratmutase basiert sind, um dem Prozess bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als bei Flugstromvergasung durchzuführen. [<http://www.btgworld.com>]

Chemikalien

Pyrolyseöl kann als Ausgangsstoff für die Herstellung verschiedener Chemikalien verwendet werden. Beispiele dafür sind:

- Pyrolytisches Lignin als Ersatz für fossiles Phenol in Phenol-Formaldehyd-Harze
- Pyrolytisches Lignin als Ersatz für fossiles Bitumen
- Rückgewinnung von organischen Säuren
- Produktion von Mono-Phenole
- Pyrolytische Zucker als nachwachsender Rohstoff für Chemikalien und Kraftstoffe, zum Beispiel Bio-Ethanol

Fraktionierung vom Pyrolyseöl

Biomasse hat drei Hauptbestandteile - Zellulose, Hemizellulose und Lignin, die bei der Pyrolyse zerlegt werden. Pyrolyseöl kann leicht in drei Fraktionen geteilt werden - pyrolytisches Lignin (aus Lignin), pyrolytische Zucker (aus Zellulose) und flüssige Phase, die Wasser und kleinen organischen Komponenten wie Essigsäure enthält (hauptsächlich aus Hemizellulose). Die Fraktionen sind auf Abbildung 3-10 dargestellt. [<http://www.btgworld.com>]

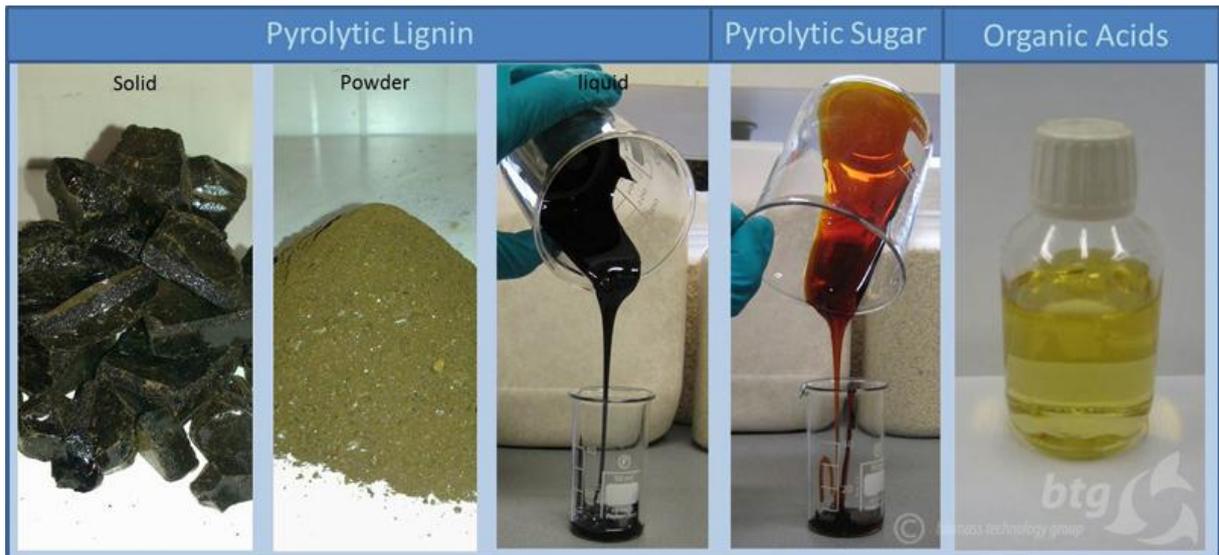


Abbildung 3-10: Fraktionen vom Pyrolyseöl [http://www.btgworld.com]

BTG hat einen Separator entwickelt, der kann 5 - 20 kg Pyrolyseöl pro Stunde verarbeiten. Durch einen kontinuierlichen Separationsprozess werden aus dem Pyrolyseöl typischerweise 20-30 Massenprozent pyrolytisches Lignin mit einem Wassergehalt von etwa 10-11 Massenprozent erzeugt. Auf dieser Weise separiertes Lignin ist eine Flüssigkeit mit hoher Viskosität. [http://www.btgworld.com]

Dieses pyrolytische Lignin ist potenzieller Ersatz für fossiles Phenol in Phenol / Formaldehyd-Harze. Diese Arten von Harze sind in Holzprodukten wie Spanplatten, Sperrholz, etc. verwendet. Das Phenol in Phenol / Formaldehyd-Harze kann bis zu 75 Massenprozent durch pyrolytisches Lignin ersetzt werden und noch den D4 (NEN-EN 204/205) Standard für diese Art von Harz erfüllen. [http://www.btgworld.com]

Pyrolytisches Lignin kann auch als Ersatz vom fossilen Bitumen, oder in der Herstellung von Phenol-(Mono-)-Derivate (Ausgangsmaterial für verschiedene Beschichtungen, Verbundwerkstoffen und Konservierungsmittel) verwendet werden. [http://www.btgworld.com]

Nach der Trennung vom pyrolytischen Lignin können von dem verbleibenden Bio-Öl pyrolytischen Zucker und kleine organische Stoffe separiert werden. Die pyrolytische Zucker-Phase, die hohe Mengen an Levoglucosan, Cellobiosan und größere Zuckermoleküle enthält, kann konzentriert werden um einen dickflüssigen Sirup (bis zu 30 Massenprozent des Ausgangspyrolyseöls) zu erhalten. Diese Zucker-Phase kann für die Herstellung (via Glucose) von Bio-Ethanol, Levulinsäure, Polyole und anderen verwendet werden. Einige Versuche zeigen, dass eine wesentliche Menge des pyrolytischen Zuckers zu vergärbaren Zucker-Monomeren (insbesondere C6-Zucker) umgewandelt werden kann. Danach kann Fermentation dieser Phase mittels einer Hefekultur zu der Herstellung von Ethanol verwendet werden. Pyrolyseöl hat ein hohes Potenzial als erneuerbare Quelle von Zucker aufgrund der Tatsache, dass es

nicht aus Nahrungsmitteln wie Mais oder Zuckerrohr gewonnen wird. [<http://www.btg-world.com>]

Aus der letzten Fraktion, der flüssigen Phase, kann Essigsäure durch einfache Destillation erzeugt werden. Diese Essigsäure kann beispielsweise als Reinigungsmittel oder bei der Herstellung von Acetat-Salze angewendet werden. [<http://www.btgworld.com>]

4. PRÜFVERFAHREN

Bitumen wird in dieser Arbeit ausschließlich nach seinen physikalischen Eigenschaften beurteilt. Ein System von Prüfungen ist erstellt, damit das Verhalten des Bitumens bei verschiedenen Temperaturen und Beanspruchungen beschrieben wird. Es gibt zwei Arten von Prüfungen – konventionelle (klassische) und gebrauchsverhaltensorientierte (nach der amerikanischen Forschungsprogramm SHRP). Alle Prüfungen werden mit Bitumen in verschiedene Alterungszuständen durchgeführt, damit die Eigenschaften des Bitumens in allen maßgebenden Bindemittelverarbeitungs- und Gebrauchssituationen beurteilt werden können.

4.1 Vorbereitung der Untersuchungsproben

Alle Untersuchungsproben sind nach EN 58 zu entnehmen, wobei es sichergestellt werden muss, dass die Untersuchungsprobe für die Laboratoriumsprobe, aus der sie entnommen wurde, repräsentativ ist. Die Laboratoriumsprobe muss homogen und nicht verunreinigt sein (nach EN 12594 und EN 1425).

4.2 Konventionelle Bitumenprüfungen

Bei den konventionellen Bitumenprüfungen werden empirische Relationen benutzt um die für die Praxis relevante Eigenschaften den Bitumen zu beurteilen. Nadelpenetration ist maßgebend für die Konsistenz/Härte, Gebrauchspanne und Plastizitätsspanne werden durch Erweichungspunkt Ring und Kugel und Brechpunkt nach Fraaß untersucht.

4.2.1 Nadelpenetration

Die Eindringtiefe bei Nadelpenetration (Abbildung 4-1) beschreibt die Bitumenhärte und dient zu Klassifizierung der Straßenbaubitumen. Dieser Versuch wird laut EN 1426 durchgeführt.

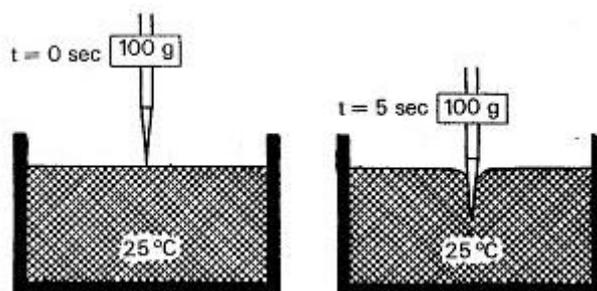


Abbildung 4-1: Nadelpenetration
[<http://www.bitbau.at>]

Erhitztes Bitumen wird in ein Probengefäß aus Metall mit Mindestdurchmesser 55 mm gegossen. Die Füllhöhe beträgt mindestens 35 mm. Die Probe wird mit einem Becherglas bedeckt als Schutz gegen Staub und um der Luftblasenentfernung zu erleichtern. Nach 60 min Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Untersuchungsprobe für noch 60 min im Wasserbad bei $(25 \pm 0,15)^\circ\text{C}$ temperiert. Das Probengefäß muss vom Wasser vollständig bedeckt sein. Die Untersuchungsprobe wird positioniert und die Nadel wird vorsichtig nach unten gezogen bis ihre Spitze sich gerade an die Oberflä-

che der Bitumenprobe befindet. Das Penetrometer wird auf null gestellt und der Nadelhalter ist zu lösen. Das Gerät bringt $(100 \pm 0,10)$ g Gesamtbelastung an der Untersuchungsprobe für 5 s an und abliest die Nadelpenetration. Drei Bestimmungen werden auf dieselbe Untersuchungsprobe mit drei separaten Nadeln durchgeführt. Die abgemessenen Punkte müssen mindestens 10 mm von den Gefäßwänden und mindestens 10 mm voneinander entfernt sein. Wenn die drei Abmessungen nicht mehr von 2 Zehntel-Millimetern für Penetrationswerte bis zu 49 und 4 Zehntel-Millimetern für Penetrationswerte 50 bis 149 voneinander unterscheiden, ist der Versuch gültig und das Ergebnis der Nadelpenetration ist der Mittelwert der drei Bestimmungen, gerundet auf ganze Zahl, gegeben in Zehntel-Millimeter.

4.2.2 Erweichungspunkt Ring und Kugel

Der Erweichungspunkt Ring und Kugel (Abbildung 4-2) ist die Temperatur, bei der eine Bitumenschicht unter Belastung von einer Stahlkugel bei bestimmten Bedingungen eine gewisse Verformung erreicht. Diese Temperatur bezeichnet die obere Gebrauchsspanne des Bitumens. Der Versuch ist in EN 1427 beschrieben.

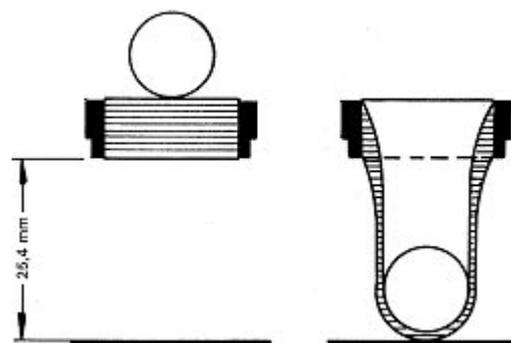


Abbildung 4-2: Erweichungspunkt Ring und Kugel [<http://www.bitbau.at>]

Ringe aus Kupfer-Zink-Legierung mit bestimmten Abmessungen werden im Trockenschrank auf etwa 90°C oberhalb des erwarteten Erweichungspunktes erwärmt. Geschmolzenes Bitumen wird in die Ringe mit leichtem Überschuss gegossen und nach 30 min Abkühlung auf Raumtemperatur mit einem heißen Spachtel geschnitten an dem oberen Rand des Rings, sodass eine glatte Oberfläche entsteht. Da der erwartete Erweichungspunkt von dem Bitumen dieser Untersuchung liegt zwischen 28°C und 80°C , ist destilliertes Wasser als Badflüssigkeit zu benutzen und beträgt die Anfangstemperatur 5°C . Die Bitumenproben, Stahlkugeln (mit einem Durchmesser von $(9,50 \pm 0,05)$ mm und einer Masse von je $(3,50 \pm 0,05)$ g), Behälter (600ml-ml-Becherglas), Badflüssigkeit, Ringhalteplatte und Gestell werden auf 5°C gekühlt. Zwei Untersuchungsprobenringe werden gleichzeitig geprüft. Die aufgebaute Prüfeinrichtung ist auf das Gerät befestigt. Wasserniveau muss (50 ± 3) mm oberhalb der oberen Kante der Ringe sein. Die Badflüssigkeit wird von unten geheizt und mit Hilfe eines rotierenden Magnetstabs berührt. Die Temperatur steigt gleichmäßig mit $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ an, was Erweichung der Bitumenproben verursacht. Das Gerät liest automatisch die Temperatur ab, wenn jede in Bitumen eingeschlossene Kugel $(25,0 \pm 0,4)$ mm nach unten sinkt. Wenn die Abweichung der Ergebnisse beider Proben kleiner als 1°C ist (für nicht modifiziertes Bitumen), ist die Prüfung gültig und das Erweichungspunkt Ring und Kugel ist das Mittelwert beider Temperaturen gerundet auf $0,2^{\circ}\text{C}$.

4.2.3 Brechpunkt nach Fraaß

Brechpunkt nach Fraaß ist die Temperatur, bei denen einen auf ein Metallblech aufgetragenen dünnen Bitumenschicht bei Abkühlung und wiederholten Biegungen bricht oder Risse bekommt (Abbildung 4-3). Diese Temperatur ist ein Maß für die Sprödigkeit des Bitumens bei niedrigen Temperaturen und bezeichnet die untere Gebrauchsspanne des Bitumens. Der Versuch wird nach EN 12593 durchgeführt.

Auf drei saubere, nicht korrodierte Prüfbleche aus angelassenem Federstahl mit Abmessungen $(41,00 \pm 0,05)$ mm Länge, $(20,0 \pm 0,2)$ mm Breite und $(0,15 \pm 0,02)$ mm Dicke wird je (410 ± 10) mg Bitumen gewogen. Die Prüfbleche werden auf einen Magnetblock gelegt. Der Magnetblock wird dann auf die heizbare Unterlage eines Aufschmelzgeräts gebracht (Abbildung 4-4). Die Temperatur darf den Erweichungspunkt Ring und Kugel des Bitumens um nicht mehr als 80°C überschreiten. Von der hohen Temperatur verflüssigt sich das Bitumen und verteilt sich auf dem Prüfblech. Wenn es nötig ist, kann eine alte Penetrationsnadel verwendet werden, um eine gleichmäßige Verteilung zu erreichen. Nach einer Wartezeit von 1 min bis 2 min, wodurch die gleichmäßige Beschichtung des gesamten Blechs mit Bitumen und eine glatte Oberfläche sichergestellt werden, wird der Magnetblock mit den Prüfblechen mit Hilfe der Abdeckung zur kühlen Seite der Metallunterlage geschoben.

Die Vorbereitungszeit für die Prüfbleche darf nicht 10 min überschreiten. Die Prüfung muss 30 min bis 240 min nach der Beschichtung der Bleche beginnen. Das beschichtete Prüfblech wird in die Halteklauen der Biegevorrichtung eingesetzt. Die Anfangstemperatur beträgt mindestens 15°C über den erwarteten Brechpunkt und die Abkühlungsgeschwindigkeit ist $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Bei einer Temperatur von $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$ über dem erwarteten Brechpunkt beginnt das Biegen und Entlasten des Prüfblechs. Die Temperatur bei denen der Bitumenfilm bricht oder Risse bekommt wird als Brechpunkt bezeichnet. Wenn die Temperatur der ersten Biegung $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$ höher ist als der Brechpunkt, ist die Messung gültig. Wenn das nicht erfüllt ist, benutzt man die Ergebnisse der ersten Prüfung, um die richtige Temperatur beim ersten Biegen bei den nächsten Messungen zu bestimmen. Der Brechpunkt nach Fraaß ist der Mittelwert von zwei gültigen Messungen in $^\circ\text{C}$ gerundet auf ganze Zahl.

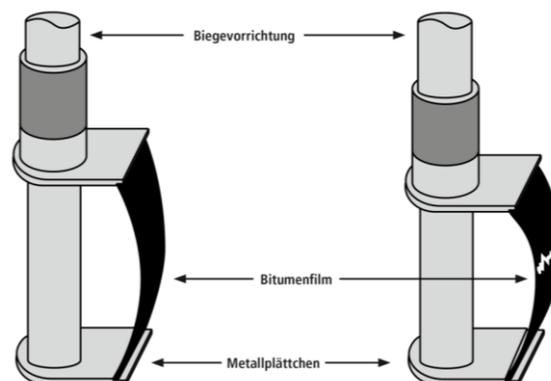


Abbildung 4-3: Brechpunkt nach Fraaß [<http://www.arbit.de>]



Abbildung 4-4: Beschichtetes Blech auf das Aufschmelzgerät

4.3 Gebrauchsverhaltensorientierte Bitumenprüfungen

Bei den gebrauchsvorhaltensorientierten Bitumenprüfungen werden physikalischen Kenngrößen benutzt um die Gebrauchseigenschaften des Bitumens als Bindemittel in Asphalt zu beurteilen. Im Gegensatz zu klassischen Bitumenprüfungen werden die gebrauchsvorhaltensorientierten Prüfungen bei in der Praxis relevanten Temperaturen durchgeführt und Probenbeanspruchungen den tatsächlichen Beanspruchungen ziemlich gut entsprechen. *Rotational Viscometer* beschreibt die Verarbeitbarkeit des Bitumens, Standfestigkeit, Verformbarkeit und Ermüdungsverhalten sind durch *Dynamische Scherrheometer* untersucht und Tieftemperaturverhalten ist durch *Bending Beam Rheometer* beschrieben. Gebrauchsvorhaltensorientierte Prüfungen sind von amerikanischen Untersuchungsprogramm SHRP (Strategic Highway Research Program) entwickelt.

4.3.1 *Rotational Viscometer RV*

Rotational Viscometer ist ein Versuch zur Bestimmung der dynamischen Viskosität von bitumenhaltigen Bindemitteln. Die Messung wird mit einem Gerät mit rotierender Spindel (Koaxialviskosimeter) durchgeführt. Das Prüfverfahren ist im EN 13302 beschrieben.

Anwendung

Die dynamische Viskosität ist wichtig für die Verarbeitungsfähigkeit vom Bitumen. Die Viskosität vom Bitumen ist nach oben begrenzt damit gute Mischbarkeit und Pumpfähigkeit bei der Herstellung des Asphaltmischgutes gewährleistet werden können. Hochviskoses Bitumen ist unter sehr hohen Energieaufwand pumpfähig und kann dazu führen, dass bei der Heißmischgutherstellung einzelnen Gesteinskörner nicht vollständig umhüllt werden. [Litzka, 1998]

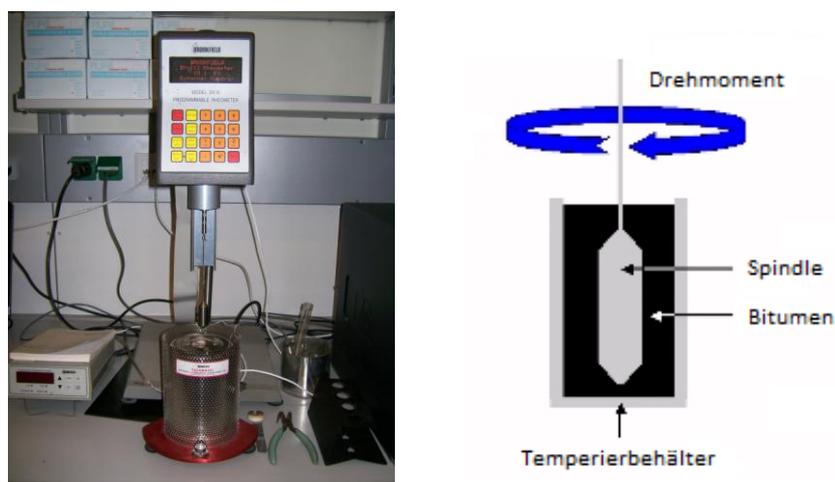


Abbildung 4-5: Rotational Viscometer, Foto (links) und Schema [http://classes.engr. oregonstate.edu] (rechts)

Messprinzip

Das Rotational Viscometer ist ein koaxiales Zylindersystem. Äußere Zylinder – eine Aluminiumhülse – ist unbeweglich und der innere Zylinder – die Spindel – rotiert mit konstanter Winkelgeschwindigkeit. Ein Foto von dem Gerät und eine schematische Darstellung sind in Abbildung 4-5 gegeben.

Aus dem aufgebrauchten Drehmoment lässt sich die Viskosität mithilfe der folgenden Formel berechnet werden:

$$\eta = \frac{M_d}{\omega} \cdot \frac{A}{M} \quad (4.2)$$

Dabei ist:

η - dynamische Viskosität [Pa.s];

M_d - Drehmoment [Nm];

ω - Winkelgeschwindigkeit der Spindel [rad/s];

A - Formfaktor (abhängig von der Form der Spindel) [m⁻³];

M - Geometriefaktor (abhängig vom Radius der Spindel und Radius des Bechers) [1/rad]

Diese Berechnungen werden automatisch vom Prüfprogramm durchgeführt.

Durchführung

Das Viskosimeter und der Temperierbehälter müssen waagrecht einjustiert werden. Eine Aluminiumhülse (Abbildung 4-6) mit bestimmter Menge geschmolzenes Bitumen wird in das auf 120 °C vorgeheizte Gerät befestigt und die Spindel wird vorsichtig aufgetaucht. Die Bitumenmenge ist vom Typ der Spindel abhängig. In vorliegende Untersuchung benutzt man zwei Arten

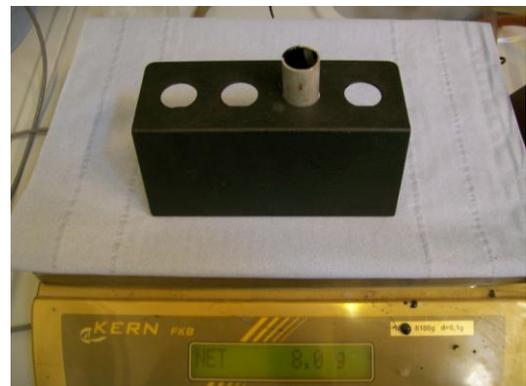


Abbildung 4-6: Aluminiumhülse mit Bitumen

von Spindeln – große (SC4-21) mit 8 g Bitumen für weichere Bitumenproben und kleine (SC4-27) mit 11,5 g Bitumen für härtere, stark veraltete Bitumenproben. Die Drehgeschwindigkeit der Spindel wird langsam erhöht bis es 20 U/min erreicht und dann bleibt es konstant während der ganzen Prüfung. Die Viskosität wird je drei Mal in Abstand von einer Minute abgelesen bei 120 °C, 135 °C, 150 °C, 165 °C und 180°C. Nach Norm sind alle Temperaturen auf ± 1 °C aufrechtzuerhalten. Eine Wartezeit von 15 min ist notwendig bei jeder Erhöhung der Temperatur, um die Homogenisierung und gleichmäßige Temperierung der gesamten Probe, der Spindel und der Aluhülse zu gewährleisten. Mit dem Mittelwert der drei Messungen für jede Temperatur bildet man eine Temperatur-Viskositätskurve.

4.3.2 *Dynamic Shear Rheometer DSR*

Die viskoelastischen Eigenschaften von bitumenhaltigen Bindemitteln werden durch einen dynamische Scherrheometer (DSR) (Abbildung 4-7) beurteilt. Der Prüfung besteht in Ermittlung des komplexen Schubmoduls G^* und der Phasenverschiebungswinkel δ über bestimmten Bereich von Prüffrequenzen und Prüftemperaturen. Der Versuch ist nach EN 14770 durchzuführen.

Anwendung

Entstehung von Spurrinnen und Ermüdungsrisse hängt davon ab, wie steif, verformbar und elastisch das für die Asphaltherstellung verwendete Bitumen ist. Diese Bitumeneigenschaften können durch den komplexen Schubmodul G^* und der Phasenverschiebungswinkel δ beschrieben werden. Für geringere Spurrinnenbildung muss das Bitumen möglichst steif (kleinere Deformationen bei Belastung) und elastisch (größere Zurückverformung) sein. Um Vermeidung der Ermüdungsrisse muss das Bitumen leicht verformbar und elastisch sein. Ein steifes Bitumen hat hohe komplexen Schubmodul, leicht verformbares Bitumen hat niedrigen komplexen Schubmodul. Je niedriger die Phasenverschiebungswinkel ist, desto elastischer das Bitumen. [Litzka, 1998]

Messprinzip

DSR besteht aus zwei parallelen Platten, die sind geschirmt und durch Peltierelemente temperiert werden. Bitumenprobe ist zwischen den beiden Platten kraftschlüssig eingespannt. Die untere Platte ist unbeweglich und die obere Platte dreht sich hin und her (oszillierende Schwingung). Arbeitsweise des DSR ist auf Abbildung 4-8 dargestellt.

Bei der Oszillation der oberen Platte bewegt sich der markierte Strich vom Punkt A bis Punkt B, dann zurück über Punkt A bis Punkt C und wieder zurück zu der Ausgangsposition A. Diese Bewegung (A-B-A-C-A) ist ein Zyklus der Oszillation. [Litzka, 1998]



Abbildung 4-7: *Dynamic Shear Rheometer*

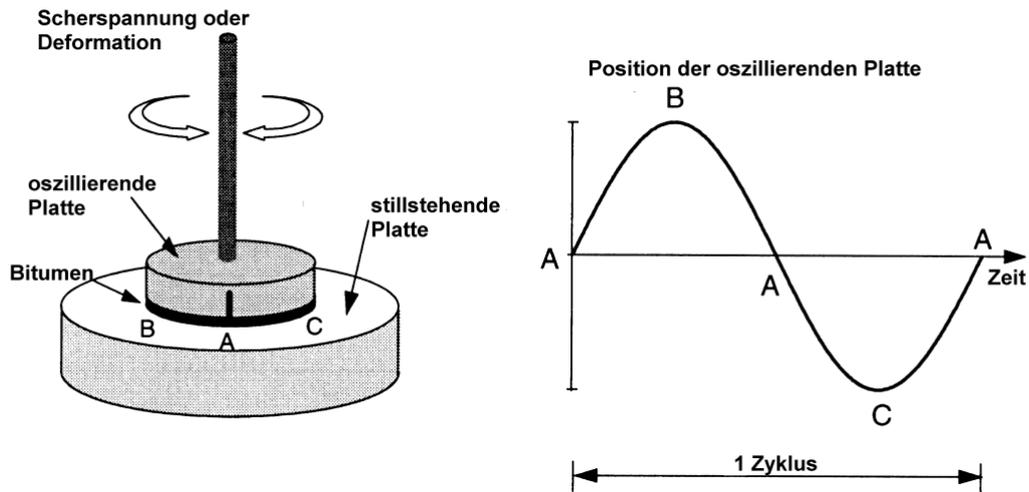


Abbildung 4-8: Arbeitsweise DSR, Prinzipskizze [Litzka, 1998]

Eine schematische Darstellung den parallelen Platten ist auf Abbildung 4-9 gegeben.

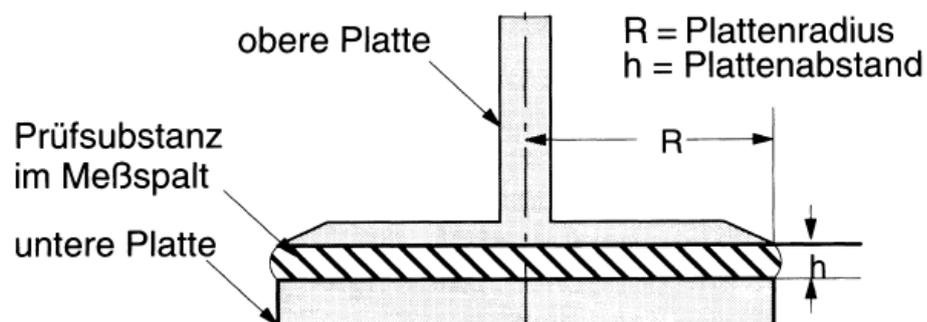


Abbildung 4-9: Platte-Platte Messsystem [Litzka, 1998]

Die Geschwindigkeit, mit der die obere oszilliert ist die Winkelgeschwindigkeit ω . Sie ist mit der Frequenz verbunden:

$$\omega = 2\pi \cdot f \tag{4.3}$$

Dabei ist:

ω – Winkelgeschwindigkeit [rad/s] ([1/s]);

f – Frequenz [Hz]

Winkelgeschwindigkeit kann auch durch die Drehzahl ausgedrückt werden:

$$\omega = 2\pi \cdot \frac{n}{60} \tag{4.4}$$

Dabei ist:

ω – Winkelgeschwindigkeit [rad/s] ([1/s]);

n - Drehzahl [U/min]

Die Deformation γ ist wie beim theoretischen Zwei-Platten Modell (Kapitel 2) berechnet:

$$\gamma = \frac{s}{h} 100(\%) \quad (4.5)$$

Dabei ist:

γ - Deformation [%], wird auch dimensionslos angegeben: $\gamma = \frac{s}{h}$;

s – Auslenkung am äußersten Umfang der oberen Platte [mm];

h - Plattenabstand [mm]

Es gibt zwei verschiedene Vorgänge bei den DSR-Messungen – entweder wird die Subspannung (Drehmoment) vorgegeben und die daraus resultierende Deformation wird gemessen, oder es wird eine bestimmte Deformation vorgegeben und die benötigte Schubspannung wird gemessen. Der Zeitunterschied zwischen den Extremwerten der Spannungen und den Extremwerten der daraus resultierenden Deformationen wird bemessen um den Phasenverschiebungswinkel zu berechnen:

$$\delta = \frac{\Delta t}{T} \cdot 360^\circ \quad (4.6)$$

Dabei ist:

δ - Phasenverschiebungswinkel [°];

Δt - Zeitverschiebung zwischen τ_{max} und γ_{max} [s];

T – Zeit für eine Schwingung [s]

$$T = \frac{1}{f} \quad (4.7)$$

Dabei ist:

T - Zeit für eine Schwingung [s];

f – Frequenz [Hz]

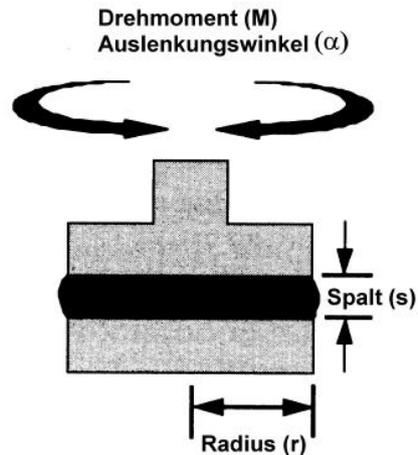


Abbildung 4-10: Bezeichnung der Probenabmessungen beim Platte-Platte Sensor [Litzka, 1998]

Das Verhältnis zwischen den Spannungen und resultierenden Deformationen ergibt den komplexen Schubmodul. Die notwendigen Messparameter für die Berechnung sind auf Abbildung 4-10 dargestellt. Der komplexe Schubmodul wird folgender Weise berechnet:

$$\tau = \frac{2 \cdot M_d}{\pi \cdot r^3} \quad (4.8)$$

Dabei ist:

τ – Scherspannung [Pa]

M_d -maximal aufgebrachtes Drehmoment [Nm]

r - Plattenradius [m]

$$\gamma = \frac{\alpha \cdot r}{h} \quad (4.9)$$

γ - Deformation []

α - Verdrehwinkel [rad]

r - Plattenradius [m]

h - Messspalt [m]

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4.10)$$

Dabei ist:

G^* - komplexe Schubmodul [Pa];

τ – Spannung [Pa];

γ – Deformation []

Die Komponente des komplexen Schubmoduls G' und G'' können berechnet werden:

$$G' = |G^*| \cdot \cos \delta \quad (4.11)$$

$$G'' = |G^*| \cdot \sin \delta$$

Dabei ist:

G' - Speichermodul (Realteil von G^* , elastischer Anteil);

G'' - Verlustmodul (Imaginärteil von G^* , viskoser Anteil);

G^* - komplexe Schubmodul [Pa];

δ - Phasenverschiebungswinkel [°];

Alle Berechnungen erfolgen automatisch mittels des an das Rheometer angeschlossenen Computers.

Die oben genannten Formeln für Berechnung des komplexen Schubmoduls und des Phasenverschiebungswinkels sind nur für den linearen viskoelastischen Bereich gültig. Das heißt die Deformation (die Auslenkung der oberen Platte) und die Spannungen (aufgebrachter Drehmoment) sollen bestimmte Werte nicht überschreiten. Bei größeren Deformationen oder Spannungen beginnt Bitumen zu fließen, der Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung ist nicht mehr linear und die Formeln gelten nicht, oder die Bitumenprobe wird zerstört. Bei welcher Deformation oder Spannung der viskoelastischen Bereich überschritten wird hängt stark vom Probenmaterial, ob das Bitumen gealtert ist und auch von dem Rheometer selbst. Es gibt keinem genauen Grenzwerte dafür; in EN 14770 ist nur die folgende Anmerkung gemacht:

“Für die Mehrheit der Bindemittel wurde herausgefunden, dass das Prüfen im Dehnungsbereich von 0,005 bis 0,100 innerhalb des linearen Bereichs liegt. Für polymermodifizierte und chemisch modifizierte Bindemittel kann der lineare Bereich jedoch viel kleiner sein.“
[EN 14770]

Die Deformationen und die Spannungen sind auch von dem Rheometer begrenzt. Nach unten ist die Deformation von der Winkelauflösung des Rheometers begrenzt und nach oben – von dem maximalen Drehmoment, der der Rheometer aufbringen kann.

Durchführung

Probekörper werden vorbereitet, indem ca. 2-3 g erhitztes Bitumen in eine Silikongummiform (Abbildung 4-11) gegossen wird. Die kleine Form ist für Messung mit 8mm Platte und die große – für Messung mit 25mm Platte.

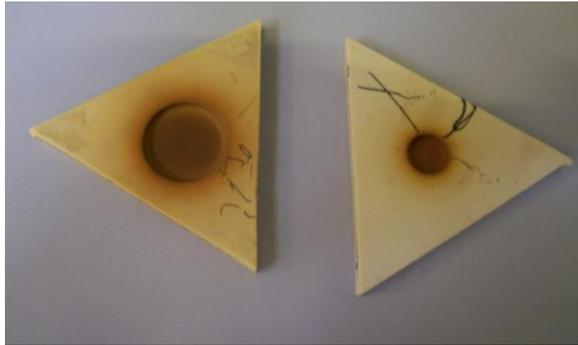


Abbildung 4-11: Silikonformen für DSR-Probekörper

Der Messsensor des Rheometers wird vorgewärmt während der Probekörper auf Raumtemperatur abkühlt. Der Probekörper wird direkt von der Silikongummiform auf die obere Platte geklebt. Bitumen wird zwischen den Platten gespannt bis der Plattenabstand die Messspalt $+0,05\text{mm}$ ($1\text{mm}+0,05\text{mm}=1,05\text{mm}$ oder $2\text{mm}+0,05\text{mm}=2,05\text{mm}$) erreicht. Überschüssiges Bitumen wird vorsichtig mit einem speziellen Spachtel entfernt. Danach werden die zwei Platten auf den Messabstand zusammengefahren. Auf dieser Weise wird ein so genannter "Bitumenbauch" (Abbildung 4-12) erzeugt.

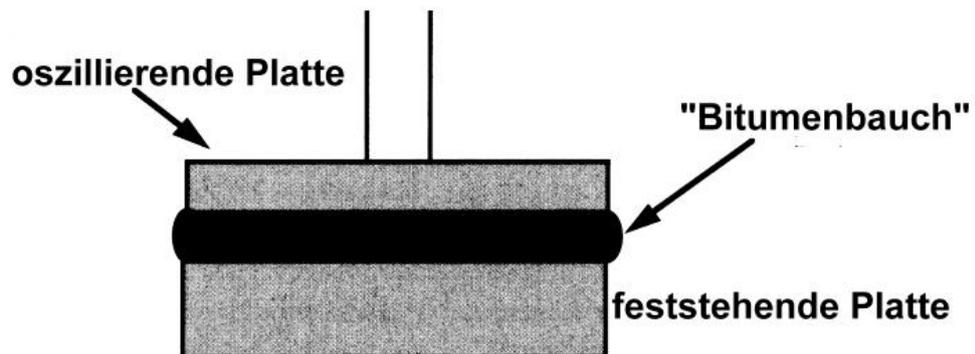


Abbildung 4-12: DSR, Probe vor Messbeginn [Litzka, 1998]

Der Sensor mit der Bitumenprobe wird auf Messtemperatur gestellt. Die Temperierung erfolgt durch Zugabe von Luft, der laufend automatisch erwärmt bzw. gekühlt wird. Um eine gleichmäßige Temperierung des gesamten Sensors und der Bitumenprobe zu gewährleisten, muss es mindestens 10 min nach Erreichung der Messtemperatur gewartet werden, bevor die eigentliche Messung durchgeführt wird. Alle Temperaturen sind mit Genauigkeit von $0,1\text{ °C}$ zu halten. Nach Norm sind der komplexe Schubmodul G^* im Bereich von 1kPa bis 10MPa ($\pm 2\%$) und Phasenverschiebungswinkel δ im Bereich von 0° bis 90° ($\pm 0,1^\circ$) zu bestimmen.

In dieser Untersuchung werden DSR-Messungen bei zwei verschiedenen Prüfprogrammen durchgeführt:

- **DSR SHRP +4/+40 °C PP08 2mm**

Dieses Prüfprogramm ist nach SHRP-Richtlinien. Es wird einen Platte-Platte Sensor mit Durchmesser von 8mm (PP08) verwendet. Der Plattenabstand beträgt 2mm. Die Schwingungen sind mit konstanter Frequenz von 1,59 Hz. Der Temperaturbereich ist von +4°C bis +40 °C. Es werden je 2 Messungen bei 4, 10, 16, 22, 28, 34 und 40 °C durchgeführt und die berechnete Werte für die komplexe Schubmodul G^* und die Phasenverschiebungswinkel δ werden gespeichert.

- **DSR SHRP +46/+82 °C PP25 1mm**

Dieses Programm ist analog zu dem obengenannten Prüfprogramm, aber hat die folgenden Parameter:

Platte-Platte Sensor mit Durchmesser 25mm (PP25); Plattenabstand 1mm; konstanter Frequenz von 1,59 Hz, Temperaturbereich von +46°C bis +80 °C, je 2 Messungen bei 46, 52, 58,64, 70, 76 und 80 °C.

4.3.3 *Bending Beam Rheometer BBR*

Mit Hilfe des *Bending Beam Rheometer* (Abbildung 4-13) beurteilt man das Tieftemperaturverhalten von bitumenhaltigen Bindemitteln. Ein Bitumenbalken wird bei niedriger Temperatur auf Biegung gespannt und resultierende Durchbiegung bemessen und damit werden Steifigkeit und m-Wert berechnet. Bei vorliegenden Untersuchungen sind die Prüftemperaturen -12°C, -18°C und -24°C. Dieser Versuch wird laut EN 14771 durchgeführt.



Abbildung 4-13: Bending Beam Rheometer

Anwendung

Niedrige Temperaturen führen zu zusätzlichen Zugspannungen in Asphaltsschichten wegen der teilweise behinderten Kontraktion. Bei Überschreitung der Zugfestigkeit des Asphalts entstehen sogenannte „Kälterisse“. Bei welcher Temperatur und Belastung diese Schäden entstehen, hängt von der Steifigkeit und Relaxationsfähigkeit vom Asphalt bzw. Bitumen ab. Steifigkeit und Relaxationsfähigkeit von Bitumen werden durch BBR bemessen. [Litzka, 1998]

Messprinzip

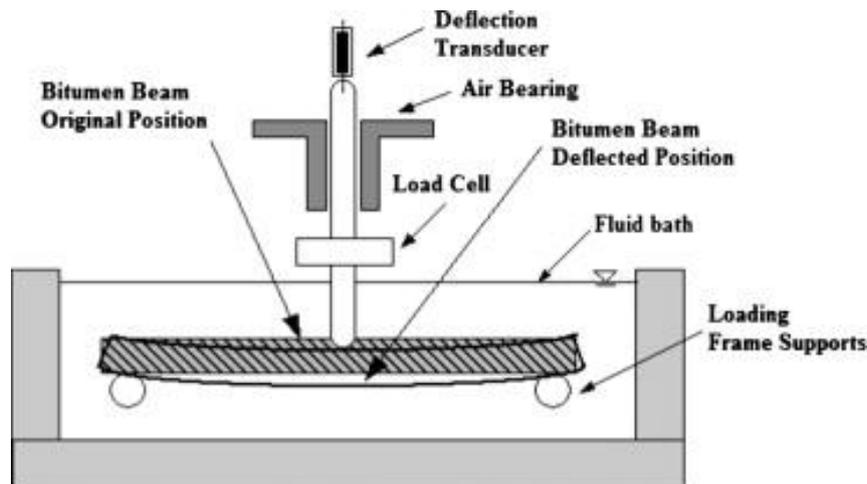


Abbildung 4-14: *Bending Beam Rheometer*, Schema
 [<http://www.sciencedirect.com>]

Die Messmethode von BBR basiert sich auf die Balkentheorie. Eine schematische Darstellung des Messprinzips ist auf Abbildung 4-14 gegeben. In der Mitte eines Bitumenbalkens wird ständiger Auflast aufgebracht und die Durchbiegung des Balkens wird bemessen. Wegen der Kriechen von Bitumen wächst diese Durchbiegung mit der Zeit. Da die Abmessungen des Balkens, der Auflast und Durchbiegung bekannt sind, kann die Steifigkeit für ein beliebiges Zeitmoment berechnet werden:

$$S(t) = \frac{P \cdot L^3}{48 \cdot f(t) \cdot I} \quad (4.12)$$

Dabei ist:

$S(t)$ - Steifigkeit zur Zeit t [Pa]

P - Auflast [N];

L - Abstand zwischen den Auflagern [m];

$f(t)$ – Durchbiegung zur Zeit t [m];

I - Trägheitsmoment [m⁴]

$$I = \frac{b \cdot h^3}{12} \quad (4.13)$$

Dabei ist:

I - Trägheitsmoment [m⁴];

b - Balkenbreite [m];

h - Balkenhöhe [m]

Daraus ergibt sich:

$$S(t) = \frac{P \cdot L^3}{4 \cdot f(t) \cdot b \cdot h^3} \quad (4.14)$$

Dabei ist:

$S(t)$ - Steifigkeit zur Zeit t [Pa]

P - Auflast [N];

L - Abstand zwischen den Auflagern [m];

$f(t)$ – Durchbiegung zur Zeit t [m];

b - Balkenbreite [m];

h - Balkenhöhe [m]

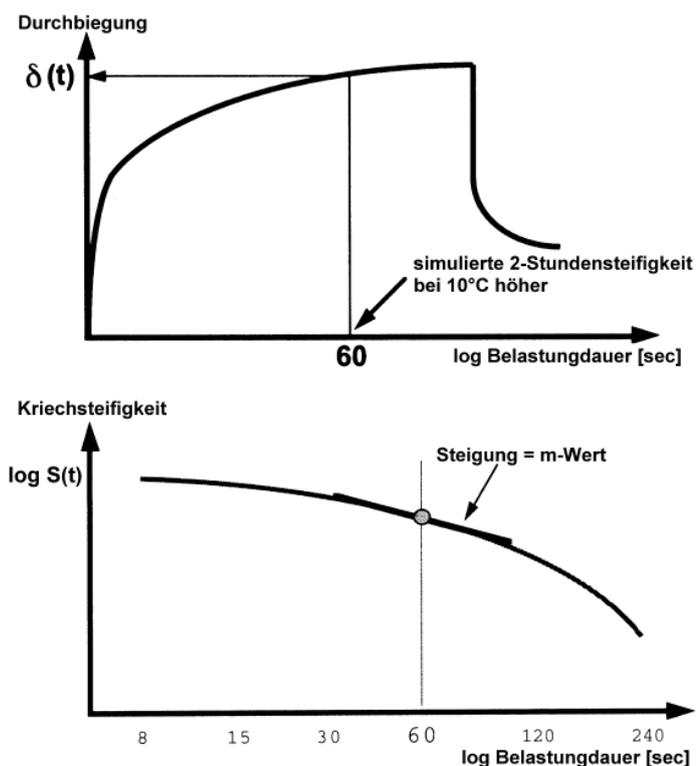


Abbildung 4-15: BBR – Durchbiegung, Steifigkeit und m-Wert [Litzka, 1998]

Der angeschlossene Computer fertigt einen Graph der gemessenen Durchbiegung über die Zeit (logarithmisch) an. Ein solcher Graph ist auf Abbildung 4-15 oben zu sehen. Die berechnete Steifigkeit über die Zeit ist auf dem doppelt logarithmischen Graph in Abbildung 4-15 unten dargestellt. Die Relaxationsfähigkeit (m-Wert) ist die Steigung der Tangente an dieser Kurve in jedem Zeitmoment.

Die „Zeit-Temperatur Superpositionsprinzip“ wird angewendet um die Prüfzeit bei BBR zu verkürzen. Die maßgebende Kriechsteifigkeit für die Entstehung von Kälterisse wurde

nach 2 Stunden erreicht bei Durchführung der BBR-Versuch bei T_{min} . Nach der „Zeit-Temperatur Superpositionsprinzip“ wurde der Versuch bei $T_{min} + 10\text{ °C}$ durchgeführt, wird die relevante Durchbiegung schon nach 60 sek erreicht und zur Ermittlung der Zusammenhang zwischen Kriechsteifigkeit und Belastungsdauer nur 240sek erforderlich sind. Eine einfache Darstellung der „Zeit-Temperatur Superpositionsprinzip“ ist auf Abbildung 4-16 gegeben. [Litzka, 1998]

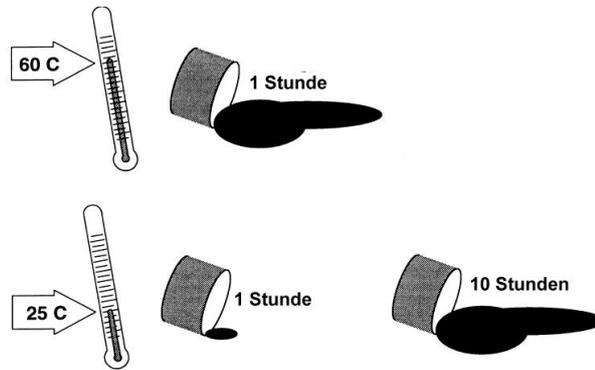


Abbildung 4-16: Zeit-Temperatur Superpositionsprinzip [Litzka, 1998]

„Wird eine Bitumenschale bei $+25\text{ °C}$ für eine Stunde lang schräg gehalten, so rinnt Bitumen aus und bildet eine kleine Bitumenlacke. Nach 10 Stunden wäre die Lacke 10 mal so groß. Wird der selbe Versuch bei $+60\text{ °C}$ durchgeführt, würde sich schon nach 1 Stunde eine ähnlich große Bitumenlacke bilden, wie vorher bei $+25\text{ °C}$ nach 10 Stunden. Die Kraft, die auf das Bitumen dabei einwirkt (Erddanziehungskraft) ist in allen Fällen natürlich gleich groß.“

[Litzka, 1998]

Durchführung

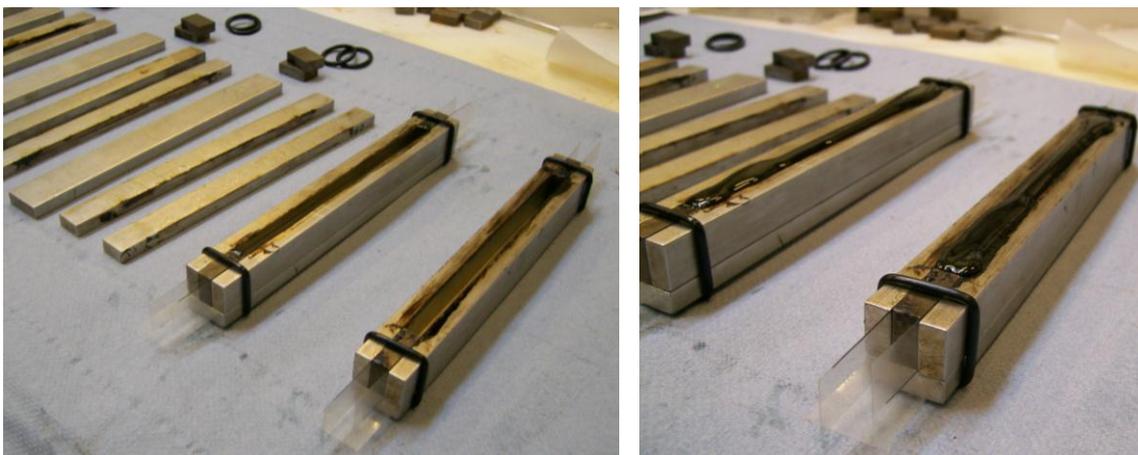


Abbildung 4-17: Metallgießformen – zusammengebaut (links) und gefüllt mit Bitumen (rechts)

Auf den Innenseiten der Teile der Metallgießformen wird eine dünne Schicht Trennmittel bestrichen und Kunststoffstreifen werden darauf gepresst, damit das Bitumen nicht an dem Metall verklebt. Die Formen werden gebaut und mit O-Ringe zusammengehalten (Abbildung 4-17 links). Erhitztes Bitumen wird in die Gießformen mit leichtem Überschuss gegossen (Abbildung 4-17 rechts). Mindestens zwei Probekörper für jede Prüftemperatur werden vorbereitet und geprüft. Nach Abkühlung von etwa 60 min wird das überschüssige Bitumen mit einem heißen Spachtel geschnitten.

Unmittelbar vor der Temperierung im Ethanolbad werden die Probekörper im kalten Wasser für etwa 10 s eingetaucht und dann werden von den Gießformen genommen. Da die genormte Zeit für Konditionierung der Bitumenbalken im Ethanolbad (60 ± 2) min beträgt und die Prüfung selbst etwa 5 min dauert, müssen alle Probekörper zeitversetzt im Ethanolbad gelegt werden. Die Temperatur der Ethanolbad darf um höchstens $\pm 0,2^\circ\text{C}$ von der Prüftemperatur abweichen. Nach der Temperierung ist der Bitumenbalken auf die Auflager zu setzen und wird das Messprogramm gestartet. Der angeschlossene Computer führt das Messzyklus automatisch und speichert die Ergebnisse. Eine Kontaktlast von 30 mN wird auf die Balken aufgebracht um zu sichern, dass die Probekörper und Lastübertragungskopf sich berühren. Der Probekörper wird für 1 s mit 980 mN belastet und wieder bis auf der Kontaktlast entlastet. Damit wird der Kontakt zwischen den Bitumenbalken und die Auflager überprüft. Nach 20 s kann die eigentliche Messung beginnen. In dieser Zeit erholt der Bitumenbalken von der aufgetragenen Kurzlast und sich zurück in dem Anfangszustand verformt. Auf dem Probekörper ist die Prüflast von 980 mN für eine Dauer von 240 s anzulegen. Während des Versuchs werden die Belastung und Durchbiegung ständig gemessen. Bemessene Steifigkeit für die Belastungszeitpunkte von 8 s, 15 s, 60 s, 120 s und 240 s wird mit Hilfe der folgenden Formel berechnet:

$$S_m(t) = \frac{P \cdot L^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot \delta(t)} \quad (4.15)$$

Dabei ist:

$S_m(t)$ - bemessene Steifigkeit zur Zeit t [MPa]

P - Prüflast [mN];

L - Abstand zwischen den Auflagern [mm];

b - Breite der Probekörper [mm];

h - Höhe der Probekörper [mm];

$\delta(t)$ - Biegung der Probekörper zur Zeit t [mm]

Um die Werte der berechneten Steifigkeit zu bekommen, an die Funktion des Logarithmus der gemessenen Steifigkeitswerte gegen den Logarithmus der Belastungszeiten wird eine quadratische Polynomfunktion in folgender Form angepasst:

$$\log S_C(t) = A + B \cdot \log(t) + C \cdot [\log(t)]^2 \quad (4.16)$$

Dabei ist:

$S_C(t)$ - Biegekreichsteifigkeit zur Zeit t [MPa];

A , B und C - Regressionskoeffizienten;

t - Belastungsdauer [s]

Der m -Wert beschreibt die Relaxationsfähigkeit und Kriechfähigkeit des Bitumens. Er ist als Absolutwert des Anstiegs der Kurve des Logarithmus der Steifigkeit gegen den Logarithmus der Zeit definiert und nach der folgenden Formel berechnet:

$$m(t) = \left| \frac{d \log[S(t)]}{d \log(t)} \right| = |B + 2 \cdot C \cdot \log(t)| \quad (4.17)$$

Dabei ist:

t - Belastungsdauer [s];

B und C - die oben bestimmten Regressionskoeffizienten

In der vorliegenden Untersuchung benutzt man die Steifigkeit und der m -Wert zur Zeit $t=60$ s. Zweite Balken wird auf derselben Weise geprüft und die Ergebnisse werden gemittelt. Damit die Prüfung gültig ist, dürfen die Werte der Biegekreichsteifigkeit nicht mehr als 9 % des Mittelwerts abweichen und dieser des m -Werts – 4 % des Mittelwerts.

4.4 Bitumenalterung

Die oben genannten Prüfungen werden mit Bitumen in verschiedene Alterungszustände durchgeführt. Die drei Alterungsstufen sind in Tabelle 4-1 gegeben.

Tabelle 4-1: Bitumenalterungsstufen [Litzka, 1998]

Alterungsstufe	Bitumenalterungszustand	im Labor simuliert durch
A	original	
B	mit Gestein zu Mischgut vermischt und eingebaut	RTFOT
C	nach ca. 5 bis 10 Jahren Liegedauer	RTFOT+ PAV

Alterungsstufe A entspricht der Ausgangszustand des vom Hersteller gelieferten Bitumens.

Kurzzeitalterung (Alterungsstufe B) ist Verdunstung noch verbliebener niedrigsiedender Komponenten aufgrund hoher Temperaturen während Asphaltherstellung, Transport und Mischguteinbau. Es handelt sich um eine thermische Alterung. Das Gleichgewicht von dem Kolloidalsystem des Bitumens wird von hoher Temperatur und Luftsauerstoff beeinflusst, was zu Masse- und Gebrauchseigenschaftenveränderung führt. Es treten destillativer Masseverlust und oxidativer Massezuwachs ein. Kurzzeitalterung ist im Labor durch RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) simuliert. [Asphalthandbuch Gestrata, 2002]

Langzeitalterung (Alterungsstufe C) ist Oxidation als Reaktion mit Luftsauerstoff und Änderungen in der kolloidalen Struktur (Asphaltenbildung) infolge der Langzeitbeanspruchung auf der Straße. Diese oxidative Alterung ist eine chemische Reaktion, sogenannte Peroxidation, die von Luftsauerstoff und UV-Strahlung verursacht ist. Bei der Peroxidation entstehen instabile Zwischenprodukte mit Sauerstoff-Sauerstoff Brücken, die in sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Ketone, Alkohole, Carbonsäuren u. a. umwandeln und als Endprodukt werden Asphaltene gebildet. Infolge dieser Reaktion steigen die Aromatizität, Sauerzahl und mittlere Mollmasse des Bitumens, was auch zu Veränderung der physikalischen Bitumeneigenschaften führt. Langzeitalterung ist im Labor durch PAV (*Pressure Aging Vessel*) simuliert. [Asphalthandbuch Gestrata, 2002]

Bei Bitumenalterung ist von allen Gebrauchseigenschaften am meistens die Viskosität beeinflusst. Mit Zunahme der Viskosität steigt der Erweichungspunkt und sinkt die Penetration. Die Viskositätserhöhung bei Bitumenalterung ist auf Abbildung 4-18 dargestellt. [Asphalthandbuch Gestrata, 2002]

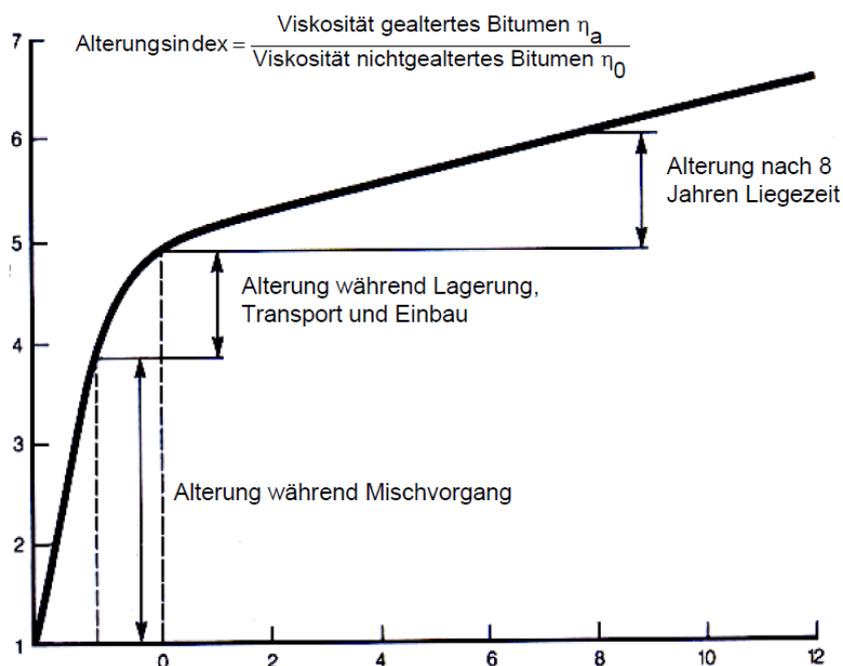


Abbildung 4-18: Viskosität des Bitumens in Abhängigkeit von der Alterung
[Blab, 2010]

4.4.1 Rolling Thin Film Oven Test RTFOT

Während der Asphaltherstellung, Transport und Mischguteinbau herrschen meist hohe Temperaturen (ca. 120°C – 185°C) und das Bitumen ist ständig mit Luftsauerstoff in Berührung. RTFOT-Verfahren (*Rolling Thin Film Oven Test*) (Abbildung 4-19 links) stellt ähnliche Bedingungen an um die Alterung des Bitumens bei diesen Prozessen zu simulieren. Der Versuch wird nach EN 12607-1 durchgeführt.

Acht RTFOT-Gläser (Abbildung 4-19 rechts) werden mit $(35,0 \pm 0,5)$ g pro Glas geschmolzenem Bitumen gefüllt. Beim Erhitzen des Bitumens darf die Temperatur 150°C nicht überschreiten. Der RTFOT-Ofen wird auf 163°C vorgeheizt und die Gläser werden horizontal in die Flaschentrommel gesteckt. Drehgestell ist mit einer Drehzahl von 15 U/min in Bewegung zu setzen und der Luftstrom ist auf einen Durchfluss von (4000 ± 200) ml/min einzustellen. Die Prüftemperatur von 163°C muss innerhalb 15 min wieder erreicht werden, sonst ist die Prüfung abzubrechen und die Proben drinnen sind nicht wieder zu verwenden. Die Gläser müssen in Ofen (75 ± 1) min nach Erreichung der Prüftemperatur bei ständigem Luftstrom und Drehung bleiben. Sofort nach dem Entnehmen vom Ofen ist das Bitumen in Sammelbehälter zu gießen ohne die Gläser auszukratzen und die Mischung ist durch Rühren zu homogenisieren. Mit dem ausgeleerten Bitumen können die notwendigen Prüfungen durchgeführt werden, oder es kann weiter gealtert werden mit dem PAV-Verfahren.

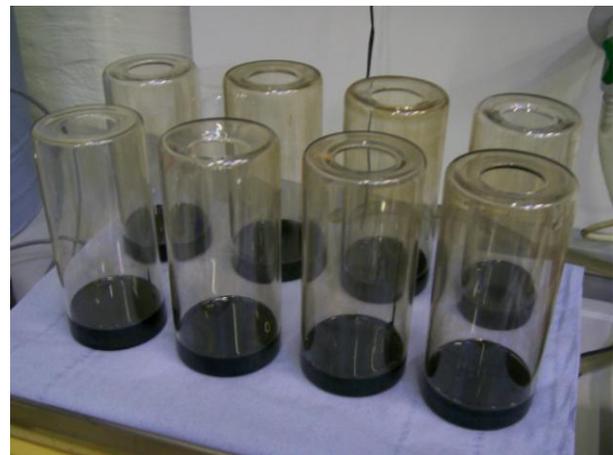
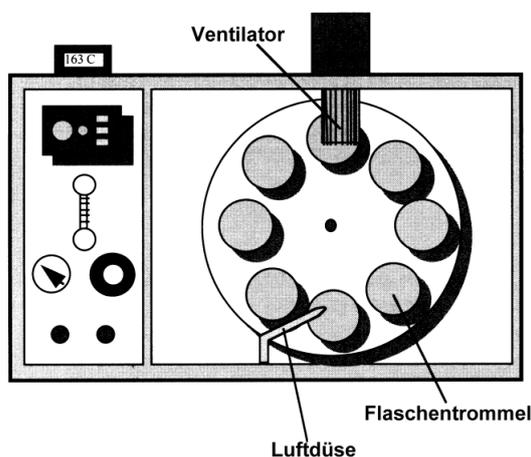


Abbildung 4-19: *Rolling Thin Film Oven Test*, Schema (links) [Litzka, 1998] und RTFOT-Gläser mit Bitumen (rechts)

4.4.2 Pressure Aging Vessel Test PAV

Der PAV-Versuch (Abbildung 4-20) simuliert die Alterung des Bitumens während einer Asphalt-liegedauer von 5 bis 10 Jahren. Das Bitumen wird unter Überdruck für einen festgelegten Zeitraum auf eine festgelegte Temperatur erwärmt. Das Prüfverfahren ist im EN 14769 beschrieben.

Auf 10 Blechschalen mit Durchmesser 14 cm werden je 50 g Bitumen, der schon nach RTFOT-Verfahren gealtert ist, eingewogen. Die Blechschalen sind in den Blechschalenhalter zu geben. Der Druckkessel wird auf 95°C und Blechschalenhalter wird im Trockenschrank bei 110°C vorgeheizt. Nach Erreichen der notwendigen Temperaturen ist der Blechschalenhalter möglichst rasch in den Druckkessel zu stellen. Nachdem der Druckkessel geschlossen und kurz auf 94°C temperiert wird, beginnt die Alterung der Proben für eine Dauer von 20 h bei 100°C und 21 bar Druck. Konstante Temperatur und konstanter Druck werden durch den System-Controller des Druckkessels gewährleistet. Nach 20 h wird der Druck automatisch von dem System-Controller langsam abgegeben und Blechschalenhalter kann entnommen werden. Die Proben werden im Trockenschrank bei 163°C für 30 min erhitzt, dann in einem Sammelbehälter ausgeleert und durch Umrühren homogenisiert. Das gealterte Bitumen kann weiter geprüft werden. Wenn diese Prüfung nicht unmittelbar nach dem Alterungsvorgang stattfindet, sind die Probenbehälter nach dem Abkühlen zu verschließen und bei Raumtemperatur zu lagern.

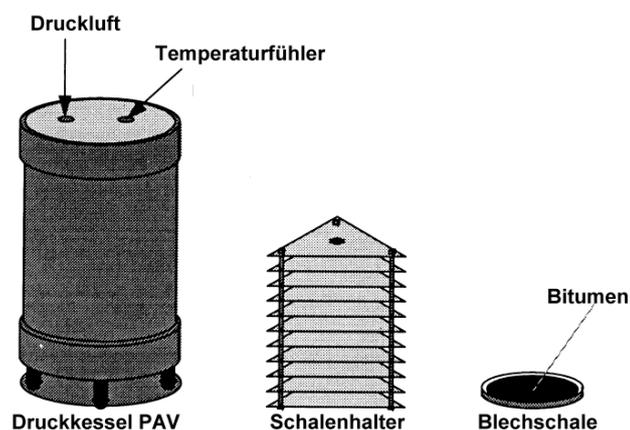


Abbildung 4-20: Pressure Aging Vessel, Schema [Litzka, 1998]

4.5 Pyrolyseölbehandlung

Das Ausgangspyrolyseöl wurde einer Destillation unterzogen und ist danach mit C-gealtertem Bitumen gemischt. Der Destillation- und Mischungsprozess sind in folgenden Abschnitt beschrieben.

4.5.1 Destillation

Das Ausgangspyrolyseöl wird mittels eines Rotationsverdampfers (Abbildung 4-21) destilliert. Dieses Gerät ist üblicherweise für Rückgewinnung von bitumenhaltigen Bindemitteln verwendet. Der Destillationsprozess ist ähnlich der Destillation von Bitumenlösung, die in EN 12697-3 (Asphalt. Prüfverfahren für Heiasphalt. Teil 3: Rückgewinnung des Bindemittels: Rotationsverdampfer) beschrieben ist. Wesentlicher Unterschied ist, dass das Pyrolyseöl bei Normaldruck destilliert wird. Die Temperatur des lbads wird stufenweise erhöht von 90 °C bis 160 °C, mit bestimmten Wartezeiten für jede Stufe. Bei der Destillation werden etwa 19

Massenprozent (bezüglich des Ausgangspyrolyseöls) Wasser und leichtflüchtige Bestandteile getrennt. Destilliertes Pyrolyseöl wird in geschlossene Behälter bei Raumtemperatur gelagert. Destilliertes Pyrolyseöl wird nach seiner Viskosität geprüft mittels RV-Versuch, um die Gleichmäßigkeit aller Laborproben zu gewährleisten.

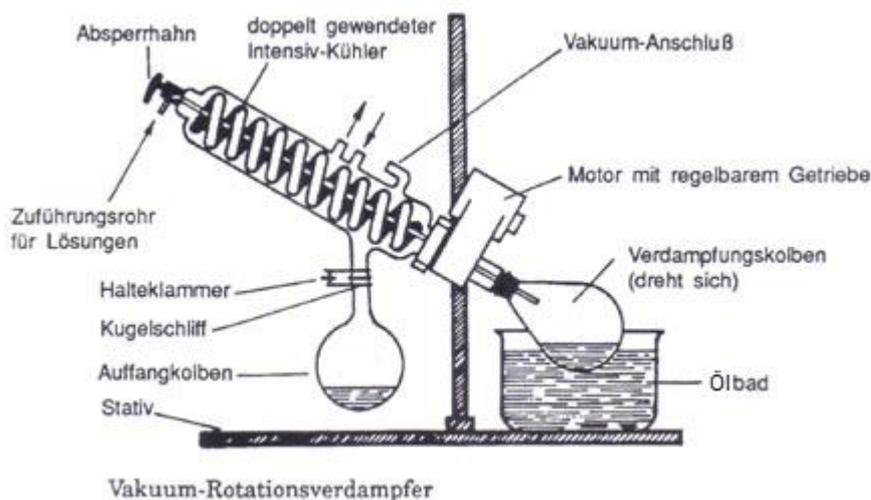


Abbildung 4-21: Vakuum-Rotationsverdampfer, Schema
 [http://www.tomchemie.de]

4.5.2 Vorbereitung der Bitumen-Pyrolyseöl-Mischung

Bitumen der Sorte 70/100 wird im Labor erst RTFOT- und danach PAV-gealtert. Es werden Mischungen von dem gealterten Bitumen und destilliertem Pyrolyseöl vorbereitet. In dieser Untersuchung werden 5%- und 10%-Mischungen geprüft. Darunter sind Massenprozentante des destillierten Pyrolyseöls bezüglich der Masse der gesamten Mischung gemeint. Die erforderliche Menge vom destillierten Pyrolyseöl wird gewogen und entsprechende Menge vom erhitzten C-gealterten Bitumen wird zugegeben. Alle Einwaagen sind mit Genauigkeit von 0,1 g. Die Mischung ist für 10 min im Trockenschrank bei 125 °C erwärmt und mit einem Glasstab von Hand für mindestens eine Minute gemischt. Die Mischung ist für mindestens 24 Stunden bei Raumtemperatur zu lagern bevor irgendwelche Versuche durchgeführt werden.

5. PRÜFPROGRAMM

Ausgangsmaterial für diese Untersuchung ist Bitumen der Sorte 70/100, das eins von den häufigst verwendeten Bitumensorten in Österreich ist [Asphalthandbuch Gestrata, 2002]. Das Bitumen im Originalzustand ist mit Laborcode B287A bezeichnet. Dieses Bitumen wird im Labor mittels der RTFOT- und PAV-Verfahren gealtert. Das erzeugte C-gealterte Bitumen wird mit dem Laborcode B287CL bezeichnet. Es werden Mischungen von C-gealtertem Bitumen und destilliertem Pyrolyseöl in zwei verschiedenen Massenverhältnissen vorbereitet: 5% (B287CL+5% WO dest.) und 10% (B287CL+10% WO dest.) destilliertes Pyrolyseöl bezüglich der Masse der gesamten Mischung. Beide Mischungen werden erst RTFOT- und dann PAV-gealtert. Mit dem Ausgangsbitumen, C-gealterten Bitumen und den 5%- und 10%-Mischungen in jedem Alterungszustand werden die folgende Prüfungen durchgeführt:

- Nadelpenetration (PEN)
- Erweichungspunkt Ring und Kugel (ERK)
- Brechpunkt nach Fraaß (Fraaß)
- *Rotational Viscometer* (RV) (Sweep +120 bis +180 °C)
- *Dynamic Shear Rheometer* (DSR)
 - SHRP +4/+40 °C PP08 2mm
 - SHRP +46/+82 °C PP25 1mm
- *Bending Beam Rheometer* (BBR) bei -12 °C, -18 °C und -24 °C

Der Prüfmatrix mit allen Versuchen und dem Datum ihrer Durchführung ist in Tabelle 5-1 gegeben. Wegen des schlechten Tieftemperaturverhaltens der Pyrolyseöl-Mischungen ist Alterung der Mischungen ausgefallen. Die Prüfungen, die nicht durchgeführt werden, sind in Grau bezeichnet.

Tabelle 5-1: Prüfmatrix

Laborcode	PEN	ERK	Fraaß	RV [Sweep +120 bis +180°C]	DSR SHRP		BBR -12°C	BBR -18°C	BBR -24°C
					+4/+40°C PP08 2mm	+46/+82°C PP25 1mm			
B278A	90,3	46,96 46,33	-20,2	x (27.08.2012)	x (11.09.2012)	x (29.08.2012)	x (11.09.2012)	x (06.09.2012)	x (18.09.2012)
	91,5	47,06 46,26	-21,1						
	(14.09.2012)	(06.09.2012 11.09.2012)	-19,5 (18.12.2012)						
B287CL	30,2	58,66	-18,5	x (26.09.2012)	x (26.09.2012)	x (26.09.2012)	x (25.09.2012)	x (26.09.2012)	x (28.09.2012)
	29,9	58,33	-18,4						
	29,2 (05.11.2012)	(05.11.2012)	(05.11.2012)						
B287CL+5% Wood Oil dest.	31,5	56,26 56,71	-14,2	x (10.12.2012)	x (18.12.2012)	x (17.12.2012)	x (07.12.2012)	x (10.12.2012)	x (10.12.2012)
	31,2	56,17 56,28	-13,3						
	31,3 (14.12.2012)	(14.12.2012 14.12.2012)	(14.12.2012)						
B287CL+10% Wood Oil dest.	33,2	55,52	-12,0	x (30.11.2012)	x (18.12.2012)	x (18.12.2012)	x (29.11.2012)	x (29.11.2012)	x (30.11.2012)
	31,4	55,76	-14,5						
	32,4 (29.11.2012)	(29.11.2012)	(29.11.2012)						
B287CL+5% Wood Oil dest. B gealtert									
B287CL+5% Wood Oil dest. C gealtert									
B287CL+10% Wood Oil dest. B gealtert									
B287CL+10% Wood Oil dest. C gealtert									

6. ERGEBNISSE

In dem folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der durchgeführten konventionellen und gebrauchsverhaltensorientierten Untersuchungen dargestellt, interpretiert und bewertet.

6.1 Nadelpenetration

Die Messergebnisse aus der Prüfung der Nadelpenetration sind in Tabelle 6-1 angeführt. Die Messwerte sind graphisch in Abbildung 6-1 dargestellt.

Tabelle 6-1: Nadelpenetration der untersuchten Bitumenproben

	Messung 10/mm	Gerundet 10/mm	Mittelwert 10/mm	Ergebnis 10/mm
B287A	90.3 91.5	90 92	91.0	91
B287CL	30.2 29.9 29.2	30 30 29	29.7	30
B287CL+5% WO dest.	31.5 31.2 31.3	32 31 31	31.3	31
B287CL+10% WO dest.	33.2 31.4 32.4	33 31 32	32.0	32

Der Penetrationswert von 91 bei B287A entspricht der Straßenbaubitumensorte 70/100. Nach der RTFOT- und PAV-Alterung sinkt der PEN-Wert bis 30. Durch die *Wood Oil* – Zugabe erreicht man wenig Erhöhung der PEN-Werte - B287CL+5% WO dest. erweist Penetrationswert von 31 und B287CL+10% WO dest. - einen von 32. Beide 5 und 10% Mischungen sind wesentlich härter als das nicht gealterte Bitumen.

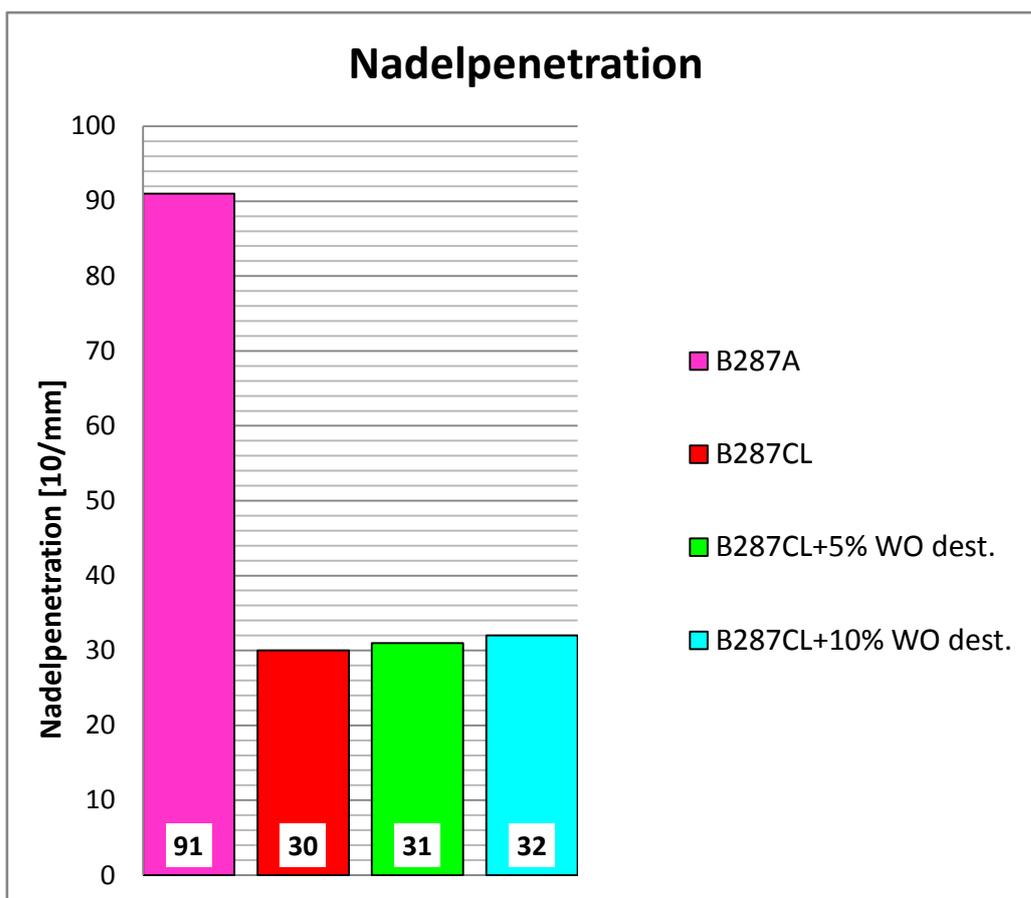


Abbildung 6-1: Nadelpenetration der untersuchten Bitumenproben

6.2 Erweichungspunkt Ring und Kugel

Die Messergebnisse aus der Prüfung des Erweichungspunkts mit Ring und Kugel sind in Tabelle 6-2 angeführt. Die Messwerte sind graphisch in Abbildung 6-2 dargestellt.

Tabelle 6-2: Erweichungspunkt Ring und Kugel der untersuchten Bitumenproben

	1. Messung [°C]	2. Messung [°C]	Mittelwert [°C]	Ergebnis [°C]
B287A	46.96 47.06	46.33 46.26	46.65	46.6
B287CL	58.66 58.33		58.50	58.6
B287CL+5% WO dest.	56.26 56.17	56.71 56.28	56.36	56.2
B287CL+10% WO dest.	55.52 55.76		55.64	55.6

Da alle Erweichungspunkte in dieser Untersuchung zwischen 28 °C und 80 °C sind, wird destilliertes Wasser als Badflüssigkeit verwendet. Die Wiederholpräzision nach EN 1427:2007 ist eingehalten – die Abweichung bei allen Proben ist kleiner als 1 °C (nicht modifiziertes Bitumen und Wasser als Badflüssigkeit). B287A erweist einen Erweichungspunkt von 46,6 °C, der innerhalb des in EN 12591 geforderten ERK-Bereichs für Bitumensorte 70/100 (43 °C – 51 °C) liegt. Nach der Alterung steigt der Erweichungspunkt bis 58,6 °C (B287CL). Mit zunehmenden Wood Oil – Zugabe sinkt der Erweichungspunkt – Ergebnisse sind 56,2 °C bei B287CL+5% WO dest. und 55,6 °C bei B287CL+10% WO dest. Wood Oil – Mischungen sind weicher als das gealterte Bitumen selbst, aber viel härter als das Bitumen im Originalzustand.

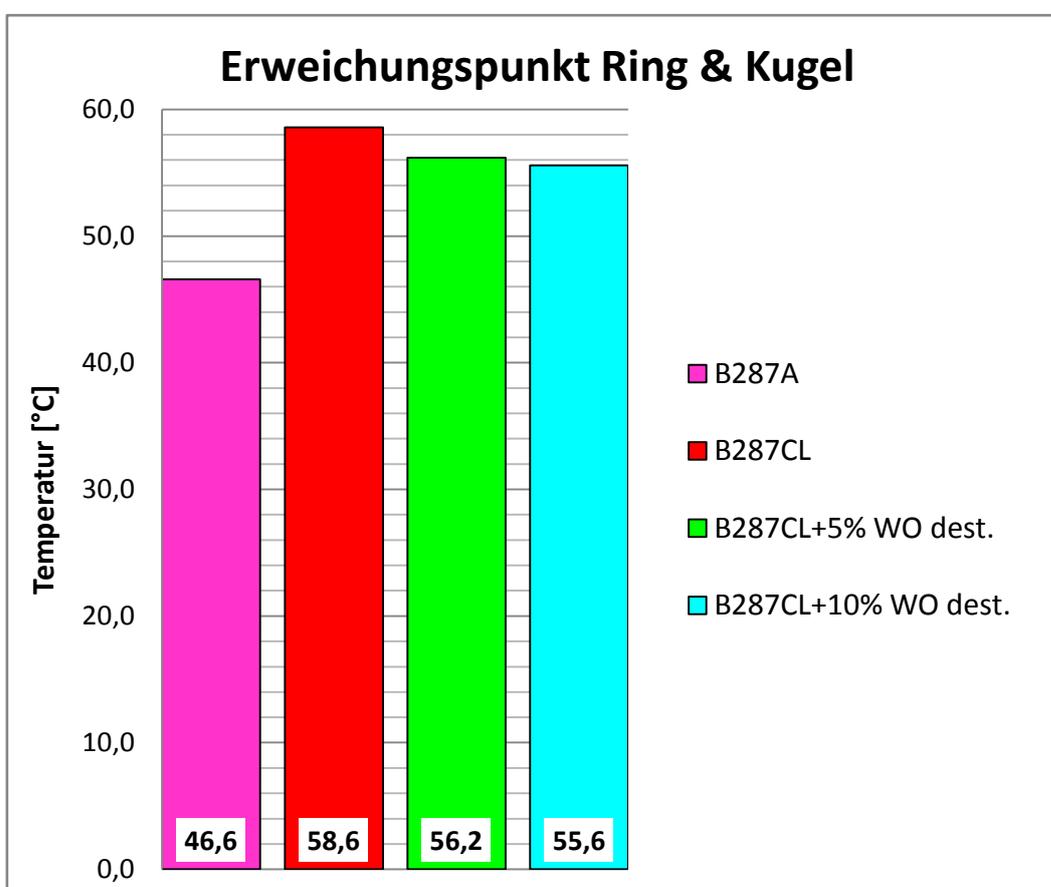


Abbildung 6-2: Erweichungspunkt Ring und Kugel der untersuchten Bitumenproben

6.3 Brechpunkt nach Fraaß

Die Messergebnisse aus der Prüfung des Brechpunkts nach Fraaß sind in Tabelle 6-3 angeführt. Die Messwerte sind graphisch in Abbildung 6-3 dargestellt.

Tabelle 6-3: Brechpunkt nach Fraaß der untersuchten Bitumenproben

	Messung [°C]	Mittelwert [°C]	Ergebnis [°C]
B287A	-20.2 -21.1 -19.5	-20.27	-20
B287CL	-18.5 -18.4	-18.45	-18
B287CL+5% WO dest.	-14.2 -13.3	-13.75	-14
B287CL+10% WO dest.	-12.0 -14.5	-13.25	-13

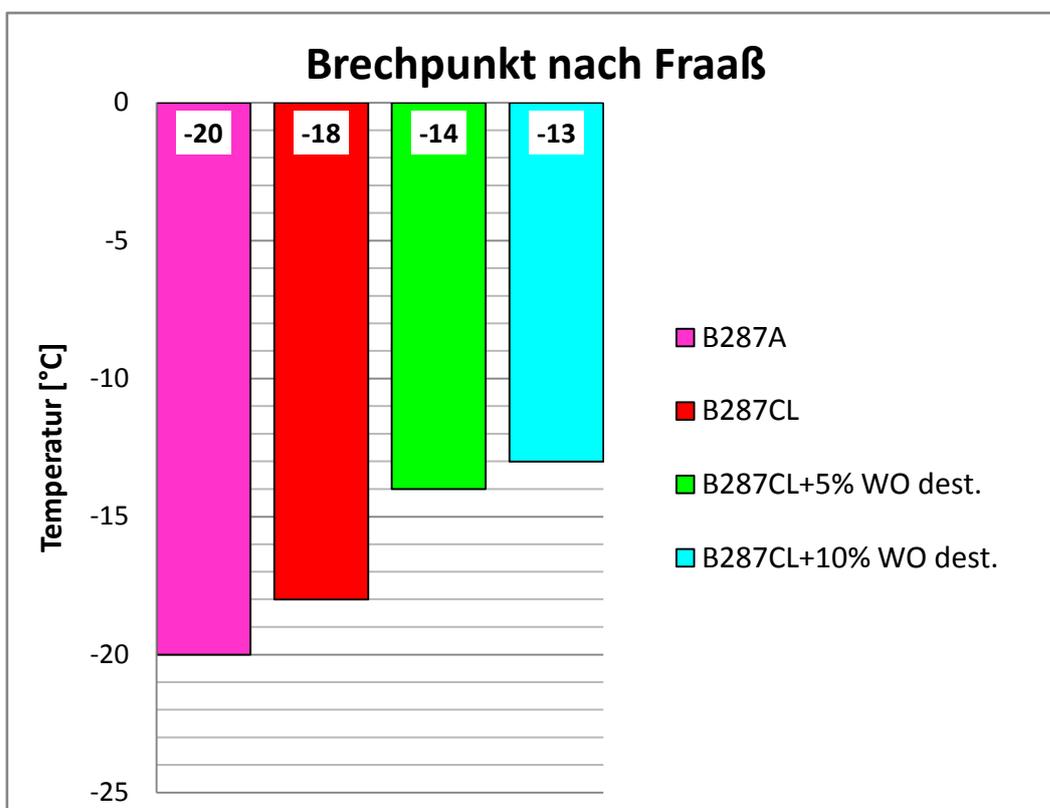


Abbildung 6-3: Brechpunkt nach Fraaß der untersuchten Bitumenproben

Ausgangsbitumen B287A erweist einen Brechpunkt von -20 °C, der der in EN 12591 geforderten Fraaß-Temperatur für Bitumensort 70/100 (max -10 °C) entspricht. Nach der Alterung steigt der Brechpunkt mit 2 °C bis -18 °C (B287CL). Wood Oil – Zugabe führt zu weitere Erhöhung der Brechpunkt. Bei B287CL+5% WO dest. ist der Brechpunkt -14 °C und bei B287CL+10% WO dest. ist – 13 °C. Wood Oil – Mischungen erweisen spröden Verhalten bei wesentlich höheren Temperaturen als gealtertes Bitumen selbst und das Bitumen im Originalzustand.

6.4 Rotational Viscometer RV

Die Messergebnisse aus der RV - Prüfung sind in Tabelle 6-4 angeführt. Die Messwerte sind graphisch in Abbildung 6-4 dargestellt.

Tabelle 6-4: RV-Ergebnisse, dynamische Viskosität der untersuchten Bitumenproben

Temperatur [°C]	B287A	B287CL	B287CL +5% WO dest.	B287CL +10% WO dest.
	Viskosität	Viskosität	Viskosität	Viskosität
	[mPa.s]	[mPa.s]	[mPa.s]	[mPa.s]
120	872	2 149	1 801	1 750
135	392	848	729	715
150	200	388	346	351
165	113	199	203	207
180	068	116	124	127

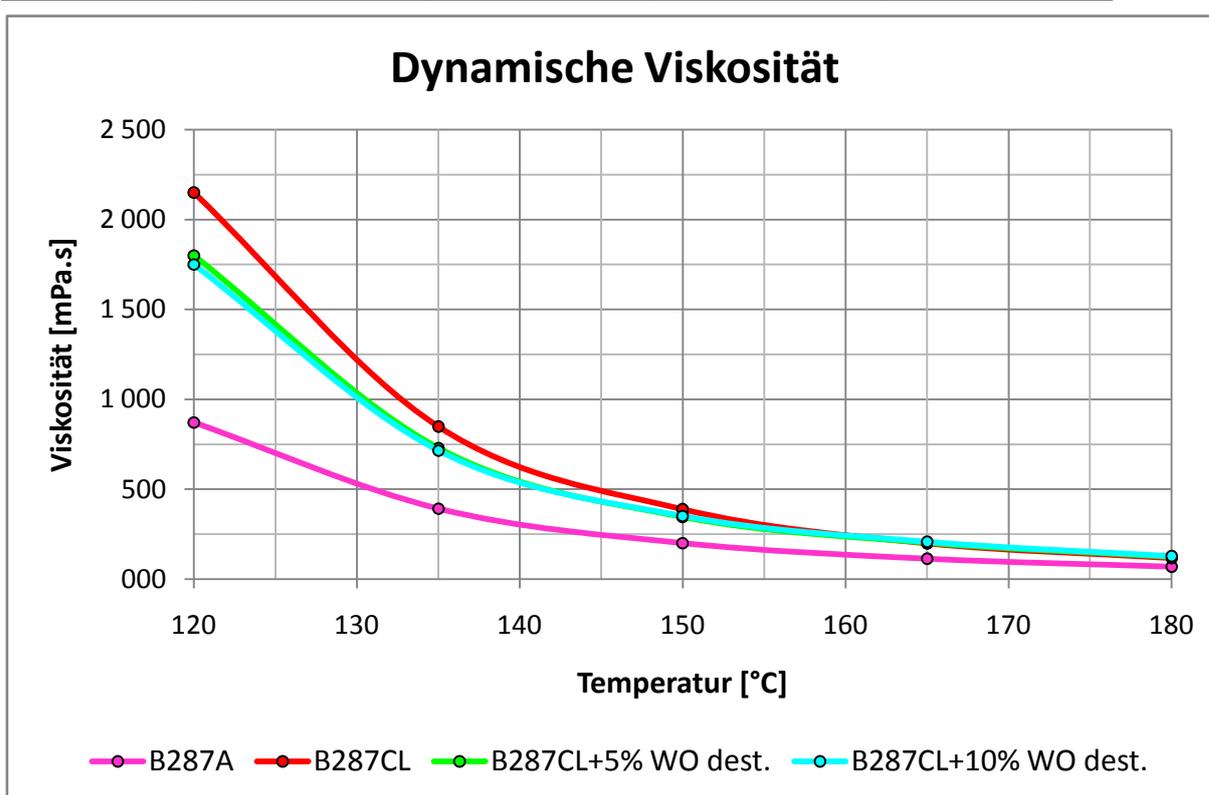


Abbildung 6-4: Temperatur-Viskositätskurven der untersuchten Bitumenproben

Alle Versuche sind mit Spindel des Typ SC4-21 bei konstanter Drehgeschwindigkeit von 20 U/min durchgeführt.

Die Viskosität aller Proben ist stark temperaturabhängig und sinkt wesentlich mit Erhöhung der Temperatur. Das Bitumen im Originalzustand B287A erweist Viskosität von 872 mPa.s

bei 120 °C und sinkt auf 68 mPa.s bei 180 °C. Alterung des Bitumens führt zu Erhöhung der Viskosität – die Messwerte für B287CL sind 2 149 mPa.s bei 120 °C bis 116 mPa.s bei 180 °C. Mit Erhöhung der Temperatur wird der Unterschied zwischen der Viskosität von Ausgangsbitumen und gealtertem Bitumen kleiner – der Unterschied ist 147% bei 120 °C und sinkt auf 70% bei 180 °C. Die 5%- und 10%-Pyrolyseölmischungen erweisen fast gleiche Viskosität über den ganzen Temperaturbereich. Die Werte sind 1 801/1 750 mPa.s bei 120 °C bis 124/127 mPa.s bei 180 °C. Die Pyrolyseölmischungen haben niedrigere Viskosität als das gealterte Bitumen bei Temperaturen von 120 °C bis 150 °C; je höher die Temperatur, desto kleiner ist der Unterschied. Bei 165 °C und 180 °C ist die Viskosität der Mischungen unwesentlich höher als diese vom gealterten Bitumen. In dem ganzen Temperaturbereich ist die Viskosität der Mischungen höher als diese von Bitumen im Originalzustand; der Unterschied ist wesentlich größer bei niedrigeren Temperaturen.

6.5 Dynamic Shear Rheometer DSR

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von den DSR-Prüfungen dargestellt und bewertet. Es werden zwei verschiedene DSR-Prüfungen mit Proben aus jeder untersuchten Bitumenart durchgeführt - DSR SHRP +4/+40 °C und DSR SHRP +46/+82 °C.

6.5.1 DSR SHRP +4/+40°C

Diese Prüfung wird nach SHRP-Richtlinien durchgeführt. Es wird ein Platte-Platte Sensor mit Durchmesser von 8mm (PP08) verwendet. Der Plattenabstand beträgt 2mm. Die Schwingungen sind von konstanter Frequenz (1,59 Hz). Der Temperaturbereich ist von +4 °C bis +40 °C.

In Abbildung 6-5 ist der komplexer Schubmodul G^* in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Bei allen Bitumenproben sinkt der Schubmodul mit Erhöhung der Temperatur. Der Schubmodul von dem Bitumen im Ausgangszustand ist wesentlich kleiner als dieser von dem gealterten Bitumen und die Pyrolyseöl-Mischungen in den ganzen Temperaturbereich. Die Werte der Schubmodul von der 5%- und der 10%-Mischung sind annähernd identisch. Die Werte der Schubmodul vom gealterten Bitumen sind ein bisschen höher als dieser von der 5%- und 10%-Mischung; der Unterschied ist kleiner bei niedrigerer Temperatur.

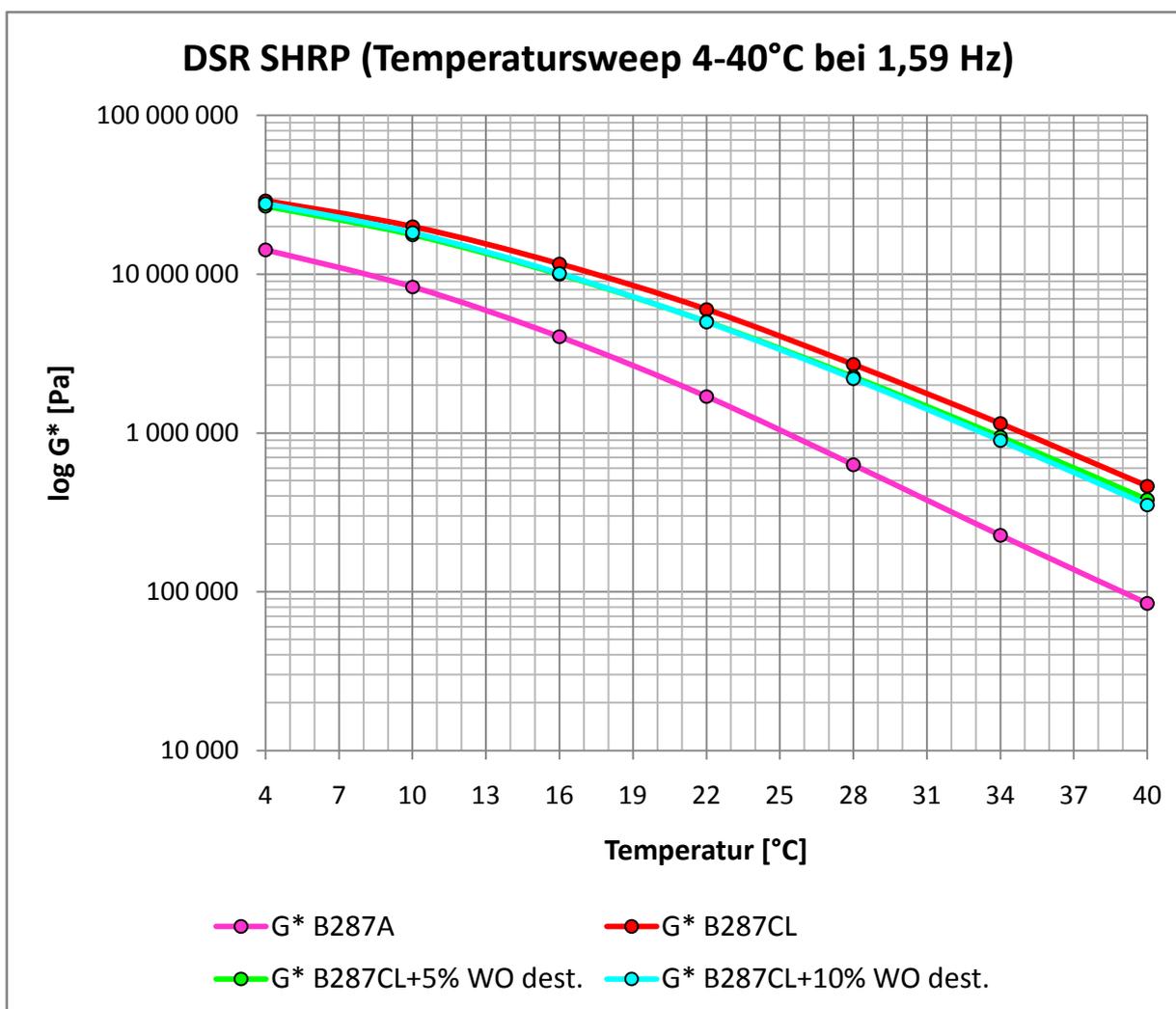


Abbildung 6-5: Komplexer Schubmodul G^* (DSR SHRP +4/+40°C)

In Abbildung 6-6 ist der Phasenverschiebungswinkel δ in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Bei allen Bitumenproben steigt der Phasenverschiebungswinkel mit Erhöhung der Temperatur, das heißt mit zunehmender Temperatur geht das Verhalten des Bitumens von überwiegend elastisch in überwiegend viskos über. Bitumen im Originalzustand erweist die höchsten Phasenverschiebungswinkel und gealtertes Bitumen die niedrigsten. Der Unterschied zwischen B287A und B287CL ist etwa 15° im ganzen Temperaturbereich. Die Pyrolyseölmischungen erweisen höheren Anteil der viskosen Verformungen als das gealterte Bitumen. Der Unterschied zwischen die δ -Werten von B287CL und B287CL+5% WO dest. ist etwa 2° und zwischen B287CL und B287CL+10% WO dest. – etwa 3° .

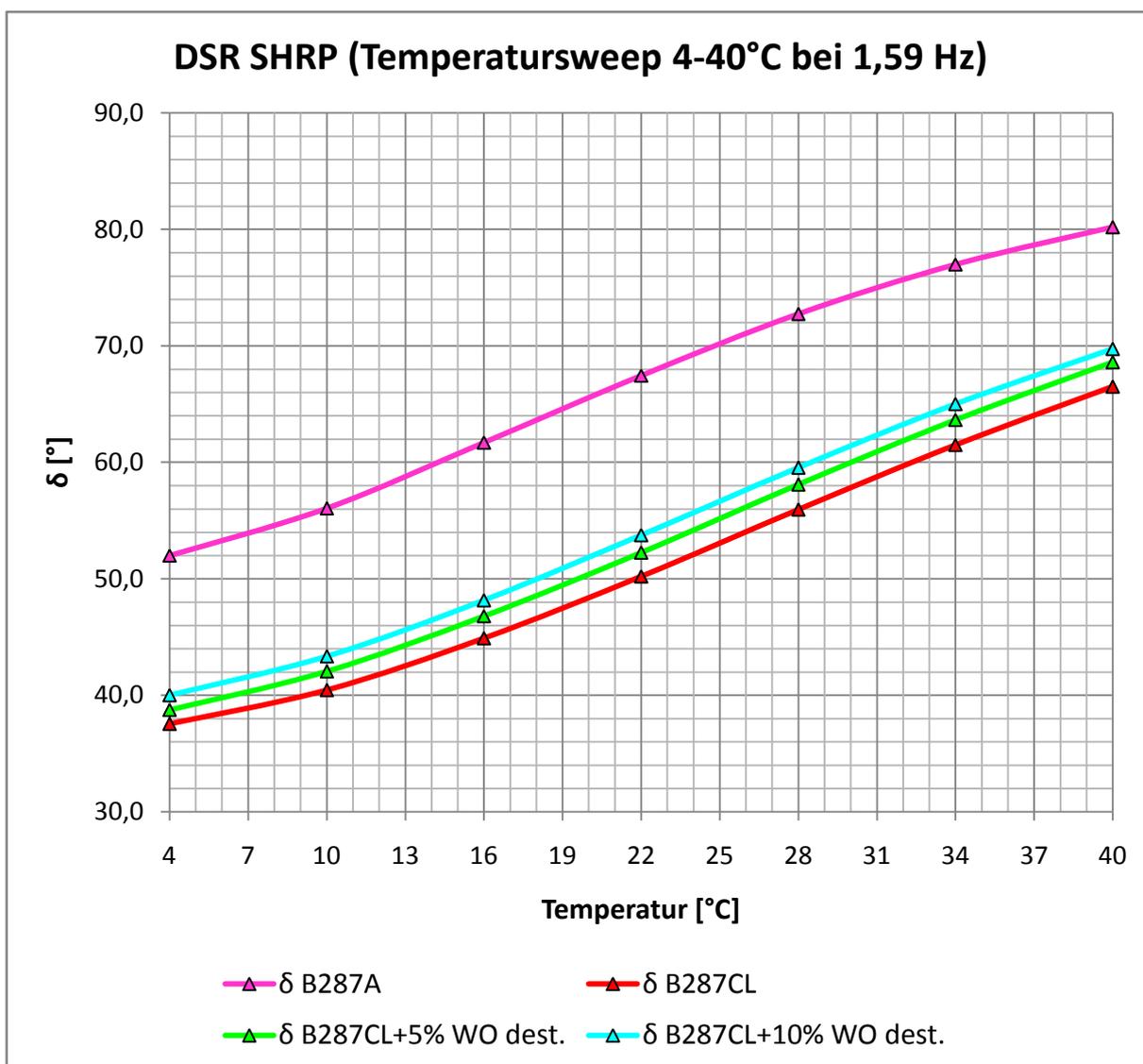


Abbildung 6-6: Phasenverschiebungswinkel δ (DSR SHRP +4/+40°C)

6.5.2 DSR SHRP; +46/+82°C

Diese Prüfung wird nach SHRP-Richtlinien durchgeführt. Der verwendete Sensor ist ein Platte-Platte Sensor mit Durchmesser von 25mm (PP25) und der Plattenabstand beträgt 1mm. Die Schwingungen sind von konstanter Frequenz (1,59 Hz). Der Temperaturbereich ist von +46 °C bis +82 °C.

In Abbildung 6-7 ist der komplexe Schubmodul G^* in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Bei allen Bitumenproben sinkt der Schubmodul mit Erhöhung der Temperatur. Bitumen im Originalzustand erweist den niedrigsten Schubmodul und gealtertes Bitumen den höchsten. Die Werte der Schubmodul von der 5%- und der 10%-Mischung sind annähernd identisch bei höherer Temperatur, bei niedrigerer Temperatur ist G^* von der 10%-

Mischung geringfügig niedriger als diese von der 5%-Mischung. Beide Pyrolyseölmischungen haben einen Schubmodul, der niedriger als dieser vom gealterten Bitumen ist und wesentlich höher als dieser vom Bitumen im Originalzustand.

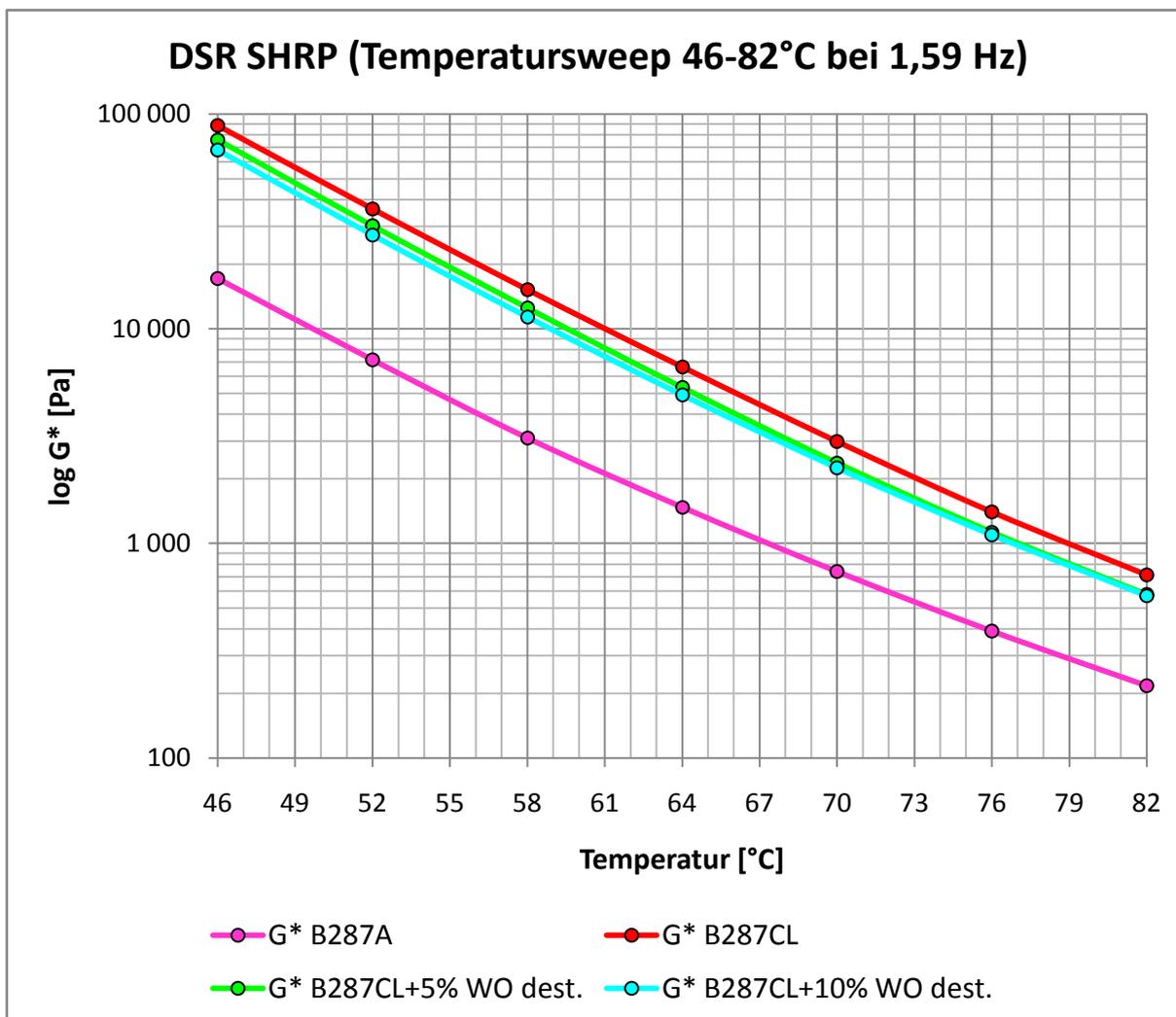


Abbildung 6-7: Komplexer Schubmodul G^* (DSR SHRP +46/+82°C)

In Abbildung 6-8 ist der Phasenverschiebungswinkel δ in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Alle Bitumenproben erweisen überwiegend viskoses Verhalten in dem ganzen Temperaturbereich (δ -Werte sind höher als 70°) und der Anteil des viskosen Verhaltens nimmt mit Erhöhung der Temperatur zu. Der Phasenverschiebungswinkel von B287A ist $84,1^\circ$ bei 46°C und wächst bis $89,9^\circ$ bei 70°C . Es ist zu vermuten, dass über diese Temperatur kann δ wegen der geringen Viskosität der Probe nicht korrekt gemessen werden. Gealtertes Bitumen erweist niedrigere Werte der Phasenverschiebungswinkel – $72,2^\circ$ bei 46°C , $84,8^\circ$ bei 70°C und $87,9^\circ$ bei 82°C . δ -Werte von den Pyrolyseölmischungen sind ähnlich in den ganzen Temperaturbereich; bei 46°C bis 70°C sind die δ -Werte von B287CL+5% WO dest. ein bisschen niedriger, von 70°C bis 82°C - ein bisschen höher als diese von

B287CL+10% WO dest. und bei 70 °C sind die Werte praktisch gleich (85,8° von der 5%-Mischung und 85,7° von der 10%-Mischung).

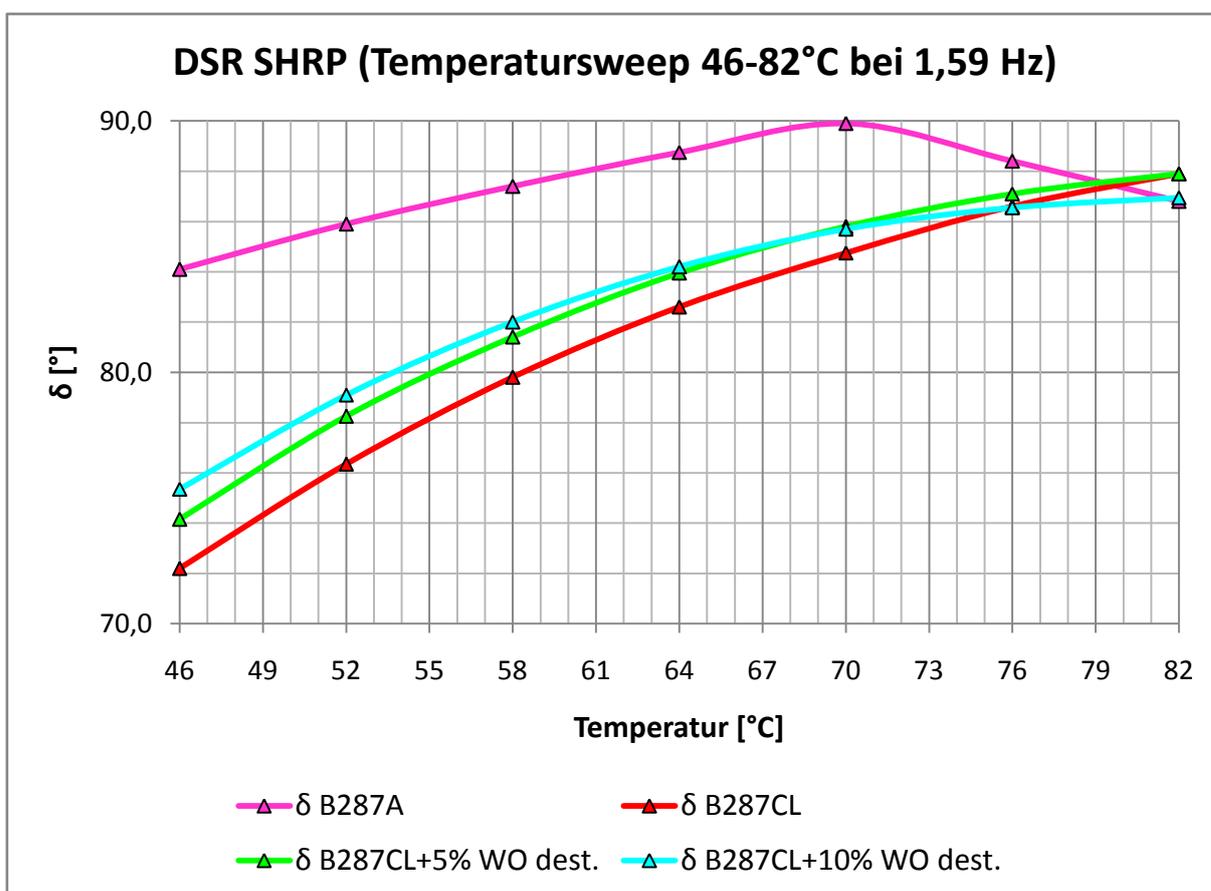


Abbildung 6-8: Phasenverschiebungswinkel δ (DSR SHRP +46/+82°C)

6.6 Bending Beam Rheometer BBR

Die Messergebnisse aus der BBR - Prüfung sind in Tabelle 6-5 gegeben. Der Verlauf der Biegezugsteifigkeit und m-Wert über der Temperatur sind graphisch in Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10 dargestellt.

Tabelle 6-5: BBR-Ergebnisse, Biegezugfestigkeit und m-Wert der untersuchten Bitumenproben

	Biegezugsteifigkeit S [MPa]			m-Wert [-]		
	-12	-18	-24	-12	-18	-24
B287A	57,672	146,319	288,342	0,506	0,421	0,293
B287CL	103,190	217,760	308,765	0,390	0,321	0,265
B287CL+5% WO dest.	106,206	228,938	394,224	0,388	0,330	0,249
B287CL+10% WO dest.	105,910	221,109	436,019	0,387	0,328	0,241

Mit ansteigender Temperatur nimmt die Biegesteifigkeit aller Proben ab. Bitumen im Originalzustand B287A erweist Steifigkeit von 58 MPa bei -12 °C und 288 MPa bei -24 °C. Nach der Alterung steigt die Steifigkeit – die Ergebnisse für B287CL sind 103 MPa bei -12 °C und 309 MPa bei -24 °C. Zugabe von Pyrolyseöl führt zu keinem wesentlichen Unterschied in der Steifigkeit bei -12 °C und -18 °C, aber bei -24 °C sind beide Pyrolyseöl-Mischungen viel steifer als das gealterte Bitumen. Der 10%-Mischung ist auch steifer als die 5% bei -24 °C.

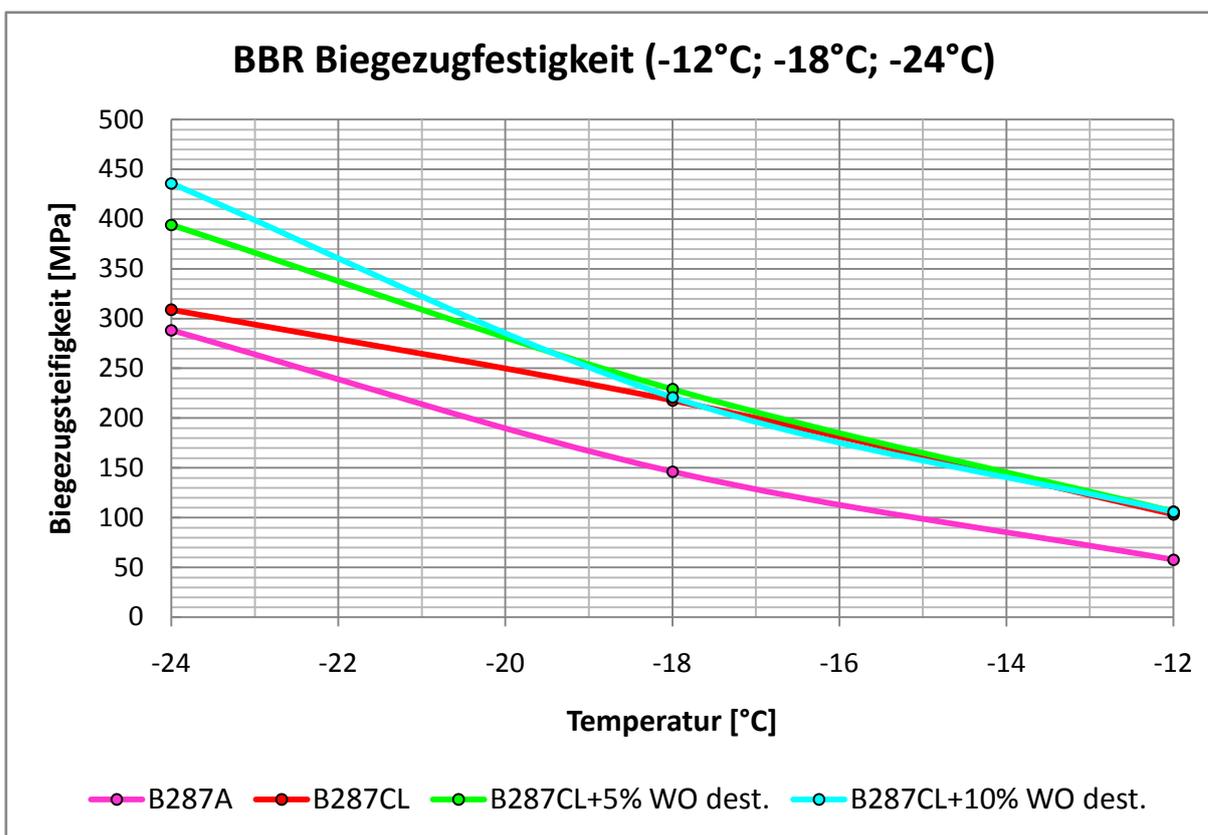


Abbildung 6-9: Biegezugfestigkeit der untersuchten Bitumenproben

Bei allen Proben steigt der m-Wert mit Erhöhung der Temperatur. Bitumen im Originalzustand B287A erweist m-Wert von 0,506 bei -12 °C, 0,421 bei -18 °C und 0,293 bei -24 °C. Gealtertes Bitumen B287CL hat niedrigeres Relaxationsvermögen in dem ganzen Temperaturbereich; der Unterschied in den m-Werten von B287A und B287CL ist kleiner bei -24 °C und größer bei -18 °C und -12 °C. Der m-Wert von B287CL ist 0,390 bei -12 °C, 0,321 -18 °C und 0,265 bei -24 °C. Die Pyrolyseöl-Mischungen erweisen das gleiche Relaxationsvermögen über dem ganzen Temperaturbereich. Bei -24 °C ist der m-Wert der 10%-Mischung ein bisschen niedriger als dieser von der 5%-Mischung, bei -18 °C und -12 °C sind die Unterschiede vernachlässigbar klein. Der m-Wert von B287CL+5% WO dest. beträgt 0,388 bei -12 °C, 0,330 bei -18 °C und 0,249 bei -24 °C; dieser von B287CL+10% WO dest. - 0,387 bei -12 °C, 0,328 bei -18 °C und 0,241 bei -24 °C. Das Relaxationsvermögen der Pyrolyseöl-Mischungen ist ähnlich diesem des gealterten Bitumens. Der m-Wert von B287CL ist ein bis-

schen höher als dieser von B287CL+5% WO dest. und B287CL+5% WO dest. bei -24 °C, gealtertes Bitumen hat unwesentlich niedriger m-Wert als die Pyrolyseöl-Mischungen bei -18 °C und bei -12 °C sind die drei m-Werte fast gleich.

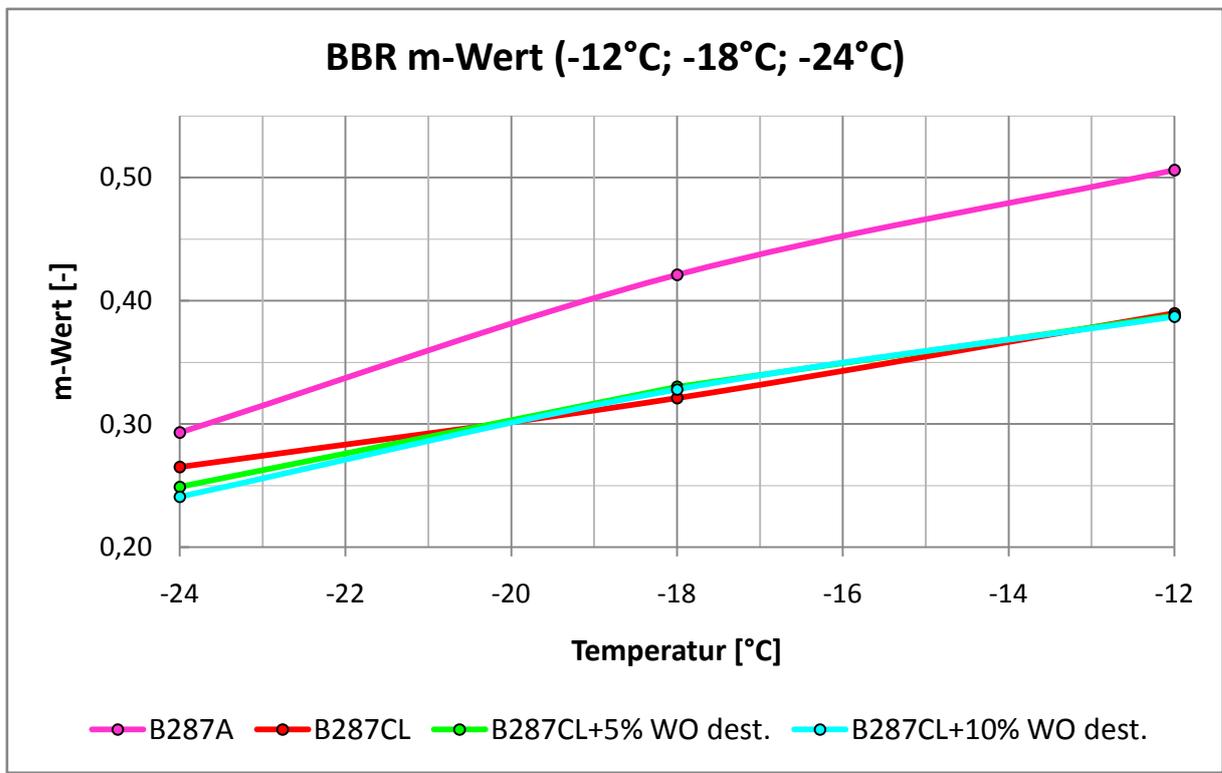


Abbildung 6-10: m-Wert der untersuchten Bitumenproben

7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Diese Diplomarbeit hat das Ziel, die Eignung von Pyrolyseöl als Regenerationsmittel für gealtertes Bitumen zu untersuchen. Die Grundsätze der Rheologie werden erläutert, um ein besseres Verständnis von den angewendeten Prüfverfahren zu erzeugen. Die Materialbeschreibung umfasst die Herstellung, chemische Zusammensetzung und Eigenschaften von Bitumen und Pyrolyseöl. Die verwendeten Prüfverfahren – Bitumenalterung, konventionelle und gebrauchtsverhaltensorientierte Bitumenprüfungen sind laut der entsprechenden europäischen Norm beschrieben. Die Ergebnisse von allen Prüfungen nach dem Prüfprogramm sind gegeben und graphisch dargestellt. Die sind in dem folgenden Abschnitt kurz zusammengefasst.

Nadelpenetration

Pyrolyseöl-Zugabe führt zu unwesentlicher Erhöhung von dem Penetrationswert. Pyrolyseölmischungen haben fast die gleiche Penetration wie das gealterte Bitumen, weit unter der Penetration von dem Bitumen im Originalzustand.

Erweichungspunkt Ring und Kugel

Durch die Pyrolyseöl-Zugabe sinkt der Erweichungspunkt. Die Pyrolyseölmischungen sind weicher als das gealterte Bitumen, aber viel härter als das Bitumen im Originalzustand.

Brechpunkt nach Fraaß

Pyrolyseöl-Zugabe führt zu Erhöhung des Brechpunktes. Die Proben von den Pyrolyseölmischungen brechen bei Temperatur nicht nur höher als die Brechpunkttemperatur von dem Bitumen im Originalzustand, sondern auch als diese von dem gealterten Bitumen.

RV

Pyrolyseöl-Zugabe führt zu Abnahme der dynamischen Viskosität in dem Temperaturbereich von 120 °C bis 150 °C. Mit Erhöhung der Temperatur sinkt der Unterschied in der Viskosität von den Pyrolyseölmischungen und dem gealterten Bitumen, von 165 °C bis 180 °C gibt es praktisch keinen Unterschied. Die Viskosität von den Pyrolyseölmischungen ist höher als diese von dem Bitumen im Originalzustand in dem ganzen Bereich der RV-Prüfung (120 °C bis 180 °C), der Unterschied ist wesentlich höher bei niedrigerer Temperatur.

DSR

Beide Pyrolyseölmischungen erweisen ähnlichen komplexen Schubmodul. Bei allen Prüftemperaturen sind die Werte des Schubmoduls von den Mischungen ein bisschen niedriger als dieser von gealtertem Bitumen und wesentlich höher als dieser von Bitumen im Originalzustand.

Die Pyrolyseöl-Mischungen haben ähnlichen Phasenverschiebungswinkel bei alle Prüftemperaturen. Bei Temperaturen niedriger als 70 °C erweisen die Mischungen wesentlich niedrigere Werte von dem Phasenverschiebungswinkel als das Bitumen im Originalzustand und wenig höhere Werte als gealtertes Bitumen.

BBR

Pyrolyseöl-Mischungen und gealtertes Bitumen erweisen ähnliche Biegesteifigkeit in dem Temperaturbereich von -12 °C bis -18 °C. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Pyrolyseöl-Mischungen steifer als das gealterte Bitumen. Im ganzen Bereich der BBR-Messungen (von -12 °C bis -24 °C) erweisen die Pyrolyseöl-Mischungen höhere Werte der Biegesteifigkeit als das Bitumen im Originalzustand.

Pyrolyseöl-Mischungen und gealtertes Bitumen weisen ähnliches Relaxationsvermögen auf. Die m-Werte von den Pyrolyseöl-Mischungen sind ein bisschen niedriger als diesen von dem gealterten Bitumen bei niedrigerer Temperatur. Pyrolyseöl-Mischungen erweisen niedrigere m-Werte als das Bitumen im Originalzustand in den ganzen Temperaturbereich der BBR-Messungen.

Die 5% und 10%-Mischungen erweisen ähnliches Verhalten bei allen durchgeführten Prüfungen. Bei der Messung der Penetration, Erweichungspunkt, Viskosität, komplexe Schubmodul und Phasenverschiebungswinkel sind die Werte der 10%-Mischung näher an den Werten von dem Bitumen im Originalzustand als die Werte der 5%-Mischung. Fraaßtemperatur der 10%-Mischung ist höher als diese der 5%-Mischung, auch höher als die Fraaßtemperaturen von dem gealterten Bitumen und Bitumen im Originalzustand. Bei der BBR-Messung bei -24 °C erweist die 10%-Mischung den höchsten Wert der Steifigkeit und den niedrigsten m-Wert von den vier Proben. Nach diesen Ergebnissen ist es zu vermuten, dass ein höherer Gehalt an Pyrolyseöl zu bessere Resultaten bei Nadelpenetration, Erweichungspunkt, RV und DSR-Prüfungen führen wird. Das wird aber das Tieftemperaturverhalten negativ beeinflussen – noch höhere Fraaßtemperatur und Steifigkeit und niedrigere Relaxationsvermögen sind zu erwarten.

Abschließend führt die Zugabe von Pyrolyseöl zu wenig Verbesserung der Eigenschaften von gealtertem Bitumen bei mittleren und hohen Temperaturen. Bei niedrigen Temperaturen erweisen die Pyrolyseöl-Mischungen schlechteres Verhalten als gealtertes Bitumen. Daraus folgt, dass auf diese Weise destilliertes Pyrolyseöl nicht für Verwendung als Regenerationsmittel für gealtertes Bitumen geeignet ist. Eine weitere Behandlung von dem Pyrolyseöl bevor es mit Bitumen gemischt wird oder andere Möglichkeiten für die Anwendung von Pyrolyseöl sind zu untersuchen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [Litzka, 1998] Heft 9, Gebrauchsverhaltensorientierte Bitumenprüfung, J. Litzka, R. Strobl, F. Pass und H. Augustin, 1998
- [Asphalthandbuch Gestrata, 2002] Asphalthandbuch Gestrata, 3. Auflage, Werner Müller u.a., 2002
- [Blab, 2010] Skriptum zur Lehrveranstaltung Strassenwesen, Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Ronald Blab, 2010
- [Wiehler/Wellner, 2005] Straßenbau, Konstruktion und Ausführung, Hans-Günther Wiehler, Frohmüt Wellner u.a., 2005
- [Straube/Krass, 2009] Straßenbau und Straßenerhaltung, Ein Handbuch für Studium und Praxis, Edeltraud Straube und Klaus Krass, 2009
- [Velske/Mentlein/Eymann, 2009] Strassenbau, Strassenbautechnik; Prof. Dr.-Ing. Siegfried Velske, Prof. Dr.-Ing. Horst Mentlein, Prof. Dipl.-Ing. Peter Eymann, 2009
- [Material Safety Data Sheet, 2011] Material Safety Data Sheet, Wood derived bio-oil by fast pyrolysis, Revision 6, BTG Bioliquids BV, 2011

Normen

- EN 58 Probenahme bituminöser Bindemittel
- EN 1425 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Feststellung der äußeren Beschaffenheit
- EN 12594 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Vorbereitung von Untersuchungsproben
- EN 1426 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung der Nadelpenetration
- EN 1427 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung des Erweichungspunktes – Ring- und Kugel-Verfahren
- EN 12593 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung des Brechpunktes nach Fraaß

- EN 13302 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der dynamischen Viskosität von bitumenhaltigem Bindemittel mit einem Viskosimeter mit rotierender Spindel
- EN 14770 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels - Dynamisches Scherrheometer (DSR)
- EN 14771 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung der Biegekriechsteifigkeit – Biegebalkenrheometer (BBR)
- EN 12607-1 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung der Beständigkeit gegen Verhärtung unter Einfluss von Wärme und Luft – Teil 1: RTFOT-Verfahren
- EN 14769 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Beschleunigte Langzeit-Alterung mit einem Druckalterungsbehälter (PAV)
- EN 12697-3 Asphalt. Prüfverfahren für Heißasphalt. Teil 3: Rückgewinnung des Bindemittels: Rotationsverdampfer

www

[<http://green.blogs.nytimes.com>] Less than 50 Years of Oil Left, HSBC Warns, Zugriffsdatum 10.11.2013

http://green.blogs.nytimes.com/2011/03/30/less-than-50-years-of-oil-left-hsbc-warns/?_php=true&_type=blogs&_r=0

[<http://de.wikipedia.org>] Rheologie, Zugriffsdatum 03.09.2013

<http://de.wikipedia.org/wiki/Rheologie>

Elastizität (Physik), Zugriffsdatum 03.09.2013

[http://de.wikipedia.org/wiki/Elastizität_\(Physik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Elastizität_(Physik))

Plastizität (Physik), Zugriffsdatum 03.09.2013

[http://de.wikipedia.org/wiki/Plastizität_\(Physik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Plastizität_(Physik))

[<http://www.sciencedirect.com>] The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, Didier Lesueur, Zugriffsdatum 25.03.2013

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868608001413>

The investigation and comparison effects of SBS and SBS with new reactive terpolymer on the rheological properties of bitumen, Perviz Ahmedzade, Zugriffsdatum 21.03.2013

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812005600>

[www.ipa.ruhr-uni-bochum.de] Schematische Darstellung der Bitumenherstellung, Zugriffsdatum 09.04.2013

<http://www.ipa.ruhr-uni-bochum.de/publik/info0202/bitumen.php>

[<http://www.btgworld.com>] BTG's fast pyrolysis process, Zugriffsdatum 09.07.2013

<http://www.btgworld.com/nl/rtd/technologies/fast-pyrolysis>

Energy from pyrolysis oil, Zugriffsdatum 09.07.2013

<http://www.btgworld.com/nl/rtd/technologies/energy-from-pyrolysis-oil>

Biofuels, Zugriffsdatum 09.07.2013

<http://www.btgworld.com/nl/rtd/technologies/biofuels>

Bio-materials & chemicals, Zugriffsdatum 09.07.2013

<http://www.btgworld.com/nl/rtd/technologies/bio-materials-chemicals>

[<http://www.btg-btl.com>] Our technology, Zugriffsdatum 09.07.2013

<http://www.btg-btl.com/en/technology>

[<http://www.bitbau.at>] Untersuchungsmethoden und Klassifizierung von Bitumen, Zugriffsdatum 21.02.2013

<http://www.bitbau.at>

[<http://www.arbit.de>] Wie Bitumen geprüft wird, Zugriffsdatum 21.02.2013

<http://www.arbit.de/alles-ueber-bitumen/pruefverfahren>

[<http://www.tomchemie.de>] Vakuum-Rotationsdampfer, Zugriffsdatum 04.10.2013

<http://www.tomchemie.de/Bilder2/bilder.htm>

ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN

BBR	<i>Bending Beam Rheometer</i> (Biegebalkenrheometer)
DSR	<i>Dynamic Shear Rheometer</i> (Dynamisches Scherrheometer)
PAV	<i>Pressure Aging Vessel</i> (Druckalterungskessel)
RTFOT	<i>Rolling Thin Film Oven Test</i> (Rollierender Dünnsfilm Ofen Test)
RV	<i>Rotational Viscometer</i> (Rotationsviskosimeter)
SHRP	<i>Strategic Highway Research Program</i> (US Straßenforschungsprogramm)

RV

η - dynamische Viskosität

M_d - Drehmoment

ω - Winkelgeschwindigkeit der Spindel

A - Formfaktor;

M - Geometriefaktor

DSR

G^* - komplexe Schubmodul

G' - Speichermodul

G'' - Verlustmodul

δ – Phasenverschiebungswinkel

ω – Winkelgeschwindigkeit

T – Zeit für eine Schwingung

f – Frequenz

n - Drehzahl

r - Radius

α - Verdrehwinkel

γ - Deformation

s - Auslenkung

Δt - Zeitverschiebung

h - Plattenabstand

BBR

S - Steifigkeit

S_m - bemessene Steifigkeit

S_C - Biegekriechsteifigkeit

P - Auflast

L - Abstand

$f(t)$ – Durchbiegung zur Zeit t

I - Trägheitsmoment

b - Balkenbreite [m];

h - Balkenhöhe

m – m-Wert

Sonstige

E – Elastizitätsmodul

σ - Normalspannung

τ - Schubspannung

ε - Dehnung

F - Kraft

A – Fläche

v - Geschwindigkeit

D - Schergeschwindigkeit

ν - kinematische Viskosität

ρ - Dichte

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2-1:	Zwei-Platten Modell [Litzka, 1998]	5
Abbildung 2-2:	Beispiele für viskoelastisches Verhalten [Litzka, 1998].....	7
Abbildung 2-3:	Zwei-Platten Modell; Oszillation [Litzka, 1998].....	7
Abbildung 2-4:	Federmodell [Litzka, 1998]	8
Abbildung 2-5:	Verlauf von Spannung und Deformation, elastisches Verhalten [Litzka, 1998]	9
Abbildung 2-6:	Dämpfermodell [Litzka, 1998].....	10
Abbildung 2-7:	Verlauf von Spannung und Deformation, viskoses Verhalten [Litzka, 1998]	11
Abbildung 2-8:	Verlauf von Spannung und Deformation, viskoelastisches Verhalten [Litzka, 1998].....	12
Abbildung 2-9:	Vektordiagramm von dem komplexen Schubmodul G^* [Litzka, 1998]	13
Abbildung 3-1:	Bitumen.....	15
Abbildung 3-2:	Herstellung von Bitumen, Schema [www.ipa.ruhr-uni-bochum.de].....	15
Abbildung 3-3:	Einteilung bitumenhaltige Bindemittel [Blab, 2010]	17
Abbildung 3-4:	Struktur der Mizelle und Haufen von Mizelle [www.sciencedirect.com].....	18
Abbildung 3-5:	Kolloidalstruktur von Bitumen – Sol- und Gel- Bitumen [http://www.sciencedirect.com].....	18
Abbildung 3-6:	Pyrolyseöl [http://www.btgworld.com].....	20
Abbildung 3-7:	Schnelle Pyrolyse Prozess von BTG-BTL (Schema) [http://www.btgworld.com]	21
Abbildung 3-8:	Untersuchungsergebnisse BTG, Einzylinder-Dieselmotor auf Pyrolyseöl [http://www.btgworld.com]	25
Abbildung 3-9:	Schema der Bearbeitungsmöglichkeiten des Pyrolyseöls [http://www.btgworld.com]	26
Abbildung 3-10:	Fraktionen vom Pyrolyseöl [http://www.btgworld.com].....	28
Abbildung 4-1:	Nadelpenetration [http://www.bitbau.at]	30
Abbildung 4-2:	Erweichungspunkt Ring und Kugel [http://www.bitbau.at].....	31
Abbildung 4-3:	Brechpunkt nach Fraaß [http://www.arbit.de].....	32
Abbildung 4-4:	Beschichtetes Blech auf das Aufschmelzgerät	32
Abbildung 4-5:	Rotational Viscometer, Foto (links) und Schema [http://classes.engr. oregonstate.edu] (rechts)	33
Abbildung 4-6:	Aluminiumhülse mit Bitumen	34
Abbildung 4-7:	<i>Dynamic Shear Rheometer</i>	35
Abbildung 4-8:	Arbeitsweise DSR, Prinzipskizze [Litzka, 1998]	36
Abbildung 4-9:	Platte-Platte Messsystem [Litzka, 1998]	36
Abbildung 4-10:	Bezeichnung der Probenabmessungen beim Platte-Platte Sensor [Litzka, 1998].....	38

Abbildung 4-11:	Silikonformen für DSR-Probekörper	40
Abbildung 4-12:	DSR, Probe vor Messbeginn [Litzka, 1998]	40
Abbildung 4-13:	Bending Beam Rheometer	41
Abbildung 4-14:	<i>Bending Beam Rheometer</i> , Schema [http://www.sciencedirect.com]	42
Abbildung 4-15:	BBR – Durchbiegung, Steifigkeit und m-Wert [Litzka, 1998]	43
Abbildung 4-16:	Zeit-Temperatur Superpositionsprinzip [Litzka, 1998]	44
Abbildung 4-17:	Metallgießformen – zusammengebaut (links) und gefüllt mit Bitumen (rechts)	44
Abbildung 4-18:	Viskosität des Bitumens in Abhängigkeit von der Alterung [Blab, 2010]	47
Abbildung 4-19:	<i>Rolling Thin Film Oven Test</i> , Schema (links) [Litzka, 1998] und RTFOT-Gläser mit Bitumen (rechts)	48
Abbildung 4-20:	<i>Pressure Aging Vessel</i> , Schema [Litzka, 1998]	49
Abbildung 4-21:	Vakuum-Rotationsverdampfer, Schema [http://www.tomchemie.de]	50
Abbildung 6-1:	Nadelpenetration der untersuchten Bitumenproben	54
Abbildung 6-2:	Erweichungspunkt Ring und Kugel der untersuchten Bitumenproben	55
Abbildung 6-3:	Brechpunkt nach Fraaß der untersuchten Bitumenproben	56
Abbildung 6-4:	Temperatur-Viskositätskurven der untersuchten Bitumenproben	57
Abbildung 6-5:	Komplexer Schubmodul G^* (DSR SHRP +4/+40°C)	59
Abbildung 6-6:	Phasenverschiebungswinkel δ (DSR SHRP +4/+40°C)	60
Abbildung 6-7:	Komplexer Schubmodul G^* (DSR SHRP +46/+82°C)	61
Abbildung 6-8:	Phasenverschiebungswinkel δ (DSR SHRP +46/+82°C)	62
Abbildung 6-9:	Biegezugfestigkeit der untersuchten Bitumenproben	63
Abbildung 6-10:	m-Wert der untersuchten Bitumenproben	64

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1:	Spannung und Verformung beim Kurbeltrieb (Federmodell) [Litzka, 1998]	9
Tabelle 2-2:	Spannung und Verformung beim Kurbeltrieb (Dämpfermodell) [Litzka, 1998]	10
Tabelle 3-1:	Abhängigkeit der Dichte von der Penetration [Wiehler/Wellner, 2005]	19
Tabelle 3-2:	Werte für den Ertrag und Brennwert des Pyrolyseöls von typischen Rohstoffen [http://www.btg-btl.com]	22
Tabelle 3-3:	Typische Werte für die Zusammensetzung eines von holziger Biomasse hergestellten Pyrolyseöls [http://www.btgworld.com]	23
Tabelle 4-1:	Bitumenalterungsstufen [Litzka, 1998]	46
Tabelle 5-1:	Prüfmatrix	52
Tabelle 6-1:	Nadelpenetration der untersuchten Bitumenproben.....	53
Tabelle 6-2:	Erweichungspunkt Ring und Kugel der untersuchten Bitumenproben	54
Tabelle 6-3:	Brechpunkt nach Fraaß der untersuchten Bitumenproben	56
Tabelle 6-4:	RV-Ergebnisse, dynamische Viskosität der untersuchten Bitumenproben	57
Tabelle 6-5:	BBR-Ergebnisse, Biegezugfestigkeit und m-Wert der untersuchten Bitumenproben	62