

Niet gespecificeerde additieven voor bitumen, toegepast op Nederlandse snelwegen

Besamusca, J.*; Poeran, N.**; Sluer, B.**

** Kuwait Petroleum R&T, Europoort, Nederland, j.besamusca@q8.com; **Boskalis Nederland QRS, Nieuw-Vennep, Nederland.*

Niet gespecificeerde additieven voor bitumen toegepast op Nederlandse snelwegen

De huidige trend naar duurzaam bouwen heeft tot gevolg dat veel nieuwe materialen worden geïntroduceerd. Ook in de wegenbouw wordt veel aandacht besteed aan duurzame producten waarbij het belang van goede kwaliteit soms in de verdrinking komt. In de wegenbouw komt men materialen tegen zoals verjongingsmiddelen, bio-bindmiddelen maar ook autobanden, bitumineuze dakpannen en REOB/VTAE. Het product bitumen moet voldoen aan Europese eigenschappen om toegepast te kunnen worden maar de eigenschappen van de additieven die gebruikt worden zijn niet vastgelegd. Een asfalt typetest kan glansrijk voldoen aan de gestelde eisen maar bij de productie van asfalt voor het wegennet kunnen de toegepaste additieven veranderen van samenstelling zonder dat dit wordt gecommuniceerd. Deze paper beschrijft een praktijkvoorbeeld waarbij de typetest voldeed maar de aangelegde weg binnen enkele maanden grote problemen opleverden. De oorzaak bleek de toegepaste REOB, zonder medeweten van de aannemer, wat in Europa verkocht wordt onder de noemer “bitumen”.

Sleutelwoorden: bitumen, afval, asfaltfalen, asfalt bouwstoffen

Introductie van het probleem

In de tweede helft van 2019 ondervond Boskalis meerdere problemen tijdens de productie en verwerking van deklagen met PMB (polymeer gemodificeerd bindmiddel). Ondanks normale productie- en verwerkingstemperaturen waren de betreffende asfaltmengsels niet of nauwelijks te verwerken en te verharden. Kort nadat deze nieuwe wegdekken voor het verkeer waren opengesteld, begon schade te ontstaan in de vorm van rafeling en kuil-/putvorming. Dergelijke schade begint normaal op te treden na vier of vijf jaar verkeersbelasting. In dit geval ontwikkelde de schade zich binnen twee weken tot zes maanden.



Figuur 1. Slecht verwerkbaar PMB-asfaltmengsel



Figuur 2. Eerste tekenen van schade (reparatie) in jonge deklagen

In eerste instantie werden de resultaten van de regelmatige kwaliteitscontrole en de (weers-) omstandigheden tijdens productie en asfaltering geanalyseerd. Volgens de kwaliteitscontrole waren er geen problemen met betrekking tot mengselsamenstelling en materiaalverwerking. Uit de evaluatie van het asfalteringsproces kwamen, net als bij elk (wegen) bouwproject, enkele onregelmatigheden naar

voren. Vergeleken met asfaltering in dezelfde periode in voorgaande jaren waren die echter niet meer of groter. Deze onregelmatigheden kunnen dan ook niet definitief als oorzaak worden aangemerkt. Dit heeft echter wel geleid tot het idee dat asfaltmengsels schadegevoeliger zijn geworden door (kleine) variaties in de omstandigheden tijdens productie en verwerking.



Figuur 3. Onverwerkbaar asfaltmengsel



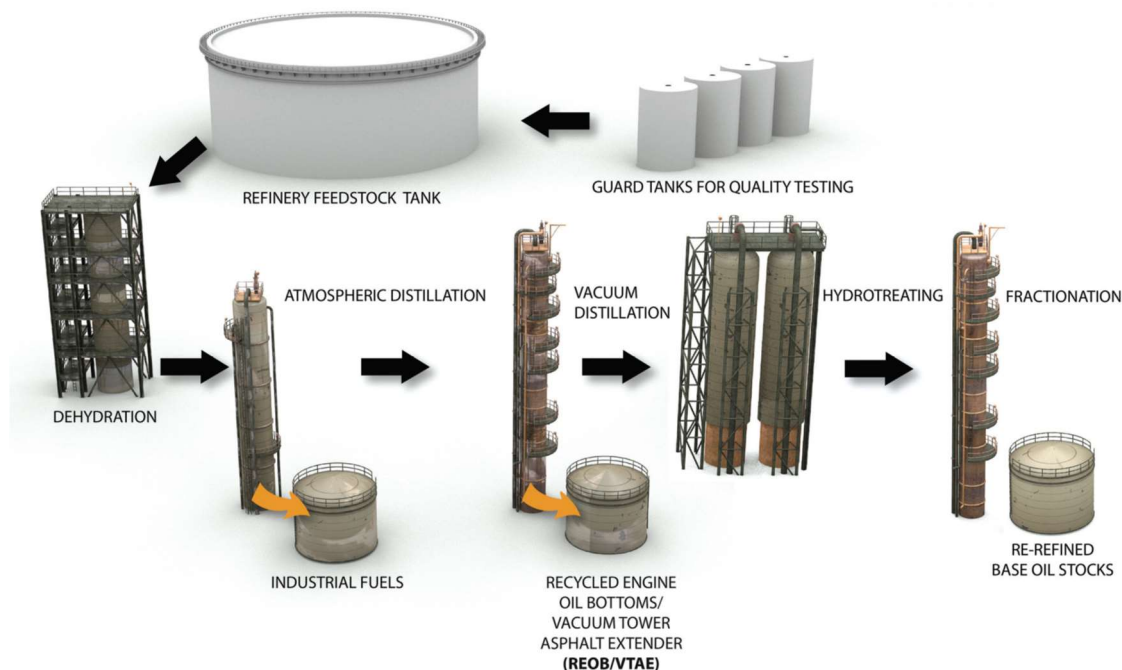
Figuur 4. Vrijkomende dampen tijdens asfaltering

Met name de omvang van de schade en de snelheid waarmee deze zich uitbreidde gaf aanleiding om verder onderzoek te doen naar de mogelijke oorzaken. Bij een eerder, op zichzelf staand geval uit september 2019 van een onverwerkbaar asfaltmengsel dat dampen afstond, werd door Q8 KPR&T een onderzoeksstudie gestart van het gebruikte PMB. De dampen leidden bij arbeiders tot irritatie van keel, neus en ogen, en veroorzaakten misselijkheid. Uit het onderzoek bleek de aanwezigheid van elementen calcium, zink en fosfor in concentraties die niet gangbaar zijn in bitumen. Op basis van deze bevindingen werd besloten op dezelfde manier een analyse uit te voeren van de bindmiddelen die in de tweede helft van 2019 werden toegepast. Zo werd vastgesteld dat in het PMB afgewerkte motorolie was gebruikt.

Afgewerkte smeermiddelen

De geschiedenis van afgewerkte smeermiddelen gaat terug tot 1969. De Europese brancheorganisatie GEIR, (Groupement Européen de l'Industrie de la Régénération) vierde in 2019 zijn 50-jarig bestaan. Deze organisatie beschrijft zichzelf op de eigen website als volgt [1]: “*GEIR, the European Re-refining Industry Association represents the European producers of Used lubricating oils. Used lubricating oils represent the largest amount of liquid, non-aqueous hazardous waste in the world. GEIR member companies are active throughout Europe in supporting the collection of used oils and re-refining these back to valuable lubricant base oils. GEIR (Groupement Européen de l'Industrie de la Régénération), the European Re-refining Industry section of UEIL (Independent Union of the European Lubricants industry), is located in Brussels. GEIR defends the interests of the re-refining industry and promotes a sound exchange of information on technology trends, health, safety and environmental topics as well as economic and legal aspects of the industry and collects and publishes relevant data.*”

Afgewerkte smeermiddelen bevatten basisolie met (metaalorganische) additieven en zeer waarschijnlijk metaaldeeltjes van de toepassing. De basisolie wordt teruggewonnen via vacuümdestillatie. Dit proces zorgt voor bijna 80% minder afval en levert gezuiverde basisolie op die bruikbaar is voor de productie van nieuwe smeermiddelen. Het restant van dit proces is REOB (Recycled Engine Oil Bottoms), zie figuur 5.



Figuur 5. Asphalt Institute IS-235, verwerking van afgewerkte smeermiddelen

Toen in 1969 werd begonnen met het recyclen van smeermiddelen bleef een beperkte hoeveelheid REOB over, wat waarschijnlijk toegepast werd als verdunning in scheepsbrandstof. In 2003 publiceerde de CIMAC (de internationale raad voor verbrandingsmotoren) haar Aanbeveling 21. Deze had betrekking op de brandstofkwaliteit voor dieselmotoren en stelde voor het gehalte gebruikte smeerolie in scheepsbrandstof te reduceren. De NEN-ISO 8217 Aardolieproducten - Brandstoffen (klasse F) - Specificaties voor scheepsbrandstoffen, wijst menging met gebruikte smeeroliën in tabel 2 af. Het gehalte calcium en zink of calcium en fosfor mag niet hoger zijn dan een bepaalde drempelwaarde. Gezien de stijgende capaciteit in Europa en productie op andere continenten wordt echter een aanzienlijke hoeveelheid REOB geproduceerd, en daarom zijn verschillende andere applicaties onderzocht.

Met de huidige capaciteit voor afgewerkte smeermiddelen wordt de hoeveelheid REOB op de Europese markt geschat op 400 kton per jaar, voor de VS ligt deze schatting rond de 300 kton per jaar.

[illegible]

Figuur 7. Capaciteit voor afgewerkte smeermiddelen in VS 1,5 Mton olie; Rocky Mountain Asphalt User/Producer Group, Idaho, oktober 2014

Er is één groot verschil tussen beide continenten: de VS registreerde REOB als een nieuw materiaal met CAS-nummer 12893-17-0 voor gebruik in wegenbouw, met als omschrijving Vacuum Tower Asphalt Extender (VTAE). De brancheorganisatie GEIR beschouwt het echter als bitumen, omdat het volgens GEIR, een vergelijkbaar productieproces gebruikt als olie raffinage, ondanks de compleet verschillende voeding voor het proces. Toch is dit voor GEIR reden om registratie als nieuw materiaal af te wijzen.

In juni 2014 werd in de Amerikaanse regio New England [2] een ‘emergency pavement summit’ georganiseerd voor functionarissen op het gebied van transport en civiele techniek. Een van de belangrijkste asfaltproducenten (Bitumar) had REOB gebruikt in het geleverde bitumen zonder de klanten hierover te informeren. Tijdens de top besloten de Amerikaanse deelstaten Massachusetts, New Hampshire, Vermont en Maine om REOB bevattend asfalt te verbieden tot de prestatiekenmerken verder waren onderzocht. Bitumenleverancier Bitumar spande een rechtszaak aan tegen alle vier staten omdat niets in de wetgeving van de deelstaten het bedrijf zou verbieden REOB toe te voegen. Gebruikte argumenten waren: “het wordt gemaakt van geraffineerde ruwe olie; er bestaat geen wetgeving voor; en financieel rampzalig ($\approx \$ 30$ miljoen in een jaar).” Bitumar won de rechtzaak.

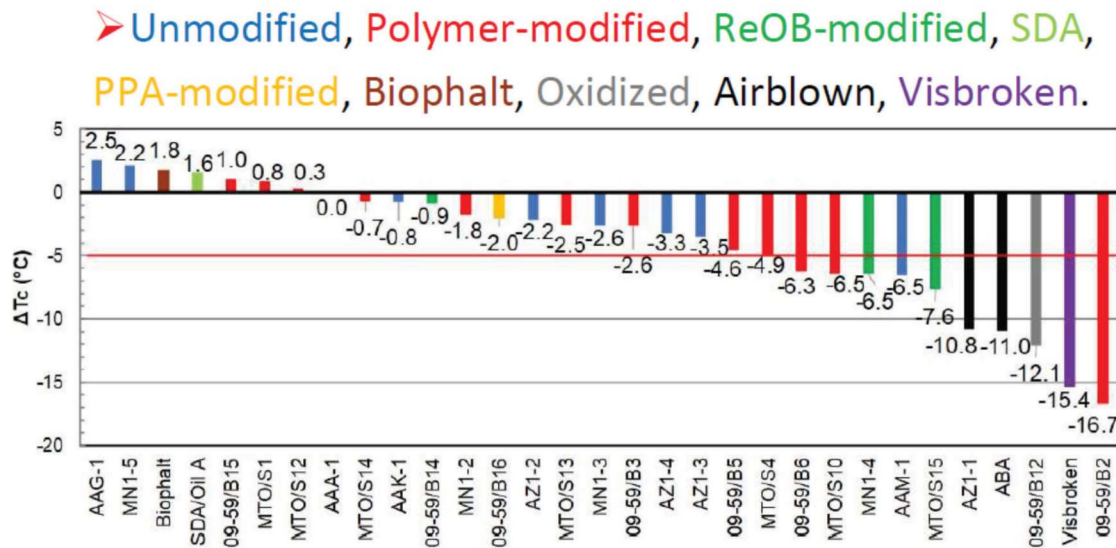
Het Asphalt Institute, de Amerikaanse brancheorganisatie voor asfalt, publiceerde in 2016 rapport IS-235 [3] met als doel de wegenbouwsector te informeren over het gebruik van REOB. Een definitief advies in het rapport bleef echter achterwege, omdat in sommige publicaties werd gesteld dat de kwaliteit van de wegenbouw door toepassing van REOB afnam, terwijl andere bronnen juist beweerden dat die er door verbeterde.

In 2019 publiceerde het Asphalt Institute IS-240: ‘The use of delta Tc parameter to characterize asphalt binder behaviour’ [4]. De conclusie van dit rapport luidde: “Volgens de oorspronkelijke opzet van dit onderzoek zou een in situ asfaltmonster genomen kunnen worden en beoordeeld op ΔT_c . Wanneer dit monster een ΔT_c laat zien van ongeveer $2,5^\circ\text{C}$, dan is het waarschijnlijk dat de asfalt deklaag een preventieve onderhoudsbehandeling nodig heeft omdat scheurvorming dreigt te ontstaan. Zou echter het monster een ΔT_c van 5°C of hoger vertonen, dan is het waarschijnlijk dat er al sprake is van scheurvorming en zou een onderhoudsbehandeling nodig zijn die zich specifiek hierop richt.”

Dit rapport stelt voor de bindmiddelen aan een laboratoriumproef te onderwerpen van 40 uur PAV-conditionering bij 100°C ter compensatie van de RTFOT/PAV-sequentie. De berekening van de ΔT_c wordt gedefinieerd als

$$\Delta T_c = \text{LST} (300\text{MPa}) - \text{LmT} (0,3) \quad (1)$$

Figuur 8 toont de waarden die in IS-240 zijn gerapporteerd.



Figuur 8. ΔT_c (PAV40h) van diverse bindmiddelen uit de NCHRP 9-60 Research Project Database, IS-240

Het is duidelijk dat REOB slechts een van de gebruikte additieven is die in verband worden gebracht met het scheuren van wegebouw. Ook visbreaker tar, airblown materiaal en geoxideerd materiaal vertonen ΔT_c -waarden waarbij scheurvorming kan ontstaan. De inconsistente waarden voor de PMB's hebben zeer waarschijnlijk meer te maken met het gebruikte basis-bitumen dan met het gebruikte polymeer.

Naar schatting bedraagt de Europese markt voor bitumen momenteel 15 miljoen ton, wereldwijd ligt dit iets boven de 100 miljoen ton. Dergelijke volumes werken als een magneet voor producenten van ander restmateriaal dat als additief zou kunnen fungeren.

De hoeveelheid afval die wordt veroorzaakt door oude autobanden is wereldwijd een probleem. De Amerikaanse Senaat keurde in 1991 een wet goed die een oplossing hiervoor moet bieden [5]. Door oude banden te vermalen tot granulaatrubber en dit toe te voegen aan bitumen voor wegebouw is het mogelijk oude banden te recyclen en de kosten van asfalt te verlagen. Volgens schattingen kan het afvalprobleem door oude autobanden wereldwijd worden opgelost wanneer elke ton verwerkte bitumen 6% granulaatrubber bevat.

Jaarlijks worden in de VS ongeveer 11 miljoen ton oude dakshingles gerecycled in asfaltwegdekken. Ook kippenveren vormen een afvalprobleem. Een van de voorgestelde oplossingen is het gebruik van kippenveren in asfaltconstructies [6]. Op dit moment worden bio-based restmaterialen onderzocht voor toepassing in wegdekken maar de definitie van “bio-based” is erg vaag.



Figuur 9. Gedumpte oude autobanden

Het is moeilijk al deze additieven te identificeren bij toepassing in bitumen, vanwege de grote moleculaire verschillen in bitumen zelf. Bovendien hebben deze additieven uiteenlopende effecten op de prestaties van het bindmiddel, afhankelijk van het soort bindmiddel en de concentratie van de gebruikte additieven. De huidige normen voor bindmiddelen bieden kaders voor essentiële karakteristieken (voornamelijk empirisch gebaseerd) om het bindmiddelgedrag te beschrijven. Nu er steeds meer nieuwe bindmiddelmengsels beschikbaar komen, blijken deze kaders ontoereikend voor het bepalen van de prestatie van bindmiddelen en het uitvoeren van een zinvolle kwaliteitscontrole. Daarom zijn prestatiegerelateerde karakteristieken nodig om het gedrag van de bindmiddelen te kunnen onderscheiden.

Naar aanleiding van de problemen die in 2019 ontstonden zijn Q8 KPR&T en Boskalis bij gebrek aan afdoende specificaties op zoek gegaan naar prestatiegerelateerde karakteristieken en proeven die beter van toepassing zijn. Een van de meestbelovende tests op dit moment is de delta Tc parameter na PAV 100°C. Conditionering bij 100°C gedurende 40 uur is vergelijkbaar met RTFOT/PAV sequentie, volgens Porot [7].

Experimenteel

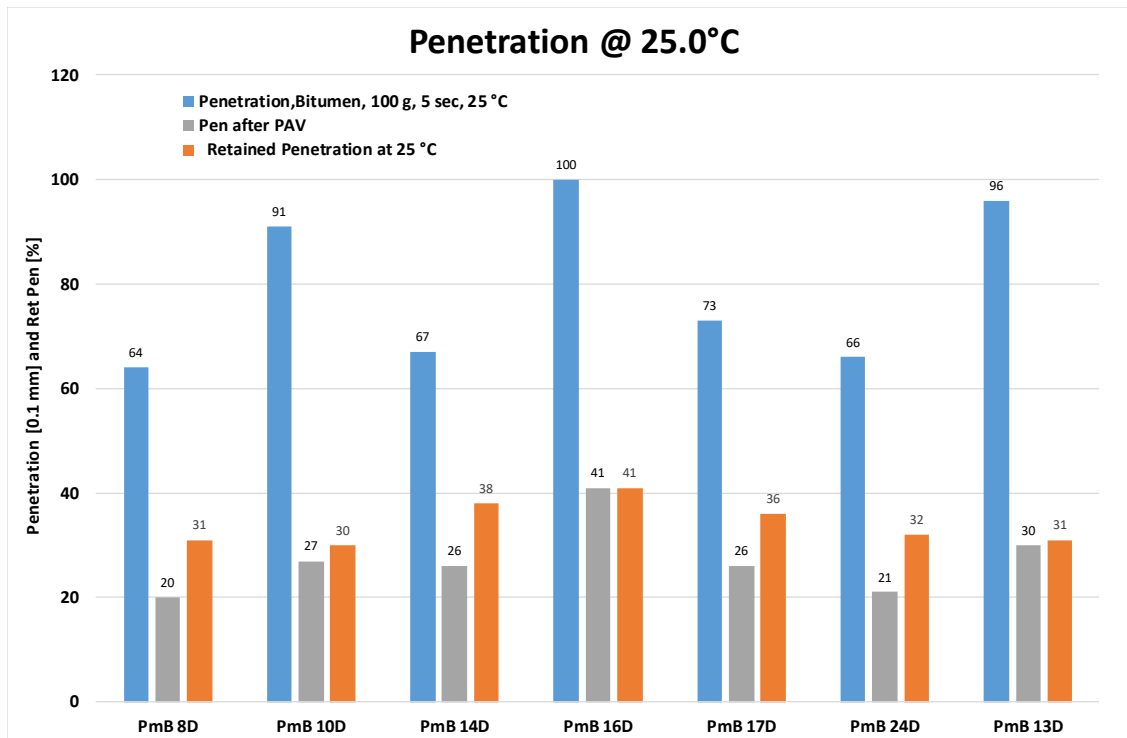
Er werden meerdere bindmiddelen geanalyseerd om verschillen in gedrag van de asfalttoepassing te identificeren. In totaal werden 19 verse bindmiddelen onderzocht, 15 daarvan waren betrokken bij verslechterd asfalt, 4 ter referentie. De referentiebindmiddelen werden samen met 3 van deze 'asfaltgerelateerde' bindmiddelen in het laboratorium verouderd en mechanisch getest. De overige 12 bindmiddelen werden uitsluitend met röntgen geanalyseerd op metaalgehalte. De uitgevoerde proeven staan vermeld in tabel 1.

Tabel 1. Uitgevoerde proeven

Omschrijving proef	Norm	Eenheid
Penetratie, bitumen, 100 g, 5 sec, 25 °C	EN 1426	0,1 mm
Verwerkingspunt van bitumen (ring en kogel)	EN 1427	°C
Viscositeit	NEN-EN 13302	mPa·s
Buigproef rheometer (BBR)	NEN-EN 14771	
LSTat 300 MPa 60 sec		°C
LmT bij 0,3 60 sec		°C
Versnelde veroudering van asfalt	NEN-EN 14769	
Retained penetratie bij 25 °C		%
Verwerkingspunt na verharding		°C
Stijging verwerkingspunt		°C
Massaverandering		%
Viscositeit	NEN-EN 13302	mPa·s
Buigproef rheometer na veroudering	NEN-EN 14771	
LSTat 300 MPa 60 sec		°C
LmT bij 0,3 60 sec		°C

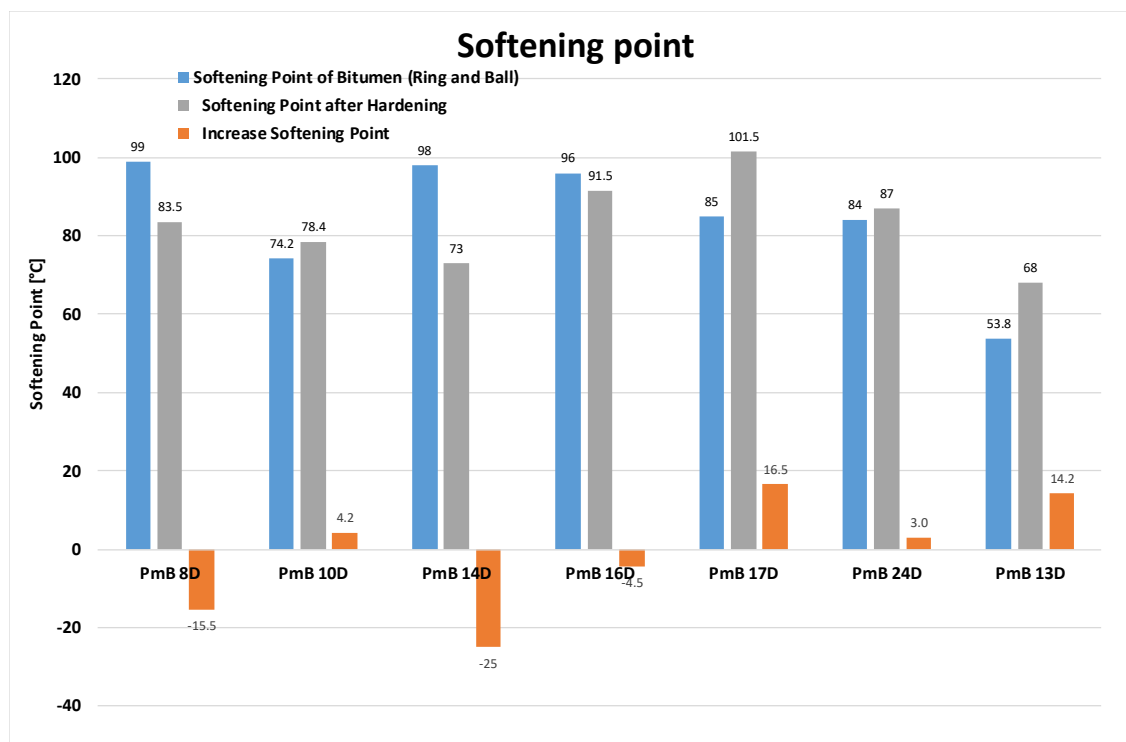
Penetratie en verwerkingspunt

De penetratie van de onderzochte bindmiddelen varieerde van 64 tot 100 [0,1 mm]. De verandering als gevolg van de PAV-conditionering is weerspiegeld in de berekende retained pen.



Figuur 10. Penetratie, voor en na 40u PAV-conditionering

Er was grote variatie in de waarden van het verwekingspunt. Twee bindmiddelen lieten een lagere waarde zien na PAV-conditionering. Dit is geen artefact van het onderzoekslaboratorium. Vanwege de beperkte tijd werden twee bindmiddelen (10D en 14D) geanalyseerd in een commercieel laboratorium in België. De daling van het verwekingspunt van bindmiddelen 8D en 14D werd dus in verschillende laboratoria vastgesteld.



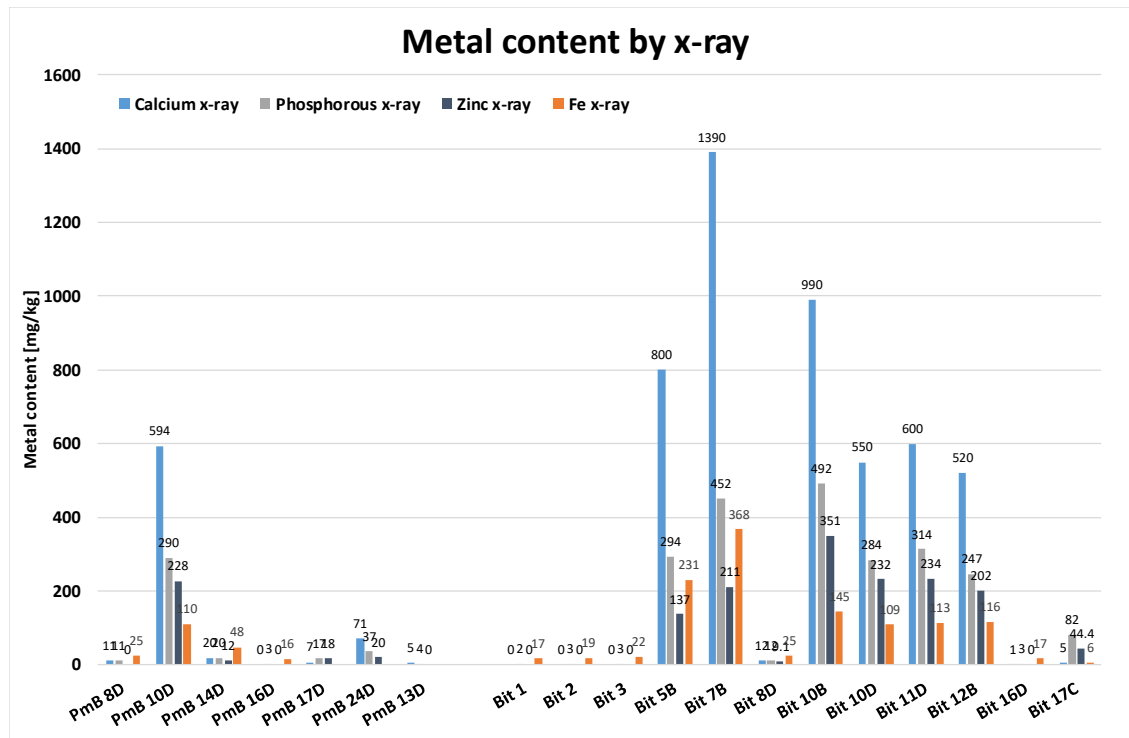
Figuur 11. Verwekingspunt, voor en na conditionering 40u PAV

Metaalanalyses

De analyse van verschillende metalen vertoonde een grote variatie in waarden. Dit is geen verrassing. Voor REOB bestaat namelijk geen specificatie. De afvalolie kan variëren van motorolie uit de automotive industrie, tot industriële olie en smeermiddelen voor metaalbewerking, of een combinatie daarvan. Al deze afgewerkte oliën bevatten verschillende additieven in verschillende verhoudingen. Dit betekent dat REOB geen consistent materiaal is, noch in kwaliteit, noch in kwantiteit.

De SEAUPC conferentie in 2009 [6], op Hilton Head Island in de Amerikaanse staat South Carolina, presenteerde de analyseresultaten van een test die het gebruik van fosforzuur moest vaststellen. Daaruit bleek dat er behalve fosfor ook andere elementen aanwezig waren. Als oorzaak werd het gebruik van REOB/VTAE in het bindmiddel aangewezen. Hoewel in het verleden in meerdere situaties het gebruik van REOB/VTAE in bindmiddelen is aangetoond, gelooft niet iedereen dat dit op grote schaal wordt toegepast.

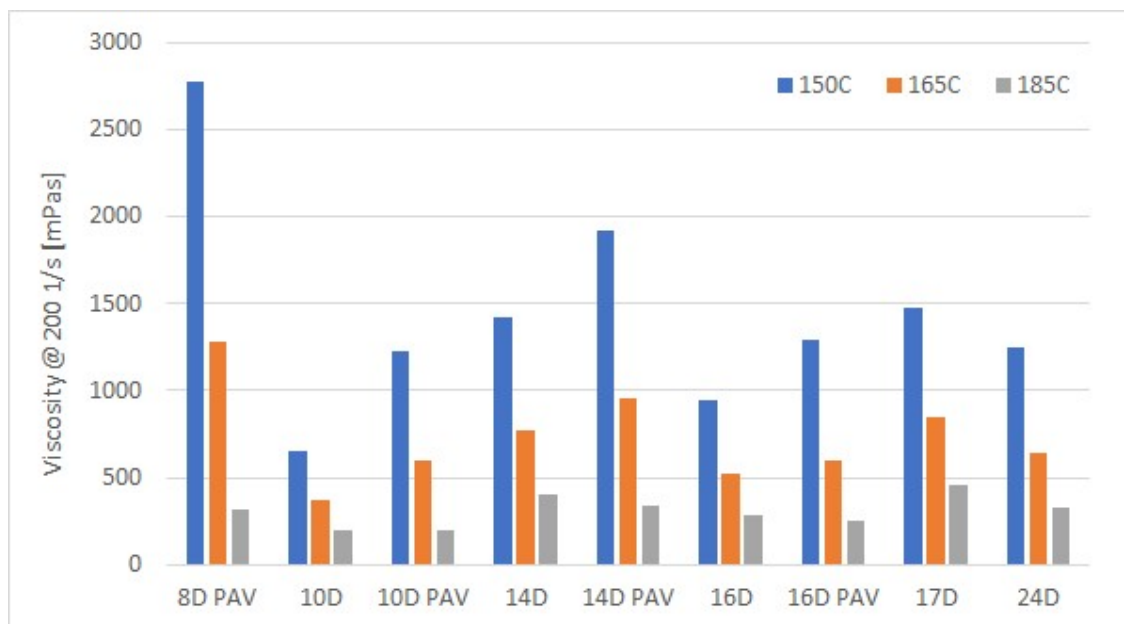
Zoals blijkt uit de resultaten in figuur 12 kan de analyse van metalen enorme verschillen opleveren. Hierdoor rijst de vraag of inderdaad REOB/VTAE is gebruikt. Maar zoals eerder aangegeven bestaan er geen specificaties voor REOB/VTAE, en dus wordt dit materiaal geproduceerd van afvalolie die zeer uiteenlopende karakteristieken hebben.



Figuur 12. Elementanalyse van calcium, fosfor, zink en ijzer

Viscositeit

De viscositeit van de bindmiddelen werden bepaald bij drie temperaturen voor en na 40u PAV conditionering. Van bindmiddel 8D bleef onvoldoende materiaal over om een viscositeitsmeting met vers materiaal uit te voeren. Voor bindmiddelen 17D en 24D zijn de proeven met PAV-verouderd materiaal nog niet afgerond. De resultaten, weergegeven in figuur 13 en tabel 2, tonen een grote variatie in stroomgedrag, met name bij lagere temperaturen die representatief zijn voor temperaturen tijdens asfaltering. Na PAV-conditionering neemt de viscositeit bij 150°C en 165°C voor alle verouderde bindmiddelen toe. Bij 185°C lijkt de viscositeit af te nemen voor alle gemeten verouderde bindmiddelen. Deze daling is het kleinste voor PmB 10D, dat juist weer de grootste stijging in viscositeit vertoont bij lagere temperaturen.



Figuur 13. Verwekingspunt, voor en na conditionering 40u PAV 100°C

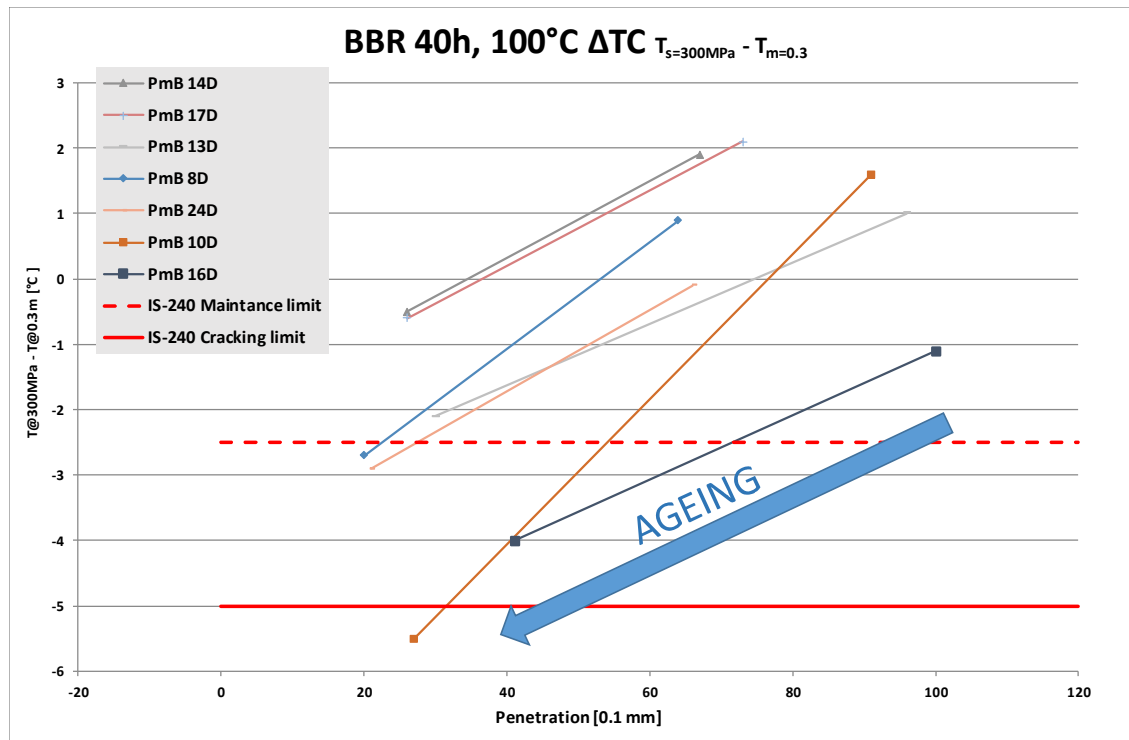
Na PAV-conditionering lijkt de dissipatie van laagmoleculair gehalte van een andere omvang te zijn en volgens een ander mechanisme te verlopen. Deze afwijking van het verwachte gedrag lijkt ook het resultaat te zijn van de inconsistente materiaalsamenstelling van REOB.

Delta Tc

Het belangrijkste aspect is de kwaliteit van het bindmiddel. Als de bestanddelen geen impact hebben, is er dan wel een probleem? De methoden voor laboratoriumproeven, volgens de huidige Europese specificaties, wijzen niet op een duidelijk verband met het verzwakken van asfalt.

Met de berekende ΔT_c werd echter een verband gevonden tussen de asfaltkarakteristieken en de uitgevoerde laboratoriumproeven.

De BBR-waarden voor en na 40u PAV-conditionering, weergegeven in figuur 8, lieten zien dat een van de referentiematerialen, 16D, mogelijk scheurvorming zou vertonen. Vers bindmiddel 16D bevatte echter geen elementen Ca, Zn of P. De ΔT_c -waarde was na conditionering lager dan de onderhoudslimiet en duidde op mogelijke scheurvorming in asfalttoepassing en dat bleek ook in de praktijk.



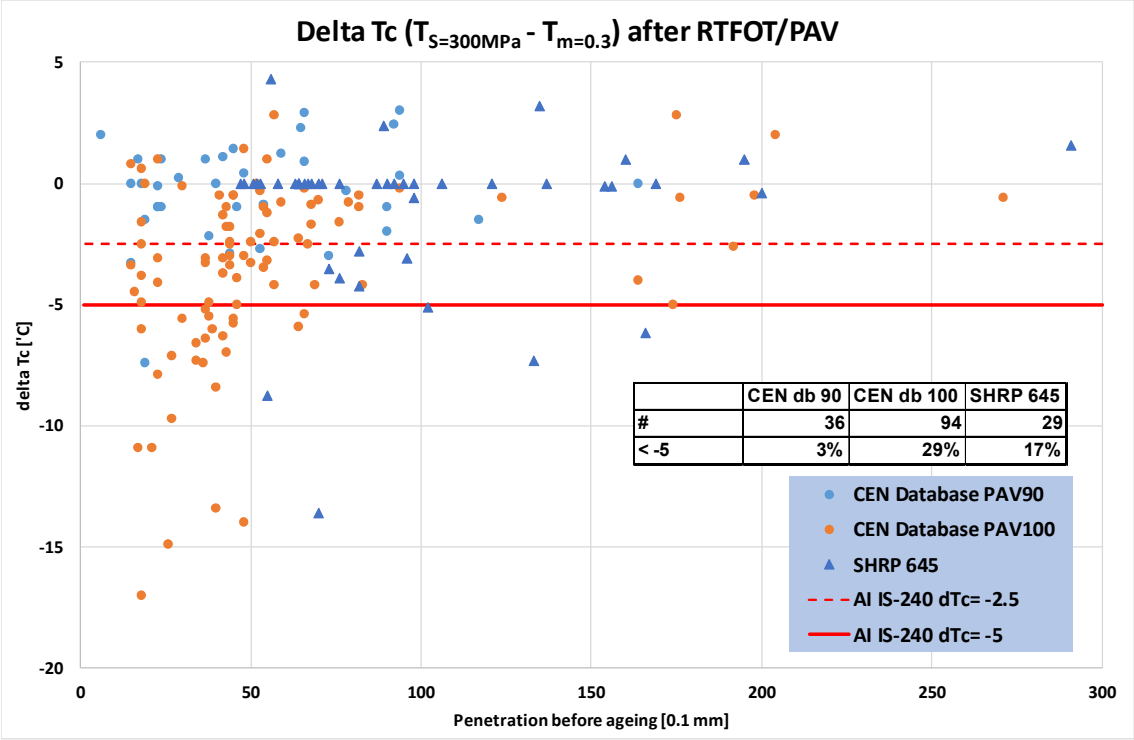
Figuur 14. ΔT_c waarden voor en na 40u PAV 100°C.

TC 336 database en SHRP A-648

In 2006 deed Eurobitume uitgebreid onderzoek naar de in Europa gebruikte bindmiddelen om te komen tot nieuwe specificaties voor bindmiddelen. De resultaten van alle analyses werden ingediend bij de TC 336, de technische commissie voor bitumineuze bindmiddelen van de CEN. Het Excel-bestand is beschikbaar voor leden van de CEN TC 336.

Bij de invoering van de bindmiddelspecificaties voor Superpave in de Verenigde Staten, kwam rapport A-645, *A concise database* beschikbaar voor het publiek. Dit rapport bevat de parameters voor bindmiddelen die zijn gebruikt in het SHRP-project.

Op het moment dat de Eurobitume database en het SHRP-A-645 rapport werden gepubliceerd was de ΔT_c methode niet bekend. Wel zijn de BBR data beschikbaar. Voor dit onderzoek zijn de BBR gegevens gebruikt om de karakteristiek ΔT_c te berekenen.



Figuur 15. ΔT_c -waarden van CEN database en SHRP-A-645

Voor de CEN database werden meer dan 130 bindmiddelen onderzocht. Deze hebben niet allemaal waarden voor BBR-data op basis waarvan de ΔT_c kan worden berekend omdat niet altijd 100°C is toegepast als verouderingsconditie. Ook de veroudering is geen 40 uur maar 20 uur. Van de 130 onderzochte bindmiddelen toonde slechts 3% een waarde onder de limiet van -5°C bij toepassing van PAV-veroudering bij 90°C. Bij PAV-veroudering bij 100°C is dit bijna 30% van de bindmiddelen onder de drempelwaarde bleef. Voor het SHRP-A-648 rapport was dit 17%. Ondanks de mildere veroudering van 20 uur in plaats van 40 uur lijken meerder bindmiddelen de ΔT_c criteria te overschrijden.

Conclusies

De wereldwijde transitie naar een duurzame toekomst heeft geleid tot de ontwikkeling van allerlei soorten bindmiddelen en bindmiddel-additieven. Het huidige specificatiekader is niet meer toereikend voor het beoordelen en onderscheiden van de prestaties van deze nieuwe generatie bindmiddelen. In dit onderzoek werd een sterk verband gevonden tussen de ΔT_c en de voortijdige verzwakking van asfalt. Testresultaten toonden aan dat ΔT_c na conditionering met de PAV 40 uur 100°C een veelbelovende laboratoriumprestatietest is voor bindmiddelen. De analyse van metalen zal daarnaast het mogelijke gebruik van REOB/VTAE aantonen, maar dit is niet de enige indicator voor bindmiddelkwaliteit.

Referenties:

- [1] GEIR, <https://www.geir-rerefining.org/geir-featured-in-the-lube-magazine/> Common Wealth Magazine, Oct 2014, <https://commonwealthmagazine.org/transportation/003-dots-asphalt-nightmare>.
- [2] IS-235, Asphalt Institute, The use of REOB/VTAE in Asphalt, Information Series 235, ISBN 978-1-934154-74-8.
- [3] IS-240, Use of the delta Tc Parameter to characterize Asphalt binder behaviour, Information Series 240, ISBN: 978-1-934154-77-9.
- [4] Public Law 102-240, Intermodal Surface Transportation Efficiency Act of 1991 (ISTEA). 105 Stat. 1914.,
- [5] Dalhat, M.A., et.all, Chicken Feather fiber modified hot mix asphalt concrete: Rutting performance, durability, mechanical and volumetric properties, Construction and Building Materials, Volume 239, 10 April 2020,
- [6] SEAUPC conference, Hilton Head Island, South Carolina, Terry Arnold, FHWA, 2009, http://www.seaupg.org/PDF/2009/Nov11/13trace_metals_ppa_arnold.pdf.
- [7] Laurent Porot and Pieter Eduard, Chemical-Mechanical analysis of multi-aged bituminous binder, Petersen Asphalt Research Conference, Western Research, Institute, Laramie, Wyoming, July 14-16, 2014