



Onderzoek naar calciumhydroxide gehalten in ZOAB

CROW Infradag 2022
Boskalis Rotterdam

Jan Voskuilen -

GROENASfalt
advies in wegebouw

Wilfred Nijssen -

Inge van Vilsteren -

Paul Kuijper -



Cyrus Gharagaghy - *Cyrus Infra Engineering*

Onderwerpen

- Inleiding
- Doel van het onderzoek
- Proefopzet
- Onderzoeksmethoden:
 - labveroudering
 - bepaling Ca(OH)_2 in ZOAB
 - titratiemethode
 - XRPD Rietveld methode
- Resultaten
- Conclusies en aanbevelingen



Inleiding

- Middelsoort vulstof met hydroxide wordt in ZOAB toegevoegd om hechting bitumen/aggregaat te verbeteren
- Minimale hoeveelheid Ca(OH)_2 in vulstof is 25%
- Door toepassing eigen stof wordt fabrieksvulstof gereduceerd
- Te weinig Ca(OH)_2 resulteert in kortere levensduur ZOAB
- Vulstof is gecertificeerd, dus geen ingangscontrolle
- Ca(OH)_2 kan verminderden door chemische reactie met bitumen en/of CO_2



Studies naar werking van Ca(OH)_2

1994 - CROW werkgroep Asfaltinteracties WM10.

Doel: kan percentage Ca(OH)_2 worden verlaagd? (niet gepubliceerd onderzoek)

Er zijn 4 ZOAB mengsels onderzocht met 0, 5, 10, 15 en 25% Ca(OH)_2 .

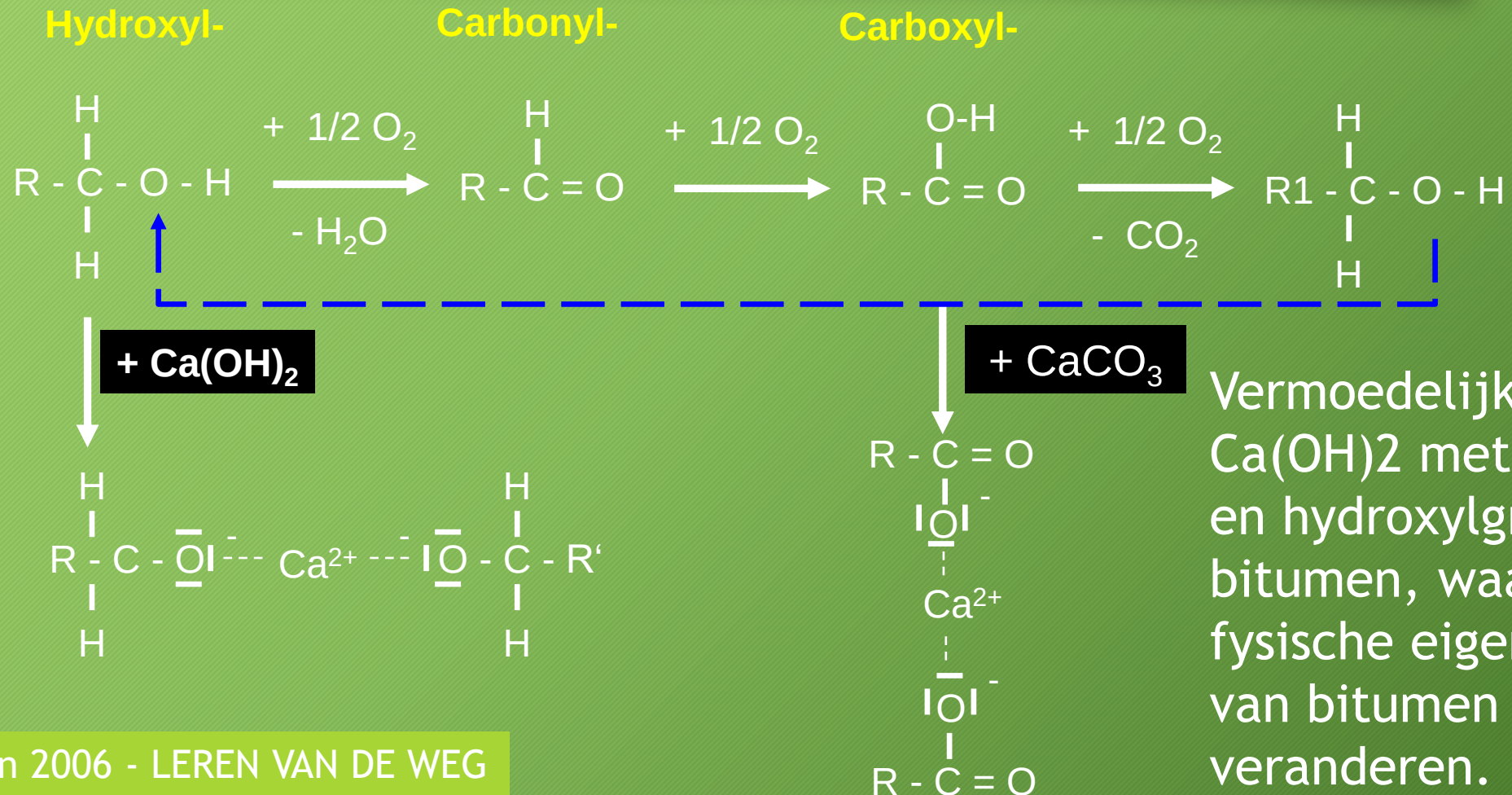
Uitgevoerde proeven:

- Retained Marshall (7 dagen bewaren in water bij 30 g.C)
- Retained Cyclische Directe Trekproef (7 dagen bewaren in water bij 30 g. C)
- OCW onthullingsproeven op mastiek/steenslag.

Conclusie: de kwaliteit van ZOAB nam toe tot ca. 10 -15% Ca(OH)_2 , daarna trad er geen verbetering meer op.

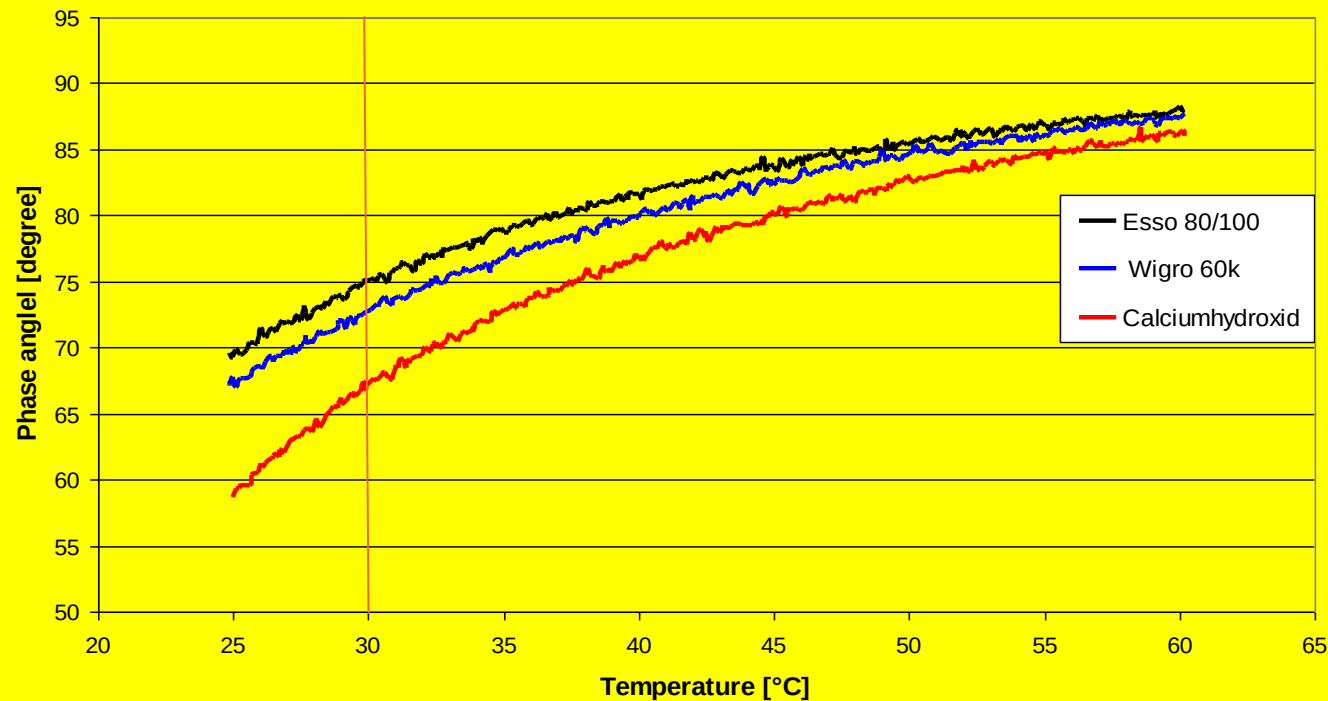
WM 10 besloot vast te houden aan minimaal 25% Ca(OH)_2 . Omdat er in ZOAB ook eigen stof zit, bevat de fractie $<63 \mu\text{m}$ ca. 15% Ca(OH)_2 .

Chemische reactie Ca(OH)₂ met bitumen



Wordt bitumen stijver door Ca(OH)_2 ?

RWTH rapport: "Learning from the road" November 2006



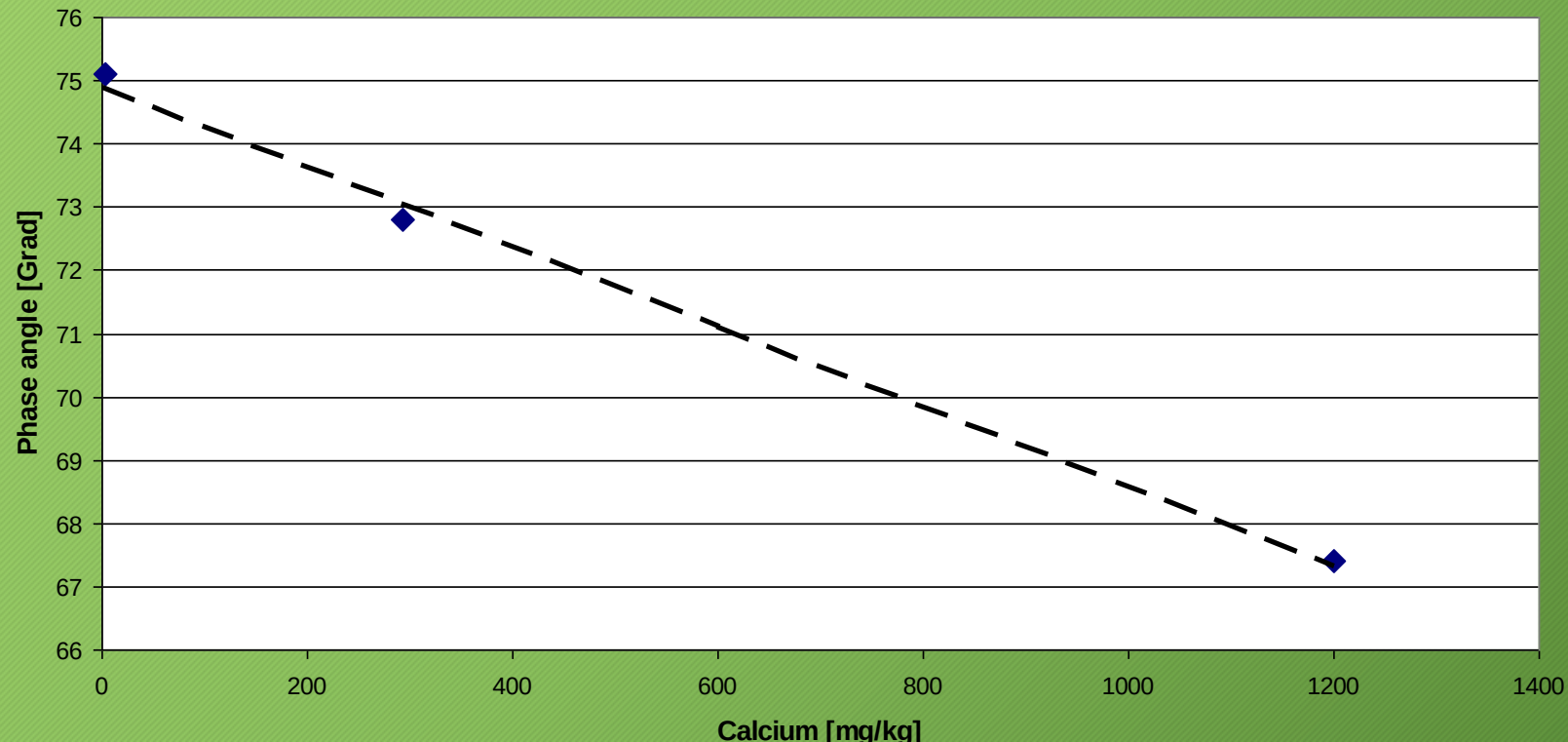
Esso 80/100 bitumen werd 2 uur gemengd bij 140°C met 10 % calciumhydroxide en 10 % Wigro 60. Daarna werd bitumen geextraheerd en werden DSR metingen uitgevoerd bij 25 t/m 60°C. De referentie Esso 80/100 was zonder vulstof. De verstijvende werking van Ca(OH)_2 is duidelijk waarneembaar.

Fasehoek van het (teruggewonnen) bitumen

Het bitumen wordt stijver door $\text{Ca}(\text{OH})_2$

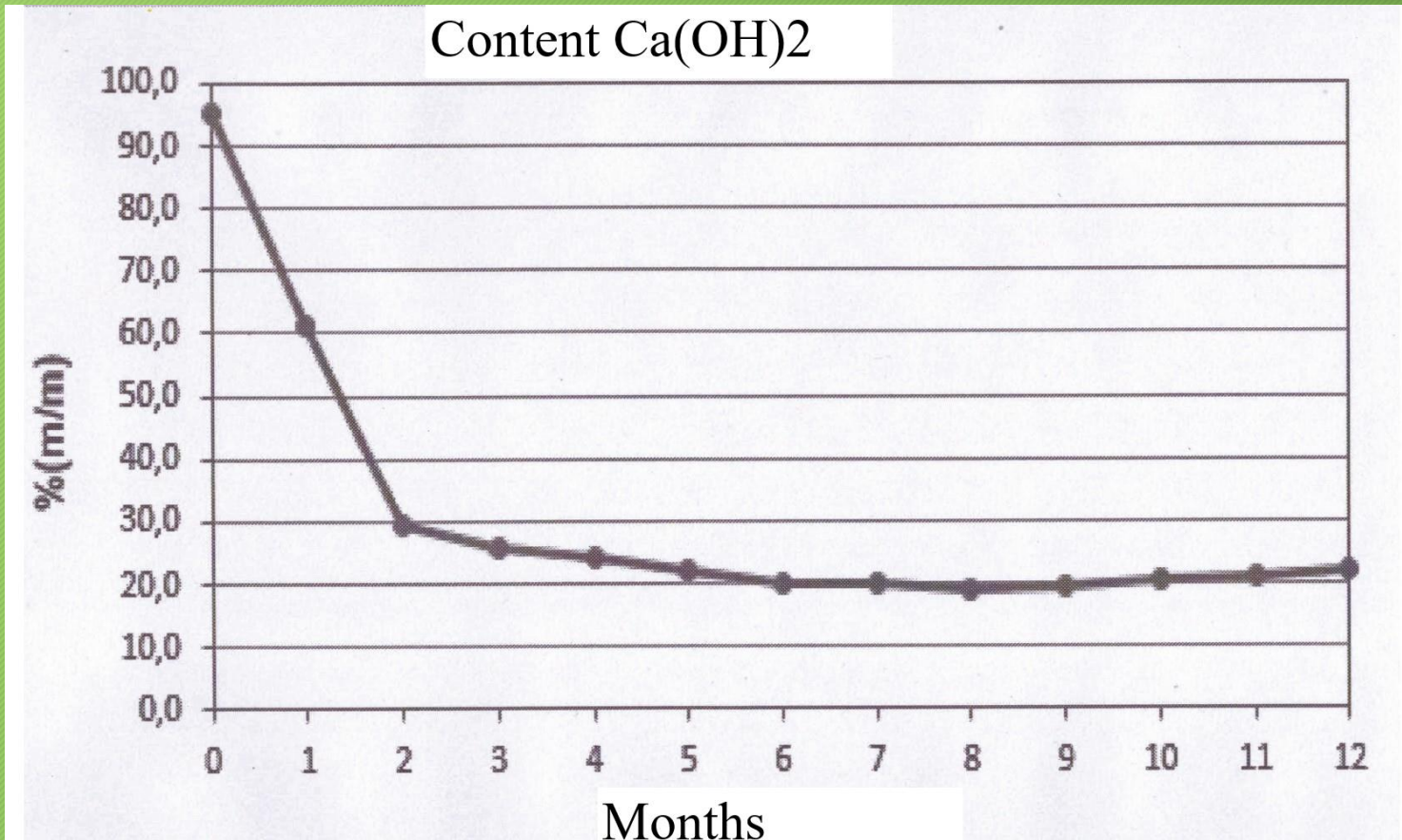
RWTH rapport: "Learning from the road" November 2006

Phase angle at 30°C as function of Calcium contents in Bitumen



Hoe meer calcium aan bitumen wordt gebonden, hoe lager de fasehoek

Afname Ca(OH)_2 door CO_2



Kalkhydraat, dat 95% Ca(OH)_2 bevatte, is 1 jaar lang bij ca. 21 g. C en 60% luchtvochtigheid blootgesteld aan lucht. Maandelijks is het gehalte Ca(OH)_2 bepaald.

Bron: Sibelco

Doel van het onderzoek

Is de gedoseerde hoeveelheid Calciumhydroxide direct na productie terug te vinden in de fractie $< 0,063$ mm?

Vermindert de hoeveelheid Calciumhydroxide als gevolg van kunstmatige thermische veroudering?

De invloed van vocht wordt niet onderzocht.

Proefopzet

STAP A

A1 Boren kernen uit
3 verschillende DZOAB 16 wegvakken
(leeftijd 3, 4 en 5 jaar)



A2 Extractie



A3 Bepaling gehalte Ca(OH)_2 in
fractie $< 63 \mu\text{m}$, penetratie
en verwekingspunt bitumen



STAP B

B1 Vervaardigen op lab 3 dezelfde
DZOAB 16 mengsels als in stap A



B2 Kunstmatige veroudering
tot praktijkveroudering



B3 Extractie



B4 Bepaling gehalte Ca(OH)_2 in
fractie $< 63 \mu\text{m}$, penetratie en
verwekingspunt bitumen
per verouderingsfase

Onderzoeksmethoden

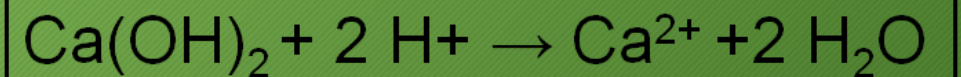
ZOAB specie vervaardigd met laboratorium dwangmenger.

Labveroudering van ZOAB specie bestaat uit:

- STA - 2 uur in stoof bij 155 °C
- LTA - 24, 48, 72 uur, 1, 3 en 7 weken 80 °C

Bepaling Ca(OH)_2 gehalte met:

- Titratiemethode conform DIN EN 459-2, TP Gestein-StB Teil 3.9
- XRPD-Rietveld methode



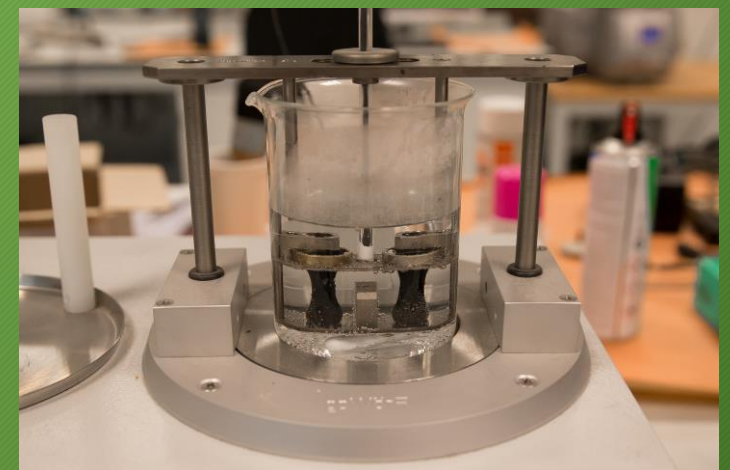
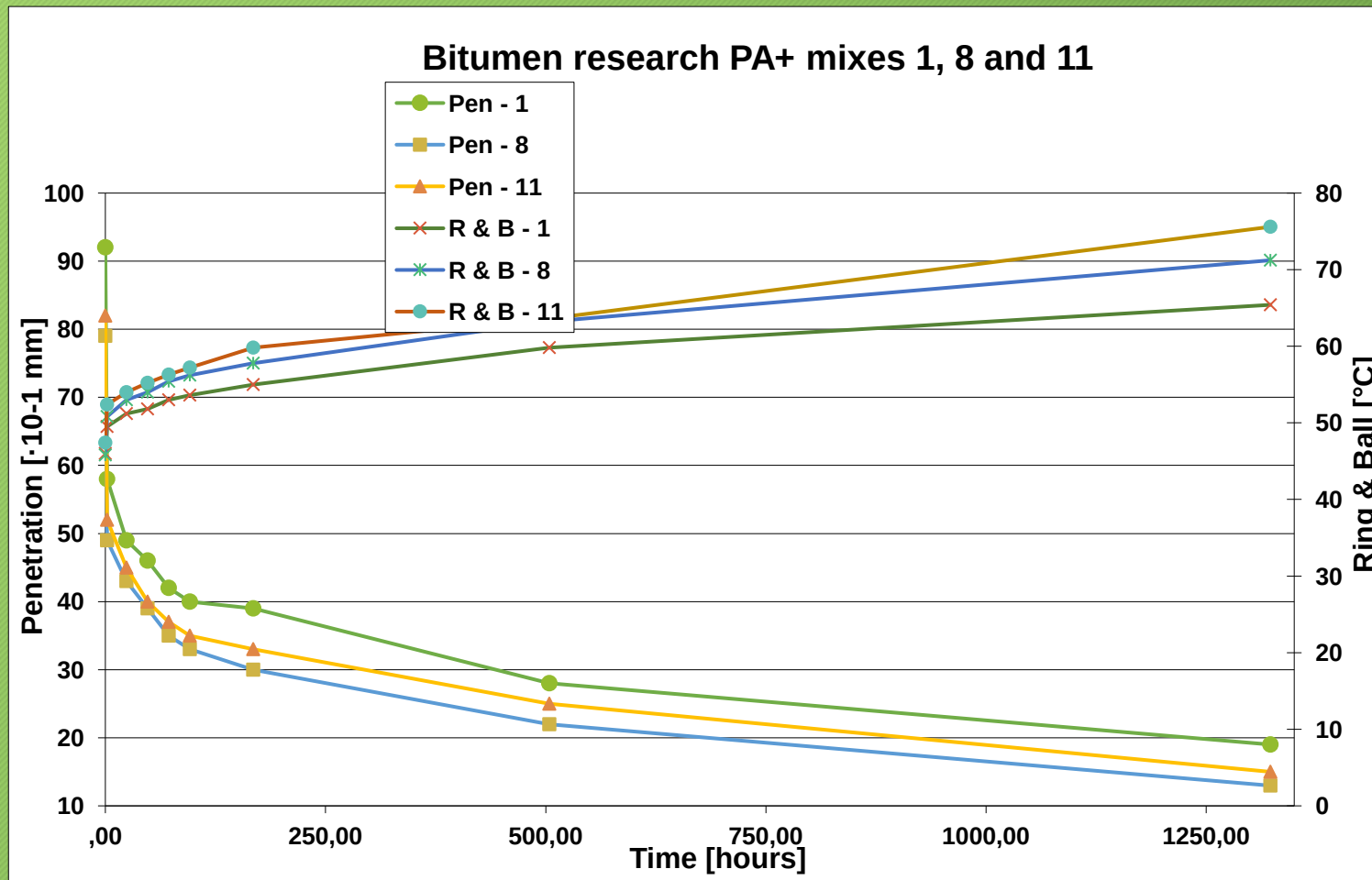
Overzicht uitgevoerde proeven

Protocol	tijd@155 °C	tijd@80 °C	Penetratie	T _{R&K}	Titratie	XRPD
1	2 uur	0 uur	X	X	X	X
2	2 uur	24 uur	X	X	X	X
3	2 uur	48 uur	X	X	X	X
4	2 uur	72 uur	X	X	X	X
5	2 uur	96 uur	X	X	X	X
6	2 uur	1 week	X	X	X	-
7	2 uur	3 weken	X	X	X	-
8	2 uur	7 weken	X	X	X	-

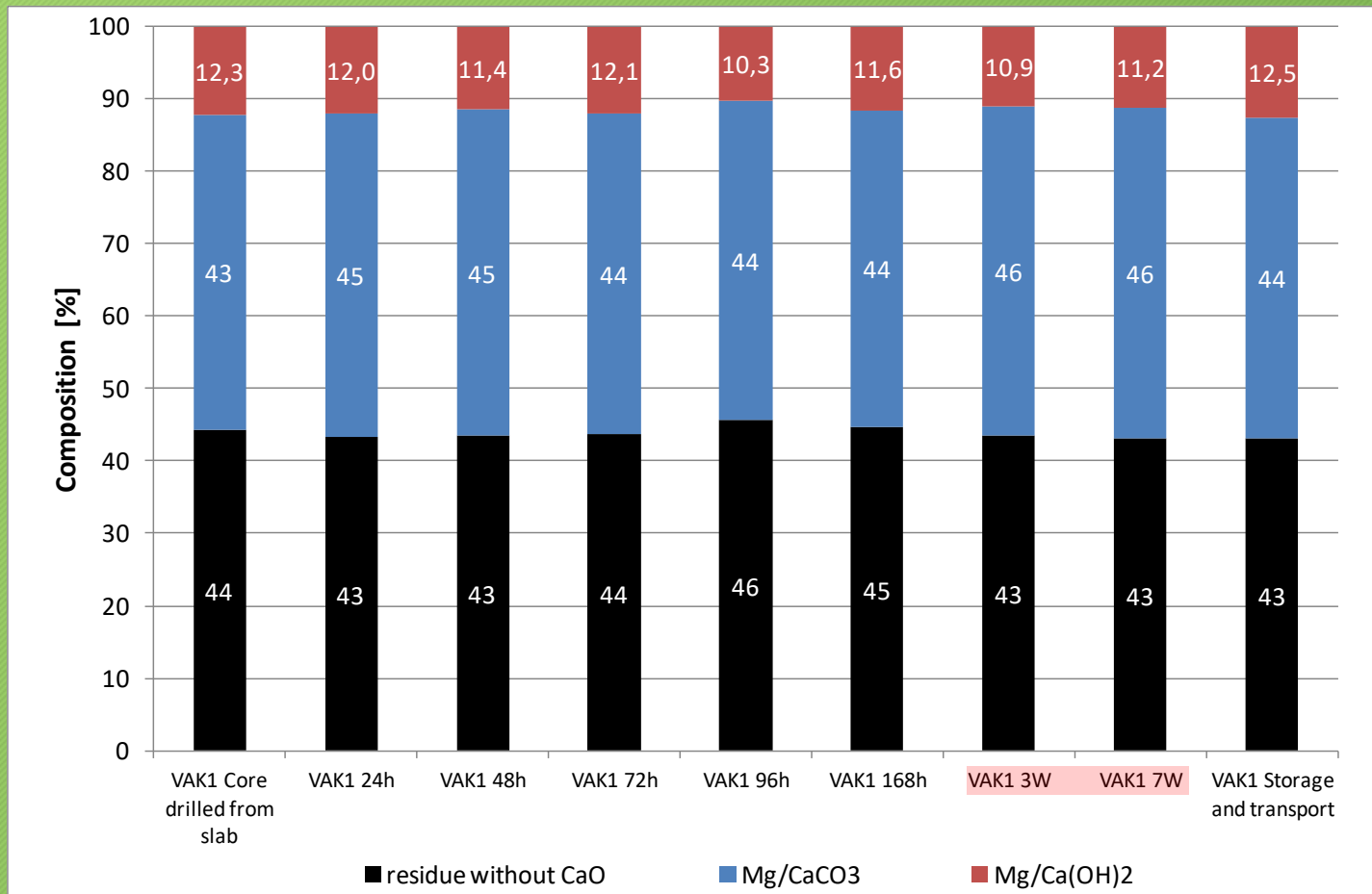
Resultaten praktijkmengsels

Mengselcode DZOAB 16	1	8	11
Leeftijd (jaar)	4	5	3
Ca(OH) ₂ (%) bepaald met titratie	1,2	8,3	9,5
Penetratie (10 ⁻¹ mm)	20	18	21

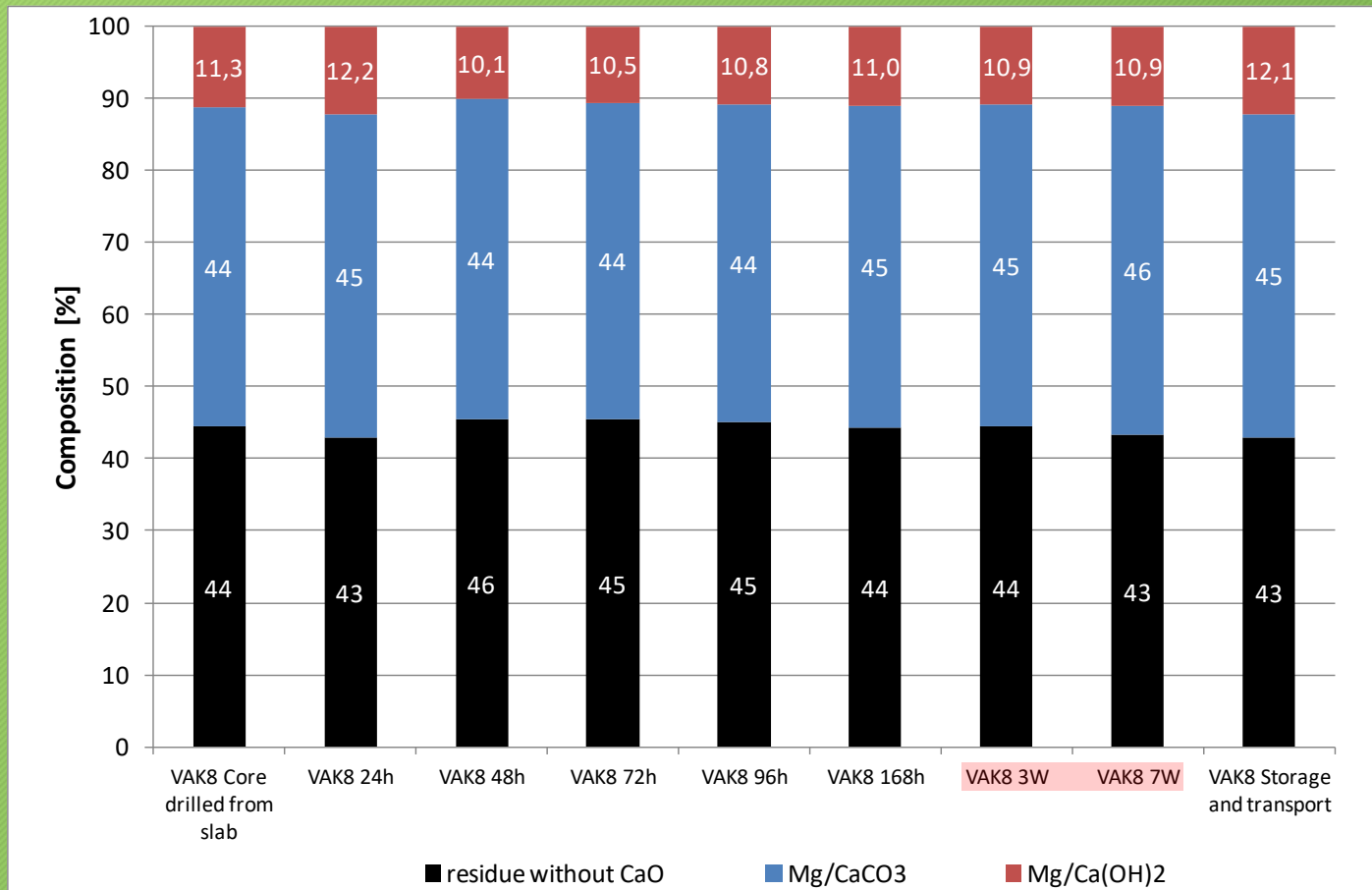
Penetratie en verwekingspunt per verouderingsstap



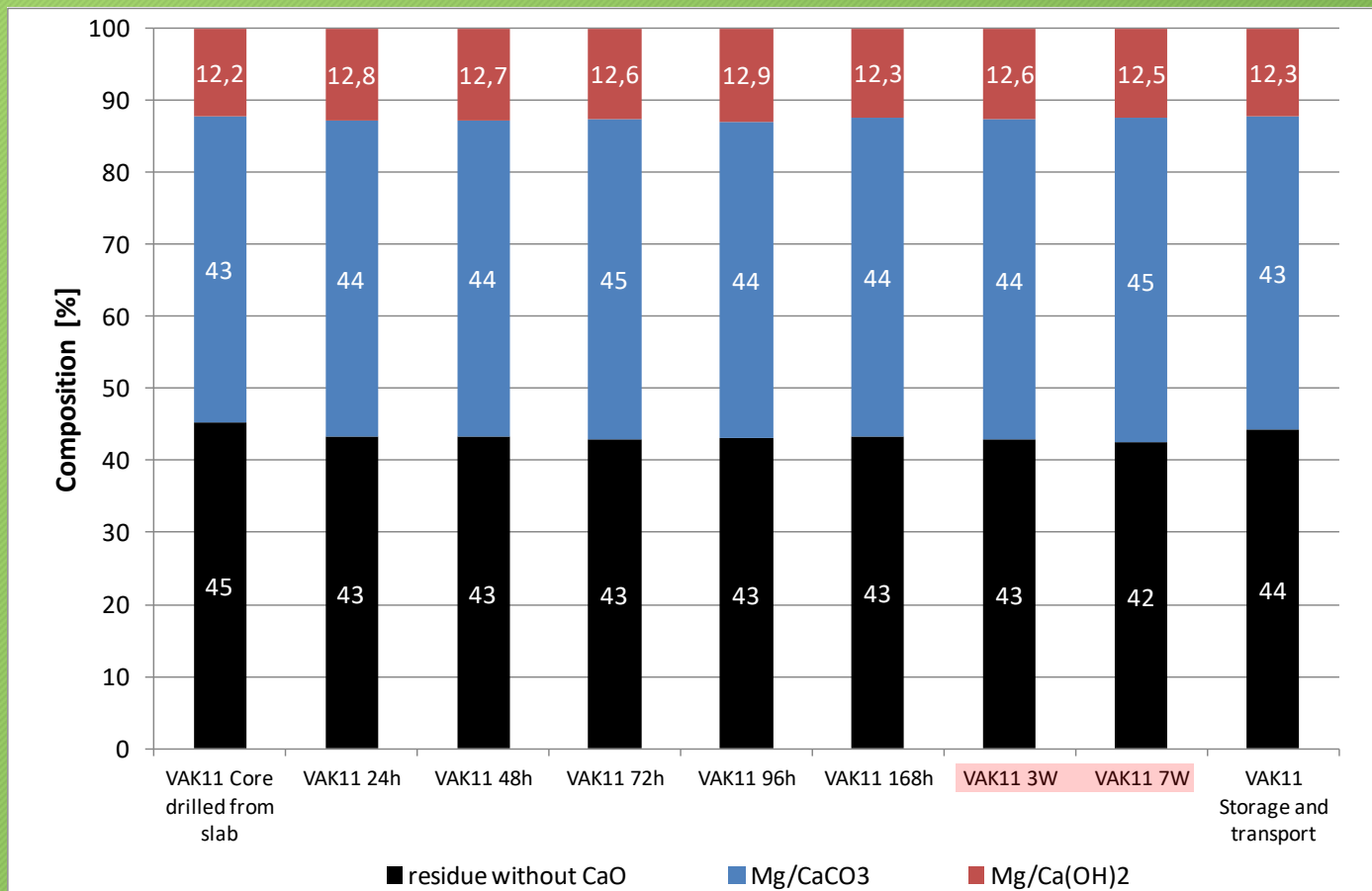
Resultaten titrimetrie labmengsel 1



Resultaten titrimetrie labmengsel 8

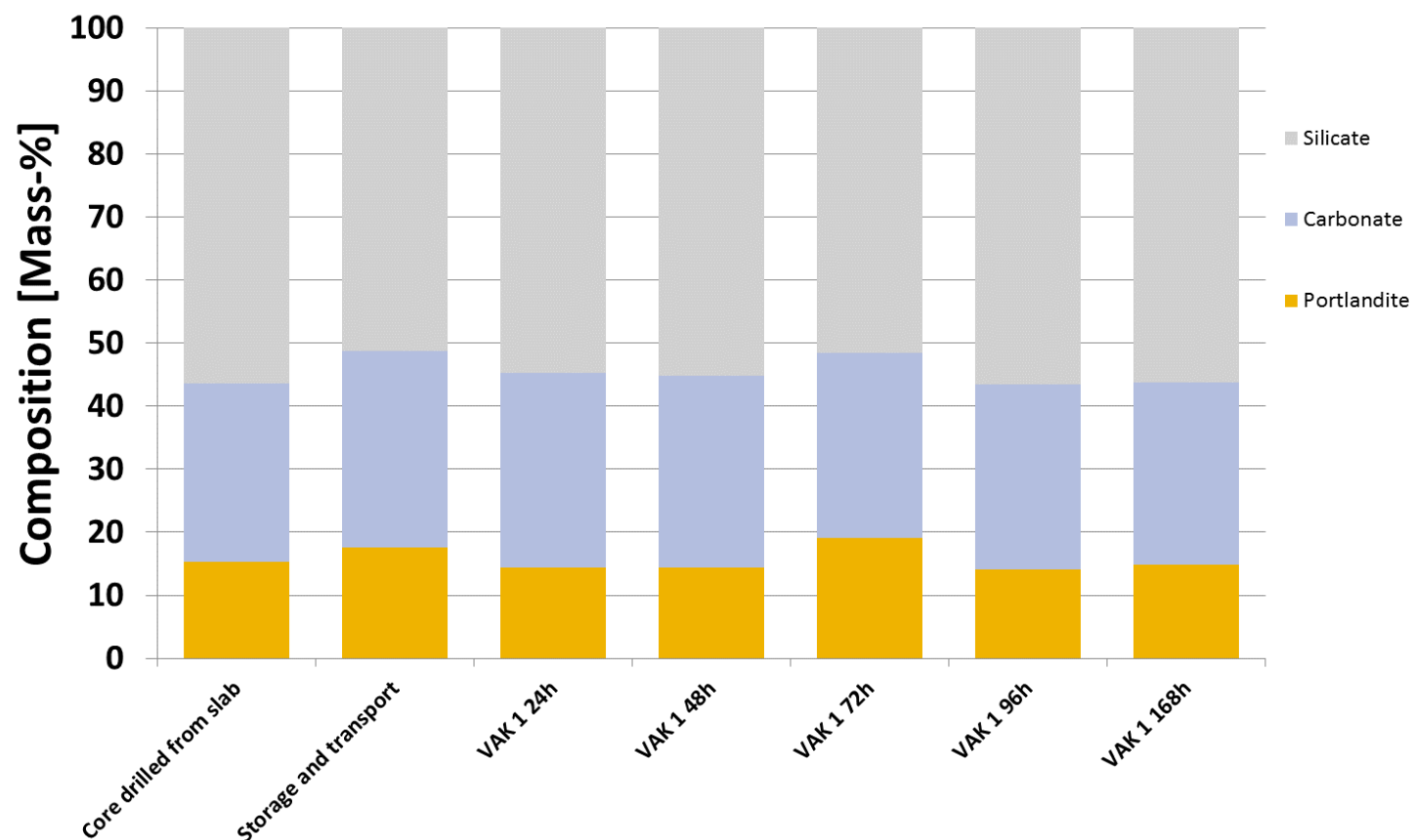


Resultaten titrimetrie labmengsel 11



Resultaten XRPD Rietveld methode van DZOAB 16 mengsel 1

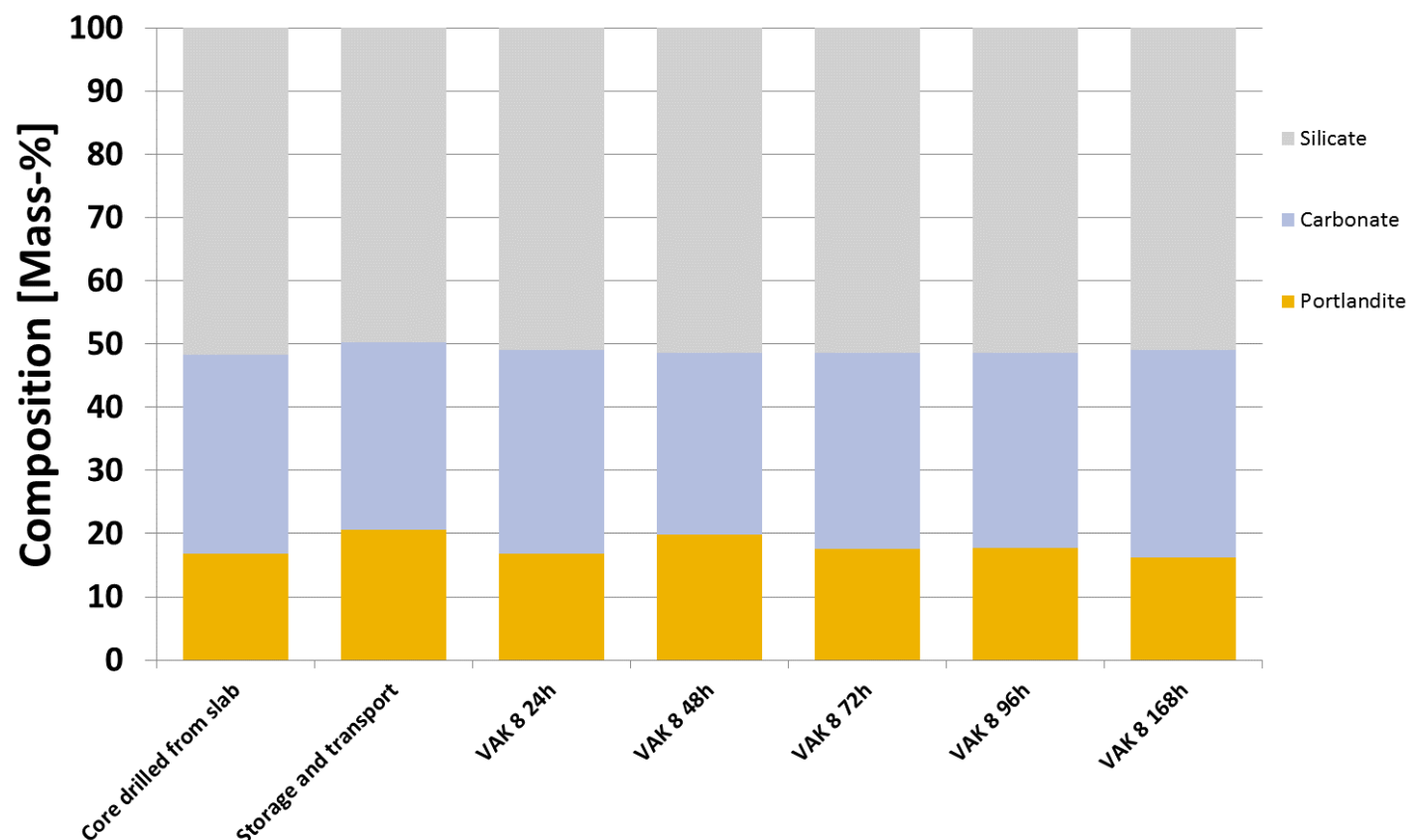
Portlandite = Ca(OH)_2



Sample "PA+ road section 1"

Resultaten XRPD Rietveld methode van DZOAB 16 mengsel 8

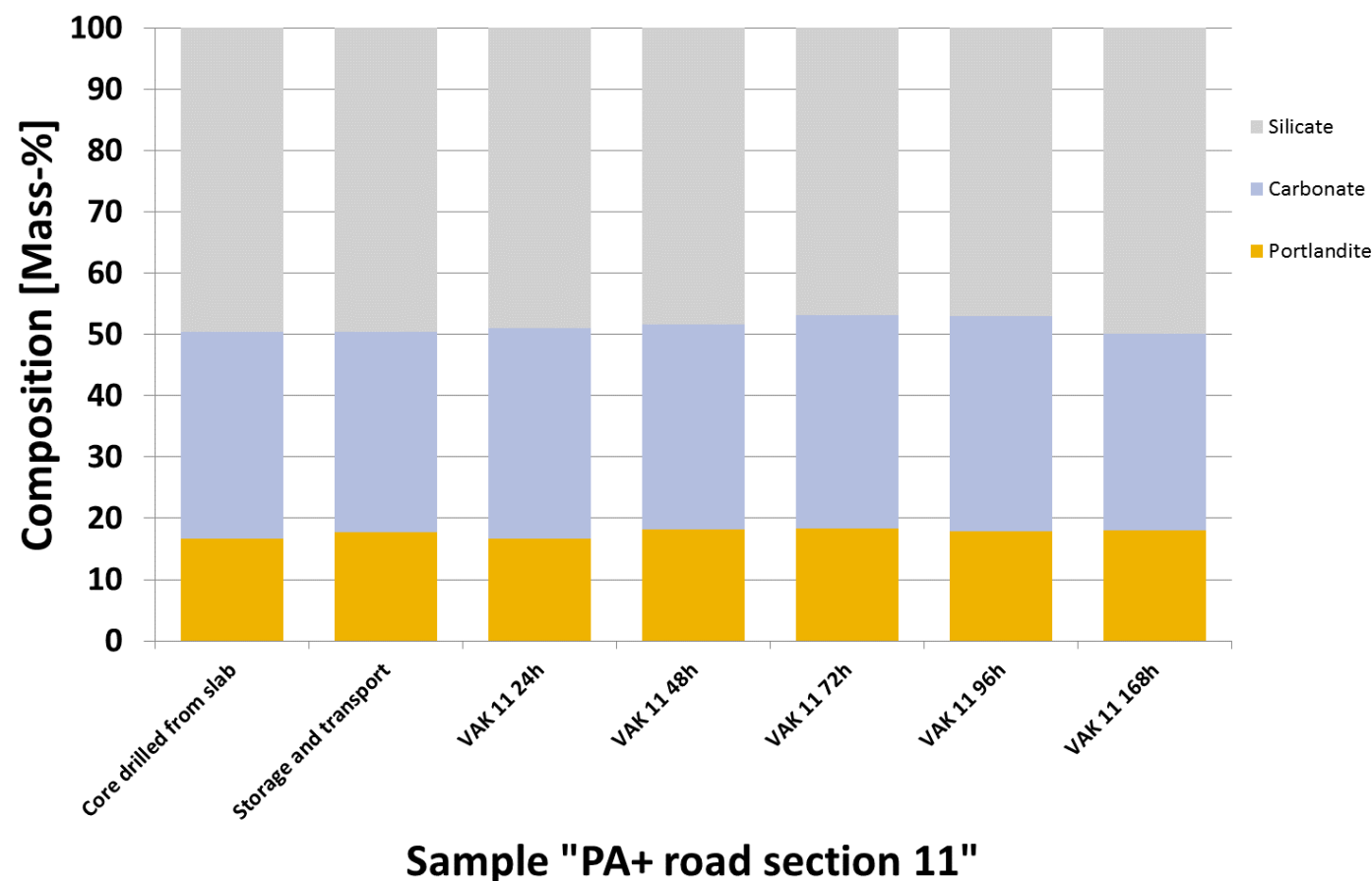
Portlandite = $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Sample "PA+ road section 8"

Resultaten XRPD Rietveld methode van DZOAB 16 mengsel 11

Portlandite = Ca(OH)_2



Samenvatting alle titratie en XRPD resultaten

	Titration method			XRPD-Rietveld method		
PA+ mixture	1	8	11	1	8	11
After production	12.5	12.1	12.3	15.2	16.8	16.7
2 hours at 155 °C	12.3	11.3	12.2	17.6	20.5	17.8
24 hours at 80 °C	12.0	12.2	12.8	14.3	16.8	16.7
48 hours at 80 °C	11.4	10.1	12.7	14.3	19.8	18.2
72 hours at 80 °C	12.1	10.5	12.6	19.2	17.6	18.3
96 hours at 80 °C	10.3	10.8	12.9	14.2	17.7	17.8
168 hours at 80 °C	11.6	11.0	12.3	14.8	16.2	18.0
3 weeks at 80 °C	10.9	10.9	12.6	-	-	-
7 weeks at 80 °C	11.2	10.9	12.5	-	-	-
Average	11.6	11.1	12.5	15.7	17.9	17.6
Standard deviation	0.7	0.7	0.2	1.9	1.6	0.7

In de DZOAB 16 mengsels 1, 8 en 11 was resp. 15,7, 17,9 en 17,7% Ca(OH)_2 gedoseerd.

Oorzaken minder Ca(OH)_2 bij titratie????

Na extractie met methyleen chloride is opp. nog gedeeltelijk bedekt met monomere oliefilm, waardoor geen volledige bepaling van Ca(OH)_2 kan plaats vinden.

Afhankelijk van type mineraal en bitumen kunnen ook chemische reacties optreden tussen Ca(OH)_2 en oliezuren.

Calciumnaftafaten en -stearaten kunnen leiden tot consumptie van Ca(OH)_2 , waardoor minder is terug te vinden.

Wat is het ideale gehalte Ca(OH)_2 in ZOAB?

Als 1 % eigen stof wordt gedoseerd, zit ca. 15% Ca(OH)_2 in fractie $< 0,063$.

In het SHRP-NL is het gehalte Ca(OH)_2 onderzocht van 11 goed presterende ZOAB vakken. Het gemiddelde Ca(OH)_2 gehalte was 15,1%

CROW WM10 -> na 10 tot 15% Ca(OH)_2 geen verbetering van kwaliteit ZOAB

* Ideale gehalte Ca(OH)_2 voor OPA 8 is onderzocht met LOT proeven op kunstmatig verouderde mastiek zonder Ca(OH)_2 en met verschillende gehalten Ca(OH)_2 . Beide faalmechanismen (adhesief en cohesief) werkten tegengesteld. Mastiek met 14% Ca(OH)_2 was de beste keuze.

* uit: Development of a durable third generation Porous Asphalt with a high noise reduction, A. de Bondt, K. Plug, J. van de Water, P. The en J. Voskuilen, Eubitume & Euraphalt congress, Praag, 2016

Conclusies

- 1 - het gehalte Ca(OH)_2 in ZOAB neemt niet af als gevolg van thermische labveroudering
- 2 - met titratie wordt ca. 68,5% van het gedoseerde Ca(OH)_2 teruggevonden, met XRPD Rietveld methode ca. 100%
- 3 - Het gehalte Ca(OH)_2 gehalte van de onderzochte DZOAB 16 praktijk mengsels, vooral mengsel 1, is veel te laag
- 4 - na 2 uur verouderen bij 155°C en bijna 7 weken bij 80°C wordt een praktijkveroudering van 3 tot 4 jaar gesimuleerd.

Aanbevelingen

- 1 - Bepaal bij het typeonderzoek en FPC van ZOAB mengsels het gehalte Ca(OH)_2 en leg dit vast.
- 2 - Stel een minimale eis in voor Ca(OH)_2 gehalte in fractie $< 63\mu\text{m}$, bv. 15%.
- 3 - Voer nader onderzoek uit naar de verschillen in resultaten tussen titratie en XRPD resultaten.
- 4 - Stel een standaard verouderingsprocedure vast voor ZOAB specie zodat resultaten onderling met andere onderzoeken kunnen worden vergeleken.
- 5 - Neem eigen stof op als bouwstof in de RAW en stel hier eisen aan.
Indien eigen stof wordt toegepast tijdens productie, moet hetzelfde eigen stof met dezelfde hoeveelheid worden toegepast bij het typeonderzoek.

Zijn er nog vragen?

