

L I S t



Arbeitsanweisung zur Ermittlung und Bewertung des Kalkstein-/Dolomit- Fülleranteils im Asphalt

Ausgabe 01/2016

Impressum

Auftraggeber: Freistaat Sachsen
Sächsisches Staatsministerium für Wirtschaft, Arbeit und Verkehr
Abteilung Verkehr

Herausgeber: LIST Gesellschaft für Verkehrswesen und ingenieurtechnische
Dienstleistungen mbH Rochlitz

Autoren: Bereich Straßenbautechnik/Labor

Erschienen: Rochlitz, März 2016

Inhaltsverzeichnis

1	Zweck und Anwendungsbereich	4
2.	Komplexometrische Bestimmung des Calcium-carbonat- und Magnesiumcarbonatgehaltes von Füllern (Komplexometrische Titration)	4
2.1	Bestimmung des Calciumcarbonatgehaltes	4
2.1.1	Kurzbeschreibung des Prüfverfahrens	4
2.1.2	Prüfmittel	5
2.1.3	Vorbereitung der Füllerprobe zur maßanalytischen Untersuchung	5
2.1.4	Maßanalytische Untersuchung	6
2.1.5	Auswertung	6
2.2	Bestimmung des Magnesiumcarbonatgehaltes	6
2.2.1	Kurzbeschreibung des Prüfverfahrens	6
2.2.2	Prüfmittel	7
2.2.3	Maßanalytische Untersuchung	7
2.2.4	Auswertung	7
3.	Berechnung der Unterschreitung p, des im Eignungsnachweis angegebenen Anteiles an Fremdfüller Kalkstein/Dolomit, Prüfkorngröße < 0,063 mm	8
4.	Bewertung der Herkunft des Fremdfüllers	9
5.	Präzision des Verfahrens	9
6.	Berechnungsbeispiel	10
6.1	Angaben des Eignungsnachweises	10
6.2	Herstellerangaben bzw. Untersuchungsergebnisse	10
6.3	Untersuchungsergebnisse	10
6.4	Berechnung	11
6.5	Bewertung	11

1 Zweck und Anwendungsbereich

Das Verfahren dient zur quantitativen Ermittlung der karbonatischen Anteile von Kalkstein- bzw. Dolomit-Füllern im Asphalt, die als Summe von Calcium- und Magnesiumcarbonat angegeben werden. Die Erfassung des Calcium- und Magnesiumcarbonatgehaltes erfolgt mittels einer komplexometrischen Titrationsmethode.

Der so bestimmte Kalkgehalt gestattet die Bewertung der eingesetzten Füller-Qualitäten und deren Mengen im Gesteinskörnungsgemisch von Asphalt im Vergleich zum Eignungsnachweis.

Das Ergebnis p_r des Verfahrens gibt die Unterschreitung des im Eignungsnachweis angegebenen Anteiles an Fremdfüller (Kalkstein/Dolomit, Prüfkorngröße $< 0,063$ mm) in M.-% (relativ) an.

Negative Werte für p_r bedeuten, dass in der zugehörigen Probe experimentell mehr Kalkstein-/Dolomit-Fremdfüller gefunden wurde als im Eignungsnachweis vorgesehen. Dieser Fall ist unkritisch.

2. Komplexometrische Bestimmung des Calciumcarbonat- und Magnesiumcarbonatgehaltes von Füllern (Komplexometrische Titration)

2.1 Bestimmung des Calciumcarbonatgehaltes

2.1.1 Kurzbeschreibung des Prüfverfahrens

Zur Untersuchung ist die Prüfkorngröße $< 0,063$ mm des durch Extraktion aus dem Asphaltmischgut rückgewonnenen Gesteinskörnungsanteiles heranzuziehen.

Eine Teilprobe des Filtrates der mit Salzsäure behandelten Probe wird mit Triethanolaminlösung versetzt, mit Kaliumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 13,0 eingestellt und nach Zugabe von Calcein-Thymolphthalexon-Mischindikator mit EDTA-Lösung als Komplexbildner titriert.

2.1.2 Prüfmittel

Wasser	Das zur Herstellung nachfolgender Lösungen zu verwendende Wasser muss die Qualität von handelsüblichem demineralisiertem Wasser besitzen.
verdünnte Salzsäure	Salzsäure 37 % zur Analyse mit Wasser im Verhältnis 1 : 1
konzentrierte Salpetersäure	Salpetersäure 65 % zur Analyse
Triethanolaminlösung	20 %ige Lösung von Triethanolamin zur Analyse in Wasser
Kaliumhydroxidlösung	20 %ige Lösung von Kaliumhydroxid zur Analyse in Wasser
Calcein-Thymolphthalexon-Mischindikator	0,4 g Calcein werden mit 0,2 g Thymolphthalexon und 60 g Kaliumnitrat zur Analyse im Mörser homogen verrieben.
EDTA-Lösung	EDTA-Lösung 0,05 mol/l (Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalz-2-hydrat Handelsnamen: KOMPLEXON III, IDRANAL III, TITRIPLEX III Die Lösung kann sowohl aus dem Salz $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ($M = 372,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) als auch unter Verwendung von Titer-Ampullen hergestellt werden. In Polyethylen- bzw. Borsilicatflaschen ist die Lösung unverändert haltbar.

2.1.3 Vorbereitung der Füllerprobe zur maßanalytischen Untersuchung

In einem 600-ml-Becher werden $2 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ (Einwaage m) der bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Massekonstanz getrockneten und im Mörser homogenisierten Probe eingewogen, mit 25 ml verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit 10 Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt. Das Gemisch wird mit dem Glasstab verrührt und leicht erwärmt. Nach ca. 10 min werden 50 ml heißes Wasser zugegeben, und die Lösung wird durch einen mittelporigen Filter in einen 500-ml-Messkolben filtriert. Filter und Rückstand werden mit ca. 200 ml heißem Wasser neutral gewaschen. Das Waschwasser wird in demselben 500-ml-Messkolben aufgefangen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Messkolben mit Wasser bis zur Eichmarke auf 500 ml aufgefüllt. Von der so für die nachfolgenden maßanalytischen Untersuchungen vorbereiteten Lösung werden jeweils 50 ml in zwei 500-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert (Lösung 1 und 2):

Lösung 1 zur Titration auf Calciumcarbonat gemäß 2.1.4

Lösung 2 zur Summentitration Magnesiumcarbonat/Calciumcarbonat gemäß 2.2.3.

2.1.4 Maßanalytische Untersuchung

Lösung 1 wird zur Maskierung störender Ionen mit 10 ml Triethanolaminlösung versetzt und auf 200 ml mit Wasser verdünnt.

Der pH-Wert dieser Lösung ist unter Verwendung eines pH-Meters mit ca. 20 ml Kaliumhydroxidlösung auf 13,0 einzustellen.

Nach Zugabe einer Spatelspitze Calcein-Thymolphthalexon-Mischindikator wird die Lösung unter Rühren bzw. Schwenken mit EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Grün nach Hellrosa titriert (Verbrauch V_1).

2.1.5 Auswertung

Der Gehalt an Calciumcarbonat wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{CaCO}_3 = 5,0045 \cdot \frac{V_1}{m} \text{ [M.-\%]}$$

Hierin bedeuten:

V_1 Verbrauch an 0,05 mol/l EDTA-Lösung bei der Titration nach 2.1.4. in ml,

m Einwaage nach 2.1.3. in g.

Der Calciumcarbonatgehalt wird in M.-% als Mittelwert aus zwei Bestimmungen auf 0,1 M.-% gerundet angegeben.

2.2 Bestimmung des Magnesiumcarbonatgehaltes

2.2.1 Kurzbeschreibung des Prüfverfahrens

Ein aliquoter Teil des Filtrates der mit Salzsäure versetzten Probe wird mit Triethanolaminlösung versetzt. Nach Zugabe von Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer und Thymolphthalexon-Indikator wird bei einem pH-Wert von 9,8 mit EDTA-Lösung titriert (Summentitration $\text{MgCO}_3/\text{CaCO}_3$). Der MgCO_3 -Gehalt wird auf Basis der Differenz aus Summentitration und separater CaCO_3 -Titration berechnet.

2.2.2 Prüfmittel

Wasser	Das zur Herstellung nachfolgender Lösungen zu verwendende Wasser muss die Qualität von handelsüblichem demineralisiertem Wasser besitzen.
Triethanolaminlösung	20 %ige Lösung von Triethanolamin zur Analyse in Wasser
Pufferlösung	54 g Ammoniumchlorid zur Analyse werden in 500 ml Wasser gelöst und nach Zusatz von 350 ml Ammoniaklösung im Messkolben mit Wasser zu einem Liter verdünnt.
Ammoniaklösung	Ammoniaklösung ca. 25 % NH ₃ zur Analyse
Thymolphthalexon-Indikator	0,4 g Thymolphthalexon werden mit 40 g Kaliumnitrat zur Analyse im Mörser homogen verrieben.
EDTA-Lösung	EDTA-Lösung 0,05 mol/l

2.2.3 Maßanalytische Untersuchung

Zur Summentitration MgCO₃/CaCO₃ wird Lösung 2 gemäß 2.1.3. eingesetzt. Lösung 2 wird mit 20 ml Triethanolaminlösung versetzt und auf 200 ml mit Wasser verdünnt. Der pH-Wert der Lösung ist nach Zugabe von 2 ml verdünnter Salzsäure und 25 ml Pufferlösung unter Verwendung eines pH-Meters auf 9,8 einzustellen (Zutropfen von verdünnter Salzsäure bzw. Ammoniaklösung). Aus einer Bürette wird dann EDTA-Lösung in der gleichen Menge V₁ zugesetzt, wie sie bei der CaCO₃-Bestimmung nach 2.1.4. verbraucht wurde. Anschließend wird eine Spatelspitze Thymolphthalexon-Indikator zugegeben und die Lösung mit EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Blau nach Farblos titriert.

2.2.4 Auswertung

Der Gehalt an Magnesiumcarbonat wird nach folgender Gleichung berechnet

$$\text{MgCO}_3 = 4,213 * \frac{V_2 - V_1}{m} \text{ [M.-%]}$$

Hierin bedeuten:

- V₁ Verbrauch an 0,05 mol/l EDTA-Lösung für die Bestimmung von CaCO₃ nach 2.1.4 in ml
- V₂ Verbrauch an 0,05 mol/l EDTA-Lösung für die Bestimmung von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat nach 2.2.3. in ml
- m Einwaage nach 2.1.3 in g

Der Magnesiumcarbonatgehalt wird in M.-% als Mittelwert aus zwei Bestimmungen auf 0,1 M.-% gerundet angegeben.

3. Berechnung der Unterschreitung p_r des im Eignungsnachweis angegebenen Anteiles an Fremdfüller Kalkstein/Dolomit, Prüfkorngröße < 0,063 mm

Der Fremdfüller-Anteil im Gesamtfüller der untersuchten Mischgutprobe ergibt sich wie folgt:

$$AF_1 = \frac{KG_1 - KG_2}{KG_3 - KG_2} * 100 \text{ [M.-% (relativ)]}$$

Hierin bedeuten:

- AF_1 Fremdfüller-Anteil (Kalkstein/Dolomit, Prüfkorngröße < 0,063 mm) im Gesamtfüller der untersuchten Mischgutprobe (Kontrollprüfung) in M.-% (relativ),
- KG_1 Kalkgehalt ($\Sigma \text{MgCO}_3/\text{CaCO}_3$) des aus dem Mischgut extrahierten Gesamtfüllers in M.-% (absolut),
- KG_2 Kalkgehalt ($\Sigma \text{MgCO}_3/\text{CaCO}_3$) des entsprechend Eignungsnachweis einzusetzenden Eigenfüllers in M.-% (absolut) (Anmerkung: Wert aus der Güteüberwachung des Herstellers),
- KG_3 Kalkgehalt ($\Sigma \text{MgCO}_3/\text{CaCO}_3$) des entsprechend Eignungsnachweis einzusetzenden Fremdfüllers (Kalkstein/Dolomit) in M.-% (absolut) (Anmerkung: Wert aus der Güteüberwachung des Herstellers).

Die Unterschreitung p_r ist wie folgt zu berechnen:

$$p_r = \left[1 - \frac{AF_1 * a_1}{AF_2 * a_2} \right] \text{ [M.-% (relativ)]}$$

Hierin bedeuten:

- p_r Unterschreitung des im Eignungsnachweis angegebenen Anteiles an Fremdfüller (Kalkstein/Dolomit, Prüfkorngröße < 0,063 mm) in M.-% (relativ) (Anmerkung: Ergebnisse für $p_r < 0$ weisen auf einen gegenüber dem Eignungsnachweis erhöhten Kalkstein-/Dolomitfülleranteil hin.),
- AF_1 Fremdfüller-Anteil (Kalkstein/Dolomit, Prüfkorngröße < 0,063 mm) im Gesamtfüller der untersuchten Mischgutprobe (Kontrollprüfung) in M.-% (relativ),
- AF_2 Prüfkorngröße < 0,063 mm des Fremdfüllers (Kalkstein/Dolomit) entsprechend Eignungsnachweis (Siebanalyse der Lieferkörnung) in M.-% (relativ),
- a_1 Füller-Gesamtgehalt (Prüfkorngröße < 0,063 mm) im Gesteinskörnungsgemisch der untersuchten Mischgutprobe (Kontrollprüfung) in M.-% (absolut),

- a₂ Gesamtgehalt an Fremdfüller (Kalkstein/Dolomit, einschließlich Überkornanteil > 0,063 mm) im Gesteinskörnungsgemisch entsprechend Eignungsnachweis in M.-%.

4. Bewertung der Herkunft des Fremdfüllers

Auf Basis des Verhältnisses $MgCO_3/CaCO_3$ kann eine weitestgehend gesicherte Aussage zur Provenienz des eingesetzten Fremdfüllers (Kalkstein/Dolomit) getroffen werden.

5. Präzision des Verfahrens

Nach bisherigen Erfahrungen gilt:

- Wiederholbarkeit = $\pm 0,5$ M.-%,
- Vergleichbarkeit = $\pm 1,0$ M.-%.

6. Berechnungsbeispiel

6.1 Angaben des Eignungsnachweises

Mischgutsorte: SMA 11 S

	Gestein	Lieferkörnung	Anteil	Formelzeichen
M 1	Kalkstein	Füller 0/0,063	8,0 M.-%	a₂
M 2	Diabas	fGK 0/2	17,0 M.-%	
M 3	Diabas	gGK 2/5	9,0 M.-%	
M 4	Diabas	gGK 5/8	18,0 M.-%	
M 5	Diabas	gGK 8/11	48,0 M.-%	
	Additive			
A 1	Zellulosefasern		0,3 M.-%	

Sieb [mm]	Siebrückstand [M.-%]				
	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5
11,2	-	-	-	-	2,6
8	-	-	-	2,5	85,5
5,6	-	-	3,2	86,5	11,0
2	-	8,0	90,8	9,6	0,9
0,71	3,0	42,0	4,5	1,4	-
0,125	6,6	32,0	0,3	-	-
0,063	3,4	3,3	0,1	-	-
< 0,063	87,0	14,7	1,1	-	-
Überkorn	13,0	8,0	3,2	2,5	2,6
Sollkorn	87,0 = AF₂	92,0	90,8	86,5	85,5
Unterkorn	0,0	0,0	6,0	11,0	11,9

6.2 Herstellerangaben bzw. Untersuchungsergebnisse

Kalkgehalte	CaCO ₃ [M.-%]	MgCO ₃ [M.-%]	Σ MgCO ₃ /CaCO ₃ [M.-%]	Formelzeichen
Eigenfüller (Diabas)	0,8	0,6	1,4	KG₂
Fremdfüller (Kalkstein)	81,6	2,6	81,6	KG₃

6.3 Untersuchungsergebnisse

Kalkgehalt	CaCO ₃ [M.-%]	MgCO ₃ [M.-%]	Σ MgCO ₃ /CaCO ₃ [M.-%]	Formelzeichen
extrahierter Füller	38,6	4,4	43,0	KG₁

	Fülleranteil am extrahierten Gesteinskörnungsgemisch [M.-%]	Formelzeichen
extrahierter Füller	9,1	a₁

6.4 Berechnung

$$AF_1 = \frac{KG_1 - KG_2}{KG_3 - KG_2} * 100 = \frac{43,0 - 1,4}{81,6 - 1,4} * 100 = \underline{\underline{51,9 \text{ M. - \% (relativ)}}}$$

$$p_r = \left[1 - \frac{AF_1 * a_1}{AF_2 * a_2} \right] * 100 = \left[1 - \frac{51,9 * 9,1}{AF_2 * a_2} \right] * 100 = \underline{\underline{32,1 \text{ M. - \% (relativ)}}}$$

6.5 Bewertung

Der entsprechend des Eignungsnachweises vorgesehene Anteil an Fremdfüller wurde um 32,1 M.-% (relativ) durch Eigenfüller ersetzt.

Entsprechend dem Verhältnis $MgCO_3 : CaCO_3$ entspricht der eingesetzte Fremdfüller tatsächlich dem Gesteinstyp eines Kalksteins.