

prof. ndzw. dr hab. inż. Wojciech Franus^{1)*}
 dr inż. Agnieszka Woszek¹⁾
 dr Lidia Bandura¹⁾
 prof. ndzw. dr hab. inż. Adam Zofka²⁾

Właściwości zeolitu naturalnego i syntetycznego oraz ich wpływ na efekt spienienia asfaltu

The effect of the crystallochemical properties of zeolites on asphalt foaming

DOI: 10.15199/33.2017.08.18

(Oryginalny artykuł naukowy)

Streszczenie. W artykule omówiono wpływ dodatku dwóch różnych zeolitów na efekt spienienia asfaltu niemodyfikowanego 35/50. Zastosowano zeolity o dwóch typach struktury krystalicznej: zeolit syntetyczny Na-P1 i zeolit naturalny klinoptilolit. Oba materiały zeolitowe były przed procesem spienienia asfaltu dodatkowo nasączone wodą, co sumarycznie dało cztery materiały bazowe do badań. Ilość zeolitu dozowanego do asfaltu wynosiła 5% w stosunku do masy asfaltu. Efekt spienienia, którego miarą była zmiana lepkości dynamicznej, przeanalizowano w zależności od właściwości fizykochemicznych zeolitów. Stwierdzono, że efekt spienienia zależy od ilości wody w strukturze zeolitu, sposobu jej uwalniania, rodzaju kationów wymiennych, stosunku krzemu do glinu i właściwości teksturalnych.

Słowa kluczowe: mieszanka mineralno-asfaltowa na ciepło, zeolit naturalny, zeolit syntetyczny, lepkość dynamiczna, spienienie asfaltu.

Abstract. This paper presents an investigation on the influence of two different zeolite additions on the 35/50 unmodified asphalt foaming. We examined the zeolites of two different crystal framework types: synthetic zeolite Na-P1 and natural zeolite clinoptilolite. Both zeolite materials were soaked with water before the asphalt foaming process, which gives, in summary, four basic materials for the study. The amount of zeolite doused on the asphalt was 5% in relation to the asphalt mass. The foaming effect, expressed as changes in dynamic viscosity, was analysed with respect to the physicochemical properties of the zeolites. It was found that the asphalt foaming effect depends on the amount of water in the zeolite structure, the way water is released, the kind of exchangeable cations in zeolites, the Si/Al ratio and textural properties.

Keywords: warm mix asphalt, natural zeolite, synthetic zeolite, dynamic viscosity, asphalt foaming.

Wytwarzanie HMA (Hot Mix Asphalt) na gorąco wymaga podgrzania asfaltu do temperatury 140-200°C [7], w której uzyskuje odpowiednio małą lepkość umożliwiającą prawidłowe otoczenie nim kruszywa. Efektem wysokiej temperatury wymaganej podczas wytwarzania i wbudowywania HMA jest duże zużycie energii, a także duża emisja CO₂, SO₂ i NOx oraz aerozoli i oparów asfaltu stanowiących zagrożenie dla środowiska i zdrowia pracowników.

Współczesny przemysł nawierzchni asfaltowych ukierunkowany jest na technologie bardziej przyjazne środowisku. W ciągu ostatniego dwudziestolecia opracowano kilkadziesiąt technologii produkcji WMA (Warm Mix Asphalt), umożliwiających obniżenie temperatury technologicznej o 20–40°C [11, 16]. Powoduje to znaczne zmniejszenie emisji szkodliwych związków [6, 13]. Budowa nawierzchni drogowych w technologii WMA, to także

zmniejszenie zużycia energii oraz kosztów wykonania [1, 14, 17]. Jedną z możliwości obniżenia temperatury produkcji MMA jest spienienie asfaltu przez dodanie niewielkiej ilości wody do gorącego lepiszcza lub bezpośrednio do mieszalnika kruszywa z asfaltem [3, 5, 10]. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie zeolitów, czyli glinokrzemianów szkieletowych o zróżnicowanej strukturze. Organizacja The Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC) przypisuje trzyliterowy kod każdej strukturze zeolitowej (np. kod HEU dla klinoptilolitu, czy GIS dla Na-P1), który stanowi oficjalną nomenklaturę IUPAC [2].

W strukturze krystalicznej zeolitów występują puste przestrzenie w postaci komór i kanałów. Taka specyficzna budowa wewnętrzna nadaje im wiele cech fizycznych i chemicznych, które są niezwykle korzystne w różnego rodzaju zastosowaniu przemysłowym, w tym także w produkcji WMA. Charakterystyczną cechą minerałów z tej grupy jest obecność w ich składzie cząsteczek wody związanych w specyficznym sposobie z ich strukturą. Jest to tzw. woda zeolitowa. Podczas ogrzewania mine-

rału do temperatury ok. 400 °C woda ta jest oddawana w sposób ciągły, bez zmiany objętości kryształu, a podczas ochładzania minerału w środowisku wilgotnym cząsteczki wody są wchłaniane w sposób ciągły przez jego strukturę.

W grupie minerałów zeolitycznych znajdują się **zeolity naturalne i syntetyczne**. Grupa zeolitów naturalnych to obecnie ok. 100 minerałów. W przypadku zeolitów syntetycznych technologie ich otrzymywania umożliwiają uzyskanie zeolitów o ściśle określonych parametrach struktury, co kwalifikuje je do konkretnych zastosowań, m.in. jako selektywne sита molekularne. Najpowszechniej otrzymywanymi zeolitami w procesach przemysłowej syntezy są minerały typu Na-X, Na-Y, Na-A, ZSM-5. Syntetyczne zeolity otrzymywane są z odczynników chemicznych w reakcjach krzemianu sodu i glinianu sodu, surowców mineralnych (minerały ilaste, minerały z grupy krzemionki) oraz niektórych odpadów stanowiących uboczne produkty spalania węgla UPS (takich jak popioły lotne) [8, 18]. Do tej pory w technologii WMA zastosowanie znalazły zeolity syntetyczne produk-

¹⁾ Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury;

²⁾ Instytut Badawczy Dróg i Mostów

^{*)} Adres do korespondencji:
w.franus@pollub.pl

wane z odczynników chemicznych [9, 15], zeolity syntetyczne wytwarzane z popiołów lotnych [19] oraz zeolit naturalny klinoptilolit [15, 19].

Bardzo ważne jest określenie właściwości zeolitów, które warunkują ich przydatność do obniżenia temperatury wytwarzania i wbudowywania MMA. Początkowe badania nad zastosowaniem zeolitów w WMA skupiały się na zeolitach o kodzie LTA otrzymywanych z odczynników chemicznych. W ostatnich latach badano także właściwości asfaltu i MMA z dodatkiem zeolitu naturalnego oraz zeolitów syntetycznych otrzymywanych z ubocznych produktów spalania węgla. Materiały zeolitowe można także dodatkowo modyfikować wodą przez nasączenie.

Spienienie asfaltu, przez dodatek zeolitu, możliwe jest dzięki stopniowemu uwalnianiu wody zawartej i ich strukturze. Uwalnianie wody zeolitowej z krystalicznej struktury tych minerałów następuje stopniowo i jest procesem długotrwałym, przez co poprawa urabialności jest możliwa w czasie produkcji, wbudowywania i zagęszczania [6]. Przy czym, do spienienia asfaltu podczas procesu produkcji WMA wykorzystywana jest jedynie ta ilość wody zeolitowej, która jest wydzielana w temperaturze wytwarzania WMA.

W celu wyjaśnienia efektu spienienia asfaltu w technologii WMA z wykorzystaniem zeolitów konieczna jest znajomość topologii struktury zeolitu, ilości wody zeolitowej oraz charakteru i sposobu jej uwalniania w funkcji czasu i temperatury. Z punktu widzenia technologii produkcji WMA ważne jest, aby ilość uwalnianej wody z zeolitu była jak największa, a temperatura jej uwalniania jak najmniejsza. W ostatnich latach prowadzone są badania wpływu zeolitów na właściwości asfaltów i właściwości MMA. Badania te nie wyjaśniały jednak mechanizmu spienienia asfaltu przez wodę zeolitową. Podejrzewamy, że efektywność spienienia asfaltu jest wynikiem sposobu uwalniania wody zeolitowej, determinowanego przez strukturę zeolitu. Z tego powodu, celem pracy zaprezentowanej w artykule było zbadanie wpływu dodatku zeolitów typu Na-P1 (syntetycznego) oraz klinoptilolitu (naturalnego) na efektywność spienienia asfaltu i wyjaśnienie mechanizmu tego procesu.

Charakterystyka zeolitów

Zeolity użyte do badań charakteryzują dwa różne typy struktury. Zgodnie z nomenklaturą IUPAC [2], zeolit syntetyczny Na-P1 ma strukturę gismondytu (GIS), w której dwa 4-członowe pierścienie tworzą 8-członowy kanał o średnicy 3,1 x 4,5 Å i 2,8 x 4,8 Å wzdłuż kierunków [100] i [010]. Naturalny klinoptilolit ma strukturę heulandytu (HEU), z dwuwymiarowym systemem kanałów zbudowanych z pierścieni dziesięcioczłonowych (tetraedrów) o wymiarach 5,5 x 3,1 Å i ośmioczłonowych o wymiarach 4,1 x 4,1 Å wzdłuż [001] oraz 3,4 x 2,8 Å wzdłuż [100]. Zeolit syntetyczny Na-P1 otrzymano w procesie konwersji hydrotermalnej popiołu lotnego z wodorotlenkiem sodu (NaOH). Jego syntezę prowadzono w skali ćwierćtechnicznej. 20 kg popiołu lotnego zmieszano z 12 kg Na-OH i 90 dm³ wody. Temperatura procesu wynosiła 80 °C, a czas 36 h. Zeolit naturalny klinoptilolit (ZN-C) został pozyskany ze złoża Sokyrnytsya (region Zakarpacia, Ukraina) w formie tufu zeolitowego.

Efekt spienienia asfaltu z zastosowaniem asfaltu 35/50. Skład chemiczny i skład grupowy tego asfaltu przedstawiono w tabeli 1. Skład chemiczny oznaczono metodą ED-XRF

wym. Analizy wykonano w zakresie kątowym 5 – 65° (2θ). Rozkład uziarnienia (PSD) zmierzono w zakresie 0,02 μm – 2 mm przy użyciu dyfrakcji laserowej na urządzeniu Mastersizer 3000 wyposażonym w jednostkę dyspergującą Hydro G. Do analizy danych wykorzystano teorię Mie, stosując parametry 1,52 w przypadku współczynnika załamania światła i 0,1 – współczynnika absorpcji. Pomiarzy prowadzono przy prędkości pompy i mieszadła odpowiednio 1750 i 700 obrotów/min.

Parametry teksturalne zeolitów (powierzchnia właściwa, objętość porów itp.) określono za pomocą niskotemperaturowej izotermy adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze -194,85 °C z zastosowaniem sorptomatu ASAP 2020M. Morfologię i skład chemiczny głównych faz mineralnych zbadano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), wykorzystując mikroskop FEI Quanta 250 FEG wyposażony w przystawkę do badania składu chemicznego EDS. Ilość i temperaturę uwalniania wody zeolitowej badano metodą analizy termicznej DTA/TG. Krzywe termogravimetryczne zarejestrowano na derywatografie STA 449 F3 Jupiter Netzsch w temperaturze 25–800 °C (przyrost temperatury 10°C/min) w atmosferze powietrza.

Tabela 1. Skład chemiczny i skład grupowy SARA asfaltu bazowego 35/50

Table 1. Chemical and SARA group composition of based asphalt 35/50

Skład chemiczny	Matryca CH	S	Ca	V	Fe	Ni	Sn	Al	Si	P
Udział [%]	96,176	3,726	0,001	0,029	0,006	0,007	0,007	0,034	0,011	0,004
Skład grupowy SARA	nasycone		aromatyczne			żywiczne		asfaltowy		
Udział [%]	4		29			44		23		

(spektroskopii fluorescencji promieniowania rentgenowskiego, spektrometr Epsilon 3x). Kompozycję grupową określono, stosując chromatografię TLC-FID (technika chromatografii cienkowarstwowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną), która identyfikuje cztery typowe grupy cząsteczek asfaltu: nasycone, aromatyczne, żywiczne i asfaltowe (SARA). Wskaźnik Gaestela (Ic) obliczony na podstawie wyników SARA wynosi 0,37, co wskazuje na koloidalną stabilność mikrostruktury lepiszcza bazowego.

Skład mineralny zeolitów oznaczono metodą dyfraktometrii proszkowej (XRD) za pomocą dyfraktometru X'pert PROMPD z goniometrem PW 3050/60, lampą Cu i monochromatorem grafito-

Modyfikacja asfaltu zeolitem

Badania przeprowadzono z dodatkiem zeolitu w stanie powietrzno-suchym, a także po dodatkowej modyfikacji materiałów zeolitowych wodą. Nasycenie wodą wynosiło odpowiednio 75% i 25% w stosunku do suchej masy Na-P1 i klinoptilolitu. W celu porównania wpływu różnych typów strukturalnych zeolitów na właściwości asfaltu do badań laboratoryjnych przyjęto 5% dodatek materiału zeolitowego w stosunku do masy lepiszcza. Jest to wartość optymalna z uwagi na najmniejszą lepkość asfaltu przyjętą na podstawie przeglądu literatury [12]. Proces stopniowego uwalniania wody prowadzi do spienienia asfaltu,

a w konsekwencji do obniżenia jego lepkości. Podstawowe właściwości asfaltu z dodatkiem materiału zeolitowego przedstawiono w tabeli 2.

Dodatek zeolitu nie miał istotnego wpływu na właściwości asfaltu. Wyniki badania penetracji wskazują na niewielkie utwardzenie lepkości po dodaniu zeolitu Na-P1. W nieznacznym stopniu obniżyła się także temperatura łamliwości – najwięcej o 3,5°C po zastosowaniu zeolitu naturalnego modyfikowanego wodą.

Tabela 2. Wyniki badania właściwości asfaltu 35/50 oraz zaczynu asfaltowego z 5% dodatkiem materiałów zeolitycznych

Table 2. Properties of 35/50 asphalt binder and modified asphalt with 5% zeolites

Rodzaj próbki	Penetracja (25°C); [0,1 mm]	Temperatura mięknięcia [°C]	Temperatura łamliwości [°C]	Indeks penetracji [-]	Zakres plastyczności [°C]
35/50 ¹⁾	36,5	55,7	-14,0	-0,58	69,7
CLIN ²⁾	36,1	56,5	-11,5	-0,44	68,0
CLIN+W ³⁾	36,2	55,1	-10,5	-0,73	65,6
Na-P1 ⁴⁾	34,5	57,2	-11,5	-0,40	68,7
Na-P1+W ⁵⁾	36,2	55,1	-12,5	-0,73	67,6

¹⁾ 35/50 – asfalt bazy 35/50

²⁾ CLIN – asfalt 35/50 z 5% dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu

³⁾ CLIN + W – asfalt 35/50 z 5% dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu nasączonego wodą

⁴⁾ Na-P1 – asfalt 35/50 z 5% dodatkiem zeolitu syntetycznego Na-P1

⁵⁾ Na-P1 + W – asfalt 35/50 z 5% dodatkiem zeolitu syntetycznego Na-P1 nasączonego wodą

Badanie lepkości dynamicznej asfaltu przeprowadzono w aparacie Brookfielda w temperaturze 135°C, jakiej poddawany jest w czasie wbudowywania oraz 160°C – w czasie produkcji. Badanie polegało na obliczeniu stosunku naprężenia ścinającego wywołanego wirującym wrzecionem zanurzonym w asfalcie do jego prędkości obrotowej. Po przygotowaniu zaczynu asfaltowego z zeolitem próbka została umieszczona na 15 min w suszarce w temperaturze 145°C. Badanie lepkości asfaltu z zeolitem w każdej temperaturze wykonywano na oddzielnych próbkach, o następujących interwałach czasowych: 15, 30, 45 i 60 min, liczonych od chwili umieszczenia próbki w aparacie Brookfielda.

Omówienie wyników badań

Właściwości zeolitów. Głównymi składnikami badanych materiałów są klinoptilolit i Na-P1. Klinoptilolit rozpoznano po charakterystycznych odległościach międzypłaszczyznowych $d_{hkl} = 8,95; 7,94; 3,96; 3,90$ Å, natomiast Na-P1 po $d_{hkl} = 7,10; 5,01; 4,10; 3,18$ Å. Skład mineralny naturalnego materiału zeolitowego uzupełniają niewielkie ilości opalu CT, kwarcu i skaleni potasowych, natomiast

w przypadku materiału syntetycznego – mullit, kwarc i nieprzereagowane fragmenty szkliva glinokrzemianowego.

Analiza granulometryczna Na-P1 wykazuje monomodalny rozkład uziarnienia. Cząstki o rozmiarze 25 µm stanowią 55% objętości. PSD klinoptilolitu jest bimodalny z pikami przy 25 i 300 µm, które wskazują na obecność cząstek o takiej średnicy stanowiących odpowiednio 19% i 23% objętości. Parametry teksturalne zeolitów przedstawia tabela 3. Zeolit syntetyczny charaktery-

lający na podział zeolitów na wysoko-krzemowe (Si/Al = 10-100), średnio-krzemowe (Si/Al = 2-5) i niskokrzemowe (Si/Al = 1-1,5) [4] pokazuje, że klinoptilolit jest bardziej krzemowy (7,07) w stosunku do zeolitu Na-P1 (2,30). Zeolity różni skład kationów jonowymiennych, które kompensują ujemny ładunek sieci krystalicznej. W strukturze klinoptilolitu dominują kationy dwuwartościowe Ca²⁺ i Mg²⁺ których suma wynosi 3,82 wt.%, natomiast głównym kationem jonowymiennym w zeolicie Na-P1 jest Na⁺, którego zawartość sięga 2,48 wt.%.

Krzywe termiczne DTA/TG zeolitów wykorzystywanych do spienienia asfaltów przedstawiono na rysunku 2. W temperaturze 25 – 250°C mającej bezpośredni wpływ na efektywność spienienia asfaltu w przypadku badanych materiałów odnotowano wyraźny efekt endotermiczny (tj. pobieranie ciepła z otoczenia). Efekt ten jest bardzo intensywny dla zeolitu Na-P1 w porównaniu z klinoptilolitem. Jego maksimum w przypadku zeolitu Na-P1 przypada na temperaturę 120°C, natomiast dla zeolitu naturalnego 190°C. Obu oma-

Tabela 3. Parametry teksturalne klinoptilolitu i zeolitu Na-P1

Table 3. Textural parameters of clinoptilolite and Na-P1

Materiał	S _{BET} [m ² /g]	V _{mic} [cm ³ /g]	S _{mic} [m ² /g]	V _{mes} [cm ³ /g]	S _{mes} [m ² /g]	D _p [nm]
Klinoptilolit	18,3	0,0051	10,65	0,046	7,68	10,0
Na-P1	94,48	0,0048	10,62	0,233	85,86	8,9

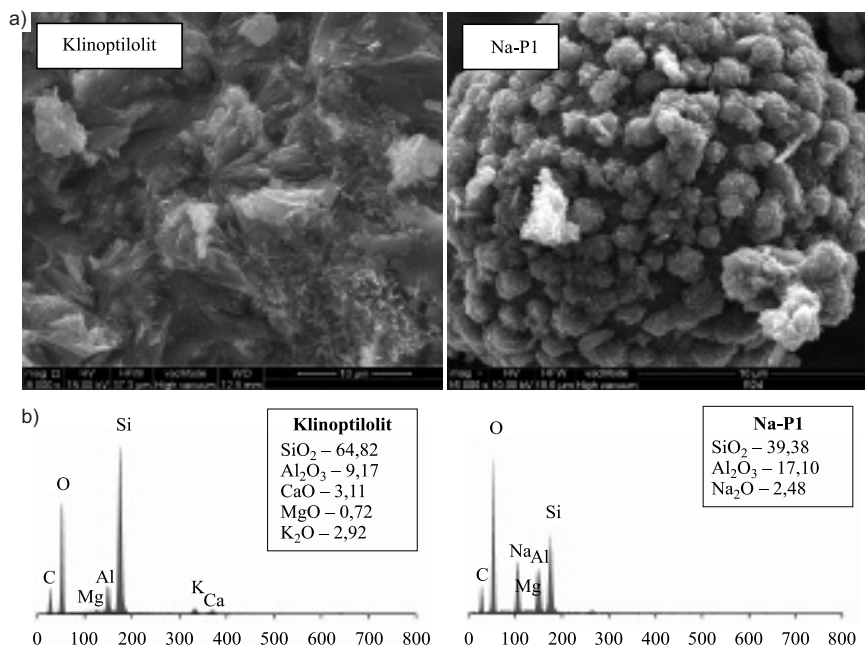
S_{BET} – powierzchnia właściwa, V_{mic}/V_{mes} – objętość mikro/mezoporów, S_{mic}/S_{mes} – powierzchnia mikro/mezoporów, D_p – średnia średnica porów.

zuje się bardziej rozwiniętą powierzchnią właściwą niż naturalny. Ponadto, ten typ zeolitu ma większy udział mezoporów potwierdzony większą wartością ich objętości oraz powierzchni. Objętość i powierzchnia mikroporów obu zeolitów była podobna. Biorąc pod uwagę średnie średnice porów (D_p), Na-P1 miał pory węższe.

Morfologię i widmo składu chemicznego badanych materiałów zeolitowych przedstawiono na rysunku 1. Klinoptilolit występuje w postaci płytek o rozmiarach 20–30 µm. Niekiedy w obrazach mikroskopu skaningowego SEM widać ich heksagonalny kształt. Natomiast zeolit typu Na-P1 tworzy drobne agregaty płytkowe, których rozmiary wahają się od 2 do 3 µm. Badane materiały pod względem składu chemicznego i szkieletu krystalicznego zbudowanego z tetraedrów SiO₂ i AlO₄ znacznie się różnią. Stosunek krzemu do glinu w strukturze szkieletu pozwa-

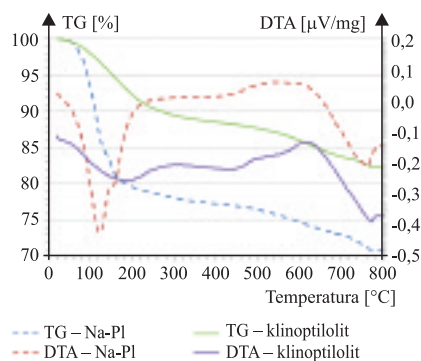
wianym efektem towarzyszy wyraźny spadek masy (krzywa TG). W przypadku zeolitu Na-P1 wynosi on 20,36% natomiast klinoptilolitu 7,66%. Powyżej zakresu temperatury technologicznej MMA badane materiały zeolitowe wykazują słaby efekt endotermiczny z maksimum ok. 450°C, któremu towarzyszy niewielki spadek masy 2,34 i 4,14% spowodowany dehydroksylacją grup OH. W temperaturze 450 – 800°C krzywe termiczne obu zeolitów wykazują efekt egzotermiczny. W przypadku Na-P1 maksimum tego efektu przypada na 580-620 °C, a klinoptilolitu 640 °C. Efektem tym towarzyszy niewielki spadek masy wynoszący odpowiednio 6,32% i 5,94%, co związane jest z procesami rekrytalizacji i kolapsacji oraz rozpadu struktury szkieletu zeolitowego.

Lepkość dynamiczna asfaltu z dodatkiem materiałów zeolitowych. Biorąc pod uwagę charakterystykę pro-



Rys. 1. Mikrofotografie materiałów zeolitycznych SEM (a) oraz ich widma składu chemicznego EDS (b)

Fig. 1. Microphotographs of zeolite materials (a) and their chemical composition EDS (b)

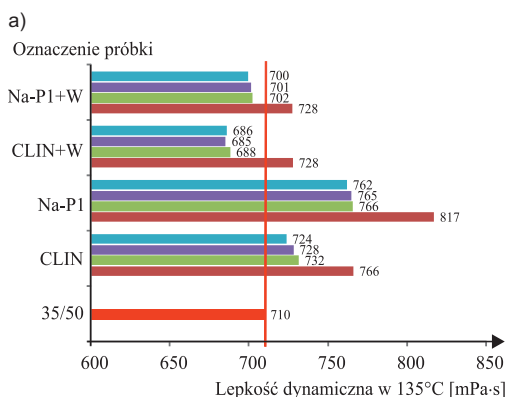


Rys. 2. Krzywe termiczne klinoptilolitu i zeolitu Na-P1

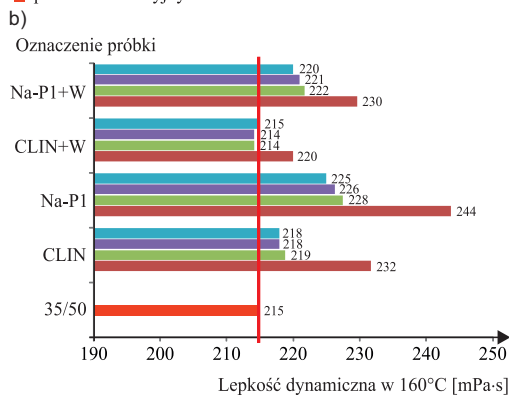
Fig. 2. DTA/TG curves of clinoptilolite and Na-P1

cesu spieniania asfaltu, w badaniach nad możliwościami zastosowania zeolitów do obniżenia temperatury technologicznej MMA, istotne jest określenie wpływu dodatku zeolitu na lepkość asfaltu. Wykonanie oznaczeń lepkości w czterech interwałach czasowych w temperaturze 135°C i 160°C wynika z przebiegu procesu uwalniania wody zeolitowej. Proces ten zależy od czasu i temperatury.

Wyniki z przeprowadzonych badań lepkości zestawiono na rysunku 3. Lepkość asfaltu z dodatkiem zeolitu Na-P1 i klinoptilolitu w stanie powietrzno-suchym była wyższa od lepkości próbki referencyjnej, zarówno w temperaturze badania 135°C, jak i w 160°C. Jest to efekt wprowadzenia do lepsz-



Czas wykonania pomiaru:
 ■ 60 min ■ 45 min ■ 30 min ■ 15 min
 ■ pomiar referencyjny



Czas wykonania pomiaru:
 ■ 60 min ■ 45 min ■ 30 min ■ 15 min
 ■ pomiar referencyjny

Rys. 3. Wyniki badania lepkości dynamicznej asfaltu 35/50 z dodatkiem materiałów zeolitycznych oznaczonej w temperaturze: a) 135°C; b) 160°C

Fig. 3. Dynamic viscosity of asphalt 35/50 with zeolite addition: a) 135°C; b) 160°C

cza ciała stałego nierozpuszczalnego. Zastosowanie zeolitu nasączonego wodą wpłynęło pozytywnie na lepkość asfaltu, powodując jej zmniejszenie w porównaniu z materiałami zeolitycznymi nienasączone wodą. W przypadku tych próbek w temperaturze badania 135°C uzyskano lepkość mniejszą niż asfaltu referencyjnego, natomiast w 160°C zbliżoną.

Próbki z dodatkiem zeolitu Na-P1 charakteryzowały się największą lepkością spośród badanych materiałów. Należy przypuszczać, że jest to efekt sześciokrotnie większej objętości mezoporów tego materiału w porównaniu z objętością mezoporów w klinoptilolicie. Jednocześnie w przypadku zaczynu asfaltowego z zeolitem Na-P1 odnotowano największy spadek lepkości w czasie, odpowiednio: 6,3% w 135°C oraz 6,7% w 160°C. Spadek lepkości nastąpił po 45 min od dodania materiału

zeolitycznego do lepszczca (30 minuta badania). W kolejnych interwałach czasowych nie stwierdzono dalszego spadku lepkości. Zależność ta występuje w przypadku każdego zastosowanego rodzaju materiału zeolitycznego. Jednocześnie należy mieć na uwadze, że zeolit ma postać ciała stałego (pyłu) i nie jest bezpośrednim modyfikatorem lepszczca, co ma negatywny wpływ na wynik badań lepkości. W przypadku dodatków dozowanych do asfaltu i obniżających jego lepkość modyfikator (np. wosk Fischera Tropscha) tworzy z lepszczcem homogeniczną ciecz.

Typ struktury zeolitu, jego właściwości teksturalne, rodzaj kationów wymiennych kompensujących ujemny ładunek szkieletu krystalicznego zeolitu wpływa na ilość i sposób uwalniania wody zeolitowej. Gdy struktura zeolitu uwalnia wodę w sposób intensywny (względem ilości i temperatury uwalniania), na krzywej DTA pojawia się ostry efekt endotermiczny. W przypadku, gdy zeolit oddaje wodę stopniowo, jest to efekt endotermiczny występujący w szerokim zakresie temperatury, bez wyraźnego maksimum. Dlatego struktura

Na-P1 warunkuje efektywniejsze spienianie asfaltu niż klinoptilolit, objawiające się większym spadkiem lepkości asfaltu. Ilość wody zaadsorbowanej oraz intensywność jej uwalniania można powiązać z udziałem mezoporów w zeolicie (powierzchnia i objętość mezoporów). Struktura zeolitu mezoporowatego jest w stanie zaadsorbować większą ilość wody, co bezpośrednio przekłada się na ilość uwalnianej wody w temperaturze technologicznej MMA. Ilość i zakres temperaturowy uwalniania wody zeolitowej należy wiązać także z charakterem krystalochemicznym badanych zeolitów. Klinoptilolit zaliczony jest do zeolitów wysoko-krzemowych, co wpływa bezpośrednio na przebieg procesu dehydratacji. Podobna zależność występuje dla zeolitów, w których kationy dwuwartościowe (Ca^{2+} i Mg^{2+}) przeważają w przestrzeni jonowymiennej, jak ma to miejsce w przypadku klinoptilolitu. Zeolit typu Na-P1 zaliczany jest do średniokrzemowych. Jego głównym kationem wymiennym jest sód, w efekcie czego maksymalny proces uwalniania wody występuje już w temperaturze 120°C i charakteryzuje go wąski pik endotermiczny.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie analizy przeprowadzonych badań stwierdzono, że na ilość i sposób uwalniania wody zeolitowej wpływa typ struktury zeolitu, jego właściwości tekstualne oraz charakter krystalochemiczny. Charakter i intensywność oddawania wody zeolitowej można zaobserwować na krzywych termicznych. Materiały zeolitowe, w których występuje ostry efekt endotermiczny w niższej temperaturze umożliwiają bardziej efektywne spienienie asfaltu. Kolejnym kryterium istotnym w procesie spieniania asfaltu jest stosunek Si/Al w szkielecie zeolitowym. Im jest on większy, tym siła wiązania wody zeolitowej jest większa, a więc utrudniony jest proces jej uwalniania. Ponadto, kationy dwuwartościowe są silniej hydratyzowane przez cząsteczki wody niż kationy jednowartościowe. Stąd efekt uwalniania wody z klinoptilolitu jest mniejszy niż w przypadku Na-P1. Istotnym parametrem decydującym o przydatności zeolitów jako dodatków do WMA jest powierzchnia wla-

ściwa i objętość mezoporów. Im jest ona większa, tym większą ilość wody można wprowadzić w strukturę zeolitu. Dzięki modyfikacji zeolitów wodą można zmniejszyć ilość dozowanego zeolitu, co przekłada się na efektywność ekonomiczną procesu wytwarzania WMA.

Badania lepkości dynamicznej pozwalają ocenić działanie na efekt spienienia asfaltu. Niezależnie od rodzaju dodatku zeolitowego spadek lepkości następował po 45 min od wprowadzenia zeolitu do lepiszcza asfaltowego. Jest to czas potrzebny do uwolnienia wody w ilości umożliwiającej efektywne spienienie lepiszcza. Otrzymane wyniki mogą być podstawą do określenia minimalnego czasu kondycjonowania zarobu mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem zeolitów przed wykonywaniem nawierzchni w technologii WMA.

Literatura

- [1] Almeida-Costa Ana, Agostinho Benta. 2016. „Economic and environmental impact study of warm mix asphalt compared to hot mix asphalt.” *Journal of Cleaner Production*. 112 (4): 2308 – 2317. DOI 10.1016/j.jclepro.2015.10.077.
- [2] Baerlocher Christian, Lynne McCusker, Olson Baerlocher. 2007. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Amsterdam. Elsevier. DOI 10.1016/B978-044453064-6/50186-9.
- [3] Bernier Alexander, Adam Zofka, Raman-deep Josen, James Mahoney. 2012. „Warm-mix asphalt pilot project in Connecticut.” *Transportation Research Record Journal of the Transportation Research Board*. 2294: 106 – 116. DOI: 10.3141/2294-12.
- [4] Cicişwili Georgij, T. G. Andronikaszwili, G. N. Kirow, L. D. Filizowa. 1990. *Zeolity naturalne*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- [5] Csanyi Ladis H. 1957. „Foamed asphalt in bituminous paving mixes.” *Highway Research Board Bulletin*. 10: 108–122.
- [6] D'Angelo John, Eric Harm, John Bartoszek, Matthew Corrigan, Wayne Jones, Dave Newcomb, Brian Prowell. 2008. *Warm-Mix Asphalt: European Practice*. Washington. Federal Highway Administration.
- [7] EN 13108-1. Mieszanki mineralno-asfaltowe -Wymagania – Część 1: Beton asfaltowy.
- [8] Franus Wojciech. 2010. „Materiał zeolitowy typu X otrzymany z popiołu lotnego w wyniku syntezy hydrotermalnej i niskotemperaturowej.” *Budownictwo i Architektura*. 7: 25 – 34.
- [9] Hurley Graham, Brian Prowel. 2005. „Evaluation of Aspha-Min zeolite for use in warm mix asphalt”. Auburn. National Center for Asphalt Technology.

[10] Iwański Marek, Anna Chomicz-Kowalska, Krzysztof Maciejewski. 2015. „Application of synthetic wax for improvement of foamed bitumen.” *Construction and Building Materials*. 83: 62–69. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.060.

[11] Rubio M. Carmen, Germán Martínez, Luis Baena, Fernando Moreno. 2012. „Warm mix asphalt: an overview.” *Journal of Cleaner Production*. 24: 76 – 84. DOI 10.1016/j.jclepro.2011.11.053.

[12] Sengoz Burak, Topal Ali, Gorkem Cagri. 2013. „Evaluation of natural zeolite as warm mix asphalt additive and its comparison with other warm mix additives.” *Construction and Building Materials*. 43: 242 – 252. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2013.02.026.

[13] Sharma Ajit, Lee Byeong. 2016. „Energy savings and reduction of CO_2 emission using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ incorporated zeolite as an additive for warm and hot mix asphalt production”. *Energy*. DOI 10.1016/j.energy.2016.03.085.

[14] Stienss Marcin, Łukasz Mejlun, Józef Judycki. 2016. „Influence of selected WMA additives on viscoelastic behaviour of asphalt mixes and pavements.” *International Journal of Pavement Engineering*. 1 – 12. DOI 10.1080/10298436.2016.1199882.

[15] Topal Ali, Dokandari Peyman. 2016. „Laboratory comparison of aging characteristics of warm mix asphalts involving natural and synthetic water containing additives”. *Materials Research*. 17: 1129-1136. DOI 10.1590/1516-1439.228813.

[16] Vaitkus Audrius, Donatas Cygas, Alfredas Laurinavicius, Viktoras Vorobjovas, Zigmantas Perveneckas. 2016. „Influence of warm mix asphalt technology on asphalt physical and mechanical properties”. *Construction and Building Materials*. 112: 800-806. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.212.

[17] Vidal Rosario, Enrique Molinera, Germán Martínez, Carmen M. Rubio. 2013. „Life cycle assessment of hot mix asphalt and zeolite-based warm mix asphalt with reclaimed asphalt pavement.” *Resources, Conservation and Recycling*. 74: 101 – 114. DOI 10.1016/j.resconrec.2013.02.018.

[18] Wdowin Magdalena, Małgorzata Franus, Rafał Panek, Lidia Bandura, Wojciech Franus. 2014. „The conversion technology of fly ash into zeolites.” *Clean Technologies and Environmental Policy*. 16: 1217 – 1223. DOI 10.1007/s10098-014-0719-6.

[19] Woszek Agnieszka, Wojciech Franus. 2016. „Properties of the Warm Mix Asphalt involving clinoptilolite and Na-P1 zeolite additives.” *Construction and Building Materials* (114): 556 – 563. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.188.

Badania finansowane ze środków statutowych S12/II/B/2017 i S-50/B/2016.

Przyjęto do druku: 05.06.2017 r.