

Mieszanki mineralno-asfaltowe o obniżonej temperaturze produkcji z dodatkiem zeolitów

Jerzy Kukielka¹, Agnieszka Wozuk², Wojciech Franus³

^{1,2} *Katedra Dróg i Mostów, Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska,
e-mail: ¹jerzy.kukielka@pollub.pl, ²a.wozuk@pollub.pl*

³ *Katedra Geotechniki Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska,
e-mail: w.franus@pollub.pl*

Streszczenie: W pracy przedstawiono i omówiono wstępne wyniki badań zastosowania zeolitów do obniżenia temperatury zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych. Mieszanka referencyjna została zaprojektowana na warstwę wiążącą z betonu asfaltowego AC 16 W z asfaltem 35/50. Do badań wykorzystano dwa rodzaje zeolitów: zeolit naturalny klinoptilolit oraz zeolit syntetyczny NaP1. Optymalną ilość dodatku zeolitu określono na podstawie badań zagęszczalności w ubijaku Marshalla oraz w prasie żyratorowej. Możliwość obniżenia temperatury zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem zeolitu potwierdzają wyniki oznaczenia modułu sztywności oraz wodoodporności.

Słowa kluczowe: mieszanki mineralno-asfaltowe na ciepło, zeolit naturalny, zeolit syntetyczny, zagęszczalność

1. Wprowadzenie

Temperatura produkcji tradycyjnych mieszanek mineralno-asfaltowych (MMA) wynosi 140-200°C w zależności od rodzaju asfaltu [1]. Mieszanki mineralno-asfaltowe na ciepło (*WMA - Warm Mix Asphalt*) wykonuje się temperaturach technologicznych o 20-40°C niższych od tradycyjnych MMA, co przynosi szereg korzyści technologicznych, ekonomicznych i środowiskowych [2, 3]. Redukcja temperatury o 10°C to w przybliżeniu zmniejszenie o połowę emisji oparów i aerozoli [4]. Oprócz korzyści środowiskowych zmniejszenie emisji wycieków i aerozoli poprawia komfort pracy osób zatrudnionych przy produkcji i wbudowywaniu WMA. Lepsze warunki pracy przekładają się na wyższą wydajność i jakość wykonywanych prac. Niższa temperatura produkcji to także spowolnienie starzenia lepiszcza asfaltowego, co przeciwdziała usztywnieniu warstwy także z materiałami z recyklingu w trakcie produkcji.

Znanych jest ponad 20 technologii pozwalających obniżyć temperaturę produkcji i zagęszczania WMA [3]. Jednym ze sposobów jest spienienie asfaltu, które następuje na skutek jego kontaktu z wodą lub parą wodną wprowadzaną mechanicznie lub pod ciśnieniem. Obniżenie temperatury w WMA uzyskać można także poprzez zastosowanie podczas dozowania asfaltu do mieszanki mineralnej minerałów z grupy zeolitów.

Dotychczasowe badania WMA z dodatkiem zeolitu skupiają się na dwóch opatentowanych technologiach: Aspha-min i Advera. Syntetyczny zeolit w technologii Aspha-min zawiera około 21 % wody wagowo, która jest wydzielana w zakresie temperatur 85-182°C. W wyniku dodania zeolitu do mieszanki mineralnej jednocześnie z asfaltem, woda gromadzona w porach zeolitu, zaczyna się uwalniać. Proces parowania wody zeolitowej

prowadzi do ekspansji objętościowej spoiwa, efektem czego jest spienienie asfaltu i obniżenie jego lepkości dzięki czemu zwiększa się urabialność mieszanki i przyczepność do kruszywa w niższych temperaturach [5]. Zjawisko to trwa przez 2-3 godziny, przez co efekt zwiększonej urabialności trwa zarówno w trakcie produkcji, transportu jak i wbudowywania mieszanki [6].

Dodany zeolit w recepcie WMA zastępuje część wypełniacza i w badaniach powinien być dokumentowany, jako wypełniacz [4, 7, 8]. W technologii Aspha-min zeolit dozuje się w ilości 0,3% w stosunku do masy WMA [5, 9]. Badania lepkości z dodatkiem różnych zeolitów wskazują na możliwość zastosowania w produkcji WMA również zeolitów naturalnych [10].

Zastosowanie zeolitu w technologii Aspha-min pozwala na obniżenie temperatury produkcji MMA o około 30°C, co przekłada się na oszczędność energii rzędu 9 kWh na 1 Mg wytworzonej mieszanki. Badania cyklu życia nawierzchni asfaltowej z WMA z dodatkiem zeolitu, wykazały łączny spadek wydobycia kruszyw, emisji gazów i zużycia energii o 13÷14% po dodaniu 15% destruktu asfaltowego (RAP) [11].

Ze względu na to, iż w wyżej opisanych technologiach brak jest informacji na temat szczegółowej budowy krystalicznej wybranych do badań minerałów zeolitowych, która ma bezpośredni wpływ na właściwości danego zeolitu, w niniejszej pracy do badań wybrano dwa typy zeolitów: zeolit naturalny klinoptilolit oraz zeolit syntetyczny Na-P1 otrzymany na bazie reakcji syntezy z popiołów lotnych [12,13].

2. Charakterystyka zeolitów

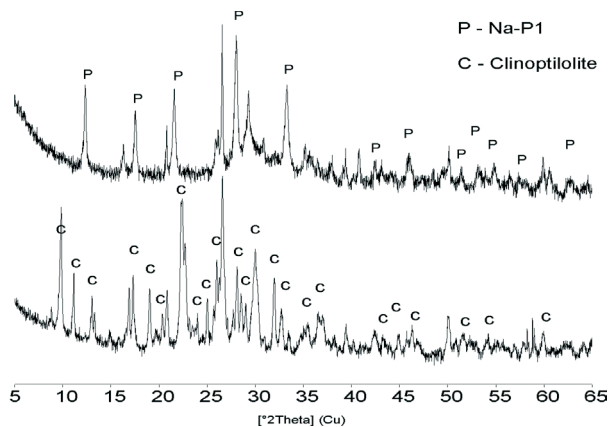
Skład mineralny zeolitów został określony za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Dyfraktogramy składu mineralnego zeolitu naturalnego (klinoptilolitu) oraz zeolitu syntetycznego (Na-P1) przedstawiono narys 1. Obecność faz zeolitowych określono w oparciu o charakterystyczne odległości międzypłaszczyznowe dla klinoptilolitu to refleksy ($d_{hkl} = 8,95; 7,94; 3,96; 3,90 \text{ \AA}$), a dla Na-P1 ($d_{hkl} = 7,10; 5,01; 4,10; 3,18 \text{ \AA}$). Skład mineralny dla materiału klinoptilolitowego uzupełniały niewielkie ilości opalu CT, kwarcu i skałeni potasowych [14]. Natomiast w przypadku materiału syntetycznego są to: mullit, kwarc i nieprzereagowane fragmenty szkliwa glinokrzemianowego. W obu przypadkach zawartość faz zeolitowych wynosiła około 80% obj.

Morfologicznie klinoptilolit występuje w postaci płytek o rozmiarach 20-30 μm , niekiedy w obrazach mikroskopu skaningowego SEM zaznacza się ich heksagonalny kształt (rys. 2A). Natomiast zeolit typu Na-P1 tworzy agregaty płytkowe, których rozmiary wahają się od 1 do 3 μm . (rys. 2B).

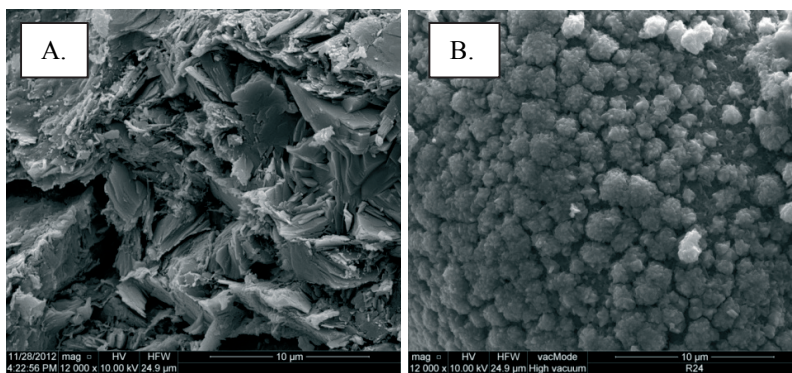
Rozkład wielkości ziaren obu materiałów zeolitowych wybranych do badań przedstawia rys. 3. Krzywa uziarnienia zeolitu Na-P1 reprezentuje modalny rozkład cząstek zeolitu z maksimum średnicy 25 μm . W przypadku zeolitu naturalnego występuje rozkład bimodalny, z pierwszym maksimum dla średnicy 25 μm i drugim dla cząstek o wymiarach 300 μm .

Wyraźne różnice widoczne są również w właściwościach teksturalnych obu materiałów (Tabl. 1). Materiał zeolitowy typu Na-P1 posiada prawie 4-krotnie większą powierzchnię właściwą (86,8 m^2/g) niż klinoptilolit (18,3 m^2/g). Zeolit syntetyczny posiada również większy udział mezoporów w stosunku do naturalnego. Praktycznie wszystkie parametry teksturalne są zdecydowanie wyższe dla Na-P1 w stosunku do klinoptilolitu.

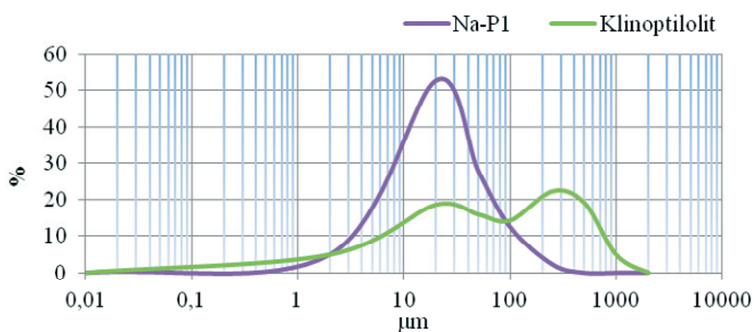
Zeolit typu Na-P1 charakteryzuje się również większą gęstością (2,319 g/cm^3) niż klinoptilolit (2,135 g/cm^3).



Rys. 1. Dyfraktogramy składu mineralnego materiałów zeolitowych



Rys. 2. Mikrofotografie SEM zeolitów wybranych do badań (powiększenie 12 000x. A – Klinoptilolit; B – Na-P1)



Rys. 3. Rozkład wielkości cząstek zeolitów

Tabela 1. Parametry teksturalne kinoptilolitu i NaP1

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	0,05	7,68	0,0046	10,65	10,5
Na-P1	86,8	0,32	32,84	0,0143	54,01	11,6

gdzie: S_{BET} – powierzchnia właściwa, V_{mic}/V_{mes} – objętość mikroporów/objętość mezoporów, S_{mic}/S_{mes} – powierzchnia mikroporów/powierzchnia mezoporów, D_p – średni promień porów

3. Ustalenie receptury WMA

Biorąc pod uwagę zalecane postępowanie dotyczące ilości wody niezbędnej do spienienia asfaltu (optymalnie około 2,5%) wstępnie ustalono 1% dodatek zeolitu w stosunku do masy WMA. Wartość ta jest właściwa w przypadku zawartości asfaltu w WMA wynoszącej 4,5%. Dozowanie zeolitu nasączonego wodą w zależności od pochodzenia było różne i zależne od jego nasiąkliwości. Dodatek zeolitu naturalnego przy zawartości w nim wody 50% powinien wynosić 0,2% (m/m), natomiast zeolitu syntetycznego przy nasiąkliwości 160% - 0,07% (m/m) w stosunku do WMA (Tabl. 2).

Tabela 2. Dozowanie zeolitu na podstawie ilości wody niezbędnej do spienienia asfaltu w MMA o zawartości asfaltu 4,5%

Rodzaj zeolitu (naturalny - N, syntetyczny - S)	Nasączony [%]		Nienasączony [%]
	(N)	(S)	(N) i (S)
Wilgotność	50	160	10
Dodatek	0,20	0,07	1,13
Zawartość zeolitu w stosunku do asfaltu	5,00	1,75	25,0
Zawartość wody w stosunku do asfaltu	2,50	2,63	2,50

Skład mieszanki mineralnej bez zeolitu ustalony został metodą krzywych granicznych. Projektowana recepta przeznaczona jest na warstwę wiążącą z betonu asfaltowego KR 3÷4 z asfaltem 35/50 (AC 16 W 35/50) przedstawiono w tabl. 3.

Tabela 3. Skład AC 16 W 35/50

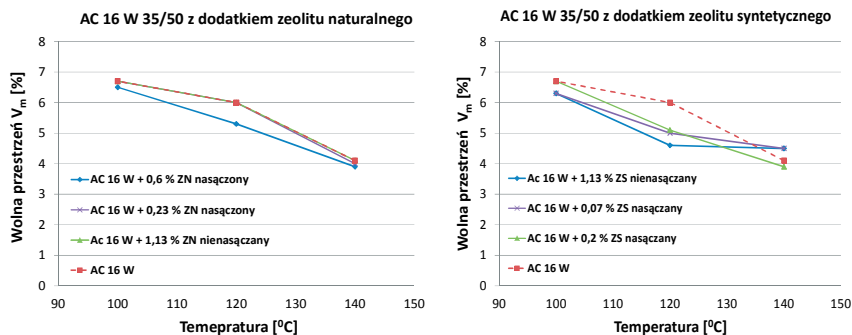
Nazwa składnika mieszanki	Udział w mieszance [%]	
	MM	MMA
Wypełniacz dodany	3	2,9- zeolit*
Kruszywo drobne niełamane 0/2	12	11,4
Kruszywo o ciągłym uziarnieniu łamane 0/4	22	21,1
Kruszywo grube 2/8	18	17,2
Kruszywo grube 8/11	24	23
Kruszywo grube 11/16	20	19,1
Asfalt 35/50	4,5	4,5
Zeolit		od 0,07 do 1,13

* Ilość wypełniacza jest pomniejszana o % dodatek zeolitu.

4. Wykonanie próbek z AC 16 W 35/50

Zbadano wpływ ilości dodatku zeolitu na zagęszczalność WMA w różnych temperaturach na próbkach wykonanych w ubijaku Marshalla oraz w prasie żyratorowej. Optymalną ilość dodatku modyfikatora określono na podstawie zawartości wolnych przestrzeni w próbkach z WMA w odniesieniu do ich zawartości w próbkach referencyjnych z MMA.

Próbki Marshalla z dodatkiem zeolitu naturalnego i syntetycznego nienasączonego oraz nasączonego, dozowanego w stosunku do masy WMA wykonano zgodnie z procedurą zagęszczania opisaną w normie [15], a uzyskane wyniki podano na rys. 4. Temperatura zagęszczania mieszanki referencyjnej została przyjęta na podstawie rodzaju stosowanego asfaltu – $140^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ [16]. Próbki walcowe o wysokości 63 mm zagęszczano stosując po 75 uderzeń na stronę.

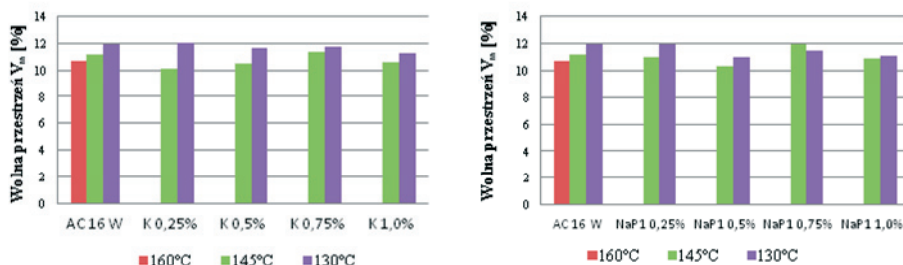


Rys. 4. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach z AC 16W 35/50 ze zmiennym dodatkiem zeolitu w zależności od temperatury zagęszczania

Jest widoczna wyraźna różnica uzyskanej zawartości wolnej przestrzeni w zależności od rodzaju zeolitu. Obniżenie temperatury w stosunku do mieszanki referencyjnej o 20°C uzyskano dozując 1,13% zeolitu syntetycznego nienasączonego. Wstępnie przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie zeolitu naturalnego nasączonego i dozowanego w ilości 0,6% pozwala na obniżenie temperatury o około 10°C.

Warunki badań zagęszczalności WMA z dodatkiem zeolitów wykonane w prasie żyrotorowej ustalono na podstawie normy [17]. Przed rozpoczęciem badania formę o średnicy 100 mm wygrzewana w suszarce laboratoryjnej w temperaturze zagęszczania przez 2 godziny. Gorąca mieszanka przed badaniem zagęszczalności była termostatowana w formie w suszarce laboratoryjnej przez 30÷45 minut. Kąt wychylenia przyjęto 1,25°, nacisk pionowy 600 kPa, szybkość obracania osi podłużnej – 30 obrotów/minutę, liczbę obrotów – 100. Temperatura zagęszczania mieszanki referencyjnej została przyjęta odpowiednio do rodzaju stosowanego asfaltu – 160°C [15]. Próbki z różnymi dodatkami zeolitów zagęszczano w temperaturze 145°C i 130°C.

Analiza zawartości wolnych przestrzeni, określonych na podstawie geometrycznej gęstości objętościowej po 100 obrotach prasy żyrotorowej, potwierdza możliwość obniżenia temperatury zagęszczania WMA przez dodatek zeolitów (rys.5).



Rys. 5. Zawartość wolnej przestrzeni w próbkach z AC 16 W 35/50 zagęszczonych w prasie żyrotorowej z zastosowaniem klinoptilolitu (K) i zeolitu syntetycznego NaP1

Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w 145°C z optymalną ilością zeolitu jest niższa o 0,2÷0,6% niż w MMA referencyjnej zagęszczanej w 160°C. W przypadku zagęszczania w 130°C wyniki są porównywalne do próbek referencyjnych badanych w 145°C. Najlepsze wyniki osiągnęte były przy zastosowaniu 0,5% dodatku zeolitu Na-P1 oraz 1,0% dodatku klinoptilolitu w stosunku do masy MMA.

Wyniki badań próbek z AC 16 W 35/50 z zastosowaniem zeolitów naturalnych i syntetycznych

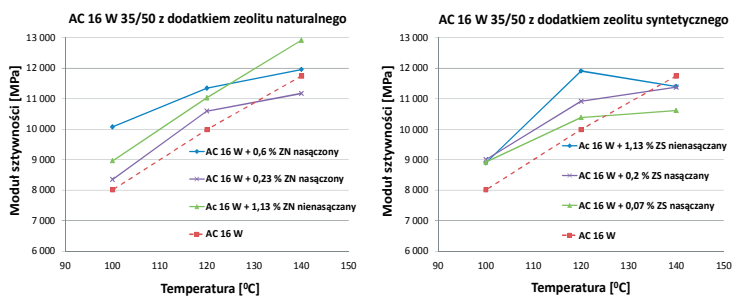
W celu sprawdzenia właściwości WMA z dodatkiem zeolitu na próbkach wykonanych w ubijaku Marshalla zbadano moduły sztywności, określono ich odporność na działanie wody i mrozu oraz stabilność według Marshalla.

Moduły sztywności próbek Marshalla określono metodą rozciągania pośredniego. Po zakończonym badaniu próbki te były nasączone wodą i poddane jednemu cyklowi zamrażania i odmrażania, zgodnie z procedurą opisaną w WT-2 [16]. Na kondycjonowanych próbkach ponownie określono moduł sztywności. Odporność na działanie wody i mrozu obliczono na podstawie wskaźnika ITSMR zdefiniowanego jako:

$$ITSMR = \frac{ITSM_2}{ITSM_1} \quad (1)$$

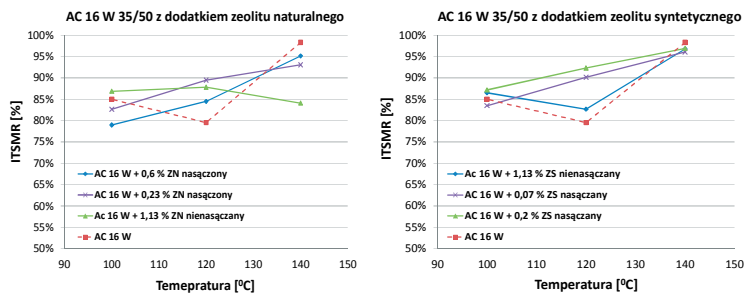
$ITSM_2$ – średni moduł sztywności próbek kondycjonowanych,
 $ITSM_1$ – średni moduł sztywności próbek bez kondycjonowania.

Uzyskane wartości modułów sztywności w temperaturach mniejszych od 140°C z dodatkiem zeolitów są większe od próbek referencyjnych. Najlepsze wyniki na próbkach zagęszczanych w temperaturze 120°C uzyskano przy dodatku 1,13% zeolitu syntetycznego oraz 0,6% zeolitu naturalnego nasączonego (rys. 6).



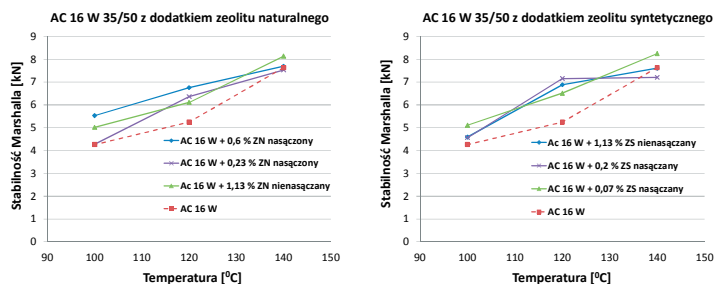
Rys. 6. Moduł sztywności w temperaturze 10°C próbek z AC 16W 35/50 ze zmiennym dodatkiem zeolitu w zależności od temperatury zagęszczania

Odporność na działanie wody i mrozu próbek z różnym dodatkiem zeolitu NaPl w temperaturach 100°C i 140°C jest zbliżona do próbek referencyjnych. Wyraźne różnice występują w temperaturze 120°C, w której niezależnie od ilości dodawanego zeolitu wynik ITSMR jest znacząco większy od próbek referencyjnych (rys. 7).



Rys. 7. Odporność na działanie wody i mrozu ITSMR próbek z AC 16W 35/50 ze zmiennym dodatkiem zeolitu w zależności od temperatury zagęszczania

Wyniki oznaczania stabilności metodą Marshalla przedstawia rys. 8. Dodatek zeolitu naturalnego i syntetycznego do MMA poprawia stabilność niezależnie od temperatury zagęszczania.



Rys. 8. Stabilność Marshalla próbek z AC 16W 35/50 ze zmiennym dodatkiem zeolitu w zależności od temperatury zagęszczania

W przypadku temperatury zagęszczania 120°C przy dodatku 1,13% zeolitów syntetycznych nienasączonych oraz 0,6% zeolitu naturalnego nasączonego uzyskano stabilność 6,8 kN, co w porównaniu do próbek referencyjnych stanowi przyrost o około 30%.

5. Wnioski

Na podstawie wyników badań próbek wykonanych w ubijaku Marshalla można stwierdzić, że rodzaj zeolitu oraz ilość wody w nim zawartej ma bezpośredni wpływ na uzyskiwany efekt obniżenia temperatury zagęszczania WMA. Próbkę zagęszczaną w temperaturze 120°C po dodaniu optymalnych ilości zeolitu posiadają zbliżone cechy fizykomechaniczne do próbek referencyjnych MMA zagęszczanych w temperaturze 140°C.

Wstępne badania zagęszczalności w prasie żyratorowej wykazały możliwość obniżenia temperatury zagęszczania MMA o 15°C, przy zastosowaniu 1% dodatku klinoptilolitu oraz 0,5% dodatku zeolitu Na-P1 bez dodatkowego nasączenia.

Podziękowania

Badania były finansowane z projektu: Program Współpracy Transgranicznej Polska-Białoruś-Ukraina PL-BY-UA 2007-2013 Nr IPBU.01.01.00-06-570/11-00.

Agnieszka Woszuk jest uczestnikiem projektu "Kwalifikacje dla rynku pracy - Politechnika Lubelska przyjazna dla pracodawcy" współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Literatura

- 1 PN-EN 13108-1 Mieszanki mineralno-asfaltowe – Wymagania – Część 1; Beton asfaltowy
- 2 Prowell B.; Warm mix asphalt – The international technology scanning program – SuACry report; NCHRP 2007
- 3 Rubio M.C., Martínez G., Baena L., Moreno F.; Warm mix asphalt: an overview; Journal of Cleaner Production; 2012; 24, s.76–84
- 4 Materiały informacyjne firmy Aspha-min, dostępne na stronie <http://www.aspha-min.com/98.html>
- 5 Hurley G., Prowell, B.; Evaluation of Potential Processes for Use in Warm Asphalt Mixes; Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, 2006; 75, s. 41-85
- 6 D'Angelo J., Corrigan M., Harman T., Jones W., Newcomb D., Prowell B. I inni: Warm-Mix Asphalt: European Practice. Report No. FHWA-PL-08-007, 2008
- 7 Judycki J.; Badania mieszanek mineralno-asfaltowych o obniżonej temperaturze otaczania; projekt badawczy dla GDDKiA, 2011
- 8 Woszuk A.; Projektowanie mieszanki mineralno-asfaltowej na ciepło (WMA) z dodatkiem zeolitu, Budownictwo i Architektura - 2013, nr 4, vol. 12, s. 41-49

- 9 Barthel, W., Marchand, J., Von Devivere, M., "Warm Mix Asphalt by Adding a Synthetic Zeolite," Proceedings of the Third Euraspalt and Eurobitume Conference, Book 1, Foundation Euraspalt, Breukelen, The Netherlands, 2004, 1241-1249.
- 10 BurakSengoz, Ali Topal, CagriGorkem, Evaluation of natural zeolite as warm mix asphalt additive and its comparison with other warm mix additives, Construction and Building Materials 43 (2013), s. 242–252
- 11 Rosario Vidal, Enrique Moliner, GermánMartínez, M. Carmen Rubio; Life cycle assessment of hot mix asphalt and zeolite-based warm mix asphalt with reclaimed asphalt pavement Resources, Conservation and Recycling 74 (2013) s. 101– 114
- 12 Wdowin M., Franus M., Panek R., Bandura L., Franus W.; 2014: The conversion technology of fly ash into zeolites. Clean Technologies and Environmental Policy. DOI 10.1007/s10098-014-0719-6
- 13 Wdowin M., Franus W, Panek R; 2012: Preliminary results of usage possibilities of carbonate and zeolitic sorbents in CO2 capture. Fresenius Environmental Bulletin, vol. 21/12, p. 3726 - 3734,
- 14 Franus W, Dudek K.; 1999: Clay minerals and clinoptilolite of Variegated Shales Formation of the Skole Unit. PolishFlyschCarpathians. GeologicaCarpathica, vol. 50, p. 23-24.
- 15 PN-EN 12697-30, Mieszanki mineralno-asfaltowe na gorąco. Metody badań. Zagęszczanie próbek ubijakiem.
- 16 Nawierzchnie asfaltowe na drogach krajowych. Wymagania techniczne WT-2 2010.
- 17 PN-EN- 12697-31 Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Próbkki zagęszczane w prasie żyrtorowej.

Warm mix asphalt with zeolite additions

Jerzy Kukielka¹, Agnieszka Wozuk², Wojciech Franus³

^{1,2}*Department of Roads and Bridges, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Lublin University of Technology, e-mail: ¹jerzy.kukielka@pollub.pl, ²a.wozuk @ pollub.pl,*

³*Department of Geotechnics, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Lublin University of Technology, e-mail: w.franus@pollub.pl*

Abstract: In this study, preliminary results of zeolite application to reduce the compaction temperature of mix asphalt are presented and discussed. The reference mix was an asphalt concrete AC 16 W containing 35/50 penetration grade bitumen and designed for binder course. Two types of the zeolites were used for tests: natural zeolite klinoptilolit and synthetic NaP1 one. The optimal amount of zeolite addition was determined on the basis of the compactibility test results in the Marshall compactor as well as in the gyratory compactor. The results of stiffness modulus and waterproofness tests confirm the possibility to reduce the compaction temperature of asphalt mixes with zeolite additions to 130⁰C level.

Keywords: warm mix asphalt, natural zeolite, synthetic zeolite, compactibility