Sposób wytwarzania mieszanki mineralno-asfaltowej z zastosowaniem związku organicznego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszanki mineralno-asfaltowej z zastosowaniem związku organicznego, pozwalający na zastąpienie części kruszywa i asfaltu granulatem asfaltowym, który jest materiałem pochodzącym z recyklingu zdegradowanych nawierzchni drogowych.

Z załącznika do zarządzenia nr 47 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 18.11.2014 r. NAWIERZCHNIE ASFALTOWE NA DROGACH KRAJOWYCH WT-2 2014 – część I Mieszanki mineralno-asfaltowe Wymagania Techniczne (WT 2 2014) znane jest uziarnienie mieszanki mineralnej i zawartość lepiszcza asfaltowego do mieszanek mineralno-asfaltowych do warstw podbudowy, wiążącej, wyrównawczej i ścieralnej. Z WT 2 2014, str. 8 znana jest definicja granulatu asfaltowego. Z tabeli 3 str. 16 znane są wymagania dotyczące granulatu asfaltowego stosowanego w mieszankach mineralno-asfaltowych. Ze str. 19 znane są dwie metody dodawania granulatu asfaltowego do mieszalnika otaczarki: bez wstępnego ogrzewania i ze wstępnym ogrzewaniem. Z punktu 7.4. 4 strona 17, 18, 19 znane są warunki stosowania granulatu asfaltowego w mieszankach mineralno-asfaltowych.

Z WT 2 2014 punkt 7.2 strona 15 znane są również rodzaje lepiszczy asfaltowych stosowanych w mieszankach mineralno-asfaltowych. Są to:

- asfalty drogowe według PN-EN 12591:2010,
- asfalty modyfikowane polimerami według PN-EN 14023:2011,
- asfalty drogowe wielorodzajowe według PN-EN 13924-2:2014-04

Z WT 2 2014 punkt 8.1 strona 21 znane są temperatury zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych w warunkach laboratoryjnych.

Z WT 2 2014 p. 8.3 strona 42, 43, 44 znane są wymagania odnośnie produkcji i przechowywania mieszanki mineralno-asfaltowej i jej składników. Z tabeli 41 strona 43 znana jest najwyższa dopuszczalna temperatura asfaltu w zależności od rodzaju asfaltu. Z tabeli 42 strona 43 znana jest najwyższa temperatura jaką może mieć mieszanka mineralno-asfaltowa po wytworzeniu oraz znana jest najniższa temperatura jaką może mieć mieszanka mineralno-asfaltowa dowieziona na plac budowy i przeładowana do kosza rozkładarki. Temperatura poszczególnych składników mieszanki mineralno-asfaltowej jest dobierana z uwzględnieniem powyższych wymagań oraz warunków atmosferycznych oraz trasy i czasu transportu gotowej mieszanki z wytwórni na miejsce wbudowywania.

Z WT 2 2014 p. 7.4.4 strona 17 wiadomo, że wymagania w odniesieniu do składników mieszanki mineralno-asfaltowej, zawierającej granulat asfaltowy oraz do gotowej mieszanki są identyczne jak w przypadku analogicznej mieszanki mineralno-asfaltowej, wytwarzanej w całości z nowych składników. Z artykułu Xiaohu Lu, Ulf Isacsson „Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology", Construction and Building Materials 16, 2002 s. 15-22 wiadomo, że właściwości asfaltu zawartego w granulacie asfaltowym pod wpływem procesów utleniania zmieniają się – asfalt staje się bardziej twardy i sztywny. W konsekwencji również mieszanki mineralno-asfaltowe z dodatkiem

granulatu asfaltowego są bardziej sztywne i mniej odporne działanie czynników atmosferycznych, zwłaszcza wody i mrozu. Z tego powodu z mieszankach mineralno-asfaltowych z granulatem asfaltowym zwykle stosuje się jako nowe lepiszcze asfaltowe – asfalt modyfikowany polimerem. Z artykułu Bhupendra Singh, Praveen Kumar, Effect of polymer modification on the ageing properties of asphalt binders: Chemical and morphological investigation, wiadomo że są najbardziej popularnymi elastomerami i plastomerami, stosowanymi do modyfikacji nawierzchni lepiszczy asfaltowych są styren-butadien-styren (SBS) i octan etylenowinylowy (EVA) .

Wynalazek przedstawiony w opisie zgłoszenia patentowego CN109294257 (A) ujawnia asfalt modyfikowany o wysokiej odporności na warunki atmosferyczne i sposób jego wytwarzania. Asfalt modyfikowany o wysokiej odporności na warunki atmosferyczne zawiera następujące składniki wagowe: 90–100 części asfaltu matrycowego, 3-5 części modyfikatora SBS, 0,5–3,5 części „bariery dla tlenu" i 1-5 części przeciwutleniacza, przy czym czynnikiem barierowym dla tlenu jest związek glukomannan-chitozan. Związek glukomannan-chitozan przyjęty przez wynalazek może tworzyć warstwę barierową dla tlenu, aby oddzielić tlen od asfaltu i zapobiec reakcji utleniania asfaltu podczas kontaktu z tlenem, spowalniając w ten sposób starzenie asfaltu. Związek ten może także współpracować z przeciwutleniaczem, aby wyeliminować wolne rodniki wytwarzane przez grupy aktywne w procesie samoutleniania asfaltu i zapobiegać reakcji wolnych rodników z cząsteczkami tlenu, co skutecznie spowalnia starzenie asfaltu spowodowane samoutlenianiem. Pod wpływem synergistycznego działania bariery ultrafioletowej i stabilizatora światła cały zmodyfikowany układ asfaltu ma doskonałą odporność na starzenie.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN108059394 (A) znany jest sposób wytwarzania betonu asfaltowego stosowanego na nawierzchnię mostu. Zgodnie z wynalazkiem mModyfikator asfaltu to zmodyfikowana guma biologiczna; którą stanowi jedna z następujących substancji: guma guar, karagen, agar, guma arabska, guma szarańczy, pektyna, glukomannan konjac, chitosan lub guma ksantanowa. Wynalazek zapewnia także sposób wytwarzania modyfikowanej gumy biologicznej. Zgodnie ze sposobem wytwarzania betonu asfaltowego mającego zastosowanie na nawierzchnię mostu jako modyfikator zastosowano żywicę biologiczną o jakości spożywczej, dzięki czemu można poprawić kompatybilność, odporność na zmęczenie i wytrzymałość na ścinanie betonu asfaltowego. Uzyskuje się także lepszą stabilność w warunkach wysokiej temperatury a beton asfaltowy ma korzystny stopień wiązania między warstwami i ma dobrą odporność na deformacje oraz jest nietoksyczny i nieszkodliwy.

Wynalazek opisany w opisie patentowym KR100893303 (B1) przedstawia recyklingowy beton asfaltowy i jego sposób wytwarzania. Do otrzymania betonu asfaltowego wykorzystano odpadowy asfalt, odpadowy beton, osad z oczyszczalni oraz odpady tworzyw sztucznych o temperaturze pokojowej. Sposób wytwarzania recyklingowego betonu asfaltowego obejmuje rozdrabnianie odpadowego asfaltu i odpadowego betonu do wielkości ziarna mniejszej niż 40 mm; usuwanie ze sproszkowanego pyłu oraz odpadowego betonu zanieczyszczeń posiadających żelazo, suszenie, rozdrabnianie zanieczyszczeń w osadzie z oczyszczalni do wielkości ziarna 3-8 mm, usuwanie zanieczyszczeń z odpadowego tworzywa sztucznego w postaci stałej oraz ogrzewanie w celu

uzyskania konsystencji plastycznej. Następnie różnego rodzaju środki powierzchniowo czynne zmieszano z wodą, odpadowym asfaltem, odpadowym betonem, osadem z oczyszczalni, płynnym tworzywem sztucznym. Korzystnym skutkiem opisanego wynalazku jest zmniejszenie emisji toksycznych gazów oraz zmniejszenie kosztów produkcji betonu asfaltowego przy jednoczesnym zachowaniu jego trwałości.

Wynalazek przedstawiony w zgłoszeniu patentowym US2020040186 (A1) ukazuje skład betonu asfaltowego o zwiększonej wodoodporności zawierający 100 części wagowych asfaltu, 5 do 25 części wagowych styrenu kopolimeru styren-izopren-styren 5 do 15 części wagowych żywicy naftowej, 250 do 1000 części wagowych recyklingowej nawierzchni asfaltowej, 1 do 10 części wagowych środka poprawiającego wydajność, 250 do 1000 części wagowych kruszywa, 30 do 150 części wagowych drobnego proszku kruszywa i 0,1 do 2 części wagowych włókna celulozowego. Zastosowanie kopolimeru styren-izopren-styren jest ograniczenie powstawania spękań betonu asfaltowego. Podczas gdy, odpowiednie właściwości adhezyjne i wodoodporne betonu asfaltowego są osiągane przez dodatek dowolnej żywicy naftowej o temperaturze topnienia przewyższającej 100°C. Dodatek środka poprawiającego wydajność powoduje przywrócenie właściwości fizycznych recyklingowanej nawierzchni asfaltowej w wyniku obecności składnika siarkowego. Zastosowanie włókien celulozowych zapewnia odpowiednią się rozciągającą.

W zgłoszeniu patentowym CN106883629 (A) opisano metodę przygotowania mieszanki mineralno-asfaltowej zawierającej granulat asfaltowy w technologii na ciepło. Przedstawiona metoda obejmuje odzysk i obróbkę wstępną granulatu asfaltowego w celu uzyskania mieszaniny, mieszanie ścinające mieszaniny granulatu asfaltowego, plastyfikatora, glicerolu, bentonitu, hydroksypropylometylocelulozy i lekkiego oleju przez 30–40 minut w temperaturze 50–60°C do uzyskania mieszaniny asfaltowej, dodanie roztworu alkoholu etylowego, ftalanu dioktylu i poliizobuten do otrzymanej mieszaniny asfaltowej, ogrzewanie do 80-90°C, mieszanie przez 20-30 minut, ogrzewanie do 110-120°C, dodawanie środka regenerującego i ciągłe mieszanie przez 5-10 minut, otrzymując zregenerowany asfalt. Korzystnym skutkiem przedstawionego wynalazku jest ułatwiona regeneracja granulatu asfaltowego w wyniku jednoczesnego dodawania glicerolu i bentonitu. Dodatek izobutylenu korzystnie wpływa na ponowne przetapianie asfaltu oraz wspomaga regenerację asfaltu z granulatu asfaltowego. Synergiczne działanie diwodorofosforanu sodu i dicykloheksyloaminy obniża jego temperaturę mięknienia i poprawia plastyczność asfaltu po regeneracji.

W zgłoszeniu patentowym US2020040186 (A1) przedstawiono skład betonu asfaltowego o zwiększonej wodoodporności zawierający 100 części wagowych asfaltu, 5-25 części wagowych kopolimeru styren-izopren-styren, 5-15 części wagowych żywicy naftowej, 250-1000 części wagowych granulatu asfaltowego, 1-10 części wagowych środka poprawiającego wydajność, 25-1000 części wagowych kruszywa, 30-150 części wagowych wypełniacza oraz 0,1-2 części wagowych włókna celulozowego. Korzystnym skutkiem jest poprawa wodoodporności betonu asfaltowego wynikająca z wysokiej kohezji i adhezji jego składników a także poprawa trwałości, odporności na koleinowanie, starzenie i/lub odmycie kruszywa z lepiszcza uzyskanego betonu asfaltowego.

Wynalazek przedstawiony w zgłoszeniu patentowym CN103833267 (A) dotyczy łatwej w budowie oraz trwałej mieszanki asfaltowej zawierającej granulat asfaltowy otrzymanej technologią na gorąco oraz sposobu jej wytwarzania. Opisany skład mieszanki zawiera asfalt pozyskany z ropy naftowej, kruszywo oraz granulat asfaltowy. Masa asfaltu oraz masa asfaltu zawartego w granulacie asfaltowym jak również masa kruszywa mineralnego oraz masa kruszywa mineralnego zawartego granulacie asfaltowym stanowi 100:(5,5-6,5). Nowe i odpadowe kruszywa mineralne stanowią odpowiednio 50-70% i 30-50% kruszywa mineralnego. Sposób przygotowania mieszanki asfaltowej według tego wynalazku obejmuje ogrzewanie kruszywa mineralnego oraz granulatu asfaltowego do temperatury 180-200°C i 100-140°C przez 60-90 sekund, dodanie asfaltu o temperaturze 160-170°C, mieszanie przez 60-90 sekund do uzyskania współczynnika wypełnienia większego lub równego 3,6. Korzystnym skutkiem przedstawionego wynalazku jest wytworzenie mieszanki asfaltowej charakteryzującej się doskonałą stabilnością w wysokich temperaturach, wysokim modułem sprężystości, doskonałymi właściwościami hydrofobowymi, wysoką odpornością zmęczeniowa oraz łatwą procedurą wytwarzania. Wytworzony beton asfaltowy zastosowany na warstwie nawierzchniowej może zmniejszyć jego naprężenia i odkształcenia resztkowe spowodowane obciążeniem pojazdu oraz poprawić odporność nawierzchni drogowej na uszkodzenia.

Wynalazek przedstawiony w zgłoszeniu patentowym CN106186837 (A) opisuje mieszankę mineralno-asfaltową o wysokiej zawartości granulatu asfaltowego przygotowaną w technologii na ciepło. Mieszanka ta zawiera 50-70% granulatu asfaltowego, 28,2-47,2 kruszywa,1,8-2,8% asfaltu oraz 0,3-0,5% regeneratora w stosunku do masy asfaltu. Sposób wytwarzania mieszanki asfaltowej obejmuje odzysk granulatu asfaltowego, kruszenie i przesiewanie granulatu asfaltowego oraz przygotowanie mieszanki mineralno-asfaltowej z destruktem asfaltowym w technologii na ciepło, Granulat asfaltowy, kruszywo, asfalt oraz środek regenerujący zostały wykorzystane zgodnie z wymaganiami proporcji dla materiałów wyjściowych i zostały poddane mieszaniu zgodnie z konwencjonalną techniką produkcji mieszanek na ciepło, w której temperatura mieszania wynosi 120-140°C, a czas mieszania wynosi 20-35 sekund. Korzystnym skutkiem przedstawionego wynalazku jest zwiększenie ilości destruktu asfaltowego do betonu asfaltowego wytworzonym w technologii na ciepło.

Z artykułu Xin Yu, Fuqiang Dong, Gongying Ding, Shengjie Liu, Shihui Shen "Rheological and microstructural properties of foamed epoxy asphalt" Construction and Building Materials 114 (2016) 215-222 znany jest sposób tworzenia trójwymiarowej usieciowanej struktury związków epoksydowych. Sposób ten polega na zmieszaniu upłynnionego asfaltu ze środkiem utwardzającym a następnym dodaniu żywicy epoksydowej. W wyniku reakcji chemicznej środka utwardzającego i żywicy epoksydowej tworzy się wewnętrzna, trójwymiarowa struktura ograniczająca ruchy składników asfaltu.

Celem wynalazku jest wytworzenie mieszanek mineralno-asfaltowych z granulatem asfaltowym o podwyższonej odporności na działanie wody i mrozu.

Istotą sposobu wytwarzania mieszanki mineralno-asfaltowej z zastosowaniem związku organicznego, w którym mieszanka zawiera kruszywo drobne, kruszywo grube, wypełniacz, granulat asfaltowy oraz asfalt, **jest to**, że miesza się związek organiczny - chitozan wraz z czynnikiem sieciującym w postaci wodnego roztworu epichlorohydryny o stężeniu 99% w proporcjach wagowych 1:1 do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie powstałą mieszaninę dodaje się do rozgrzanego asfaltu w ilości od 2 do 10% wagowo masy asfaltu i miesza się do uzyskania jednolitej mieszaniny. **Oddzielnie** miesza się rozgrzane kruszywo drobne i kruszywo grube z granulatem asfaltowym i wypełniaczem wapiennym. **W dalszej kolejności** dodaje się do mieszanki mineralnej powstałą mieszaninę asfaltową i miesza się do momentu całkowitego otoczenia kruszyw. **Po czym** mieszankę mineralno-asfaltową zagęszcza się.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest zwiększona odporność na działanie wody i mrozu, wynikająca z synergicznego działania chitozanu oraz epichlorohydryny prowadząca do powstawania wewnątrz asfaltu usieciowanej kowalencyjnie struktury, która otacza ziarna wypełniacza prowadząc do wzrostu odporności na działanie wody i mrozu.

Kolejną zaletą stosowania wynalazku jest ograniczenie ilości związków chemicznych wprowadzanych do mieszanki mineralno asfaltowej, w porównaniu do dotychczas znanych sposobów modyfikacji asfaltu z zastosowaniem chitozanu oraz uproszczenie procedury modyfikacji asfaltu co umożliwia zastosowanie proponowanego rozwiązania bezpośrednio w wytwórniach mas bitumicznych.

Przykłady

Mieszanki mineralno-asfaltowe z betonu asfaltowego o maksymalnym uziarnieniu kruszywa 16 przeznaczone na warstwę wiążącą - AC 16 W, przygotowywano w laboratorium według składu przedstawionego w tabeli 1.

Tabela 1. Składniki mieszanki mineralno-asfaltowej w 1 i 2 przykładzie wykonania

Nazwa składnika mieszanki	Udział wagowych składników w mieszance [%]	
	mieszanka mineralna	mieszanka mineralno-asfaltowa
Wypełniacz wapienny	1,0	1,0
Kruszywo drobne 0/2	17,0	16,2
Kruszywo grube 2/8	25,0	23,9
Kruszywo grube 8/11	17,0	16,2
Kruszywo grube 11/16	20,0	19,1
Kruszywo z granulatu asfaltowego 16 GRA 0/11	20,0	19,1
Mieszanina asfaltu 35/50 z chitozanem i epichlorochidryną		3,32
Asfalt z granulatu asfaltowego		1,18

Wykonanie mieszanek mineralno-asfaltowych w przykładach wykonania przeprowadzono według poniżej opisanych czynności.

Poszczególne składniki i parametry dla poszczególnych mieszanek przedstawiono w tabeli 2.

chitozan o lepkości 60 mPa*s zbadanej wg normy ASTM D 2162 w ilości mas wymieszano z czynnikiem sieciującym w postaci wodnego roztworu epichlorochydryny o gęstości 1,189 g/mL zbadanej wg normy PN-EN 1131:1999 o stężeniu 99% w ilości me do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Otrzymaną mieszaninę w ilości mm dodano do asfaltu drogowego 35/50 o penetracji 45,00 zbadanej w 25°C wg normy PN-EN 1426:2009 rozgranego do temperatury 175 °C w ilości 2000g i mieszano mieszadłem mechanicznym z prędkością obrotową 3000 rpm przez czas 30 min. do uzyskania jednolitej mieszaniny. Procentowa wagowa ilość dodanej mieszaniny wynosiła um w stosunku do masy asfaltu. Oddzielnie rozgrzano kruszywo drobne i kruszywo grube do temperatury 175°C a następnie wymieszano z granulatem asfaltowym o temperaturze T3 i wypełniaczem wapiennym o temperaturze 23°C. Do uzyskanej mieszanki mineralnej w ilości 28650 g. dodano powstałą wcześniej mieszaninę asfaltową w ilości 996 g. i mieszano do momentu całkowitego otoczenia kruszyw. Następnie z uzyskanej mieszanki mineralno-asfaltowej, w temperaturze 140°C zagęszczono próbki przeznaczone do badania odporności na działanie wody i mrozu, mierzone wskaźnikiem ITSR zgodne z normą PN-EN 12697-12:2008 oraz z uszczegółowieniem wg. WT2 2014 oraz do badań sztywności metodą IT-CY w 10°C zgodnie z normą PN EN 12697–26:2012.

Tabela 2. Dane dotyczące przykładów wykonania

Wyszczególnienie	1 przykład wykonania	2 przykład wykonania
Ilość chitozanu mas [g]	20	100
Ilość epichlorohydryny me [g]	20	100
Ilość dodanej mieszaniny mm [g]	40	200
Ilość dodanej mieszaniny um [%]	2	10
Temperatura granulatu asfaltowego T3 [°C]	23	60
Odporność na działanie wody i mrozu ITSR [%]	83	83

W celu skonfrontowania wyników przeprowadzonych badań z zastosowaniem wynalazku z wynikami badań z zastosowaniem asfaltu modyfikowanego polimerem SBS, zrealizowano ten proces z zastosowaniem materiałów pochodzących z tego samego źródła oraz składem ilościowym przedstawionym w tabeli 1, zamieniając mieszaninę asfaltu 35/50 z chitozanem i epichlorochidryną na asfalt modyfikowany PMB 25/55-60 o penetracji 38,0 zbadanej w 25°C wg normy PN-EN 1426:2009. Odporność na działanie wody i mrozu, mierzona wskaźnikiem ITSR zgodne z normą PN-EN 12697-12:2008 oraz z uszczegółowieniem wg. WT2 201 wytworzonej mieszanki wynosiła 81%.

RZECZNIK PATENTOWY
mgr inż. Maciej Nowicki
Nr wp. 3476