

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246210 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443612**

(22) Data zgłoszenia: **2023.01.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.07.17 BUP 29/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.16 WUP 51/2024**

(51) MKP:

C08L 95/00 (2006.01)

C08L 5/08 (2006.01)

- (73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL
UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
W LUBLINIE, Lublin, PL
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
SZYMON MALINOWSKI, Lublin, PL
AGNIESZKA WOSZUK, Lublin, PL
WOJCIECH FRANUS, Prawiedniki, PL
MAŁGORZATA WIŚNIEWSKA, Konopnica, PL
- (74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Maciej Nowicki, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Sposób modyfikacji lepizczy asfaltowych za pomocą dodatku organiczno-mineralnego

PL 246210 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych z zastosowaniem dodatku organiczno-mineralnego, zwiększającego odporność lepiszczy asfaltowych na działanie soli odladzających i zmniejszenie potrzeb remontowych nawierzchni wykonanych z zastosowaniem modyfikowanego lepiszcza asfaltowego.

Dotychczas znanych jest kilka sposobów modyfikacji lepiszczy asfaltowych. Z artykułu Bhupendra Singh, Praveen Kumar, Effect of polymer modification on the ageing properties of asphalt binders: Chemical and morphological investigation, wiadomo że najbardziej popularnymi elastomerami i plastomerami, stosowanymi do modyfikacji nawierzchni lepiszczy asfaltowych są styren-butadien-styren (SBS) i octan etylenowinylowy (EVA). Wynikiem modyfikacji lepiszczy asfaltowych syntetycznymi polimerami jest zwiększenie odporności uzyskanego asfaltu na działanie wysokich i niskich temperatur oraz zwiększenie trwałości zmęczeniowej nawierzchni asfaltowej wykonanej z zastosowaniem zmodyfikowanego asfaltu.

Z opisu patentowego [CN114806195A](#) znany jest sposób otrzymywania asfaltu modyfikowanego polimerami. Zmodyfikowany asfalt zawiera 90–100 części asfaltu, 6–12 części oleju naftowego, 1–3 części Ti3C2MXene, 3–5 części nanodwutlenku tytanu, 3–5 części eteru diglicydylowego 1,4-butanodiolu i 6–12 części mieszaniny SBS/SEBS. Sposób otrzymywania asfaltu modyfikowanego 25 mL–40 mL roztworu kwasu fluorowodorowego o udziale masowym 40%–50% wlewa się do pojemnika, następnie dodaje się 1,5–3 g proszku prekursora Ti3AlC2, uzyskaną mieszaninę utrzymuje się w kąpeli lodowej przez 10–20 min. Następnie mieszaninę miesza się w 50–70°C i 600–800 rad/min przez 30–40 h i umieszcza w wirówce i odwirowuje przy 3000–4500 rad/min przez 10–20 min. Następnie wylewa się supernatant, a roztwór reakcyjny przemywa się i przesącza za pomocą odsysania. Płukanie powtarza się kilka razy, aż pH supernatantu wyniesie 5–6. Otrzymany produkt Ti3C2MXene należy umieścić w suszarce próżniowej w temperaturze 40–80°C. 2) 90–100 części asfaltu podgrzewa się w celu całkowitego usunięcia wilgoci i doprowadzenia go do stanu stopionego i płynięcia oraz dodaje się 6–12 części oleju naftowego. Następnie dodaje się 1–3 części Ti3C2MXene, 3–5 części nanodwutlenku tytanu, 3–5 części eteru diglicydylowego 1,4-butanodiolu i miesza się. W dalszej kolejności otrzymaną mieszaninę podgrzewa się do temperatury 130–160°C, stosując mieszadło ścinające, powoli dodaje się 6–12 części mieszanki SBS/SEBS z prędkością 5–10 g/min i miesza się z prędkością 500–1000 r/min, następnie podnosi się temperaturę ścinania do 3500–6500 r/min i utrzymuje się temperaturę do pełnego pęcznienia po ścinaniu przez 1–1,5 h. Uzyskany asfalt modyfikowany może być wytwarzany w niskiej temperaturze, jest odporny na utlenianie termiczne i na starzenie się w ultrafiolecie.

Wynalazek przedstawiony w opisie patentowym [US2022306865A1](#) ujawnia sposób modyfikacji asfaltu polimerami, gdzie jeden lub więcej kopolimerów styren-butadien, ewentualnie rozpuszczonych w oleju, miesza się z bitumem w temperaturze co najmniej 150°C, a następnie z polisiaczkami dialkilowymi. Asfalt modyfikowany polimerami według wynalazku wykazuje poprawę nawrotu sprężystego i bardzo małą podatność na odkształcenia.

Wynalazek przedstawiony w opisie patentowym [CN114605653A](#) ujawnia sposób wytwarzania i zastosowanie biologicznego elastomeru termoplastycznego zastępującego SBS (styren-butadien-styren). Sposób wytwarzania obejmuje następujące etapy: dodanie kwasu (bezwodnika) lub amidu zawierającego wiązania podwójne węgiel aktywny-węgiel do epoksydowanego oleju roślinnego i poddanie reakcji w stałej temperaturze w celu otrzymania zmodyfikowanego monomeru epoksydowanego oleju roślinnego. Sposób wytwarzania obejmuje następujące etapy: polimeryzację styrenu lub jego pochodnej ze zmodyfikowanego monomeru epoksydowanego oleju roślinnego w celu uzyskania makromonomeru pochodnej typu polistyrenu, mieszanie i rozpuszczanie makromonomeru pochodnej typu polistyrenu w tetrahydrofuranie oraz przeprowadzenie polimeryzacji w stałej temperaturze w celu uzyskania elastomer termoplastyczny typu PS-PA; oraz mieszanie i rozpuszczanie wytworzonego polimeru dwublokowego i makromonomeru pochodnej typu polistyrenu w tetrahydrofuranie oraz prowadzenie polimeryzacji w stałej temperaturze z wytworzeniem elastomeru termoplastycznego typu PS-PA-PS. Wydajność biologicznego elastomeru termoplastycznego zastępującego SBS jest zbliżona do tradycyjnego elastomeru termoplastycznego, zużycie butadienu jest zmniejszone co jest rozwiązaniem przyjaznym środowisku. Zastosowanie asfaltu modyfikowanego może skutecznie poprawić odporność na wysokie i niskie temperatury oraz odporność na zmęczenie asfaltu.

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 patentowego [P.238473](#) znany 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. Sposób wytwarzania mieszanki mineralno-asfaltowej z zastosowaniem związku organicznego, w którym mieszanka zawiera kruszywo drobne, kruszywo grube, wypełniacz, granulát asfaltowy oraz asfalt, polega na tym, 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. Efektem jest zwiększona odporność na działanie wody i mrozu otrzymanej mieszanki mineralno-asfaltowej.

Z opisu patentowego [DE1951599](#) (A1) znane jest lepiszcze o doskonałych właściwościach adhezyjnych, w szczególności, w odniesieniu do wypełniaczy kamiennych. Składa się z mieszaniny asfaltu destylacyjnego o bardzo dobrych właściwościach adhezyjnych, ale stosunkowo dużej penetracji, z asfaltem poddanym utleniającemu rozdmuchiwanemu. Materiał ten zachowuje swoją plastyczność w warunkach zimowych, jest odporny na działanie odladzających kompozycji soli i jest odporny na opony z kolcami.

Z publikacji Wozzuk A., Franus W. 2017 A review of the application of zeolite materials in Warm Mix Asphalt technologies. Applied sciences, 7, 293, wiadomo, że zeolity stosowane są jako dodatki zawierające wodę w celu spieniania asfaltu i obniżenia temperatury produkcji i zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych, w skrócie MMA, od 15 do 40°C, w efekcie czego uzyskuje się tzw. „mieszanki mineralno-asfaltowe na ciepło”.

Z opisu patentowego nr PL230907(B1) znany jest sposób spieniania asfaltu, w którym do gorącego asfaltu o temperaturze od 145°C do 180°C dodaje się mieszaninę zeolitu z wodą w ilości od 2% do 10% wagowo w stosunku do masy asfaltu i miesza się do momentu rozpoczęcia spieniania asfaltu. Następnie spieniony asfalt dodaje się do mieszanki mineralnej o temperaturze od 115°C do 140°C i miesza się do uzyskania całkowitego otoczenia kruszywa asfaltem. Powstałą mieszankę mineralno-asfaltową kondycjonuje się i zagęszcza w temperaturze 105°C–130°C.

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych z zastosowaniem chitozanu. Jego istotą jest to, że chitozan i zeolit naturalny lub syntetyczny w proporcji masowej 1 : 2 dodaje się do upłynnionego lepiszcza asfaltowego w ilości od 3 do 12% w stosunku do masy lepiszcza asfaltowego i miesza się w temperaturze od 150 do 180°C do uzyskania homogenicznej mieszaniny przez czas od 15 do 60 min mieszadłem mechanicznym, po czym zmodyfikowane lepiszcze asfaltowe kondycjonuje się w temperaturze mieszania przez czas od 30 do 90 min.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest ograniczenie wprowadzania atomów chloru w struktury składników zmodyfikowanych lepiszczy asfaltowych na drodze reakcji substytucji. Powoduje to zwiększenie odporności lepiszczy asfaltowych na destrukcyjne działanie soli odladzających stosowanych w trakcie okresu jesienno-zimowego. Kolejnym korzystnym skutkiem zahamowania wprowadzania atomów chloru w struktury węglowodorów budujących lepiszcza asfaltowe jest ograniczenie zmiany ich polarności, co w konsekwencji ogranicza oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy węglowodorowymi składnikami lepiszcza asfaltowego prowadzące do twardnienia asfaltu. Ponadto, korzystnym skutkiem

wynalazku jest ograniczenie zmian strukturalnych lepiszczy asfaltowych modyfikowanych dwuskładnikowym dodatkiem mineralno-organicznym, prowadzących do zmiany oddziaływań występujących pomiędzy nimi. Kolejną zaletą jest ograniczenie wprowadzania zakwaszonych roztworów do środowiska naturalnego negatywnie wpływających na faunę i florę. Do korzystnych skutków stosowania wynalazku należy również ograniczenie ilości związków chemicznych wprowadzanych do lepiszczy asfaltowych w porównaniu do dotychczas znanych sposobów modyfikacji lepiszczy asfaltowych asfaltu z zastosowaniem polimerów.

Przykłady

Chitozan o masie cząsteczkowej $\sim 200,00$ kDa i lepkości 1250 cPs w ilości m_{ch} wymieszano mechanicznie przez czas t_m z zeolitem Z o powierzchni właściwej F_z zbadanej zgodnie z normą ISO 9277:2010, powierzchni mezoporów X_z zbadanej zgodnie z normą ISO 9277:2010 i objętości mezoporów Y_z zbadanej zgodnie z normą ISO 9277:2010 w ilości m_z . Uzyskaną mieszaninę w ilości m_m dodano do lepiszcza asfaltowego typu As o penetracji Pen zbadanej zgodnie z normą PN-EN 1426:2009 rozgrzanego do temperatury 160°C o masie m_a i mieszano ścinającym mieszadłem mechanicznym z prędkością obrotową f przez czas t_1 w temperaturze T_1 do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Uzyskane modyfikowane lepiszcze asfaltowe kondycjonowano w temperaturze T_1 przez czas t_2 , po czym pozostawiono w temperaturze otoczenia przez 24 godz. Dla uzyskanych modyfikowanych lepiszczy asfaltowych przeprowadzono erozję solną 10% roztworem A o początkowym pH_0 przez okres 7 dni. Symulację erozji solnej przeprowadzono dla próbek lepiszczy asfaltowych o masie m_{p1} . Po upływie tego czasu zbadano pH roztworu erodującego pH_1 i wyznaczono różnicę ΔpH roztworu erodującego oraz przeliczono ją na jednostkę masy erodowanego lepiszcza asfaltowego $\Delta\text{pH}/\text{m}$. Następnie zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ($I_{\text{C=O}}$), hydroksylowy ($I_{\text{CH}_2\text{-OH}}$), aromatyczności (I_{ar}) oraz chlorkowy ($I_{\text{C-Cl}}$). Poszczególne składniki i parametry dla poszczególnych zmodyfikowanych lepiszczy asfaltowych przedstawiono w tabeli 1.

W celu skonfrontowania wyników przeprowadzonych badań z zastosowaniem wynalazku z wynikami badań dla lepiszczy asfaltowych niemodyfikowanych według wynalazku, zrealizowano symulację erozji solnej zgodnie z poniższą procedurą nr 1:

Lepiszcze asfaltowe typu As o penetracji Pen zbadanej zgodnie z normą PN-EN 1426:2009 rozgrzano do temperatury 160°C i przygotowano próbkę o masie m_{p1} , po czym pozostawiono w temperaturze otoczenia przez 24 godz. Następnie przeprowadzono erozję solną 10% roztworem A o początkowym pH_0 przez okres 7 dni. Po upływie tego czasu zbadano pH roztworu erodującego pH_1 i wyznaczono różnicę ΔpH roztworu erodującego oraz przeliczono ją na jednostkę masy erodowanego asfaltu $\Delta\text{pH}/\text{m}$. Następnie zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ($I_{\text{C=O}}$), hydroksylowy ($I_{\text{CH}_2\text{-OH}}$), aromatyczności (I_{ar}) oraz chlorkowy ($I_{\text{C-Cl}}$). Poszczególne składniki i parametry dla poszczególnych zmodyfikowanych lepiszczy asfaltowych przedstawiono w tabeli 2.

W celu skonfrontowania wyników przeprowadzonych badań z zastosowaniem wynalazku z wynikami badań dla lepiszczy asfaltowych modyfikowanych chitozanem, zrealizowano symulację erozji solnej zgodnie z poniższą procedurą nr 2:

Chitozan o masie cząsteczkowej $\sim 200,00$ kDa i lepkości 1250 cPs w ilości m_{ch} dodano do lepiszcza asfaltowego typu As o penetracji Pen zbadanej zgodnie z normą PN-EN 1426:2009 rozgrzanego do temperatury 160°C o masie m_a i mieszano ścinającym mieszadłem mechanicznym z prędkością obrotową f przez czas t_1 w temperaturze T_1 do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Uzyskane modyfikowane lepiszcze asfaltowe kondycjonowano w temperaturze T_1 przez czas t_2 , po czym pozostawiono w temperaturze otoczenia przez 24 godz. Dla uzyskanych modyfikowanych lepiszczy asfaltowych przeprowadzono erozję solną 10% roztworem A o początkowym pH_0 przez okres 7 dni. Symulację erozji solnej przeprowadzono dla próbek lepiszczy asfaltowych o masie m_{p1} . Po upływie tego czasu zbadano pH roztworu erodującego pH_1 i wyznaczono różnicę ΔpH roztworu erodującego oraz przeliczono ją na jednostkę masy erodowanego lepiszcza asfaltowego $\Delta\text{pH}/\text{m}$. Następnie zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ($I_{\text{C=O}}$), hydroksylowy ($I_{\text{CH-OH}}$, $I_{\text{C-OH}}$, $I_{\text{CH}_2\text{-OH}}$), aromatyczności (I_{ar}) oraz chlorkowy ($I_{\text{C-Cl}}$). Poszczególne składniki i parametry dla poszczególnych zmodyfikowanych lepiszczy asfaltowych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 1
Dane dotyczące przykładów otrzymywania zmodyfikowanego lepiszcza asfaltowego

| Wyszczególnienie | 1 przykład wykonania | 2 przykład wykonania |
|--|-----------------------------------|---------------------------|
| Ilość chitozanu m_{ch} [g] | 6,26 | 6,26 |
| Czas mieszania t_m [s] | 15 | 60 |
| Zeolit Z | Zeolit naturalny klinoptilolit | Zeolit syntetyczny NaA |
| Powierzchni właściwa zeolitu F_z [$m^2 \cdot g^{-1}$] | 19 | 22 |
| Powierzchnia mezoporów zeolitu X_z [$m^2 \cdot g^{-1}$] | 7,3 | 6,9 |
| Objętości mezoporów zeolitu Y_z [$cm^3 \cdot g^{-1}$] | 0,052 | 0,235 |
| Ilość zeolitu m_z [g] | 3,13 | 3,13 |
| Masa mieszaniny m_m [g] | 9,39 | 9,39 |
| Typ lepiszcza asfaltowego As | 20/30 | 20/30 |
| Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm] | 24,6 | 24,6 |
| Ilość lepiszcza asfaltowego m_a [g] | 313 | 78,25 |
| Prędkość obrotowa f [1/min] | 4000 | 4000 |
| Czas mieszania t_1 [min] | 45 | 90 |
| Temperatura kondycjonowania T_1 [°C] | 150 | 180 |
| Czas kondycjonowania t_2 [min] | 30 | 90 |
| Rodzaj roztworu A | $MgCl_2$ | NaCl |
| Początkowe pH_0 roztworu A | 8,70 | 8,42 |
| Masa próbki asfaltu m_{p1} [g] | 5,09 | 3,27 |
| pH roztworu erodującego po erozji pH_1 | 8,28 | 7,24 |
| Różnica pH ΔpH | 0,14 | 0,289 |
| Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego $\Delta pH/m$ [1/g] | 0,028 | 0,36 |
| $I_{C=O}$ | 0,0021 | 0,006 |
| I_{CH_2-OH} | 0,003 | 0,003 |
| I_{C-Cl} | 0,005 | 0,004 |
| I_{ar} | 0,0148 | 0,032 |

T a b e l a 2
Dane dotyczące symulacji erozji solnej dla lepiszczy asfaltowych niemodyfikowanych

| Wyszczególnienie | | |
|--|-------------------|--------|
| Typ lepiszcza asfaltowego As | 20/30 | 20/30 |
| Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm] | 24,6 | 24,6 |
| Masa próbki asfaltu m_{p1} [g] | 3,60 | 3,10 |
| Rodzaj roztworu A | MgCl ₂ | NaCl |
| Początkowe pH ₀ roztworu A | 8,70 | 8,42 |
| pH roztworu erodującego po erozji pH ₁ | 7,10 | 6,70 |
| Różnica pH ΔpH | 1,32 | 3,72 |
| Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego $\Delta pH/m$ [1/g] | 0,367 | 0,55 |
| I_{C-O} | 0,0023 | 0,0026 |
| I_{CH_2-OH} | 0,007 | 0,0072 |
| I_{C-Cl} | 0,006 | 0,006 |
| I_{ar} | 0,0089 | 0,008 |

T a b e l a 3
Dane dotyczące symulacji erozji solnej dla lepiszczy asfaltowych modyfikowanych chitozanem

| Wyszczególnienie | | |
|--|-------------------|--------|
| Ilość chitozanu m_{Ch} [g] | 6,26 | 6,26 |
| Typ lepiszcza asfaltowego As | 20/30 | 20/30 |
| Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm] | 24,6 | 24,6 |
| Ilość lepiszcza asfaltowego m_a [g] | 313 | 78,25 |
| Prędkość obrotowa f [1/min] | 4000 | 4000 |
| Czas mieszania t_1 [min] | 45 | 90 |
| Temperatura kondycjonowania T_1 [°C] | 150 | 180 |
| Czas kondycjonowania t_2 [min] | 30 | 90 |
| Rodzaj roztworu A | MgCl ₂ | NaCl |
| Początkowe pH ₀ roztworu A | 8,70 | 8,42 |
| Masa próbki lepiszcza asfaltowego m_{p1} [g] | 3,26 | 3,31 |
| pH roztworu erodującego po erozji pH ₁ | 7,90 | 6,92 |
| Różnica pH ΔpH | 0,80 | 1,50 |
| Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego $\Delta pH/m$ [1/g] | 0,245 | 0,454 |
| I_{C-O} | 0,0023 | 0,0072 |
| I_{CH_2-OH} | 0,0045 | 0,004 |
| I_{C-Cl} | 0,006 | 0,005 |
| I_{ar} | 0,0401 | 0,0376 |

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych z zastosowaniem chitozanu, **znamienny tym**, że chitozan i zeolit miesza się w proporcji 1 : 2 mechanicznie przez czas od 15 do 60 s, a następnie uzyskaną mieszaninę dodaje się do upłynnionego lepiszcza asfaltowego w ilości od 3 do 12% w stosunku do masy lepiszcza asfaltowego i miesza się w temperaturze od 150 do 180°C do uzyskania homogenicznej mieszaniny przez czas od 45 do 90 min. ścinającym mieszadłem mechanicznym, po czym zmodyfikowane lepiszcze asfaltowe kondycjonuje się w temperaturze mieszania przez czas od 30 do 90 min.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że zeolit jest zeolitem syntetycznym.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że zeolit jest zeolitem naturalnym.