(19) DANMARK

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **160709 B**

(21) Patentansøgning nr.: **1175/89**

(51) Int.Cl.[5] **C 04 B 28/36**

(22) Indleveringsdag: **10 mar 1989**

(41) Alm. tilgængelig: **11 sep 1990**

(44) Fremlagt: **08 apr 1991**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: ***KKKK A/S; Islands Brygge 22; 2300 København S, DK**

(72) Opfinder: **Leif Holbaum Aarsleff *Larsen; DK**

(74) Fuldmægtig: **Firmaet Chas. Hude**

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af syrefaste svovlbetonrør.

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 2118163
US pat. nr. 4058500, 4188230, 4311826

(57) Sammendrag:

1175-89

Syrefaste betonemner, især svovlbetonrør af et konstruktionsmateriale, der er sammensat på basis af en sådan sammensætning af portlandcementbeton, der er velegnet til rørfremstilling ved tørmetoden, idet rumfangsandelen af portlandcement, fyldstof og vand er erstattet med i det væsentlige samme rumfangsandel af svovlcement og fyldstof, mens andelen af de øvrige bestanddele er i det væsentlige uændret. Svovlbetonrørene fremstilles ved sammenblanding af bestanddelene og indstilling til en temperatur, hvor svovlcementen er flydende. Ved denne temperatur udstøbes svovlbetonen under kraftig vibrering under anvendelse af et formudstyr, som er foropvarmet til en temperatur op til 160°C. De støbte rør kan afformes umiddelbart efter udstøbningen og har efter kun 1 døgn en sådan styrke, at de kan leveres til en byggeplads. Svovlbetonrør er velegnede til anvendelse i aggressive miljøer, idet de er bestandige overfor syre- og saltangreb.

DK 160709 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af syrefaste svovlbetonrør.

Af hensyn til forståelsen defineres i det følgende nogen udtryk, som anvendes i nærværende beskrivelse og krav:

Portlandcementbeton er en konventionel beton, der sædvanligvis omfatter et hærdende bindemiddel, betegnet portlandcement og tilslagsmaterialer (dvs. sten og sann), finkornet fyldstof samt eventuelt luft, fiberarmeringsmateriale, hjælpestoffer og/eller tilsætningsstoffer. Portlandcementbeton kan på basis af erfaringen og know-how sammensættes til den pågældende anvendelse, som f.eks. almindelig udstøbning. Sammensætningen af en til rørfremstilling ved tørmetoden egnet portlandcementbeton, hvor der anvendes vibrering under støbningen, bygger på lang tids erfaring og afhænger bl.a. af hvilket anlæg, der benyttes ved rørfremstillingen, og den påtænkte anvendelse af rørene.

Svovlbeton = svovlcementbeton er en tilsvarende beton, hvor der i stedet for portlandcement anvendes svovlcement. Eksempler på svovlcement kendes fra litteraturen, hvilket beskrives nærmere nedenfor.

Fra US patentskrifterne nr. 4.311.826, 4.348.313 og 4.391.969 kendes svovlcementformuleringer, som omfatter elementært svovl og en blødgører. Blødgøreren, der sædvanligvis udgør ca. 5%, er sammensat af en blanding i forholdet 1:1 af dicyklopentadien og oligomerer af cyklopentadien. Fra US patentskrift nr. 4.293.463 kendes en svovlcementformulering, der omfatter svovl, en viskositetsforøgende, overfladeaktiv, findelt partikelformet stabilisator, f.eks. flyveaske, samt et olefinisk hydrocarbonpolymermateriale afledt af jordolie og med et indhold af ikke-flygtige bestanddele på over 50 vægt% og et minimalt jodtal på ca. 100 cg/g, hvilken polymer er i stand til at reagere med svovl til dannelse af en svovlholdig polymer (se spalte 2, linie 29-37). Tilsvarende svovlcementformuleringer er beskrevet i US patentskrift nr. 4.058.500.

Svovlcement kan anvendes som erstatning for konventionel cement til fremstilling af beton. Den derved opnåede svovlbeton udmærker sig ved at være bestandig overfor salt- og syreangreb, hvilket f.eks. almindelig portlandcementbeton ikke er. Ved fremstilling af svovlbeton udgør svovlcementen det eneste bindemiddel. Svovlcementen bliver ved opvarmning til ca. 135°C flydende, hvorved svovlbetonen får en bearbejdelighed svarende til bearbejdeligheden hos almindelig beton. Ved afkøling, som almindeligvis sker inden for få timer, udvikler svovlbetonen sig med enestående egenskaber, blandt andet kan der opnås trykstyrker på ca. 40-60 MPa, trækstyrker på ca. 8-12 MPa, stor slag- og slidstyrke, absolut vandtæthed, bestandighed over for syre- og saltangreb samt bestandighed over for frysetø-påvirkninger. Eksempler på svovlbeton og fremstilling deraf er beskrevet i US patentskrifterne nr. 4.025.352, 4.496.659, 4.332.911 og 4.332.912.

På grund af disse egenskaber har svovlbeton fundet anvendelse på mange områder, hvor der er aggressive miljøer, og hvor almindelig portlandcementbeton bliver nedbrudt. Typiske områder, hvor svovlbetons særlige egenskaber er af speciel interesse, er ved fremstilling af gulve, belægninger, fundamenter, vægge, syrebassiner, tanke, kloaksystemer og lignende.

Selv om der således er mange grunde til at anvende svovlbeton, har man ikke hidtil fundet nogen acceptabel metode til fremstilling af betonrør ud fra svovlbeton. Der er ganske vist foreslået forskellige metoder til fremstilling af sådanne rør, men ingen af disse metoder kan betragtes som tilfredsstillende set fra et teknisk-økonomisk synspunkt. Eksempler på kendte metoder til fremstilling af svovlbetonemner fremgår af følgende patentskrifter:

I US patentskrift nr. 3.954.480 beskrives betonmaterialer, betongenstande og fremgangsmåder til fremstilling af genstandene, hvor en del af den konventionelle cement er erstattet med svovl, fortrinsvis blødgjort svovl. Der er således tale om en

kombination af svovlcementbeton og konventionel beton. Ved fremstilling af disse betongenstande eller betonvarer bliver materialet formet til den ønskede form og sammenpresset, hvorefter produktet skal henstå for at sikre hel eller delvis hydratisering af cementbestanddelen. Derefter opvarmes det hydratiserede produkt til en temperatur, der ligger over svovlets smeltepunkt, for at plastificere svovlet, hvorefter den fremstillede betonvare afkøles og er færdig. Denne proces er meget tidskrævende, idet der dels kræves tid til den delvise eller fuldstændige hydratisering af cementen, og idet varmebehandlingen normalt gennemføres ved opvarmning i 1 til 5 timer ved en temperatur på 121-177°C. Desuden betyder indholdet af konventionel cement, at man ikke i fuldt omfang opnår svovlbetons ovennævnte fordele.

I US patentskrift nr. 4.134.775 beskrives genstande, der er anvendelige som strukturelementer, f.eks. mursten, bygningsblokke, støbeforme, gesimser og lignende, bestående i det væsentlige af en tredimensionel matrix af størknet svovl og et fast partikelformet, uorganisk materiale fordelt i matrixen, hvilket partikelformede, uorganiske materiale udgør 20 til 80 vægt% af genstanden. I det mindste en del af det partikelformede, uorganiske materiale er ikke-fragmenteret flyveaske, idet flyveasken udgør 20-60 vægt% af genstanden. Det partikelformede, uorganiske materiale har en partikelstørrelse i området fra 0,0005-10,0 mm, og den maksimale partikelstørrelse skal være lille i sammenligning med genstandens mindste dimension. Genstanden fremstilles ved at blande svovlbeton ved rumtemperatur og anbringe blandingen i en form. Herefter opvarmes blandingen, indtil svovlet smelter. Ved den efterfølgende afkøling opnår materialet sin styrke. En sådan genstand har en hårdhed, der er signifikant større end for størknet svovl og en trykstyrke, der er større end den, der opnås hos ældet, udstøbt beton. De fremstillede genstande kan også udformes som små pellets ved ekstrudering. Sådanne pellets kan gensmeltes til brug på stedet. Den fra US patentskrift nr. 4.134.775 beskrevne teknik er tidskrævende, og den kan kun anvendes til

små genstande, og kan således ikke anvendes til rørproduktion i industriel målestok.

I US patentskrift nr. 4.256.499 beskrives formede svovlbetongenstande og fremstillingen af disse ud fra et støbeligt materiale af mineralaggregat, mineralbindemiddel, en svovlbestanddel, såsom elementært svovl, og en flydende bærer, såsom vand. Blandingen sammenpresses og formes til et formet legeme ved et forhøjet tryk, tørres for at fordampe den flydende bærer og opvarmes for at smelte svovlet, hvorefter genstanden afkøles for at størkne svovlet, hvorved mineralmaterialerne bindes ind i en matrix med svovl. Anvendelsen af en flydende bærer giver en besværlig og tidsrøvende fremstillingsproces, idet materialet efter at være blevet komprimeret og udstøbt skal tørre indtil den flydende bærer i det væsentlige er fordampet.

I US patentskrift nr. 4.426.458 beskrives et fiberarmeret svovlbetonmateriale, der ifølge skriftet foreslås anvendt til fremstilling af betongenstande, som f.eks. belægningsten, strukturelementer, kantsten, afløbsrender og rør. Svovlbetonmaterialet omfatter svovlcement, aggregat og fiberelementer i form af bundter af filamenter med en længde på mindst 3 cm. Aggregatet kan have følgende partikelstørrelsesfordeling:

15 - 80 vægt% med en diameter større end 4,75 mm, fortrinsvis 1,5 til 4 cm,
5 - 85 vægt% med en diameter fra 150 µm til 4,75 mm,
5 - 15 vægt% med en diameter mindre end ca. 150 µm.

Fremstilling af svovlbetongenstande ifølge dette US patentskrift kan foregå ved sammenblanding af forvarmet aggregat med smeltet svovl og fiberelementer i et blandeapparat ved ca. 120 til ca. 140°C. Efter sammenblanding udstøbes den varme blanding. US patentskriftet beskæftiger sig alene med problematikken i forbindelse med fiberarmering. Der er i skriftet ingen anvisninger, der gør det muligt for fagmanden at fremstille svovlcementbetonrør i industriel målestok.

I EP 0.048.106 beskrives svovlmaterialer, indbefattet svovlbeton, som omfatter partikelformet, uorganisk aggregat, i hvilke materialer aggregatet er bundet i en matrix af svovlkomponenten, hvori er indeholdt et stort antal små, indblandede celler. Genstande, som ifølge skriftet skulle kunne fremstilles ved støbning af sådanne svovlbeton, omfatter f.eks. belægningssten, strukturelementer, kantsten, afløbsrender og rør. Det oplyses dog ikke, hvorledes man kan fremstille rør. De indblandede celler, som f.eks. kan bestå af gasser, såsom luft, oxygen, nitrogen, carbondioxid, halogencarboner eller findelt, porøst partikelformet materiale kan indblandes i materialet på forskellig vis under fremstillingen af svovlmaterialerne. Som en foretrukket fremgangsmåde til fremstilling af svovlbeton angives, at det uorganiske aggregat først forvarmes til en temperatur på ca. 115 til ca. 160°C, hvorefter det blandes i et egnet blandeapparat med den flydende svovlcement, indtil en i alt væsentligt homogen blanding er opnået, idet temperaturen fastholdes under blandeprocessen. Den varme blanding udstøbes efterfølgende ved anvendelse af formudstyr. Tidspunktet for indføring af de små, indblandede celler afhænger af den anvendte metode derfor. EP patentansøgningen vedrører metoder til indblanding af luft, men der gives ingen anvisninger om, hvorledes man skal fremstille svovlcementbetonrør i industriel målestok.

Af yderligere relevant litteratur kan nævnes:

US patentskrift nr. 4.188.230, hvor der beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af cylindriske genstande ud fra svovlbeton ved støbning i stålforme ved stuetemperatur, hvor stålformene vibreres på et vibrationsbord. De fremstillede genstande er imidlertid ganske små, og fremgangsmåden kan ikke anvendes til fremstilling af store svovlbetongenstande, såsom svovlbetonrør. Fra GB patentansøgning nr. 2.118.163 kendes en svovlbetonsammensætning, der indeholder 10 vægt% svovlcement, 10 vægt% flyveaske og 80 vægt% tilslag, hvilket omregnet svarer til 13 rumfangs% svovlcement, 11 rumfangs% flyveaske og

76% tilslag. I ansøgningen er der dog ingen anvisninger, om hvorledes der kan fremstilles svovlbetonrør med store dimensioner ved tørmetoden.

Ulemperne ved fremstillingen af disse og andre svovlbetonvarer er generelt, at den smeltede svovlbeton er meget flydende, hvilket giver problemer såsom behov for mange forme, rensning af formene mellem hver afstøbning, da noget af materialet vil hænge ved, krympning, som igen bevirker forkerte slutdimensioner, bundfældning af aggregatet og segregation af aggregatet og smeltet svovl under afkølingsprocessen. Det har på denne baggrund hidtil været den almindelige opfattelse blandt fagfolk, at produktion af svovlbetonrør kræver specialudstyr og særlig håndtering.

Denne opfattelse hos fagfolk om, at det er en kompliceret opgave at fremstille rør ud fra svovlbeton, underbygges yderligere af, at det blandt fagfolk er kendt, at en fabrikant i Canada gik fallit for 10 år siden efter et forgæves forsøg på fremstilling af svovlbetonrør, og at en virksomhed i USA ligeledes har måttet opgive at fremstille svovlbetonrør selv efter en investering på 1.000.000 US$.

Det kan supplerende oplyses, at det ved International Sulphur Concrete Symposium & Workshop, arrangeret af The Sulphur Institute, Oktober 14-15, 1986 i Washington, D.C., blev fremført af Alfred Ecker (ÖMV Aktiengesellschaft, Østrig) at "aggregate grading according to the specifications of Portland cement concrete is unsatisfactory for sulphur concrete". Vedrørende muligheden for at fremstille rør af svovlbeton oplystes, at fremstilling ved centrifugalmetoden giver problemer med segregation og indre spændinger. Desuden anførte A. Ecker, at "prefabrication of sulphur concrete parts seems to be very easy, but casting, vibrating and mould construction require extensive experience, in that sulphur concrete is a thermoplastic material for which specialized handling is necessary". "The transmission of sulphur concrete technology from laboratory to

commercial production is difficult and expensive". Ved det ovennævnte Symposium gav foredragsholderne Thomas A. Sullivan (Consultant) og William C. McBee (U.S. Bureau of Mines) udtryk for en tilsvarende opfattelse.

Der kendes flere metoder til fremstilling af rør af portlandcementbeton. Blandt disse kan nævnes centrifugalmetoden, der kræver kompliceret udstyr, den såkaldte vådmetode, der kræver lang afbindingstid før afformning, og tørmetoden. Ved tørmetoden anvendes en meget kraftig vibrering. Den kraftige vibrering pakker de faste partikler tæt sammen på en sådan måde, at portlandcementbetonrørene kan afformes umiddelbart efter udstøbning.

Hærdningen af portlandcementbetonrørene skyldes en kemisk proces mellem portlandcement og vand samt eventuelle pozzulaner og tilsætningsstoffer. Normalt anses 28 døgn for fuld hærdningstid. De første døgn efter støbning har portlandcementbetonrørene således ringe styrke.

Da der kræves vand til den kemiske proces er portlandcementbetonrørene meget følsomme over for udtørring, især i de første døgn efter udstøbningen. Afhængig af hærdningsforholdene er der således store variationer i kvaliteten af de producerede portlandcementbetonrør.

Portlandcementbetonrør er ikke 100% vandtætte, idet der i portlandcementbeton altid er et mere eller mindre tæt kapillarporesystem. Aggressive stoffer som salte og syrer kan således trænge ind i betonen og nedbryde den.

Portlandcementbetonrør er altså ikke modstandsdygtige overfor syreangreb, eksempelvis svovlsyreangreb. I store kloakledninger dannes der ofte på grund af forskellige bakterier hydrogensulfid, som på kloakrørets øverste del omdannes til svovlsyre, som hurtigt nedbryder portlandcementbetonrørene. Dette er især et problem i varme lande, således er der i dag behov for udskiftning af hele kloaksystemet i Los Angeles.

Portlandcementbeton til fremstilling af rør kan fremstilles af en blanding af sand (gruspartikler mindre end 4 mm) og cement eller en blanding af sand og sten (gruspartikler større end 4 mm) og cement. Typiske sammensætninger kan være:

portlandcement	200-400 kg/m^3
flyveaske	0-150 kg/m^3
sand	800-1800 kg/m^3
sten	0-1000 kg/m^3
vand	120-140 kg/m^3

Endvidere kan der anvendes forskellige kemiske eller mineralske tilsætningsstoffer.

Da der er vand i portlandcementbeton, kan materialet i modsætning til svovlbeton ikke udstøbes i frostvejr.

Der findes i dag metoder til at coate portlandcementbetonrør, f.eks. med epoxy, men metoderne er dyre og behæftet med visse svagheder. Således kræves der store sikkerhedsforanstaltninger ved arbejde med epoxy på grund af dettes sundhedsskadelige, f.eks. kræftfremkaldende, egenskaber. Desuden er det problematisk at sikre, at coatningen bliver tilstrækkelig tæt. Dette gælder også ved en anden form for tætning, hvor man forer [eng: line] med plastmateriale. Ved den sidstnævnte metode opstår der især ved rørsamlingerne store tætningsproblemer.

Der er således i Danmark og stort set alle andre industrialiserede lande et stort behov for korrosionbestandige rør, både i forbindelse med udskiftning af eksisterende rørsystemer og ved anlæg af nye systemer.

Som nævnt ovenfor har det ikke hidtil været muligt at fremstille svovlbetonrør på en tilfredsstillende måde, således at disse rør kunne anvendes på områder, hvor portlandcementbetonrør ikke er tilstrækkeligt modstandsdygtige. Der foreligger således et stort behov for svovlbetonrør, der kan fremstilles

på en økonomisk og effektiv måde, f.eks. ved anvendelse af allerede eksisterende konventionelt udstyr til fremstilling af portlandcementbetonrør.

Det har nu overraskende vist sig, at sådanne svovlbetonrør kan fremstilles ud fra et konstruktionsmateriale, der ud fra nærmere bestemte principper er sammensat i analogi med sådanne sammensætninger af portlandcementbeton, som er velegnede til rørfremstilling ved tørmetoden.

Disse principper går ud på, at portlandcementbetonens pastabestanddele, dvs. cement, finkornet fyldstof og vand, erstattes stort set med den samme rumfangsandel af svovlpasta, dvs. svovlcement plus finkornet fyldstof. De øvrige bestanddele, dvs. især sten, sand og luft holdes stort set uændret med hensyn til rumfangsandel og partikelstørrelsesfordeling. Til opnåelse af den nævnte analogi gennemføres blandingen og udstøbningen ved en temperatur, hvor svovlpastaen har de samme rheologiske egenskaber, som portlandcementpastaen ved normal udstøbningstemperatur. For svovlpastaen ligger en sådan temperatur normalt i området 120 til 150°, især fra 130 til 140°C.

Ved anvendelse af den nævnte analogi opnår man en materialesammensætning, der kan udstøbes ved meget kraftig vibrering, hvilket sikrer at formen udfyldes helt samtidig med, at det udstøbte rør vil kunne stå selv umiddelbart efter udstøbningen, dvs. således at røret straks kan udtages fra formen (afformes). I en sådan materialesammensætning og under sådanne betingelser bliver det partikelformede materiale pakket tæt, og de enkelte partikler vil stort set røre ved hinanden, idet de kun er omsluttet af en tynd hinde af svovlcement.

Det er formålet med den foreliggende opfindelse at anvise en fremgangsmåde til fremstilling af syrefaste svovlbetonrør, der kan gennemføres på en økonomisk acceptabel måde, f.eks. på eksisterende, konventionelle anlæg til fremstilling af portlandcementbetonrør ved tørmetoden.

Dette opnås med en fremgangsmåde, der ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man anvender tørmetoden, idet man

a) formulerer et svovlbetonkonstruktionsmateriale ud fra svolvcement og de i svovlbeton traditionelt anvendte ingredienser, idet forholdet mellem de anvendte ingredienser afpasses på en sådan måde, at materialet ved sammenblanding giver en tør blanding ved en temperatur, hvor svovlcementen er flydende,

b) sammenblander konstruktionsmaterialets bestanddele og indstiller blandingens temperatur på en værdi, hvor svovlcementen er flydende,

c) ved den nævnte temperatur udstøber blandingen i en rørform, mens formen underkastes kraftig vibrering, idet der anvendes en form, der er foropvarmet til en temperatur på op til 160°C, fortrinsvis 120-140°C, og

d) udtager det støbte rør fra formen, mens svovlcementen stadig er flydende.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen udstøbes svovlbetonrør under kraftig vibration, og de dannede emner kan afformes og stå selv umiddelbart efter udstøbningen, dvs. mens svovlcementen stadig er flydende. Sådanne emner kan f.eks. være rør til afløbssystemer, men der kan naturligvis også være tale om andre, vanskeligt støbelige emner med en kompliceret form og/eller af en sådan størrelse, at de vanskeligt kan fremstilles ved simpel udstøbning. Det er således ikke nødvendigvis afgørende, om emnerne har en form, der kan defineres som rørform.

Som svovlcement i svovlbetonrørene kan anvendes en hvilken som helst type af svovlcement. Svovlcement omfatter hovedsageligt elementært svovl, der kan være umodificeret eller modificeret på forskellige måder. Som ikke begrænsende eksempler på svovlcement kan nævnes dem, der er beskrevet i de tidligere nævnte

US patentskrifter nr. 4.311.826, 4.348.313, 4.391.969, 4.293.463 og 4.058.500. Svovlcementen anvendes typisk i en mængde på 5-30 rumfangs%, fortrinsvis 7-14 rumfangs%.

Ved siden af svovlcement omfatter den ovennævnte svovlpasta et finkornet fyldstof. Fyldstoffet har en partikelstørrelse på 0-0,25 mm. Dette svarer stort set til grænserne for partikelstørrelsen hos almindelig portlandcement. Middelpartikelstørrelsen er sædvanligvis ca. 0,016 mm, hvilket også svarer til middelpartikelstørrelsen hos portlandcement og flyveaske. Afhængigt af de i betonblandingen indgående grusmaterialers beskaffenhed kan fyldstoffet varieres i størrelse og mængde og kan eventuelt sammensættes af to eller flere forskellige materialetyper. Det er nødvendigt at have en vis mængde fyldstof i forhold til den anvendte mængde af svovlcement for at sikre en tilstrækkelig tæt pakning af de faste partikler. Derved opnår man, at svovlbetonrørene vil kunne afformes umiddelbart efter støbningen uden at miste formfastheden, således at betonrørene kan "stå selv". Fyldstofindholdet sikrer endvidere, at der opnås en passende pasta af svovlcement og fyldstof, således at svovlcementen ikke skiller sig ud fra svovlbetonblandingen. Fyldstofmaterialet sikrer også, at de fremstillede svovlbetonrør får den nødvendige tæthed. Eksempler på fyldmaterialer, der kan anvendes, omfatter flyveaske, pozzulaner og mineralsk fyldstof, såsom stenmel eller silicamel, eller blandinger deraf. Der kan anvendes et hvilket som helst fyldstofmateriale, der opfylder de ovennævnte funktioner, under forudsætning af, at de fremstillede svovlbetonrør får den ønskede kvalitet, såsom bl.a. med hensyn til bestandighed over for syre, f.eks. svovlsyre. Fyldstoffet udgør typisk 3-40 rumfangs%, fortrinsvis 10-20 rumfangs% af svovlbetonen.

Som tilslagsmateriale anvendes konventionelle grusmaterialer. Grusmaterialer med en partikelstørrelse på mindre end 4 mm betegnes som sand, mens grusmaterialer med en partikelstørrelse større end 4 mm betegnes sten. Partikelstørrelsesfordelingen er af afgørende betydning både ved støbningen og for egen-

skaberne hos de færdige svovlbetonrør. Det har ved den foreliggende opfindelse vist sig, at man kan anvende et tilslagsmateriale med en partikelstørrelsesfordeling, der svarer nøje til partikelstørrelsesfordelingen hos en tilsvarende portlandcementbeton, der er tilpasset til rørproduktion. Ved at anvende den tilsvarende partikelstørrelsesfordeling opnås tilsvarende egenskaber under støbningen. Partikelstørrelsesfordelingen varierer noget afhængig af godstykkelsen, idet der med fordel kan anvendes større partikler ved større godstykkelser. I typiske svovlbetonblandinger udgør sten 0-70 rumfangs%, fortrinsvis 30-45 rumfangs%, og sand udgør 10-80 rumfangs%, fortrinsvis 28-40 rumfangs%.

De færdige svovlbetonrør indeholder sædvanligvis 1-10% luft, fortrinsvis 2-6% luft, særligt foretrukket 3-5% og mest foretrukket ca. 4% luft. Luftindholdet foreligger som indfanget luft (eng.: entrapped air), som kommer ind i svovlbetonen under blandingsprocessen. Et luftindhold af den nævnte størrelse, f.eks. 2-6%, har ingen negativ virkning på betonens kvalitet, f.eks. med hensyn til tæthed, idet der er tale om små luftbobler, som ikke er indbyrdes forbundet (eng.: interconnected). Tværtimod giver et luftindhold af den nævnte størrelse den gunstige virkning, at der kommer færre spændinger i betonen, når den svinder under afkølingen.

Svovlbetonrørene kan endvidere om ønsket indeholde hjælpe- og/eller tilsætningsstoffer. Som eksempel på sådanne kan nævnes hjælpestoffer til at give en mikroluftporestruktur med f.eks. et luftindhold på 4-8%. Normalt vil mængden af hjælpe- og/eller tilsætningsstoffer ikke overskride 10 rumfangs%, såsom ikke over 5 rumfangs%, 3 rumfangs% eller 1 rumgangs%, regnet på svovlbetonrørmaterialets rumfang.

Det er også muligt at forbedre svovlbetonrørenes styrke ved tilsætning af et armeringsmateriale, såsom fibre eller fiberelementer i en mængde på 0 til 5 rumfangs%. Ved tilsætning af sådanne fibre eller fiberelementer kan såvel sejhed som træk-

styrken forøges væsentligt. Som eksempler på fibermaterialer kan nævnes plastfibre, glasfibre og stålfibre.

Ved formulering af svovlcementbetonen til fremstilling af rør går man som nævnt frem på samme måde som ved formulering af konventionelle portlandcementbetoner til rørfremstilling, idet man sikrer sig, at den ovennævnte analogi er opfyldt. Ved denne analogi anvender man som nævnt i det væsentlige samme rumfangsandel af grus, sand, luft og hjælpe- og/eller tilsætningsstoffer samt i det væsentlige samme mængde af pastabestanddele. Hos portlandcementbeton omfatter pastabestanddelene portlandcementen, fyldstof og vand, og hos svovlcementbetonen består pastaen af svovlcement plus fyldstof. For at sikre den nævnte analogi formulerer man fortrinsvis sin svovlcementbeton således, at svovlcementen udgør stort set den samme rumfangsandel som vandet i portlandcementbetonen, mens fyldstoffet udgør en rumfangsandel, der stort set svarer til rumfangsandelen af portlandcement og fyldstof i portlandcementbetonen.

En sammensætning af konstruktionsmaterialet til fremstilling af svovlbetonrør ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der har vist sig særligt velegnet, indeholder regnet i rumfangs%

5-30% svovlcement,
0-70% sten med en partikelstørrelse over 4 mm,
10-80% sand med en partikelstørrelse op til 4 mm,
3-40% finkornet fyldstof,
1-10% luft,
0-5% fiberarmeringsmateriale, og
1-10 hjælpe- og/eller tilsætningsstoffer.

Et specielt velegnet konstruktionsmateriale er i rumfangs% sammensat af følgende

7-14% svovlcement,
30-45% sten med en partikelstørrelse over 4 mm,
28-40% sand med en partikelstørrelse op til 4 mm,

10-20% finkornet fyldstof,
2-6% luft,
0-3% fiberarmeringsmateriale, og
0-10% hjælpe- og/eller tilsætningsstoffer.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man gå frem på følgende måde.

De vigtigste bestanddele, såsom sten, sand og svovlcement, foropvarmes til ca. 130-160°C. En sådan foropvarmning nedsætter i betydeligt omfang det tidsrum, der går til indstilling af blandingens udstøbningstemperatur. I praksis kan man med fordel anbringe sten og sand svarende til en dagsproduktion i hver sin silo, hvor materialerne opvarmes, f.eks. elektrisk eller med varm luft. Produktionen startes ved at man sammenblander bestanddelene i et blandeaggregat, såsom en tvangsblander, f.eks. en såkaldt panmixer eller en svovlblander og indstiller til en temperatur, hvor svovlcementen er flydende, dvs. ca. 135°C. Ved denne temperatur udstøbes svovlbetonen under anvendelse af produktionsudstyr, som er kendt til produktion af portlandcementbetonrør ved tørmetoden. Som eksempel på produktionsudstyr kan nævnes rørproduktionsmaskiner med en vibrerende indvendig kerne, såsom dem der leveres af Pedershaab Maskinfabrik, Brønderslev, Danmark, og maskiner med vibrationsbord, såsom dem der leveres af Betodan, Vejle, Danmark. Det anvendte produktionsudstyr kan f.eks. bestå af et vibrationsbord med en fast kerne, en udvendig aftagelig form samt en løs bundring. Formudstyret opvarmes forud for produktionens start, f.eks. ved hjælp af varm luft eller elektrisk, op til 160°C, fortrinsvis 120-140°C. De anvendte varmesystemer kan med fordel være termostatstyrede. Denne foropvarmning af formudstyret er nødvendig for at sikre, at svovlbetonen ikke bliver for hurtigt kold, hvilket ville resultere i, at svovlcementen størkner og klæber fast til formmaterialet. Ved en kontinuerlig produktion, dvs. hvor man normalt fremstiller 8 til 10 rør i timen, må det forventes at varmeafgivelsen fra den varme svovlbeton vil være tilstrækkelig til at holde form-

materialet opvarmet, og at det således kun vil være nødvendigt at tilføre varme før start af anlægget. Hvor det er praktisk muligt kan formmaterialet varmeisoleres.

Udstøbningen sker under kraftig vibrering i ca. 4 minutter. Ved vibrationen sker der en tæt sammenpakning af tilslagspartiklerne (sten og sand), således at disse sammen med fyldstofpartiklerne næsten rører hinanden med en tynd hinde af svovlcement omkring de enkelte partikler. Til vibrationen kan anvendes et hvilket som helst vibrationsudstyr, f.eks. med vibrationsbord eller med vibrerende kerne.

Efter udstøbningen løftes den udvendige form plus svovlbetonrøret fri af den indvendige kerne med kran, idet der løftes på bundringen. Røret stilles herefter på bundringen, således at den udvendige form nu kan løftes af. Herefter står røret selv.

Til formudstyret kan der om nødvendigt anvendes formolie for at undgå, at svovlbetonen klæber fast til formene. Dette problem kan også løses ved hjælp af en klæbefri belægning, f.eks. en polytetrafluorethylenbelægning. Endvidere bør bundringen være forvarmet til ca. 145-160°C for at sikre fuldstændig varmeudvidelse af bundringen, før svovlbetonrøret størkner. Hvis dette ikke sikres, vil røret klemme omkring bundringen under afkølingen. Dette kan vanskeliggøre fjernelsen af røret fra bundringen og kan bevirke, at røret revner. Til løsning af disse problemer kan bundringen fremstilles af et materiale med højere varmeudvidelseskoefficient. Det er også en mulighed at lette fjernelsen af røret fra bundringen ved afkøling af ringen til f.eks. 10°C, når røret har nået en temperatur på f.eks. 50°C. Svovlbetonens styrke ved denne temperatur muliggør en sådan fjernelse.

Efter afformning opnår svovlbetonemnerne tilstrækkelig styrke til, at de afhængig af godstykkelsen kan flyttes efter 2 til 4 timer, og emnerne kan leveres på byggepladsen eller udlægningsstedet allerede dagen efter. I modsætning hertil skal

emner af portlandcementbeton afhærdes i ca. 28 døgn, før de kan leveres. I forhold til den i dag anvendte portlandcementbetonproduktion er der således med svovlbeton mulighed for selv med begrænset lagerplads at producere i døgndrift, hvilket kan have betydning, idet der er betydelige udgifter forbundet med de store avancerede rørmaskiner. Desuden kræves der mindre oplagringsplads for de færdige emner. Den korte produktionstid gør det også muligt at foretage tilpasninger af produktionen efter behov, og man vil kunne opfylde akutte behov hos kunderne.

Svovlbetonemner hærdner ved afkøling, og de forringes ikke på grund af udtørring, hvilket kan være tilfældet for portlandcementbetonemner. Derfor kan man producere svovlbetonemner med en langt mere ensartet kvalitet sammenlignet med portlandcementbetonemner. Det er endvidere en fordel, at svovlcementbeton ikke indeholder vand, idet man derved kan foretage udstøbningen uden problemer i frostvejr. Desuden er svovlcementbetonen et i sig selv korrosionsbestandigt materiale.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man med fordel anvende formudstyr, der forud for udstøbningen har en temperatur på op til 160°C, fortrinsvis fra 80 til 150°C, navnlig fra 100 til 145°C, især fra 125 til 135°C. Denne foropvarmning sikrer mod, at svovlet afsætter sig på formmaterialet, idet svovl har et smeltepunkt på ca. 120°C.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen gennemfører man med fordel ovennævnte trin a) ved, at man indstiller bestanddelenes temperatur på 120-150°C, fortrinsvis 130-140°C, dvs. så man sikrer sig, at svovlet er flydende.

Af praktiske grunde kan man med fordel foropvarme en eller flere af konstruktionsmaterialets bestanddele eller blandinger af flere bestanddele hver for sig til en temperatur op til 170°C, fortrinsvis fra 130 til 160°C. På denne måde opnås en betydelig reduktion af den tid, der medgår til indstilling af

temperaturen, idet den opnåede blanding allerede har en temperatur tæt på den ønskede udstøbningstemperatur.

Yderligere omfang for anvendelse af den foreliggende opfindelse vil blive åbenbar efter den detaljerede beskrivelse nedenfor. Det skal imidlertid forstås, at den detaljerede beskrivelse og de specifikke eksempler, som beskriver foretrukne udførelsesformer for opfindelsen, kun er givet til illustrationsformål, idet forskellige ændringer og modifikationer indenfor opfindelsens ånd og omfang vil blive åbenbare for fagfolk på området ud fra denne detaljerede beskrivelse.

Opfindelsen belyses nærmere med de efterfølgende illustrative og ikke begrænsende eksempler.

Eksempel 1

Nærværende eksempel angiver et indledende forsøg, hvor man gik ud fra den portlandcementbetonblanding, der normalt benyttes til rørfremstilling på det benyttede anlæg. Denne blanding har følgende sammensætning:

Bestanddel	kg/m^3	l/m^3
Portlandcement	280	89
Flyveaske	100	45
Sand 0-4 mm	900	346
Sten 4-8 mm	900	346
Vand	132	132
Luft	-	40

Det blev først forsøgt kun at udskifte vandet med et tilsvarende rumfang svovlcement, dvs. teoretisk 251 kg/m^3. I praksis blev den ønskede konsistens opnået med en lidt mindre svovlcementmængde.

I fravær af vand fungerer portlandcementen ikke længere som bindemiddel, men som et fyldstof. Den anvendte svovlbetonblan-

ding havde følgende sammensætning:

Sammensætning nr. 1

Bestanddel	kg/m^3	l/m^3
Portlandcement	288	92
Flyveaske	102	46
Sand 0-4 mm	926	356
Sten 4-8 mm	926	356
Svovlcement*	209	110
Luft	-	40

* I alle eksemplerne er anvendt en svovlcement, der er sammensat af 95 vægt% svovl og 5 vægt% blødgører i form af en blanding i vægtforholdet 1:1 af dicyklopentadien og oligomerer af cyklopentadien, og som leveres af KKKK A/S, København, Danmark og Chemical Enterprices, Houston, Texas, USA under varebetegnelsen CHEMENT® 2000.

Med sammensætning 1 blev der foretaget forsøg i fuld målestok på et eksisterende anlæg til fremstilling af konventionelle portlandcementbetonemner. Ved forsøget blev svovlbetonen udstøbt ved en temperatur på ca. 135°C, og det anvendte formudstyr var opvarmet til en temperatur på 80-120°C. Udstøbningen skete på for portlandcementbeton konventionel måde under anvendelse af en kraftig vibration i ca. 4 minutter. Efter udstøbningen blev svovlbetonemnerne afformet med det samme.

Der blev foretaget støbning af to forskellige typer af emner, nemlig Euro-rørpropper og GT-kegler. Euro-rørpropper er beregnet til afpropning af rørledninger. Den fremstillede Euro-rør-prop-type var af en dimension, der passer til rør med en indre diameter på 60 cm. Euro-proppen har i det væsentlige en form svarende til en cylinderformet, fladbundet skål, hvor cylinderen har en indre diameter på 60 cm, og dens største ydre diameter er på 76 cm. Højden er på 15 cm, mens skålens bund har

en tykkelse på 8 cm. De fremstillede GT-kegler har en højde på 40 cm, den indre diameter i enderne er på henholdsvis 80 og 60 cm, og godstykkelsen er 6 cm. Begge disse emner er forholdsvis simple i form, men erfaringen fra portlandcementproduktion har vist, at disse emner kan give afformningsproblemer. Med undtagelse af de to første forsøg på fremstilling af rørpropper, hvor der ikke blev benyttet formolie, kunne der uden problemer fremstilles 4 Euro-propper, hvorefter der blev fremstillet 5 GT-kegler uden problemer. Den anvendte svovlbetonsammensætning nr. 1 har ved laboratorieundersøgelse vist en revnefri struktur og et luftindhold på 3,4%. Trykstyrken er større end 55 MPa.

Eksempel 2

På basis af sammensætning 1 fremstilledes en ny blanding, hvor også portlandcementen blev udskiftet med den tilsvarende rumfangsandel flyveaske:

Sammensætning nr. 2

Bestanddel	kg/m^3	l/m^3
Flyveaske	315	143
Sand 0-4 mm	942	362
Sten 4-8 mm	942	362
Svovlcement	177	93
Luft	-	40

På samme måde som i eksempel 1 fremstilledes 7 GT-kegler uden problemer.

Laboratorieundersøgelse viser, at materialet er frit for revner og har et luftindhold på 3,1 %. Trykstyrken er over 55 MPa.

Eksempel 3

På samme måde som i eksempel 1 og 2 fremstilledes uden problemer 8 GT-kegler ud fra følgende blanding:

Sammensætning 3

Bestanddel	kg/m^3	l/m^3
Flyveaske	313	142
Sand 0-4 mm	838	322
Sten 4-8 mm	1047	403
Svovlcement	177	93
Luft	-	40

Eksempel 4

På et konventionelt anlæg til fremstilling af portlandcementbetonemner udførtes et forsøg i fuld skala ved udstøbning af GT-rør med følgende dimensioner: indvendig diameter 60 cm, højde 200 cm, godstykkelse 8 cm og vægt ca. 1000 kg/emne.

Det anvendte udstyr bestod af et vibrationsbord med en fast kerne, en udvendig aftagelig form og en løs bundring. Den udvendige form var forsynet med en varmeisolerende kappe. Formudstyret blev ved hjælp af varm luft opvarmet til ca. 80 - 120°C. Efter udstøbning af røret under anvendelse af en kraftig vibrering i 4 minutter løftedes røret fri fra den indvendige kerne, ved at bundringen løftedes med en kran. Bundringen placeredes på jorden, hvorefter den udvendige form blev løftet af.

Der fremstilledes uden problemer 7 rør ud fra følgende svovlcementbetonblanding:

Sammensætning nr. 4

Bestanddel	kg/m^3	l/m^3
Flyveaske	320	145
Sand 0-4 mm	850	327
Sten 4-8 mm	430	165
Sten 8-12 mm	600	240
Svovlcement	186	98
Luft	-	25

En destruktiv prøve til bestemmelse af rørs bæreevne, blev foretaget hos Dantest, København, Danmark. Denne prøve består i, at man udsætter røret for en lodret belastning vinkelret på rørcylinderens frembringer, indtil røret revner. Der måltes en brudstyrke på 233 kN. Kravet til GT-rør af den fremstillede type er på 118 kN. De fremstillede rør ligger således 97% over dette krav. Til sammenligning kan nævnes, at hos portlandcementbetonrør af den nævnte type opnås normalt en brudstyrke, der ligger ca. 30-50% over det nævnte krav.

Eksempel 5

På den i eksempel 4 beskrevne måde fremstilledes uden problemer 5 GT-rør ud fra en polypropylenfiberarmeret svovlbeton med følgende sammensætning:

Sammensætning nr. 5

Bestanddel	kg/m^3	l/m^3
Flyveaske	300	136
Sand 0-4 mm	820	315
Sten 4-8 mm	410	158
Sten 8-12 mm	600	240
Svovlcement	200	105
KRENIT®-fibre*	17	17
Luft	-	29

* Polypropylenfibre med en længde på 12 mm, tykkelse 20-40 µm og bredde 100-300 µm; leveres af Danaklon A/S, Varde, Danmark.

De fremstillede rør havde en brudstyrke på 280 kN svarende til 137% over mindstekravet.

Eksemplerne 1 til 5 viser, at fagmanden på en simpel måde kan formulere et konstruktionsmateriale ud fra en kendt sammensætning hos et konstruktionsmateriale af portlandcementbeton, der er egnet til fremstilling af rør ved tørmetoden. Således kræves der kun mindre for fagfolk velkendte justeringer af den teoretisk beregnede formulering til opnåelse af en svovlbetonsammensætning, der også egner sig til rørproduktion.

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af syrefaste svovlbetonrør, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender tørmetoden, idet man

a) formulerer et svovlbetonkonstruktionsmateriale ud fra svolvcement og de i svovlbeton traditionelt anvendte ingredienser, idet forholdet mellem de anvendte ingredienser afpasses på en sådan måde, at materialet ved sammenblanding

giver en tør blanding ved en temperatur, hvor svovlcementen er flydende,

b) sammenblander konstruktionsmaterialets bestanddele og indstiller blandingens temperatur på en værdi, hvor svovlcementen er flydende,

c) ved den nævnte temperatur udstøber blandingen i en rørform, mens formen underkastes kraftig vibrering, idet der anvendes en form, der er foropvarmet til en temperatur på op til 160°C, fortrinsvis 120-140°C, og

d) udtager det støbte rør fra formen, mens svovlcementen stadig er flydende.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at trin b) gennemføres ved at man

b) sammenblander bestanddelene og indstiller til en temperatur på 120-150°C, fortrinsvis 130-140°C.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at man

b1) foropvarmer en eller flere af konstruktionsmaterialets bestanddele eller blandinger af flere bestanddele hver for sig til en temperatur op til 170°C, fortrinsvis 130-160°C,

b2) sammenblander bestanddelene og indstiller til en temperatur på 120-150°C, fortrinsvis 130-140°C.

4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte form før udstøbningen har en temperatur på 80 til 150°C, fortrinsvis 100 til 145°C, mere foretrukket 125 til 135°C.

5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at man i trin a) formulerer

et konstruktionsmateriale af svovlbeton, der regnet i rumfangsprocent indeholder

5-30 % svovlcement,
0-70 % sten med en partikelstørrelse over 4 mm,
10-80 % sand med partikelstørrelse op til 4 mm,
3-40 % finkornet fyldstof,
1-10 % luft,
0-5 % fiberarmeringsmateriale, og
0-10 % hjælpe- og/eller tilsætningsstoffer,

hvilken mængde af svovlcement er afpasset således at der dannes en tør blanding, når konstruktionsmaterialet blandes og svovlcementen foreligger i smeltet form.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender et konstruktionsmateriale, med et svovlcementindhold på fra 7 til 14 rumfangsprocent.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at konstruktionsmaterialet regnet i rumfangsprocent indeholder

30-45 % sten,
28-40 % sand,
10-20 % finkornet fyldstof,
2-6 % luft,
0-3 % fiberarmeringsmateriale, og
0-10 % hjælpe- og/eller tilsætningsstoffer.