

# **SBUF projekt 11585**

## **Betong för lagring av flytande gas. Steg II**

### **SAMMANFATTNING**

#### **Tryckt rapport**

Göran Fagerlund, Björn Johannesson: *Betong för lagring av flytande naturgas Undersökning Steg II. Inverkan av mycket hög fuktnivå. Inverkan av extremt låg temperatur, -196°C.*

Avd. byggnadsmaterial, LTH. Rapport TVBM-7185, 2005

#### **Problemställning**

Naturgas kan lagras vid normalt tryck under förutsättning av att temperaturen är extremt låg. Erforderlig temperatur beror på gasens sammansättning. Gasol och liknande gastyper (Liquified Petroleum Gas, LPG) kräver temperatur inom området -30°C till -50°C. Metan, som är den huvudsakliga naturgasen, kräver -164°C. Gasen lagras ofta i betongtankar som kan vara insprängda i berg. Betongen kan bli utsatt för mycket låg temperatur. Är den dessutom periodvis exponerad för vatten, t.ex. grundvatten, kan man inte utesluta att frostsprängning sker trots att detta inte skulle ske vid normal användning av samma betong vid normal utomhustemperatur.

Avsikten med projektet var att klargöra risken för uppkomst av frostsador hos betong som utsätts för -50°C resp. -196°C efter det att den varit exponerad för mycket fuktiga förhållanden. Projektet uppdelades i två steg.

#### **Steg I**

I Steg I undersöktes den frysbara vattenmängden och frostsador hos betong som lagrats under 4 månader i vatten och därefter frysprovats vid -50 à -60°C. Resultatet har redovisats i: Johannesson, B., Fagerlund, G.: *Betong för lagring av flytande naturgas. Frysfenomen och frostbeständighet vid frysning till -50°C.* Avd byggnadsmaterial, LTH, Rapport TVBM-7174, Lund 2003.

Resultaten i Steg I visade att isbildningen i stort sett fördubblades vid sänkning av temperaturen från -20°C till -50°C men att betong trots detta hade hög frostbeständighet, förutsatt att den har en viss lufthalt, vilken måste ökas med ökat vattencementtal.

#### **Steg II - Delstudier**

I Steg II genomfördes 2 delstudier:

*Delstudie 1: "Gasoltemperatur". Extremt hög fukthalt*

Exakt samma betongtyper som i Steg I testades med avseende på isbildning och frostsador vid frysning ned till ca -55°C. Vattenhalten var förhöjd i förhållande till Steg I och motsvarar den som *maximalt* kan uppnås under mycket fuktiga förhållanden.

*Delstudie 2: "Metantemperatur". Hög fukthalt*

Exakt samma betongtyper som i Steg I testades med avseende på frostsador vid nedfrysning till -196°C (frysning i flytande kväve). Vattenhalten var densamma som i Steg I, dvs 4 månaders kontinuerlig vattenlagring från gjuttillfället.

## Betongtyper och provkroppar

Samma 9 betongsorter, tillverkade vid samma gjuttillfälle, användes i båda delstudierna. Samma betongtyper hade även använts i Steg I.

Tabell 1: Betongtyper

vct	Färska betongens lufthalt (%)	Luftporanalys, hårdnad betong	
		Lufthalt (%)	Avståndsfaktor (mm)
0,60	2,6	3,2	0,40
	4,7	4,6	0,20
	7,8	8,4	0,13
0,50	2,0	2,1	0,54
	3,6	3,1	0,24
	5,4	4,9	0,15
0,40	2,5	2,7	0,54
	4,2	4,3	0,34
	6,1	4,9	0,16

Av varje betongsats tillverkades två betongblock. Efter ett dygn togs följande prover ut ur blocken:

- Cylindrar med diameter 1,4 cm och längd 6 cm avsedda för mätningar av frysbart vatten.
- Stavar med tvärsnitt 2x2 cm och längd 16 cm avsedda för undersökning av skador under frysning i Delstudie 1 ("Gasoltemperatur").
- Stavar med tvärsnitt 3x3 cm och längd 12 cm avsedda för undersökning av skador under frysning i Delstudie 2 ("Metantemperatur")

### Delstudie 1: "Gasoltemperatur". Extremt hög fukthalt

#### Vattenlagring före provning

Vattenhalten i betongen är avgörande för frostbeständigheten. I *Steg I* exponerades betongproverna för vattenlagring vid atmosfärstryck under 4 månader. I *Steg II* ökades fukthalten genom att prover efter 4 månaders vattenlagring placerades i ett vakuumbärl där de utsattes för högt vakuum under 1 dygn med efterföljande vatteninsugning.

Det exakta värdet på *vattenmättnadsgraden* i de individuella proverna har inte mätts. Approximativa värden baserade på mätt porositet anges i Tabell 2. I. Som synes har proverna i Delstudie 1 betydligt högre vattenhalt än i Steg II och Delstudie 2. Proverna torde vara nästan helt vattenmättade. Orsaken till att beräknad vattenmättnadsgrad för vissa prover är högre än 1 beror på på osäkerheter i antagen lufthalt, och därmed osäkerhet i verklig porvolym.

Tabell 2: Ungefärlig vattenmättnadsgrad hos prover i Steg II och Steg I.

vct	Lufthalt (%)	Beräknad vattenmättnadsgrad	
		Steg II, Delstudie 1	Steg I, Steg II, Delstudie 2
0,60	2,6	0,96 à 1,02	0,91 à 0,97
	4,7	1,02 à 1,04	0,88 à 0,90
	7,8	0,94 à 0,97	0,68 à 0,70
0,50	2,0	0,96 à 1,00	0,92 à 0,96
	3,6	1,01 à 1,10	0,91 à 0,99
	5,4	0,99 à 1,00	0,78 à 0,80
0,40	2,5	0,97 à 1,02	0,84 à 0,90
	4,2	1,04	0,96
	6,1	1,03 à 1,21	0,84 à 1,00

### Frysförsök. Metodik

Frostpåverkan på de fuktlagrade betongproverna (stavar 2x2x16 cm) undersöktes genom två successiva nedfrysningar direkt följda av upptiningar. Stavarna var fuktisolerade genom insvepning i plastfolie. Under frysnings-upptiningscyklerna var stavarna monterade i en dilatometerarrangemang tillverkad av INVAR. Frysförsöken genomfördes i frysskåp genom sänkning av lufttemperaturen ned till ca  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $-60^{\circ}\text{C}$ . Nedfrysnings- och upptiningshastigheten var ca  $4^{\circ}\text{C}/\text{tim}$ .

### Bestämning av isbildning och issmältning. Metodik

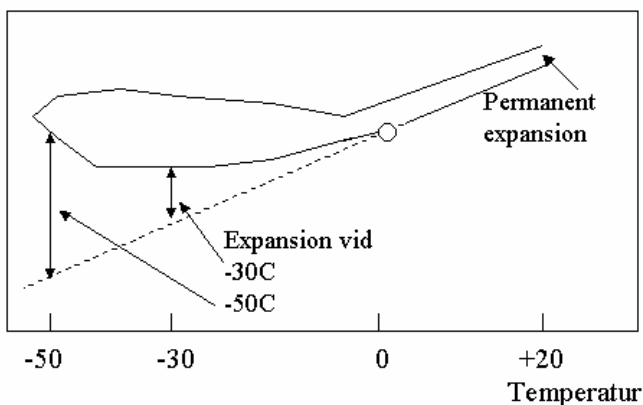
Isbildning och issmältning som funktion av temperaturen bestämdes med en Scanningkalorimeter av fabrikat Setaram. Provet placeras i en mätcell som i sin tur placeras i ett sk kalorimeterblock beläget centralt i kalorimetern. Kalorimeterblockets temperatur ändras (sänks eller höjs) enligt ett förutbestämt program. Varje skillnad mellan mätcellens och blockets temperatur mäts med mycket hög precision. Vid isbildning utvecklas värme vilket höjer mätcellens temperatur, och vice versa vid issmältning. Ur temperaturdifferensen mellan block och mätcell kan mängden bildad is i provet, respektive mängden smält is, bestämmas. Mätningar gjordes inom temperaturintervallet  $0^{\circ}\text{C}$  till ca  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $-60^{\circ}\text{C}$ .

### Bestämning av inre nedbrytning

Ett mått på inre nedbrytning fås ur följande mätningar.

- Expansion under nedfrysning. Expansion definieras i Figur 1.
- Permanent expansion efter upptining. Se Figur 1.
- Förändring av dynamisk E-modul bestämd ur egenfrekvensbestämning.

Provkroppslängd



Figur 1: Definition av expansion.

### Resultat

#### Frysbart vatten

Resultat av bestämning av frysbart vatten vid nedfrysning visas i Tabell 3. I tabellen har även data från Steg I lagts in.

Uppenbarligen har vakuumbehandlingen medfört att frysning av vatten aktiverats vid högre temperatur än i icke vakuumbehandlad betong. Detta beror troligen på den temporära torkning som vakuumbehandlingen medför.

Vakuumbehandlingen har även medfört att totala mängden frysbart vatten ökar i förhållande till den mängd vatten som fryser hos betong med naturligt fuktillstånd. Orsaken är att totala vattenhalten är högre, och att det "extra" vatten som vakuumbehandlingen tillför befinner sig i grova porer (luftporer) där det fryser redan i närheten av  $0^{\circ}\text{C}$ .

Tabell 3: Frysbar vattenmängd vid -20°C och -50°C.

vct	Lufthalt (%) *	Frysbar vattenmängd % av total vattenhalt			
		Steg II, Delstudie 1 Vakuumbehandlad betong		Steg I "Normal" fukthalt	
		-20°C	-50°C	-20°C	-50°C
<b>0,60</b>	2,6	39	50	26	48
	4,7	49	59	33	55
	7,8	51	59	30	50
<b>0,50</b>	2,0	35	45	15	39
	3,6	38	45	23	44
	5,4	40	51	22	45
<b>0,40</b>	2,5	24	36	11	31
	4,2	31	42	14	36
	6,1	36	47	19	42
Genomsnittlig ökning mellan -20°C och -50°C		28%		115%	

\* Färsk betongs lufthalt

### Icke frysbar vattenmängd

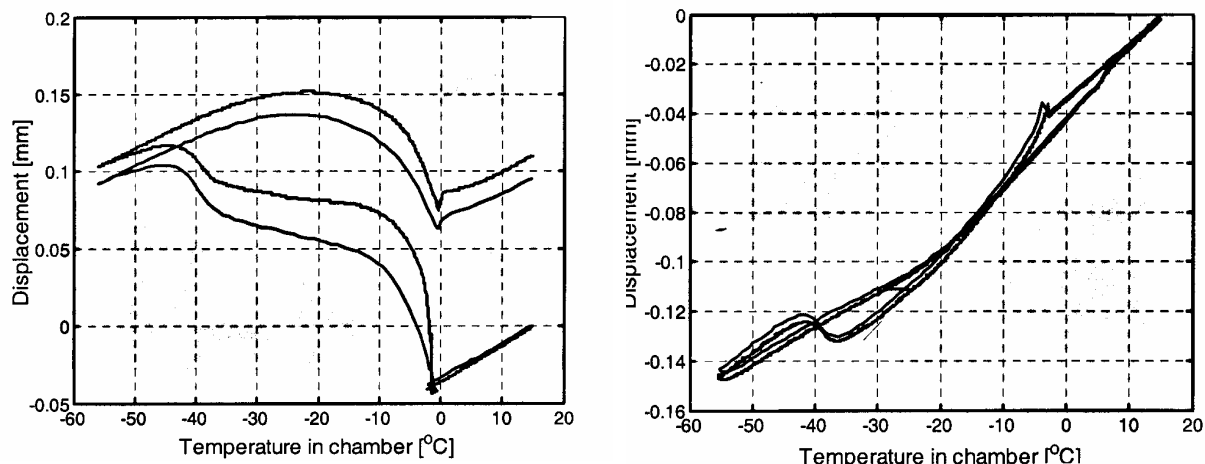
Skillnaden i ofrysbar vattenmängd mellan vakuummättade prover och prover med normal vattenhalt är liten, som förväntat, se Figur 4. Dessutom har lufthalten ingen större påverkan på den ofrysbara vattenmängden, vilket också är förväntat, eftersom denna bestäms av finstrukturen, vilken avgörs av vct och hydratationsgrad.

Tabell 4: Icke frysbar vattenmängd vid -50°C.

Vct	Lufthalt (%)	Icke frysbar vattenmängd vid -50°C, kg/m <sup>3</sup>	
		Steg II, Delstudie 1 Vakuumbehandlad betong	Steg I "Normal" fukthalt
<b>0,60</b>	2,6	89	88
	4,7	86	81
	7,8	91	80
<b>0,50</b>	2,0	94	101
	3,6	108	99
	5,4	105	94
<b>0,40</b>	2,5	104	98
	4,2	102	103
	6,1	106	97

### Frostskador

Exempel på längdändringsmätningar visas i Figur 2. Jämförelse görs mellan prover som "vakuummättats" och prover med normal fukthalt (4 månaders vattenlagring). Som synes expanderar det vakuumbehandlade provet kraftigt vilket beror på den höga vattenmättnadsgraden. Vid normal vattenhalt kontraherar provet, bortsett från en viss liten expansion i närheten av -40°C då en stor mängd is bildas.



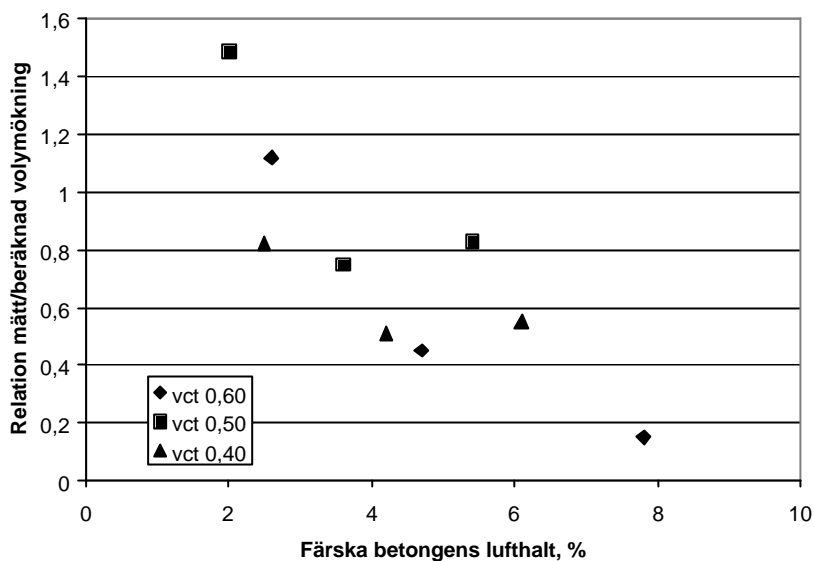
Figur 2: Exempel på längdändringsmätningar. Betong med vct 0,60, lufthalt 4,7%. Två efter varandra följande fryscykler. Vänstra bilden: Vakuumbehandlad betong. Högra bilden: Betong med "normal" vattenhalt.

Resultat av samtliga expansionsmätningar och ändring av dynamisk E-modul visas i Tabell 5.

Tabell 5: Expansion vid -30°C, -50°C och efter upptining. Förlust i dynamisk E-modul.

vct	Lufthalt (%)	Längdändring. Första fryscykeln (%)						Ändring av E-modul (medelvärde av 2 fryscykler) (%)
		Steg II, Delstudie 1 Vakuumbehandlad betong			Steg I "Normal" fukthalt			
		-30°C	-50°C	Efter upptining	-30°C	-50°C	Efter upptining	
<b>0,60</b>	2,6	2,4	3,0	1,4	0,26	0,9	0,26	-69
	4,7	1,1	1,6	0,6	0	0,2	0	-36
	7,8	0,23	0,6	0,23	0	0,04	0,02	-9
<b>0,50</b>	2,0	2,5	3,0	1,3	0,44	1,09	0,35	-45
	3,6	1,5	1,9	0,8	0,06	0,31	0	-65
	5,4	2,1	2,6	1,1	0	0,10	0	-73
<b>0,40</b>	2,5	0,9	1,4	0,8	0	0,39	0	-37
	4,2	1,4	1,8	1,0	0	0,07	0	-59
	6,1	0,9	1,3	0,7	0	0,05	0	-45

Samtliga provkroppar utom den med 7,8% lufthalt är allvarligt skadade. För alla betongtyper utom en enda är expansionen flerfaldt högre än brottöjningen, vilken är ca 0,15%. E-modulförlusten varierar mellan ca 40 och 70% med ett enstaka undantag på 9%. Luftinblandning kan inte helt skydda betongen eftersom även större delen av luftporerna vattenfyllda vid vakuumbehandlingen. Det finns dock en klar tendens att ökad lufthalt ger mindre skador, vilket kan förklaras av att prover med högre lufthalt inte var fullständigt vattenmättade. Detta framgår av Figur 3 i vilken volymexpansionen jämförs med den 9-procentiga volymökning som sker hos vattnet när detta fryser. Om provet är helt vattenmättat bör uppmätt volymexpansion överensstämja med den teoretiska. Ju högre lufthalten är desto större avvikelse är det mellan beräknad och mätt volymexpansion vilket visar att alla luftporer inte varit vattenfyllda. Betongen med ca 8% luft har en kvarstående längdexpansion av enbart 0,23% vilket är av samma storleksordning som betongens brottöjning. E-modulförlusten är enbart 9% hos denna betong.



Figur 3: Relationen mätt/beräknad volymökning som funktion av färska betongens lufthalt.

## Delstudie 2. "Metantemperatur". "Normal" fukthalt

### Försöksserier

Fuktnivån var "naturlig", dvs proverna hade hela tiden legat i kalkmättat vatten. Lagringstiden för frysprover var ca 1,5 år, dvs fuktnivån är något högre än i Steg I där tiden enbart var 4 månader.

Följande försöksserier genomfördes:

*Frysning. Huvudserie:* Frysning i flytande kväve vid  $-196^{\circ}\text{C}$  efter det att "temperering" skett vid  $-50^{\circ}\text{C}$  för att minska risken för "fryschock".

*Frysning. Specialserie 1:* Jämförelse av skador i intervallet  $0^{\circ}\text{C}$  till  $-50^{\circ}\text{C}$  med skador i intervallet  $-50^{\circ}\text{C}$  till  $-196^{\circ}\text{C}$ .

*Frysning. Specialserie 2:* Test av inverkan av en torknings-uppfuktningssykel på skador vid frysning vid  $-196^{\circ}\text{C}$ .

*Kalorimeterförsök:* Bestämning av frysbart vatten ned till  $-150^{\circ}\text{C}$ .

### Huvudserie. Frostskador vid frysning till $-196^{\circ}\text{C}$

Målsättningen med huvudserien var att undersöka om betong kan motstå frysning i flytande kväve efter det att den har varit vattenlagrad under 1,5 år.

Resultat av Huvudserien visas i Tabell 6. Värdet på den dynamiska E-modulen i GPa har inte beräknats. I stället anges E-modul relativt utgångsvärdet hos provet före frysning. ( $E_{\text{dyn}} = \text{konstant} \cdot f^2$ , där  $f$  är egenfrekvensen). Som synes är det enbart betong med vct 0,60 utan luftinblandning som får stora skador.

### Specialserie 1. Frostskador inom området $-50^{\circ}\text{C}$ till $-196^{\circ}\text{C}$

Målsättningen med Specialserie 1 var att undersöka om de ev. skador som upptäcks efter nedfrysning till  $-196^{\circ}\text{C}$  uppkommit redan innan betongen nått  $-50^{\circ}\text{C}$  eller om de uppkommer vid frysning i intervallet  $-50^{\circ}\text{C}$  till  $-196^{\circ}\text{C}$ . Därför frystestades proverna först vid  $-50^{\circ}\text{C}$  och sedan vid  $-196^{\circ}\text{C}$ . Resultatet av Specialserie 1 visas i Tabell 7.

Tabell 6: Resultat från Steg II, Delstudie 2, Huvudserie (2 prover av varje typ)

vct	lufthalt (%) <sup>*</sup>	Vattenmättnadsgrad	$E_{-196}/E_0^{**}$	$E_{\text{efter}}/E_0^{***}$
0,60	2,6	0,94	1,38	0,77
		0,93	ej mätt	0,74
	4,7	0,87	1,40	0,96
		0,89	1,40	0,95
	7,8	0,77	1,60	0,98
		0,79	1,72	0,95
0,40	2,5	0,95	1,34	0,94
		0,94	1,31	0,89
	4,2	0,85	1,34	0,99
		0,89	1,40	0,99
	6,1	0,85	1,36	0,91
		0,85	1,30	0,98

\* Färska betongens lufthalt

\*\* E-modul vid -196°C relativt E-modul före frykning

\*\*\* E-modul efter upptining relativt E-modul före frykning

Tabell 7: Resultat från Steg II, Delstudie 2, Specialserie 1 (1 à 3 prover av varje typ)

vct	lufthalt (%) <sup>*</sup>	Första frykning till -50°C		Andra frykning till -50°C och sedan -196°C		
		$E_{-50}/E_0^{**}$	$E_{\text{efter}}/E_0^{***}$	$E_{-50}/E_0^{**}$	$E_{-196}/E_0^{****}$	$E_{\text{efter}}/E_0^{***}$
0,60	2,6	1,18	0,79	1,50	1,78	0,74
	4,7	1,20	0,93	1,29	1,58	0,99
		1,21	0,96	1,29	1,55	0,97
	7,8	1,30	0,95	1,34	1,88	1,00
1,27		0,98	1,31	1,57	0,99	
0,40	2,5	1,11	0,97	1,14	1,65	0,95
		1,21	0,97	1,18	1,53	0,98
	4,2	1,13	0,98	1,17	1,41	1,00
		1,13	0,97	1,16	1,43	0,98
	6,1	1,18	0,99	1,19	1,58	0,99
		1,16	0,98	1,20	1,42	0,99
Medelvärden		1,19		1,25	1,58	

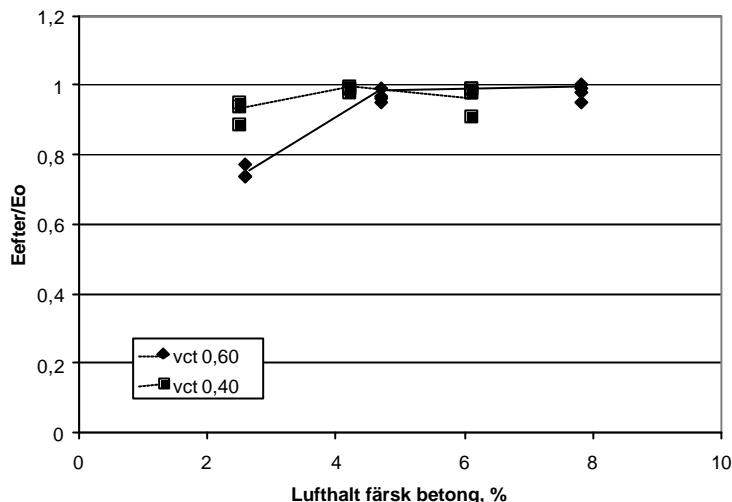
\* Färska betongens lufthalt

\*\* E-modul vid -50°C relativt E-modul före frykning

\*\*\* E-modul efter upptining från -50°C resp. -196°C relativt E-modul före frykning

\*\*\*\* E-modul vid -196°C relativt E-modul före frykning

Samtliga resultat från Huvudserien och Specialserie 1 visas i Figur 4. Betong med luftinblandning klarar nedfrysning till -196°C utan att skadas trots att den varit vattenlagrad under ca 1,5 år. Detta överensstämmer med resultat från Steg I där samma betong enbart frystes ned till -50°C. Orsaken till att inga skador uppkommer vid ytterligare sänkning från -50°C till -196°C är med all sannolikhet att ingen mer is bildas inom intervallet -50°C till -196°C.



Figur 4: Resultat från Huvudserien och Specialserie 1. E-modulen efter upptining för betong som frusits vid  $-196^{\circ}\text{C}$  relaterad till E-modulen före frysning.

### Specialserie 2. Inverkan av en uttorknings-uppfuktningscykel

I samtliga tidigare studier genomfördes frysprovningen med prover som helt tiden legat i vatten. I en riktig konstruktion kan man förvänta sig att betongen under vissa perioder kan torka. Målsättningen med Specialserie 2 var att undersöka om en uttorknings-uppfuktningscykel före nedfrysning till  $-196^{\circ}\text{C}$  ger ökad risk för frostsador. Därför provades betonger som först utsatts för torkning vid  $+50^{\circ}\text{C}$  och sedan återuppfuktats till samma vattenhalt som före torkningen.

Resultatet av Specialserie 2 visas i Tabell 8.

Tabell 8: Resultat från Steg II, Delstudie 2, Specialserie 2.

vct	Lufthalt (%) <sup>*</sup>	Vattenmättnadsgrad <sup>****</sup>	E <sub>etter</sub> /E <sub>0</sub> <sup>***</sup>	
			Otorkade prover (Specialserie 1) <sup>**</sup>	Torkade och återuppfuktade pr over (Specialserie 2)
0,60	2,6	0,82/0,83	0,74	0,65
	4,7	0,78/0,81	0,99	0,92
		0,73/0,75	0,97	0,96
	7,8	0,82/0,84	1,00	0,97
0,40	2,5	0,87/0,88	0,95	0,83
		0,81/0,83	0,98	0,99
	4,2	0,77/0,79	1,00	0,92
		0,82/0,84	0,98	0,99
	6,1	0,77/0,75	0,99	0,98
		0,77/0,79	0,99	0,94

\* Färsk betongs lufthalt

\*\* Data från Tabell 6.2

\*\*\* E-modul efter upptining från  $-196^{\circ}\text{C}$  relativt E-modul före frysning

\*\*\*\* Specialserie 1/Specialserie 2

Torknings-uppfuktningproceduren har medfört en viss ökning av skadorna hos de två betongtyper som saknar luftinblandning. Däremot har den inte haft någon betydelsefull effekt på de lufttillsatta betongerna.



## Slutsatser

Följande slutsatser kan dras av hela undersökningen:

*Hög fuktbelastning mot svarande 4 månaders kontinuerlig vattenlagring:*

1. Betong med vattencementtal upp till 0,60 motstår frystemperatur ned till  $-196^{\circ}\text{C}$  utan att få allvarliga frostsador, förutsatt att den har en viss luftinblandning.
2. Sänkt vattencementtal gör att lufthaltsbehovet blir lägre. Riktvärden på lufthaltskravet är ca 4 à 5% för vct 0,40 à 0,50 och 7% för vct 0,60. Lufthaltskravet är således högre än vad som gäller för frysning vid måttliga temperaturer (ca  $-20^{\circ}\text{C}$ ). Detta gäller särskilt betong med högt vct. Orsaken till det större lufthaltsbehovet är att ismängden ökar kraftigt när temperaturen sänks från  $-20^{\circ}\text{C}$  till  $-50^{\circ}\text{C}$ .
3. Betong som saknar luftinblandning är inte frostbeständig vid  $-50^{\circ}\text{C}$  och inte heller vid  $-196^{\circ}\text{C}$ . Detta gäller alla vattencementtal. Skadorna ökar kraftigt med ökat vct.
4. Vid sänkning av lägsta frystemperatur från  $-50^{\circ}\text{C}$  till  $-196^{\circ}\text{C}$  uppstår inga ytterligare frostsador. Detta innebär att en betong som är frostbeständig vid  $-50^{\circ}\text{C}$ , dvs en betong med en viss lägsta lufthalt, också är frostbeständig vid  $-196^{\circ}\text{C}$ .

*Extremt hög fuktbelastning uppnådd genom vatteninsugning efter vakuumbehandling:*

1. Mycket stora frostsador uppstår i all betong vid frysning till  $-50^{\circ}\text{C}$ . Även betong med normal luftinblandning skadas. Orsaken är att en stor andel av luftporsystemet inaktiveras genom vattenabsorption.
2. Mycket hög luftinblandning kan skydda betongen tämligen effektivt. Enstaka resultat tyder på att en lufthalt av storleksordningen 8 à 9% kan erfordras.

*Inverkan av "naturlig åldring" av betongen:*

1. Betong kan "åldras" genom att utsättas för uttorknings-uppfuktningssyklar. Därvid kan den frysbara vattenmängden öka. Samtidigt medför torkning att isbildning sker vid högre temperatur. Vakuomtorkning under några dygn följt av vatteninsugning medförde att 70% mer vatten frös vid  $-20^{\circ}\text{C}$  än hos det jungfruliga provet som aldrig utsatts för torkning. Däremot var mängden fruset vatten vid  $-50^{\circ}\text{C}$  oförändrad.
2. En kraftig uttorkning vid  $+50^{\circ}\text{C}$  och därefter följande vattenupptagning visade sig inte ha någon påtaglig effekt på frostbeständigheten hos lufttillsatt betong som frystes vid  $-196^{\circ}\text{C}$ . Betong utan luftinblandning skadas dock något mer när den tidigare utsatts för en uttorknings-uppfuktningssykel.

*Inverkan av låg temperatur på betongens E-modul:*

1. Frusen betong har betydligt högre dynamisk E-modul än ofrusen betong. Detta gäller trots att betongen fått vissa frostsador.
2. Ökningen av E-modulen är ca 20% vid  $-50^{\circ}\text{C}$  och ca 60% vid  $-196^{\circ}\text{C}$ . Orsaken till E.modulökningen är till stor del den styvhetsökning som isbildningen medför. Is har vid  $-180^{\circ}\text{C}$  en E-modul av ca 16,5 GPa.