(12) **PATENT**

(19) NO (11) **333561** (13) **B1**

NORGE (51) Int Cl.
B27K 3/08 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20045355	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2003.05.08 PCT/DK2003/00306
(22)	Inng.dag	2004.12.07	(85)	Videreføringsdag	2004.12.07
(24)	Løpedag	2003.05.08	(30)	Prioritet	2002.05.08, DK, 200200700 2002.07.16, DK, 200201107
(41)	Alm.tilgj	2005.02.08			
(45)	Meddelt	2013.07.08			

(73) Innehaver VKR Holding A/S, Tobaksvejen 10, DK-2860 SØBORG, Danmark
(72) Oppfinner Karsten Stig Felsvang, Mosevej 2, DK-3450 ALLERØD, Danmark
Ole Henriksen, Druevej 3, DK-9000 ÅLBORG, Danmark
Tommy Larsen, Stillingevej 33, Øster Stillinge, DK-4200 SLAGELSE, Danmark
Steen Brummersted Iversen, Gøngehusvej 117, DK-2950 VEDBÆK, Danmark
(74) Fullmektig Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, Norge

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for behandling av treverk anvendende et bærefluid under høyt trykk uten å skade treverket**

(56) Anførte publikasjoner
WO 0027601 A
DE 4202320 A1

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for behandling av tre mottakelig for skade med en lengde som er over den kritiske lengden med et fluid under høyt trykk er beskrevet. Fremgangsmåten utføres på en slik måte at fluidet ikke tillates å gå i væskeform inn i treet. I en utførelse utføres prosessen på en måte slik at temperaturen under trykksettingen ikke tillates å overstige plastifiseringstemperaturen av treet. I denne utførelsen er graden av skader på treet ytterligere redusert.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for behandling av tre mottakelig for skade anvendende et bærefluid under høytrykkbetingelser, spesielt superkritiske betingelser. Mer spesielt vedrører oppfinnelsen forhåndsregler og prosedyrer som må følges for å unngå skade på treet under behandlingen med et superkritisk fluid, fortrinnsvis karbondioksid. Foreliggende oppfinnelsen vedrører også en artikkel av tre behandlet ifølge fremgangsmåten. Videre vedrører fremgangsmåten en fremgangsmåte for å etablere betingelsene for en behandling ifølge fremgangsmåten av tre mottakelig for skade.

Bakgrunn for oppfinnelsen

Bærefluider under høyt trykk, slik som under superkritiske betingelser, benyttes økende i trebehandlingsprosesser for å impregnerings- eller ekstraktive prosesser. Fluider under høyt trykk har egenskaper delvis likt både gasser og væsker. Derved er penetrasjonsegenskapene av superkritiske fluider lik gasser mens løselighetsegenskapene er lik væsker.

Karbondioksid er en meget attraktiv forbindelse for anvendelse som et superkritisk medium for behandling av tre på grunn av et egnet kritisk punkt (31°C, 73 bar), en lav kjemisk reaktivitet og lav toksisitet. Ytterligere karbondioksid er tilgjengelig i store mengder ved en relativ lav kostnad.

En artikkel av Morrell og Levien: "Development of New Treatment Processes for Wood Protection" konferanserapport fra "Conference on Wood Preservation in the '90s and Beyond" Savannah, Georgia, USA, 26.-28. September 1994, tar for seg impregnering av trearter som normalt er motstandsdyktige mot impregnering ved å anvende superkritisk karbondioksid for å levere og avsette biocid på treet. I papireksperimentene er det beskrevet hvor treprøver på 100 mm eller mindre anvendes for impregnering.

US 5,364,475 beskriver en prosess for å fjerne kjemiske konserveringsmidler ved ekstraksjon anvendende superkritisk karbondioksid som det ekstraherende medium og treprøver med en størrelse på 10 x 50 mm.

WO 00/27601 beskriver en impregnering av tre anvendende superkritisk karbondioksid der trykket frigjøres etter behandlingen på en pulserende måte for å unngå eller redusere harpiks utskilling til overflaten av treet.

I litteraturen er det rapporter om forandring i mekaniske egenskaper av treprøver behandlet under superkritiske betingelser.

I Anderson et. al. 2000, Forest Products Journal, 50:85-93, er det beskrevet at de mekaniske egenskapene påvirkes ved superkritisk behandling. Western rød ceder viste en reduksjon på opptil 23,1 % av bruddmodul og opptil 13,7 % reduksjon i elastisitetsmodul. Videre er det beskrevet at noen prøver utviser dramatiske behandlingsdefekter og ble splittet til hundrevis av lange tynne staver. Det ble ytterligere beskrevet at det eksisterer et forhold mellom prøvestørrelse og skader på treet, der større prøver er mer skadet enn mindre prøver. De observerte skadene ble angivelig forårsaket av trykkgradienter inne i treet.

Kort beskrivelse av oppfinnelsen

Et formål med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte for behandling av tre mottakelig for skade anvendende et bærefluid som har et kritisk punkt ved en temperatur på 20-50°C og et trykk på 5-100 bar under et trykk på minst 20 bar og ved en temperatur under 65°C og som har en lengde over en kritisk verdi, som er kjennetegnet ved at fluidet ikke tillates å eksistere i dets væskeform inne i treet.

I en foretrukket utførelse er et mål med foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte omfattende de følgende trinn:

a) en beholder lastes med tre som skal behandles;

b) beholderen trykksettes anvendende bærefluidet inntil behandlingstemperaturen nås;

c) en hvileperiode der trykket er hovedsakelig konstant eller trykket endres i lavt tempo;

d) trykkavlastning av beholderen til omgivende temperatur etterfulgt av fjerning av det behandlede treet.

Et formål med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en artikkel av tre behandlet ifølge fremgangsmåten.

Et formål med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte for å etablere betingelsene for en behandling ifølge fremgangsmåten av tre mottakelig for skade med en lengde som er over den kritiske lengden med et superkritisk fluid, som er kjennetegnet ved at et antall prøvestykker trykksettes ved anvendelse av bærefluid, trykkavlastes og deretter undersøkes for skader.

Foreliggende oppfinnere har innsett at når lengden av treprøvene øker er det en viss lengde der forekomsten av skade på treet øker sterkt. Denne lengden er definert i denne beskrivelsen som den kritiske lengden.

Dette målet oppnås ved en fremgangsmåte for høytrykkbehandling der fluidet ikke tillates å gå inn i væskefasen ved noe sted eller tid under prosessen.

I en foretrukket utførelse utføres prosessen på en måte slik at temperaturen av treet som skal behandles ikke overstiger plastifiseringstemperaturen av treet under trykksetting av beholderen hvori behandlingen skal skje.

I en annen foretrukket utførelse utføres fremgangsmåten på en måte slik at temperaturen av treet som skal behandles ikke overstiger plastifiseringstemperaturen av treet under trykksetting og trykkavlastning av behandlingsbeholderen.

Oppfinnelsen er basert på forståelsen at fluider, egnet for høytrykkbehandlinger, spesielt superkritiske behandlinger, i væskeform har en betydelig lavere penetrering enn i gass- eller superkritisk tilstand, og følgelig kan nevnte fluid i væskeform fanges inne i treet og forårsake dannelsen av overskytende trykkgradienter som kan føre til skader på treet.

Alternativt kan kondensert væske gjennomgå en betydelig volumforandring dersom temperaturen økes påfølgende under trykksyklusen. Det sistnevnte kan også forårsake betydelige trykkgradienter og føre til skade.

Ytterligere har det blitt innsett at når temperaturen av treet overstiger plastifiseringstemperaturen blir treet mottakelig for skade av selv beskjedne trykkgradienter.

Derved er et formål med oppfinnelsen å tilveiebringe en prosess for behandlingen av tre anvendende et bæremedium under høyt trykk spesielt under superkritiske betingelser, med unngåelse av skade på treet som behandles.

I en utførelse vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte for å behandle tre mottagelig for skade omfattende de følgende trinn:

a) en beholder lastes med tre som skal behandles

b) beholderen trykksettes med et fluid valgfritt inneholdende en oppløst aktiv forbindelse, inntil behandlingstemperaturen oppnås

c) en hvileperiode der trykket er hovedsakelig konstant

d) trykkavlastning til omgivende trykk

hvori temperaturen kontrolleres på en slik måte at fluidet ikke tillates å gå ut av væskeformen i treet.

Karbondioksid er et foretrukket medium å anvende som bæremedium ifølge oppfinnelsen.

Et annet formål med oppfinnelsen er å tilveiebringe en fremgangsmåte for å bestemme et egnet trykksettings- og trykkavlastningsforløp for en behandling av tre.

Ytterligere mål av oppfinnelsen er å tilveiebringe fremgangsmåter for å trykkavlaste et behandlingskammer for behandling av tre ved superkritisk karbondioksid for å unngå skade på treet.

Ettersom oppfinnelsen gjelder trykksettingen og trykkavlastningen av beholderen som inneholder tre, gjelder den enhver prosess der treet behandles i en beholder anvendende et fluid under høyt trykk, vedrører oppfinnelsen spesielt impregnering, tørking og ekstraksjonsprosesser.

I noen utførelser kan heving av temperaturen over plastifiseringstemperaturen tilveiebringe en høyere avsetning og/eller bedre heft av den aktive forbindelsen i treet. Slike utførelser er også forventet å være del av oppfinnelsen.

Det er viktig at temperaturøkningen over plastifiseringstemperaturen utføres når ingen steile trykkgradienter er til stede i treet, slik som i holdeperioden av behandlingsprosessen.

Kort beskrivelse av tegningene

Figur 1 viser et temperaturentropidiagram (TS-diagram) for karbondioksid der grensen mellom den superkritiske tilstanden og væsketilstanden er indikert med en tykk strek.

Figur 2 viser et TS diagram for karbondioksid med indikasjon av tre forskjellige ruter A, B og C henholdsvis, for trykkavlastning.

Figur 3 viser et TS diagram for karbondioksid, men en foretrukket rute for trykkavlastning.

Figur 4 viser et fotografi av treprøver etter behandling under superkritiske betingelser der trykket av behandlingsbeholderen ble frigjort uten anvendelse av varsomheten ifølge oppfinnelsen. Lengdene av prøvene er fra venstre til høyre 1,2 m, 1,0 m, 0,75 m, 0,5 m og 0,25 m.

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

Behandling av tre anvendende et bæremedium under høyt trykk har de senere årene blitt ekstensivt utforsket for å utnytte fordelene av bæremedia under høyt trykk. Spesielt har bæremedia under superkritske betingelser med penetrasjonsegenskaper lik en gass og løselighetsegenskaper som en væske blitt utforsket.

Behandlingsprosedyren er vanligvis inndelt i minst tre funksjonelle trinn eller perioder, et trykksettingstrinn, der trykket i behandlingsbeholderen øker fra omgivende trykk til behandlingstrykket; en hvileperiode der trykket er relativt konstant og hvori forbindelsene som skal avsettes i treet avsettes; og til slutt et trykkavlastningstrinn der trykket reduseres til omgivende trykk igjen.

Selv om trykket under hvileperioden ikke nødvendigvis vil være kontant vil trykkvariasjonene og derved trykkgradientene i beholderen og inni treet være relativt små sammenlignet med sitasjonene under trykksetting og trykkavlastning.

Selv om det er beskrevet at avsetningen skjer under hvileperioden, vil det forstås at noe avsetning også kan skje under trykksetting og trykkavlastningstrinnene.

I foreliggende søknad er betegnelsen bærer eller bæremedium ment å bety et fluid i formen av en gass eller i superkritisk tilstand anvendt for den spesielle behandlingen. Avhengig av den spesielle anvendelsen vil bæreren tjene som et løsemiddel for de aktive forbindelsene som skal leveres til treet i tilfellet av impregneringsprosessene eller som løsemiddel for forbindelsene som skal oppløses fra treet i tilfellet av en ekstraksjonsprosess.

Bæreren kan omfatte ytterligere komponenter avhengig av den spesielle behandlingsprosedyren som skal utføres, slik som aktive komponenter som skal avsettes i treet, koløsemidler som skal lette oppløsningen av de aktive komponentene eller lette ekstraksjon av partikulære komponenter fra treet. Fagpersonen kan foreslå ytterligere komponenter som kan være omfattet i bæreren.

I henhold til foreliggende oppfinnelse skjer behandlingen anvendende bæremediet under høyt trykk. Bærere under høyt trykk eller i de superkritiske tilstander er også i litteraturen innimellom kalt tette gasser.

Selv om foreliggende beskrivelse er hovedsakelig forklart i forhold til bærere under superkritiske betingelser, vil fagpersonen forstå at betingelsene som fører til skader i behandlingen av tre likeledes gjelder bærere under høyt trykk, men under superkritiske betingelser, og derfor vedrører foreliggende oppfinnelse behandlingsprosesser anvendende et bæremedium under høyt trykk uansett om bæreren er i den superkritiske tilstanden eller ikke.

En prosess som skjer under høyt trykk er ifølge oppfinnelsen ment å bety at minst en periode under behandlingsprosessen er betydelig høyere enn omgivende trykk. Spesielt er trykket minst 20 bar over omgivende trykk, fortrinnsvis minst 40 bar over omgivende trykk, mer foretrukket mer enn 60 bar over omgivende trykk, og i en spesielt foretrukket utførelse mer enn 80 bar over omgivende trykk.

I en foretrukket utførelse skjer behandlingen ved et trykk i området 85-300 bar, fortrinnsvis 100-200 bar, mer foretrukket i området 120-170 bar og mest foretrukket i området 140-160 bar.

Betegnelsen "penetrasjon" er ifølge oppfinnelsen ment å bety egenskapen av bærefluidet til å gå inn i treet som behandles. Derved har et fluid som går inn i en seksjon av treet lokalisert på lang avstand fra overflaten bedre pe-

netrasjonsegenskaper enn et fluid som under samme betingelser kun går inn i seksjoner av treet lokalisert nærmere overflaten.

Et fluid i gass- eller superkritisk tilstand har betydelig bedre penetrasjonsegenskaper enn samme fluid i væsketilstanden.

Betegnelsen "permeabilitet" er ifølge oppfinnelsen ment å bety en egenskap av treet som beskriver motstanden mot penetrasjonen av et fluid i treet. Derved utviser trestykker med høy permeabilitet en lavere motstand mot penetrasjonen av et fluid enn trearter med en lav permeabilitet.

Bæremediet som skal anvendes ifølge oppfinnelsen kan i prinsipp være enhver egnet bærer med de ønskede oppløsningsegenskaper for den tiltenkte bruk. Det er foretrukket å anvende et medium med et kritisk punkt ved en lav temperatur og lavt trykk for å unngå for høy temperatur eller for høyt trykk. Derfor er et medium med et kritisk punkt ved en temperatur på 20-50°C og et trykk på 5-100 bar foretrukket.

Egnede bærere vil være kjente i teknikken. Det er innen kunnskapene til en gjennomsnittlig fagperson å velge en egnet bærer for et tiltenkt bruk.

Eksempler på nyttige bærere ifølge oppfinnelsen er kjent for fagpersoner. Karbondioksid er en foretrukket bærer.

Foreliggende oppfinnelse foreskriver tiltak for å unngå skade på tre under behandling under høyt trykk. Derfor vil fagpersonen forstå at oppfinnelsen kan anvendes for enhver behandling av tre under høyt trykk.

Behandlingen kan være en impregneringsprosess der en eller flere aktive forbindelser avsettes i treet. Disse aktive ingrediensene kan være biocider, fungicider, insekticider, fargestoff, brannhemmende forbindelser, styrkeforbedrende forbindelser etc.

Behandlingen kan være en ekstraksjonsprosess der partikulære forbindelser ekstraheres fra treet, slik som harpiks, terpener etc., eller det kan være giftige forbindelser som må fjernes fra treet før kasting av treet.

Ved håndtering av media ved høye temperaturer er det kjent at ved å øke trykket av en gass vil temperaturen øke og ved å redusere trykket vil temperaturen synke. Disse egenskapene er velkjente fra fysisk lære som beskriver oppførselen av gasser (slik som Joule-Thomson effekten).

Følgelig vil fagpersoner forstå at et bæremedium anvendt under høye trykkbetingelser under behandlingen kan gå inn i den flytende tilstanden på grunn av et fall i temperatur forårsaket av et fall i trykk.

Dersom temperaturfallet inne i treet tillater bæreren å gå ut i væskeform vil en dramatisk endring skje. Væskebæreren med betydelig lavere penetrasjon i treet vil bli fanget inne i treet, og ettersom bæreren fjernes fra beholderen dannes en økende brattere trykkgradient fra innsiden av treet, der væsken er fanget på utsiden av treet fra der bæreren fjernes. Denne trykkgradienten kan etter hvert føre til brudd og skade på treet dersom treet er av en art som er mottakelig for skade.

I motsatt fall, dersom bæreren beholdes i en gass- eller superkritisk tilstand er penetrasjonen av bæreren i treet så høy at den kan unnslippe uten å skade treet eller kun skade treet i en mye lavere utstrekning.

Tre, som et naturlig materiale, er ikke særlig homogent og det vil som kjent variere mellom forskjellige trær og kilder grunnet forskjellige værbetingelser, grunnkarakteristikker, genetisk bakgrunn etc. Ettersom veksten av trærne er en multiårlig prosess, kan egenskapene av en enkel treprøve variere grunnet skiftende vær.

Derfor er tre nedarvet uhomogent og det vil være mulig å finne en prøve av tre som vil motstå en behandling som vil skade en annen prøve, selv om de to prøvene kan stamme fra den samme arten.

Strukturen og arkitekturen av tre er velkjent med lange fibre i den aksiale retningen arrangert i et karakteristisk mønster med årringer. Denne strukturen fører til svært forskjellige permeabiliteter i de aksiale og de radiale retningene der permeabiliteten i den aksiale retningen er betydelig større enn i den radiale retningen. Det er antatt at permeabiliteten i den aksiale retningen er 10-20 ganger eller mer, større enn i den radiale retningen. Derimot er oppfinnelsen ikke ment å begrenses til enhver spesiell teori.

Under trykksetting og trykkavlastning antas det at bærefluidet går inn i treet og strømmer aksialt og/eller radialt gjennom treet, og at celleveggene på treet danner den observert motstanden mot strømmen. Derved dannes gradienter under trykksetting og trykkavlastning fra celle til celle gjennom treet.

Som en konsekvens av den dominerende strøm i aksial retning vil fagpersonen sette pris på at brattere trykkgradienter mellom den sentrale delen av treet og utsiden vil dannes i lange prøver sammenlignet med kortere prøver.

Dette fører til forventningen at store trebiter bør være mer mottagelige for skader under behandling anvendende bærere under høyt trykk. Faktisk kan koblingen mellom lengde av prøven og mottageligheten for skader observeres eksperimentelt.

Man kan definere en kritisk lengde for arter av en mottakelig tresort, som definerer lengden der mottakeligheten for skader oppstår. For å behandle artene over den kritiske lengden må spesielle hensyn taes for å unngå skade på treet, mens for arter under denne lengden er ingen slike tiltak nødvendige. Grunnet variasjoner i treet innen en batch kan en slik grense være bred. For anvendelse ifølge oppfinnelsen er den kritiske grensen definert som lengden der mottakeligheten for skade i batchen er ved et akseptabelt nivå, f.eks. skader observert ved en frekvens på mindre enn 5 %, fortrinnsvis mindre enn 2 %, der frekvensen skal forstås som frekvensen av plater med en eller flere skader.

Den kritiske lengden vil variere mellom forskjellige arter av tre og kan til og med variere innen en art avhengig av vekststed og betingelser bestemt f.eks. ved breddegraden der det spesielle treet har vokst. Den kritiske lengden for en gitt batch med tre kan bestemmes ved impregneringsprøver med forskjellige lengder under superkritiske betingelser, med rask og uavbrutt tilbaketrekking av det superkritiske fluidet etter impregnering, etterfulgt av visuell inspeksjon av prøvene for å etablere den kritiske lengden over hvilke prøvene skades i alvorlig grad.

For eksempel kan den kritiske lengden bestemmes ved å impregnere prøvene ved et trykk på 85-150 bar og ved en temperatur på 40-60°C, som frigjør trykket ned til 20 bar over 40-60 minutter, og til slutt frigjør trykket til 1 bar over 40 minutter, etterfulgt av visuell inspeksjon av prøvene.

Typiske kritiske lengder finnes i området 0,4-6 m, mer typisk 0,5-3 m.

Den kritiske lengden kan variere med vanninnholdet i treet. Ytterligere kan den kritiske lengden avhenge av den spesielle trykktemperaturprofilen valgt.

For eksempel har det blitt etablert at for gran fra Lieelheden, Danmark ble den kritiske lengden funnet å være 1,2 m.

I fraværet av eksperimentelle data kan det av praktiske grunner antas at den kritiske lengden for en gitt batch er 1 m.

Forskjellige tresorter viser forskjellig mottakelighet for skade under behandlinger med superkritiske fluider. Noen arter er meget motstandsdyktige mot skader mens andre arter er mottakelige. Det antas at faktorene som bestemmer om en gitt tresort er mottakelig eller ikke ligger i strukturen av treet selv når den bestemmende faktor ikke er eksplisitt kjent.

Trearter som er mottakelige for skade er ifølge oppfinnelsen også kalt refraktoriske arter.

Dermed vil fagpersonen forstå fra læren av foreliggende oppfinnelse at en treartikkel er en mottakelig treartikkel dersom artikkelen stammer fra en refraktorisk art og dimensjonen av artikkelen er slik at lengden av artikkelen overstiger den kritiske lengden for de spesielle artene.

For å bestemme om en treart er en refraktorisk art, kan et egnet antall arter derav settes under trykk anvendende det aktuelle bærefluidet og trykkavlaste en kort periode og påfølgende blir prøvene undersøkt for skader. For eksempel kan prøvene trykksettes med karbondioksid til 150 bar ved 35°C og trykkavlastes i 30 minutter og påfølgende undersøkes for skade. Dersom antallet skader observert etter denne behandlingen er over den valgte grensen er treet av refraktorisk art.

Eksempler på refraktoriske arter av tre i henhold til oppfinnelsen er: gran, Western rød seder og Engelman gran.

Ifølge foreliggende oppfinnelse kan skader på tre forårsaket av superkritisk behandling observeres som reduksjon av styrke, reduksjon av elastisitet, sprekker, og kompresjoner eller brudd av trestrukturen der treet er fragmentert i flere lange tynne pinner. For formålet av denne oppfinnelsen er det ingen distinksjon mellom forskjellige former for skader, og de er alle referert til kun som "skade".

Når et stykke tre trykksatt med et bæremedium, for eksempel karbondioksid trykkavlastes kan forskjellige temperatur-entropi ruter følges avhengig av lokaliseringen i treet. I en sentral celle av treet antas trykkavlastningen å være hovedsakelig iso-niazid-entropisk dvs. den følger en rute ifølge rute A i figur 2. I celler som ligger på utenfor de sentrale cellene kommer karbondioksid fra den indre cellene og samtidig strømmer karbondioksid ut av de aktuelle cellene, og derfor er trykkavlastningen ikke lenger iso-entropisk, men følger en rute lignende rute B eller C, der rute B representerer en celle lokalisert nærmere den sentrale cellen enn cellen representert ved rute C.

Som det kan sees fra figur 2, krysser rute A og B den tykke linjen som separerer væsken og den superkritiske tilstanden, og derfor vil den flytende karbondioksiden dannes i denne cellen. Dannelsen av flytende karbondioksid har en dramatisk konsekvens fordi penetrasjonen av flytende karbondioksid i treet er betydelig lavere enn penetrasjonen av superkritisk karbondioksid i tre, og følgelig er frigivelse av karbondioksid fra cellen betydelig redusert. Som en konsekvens dannes en meget steil trykkgradient mellom cellen og omgivelsene, som kan føre til brudd og skade i treet.

Ifølge oppfinnelsen unngås eller reduseres skade under superkritisk behandling av tre mottakelig for skade og med en lengde over den kritiske lengden ved å utføre behandlingen på en måte slik at det superkritiske fluidet ikke tillates å gå ut i dets væskeform inne i treet.

Fagpersonen vil vite å tolke temperatur-entropi-diagrammet (TS-diagram) som vist i figur 1 eller lignende, og vil vite i hvilken tilstand forbindelsen det dreier seg om eksisterer i forskjellige områder eller diagrammet. Spesielt vil han kjenne grensen mellom den superkritiske tilstanden og væsketilstanden, hvilken grense ikke må krysses ifølge foreliggende oppfinnelse. Derved er oppgaven for fagpersonen å velge betingelser og en rute for å trykkavlasting som ikke krysser grensen.

Oppfinneren har videre oppdaget at i tillegg til skader som oppstår fordi fluidet anvendt som superkritisk fluid er fanget i væsken fra inne i treet, kan ytterligere skader oppstå under trykksetting eller trykkavlastning av treet. Spesielt har det blitt oppdaget at skader oppstår under trykksetting eller trykkavlastning avhengig av temperaturen i treet, der treet vil bli mer skadet dersom temperaturen økes over plastifiseringstemperaturen av treet.

Plastifiseringstemperaturen til tre er definert som temperaturen der treet blir deformert av små trykkforskjeller. Fagpersonen vil forstå at plastifiseringstemperaturen ifølge oppfinnelsen tilsvarer temperaturen nødvendig for deformasjon av treet anvendende en vanlig dampkasse, og det vil ytterligere forstås hvordan slike temperaturer skal bestemmes.

Plastifiseringstemperaturen kan også være kjent som plastifiserings- eller mykningstemperaturen. I foreliggende anvendelse er disse betegnelsene ansett ekvivalente.

For eksempel har det for nordisk gran med et fuktighetsinnhold i området 16 til 23 % blitt funnet at plastifiseringstemperaturen er omtrent 50°C-55°C.

Uten å ønske å være bunnet av noen teori antas det at når temperaturen av treet overstiger plastifiseringstemperaturen blir treet lett deformbart og mottakelig for deformasjon selv ved middels temperaturgradienter, som kan føre til skader på treet.

Derved blir treet i en foretrukket utførelse ifølge oppfinnelsen behandlet med et superkritisk fluid der temperaturen av treet ikke overstiger plastifiseringstemperaturen under trykksetting eller trykkavlastning.

I en spesielt foretrukket utførelse ifølge oppfinnelsen er prosessen fortrinnsvis slik at fluidet anvendt som superkritisk fluid ikke tillates å gå inn i væsketilstanden inne i treet, og temperaturen av treet tillates ikke å overstige plastifiseringstemperaturen under trykksetting og trykkavlastning.

Å heve temperaturen til over plastifiseringstemperaturen av treet kan ifølge oppfinnelsen øke avsetningen av forbindelsen som skal avsettes. Det er viktig at trykket ikke heves over plastifiseringstemperaturen når store trykkgradienter er til stedet i beholderen for å unngå å skade treet. Derfor bør heving av temperaturen over plastifiseringstemperaturen av treet ikke utføres før hviletemperaturen nås eller inntil hastigheten av trykkøkningen har saknet betraktelig. Temperaturen bør senkes under plastifiseringstemperaturen før trykkavlastningen startes.

Å heve temperaturen over plastifiseringstemperaturen av treet kan i noen utførelser gi en bedre avsetning og en bedre heft av aktive forbindelser i treet, som fører til

høyere impregneringseffektivitet og mindre lekkasje av de avsatte aktive forbindelsene etter behandlingen.

For å behandle treet anvendende en bærer under høyt trykk kan informasjon om betingelsene inne i treet være nyttig. Denne informasjonen, spesielt når det gjelder temperatur og trykk kan oppnås ved rutineeksperimentering, f.eks. innsetting av sonder i et egnet antall deler av treet og å måle temperaturen og trykket under en testbehandling anvendende et høyt trykk. Fagpersonen vil forstå at et egnet antall prøver bør brukes for denne testomgangen, hvilket antall bør velges med hensyn til heterogeniteten av batchen etc.

Oppfinnelsen kan også anvendes uten detaljert kunnskap om betingelsene inne i treet. Den nåværende anvendelsen beskriver at betingelser, der bæreren eksisterer i en væskeform ikke bør oppstå inne i treet og temperaturene av treet bør ikke overstige plastifiseringstemperaturen av treet under trykksetting og trykkavlastning av beholderen. Fagpersonen vil forstå hvordan man kan unngå slike betingelser. Forhåndsregler som kan anvendes er forhåndsregler som fører vekk fra grensen mellom superkritisk fluid og væske dvs. trykk og temperatur, og fortrinnsvis temperatur, ved å passe på ikke å overstige plastifiseringstemperaturen.

I en foretrukket utførelse levers varme til beholderen, i hvilken den superkritiske behandlingen skjer, under trykkavlastningen. Mengden av varme som må leveres må være tilstrekkelig for å sikre at betingelsene inne i treet ikke tillater fluidet anvendt i behandlingen å eksistere i en væskeform. For eksempel dersom det superkritiske fluidet er karbondioksid vil en temperatur over den kritiske temperaturen på 31°C sikre at ingen flytende karbondioksid oppstår.

Temperaturen kan måle ved innsetting av en temperatursensor for eksempel et termometer i en eller flere prøver ved hver omgang eller i et representativt antall prøver under testomgangen.

Midlene tilgjengelig for fagpersonen for å justere temperaturen under behandlingen omfatter tilsetning av fluid, fjerning av fluid, tilsetning av varme, fjerning av varme og enhver egnet kombinasjon av disse.

I en utførelse leveres varmen til beholderen ved å mate og fjerne superkritisk fluid samtidig der temperaturen av fluidet som mates inn i beholderen er høyere enn

temperaturen av fluidet som fjernes, og mengden av fluidet som mates er mindre enn mengden som fjernes.

I en foretrukket utførelse utføres trykkavlastning ved de følgende trinn:

a) fjerning av fluid fra beholderen inntil et trykk og en temperatur under start betingelsene nås;

b) tilsetning av fluid og/eller varme inntil et trykk lavere enn starttrykket i trinn i), er nådd,

c) repetisjon av trinn i) og ii) én eller flere ganger;

d) når trykket er tilstrekkelig lavt å frigjøre trykket inntil det omtrentlige atmosfæretrykket, og fjerning av det behandlede treet.

Fagpersonen vil forstå at under trinn (a), vil temperaturen falle i beholderen og inne i treprøvene.

I denne utførelsen følges en rute i et TS-diagram som skissert i figur 3, der ruten indikert er tilstanden i midten av treet.

Antallet og høydene av hvert trinn (a), samt temperaturforskjellene mellom fluidene som fjernes og mates i trinn (b) kan bestemmes ved rutineeksperimenter med hensyn til TS-diagrammet. Det er foretrukket at antallet trinn er mellom 2 og 10, mest foretrukket mellom 3 og 6. Høyden av hvert trinn er fortrinnsvis mellom 5 og 50 bar, mer foretrukket mellom 10 og 30 bar og mest foretrukket 15-25 bar.

En fremgangsmåte omfatter de følgende trinn:

(a) en beholder lastes med tre som skal behandles,

(b) beholderen trykksettes anvendende bærefluidet inntil behandlingstrykket nås,

(c) en hvileperiode der trykket er hovedsakelig konstant eller trykket forandres ved en lav hastighet,

(d) trykkavlasting av beholderen til omgivende temperatur etterfulgt av fjerning av det behandlede treet.

Som foretrukne trykk og temperaturer kan det nevnes:

En behandling hvori det superkritiske behandlingstrykket i trinn c) er i området 85-300 bar, fortrinnsvis i området 100-200 bar, mer foretrukket i området 120-170 bar og mest foretrukket i området 140-160 bar.

En behandling hvori temperaturen av bærefluidet i treet er over 10°C, fortrinnsvis over 20°C, fortrinnsvis over 25°C, fortrinnsvis over 30°C, mer foretrukket over 32,5°C og mest foretrukket over 35°C.

En behandling hvori temperaturen av bæreren i treet er i området 25-65°C, fortrinnsvis i området 31-55°C i trinn b) og d) der trykket er over 30 bar.

En behandling hvori temperaturen under trinn b) og d) er under 65°C, fortrinnsvis under 60°C, fortrinnsvis under 55°C, mer foretrukket under 50°C og mest foretrukket under 45°C.

En behandling hvori temperaturen under trinn d) er over 45°C, fortrinnsvis over 50°C, fortrinnsvis over 55°C og mer foretrukket over 60°C når trykket er over 30 bar.

Når trykket har blitt redusert til 10-30 bar kan det frigjøres til atmosfærisk trykk uten ytterligere forhåndsregler (trinn (d)).

Det vil forstås at skader også kan unngås ved å redusere hastigheten av trykkreduksjon. På denne måten vil trykkavlastningen ta lenger tid noe som sikrer bedre varmefordeling og følgelig vil ikke temperaturen i sentrum tillates å falle så mye som om trykket ble avlastet med en høyere hastighet. Videre vil mer tid være tilgjengelig for at det superkritiske fluidet inne i treet skal strømme ut av treet. Følgelig vil de dannede trykkgradientene som dannes være mindre bratte. Derimot er denne løsningen fra et industrielt synspunkt ikke attraktiv fordi den lengre tiden for trykkreduksjon betyr at hver batch okkuperer anlegget i en lenger tidsperiode, som igjen betyr at produktiviteten av anlegget reduseres.

Oppfinnelsen illustreres nå videre ved de følgende eksempler, som er ment som illustrasjoner på oppfinnelsen.

Eksempler

Eksempel 1

Bestemmelse av den kritiske lengden

For denne bestemmelsen ble grantreprøver oppnådd fra Lilleheden, Danmark.

Prøver med lengder i området 0,25 til 1,2 m ble impregnert under superkritiske betingelser anvendende karbondioksid som løsemiddel.

Prøvene ble impregner ved en temperatur på 55°C og et trykk på 150 bar anvendende 50 g biocid tilsvarende en avsetning på 0,25 kg biocid per m^3 tre.

Etter impregnering i 20 minutter ble trykket i beholderen frigjort ifølge ruten listet i tabell 1 under.

Når trykket nådde atmosfærisk trykk ble beholderen åpnet og prøvene fjernet og inspisert visuelt for skader.

Tabell 1

Lengde (m)	0,25	0,25	0,5	0,75	1,0	1,2	1,2
Tid for trykkavlastning 150-85 bar (min)	20	40	20	20	20	20	40
Tid for trykkavlastning 85-20 bar (min)	40	60	40	40	40	40	60
Tid for trykkavlastning 20-1 bar (min)	40	40	40	40	40	40	40
Skadet	Nei	Nei	Nei	Nei	Nei	Ja	Ja

Fra resultatene synes det at den kritiske lengden av treet er 1,2 m. Ytterligere kan

det sees at å sakne trykkavlastningen, og derved utvide tiden for trykkavlastning 150-85 bar fra 20 til 40 minutter og 85-20 bar fra 40 til 60 minutter, forandret ikke den kritiske lengden.

I figur 4 er prøvene vist der det er åpenbart at prøven på 1,2 m er alvorlig skadet, mens de andre prøvene ikke er skadet.

Eksempel 2

Effekter av temperatur på antallet skader

Dette eksempelet demonstrerer avhengigheten av temperaturen på antallet skader.

I en beholder ble vanlige 1"x3" granbord behandlet med superkritisk karbondioksid som medium. Bordene hadde en total lengde på 1,5 m. For å etterligne bordene med en lengde på 3 m ble bordene avblendet i en ende slik at mediet kun var i stand til å gå inn i bordene i en ende.

Forskjellige trykk, temperaturer og trykkavlastningstider ble valgt som indikert i tabell 1, og skadegraden ble beregnet som prosentdelen av bord med en eller flere skader.

Tabell 2

Lengde (m)	Temperatur (°C)	Tid for trykkavlastning (min)	Skadegrad (%)
1,5	45	39	22
3	45	39	41
3	55	39	13
3	65	39	5
3	55	90	7
3	65	90	0

Fra dataene i tabell 2 kan det utledes at lengden av bordene har en betydelig påvirkning på skadegraden fra 22-41 prosent med en økning i lengde fra 1,5 til 3 m.

Videre kan det utledes at behandlingstemperaturen, dvs. den initiale temperaturen før trykkavlastning, har en markert påvirkning på skadegraden. Ved en trykkavlastning på 39 minutter kan en senkning fra 41 % til 5 % ved en temperatur fra 45°C til 65°C henholdsvis observeres.

En lignende senkning kan observeres i en trykkavlastningstid på 90 minutter, nå på et lavere nivå på grunn av den lengre tiden.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for behandling av tre mottakelig for skade anvendende et bærefluid som har et kritisk punkt ved en temperatur på 20-50°C og et trykk på 5-100 bar under et trykk på minst 20 bar og ved en temperatur under 65°C og som har en lengde over en kritisk lengde,
k a r a k t e r i s e r t v e d at fluidet ikke tillates å eksistere i dets væskeform inne i treet.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori behandlingen er valgt blant impregnering, ekstraksjon, farging eller tørking.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvori fremgangsmåten omfatter følgende trinn:

a) en beholder lastes med tre som skal behandles;

b) beholderen trykksettes anvendende bærefluidet inntil behandlingstemperaturen nås;

c) en hvileperiode der trykket er hovedsakelig konstant eller trykket endres i lavt tempo;

d) trykkavlastning av beholderen til omgivende temperatur etterfulgt av fjerning av det behandlede treet.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, hvori behandlingen er en impregnering og den aktive komponenten tilsettes til systemet i trinn a) eller b).

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, hvori behandlingen skjer minst delvis i den superkritiske tilstanden.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, hvori det superkritiske behandlingstrykket i trinn c) er i området 85-300 bar, fortrinnsvis i området 100-200 bar, mer foretrukket i området 120-170 bar og mest foretrukket i området 140-160 bar.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 5 eller 6, hvori temperaturen av bærefluidet i treet er over 10°C, fortrinnsvis over 20°C, fortrinnsvis over 25°C, fortrinnsvis over 30°C, mer foretrukket over 32,5°C og mest foretrukket over 35°C.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, hvori temperaturen av bæreren i treet er i området 25-65°C, fortrinnsvis i området 31-55°C i trinn b) og d) når trykket er over 30 bar.

9. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 3-8, hvori temperaturen av treet er under plastifiseringstemperaturen av treet under trinn b).

10. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 3-9, hvori temperaturen under trinn b) og d) er under 65°C, fortrinnsvis under 60°C, fortrinnsvis under 55°C, mer foretrukket under 50°C og mest foretrukket under 45°C.

11. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 3-9, hvori bæreren omfatter karbondioksid.

12. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 3-11, hvori varmen ekstraheres under trinn d).

13. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 3-12, hvori varmen tilsettes under trinn b).

14. Fremgangsmåte ifølge ethvert av de foregående krav, hvori treet som er mottakelig for skade er valgt blant en refraktorisk treart.

15. Fremgangsmåte ifølge krav 14, hvori treet som er mottakelig for skade er valgt blant gran, Engelman-gran og western red ceder.

16. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 3-15, hvori temperaturen heves over plastifiseringstemperaturen under trinn c).

17. Fremgangsmåte ifølge ethvert av de foregående krav, hvori temperaturen under trinn d) er over plastifiseringstemperaturen når trykket er over 30 bar.

18. Fremgangsmåte ifølge krav 17, hvori temperaturen under trinn d) er over 45°C, fortrinnsvis over 50°C, fortrinnsvis over 55°C og mer foretrukket over 60°C når trykket er over 30 bar.

19. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 3-18, der trykkavlastningen utføres ved de følgende trinn:

i) fjerning av fluid fra beholderen inntil et trykk og en temperatur under startbetingelsene nås;

ii) tilsetning av fluid og/eller varme inntil et trykk lavere enn starttrykket i trinn i), er nådd,

iii) repetisjon av trinn i) og ii) én eller flere ganger;

iv) når trykket er tilstrekkelig lavt å frigjøre trykket inntil det omtrentlige atmosfæretrykket, og fjerning av det behandlede treet.

20. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1-19, hvori treet er gran og temperaturen er høyere enn 31°C under prosessen og lavere enn 55°C under trykkavlastningen og trykksettingen.

21. Artikkel av tre behandlet ifølge ethvert av kravene 1-20.

22. Fremgangsmåte for å etablere betingelsene for en behandling ifølge krav 1 av tre mottakelig for skade med en lengde som er over den kritiske lengden med et superkritisk fluid,
k a r a k t e r i s e r t v e d at et antall prøvestykker trykksettes ved anvendelse av bærefluid, trykkavlastes og deretter undersøkes for skader.

23. Fremgangsmåte ifølge krav 22, hvori antallet prøvestykker trykksettes med karbondioksid til 150 bar ved 35°C og trykkavlastes i 30 min.

24. Fremgangsmåte ifølge krav 22, hvori temperaturen av treet under trykksetting og trykkavlastning er under plastifiseringstemperaturen av treet.

FIG 1

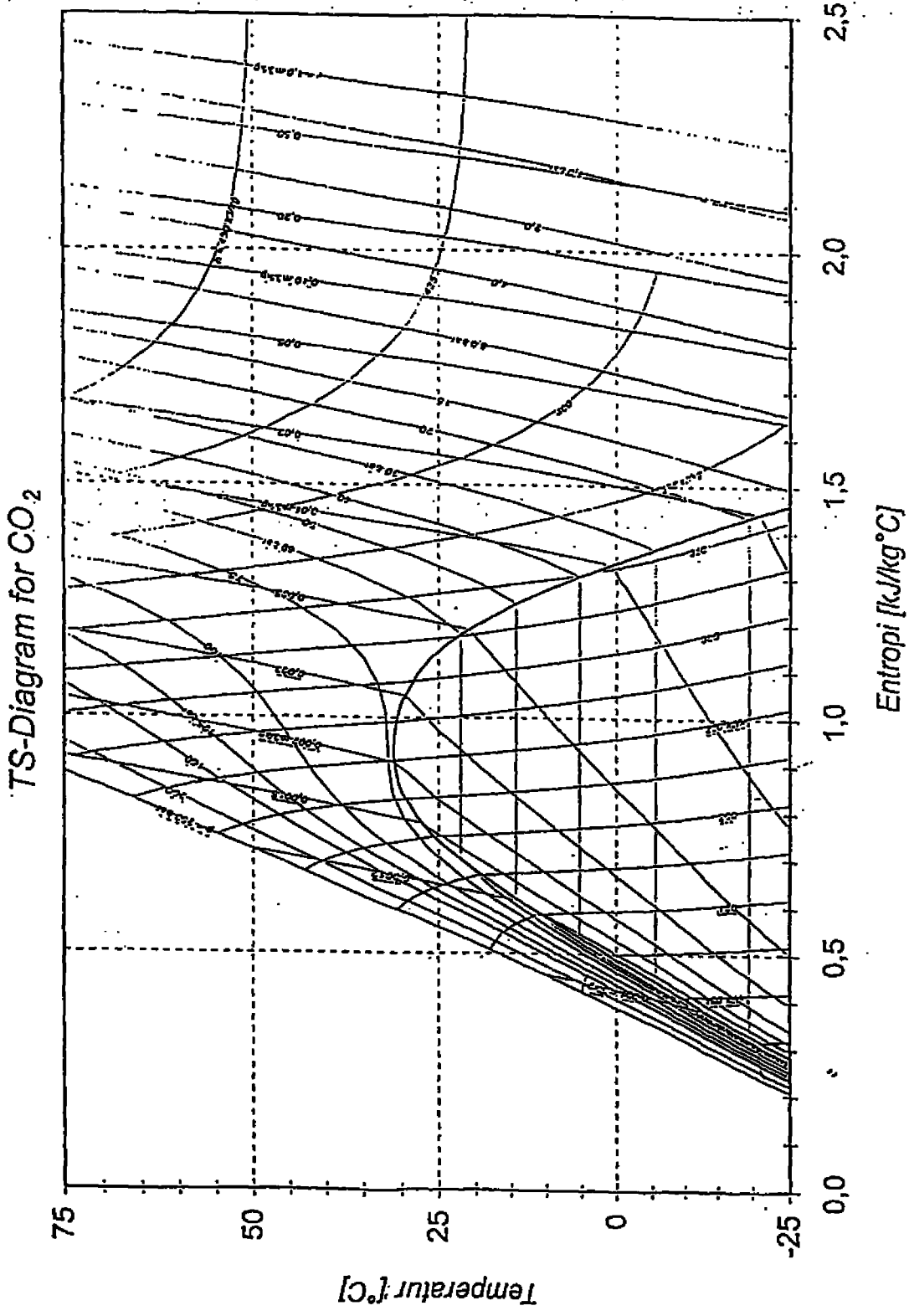

TS-Diagram for CO_2
Temperatur [°C]
Entropi [kJ/kg°C]
75
50
25
0
-25
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5

FIG 2

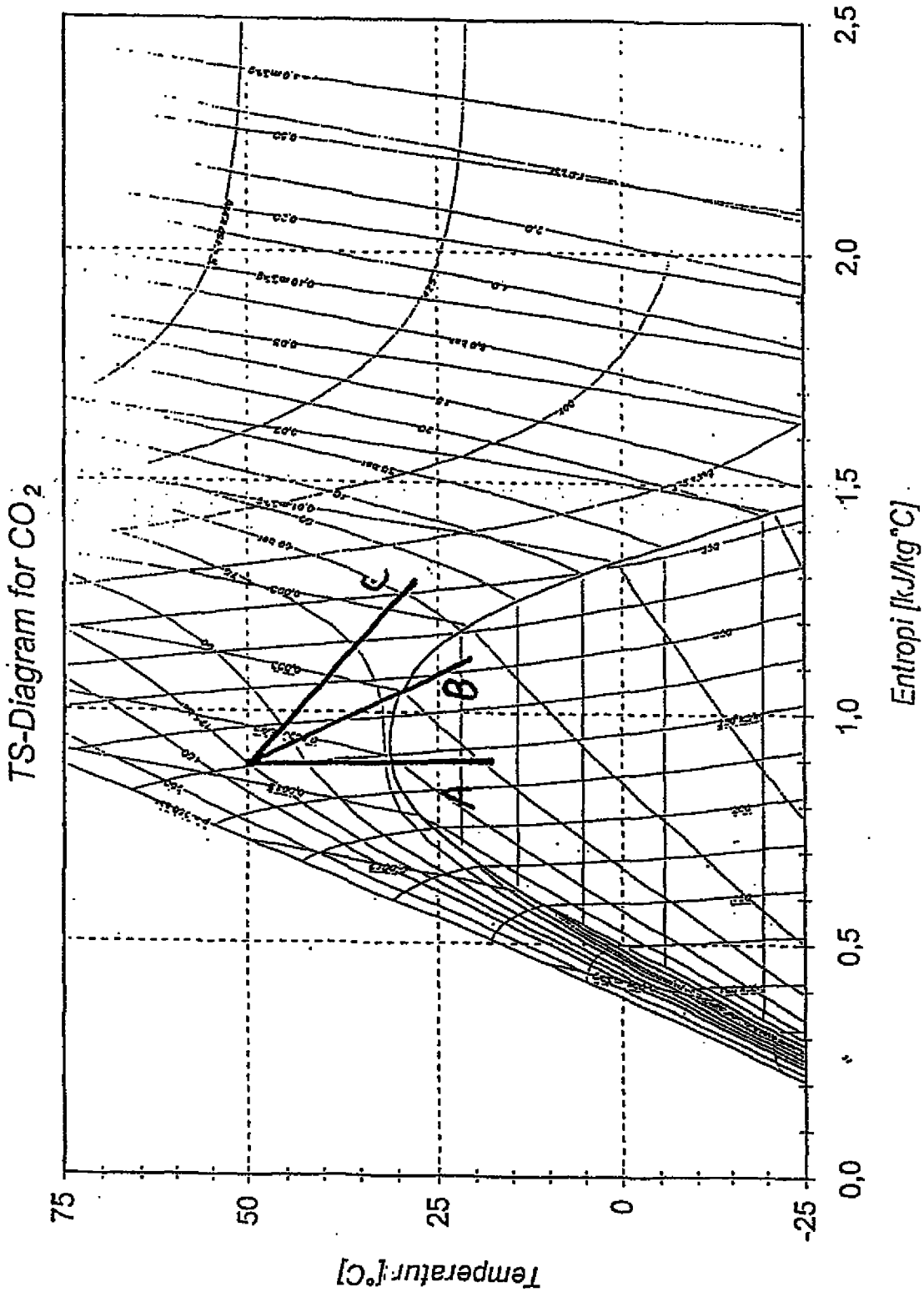

TS-Diagram for CO_2
Temperatur [°C]
Entropi [kJ/kg°C]
75
50
25
0
-25
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
A
B
C

FIG 3

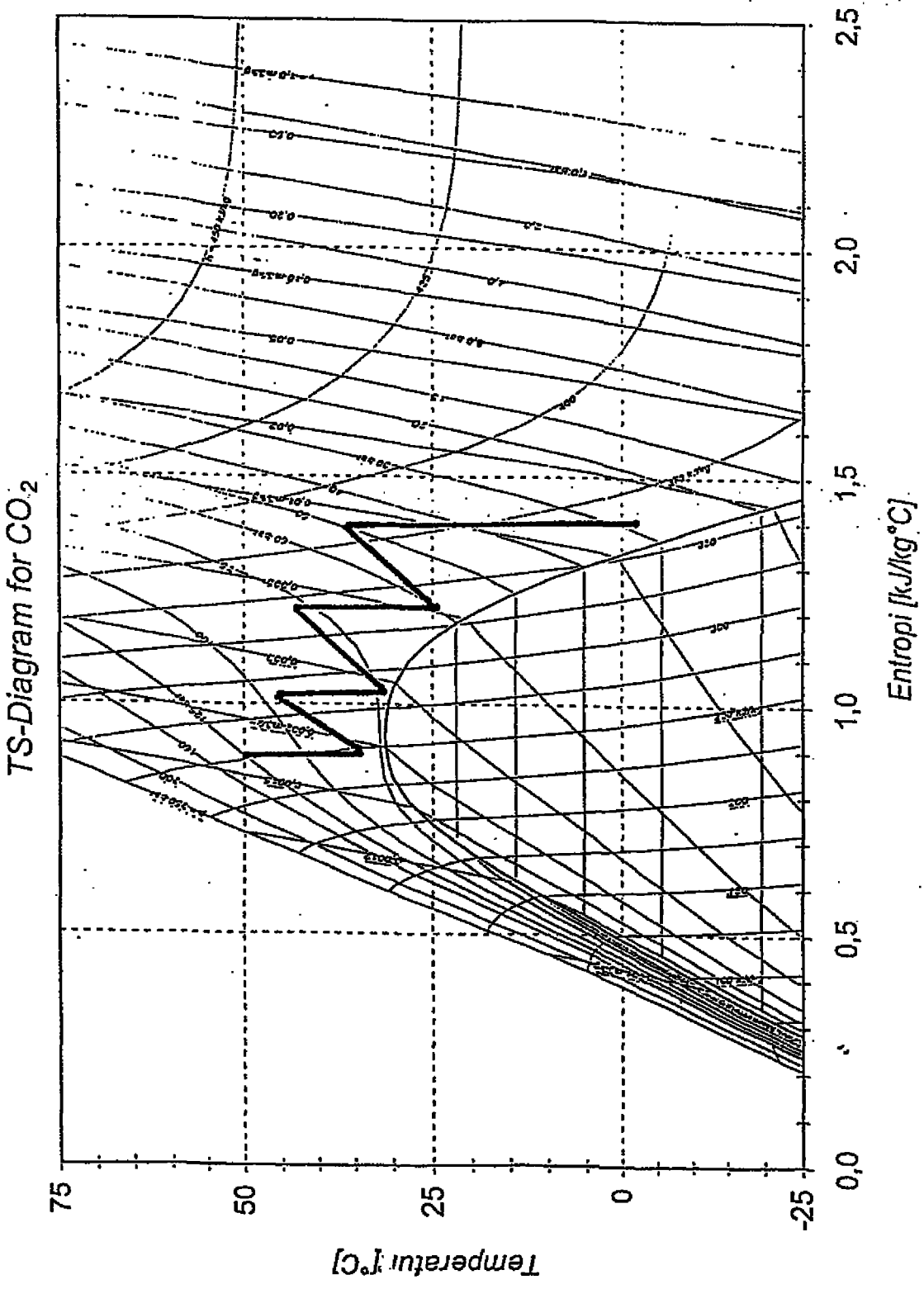

TS-Diagram for CO_2
Temperatur [°C]
Entropi [kJ/kg°C]
75
50
25
0
-25
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5

FIG 4

