

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 460 987

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 18105

(54)

Matériau susceptible d'absorber les hydrocarbures liquides et application de ce matériau à l'absorption desdits hydrocarbures polluant la surface de milieux divers.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 K 3/32; B 01 J 20/26.

(22)

Date de dépôt..... 12 juillet 1979.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 30-1-1981.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : SOCIÉTÉ NATIONALE ELF AQUITAINE, résidant en France.

(72)

Invention de : Michel Angles, Jean Conan, Jacques Eppe et Paul Maldonado.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Société nationale Elf Aquitaine, département Propriété industrielle,
Tour Aquitaine 92080 Paris La Défense Cedex 4.

L'invention a pour objet un matériau susceptible d'absorber les hydrocarbures liquides. Elle se rapporte encore à l'application de ce matériau à l'absorption des hydrocarbures liquides polluant la surface de milieux divers, notamment absorption des nappes d'hydrocarbures liquides à la surface de l'eau et tout particulièrement absorption des hydrocarbures liquides répandus à la surface du sol.

L'utilisation croissante de produits pétroliers, notamment hydrocarbures liquides, entraîne des opérations de manutention et de transport de plus en plus nombreuses, et de ce fait multiplie les risques d'avoir des quantités plus ou moins importantes d'hydrocarbures liquides répandus accidentellement sur le sol et/ou à la surface de l'eau au cours de ces opérations avec comme conséquence une pollution en surface du milieu sur lequel les hydrocarbures ont été répandus. Certaines pollutions par les hydrocarbures liquides, par exemple la pollution des aires des stations service par les huiles de vidange, posent des problèmes quotidiens.

Le nettoyage des aires de stations service polluées par les huiles de vidange répandues accidentellement s'effectue généralement par épandage d'absorbants tels que sciure de bois ou déchets de cuir traités, sur la surface polluée par l'huile de vidange, puis, après balayage de l'absorbant imprégné d'huile, lavage de la surface traitée par l'absorbant au moyen d'eau renfermant un ou plusieurs produits détergents. Ce type de traitement n'est pas très efficace, surtout lorsque de l'eau est présente en même temps que l'huile sur la surface polluée à traiter, car, par suite de leurs propriétés hydrophiles, les absorbants utilisés, notamment sciure de bois, absorbent préférentiellement l'eau.

Par rapport à de tels absorbants le matériau suivant l'invention possède une capacité d'absorption élevée vis à vis des hydrocarbures liquides ainsi qu'une bonne sélectivité pour les hydrocarbures liquides en présence d'eau, l'absorption desdits hydrocarbures étant indifférente à la présence d'eau. En outre ledit matériau présente des propriétés de détergence à sec, c'est-à-dire qu'une tache d'huile, même partiellement séchée (par exemple 24 heures après sa formation), est nettoyée complètement par traitement au moyen dudit matériau et après absorption le sol est sec. Cette propriété de détergence à sec est importante car

elle évite d'effectuer un lavage ultérieur de la surface traitée par l'absorbant au moyen d'eau renfermant des détergents, opération s'avérant nécessaire lorsque l'on emploie un absorbant du type sciure de bois ou déchets de cuir.

5 Du fait de ces propriétés particulières, le matériau suivant l'invention est approprié pour remplacer les absorbants, notamment sciure de bois ou déchets de cuir, utilisés pour lutter contre les pollutions mineures par les hydrocarbures liquides à terre et éventuellement en surface d'eau non agitée, car il permet
10 de remédier aux insuffisances desdits absorbants.

Le matériau suivant l'invention est caractérisé en ce qu'il consiste en une poudre obtenue à partir d'une mousse de polyuréthane semi-rigide à rigide à majorité de cellules fermées, et plus particulièrement à partir de chutes de ladite mousse.

15 On sait que des mousses de polyuréthane ont déjà été proposées pour l'absorption des hydrocarbures liquides polluant divers milieux, en particulier absorption des nappes d'hydrocarbures flottant sur l'eau, toutefois ces mousses sont généralement des mousses souples à cellules ouvertes qui, en vue de l'application
20 envisagée, sont préparées spécialement pour augmenter leur capacité d'absorption pour les hydrocarbures. Par contre la mousse de polyuréthane, qui constitue la matière du matériau suivant l'invention, est une mousse semi-rigide à rigide à cellules essentiellement fermées qui est destinée à assurer une fonction d'isolation
25 thermique. Par suite de la proportion importante de cellules fermées qu'elle renferme, une telle mousse semi-rigide à rigide n'est pas précisément destinée à un usage d'absorbant et l'efficacité du matériau suivant l'invention, produit à partir de cette mousse et plus particulièrement à partir de chutes de cette mousse,
30 dans l'absorption des hydrocarbures liquides et notamment dans le nettoyage de surfaces du sol polluées par lesdits hydrocarbures, présente de ce fait un caractère inattendu.

La mousse semi-rigide à rigide à majorité de cellules fermées, à partir de laquelle ou des chutes de laquelle on produit
35 le matériau suivant l'invention, présente au moins 50 % et en particulier 70 à 100 % de cellules fermées et sa densité est d'au moins 20 kg/m^3 et peut atteindre 150 kg/m^3 .

Ladite mousse est préparée généralement par mise en contact intime d'un composant isocyanate du type polyisocyanate
40 avec un composant polyol en présence d'un agent de gonflement,

d'un catalyseur, et éventuellement d'un ou plusieurs additifs.

Le composant polyisocyanate est le plus souvent un diisocyanate ou encore un polyisocyanate renfermant plus de deux groupements isocyanates. A titre d'exemples de composants polyisocyanates on peut citer les composés tels que toluène diisocyanate-2,4, toluène diisocyanate-2,6, diphénylméthane diisocyanate-2,2', diphényl méthane diisocyanate-4,4', diphénylméthane diisocyanate-2,4', les mélanges des isomères diphénylméthane diisocyanates, et les mélanges d'un ou plusieurs toluène diisocyanates avec un ou plusieurs diphénylméthane diisocyanates. Avantageusement on peut utiliser le diphénylméthane diisocyanate technique, c'est-à-dire le diphénylméthane diisocyanate sous sa forme non distillée qui renferme en particulier des molécules polyphényl polyméthylène polyisocyanates de fonctionnalité supérieure à deux.

Le composant polyol est un composé ou un mélange de composés présentant plusieurs fonctions hydroxyles. Des exemples caractéristiques de composés utilisables à titre de composants polyols sont tels que saccharose sur lequel on a fait croître des chaînons d'oxyde de propylène, sorbitol sur lequel on a fait croître des chaînons d'oxyde de propylène, glycérol, voire même eau.

L'agent de gonflement est le plus souvent un hydrocarbure halogéné du type halogénoalcane connu commercialement sous le nom de "FREON", par exemple trichlorofluorométhane désigné par l'appellation commerciale "FREON 11".

A titre de catalyseur conviennent notamment des composés choisis parmi les amines tertiaires, en particulier diméthylcyclohexylamine, diméthylbenzylamine, diméthylpipérazine, et les sels métalliques, par exemple octoate de potassium, dioctoate de zinc, octoate de plomb, lesdits composés pouvant être utilisés seuls ou sous la forme de mélanges, par exemple mélanges d'une amine tertiaire et d'un sel métallique.

En ce qui concerne les additifs éventuellement présents dans la formulation de la mousse, ils peuvent consister notamment en agents tensioactifs, en particulier copolymères diméthylsiloxane/polypropylèneglycol, ignifugeants, par exemple phosphonates halogénés, pigments, charges.

La mise en contact des ingrédients précités destinés à former la mousse est réalisée dans des conditions d'agitation intense propres à permettre un mélange intime desdits ingrédients.

Pour des informations plus complètes sur la nature et les proportions des ingrédients à partir desquels est formée la mousse semi-rigide à rigide à majorité de cellules fermées, ainsi que sur les processus et dispositifs utilisés pour élaborer ladite mousse, on peut se référer à la monographie "POLYURETHANE" de R. VIEWEG et A. HÖCHTLEN, volume VII du manuel KUNSTOFF-HANDBUCH, édité par CARL HANSER, MÜNCHEN (1966), et plus particulièrement au chapitre 8 de cet ouvrage.

La poudre constituant le matériau suivant l'invention est obtenue avantageusement par broyage de la mousse semi-rigide à rigide à majorité de cellules fermées, et plus particulièrement par broyage de chutes de ladite mousse. Par l'expression "broyage" on entend ici toute opération permettant de réduire la mousse, et en particulier les chutes de ladite mousse, en grains ou granules ayant les dimensions souhaitées. Pour réaliser cette opération de broyage, on peut faire appel à toute technique et à tout appareillage connu dans l'art permettant de réduire un matériau solide en grains ou granules de dimensions appropriées.

Les grains ou granules de la poudre du matériau suivant l'invention peuvent avoir des dimensions qui varient assez largement, lesdites dimensions étant généralement comprises entre environ 50 microns et 15 millimètres et avantageusement entre environ 150 microns et 10 millimètres.

La nature des chutes de la mousse semi-rigide à rigide à majorité de cellules fermées, à partir desquelles on produit le matériau suivant l'invention, n'est pas critique. On peut obtenir ledit matériau à partir de chutes de découpe de la mousse seule ou encore utiliser des chutes pour lesquelles la mousse est revêtue de parements, par exemple papier Kraft, papier enduit de polyéthylène, papier bitumé, comme c'est le cas des chutes de découpe de panneaux d'isolation thermique, sans avoir à séparer les parements de la mousse.

Après sa production par broyage le matériau pulvérulent suivant l'invention peut être soumis à un léger compactage pour les besoins de sa manutention et de son transport. La densité du produit pulvérulent peut varier assez largement suivant qu'il a été compacté ou non. Toutefois ladite densité est généralement inférieure à 180 kg/m^3 .

Comme indiqué précédemment, le matériau suivant l'invention est utilisable pour l'absorption des hydrocarbures liquides polluant

la surface de milieux divers, notamment absorption des nappes d'hydrocarbures liquides sur des surfaces d'eau non agitées. Il convient tout particulièrement pour l'absorption des hydrocarbures liquides répandus sur le sol, ce qui permet un nettoyage rapide et efficace de la partie du sol polluée par ces hydrocarbures.

Dans cette application du matériau suivant l'invention au nettoyage de sols pollués par des hydrocarbures liquides, par exemple nettoyage des aires de vidange et de lavage des stations service, on procède généralement en effectuant un épandage d'une quantité appropriée dudit matériau sur la partie du sol polluée par les hydrocarbures, puis, après quelques minutes de contact au cours desquelles on brasse le matériau par balayage sur la partie polluée, on rassemble et enlève le matériau imprégné par les hydrocarbures. Après un tel traitement, le sol traité est pratiquement débarrassé des hydrocarbures et il n'est pas utile de faire suivre ce traitement par un lavage à l'eau renfermant des détergents.

La quantité du matériau suivant l'invention à utiliser pour traiter la surface du sol polluée par des hydrocarbures liquides doit être telle que le matériau imprégné par les hydrocarbures reste pelletable.

Le matériau imprégné par les hydrocarbures absorbés peut être incinéré facilement en présence d'une source de chaleur et d'une aération suffisante, par exemple incinération en chaudière. L'incinération est très rapide du fait de la division de l'hydrocarbure absorbé dans le matériau et le taux de cendres reste très faible, de l'ordre de 1 %. En outre, par rapport aux fumées résultant de la combustion des hydrocarbures seuls, les fumées produites par l'incinération du matériau imprégné par les hydrocarbures présente une opacité inférieure et une toxicité comparable.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

EXEMPLE 1 :

On utilisait une poudre obtenue par broyage de chutes de découpe de blocs d'une mousse de polyuréthane rigide renfermant environ 95 % de cellules fermées et présentant une densité d'environ 30 à 35 kg/m³, ladite mousse étant produite à partir d'un composant polyisocyanate du type diphénylméthane diisocyanate technique et d'un composant polyol du type sorbitol sur lequel on a fait croître des chaînons d'oxyde de propylène.

La poudre était constituée de grains dont les dimensions

étaient comprises entre 200 microns et 2 millimètres avec une majorité des grains ayant des dimensions se situant autour de 500 microns.

5 On effectuait deux types d'essai d'absorption d'hydrocarbures liquides par ladite poudre en opérant à température ambiante.

Le premier type d'essai (essai I) consistait à déterminer la quantité maximum d'hydrocarbures absorbable par la poudre sans qu'il y ait refus et de manière à obtenir une poudre imprégnée
10 ayant la consistance d'un produit pelletable. Pour ce faire on plaçait 100 g de la poudre précitée de polyuréthane rigide dans un bēcher en verre, puis ajoutait l'hydrocarbure jusqu'au moment où l'on appréciait qu'une faible quantité supplémentaire entraînerait un refus, le produit imprégné ayant encore la consistance d'un
15 produit pelletable. Lorsque le bēcher était retourné, seules demeuraient sur les parois les trainées faites par la poudre imprégnée d'hydrocarbure.

Le deuxième type d'essai (essai II) comportait le nettoyage, au moyen de la poudre de polyuréthane rigide, d'une surface
20 formée de carrelages en faïence souillée par les hydrocarbures. Dans cet essai on versait environ 800 g d'hydrocarbure sur la surface carrelée puis saupoudrait l'hydrocarbure à l'aide de 100 g de la poudre de polyuréthane rigide. On laissait la poudre en contact avec l'hydrocarbure pendant environ 5 minutes et brassait
25 ladite poudre avec un petit balai sur la surface souillée de façon à bien nettoyer ladite surface. On rassemblait et recueillait la poudre imprégnée d'hydrocarbure et la plaçait dans un bēcher pour la soumettre au traitement de saturation par un hydrocarbure suivant l'essai I pour vérifier le résiduel de pouvoir absorbant.
30 La surface carrelée débarrassée de la poudre imprégnée d'hydrocarbure était propre et ne nécessitait aucun traitement de nettoyage complémentaire.

L'essai de type I a été effectué sur deux hydrocarbures, à savoir un pétrole brut issu du KOWEIT (hydrocarbure A) de viscosité supérieure à 1000 cSt, et une huile minérale (hydrocarbure B)
35 de viscosité 200 SSU, tandis que l'essai de type II était réalisé uniquement sur l'hydrocarbure A.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après :

	Type d'essai	Nature de l'hydrocarbure	Quantité de poudre (g)	Quantité d'hydrocarbure absorbée (g)	Résiduel de pouvoir absorbant (g)
5	I	A	100	1260	
		B	100	1160	
10	II	A	100	800	640

On peut voir que le matériau suivant l'invention, produit à partir de chutes (déchets fatals) de mousse de polyuréthane rigide à cellules essentiellement fermées, possède un pouvoir d'absorption élevé vis à vis des hydrocarbures liquides (de l'ordre de 10 fois son propre poids). En outre le traitement de la surface (carrelage en faïence) souillée d'hydrocarbure par le matériau suivant l'invention rend à cette surface un aspect propre sans traitement complémentaire.

Des essais comparatifs ont été également réalisés en utilisant un absorbant commercial à base de déchets de cuir traités. Dans les conditions de l'essai I, 100 g de l'absorbant commercial absorbait respectivement 150 g de l'hydrocarbure A et 200 g de l'hydrocarbure B. En outre dans les conditions de l'essai II, un nettoyage acceptable de la surface carrelée au moyen de 100 g de l'absorbant commercial n'était possible que si la quantité d'hydrocarbure répandue sur ladite surface n'excédait pas 230 g et pour cette valeur le résiduel de pouvoir absorbant de l'absorbant imprégné était seulement égal à 100 g.

EXEMPLE 2 :

La poudre définie dans l'exemple 1 était également utilisée pour nettoyer le sol de l'aire de vidange et de lavage d'une station service. Le sol de cette aire était huileux avec quelques taches d'huile anciennes (formées environ 48 heures auparavant) et l'on notait la présence d'eau (gouttelettes ou petites plaques) mêlée à l'huile.

On répandait sur le sol souillé d'huile une quantité suffisante de la poudre pour former un produit imprégné pelletable.

Après 3 à 5 minutes de contact pour laisser la poudre s'imprégner, un bref balayage par va et vient rendait au sol son aspect propre, l'eau demeurant sous la forme de gouttes fragmentées.

En remplaçant le matériau suivant l'invention par de la sciure de bois, le sol traité, débarrassé de la sciure imprégnée, n'était pas suffisamment propre (persistance de taches d'huile) et, pour lui rendre un aspect comparable à celui obtenu par la seule action du matériau suivant l'invention, il était nécessaire de faire suivre le traitement à la sciure par un lavage à l'eau renfermant un produit détergent.

REVENDEICATIONS

- 1- Matériau susceptible d'absorber les hydrocarbures liquides, caractérisé en ce qu'il consiste en une poudre obtenue à partir d'une mousse de polyuréthane semi-rigide à rigide à majorité
5 de cellules fermées.
- 2- Matériau suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en une poudre obtenue à partir de chutes de la mousse.
- 3- Matériau suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la
10 poudre est obtenue à partir de chutes pour lesquelles la mousse est revêtue de parements, notamment papier Kraft, papier bitumé, et papier enduit de polyéthylène.
- 4- Matériau suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la poudre est obtenue par une opération de broyage de la mousse, et en particulier des chutes de la mousse.
- 15 5- Matériau suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la mousse renferme de 70 à 100 % de cellules fermées, et sa densité est comprise entre 20 kg/m^3 et 150 kg/m^3 .
- 6- Matériau suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la poudre le constituant est formée de grains ou
20 granules ayant des dimensions comprises entre 50 microns et 15 millimètres, et avantageusement entre 150 microns et 10 millimètres.
- 7- Application du matériau suivant l'une des revendications 1 à 6 à l'absorption des hydrocarbures polluant la surface de milieux
25 divers, notamment surfaces d'eau non agitées ou encore surface du sol.
- 8- Application suivant la revendication 7 à l'absorption des hydrocarbures liquides polluant la surface du sol en vue d'un nettoyage direct de la surface polluée, caractérisée en ce que
30 l'on effectue un épandage d'une quantité appropriée du matériau suivant l'une des revendications 1 à 6, sur la partie du sol polluée, ladite quantité étant telle que le matériau imprégné par les hydrocarbures reste pelletable, puis après quelques minutes de contact au cours desquelles on brasse le matériau
35 par balayage sur la partie polluée, on rassemble et recueille le matériau imprégné par les hydrocarbures.