



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2005/05/27  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2005/12/15  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/11/27  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2005/001313  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2005/118483  
(30) Priorité/Priority: 2004/05/28 (FR0405786)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C02F 1/28* (2006.01),  
*B01J 20/20* (2006.01), *B01J 20/28* (2006.01),  
*C02F 1/68* (2006.01), *C09K 3/32* (2006.01)

(71) Demandeurs/Applicants:  
SEM STONE, FR;  
CAMP, JEAN-PIERRE, FR;  
BENSAID, SERGE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:  
CAMP, JEAN-PIERRE, FR;  
BENSAID, SERGE, FR

(74) Agent: KIRBY EADES GALE BAKER

(54) Titre : PIERRE PONCE A TENEUR EN CARBONE, SON PROCEDE DE PRODUCTION ET SES APPLICATIONS  
(54) Title: CARBON-CONTAINING PUMICE STONE METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE USE THEREOF

(57) Abrégé/Abstract:

Cette pierre ponce qui a une teneur en carbone compris entre 5 et 15% en poids est susceptible d'absorber des hydrocarbures mais est hydrophobe. Elle peut s'appliquer pour dépolluer un plan d'eau.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
15 décembre 2005 (15.12.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2005/118483 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C02F 1/28,  
1/68, C09K 3/32, B01J 20/28, 20/20(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/001313

(22) Date de dépôt international : 27 mai 2005 (27.05.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0405786 28 mai 2004 (28.05.2004) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SEM  
STONE [FR/FR]; SOCIETE SEM STONE, 5 Rue Du  
Faubourg Saint Honore, F-75008 Paris (FR).

(71) Déposants et

(72) Inventeurs : CAMP, Jean-Pierre [FR/FR]; 18 Rue Jose  
Maria De Heredia, F-75007 Paris (FR). BENSARD, Serge  
[FR/FR]; SG Les Eygaux, Rond Point De Lançon, F-84400  
Apt (FR).(74) Mandataire : EIDELBERG, Albert; CABINET  
FLECHNER, 22 AVENUE DE FRIEDLAND, F-75008  
Paris, (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,  
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: CARBON-CONTAINING PUMICE STONE METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE USE THEREOF

(54) Titre : PIERRE PONCE A TENEUR EN CARBONE, SON PROCEDE DE PRODUCTION ET SES APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention relates to a hydrophobic hydrocarbon-absorbing pumice stone whose carbon content ranges from 5 to 15 % by weigh and which is usable for depolluting a water reservoir.

(57) Abrégé : Cette pierre ponce qui a une teneur en carbone compris entre 5 et 15% en poids est susceptible d'absorber des hydrocarbures mais est hydrophobe. Elle peut s'appliquer pour dépolluer un plan d'eau.



WO 2005/118483 A1

## PIERRE PONCE A TENEUR EN CARBONE, SON PROCEDE DE PRODUCTION ET SES APPLICATIONS

La présente invention est relative aux pierres ponce, à leur procédé de  
5 production et à leurs applications.

La pierre ponce est une roche volcanique vitreuse, de teinte claire. Elle présente des caractéristiques tout à fait exceptionnelles sous la forme de cellules intérieures fermées et extérieures ouvertes. Elle est très poreuse d'où sa faible densité, son apparence est celle d'une éponge.

10 La pierre ponce est résistante au froid, au feu, aux intempéries et elle est exempte de sels solubles dans l'eau.

C'est un silico-aluminate qui contient des particules (cendres) de basalte, qui peuvent en colmater les pores.

FR 2105752A décrit une pierre ponce ayant une granulométrie de 0,5 à  
15 4 mm et une masse volumique de 350 kg/m<sup>3</sup>.

DE 1941199A propose d'absorber du pétrole par de la pierre ponce.

La présente invention vise une nouvelle pierre ponce.

Cette nouvelle pierre ponce a une teneur en carbone comprise entre 5 et 15 % en poids, de préférence comprise entre 10 et 13 % en poids, et est  
20 caractérisée en ce qu'elle a une granulométrie comprise entre 3 et 8 mm et une masse volumique inférieure ou égale à 570 kg /m<sup>3</sup> et supérieure à 500 kg/m<sup>3</sup>.

La teneur en carbone est déterminée par combustion totale par la méthode de Dumas par transformation du carbone en CO<sub>2</sub> et dosage du CO<sub>2</sub>.

25 Cette pierre ponce contenant du carbone à l'état adsorbé a la propriété remarquable d'être à même d'adsorber des hydrocarbures, mais d'être hydrophobe. Elle est donc particulièrement utile pour dépolluer des plans d'eau pollués par du pétrole. Elle l'est d'autant mieux qu'après lui avoir fait adsorber des hydrocarbures, on peut la retirer du plan d'eau et l'enflammer  
30 pour la calciner en sorte que les hydrocarbures adsorbés sont détruits et que le noir de fumée produit se fixe sur les parois des pores et rend la pierre ponce à nouveau hydrophobe et prête à être réutilisée pour dépolluer le plan d'eau.

On choisit de préférence pour l'application mentionnée ci-dessus, une  
35 pierre ponce d'une granulométrie inférieure à 6 mm et ayant une teneur en Si O<sub>2</sub> allant de 60 à 70 % en poids et une teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'environ 17 % en

poids, le reste étant constitué par des produits hétérogènes. Une pierre ponce de ce genre ayant une teneur en carbone suivant l'invention a une masse volumique inférieure ou égale à  $570 \text{ kg/m}^3$ . La pierre ponce suivant l'invention a une masse volumique supérieure à 500. En ayant une granulométrie comprise entre 3 et 8 mm, et, de préférence une granulométrie moyenne de 6 mm, on a une meilleure surface spécifique offerte pour l'adsorption des hydrocarbures sur un plan d'eau pollué et l'adsorption de ceux-ci est meilleure. En prenant une pierre ponce ayant les teneurs en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mentionnées précédemment, on obtient la masse volumique indiquée, ce qui fait que la pierre ponce flotte à la surface du plan d'eau. Sa ligne de flottaison est haute. Elle est donc des plus efficace pour adsorber des hydrocarbures qui sont répandus à la surface du plan d'eau et elle est plus facile à ramasser après que l'adsorption a eu lieu.

L'expérience a montré que le mieux est de mettre sur le plan d'eau une épaisseur de pierre ponce comprise entre 1 et 4 cm et notamment de 3 cm, ce qui donne un rendement d'absorption de 30 % du volume d'hydrocarbures adsorbés en trois minutes et de 80 % en une demi-heure. On effectue la dispersion sur le plan d'eau pollué de la pierre ponce suivant l'invention de toute manière appropriée par exemple à la main, à la pelle, par un appareil de projection en voie sèche ou en voie humide.

On peut ramasser la pierre ponce ayant adsorbé des hydrocarbures à l'épuisette, au chalut récupérateur, à l'aspirateur hydraulique ou de toute autre façon.

Après avoir ramassé la pierre ponce chargée d'hydrocarbures, on peut la brûler sur place, ou la traiter à terre dans les capitaineries ou dans des appareils de chauffage ou de production de vapeur pour la fabrication d'énergie.

La régénération par inflammation des hydrocarbures a lieu à 100 % .

On peut préparer la pierre ponce suivant l'invention très simplement en faisant adsorber des hydrocarbures par la pierre ponce, puis en inflammant la pierre ponce pour faire brûler les hydrocarbures, ce qui laisse du noir de fumée tapissant les pores et donnant la teneur en carbone souhaitée. On peut de préférence débarrasser d'abord la ponce des fines, du basalte, de la magnétite et des cendres volcaniques qui en encomrent les pores. Cela peut s'effectuer par lavage à l'eau avec au moins 20 % en poids d'eau en projetant des jets d'eau à travers un tamis sur lequel est déposée la ponce. Les jets

soulèvent les grains de ponce, pénètrent dans les pores, les débarrassent des impuretés qui retombent et passent à travers le tamis, ce qui assure la séparation de la ponce épurée. On peut ensuite sécher cette ponce dans un séchoir, par exemple dans un séchoir à courant d'eau chaud par exemple  
5 entre 200 et 250° C jusqu'à ce que la teneur en eau de la ponce soit inférieure ou égale à 10 % en poids. On obtient notamment couramment des ponces ayant une teneur en humidité inférieure à 2 % en poids.

L'adsorption d'hydrocarbures pour préparer la pierre ponce suivant l'invention ou pour l'utiliser ensuite pour la dépollution peut se faire à raison  
10 d'au moins 20 % en volume d'hydrocarbures adsorbés jusqu'à la saturation.

L'invention vise enfin un procédé qui consiste à répandre une pierre ponce suivant l'invention sur le plan d'eau, à l'y laisser entre deux minutes et huit heures et, de préférence, entre trois minutes et deux heures, puis à ramasser la pierre ponce et à l'enflammer pour en brûler les hydrocarbures  
15 qu'elle contient.

L'essai suivant illustre l'invention.

1) un bassin en plastique de 0,5 m<sup>2</sup> de superficie a été rempli d'eau de mer (cinquante litres).

2) un échantillon de ponce traitée (contenant 11,60 % de carbone en poids) a été soumis à la flamme pour bien montrer que la combustion ne se  
20 faisait pas.

3) un litre de fuel domestique rouge a été versé dans le bassin et ensuite quelques trois litres de ponce traitée ont été dispersés sur la surface du bassin de façon à ce que les grains soient bien en contact avec le fuel.

25 Celui-ci fait une fine pellicule à la surface de l'eau (cela ressemble beaucoup à une nappe de dégazage).

4) deux minutes après dispersion de la ponce, celle-ci a été récupérée à l'aide d'une épuisette métallique et versée dans une brouette métallique.

30 5) une fois la collecte terminée, la présentation d'une flamme sur la ponce a fait démarrer la combustion du fuel absorbé et ce durant quelques dix minutes.

6) du fuel a été à nouveau versé dans le petit bassin et la ponce déjà utilisée a été à nouveau dispersée sur l'eau.

35 L'écémage a été à nouveau fait et la combustion du fuel faite dans la brouette métallique.

7) l'absorption a été meilleure que la première fois (examen visuel).

L'eau de mer a été décantée, sa limpidité a augmenté.

8) on a recommencé quinze fois les mêmes opérations en obtenant chaque fois une dépollution de l'eau souillée de fuel.

La quantité de composés organiques extractible dans le  
5 dichlorométhane est comprise entre 180 mg et 220 mg par g de pierre ponce,  
telle que déterminée par extraction accélérée par solvant (ASE 200)  
s'effectuant par une extraction liquide-solide à pression élevée (200 bars) et  
température élevée (130°C). La teneur en diacides est plus grande dans la  
couche superficielle de 1 mm d'épaisseur que dans le cœur de la pierre  
10 ponce, telle que déterminée par analyse des composés polaires silylés par  
GC-MS de la façon suivante:

#### 1.1. Préparation des échantillons

15 les échantillons de pierres ponces ont été traités de façon à isoler les  
surfaces et les cœurs des pierres ponces. Pour ce faire, à l'aide d'une lime  
métallique préalablement nettoyée au dichlorométhane, les surfaces ont été  
grattées afin d'isoler environ 1 mm d'épaisseur de la surface. Environ 20 à 30  
pierres ponces ont été traitées de cette façon. Les surfaces ainsi isolées et les  
20 cœurs résiduels ont été stockés dans des flacons en verre pour éviter toute  
contamination.

#### 1.2. Extraction haute pression

25 L'extraction par solvant accéléré (ASE 200) permet d'isoler les extraits  
organiques de la matrice solide (matière organique insoluble et phases  
minérales). Elle est basée sur une extraction liquide-solide utilisant des  
solvants ou des combinaisons de solvants afin d'extraire, à pression et  
température élevées, la matière organique extractible. Les pressions élevées  
30 (jusqu'à 200 bars) permettent de maintenir le solvant dans son état liquide. A  
haute température, la dissolution des extraits et le processus cinétique de  
dissolution sont accélérés par rapport aux solvants utilisés à température  
moins élevée. Cela permet une diminution des volumes de solvants utilisés  
grâce à cette augmentation des capacités de solvation ainsi qu'une diminution  
35 des temps de travail d'extraction.

L'appareillage comporte une cellule d'extraction en acier reliée à un système de chauffage et de pompes contrôlées électroniquement afin de maintenir les conditions de température et de pression sélectionnées.

Avant l'extraction, un filtre en silice est inséré à la base de la cellule afin d'empêcher le passage de particules d'échantillon dans le système. Des billes de verre sont ensuite introduites dans la cellule afin de permettre une meilleure dispersion de l'échantillon et ainsi obtenir un rendement d'extraction optimum. La cellule "à vide" est ensuite extraite avec le même solvant qui sera utilisé pendant l'extraction (dichlorométhane) afin de s'assurer de la parfaite propreté des cellules, du filtre et des billes de verre (rinçage). Le tableau I présente les paramètres utilisés lors des extractions.

|                      | Rinçage | Extraction |
|----------------------|---------|------------|
| Température (°C)     | 150     | 130        |
| Pression (bars)      | 100     | 150        |
| flusch (%)           | 150     | 150        |
| Phase statique (min) | 5       | 5          |

Tableau I : Paramètres de rinçage et d'extraction des cellules de l'ase 200, (le "flusch" est la quantité de solvant utilisée pour rincer la cellule (pourcentage du volume de la cellule)).

L'échantillon est pesé avant d'être chargé dans la cellule. Chaque extraction d'échantillon se déroule selon des paramètres prédéfinis rassemblés dans une méthode (tableau I). Une méthode spécifie la durée du chauffage de la cellule, la température du four, la pression maintenue dans la cellule et la quantité de solvant nécessaire pour rincer la cellule (% flusch).

Une fois l'extraction effectuée, l'extrait organique est reconcentré en utilisant un évaporateur Turbovap à une température de 35 °C, puis séchés à température ambiante, sous un flux d'argon, afin d'éviter l'oxydation des composés.

### 1.3. Fractionnement des extraits organiques

les extraits organiques obtenus sont pesés pour être ensuite  
5 fractionnés par chromatographie liquide sur microcolonnes d'alumine et de  
silice en trois classes de composés :

- ▶ Les hydrocarbures aliphatiques (nommés aussi hydrocarbures saturés)
- ▶ Les hydrocarbures aromatiques
- 10 ▶ Les composés polaires

Les pesées sont effectuées à l'aide d'une balance *Mettler AT 201* avec une précision d'affichage de 0,01 mg.

#### 1.3.1. Activation des phases minérales

15

Les différentes phases minérales utilisées pour le fractionnement (alumine et silice) ont été activées. Chaque phase minérale (environ 100 g) est rincée abondamment avec du cyclohexane et du dichlorométhane. Ensuite, ces phases sont placées à l'étuve (120 °C) pendant toute une nuit.

20

#### 1.3.2. Colonne d'alumine

Les extraits dilués avec du dichlorométhane, sont injectés dans la microcolonne contenant de l'alumine activée. L'éluat constitué d'un mélange  
25 d'hydrocarbures saturés, d'hydrocarbures aromatiques et d'une partie des  
composés polaires est récupéré dans un flacon. Le reste des composés polaires restés piégés en tête de colonne est élué par un mélange dichlorométhane – méthanol (50/50, v/v). Cette première phase sur colonne d'alumine permet d'isoler une fraction complexe des composés polaires  
30 (macromolécules) qui peut perturber la deuxième étape de séparation sur  
colonne de silice.

#### 1.3.3. Colonne de silice

35

La première fraction issue de la séparation sur colonne d'alumine est séchées puis diluée avec du n-pentane pour être injectés dans la

microcolonne de silice. L'éluat constitué par les hydrocarbures saturés est récupéré dans un flacon. Les hydrocarbures aromatiques et les composés polaires restent piégés en tête de colonne. Les hydrocarbures aromatiques sont désorbés à l'aide d'un mélange n-pentane/dichlorométhane (65% / 35%) et récupérés dans un flacon. Les composés polaires sont élués dans un mélange méthanol/dichlorométhane (50% / 50%).

Le fractionnement terminé, chaque flacon est évaporé à température ambiante sous un faible flux d'argon et pesé à nouveau. Il est alors possible, pour chaque échantillon, de déterminer la proportion des différentes familles de composés (hydrocarbures saturés, hydrocarbures aromatiques et composés polaires).

#### 1.4. Couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)

Les hydrocarbures saturés et aromatiques ainsi que les composés polaires ont été analysés par un chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard HP 5890 série II couplé à un spectromètre de masse Hewlett-Packard 5972. L'injecteur utilisé est un split-splitless chauffé en continu à 300°C. La séparation chromatographique est réalisée avec une colonne capillaire en silice fondue DB-5 J&W Scientific (longueur : 60m, diamètre : 0,25mm; épaisseur de film : 0,1 µm) à phase non polaire (5% de phényl-méthyl-siloxane) selon le programme de température : 60°C – 130°C à 15°C/min, palier de 15 minutes à 300°C. Le gaz vecteur est l'hélium dont le débit reste constant à 1 ml/min pendant toute la durée de l'analyse. Le chromatographe est couplé au spectromètre de masse par une ligne de transfert chauffée à 320°C.

Les différentes fractions organiques ont été analysées en mode "fullscan". Ce mode d'analyse permet d'enregistrer les ions dont les charges sont comprises entre  $m/z = 50$  et 450. Cette méthode est utilisée pour identifier les composés présents. Chaque pic chromatographique donne lieu à un spectre de masse, caractéristique de la structure d'un composé, constitué de l'ion moléculaire et des fragments formés lors de l'impact avec les électrons. Les composés polaires sont dissous avec du BSTFA permettant

d'effectuer une silylation afin d'améliorer la résolution de molécules polaires (acides carboxyliques, alcools) susceptible d'être présents dans cette fraction.

## REVENDEICATIONS

1. Pierre ponce, qui a une teneur en carbone comprise en 5 et 15 % en poids, de préférence comprise entre 10 et 13 % en poids, caractérisée en ce qu'elle a une granulométrie comprise entre 3 et 8 mm et elle a une masse volumique inférieure ou égale à  $570 \text{ kg/m}^3$  et supérieure à  $500 \text{ kg/m}^3$ .

2. Pierre ponce suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une granulométrie moyenne de 6 mm.

3. Pierre ponce suivant l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle a une teneur en  $\text{SiO}_2$  allant de 60 à 70 % en poids et une teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'environ 17 % en poids, le reste étant des produits hétérogènes.

4. Procédé de production d'une pierre ponce suivant l'une des revendications précédentes, qui consiste à faire absorber un hydrocarbure par la pierre ponce et à enflammer la pierre ponce ayant adsorbé de l'hydrocarbure pour brûler celui-ci, caractérisé en ce qu'il consiste à débarrasser la pierre ponce avant de lui faire adsorber un hydrocarbure, des fines, du basalte, de la magnétite et des cendres volcaniques qui en encombrant les pores, de préférence par un lavage à l'eau.

5. L'utilisation d'une pierre ponce suivant les revendications 1 à 3, pour dépolluer un plan d'eau pollué par un hydrocarbure.

6. Procédé de dépollution d'un plan d'eau, caractérisé en ce que l'on répande une pierre ponce suivant les revendications 1 à 3 sur le plan d'eau, on l'y laisse entre deux minutes et huit heures et, de préférence, entre trois minutes et deux heures, puis on ramasse la pierre ponce et on l'enflamme pour en brûler les hydrocarbures qu'elle contient et on répète ces opérations.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce qu'on répand la pierre ponce en une épaisseur de 1 à 4 cm.