



**Projet de traitement d'effluents liquides de faible radioactivité spécifique par biosorption de la charge radioactive dans une biomasse algo-bactérienne**

**RAPPORT DE SYNTHÈSE**

**(Années 2001-2005)**

## AUTEURS DE L'ETUDE ET COLLABORATEURS

### 1) Université de Liège

#### Service de Photobiologie et de Biochimie :

**Pr. F.FRANCK** et le Centre Universitaire de Biotechnologie Algale (CUBIA), Université de Liège- **Dr. M. BROUERS**, coordonnateurs

**Me MADELEINE BOURDON** et **M. PATRICK BOMBART** ont réalisé les diverses expériences, ont assuré toute la logistique du projet.

*Département des sciences de la vie / Biochimie végétale –*

*BAT. B22 Photobiologie*

*Boulevard du Rectorat, 27*

*4000 Liège 1*

*Belgium Tel : 04 366 38 08 ou 07 FAX : 04 366 29 26 e-mails : [m.brouers@ulg.ac.be](mailto:m.brouers@ulg.ac.be) ; [f.franck@ulg.ac.be](mailto:f.franck@ulg.ac.be) ; [pbombart@ulg.ac.be](mailto:pbombart@ulg.ac.be) ; [m.bourdon@ulg.ac.be](mailto:m.bourdon@ulg.ac.be)*

#### Service du Génie Chimique,

**Pr. M.CRINE** et **Ir .T. SALMON** ont assuré la conception du futur prototype

*Département de chimie appliquée / Réacteurs biochimiques*

*BAT. B6 Réacteurs biochimiques*

*allée de la Chimie, 3*

*4000 Liège 1*

*Belgium Tel : 04 366 35 59 FAX : 04 366 28 18 e-mails : [M.Crine@ulg.ac.be](mailto:M.Crine@ulg.ac.be); [T.Salmon@ulg.ac.be](mailto:T.Salmon@ulg.ac.be)*

#### Service Universitaire du Contrôle Physique des Radiations (SUCPR),

**Dr A. SMONS**, Chargé de cours a.i., coordonnateur

**Mrs J. SALMON, E. LOHAY** se sont chargés des mesures et du transport des déchets nécessaires aux expériences.

Contrôle physique des radiations (SUCPR)

BAT. B12B Contrôle physique des radiations

allée du 6 Août, 3

4000 Liège 1

BELGIUM Tel : 04 366 22 01 FAX : 04 366 28 76 e-mails : [Andre.Smons@ulg.ac.be](mailto:Andre.Smons@ulg.ac.be)

### 2) ONDRAF-NIRAS

**Mr. JP. MINON**, Directeur Général ff.

**Dr . R. GENS**, Coordonnateur du projet

*Avenue des Arts 14*

*1210 Bruxelles*

*BELGIUM*

*Tél. 02 212 10 11 -Fax 02 218 51 65 e-mails : [r.gens@nirond.be](mailto:r.gens@nirond.be)*

*Rapport de Synthèse 2001-2005*



## Table des matières

### 1) INTRODUCTION

### 2) CLASSIFICATION ET CARACTÉRISATION DES DÉCHETS LIQUIDES DE LA HALLE DU SUCPR

#### 2.1) Classification

#### 2.2) Caractérisation

##### 2.2.1) Les déchets $^{125}\text{I}$

##### 2.2.2) Les autres déchets

### 3) SÉLECTION ET TEST EN « BATCH » DE DIFFÉRENTES MATRICES EN RELATION AVEC LEUR CAPACITÉ À FIXER LES RADIOÉLÉMENTS : FIXATION DE $\text{Na}^{125}\text{I}$ .

#### 3.1 Préparation des matrices en PU

#### 3.2 Expériences en batch de fixation de $\text{Na}^{125}\text{I}$ sur les différentes matrices.

##### 3.2.1) Mode opératoire

##### 3.2.2) Résultats

#### 3.3) Conclusions

#### 4) SELECTION ET TEST EN « BATCH » DE DIFFÉRENTES ALGUES ET BACTÉRIES EN RELATION AVEC LEUR CAPACITÉ À FIXER LES RADIOÉLÉMENTS (FIXATION DE $^{125}\text{I}$ PAR LES ALGUES ET DU $^{51}\text{Cr}$ PAR LES BACTÉRIES)

##### 4.1) Sélection de l'algue *Laminaria digitata* pour la fixation de $^{125}\text{I}$

###### 4.1.1) Mode opératoire

###### 4.1.2) Résultats

##### 4.2) Test de fixation de $^{125}\text{I}$ par *Laminaria digitata* immobilisée dans une matrice PU

###### 4.2.1) Mode opératoire

###### 4.2.1.1) Préparation des matrices PU+ Laminaires (10%)

###### 4.2.1.2) Expérience de fixation de $^{125}\text{I}$ par *Laminaria Digitata* immobilisées dans une matrice PU.

###### 4.2.2) Résultats

##### 4.3) Sélection de la bactérie *Deinococcus radiodurans*

###### 4.3.1. Mise en culture et entretien de la souche *DRI* en conditions stériles

###### 4.3.2. Immobilisation sur des matrices de la souche *DR 1* en conditions stériles

##### 4.4) Tests de fixation du $^{51}\text{Cr}$ par *Deinococcus radiodurans* immobilisé sur une matrice PU

###### 4.4.1) Mode opératoire

###### 4.4.2) Résultats

#### 5. SYNTHÈSE DES TESTS DE FIXATION DE $^{125}\text{I}$ ( $\text{Na } ^{125}\text{I}$ ET PROTÉINES - $^{125}\text{I}$ ) PAR LES MATRICES + ALGUES EN BATCH ET EN LITS FLUIDISÉS DE TYPE « SANDWICH »

##### 5.1) Description du dispositif en lit fluidisé de type « sandwich »

##### 5.2) Expérience représentative de fixation d'effluents protéines- $^{125}\text{I}$ en lit fluidisé « sandwich » contenant du PU+ Laminaires

###### 5.2.1) Mode opératoire

###### 5.3) Synthèse des résultats

#### 6. TESTS PRÉLIMINAIRES DE FILTRATION D'EFFLUENTS PROTÉINES- $^{125}\text{I}$ SUR BOUGIES CARBOSYL

##### 6.1) Description du dispositif expérimental de filtration.

###### 6.2) Résultats

## **7. TESTS DE FILTRATION D'EFFLUENTS PROTÉINES-<sup>125</sup>I SUR SYSTÈME À FLUX TANGENTIEL**

### **7. 1. Intérêts de la méthode**

### **7.2 Mise au point du système de filtration à flux tangentiel pour un effluent contenant des protéines-<sup>125</sup>I.**

#### **7.2.2) Mode opératoire**

#### **7.2.3) Description des cartouches**

##### **7. 2.3.1) Généralités**

##### **7.2.3.2) Les cartouches utilisées**

##### **7.2.3.3) Conditionnement et tests d'étanchéité des nouvelles cartouches**

##### **7.2.3.4) Lavage des cartouches**

### **7.3. Synthèse des résultats**

#### **7.3.1) Les débits**

#### **7.3.2) Les pourcentages de fixation**

#### **7.3.3) Comparaison des processus de filtration d'effluents rouges sur des cartouches CA et CA + 1% Ag**

#### **7.3.4) Comparaison des processus de filtration d'effluents bleus sur des cartouches CA et CA + 1% Ag**

#### **7.3.5) Processus de filtration d'effluents Na <sup>125</sup>I sur des cartouches CA + 1% Ag**

#### **7.3.6) Effets de la température sur le pourcentage de fixation de <sup>125</sup>I dans des effluents**

#### **7.3.7) Accumulation des radionucléides sur la cartouche**

## **8. Conclusions générales**

## 1) INTRODUCTION

A la suite d'études prévisionnelles, le volume du stock de déchets faiblement radioactifs entreposés à Dessel, indique qu'aux alentours de 2005, le site de Dessel risque d'être saturé de déchets radioactifs. Ces déchets, sous formes diverses proviennent des centrales nucléaires (Doel et Tihange), des installations du « cycle combustible » et une partie non négligeable provient des hôpitaux, de l'industrie pharmaceutique et de la recherche.

De plus, depuis 2000, l'Euratom applique<sup>1</sup> des directives plus strictes en ce qui concerne les rejets radioactifs liquides dans les égouts et collecteurs souterrains (la concentration en radionucléides exprimée en Becquerel par litre doit être inférieure au centième de la limite d'incorporation annuelle par ingestion pour une personne adulte).

Comme les autres universités du pays, l'Université de Liège et son centre hospitalier universitaire sont des producteurs de déchets radioactifs par suite de l'utilisation en recherche fondamentale et appliquée de divers radioéléments pour la première, et de l'utilisation en diagnostic in vivo, in vitro et en thérapie de radioéléments plus spécifiques pour la seconde. Ces déchets se caractérisent en général, par leur faible radioactivité spécifique, leur grand volume ainsi que par leur polymorphisme.

La procédure de collecte par l'ONDRAF (Organisme National des Déchets Radioactifs et des Matières Fissiles Enrichies) s'avérait coûteuse dans la mesure où elle ne tenait pas compte de la spécificité des déchets (faible radioactivité, période radioactive relativement courte ou inférieure à 60 jours).

En 1996, l'Université de Liège a créé une halle de décroissance (sur le site du Sart Tilman) gérée, sous le contrôle de l'ONDRAF, par le SUCPR (Service Universitaire du Contrôle Physique des Radiations).

Le SUCPR gère les déchets hospitaliers et ceux de petits producteurs extérieurs à l'ULg ; les volumes à traiter sont sans cesse en croissance. Ces déchets sont constitués d'effluents liquides contenant des radioisotopes de courte  $\frac{1}{2}$  vie :  $^{32}\text{P}$  ;  $^{35}\text{S}$  ;  $^{51}\text{Cr}$  ;  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  ;  $^{201}\text{Tl}$  et en très grande majorité de  $^{125}\text{I}$  (représentant 90 à 95% de ces déchets).

Face aux problèmes rencontrés dans la gestion des effluents liquides: saturation de la halle à court terme, le laboratoire de Photobiologie-Biochimie en collaboration avec l'ONDRAF et le SUCPR a étudié la faisabilité d'une unité de concentration de la radioactivité présente dans les effluents liquides. Cette unité permettrait de réduire le volume des effluents stockés en accumulant la radioactivité dans un volume restreint afin de permettre une évacuation des effluents débarrassés de leur charge radioactive en un temps plus court que par la voie classique de décroissance naturelle.

Au départ, les expériences se sont orientées sur un système qui reposait sur la biosorption et la concentration des radio-isotopes présents dans les effluents à traiter, sur une biomasse de bactéries (*Deinococcus radiodurans*) et d'algues (*Laminaria digitata*), immobilisées dans des matrices inertes.

---

<sup>1</sup> Moniteur Belge du 30/08/2001 C-2001/09537.

Arrêté Royal du 20/07/2001 : Règlement Général de la Protection de la population, des travailleurs et de l'environnement contre le danger des Rayonnements Ionisants (RGPRI)- pp 28906- 29403.

Ces systèmes avaient déjà fait l'objet d'études précédentes en démontrant l'utilité des algues et des bactéries pour la fixation de métaux lourds présents dans des effluents industriels, des solutions de laboratoire, des eaux souterraines contaminées etc....

Ces capacités de fixation des algues et bactéries ne sont pas liées à leur métabolisme mais à des groupements chargés négativement présents sur leur paroi respective. <sup>2</sup>

Cela permet l'utilisation d'algues non viables (mortes ou poudre sèche) dans les expériences de fixation.

Ces organismes apparaissent, donc, comme un matériel – support de choix pour la fixation d'ions et en particulier de métaux lourds.

Etant donné que <sup>125</sup>I est le radioisotope présent à 90-95 % dans les effluents liquides de la halle des déchets, sous différentes formes physico- chimiques, les algues Laminaires et/ou les bactéries (*Deinococcus radiodurans*) immobilisées dans différentes matrices inertes ont d'abord été testées successivement dans le cadre de nos expériences puis abandonnées vu le faible pourcentage de fixation (10 à 30%) obtenu par cette technique pour la fixation de <sup>125</sup>I. Au cours des expériences, l'utilisation de ces différents effluents liquides stockés dans la halle des déchets a permis :

- d'une part, de constater leur hétérogénéité et
- d'autre part, de pouvoir les caractériser plus précisément afin de rentabiliser au maximum la future unité de concentration.

La seconde partie du travail a donc consisté en la mise au point et l'adaptation d'un système de filtration en flux tangentiel (ou « *cross-flow* ») sur différents types de cartouches avec un dispositif de lavage par inversion de flux de type « *back wash* ».

Ce système a été testé sur les différentes catégories d'effluents liquides contenant de <sup>125</sup>I, représentatifs de la halle des déchets.

Les pourcentages de fixation (de l'ordre de 80%) ont permis de conclure que ce système pouvait être dimensionné en un prototype qui sera construit en collaboration avec le Laboratoire du Génie Chimique et le SUCPK.

---

<sup>2</sup> VOLESKI D., *PROSODIUM OR HEAVY METALS*, CRC Press, 1990, 386 pages

## 2) CLASSIFICATION ET CARACTÉRISATION DES DÉCHETS LIQUIDES DE LA HALLE DU SUCPR.

### 2.1) Classification

- environ 70 % du volume total des déchets contient du  $^{125}\text{I}$ ,
- 30 % sont des effluents contenant  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{35}\text{S}$

Le volume d'effluents varie suivant les périodes de décroissance, il peut atteindre 1 à 2 m<sup>3</sup>.

Les effluents liquides sont stockés dans des touries de 30 l; plus de 60 touries contenant  $^{125}\text{I}$  sont traitées chaque année par le SUCPR.

#### ❖ **Problèmes rencontrés au cours du stockage**

Ces touries présentent **plusieurs désavantages** :

- elles contiennent des liquides pouvant être infectieux,
- elles sont lourdes à manipuler,
- leur stockage peut présenter des problèmes d'étanchéité: fissures des touries ( fuite des bouchons ,...)
- les transvasements peuvent s'avérer difficiles,...

### 2.2 ) Caractérisation

#### 2.2.1) Les déchets $^{125}\text{I}$

Les effluents  $^{125}\text{I}$  représentant 70 % des déchets liquides traités par le SUCPR, la recherche a, par conséquent, été orientée vers le traitement de ce type d'effluents.

Ils se classent en deux grandes catégories possédant une couleur différente:  
**les déchets bleus et les déchets rouges.**

#### Les déchets « bleus »

Ils proviennent essentiellement de la Faculté de Médecine Vétérinaire.  
Ils sont constitués de protéines, de stéroïdes à « usage animal ». Ils contiennent également des tampons BSA, des traces de détergents (Triton X-100, Tween,...), parfois un peu d'alcool. Ils sont colorés en bleu par du bleu de bromocrésol.

Leur teneur totale en Na  $^{125}\text{I}$  serait d'environ 10 % suivant le rendement des réactions de radioiodination.



## **Les déchets « rouges »**

Ces déchets existent sous deux formes différentes:

- a) Les déchets de type diagnostic en provenance du CHU: ils contiennent des hormones nécessaires au marquage à usages humains, notamment des hormones thyroïdiennes, mais également des tampons et des détergents, ... ils sont classés comme étant « infectieux ».
- b) Les déchets de type diagnostic, en provenance de firmes privées, ils contiennent toute une série de molécules marquées (notamment des nucléotides, ...) avec des tampons, des détergents. Parfois, ils peuvent contenir du thiosulfate de Na empêchant la formation d'iode gazeux au cours du stockage.

Les déchets rouges sont colorés au rouge neutre et ils contiennent une proportion variable de Na <sup>125</sup>I, cette variation dans la teneur en Na <sup>125</sup>I a été constatée notamment, par un comportement différent lors des différents tests de fixation.

### **2.2.2) Les autres déchets**

Les autres déchets sont constitués d'ions métalliques (ex : <sup>51</sup>Cr, <sup>99m</sup>Tc, <sup>201</sup>Tl) qui peuvent être « biosorbés »<sup>3</sup> (phénomène physique impliquant la présence de charges négatives sur les parois, il est aisément expliqué par la théorie de Pearson<sup>4</sup>), et/ou d'isotopes à très courte  $\frac{1}{2}$  vie qui atteignent très rapidement le seuil légal de radioactivité pour une évacuation à l'égout.

---

<sup>3</sup> KUYUCAK N. and VOLESKY B., *Biosorption by Algal Biomass in Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, 1990, p.173 -198

<sup>4</sup> VOLESKY, B. 1990. *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 396 pages

### 3) SELECTION ET TEST EN « BATCH » DE DIFFÉRENTES MATRICES EN RELATION AVEC LEUR CAPACITÉ À FIXER LES RADIOÉLÉMENTS : FIXATION DE Na<sup>125</sup>I.

Plusieurs matrices inertes, naturelles (à base de polysaccharides algaux), minérales et/ou composées de polymères ont été testées afin d'observer leur pourcentage de fixation au cours du temps.

Ces différentes matrices ont été utilisées telles quelles et/ou après avoir subi certaines transformations physiques et/ou chimiques.

Les différentes matrices testées sont détaillées ci-après :

#### ▪ **Matrices naturelles :**

- 1) Alginates chauffés à 110 °C
- 2) Alginates chauffés à 110 °C puis à 400°C
- 3) Lithothamne

#### ▪ **Matrices minérales :**

- 1) Gel de silice
- 2) SIPORAX<sup>®</sup> : cylindres de verre poreux utilisés pour la formation de biofilms bactériens notamment en aquariophilie mais aussi dans certaines stations d'épuration
- 3) Zéolithe : Mordenite non traitée
- 4) Zéolithe : Clinoptilolite non traitée
- 5) Argiles diverses : argiles chauffées et imprégnées d'1 % de charbon actif
- 6) Organobentonites : bentonites possédant un radical organique greffé sur la structure lamellaire de l'argile<sup>5</sup>
- 7) METASORB<sup>®</sup> : schiste houiller traité sous vide et à froid (marque déposée de l'Université de Gand et de l'OVAM<sup>6</sup>)

#### ▪ **Matrices polymères :**

- 1) Polyuréthane (PU)
- 2) Polyuréthane (PU)+ sels d'Ag ( 1 % )

### 3.1 Préparation des matrices en PU

- 100 ml d'HYPOL 2002 (prépolymère) (Dow Chemicals ,UK) sont mis en contact avec 100 ml d' H<sub>2</sub>O distillée (sous hotte), on agite alors vigoureusement **une** seule fois et on laisse s'effectuer la réaction de polymérisation.

<sup>5</sup> J. BORS, S. DULTZ, B.RIEBE , Organophilic Bentonites as Adsorbents for Radionuclides, Applied Clay Science , 2000, 16 , p. 1- 13

<sup>6</sup> [http:// www.metasorb.be](http://www.metasorb.be)

- Cette réaction est exothermique, il est nécessaire de placer le bécher dans un bain de glace fondante.
- Attendre 5 à 10 min jusqu'à ce que la réaction soit complète.
- Démouler la mousse PU ainsi obtenue
- Rincer au moins 5x à l'eau distillée pour éliminer toute trace de prépolymère.
- Sécher à T ordinaire durant 24 h minimum.
- Découper la mousse en dés de  $\pm 1$  cm de côté.
- Stocker au sec et à l'obscurité.

### **3.2 Expériences en batch de fixation de Na <sup>125</sup>I sur les différentes matrices.**

#### **3.2.1) Mode opératoire**

- Introduire 8 g de matrices dans un erlenmeyer contenant 400 ml d'effluent Na <sup>125</sup>I
- Placer sur un agitateur à va-et-vient pendant toute la durée de l'expérience (15 jours).
- Prélever 10 ml de liquide à intervalles de temps réguliers.
- Suivre le taux de radioactivité restant en solution par un comptage à l'aide d'un compteur Na I
- Intégrer les résultats dans un tableur sous forme de graphique
- Ajuster les courbes
- Retenir celles qui possèdent le meilleur coefficient de corrélation.
- Placer un témoin (erlenmeyer contenant 400 ml d'effluent Na <sup>125</sup>I) dans chacune des séries avec les différentes matrices afin de suivre la décroissance naturelle au cours du temps.

#### **3.2.2) Résultats**

Matrice	Pourcentage de fixation ( après 10 jours)
Alginates chauffés à 110 °C	1
Alginates chauffés à 110 °C puis à 400°C	15-20
Lithothamne	7-8
Gel de silice	1-2
SIPORAX <sup>®</sup>	0
Zéolithe : Mordénite	15
Zéolithe : Ciinoptilolite	0
Argiles (2 types)	2 à 2.5
METASORB <sup>®</sup>	10-15
POLYURETHANE (PU)	33 ( $\pm 2$ j)- 0 (10 j)

Tableau I: Pourcentages de fixation de la radioactivité sur les différentes matrices après 10 jours d'expérience.

### **Remarques :**

- 1) Les expériences sur les matrices en organobentonites a été abandonnée car les particules trop fines en suspension interféraient sur les mesures de radioactivité.
- 2) Les matrices en alginates chauffés à 110°C puis à 400 °C présentant un pourcentage de fixation en Na  $^{125}\text{I}$  de 15 à 20 % ont été abandonnées car les matrices chauffées à 400 °C se décomposaient en fines particules au cours de l'agitation.

### **3.3) Conclusions**

- 1) La matrice PU présente la capacité de fixation la plus importante en  $^{125}\text{I}$  (33 % après 2 j.) par rapport aux autres matrices testées.
- 2) Après 3 jours la matrice PU relargue une partie de la radioactivité au cours du temps.

### **4) SÉLECTION ET TEST EN « BATCH » DE DIFFÉRENTES ALGUES ET BACTÉRIES EN RELATION AVEC LEUR CAPACITÉ À FIXER LES RADIOÉLÉMENTS (FIXATION DE $^{125}\text{I}$ PAR LES ALGUES ET DU $^{51}\text{Cr}$ PAR LES BACTÉRIES)**

#### **4.1) Sélection de l'algue *Laminaria digitata* pour la fixation de $^{125}\text{I}$**

Le but de cette expérience est de comparer et de vérifier la fixation de  $^{125}\text{I}$  par *Laminaria digitata* (contenant 0,57 % en Iode) en comparaison avec d'autres algues disponibles sur le marché et présentant un intérêt par leur richesse naturelle en iodure : *Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum* (2 phéophycées- algues brunes) ; *Lithothamnium calcareum* (rhodophycée -algue rouge possédant une enveloppe externe de calcaire capable d'adsorber certains toxiques et utilisée notamment dans le traitement des eaux usées)

#### **4.1.2) Mode opératoire**

- Introduire 8 g d'algues dans un erlenmeyer contenant 400 ml d'effluent Na  $^{125}\text{I}$
- Placer sur un agitateur va-et-vient pendant toute la durée de l'expérience (15 jours)
- Prélever 10 ml de liquide à intervalles de temps réguliers.
- Suivre le taux de radioactivité restant en solution par un comptage à l'aide d'un compteur Na I
- Intégrer les résultats dans un tableur sous forme de graphique
- Ajuster les courbes
- Retenir celles qui possèdent le meilleur coefficient de corrélation
- Placer un témoin (erlenmeyer contenant 400 ml d'effluent Na  $^{125}\text{I}$ ) dans l'expérience afin de suivre la décroissance naturelle au cours du temps.

## 4.1.2) Résultats

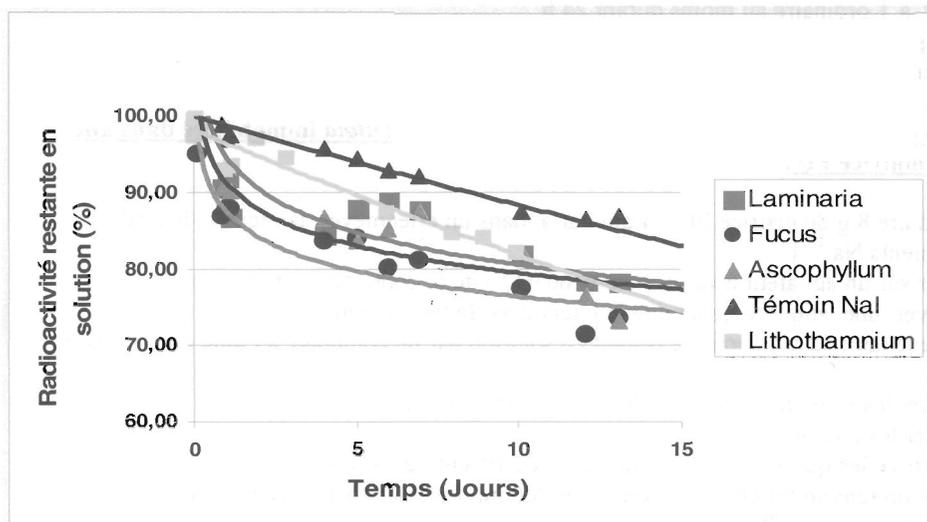


Fig.1 : Essais de fixation de la radioactivité par différentes algues : fixation de  $Na^{125}I$

La figure 1 ci-dessus montre que, quelque soit l'algue utilisée, le pourcentage de fixation de  $^{125}I$  est de l'ordre de 10-15 % après 15 jours.

Le choix de *Laminaria digitata* s'est justifié car cette algue présentait les avantages suivants :

- L'algue était disponible sous forme micronisée
- Cette algue permettait la fabrication d'une mousse PU relativement homogène
- La matrice PU + *Laminaria digitata* ne se désagrègeait pas durant l'agitation au cours des 15 jours d'expérience

*Remarque* : La même matrice contenant *Lithothamnium* relargue une quantité non négligeable de particules dans le milieu

## 4.2) Test de fixation de $^{125}I$ par *Laminaria digitata* immobilisée dans une matrice PU

### 4.2.1) Mode opératoire

#### 4.2.1.1) Préparation des matrices PU+ Laminaires (10%)

- 50 ml d'HYPOL 2002 (prépolymère) (Dow Chemicals ,UK) sont mis en contact avec 50 ml d' H<sub>2</sub>O distillée (sous hotte et à température ordinaire) dans lesquels on a incorporé 10 g de *Laminaria digitata* micronisée (de l'ordre de 200  $\mu$ m de granulométrie)
- Agiter alors vigoureusement une seule fois et laisser s'effectuer la réaction de polymérisation.

- Attendre 5 à 10 min jusqu'à ce que la réaction soit complète.
- Démouler la mousse PU ainsi obtenue
- Rincer au moins 5x à l'eau distillée pour éliminer toute trace de prépolymère.
- Sécher à T ordinaire au moins durant 24 h
- Découper la mousse en dés de  $\pm 1$  cm de côté.
- Stocker au sec et à l'obscurité.

#### 4.2.1.2 Expérience de fixation de $^{125}\text{I}$ par *Laminaria Digitata* immobilisée dans une matrice PU.

- Introduire 8 g de matrice PU + *Laminaria* dans un erlenmeyer contenant 400 ml d'effluents  $\text{Na}^{125}\text{I}$
- Placer sur un agitateur à va-et-vient pendant toute la durée de l'expérience.
- Prélever une aliquote de liquide à intervalles de temps réguliers.
- Suivre le taux de radioactivité restant en solution par un comptage à l'aide d'un compteur Na I
- Intégrer les résultats dans un tableur sous forme de graphique
- Ajuster les courbes
- Retenir celles qui possèdent le meilleur coefficient de corrélation
- Placer un témoin (erlenmeyer contenant 400 ml d'effluent  $\text{Na}^{125}\text{I}$ ) afin de suivre la décroissance naturelle au cours du temps.

#### 4.2.2 RESULTATS

La figure 2 montre l'évolution de la radioactivité restant en solution au cours de l'expérience en batch par *Laminaria digitata* immobilisées sur des matrices PU (courbe en continu) et témoins  $\text{Na}^{125}\text{I}$  (courbe en tiretés).

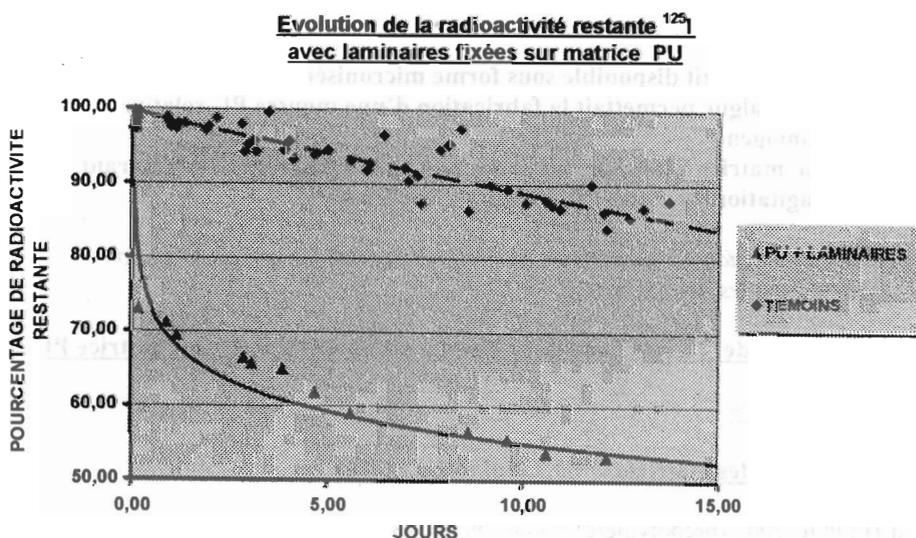


Fig.2 : Fixation de  $\text{Na}^{125}\text{I}$  en «batch» par des algues laminaires immobilisées dans des matrices PU

### 4.3) Sélection de la bactérie *Deinococcus radiodurans*

#### Intérêt de la souche *DR1* de *Deinococcus radiodurans*

*Deinococcus radiodurans* (souche *DR1*) est capable d'accumuler des métaux radioactifs (DALY et al <sup>7</sup>) vu sa capacité de résistance à la radioactivité (DALY et al <sup>8</sup>), elle est utilisée dans le traitement de sites contaminés par des isotopes tels que  $UO_2$ , Pu, .... <sup>9</sup>

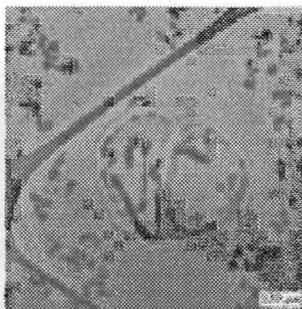


Fig. 3 : cliché microscopique de la bactérie *Deinococcus radiodurans* (*DR1*) ayant accumulé de l'uranium (image en provenance du DOE <sup>10</sup>)

#### 4.3.1. Mise en culture et entretien de la souche *DR1* en conditions stériles

La souche *DR1*, placée dans un milieu de culture de préparation très complexe (voir référence 8) a une croissance extrêmement lente ( $\pm$  1-2 mois). De nombreuses contaminations sont présentes si on n'irradie pas ce milieu durant la croissance de DR.

250 ml de milieu de culture simplifié et adapté au laboratoire, à base de peptone et de 1% de glucose ont permis d'obtenir une culture en phase exponentielle de croissance au bout de 7-8 jours. Cette culture ne contient aucune contamination.

Les 250 ml de culture sont ensuite transvasés stérilement dans des erlenmeyers de 3 l contenant ce milieu de culture stérile afin d'obtenir des volumes plus importants pour réaliser les expériences de fixation et d'immobilisation sur les matrices : SIPORAX<sup>®</sup>, PU, FILTREN<sup>®</sup>

<sup>7</sup> " FREDRICKSON, J.K.; KOSTANDARITHES, H.M.; LI, S.W.; PLYMALE, A.E.; DALY, M.J., Reduction of Fe(III), Cr(VI), U(VI), and Tc(VII) by *Deinococcus radiodurans* DR1, " *Appl. Envir. Microbiol.* , 2000, 66, p. 2006-2011,

<sup>8</sup> VENKATESWARAN A., MCFARLAN SARA C., GHOSAL DEBABROTA, MINTON K. W., VASILENKO A., MAKAROVA K., WACKETT L. P., AND DALY M.J., Physiologic Determinants of Radiation Resistance in *Deinococcus radiodurans*, *Appl. Envir. Microbiol.*, 2000, 66, p 2620-2626

<sup>9</sup> WACKETT L.P., *Environmental Biotechnology*, TIBTECH, 2009, 18, p. 9-11

<sup>10</sup> [http://www.erc.doe.gov/Science\\_News/feature\\_articles\\_2001/February/Radiodurans/Dradiodurans.htm](http://www.erc.doe.gov/Science_News/feature_articles_2001/February/Radiodurans/Dradiodurans.htm)

### 4.3.2. Immobilisation sur des matrices de la souche DR1 en conditions stériles

#### Mode opératoire

2 x 8 g de matrices stériles sont placées dans 3 x 150 ml de culture stérile de DR (souche DR1), les 3 erlenmeyers sont agités pendant 15 jours sur agitateur à va-et-vient à la T de 30 °C.

Les matrices stériles contenant les DR immobilisés (v fig 4) sont ensuite filtrées, essorées, et lavées avec 3 x 100 ml de milieu de culture stérile.

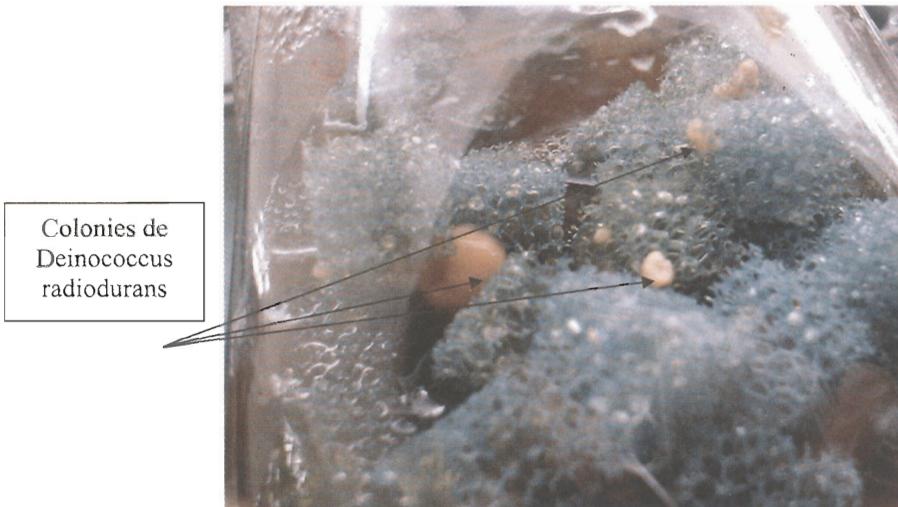


Fig 4 : Colonies de DR (souche *DR1*) immobilisées sur matrice de type FILTREN®

La DO à 600 nm est mesurée sur les milieux de culture afin de connaître la concentration de départ de chacune des cultures. Les trois cultures ont été rassemblées puis centrifugées et le poids frais est mesuré sur les 3 culots de bactéries.

Après observations macro- et microscopiques, les matrices FILTREN® et SIPORAX® ont été éliminées des expériences :

- Les bactéries s'immobilisaient mal (moins de 5 %) sur la matrice de SIPORAX®
- Les bactéries parfaitement immobilisées (v. figure 4) sur FILTREN® n'ont pas été capables d'accumuler les radionucléides car les colonies de DR sont mortes très rapidement dans les effluents testés (24 à 48 h).



#### 4.4 ) Tests de fixation du $^{51}\text{Cr}$ par *Deinococcus radiodurans* immobilisé sur une matrice PU

##### 4.4.1) Mode opératoire

5 séries expérimentales en « batch » sont réalisées :

- un témoin : 300 ml d'eau (= **Témoin  $^{51}\text{Cr}$** ) avec 40  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr}$  (VI) (14800 Bq / 300  $\mu\text{l}$ ) ;
- 620 mg de DR + 300 ml d'eau + 40  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr}$  (VI) (14800 Bq / 300  $\mu\text{l}$ ) (= **DR + H<sub>2</sub>O distillée**) ;
- 8 g matrice PU + DR (= **DR + PU(1)**) + 300 ml d'eau + 40  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr}$  (14800 Bq / 300  $\mu\text{l}$ ) ;
- 8 g matrice PU + DR (= **DR + PU (2)**) + 300 ml d'eau + 40  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr}$  (14800 Bq / 300  $\mu\text{l}$ ) ;
- 8 g matrice PU seule (= **PU seul**) + 300 ml d'eau + 40  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr}$  (14800 Bq / 300  $\mu\text{l}$ ).

##### 4.4.2. Résultats

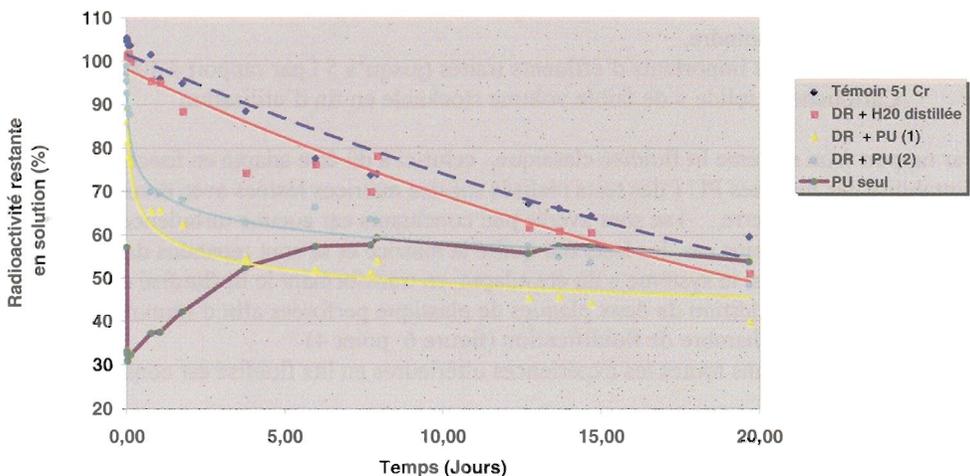


Fig.5 : Fixation du  $^{51}\text{Cr}$  en « batch » par DR1 immobilisé sur matrice PU

La figure 5 montre l'évolution de la fixation du  $^{51}\text{Cr}$  par des DR immobilisés sur du PU (DR +PU (1 et 2) (échantillons dupliqués), par des DR en suspension dans l'eau (DR + eau distillée), par les matrices seules (PU seul), et par le témoin  $^{51}\text{Cr}$ .

Les matrices PU + DR1 montrent une phase de fixation rapide du  $^{51}\text{Cr}$ , celle-ci peut atteindre entre 25 et 40 % après deux jours, elle atteint ensuite un « plateau » après 8 jours, la courbe suit alors la décroissance naturelle du  $^{51}\text{Cr}$ .

Ces observations corroborent celles de M. Daly et al. <sup>7</sup> sur des DR non-immobilisés dans un milieu de culture.

Le PU seul fixe rapidement les isotopes, puis au cours du temps, il y a désorption. Ce comportement a été constaté plusieurs fois en « batch », il est illustré dans le tableau 1 (page 11)

Les expériences suivantes ont concerné les systèmes en lits fluidisés; les effluents du SUCPR étant constitués, en majeure partie, de molécules organiques <sup>125</sup>I et de Na <sup>125</sup>I (voir *classification des déchets p. 8 et 9*). Ce sont ces effluents qui ont été utilisés au cours des expériences

## **5. SYNTHÈSE DES TESTS DE FIXATION DE <sup>125</sup>I (Na <sup>125</sup>I ET PROTÉINES - <sup>125</sup>I) SUR LES MATRICES + ALGUES EN BATCH ET EN LITS FLUIDISÉS DE TYPE « SANDWICH »**

### **5.1) Description du dispositif en lit fluidisé de type « sandwich »**

Les expériences préliminaires en batch ont conduit à l'élaboration et à l'adaptation d'un système à lit fluidisé présentant plusieurs avantages par rapport à un système de type batch :

- Agitation recirculation et contact optimal de l'effluent avec les matrices,
- Colmatage moindre,
- Volumes plus importants d'effluents traités (jusqu'à 5 l par rapport à 400 ml en batch),
- Cartouche « solide » de faible volume stockable en fin d'utilisation

Par rapport à un système lit fluidisé classique, celui-ci a dû être adapté en fonction de la flottabilité des matrices PU (des tests réalisés sur des matrices lestées avec divers matériaux (zéolithe, billes de verre, ...) se sont avérés peu concluants car aucune turbulence n'a été constatée, dans certains cas, les lests ont quitté la matrice et se sont répandus dans le circuit). Vu ces inconvénients, le système a dû être adapté en transformant le lit fluidisé en cartouche « sandwich » par l'addition de deux plaques de plastique perforées afin d'immobiliser la matrice PU dans la chambre de fluidification (figure 6 point 4)

Ce système utilisé dans toutes les expériences ultérieures en lits fluidisés est constitué de 3 parties principales :

- a. Une cartouche contenant les différentes matrices testées.
- b. Un système contenant l'effluent radioactif
- c. Un système de circulation

### **Partie a : Cartouche contenant les matrices + algues**

La cartouche utilisée dans le système est basée sur le principe suivant :

- le liquide entre par une tête orientable qui permet le réglage du débit d'entrée (1) (débit maximum ± 600 litres/h avec une pression moyenne de 1.5 m de colonne d'eau),

- le liquide passe dans le tuyau interne (2) et est ensuite dévié au niveau de la plaque de déflexion(3),
- il entre alors dans la chambre de fluidification (*cartouche*) (4) où il est mis en contact avec la matrice à tester,
- il sort de la chambre par l'orifice de sortie (5) et il est renvoyé dans la tourie de stockage.

Un dispositif de prélèvement d'échantillons (6) placé sur l'orifice de sortie permettra de suivre le processus de fixation de la radioactivité au cours du temps.

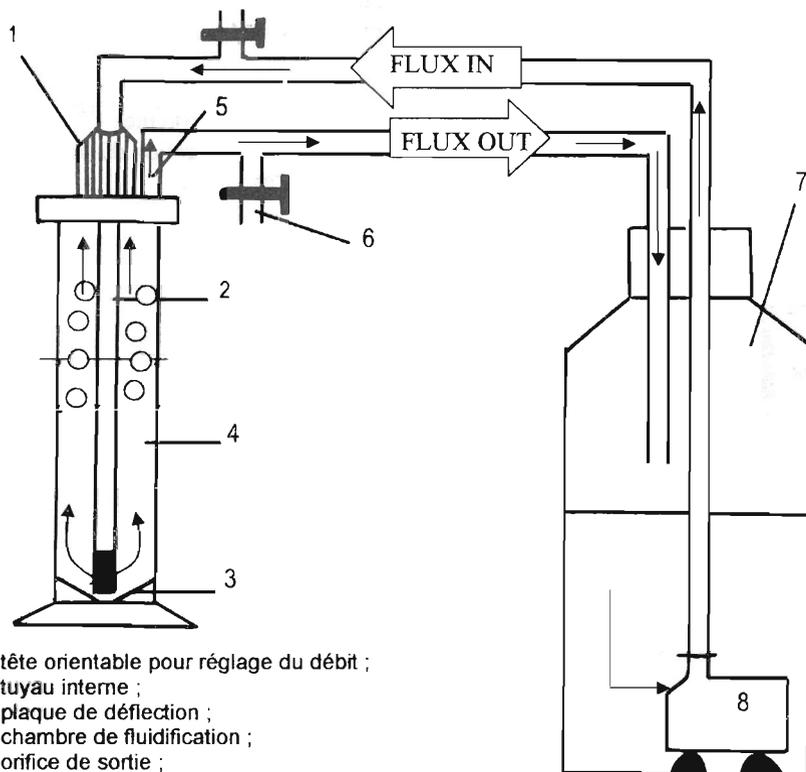
### **Partie b : Système contenant l'effluent radioactif (7)**

Une tourie de 10 litres fermée à son extrémité par un bouchon silicone percé d'orifices permettant le passage des fluides, contient l'effluent radioactif à traiter.

### **Partie c : Système de circulation (8)**

Le système de circulation est constitué d'une pompe submersible placée dans la tourie. Cette dernière assure la circulation des fluides.

Des systèmes de mise à l'air permettent d'éviter les surpressions et permettent de purger le système des entrées d'air et/ou de l'air présent suite aux manipulations.



- 1 : tête orientable pour réglage du débit ;
- 2 : tuyau interne ;
- 3 : plaque de déflexion ;
- 4 : chambre de fluidification ;
- 5 : orifice de sortie ;
- 6 : dispositif de prélèvement des échantillons ;
- 7 : tourie contenant l' effluent radioactif ;
- 8 : pompe submersible de circulation ;

Le système a été prévu pour être démonté et décontaminé aisément entre deux expériences .

Des plateaux de récolte de liquide radioactif sont disposés à la base du système afin d'assurer un maximum de sécurité au manipulateur . Des vannes de purge sur le système de circulation permettent une évacuation aisée du fluide radioactif.

## **5.2. Expérience représentative de fixation d'effluents protéines-<sup>125</sup>I en lit fluidisé « sandwich » contenant du PU+ Laminaires**

### **5.2.1) Mode opératoire**

Deux cartouches sont testées en parallèle :

- 1) Une cartouche contenant 40 g de matrice PU + laminaires 10 %
- 2) Une cartouche contenant 40 g de matrice PU seule.

Dans chacune des touries de 10 l, on introduit 5 l d'effluents bruts.

Les deux touries sont agitées vigoureusement pendant dix minutes et un échantillon de 10 ml est prélevé dans chacune des touries pour la mesure de la radioactivité. Cette première mesure constitue le temps zéro.

La pompe de circulation est ensuite mise en fonction pour assurer la circulation et mettre en contact le fluide radioactif avec les matrices .

Après 10 min un échantillon est , à nouveau, prélevé dans chacune des touries et la radioactivité est mesurée. Des échantillons sont alors prélevés à intervalles de temps réguliers en vue de suivre la radioactivité au cours du temps.

La fig. 7 montre le pourcentage de radioactivité restant en solution ( protéines -<sup>125</sup>I ) en présence de PU+ Laminaires en lit fluidisé de type « sandwich » . L'attention du lecteur est attirée sur le fait que les expériences se font avec 10 g de matrices/l.

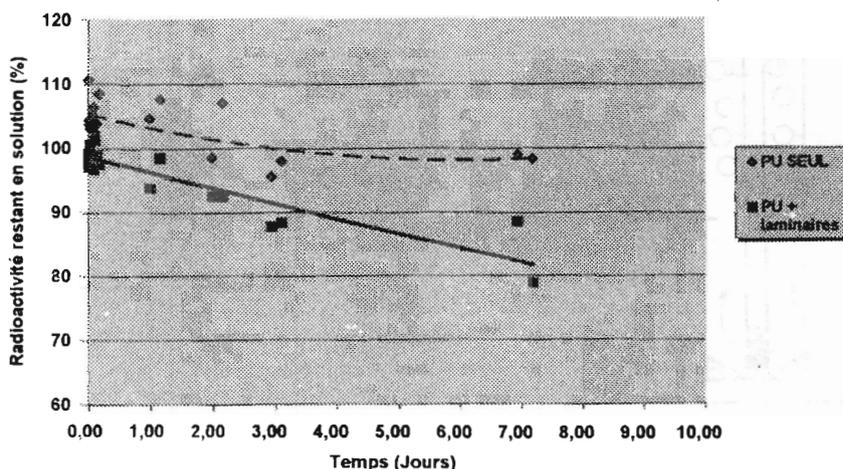


Fig 7 : Fixation de la radioactivité dans un lit fluidisé « sandwich » : PU + Laminaires – protéines <sup>125</sup> I.

### 5.3) Synthèse des résultats

Le tableau 2 ci-après résume les pourcentages de fixation après 20 j d'expériences en batch et en lits fluidisés à la fois pour des effluents Na <sup>125</sup>I et pour des effluents protéines-<sup>125</sup>I

<b>BATCH ( 20 g de matrices / l + Laminaires 10 %)</b>	<b>% de fixation (20j.)</b>
<b>Effluent : Na <sup>125</sup>I</b>	
PU seul	33 à 0
PU+ Laminaires	35 à 40
PU+AgNO <sub>3</sub>	45-50
PU+AgNO <sub>3</sub> + Laminaires	45-50
<b>Effluent : Protéines- <sup>125</sup>I</b>	
PU + Laminaires	20
PU+AgNO <sub>3</sub>	20
PU+AgNO <sub>3</sub> + Laminaires	15 à 20
<b>LITS FLUIDISES</b> <i>(extrapolation à 20 g de matrices / l + Laminaires 10 %)</i>	
<b>Effluent Na <sup>125</sup>I</b>	
PU seul	30
PU + Laminaires	30
<b>Effluent: Protéines-<sup>125</sup>I</b>	
PU + Laminaires	30
PU+AgNO <sub>3</sub>	30
PU+AgNO <sub>3</sub> + Laminaires	40

L'addition de 1% de sels d'Ag a augmenté de ± 5 à 10 % le pourcentage moyen de fixation de <sup>125</sup>I en batch et en lits fluidisés.

Les expériences en lit fluidisé de type « sandwich » n'ont pas permis un % de fixation de <sup>125</sup>I supérieur à 20 % pour 10 g de matrices par l ; de plus, la fixation est lente ( au moins 20 jours).

**Afin d'améliorer le rendement de cette fixation et, surtout, de diminuer le temps nécessaire à cette expérience, des tests de filtration des effluents sur différents types de supports ont été réalisés.**

## 6. TESTS PRÉLIMINAIRES DE FILTRATION D'EFFLUENTS PROTÉINES-<sup>125</sup>I SUR BOUGIES CARBOSYL®

Ces expériences préliminaires ont été effectuées sur des effluents protéines-<sup>125</sup>I identiques à ceux utilisés dans les expériences batch et lits fluidisés « type sandwich ».

### 6.1) Description du dispositif expérimental de filtration.

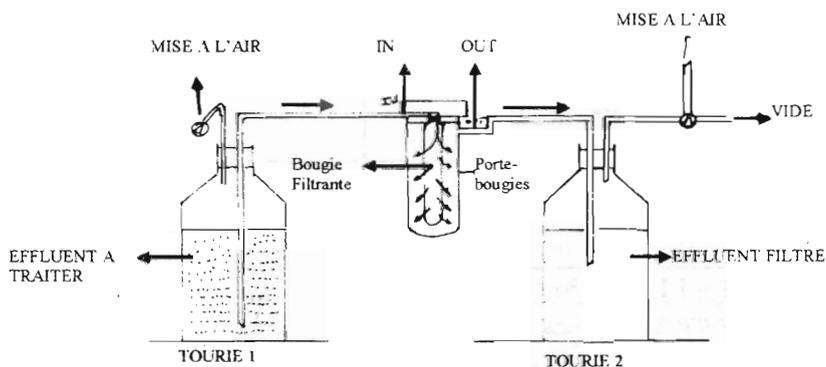


Fig.8 Schéma du dispositif expérimental de filtration sur bougie CARBOSYL®

Ce dispositif est constitué de 2 touries de 10 l graduées :

- la tourie 1 contient l'effluent à traiter
- la tourie 2 contient l'effluent après filtration

La tourie 2 est placée en dépression à l'aide d'une pompe à vide afin d'assurer la circulation des fluides dans la cartouche.

Entre ces deux touries se trouve un porte-bougies plastique contenant une bougie de filtration de marque DOULTON® ( groupe FAIREY CERAMICS LTD , représenté en Belgique par la firme SORECO sprl à Leuven ). Différentes bougies (de compositions différentes) ont été expérimentées.

La bougie " CARBOSYL "® ( diamètre 50 mm- h : 250 mm et diamètre de pores 0,9 µm ) conçue pour éliminer les substances dangereuses dans l'eau ( herbicides, pesticides, protéines, certains métaux lourds, le chlore, ... ) et constituée d'une céramique imprégnée de charbon actif, s'est révélée être la plus adaptée à la filtration des effluents protéines-<sup>125</sup>I et à la fixation des protéines-<sup>125</sup>I.

Au cours de la filtration près de 60 % de la radioactivité  $^{125}\text{I}$  de l'effluent traité ont été fixés sur la bougie endéans 2 h.

On observe une filtration relativement rapide pour les deux premiers litres (14 minutes) avec un débit de 10 l/h en début d'expérience jusqu'à atteindre un débit moyen de 1 l/h en fin de filtration.

La cartouche se colmate progressivement endéans 2h après avoir filtré un volume maximum de 5 à 8,5 l d'effluents (après 2 h 30, la bougie est colmatée complètement)

Des prélèvements d'échantillons d'effluent ont été réalisés systématiquement après filtration de chaque litre et la radioactivité a été mesurée au cours du temps. Aucun relargage de la radioactivité n'a été observé au cours du temps.

## 6.2 Résultats

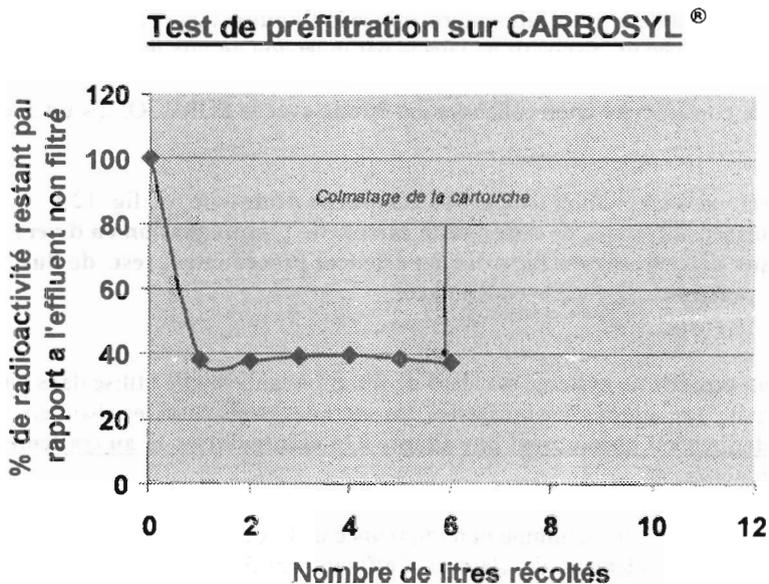


Fig. 9 : Evolution de la radioactivité restante dans l'effluent filtré après passage sur bougie Carbosyl<sup>®</sup>. Un colmatage est observé après passage de 6 l d'effluent.

## 7. TESTS DE FILTRATION D'EFFLUENTS PROTÉINES-<sup>125</sup>I SUR SYSTÈME À FLUX TANGENTIEL

### 7. 1. Intérêts de la méthode

Sur base des résultats satisfaisants de la filtration sur bougie CARBOSYL<sup>®</sup> concernant la fixation des protéines marquées <sup>125</sup>I, les essais ont porté sur les moyens d'augmenter le volume d'effluents filtrés et d'éviter ainsi le colmatage trop rapide de la cartouche CARBOSYL<sup>®</sup>.

### 7.2 Mise au point du système de filtration à flux tangentiel pour un effluent contenant des protéines-<sup>125</sup>I.

#### Description du système

Le système mis au point dans notre laboratoire, utilise la filtration tangentielle (ou « cross-flow ») sur cartouche avec un dispositif de lavage par inversion de flux du type « back wash ».

En accord avec le constructeur et en collaboration étroite avec la SORECO, il s'est avéré nécessaire

- d'élaborer, dans un premier temps, **une cartouche prototype** (cf. fig. 12),
- et dans un second temps, de **tester cette cartouche : imprégnation en divers matériaux déterminés sur base des expériences précédentes, tests de flux, tests de mise en pression .....**, chez le constructeur.

Si le constructeur possède un système standard de filtration tangentielle utilisé dans une série d'industries comme les laiteries, les brasseries, les sucreries, mais aussi les chantiers navals, ... **ce système n'est absolument pas adapté à la manipulation et au traitement d'isotopes radioactifs** car :

- 1) il utilise des cartouches en  $\alpha$ -alumine non imprégnée de CA de pores de dimensions données dont le but est, seulement, de clarifier l'effluent par filtration,
- 2) les systèmes de « lavage » sont inexistant : le prix relativement peu élevé des cartouches favorise leur remplacement après colmatage, plutôt que leur réutilisation..

Le cas des isotopes radioactifs est, par contre, très différent :

1) Les cartouches utilisées sont constituées d' $\alpha$ -alumine imprégnée de 2 % de charbon actif. Dans la suite des expériences, l'utilisation de cartouches imprégnées de 2 % de CA mais aussi de 1 % d'Ag ont été conçues et testées par le constructeur, ce sont des cartouches de type CARBOSYL<sup>®</sup> introduites dans un flux tangentiel.

2) Le système de filtration du constructeur a été adapté à la **manipulation d'isotopes radioactifs en toute sécurité**

Il comprend trois parties principales :

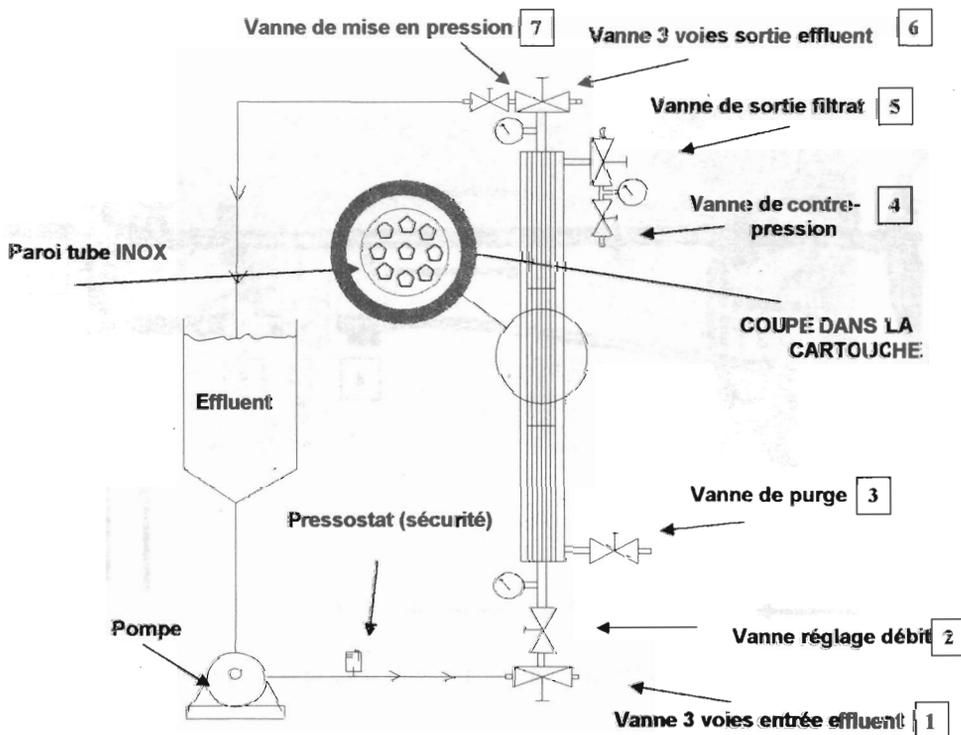
*Rapport de Synthèse 2001-2005*



- ❖ une cartouche « prototype » imprégnée de charbon actif (2%) ou de charbon actif (2 %) + 1 % d'Ag insérées dans un porte- cartouches et servant à la pré-filtration tangentielle des effluents ;
- ❖ un système de sécurité incluant des manomètres ainsi qu'un pressostat agissant de façon rétroactive sur le débit de la pompe afin d'éviter les surpressions , le bris des cartouches et la dispersion éventuelle de la radioactivité dans le milieu,
- ❖ un système double de nettoyage de la cartouche (un système pour le nettoyage intérieur et un système pour le nettoyage extérieur) évitant ainsi la manipulation de radioactivité résiduelle pouvant subsister dans le porte-cartouches.

### Schéma du dispositif

Fig 10 : Schéma du dispositif complet du système de filtration à flux tangential



Le dispositif (fig. 10) comprend une pompe de circulation assurant le flux et la pression nécessaires, un pressostat ( dispositif permettant d'éviter une surpression : 8 bars max.), une vanne d'entrée (1) trois voies permet à l'effluent d'accéder à la cartouche, cette vanne est suivie d'une vanne de réglage du débit (2) et d'un manomètre permettant de mesurer la pression d'entrée.

L'effluent entre ensuite dans le porte-cartouches, c'est à ce niveau qu'il subit la filtration.

L'effluent filtré et décontaminé sort ensuite du porte-cartouches par la vanne de sortie (5) : cette vanne dispose d'un manomètre et d'une vanne à pointeau permettant d'assurer une contre-pression (4) si cette dernière s'avère nécessaire.

L'effluent contaminé toujours en circulation passe ensuite par la vanne « 3-voies » (6) où se trouve en sortie une vanne de mise en pression (7) du dispositif, il retourne ensuite dans la tourie et est remis en circulation par la pompe.

L'utilisation des vannes « 3-voies » (1) et (6) permet d'isoler le circuit radioactif du circuit froid de lavage interne, il suffit de les placer en position ad hoc .

De même l'utilisation des vannes « 3-voies » (5) et de la vanne de purge (3) permet d'effectuer un lavage externe de la cartouche.

La figure 11 représente des différents circuits présents dans le porte-cartouches

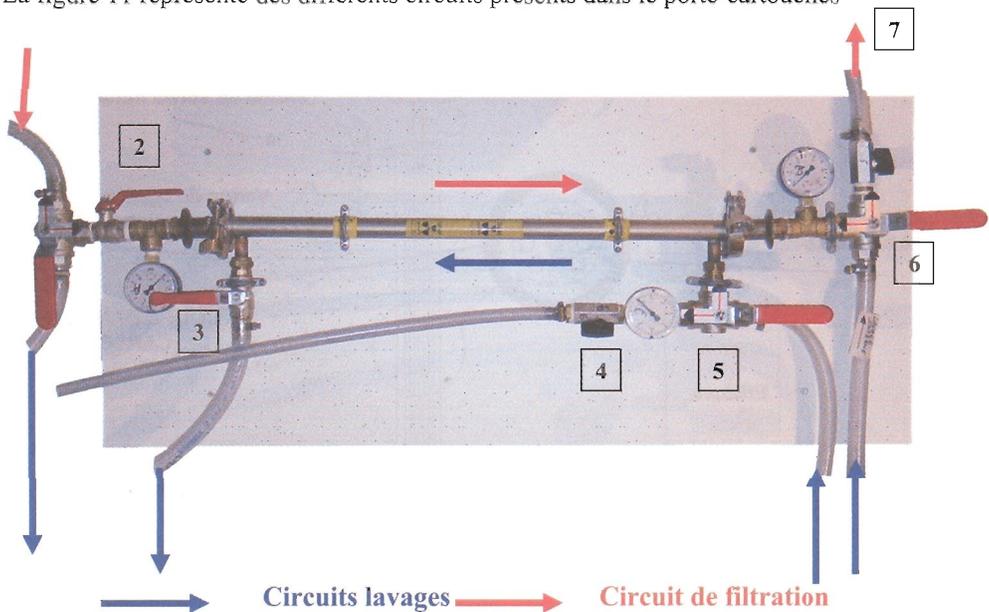


Fig 11 Représentation des différents circuits présents dans le porte-cartouches de filtration

### Utilisation de l'appareil de pré-filtration

L'utilisation de ce type d'appareil est décrite dans l'annexe 1 de ce rapport : tout le « checklist » doit être effectué par le(s) opérateur(s) .

#### 7.2.2) Mode opératoire

Le fluide circule à une vitesse d'environ 10 m/s .

**Remarque : le liquide est en recirculation , ce qui entraîne un échauffement du liquide suite à la dissipation thermique engendrée par la pompe ; il s'est avéré que cet échauffement entraînait une diminution du taux de fixation de la radioactivité et parfois, une légère augmentation du débit de l'effluent filtré.**

Les opérations sont scrupuleusement vérifiées avant et après filtration : pression d'opération, débits, manipulations des vannes .... afin d'augmenter la sécurité des manipulations.

### **La filtration proprement dite**

La pompe est mise sous tension , l'effluent passe dans la cartouche sans être filtré , l'expérience a montré qu'il fallait environ 20-30 min de recirculation afin de permettre l'homogénéisation du système.

La vanne de mise en pression est alors fermée progressivement et la vanne de sortie est ouverte : le réglage du débit et de la contre-pression sont effectués visuellement : si la pression d'opération est comprise entre 2-4 bars, une contre-pression est appliquée; si la pression est comprise entre 5-6 bars, une contre-pression n'est pas requise.

La filtration sur cartouches est relativement rapide (de l'ordre de 8 h /tourie de 30 l).

### **7.2.3 Description des cartouches**

#### **7. 2.3.1) Généralités**

Les cartouches utilisées dans ces expériences proviennent de la SORECO , importateur belge officiel de Fairey Ceramics LTD <sup>11</sup> . Toutes les cartouches utilisées sont des cartouches « prototypes » , elles ne sont disponibles que sur demande spéciale chez le fabricant.

Les cartouches ont une surface filtrante de 0,06 m<sup>2</sup>, elles sont constituées d'  $\alpha$ -alumine (matériau de base) , et imprégnées de CA (2%) ou de CA (2%) + 1% d'Ag

Les cartouches expérimentées existent sous deux formes différentes :

- 1) les cartouches dites « **natives** » qui ne sont constituées que d' alumine et du matériau d'imprégnation (CA et CA + Ag) , ces dernières possèdent un diamètre de pores de l'ordre de 2 à 3  $\mu\text{m}$ ;
- 2) les cartouches dites « **normales** » qui sont des cartouches natives ayant subi une imprégnation supplémentaire de résine ayant pour but de leur donner un diamètre de pores plus précis : nous avons utilisé des cartouches de diamètres de pores de 0,22  $\mu\text{m}$  et de 1,2  $\mu\text{m}$ .

Les cartouches (fig. 12) possèdent une section spéciale en étoile permettant d'assurer une turbulence maximale dans l'élément filtrant et d'empêcher ainsi le colmatage des éléments au cours de la filtration

<sup>11</sup> <http://www.faireyceramics.com/cpp/index.htm>

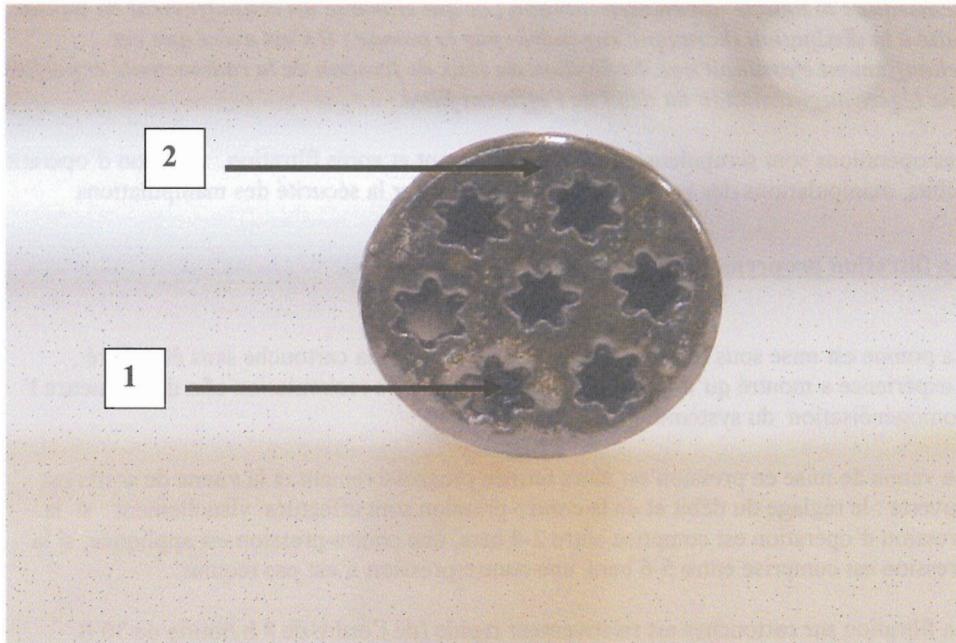


Fig. 12 Section d'une cartouche  $\alpha$ - alumine + CA 2 % de 1, 2  $\mu\text{m}$  de diamètre de pores (1) Section en étoile et (2) imprégnation en résine assurant un diamètre de pores requis

### 7.2.3.2) Les cartouches utilisées

#### 7.2.3.2.a) $\alpha$ - alumine ( $\varnothing$ de pores 2-3 $\mu\text{m}$ et 0,22 $\mu\text{m}$ )

Ce sont les cartouches *standard* , elles ont été testées pour effectuer les réglages de l'appareil (avant la disponibilité des cartouches imprégnées).

Ces cartouches ont un débit de passage relativement élevé sur tous les effluents testés , elles doivent être employées exclusivement avec une contre-pression permettant un temps de contact suffisant entre le fluide et la cartouche.

Ces cartouches conviennent pour la filtration d'un liquide classique mais ne sont pas adaptées à la rétention de la radioactivité , elles se comportent comme des « membranes à dialyse » : elles concentrent la radioactivité dans les effluents qui ne sont pas filtrés , ces cartouches ont un comportement similaire à celui des membranes utilisées dans le dispositif de Arnal et al.<sup>12</sup>

<sup>12</sup> J.M. Arnal Arnal, J.M. Campayo Esteban, J. Lora Garcia, M. Sancho Fernandez, I. Irobba Clar, I. Alcaina Miranda, Declassification of radioactive waste solutions of iodine (<sup>125</sup>I) from RIA using membrane techniques, Desalination , 129 (2000) p.101-105.

#### **7.2.3.2.b) $\alpha$ - alumine + CA 2 % ( $\varnothing$ de pores 2-3 $\mu\text{m}$ )**

Ces cartouches « natives » se comportent du point de vue débit comme des cartouches d'  $\alpha$ -alumine seules . Elles captent la radioactivité , mais pour que la fixation soit efficace , il est nécessaire d'employer une contre-pression permettant un temps de contact optimal entre l'effluent et les substances actives de la cartouche.

#### **7.2.3.2.c) $\alpha$ - alumine + CA 2% ( $\varnothing$ de pores 1,2 $\mu\text{m}$ )**

L'introduction de la couche de résine permettant le calibrage du  $\varnothing$  des pores induit une contre-pression intrinsèque à la cartouche , cette contre-pression réduit les débits de passage et permet aussi un contact optimal entre l'effluent et la substance filtrante.

#### **7.2.3.2.d) $\alpha$ - alumine + CA 2 % + 1% Ag ( $\varnothing$ de pores 2-3 $\mu\text{m}$ )**

Ces cartouches possèdent une couche supplémentaire d'Ag (suggérée par l'ONDRAF pour capter Na <sup>125</sup>I sous sa forme ionique), elles ont un débit du même ordre de grandeur que celui observé pour les cartouches 1,2  $\mu\text{m}$  CA .

Ces cartouches retiennent une quantité de radioactivité plus importante que leurs homologues CA 2-3  $\mu\text{m}$  .

#### **7. 2. 3. 2.e) $\alpha$ - alumine + CA 2 % + 1% Ag ( $\varnothing$ de pores 1,2 $\mu\text{m}$ )**

Cette cartouche a été testée en dernier lieu ; son comportement est différent des autres cartouches au point de vue: débit et rétention. C'est la seule qui nous est parvenue, par conséquent, nous ne tirons aucune conclusion quant à son rôle.

#### **7.2.3.3) Conditionnement et tests d'étanchéité des nouvelles cartouches**

La nouvelle cartouche doit être « conditionnée » pour permettre au système de fonctionner sans artefact de fixation. Cette opération nous permet également de vérifier l'étanchéité du système.

Le conditionnement se fait par passage d'eau du réseau via les vannes de lavage interne et externe pendant 20 à 30 min . Cette opération permet d'éliminer les particules d'Ag et de CA qui n'auraient pas été fixées au cours du processus de fabrication des cartouches.

Pendant un court instant, le manipulateur testera l'étanchéité du système par la fermeture complète de la vanne de mise en pression (2 à 3 fois).

Après conditionnement et test d'étanchéité, la cartouche est laissée sous eau toute une nuit . L'opération de filtration se déroule alors comme décrit au point 7.2.2

#### **7.2.3. 4) Lavage des cartouches**

Après filtration et/ou afin de changer la cartouche de façon sécurisée, des lavages à l'eau du réseau (2-2,5 bars) sont réalisés :

La technique de lavage est « double » :

#### **7.2.3.4.1) Lavage interne**

Ce lavage a pour but d'éliminer le reliquat de liquide radioactif encore présent dans la cartouche. Dans ce cas, 2 l d'eau sont suffisants pour atteindre la valeur légale de rejet à l'égout.

#### **7.2.3.4.2) Lavage externe**

Ce lavage a pour but d'éliminer le reliquat d'effluents filtrés radioactifs encore présents à l'extérieur des cartouches.

Cette opération de lavage ne requiert, elle aussi, qu'environ 2 litres d'eau du réseau pour atteindre la valeur légale de rejet à l'égout.

#### **7.2.3.5) Remplacement des cartouches**

- La cartouche ainsi « lavée » peut ensuite être enlevée et remplacée.

Il est important de noter que, pour la sécurité des manipulations, toutes les vannes sont placées de telle façon que le circuit radioactif soit « isolé » et n'interfère pas sur les manipulations.

- Le manipulateur enlève ensuite les parties supérieures et inférieures (cette manipulation doit se faire avec précaution, car il reste toujours de l'eau dans le porte-cartouches).

- Après évacuation de l'eau résiduelle de la cartouche, le manipulateur doit enlever les joints caoutchouc inférieur et supérieur, il laisse ensuite glisser la cartouche délicatement vers le bas.

- Assurer une protection à la cartouche car elle est radioactive et fragile (risque de bris de cette dernière).

- La cartouche est ensuite placée dans un sac à déchets solides et étiquetée. La radioactivité sera mesurée au SUCPR.

- La nouvelle cartouche est ensuite introduite dans le porte-cartouches ; les joints et les têtes amovibles sont ensuite positionnés correctement.

- Il est important de vérifier ici la mise place de toutes ces différentes pièces pour assurer l'étanchéité du système.

### **7.3. Synthèse des résultats**

Les tableaux 3 et 4 résument les expériences de fixation de  $^{125}\text{I}$  par filtration à flux tangentiel sur des cartouches CA et des cartouches CA + 1% d'Ag de différents diamètres de pores.

Les débits et les effets de la température ont également été suivis au cours du temps.

Ces expériences ont également permis de classer et de caractériser les différents effluents bruts en fonction de leur comportement vis-à-vis des différentes cartouches.

#### **7.3.1) Les débits**

Le tableau 3 ci-après résume les différents débits de filtration en fonction des différents types d'effluents et de cartouches :

<u>Types d'effluents</u>	<u>Diamètre de pores</u>	<u>Débits de filtration</u>
Rouges	2-3 $\mu\text{m}$ 2-3 $\mu\text{m}$ + 1% Ag	2-3 l/h 2- 3 l/h
Rouges	1,2 $\mu\text{m}$	100-130 ml/h
Bleus	2-3 $\mu\text{m}$	2-3 l/h
Bleus	1,2 $\mu\text{m}$	200 ml/h
Bleus	1,2 $\mu\text{m}$ + 1% Ag	500 - 1000 ml/h

Tableau 3 : Débits de filtration pour divers effluents et cartouches

**Remarque :** Sur une seule cartouche de 2  $\mu\text{m}$ , aucun colmatage n'a été constaté, même après le passage de 60 l d'effluents .

### 7.3.2) Les pourcentages de fixation

<u>Types d'effluents</u>	<u>Diamètre de pores</u>	<u>Cartouche CA</u>	<u>Cartouches CA+ Ag 1%</u>
Rouges	2-3 $\mu\text{m}$	10-15	70-80
	1,2 $\mu\text{m}$	60-70	Effl. Non disponible
Bleus	2-3 $\mu\text{m}$	25-40	60-70
	1,2 $\mu\text{m}$	50-60	70-80
Na <sup>125</sup> I	2-3 $\mu\text{m}$	Non effectué	90 %

Tableau 4 : Pourcentages de fixation de <sup>125</sup>I sur des cartouches en CA et des cartouches en CA + 1% Ag

Le tableau 4 résume les résultats obtenus sur diverses cartouches. Il donne également, à titre de comparaison, le pourcentage de fixation d'une solution de Na <sup>125</sup>I sur une cartouche CA + Ag 1%

La cartouche CA + 1% Ag conduit au pourcentage de fixation de  $^{125}\text{I}$  le plus élevé quelque soit le type d'effluents et quelque soit le diamètre de pores .

Dans ces conditions expérimentales et avec une seule cartouche , il n'a jamais été constaté de diminution , dans le temps, du taux de fixation et ce, même après avoir filtré 60 l d'effluents bleus.

### 7.3.3) Comparaison des processus de filtration d'effluents rouges sur des cartouches CA et CA + 1% Ag

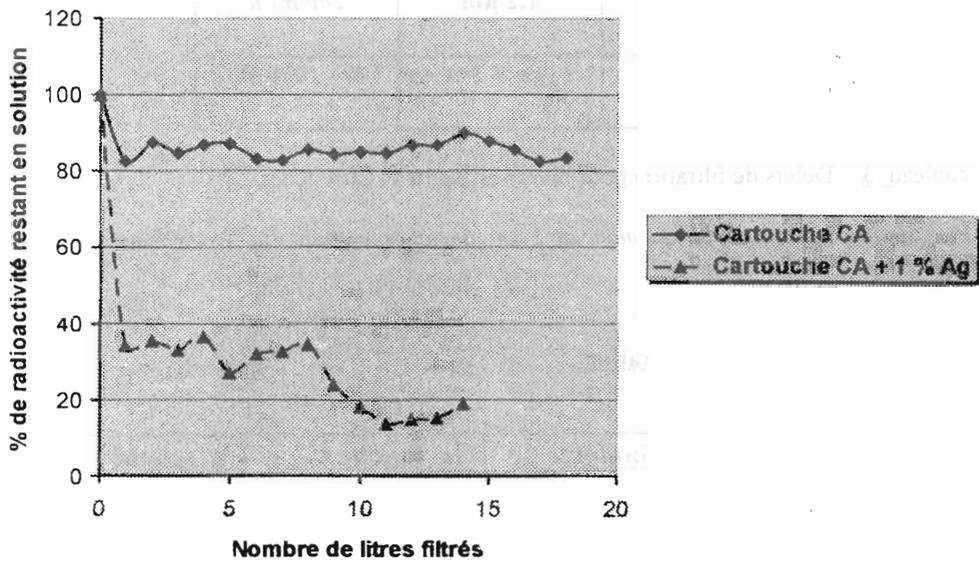


Fig. 13 : Filtration d'effluents rouges sur cartouches CA et CA + 1% Ag (cartouches 2  $\mu\text{m}$ )

La figure 13 montre l'évolution de la radioactivité restant en solution dans l'effluent rouge après passage sur cartouches, l'addition d'argent (Ag) augmente fortement la capacité de fixation de  $^{125}\text{I}$  des cartouches, la décroissance naturelle n'influe pas sur les résultats car ces expériences n'ont qu'une durée de maximum 8 h .



### 7.3.4) Comparaison des processus de filtration d'effluents bleus sur des cartouches CA et CA + 1% Ag

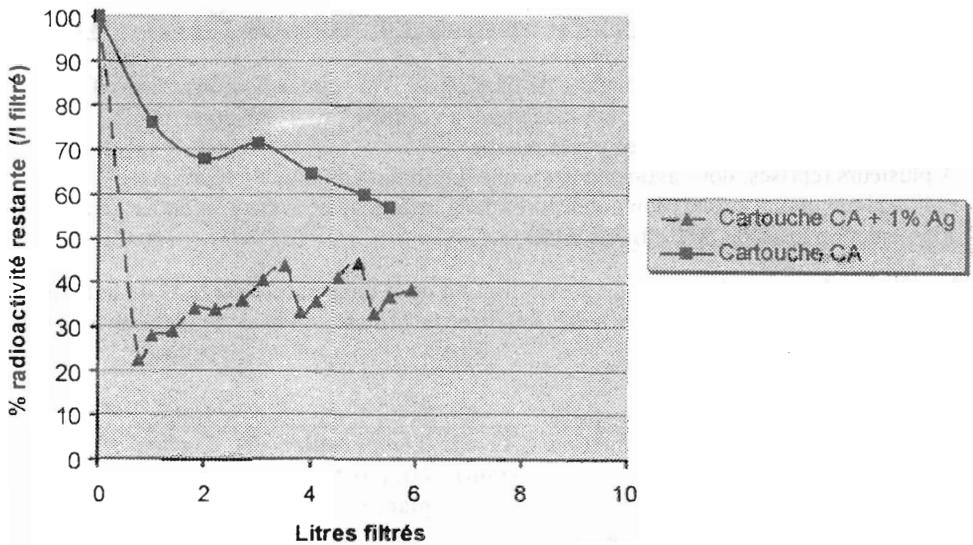


Fig. 14 : Filtration d'effluents bleus sur cartouches CA et CA + 1% Ag (cartouches 2 µm)

La fig. 14 montre l'évolution de la fixation de la radioactivité d'effluents bleus sur des cartouches CA et CA + 1% d'Ag, le débit est identique dans les deux cas : on constate que l'addition d'Ag augmente le % de fixation de façon significative. La décroissance naturelle ne joue qu'un rôle négligeable, les expériences n'ont qu'une durée de maximum 8 h.

### 7.3.5) Processus de filtration d'effluents Na<sup>125</sup>I sur des cartouches CA + 1% Ag

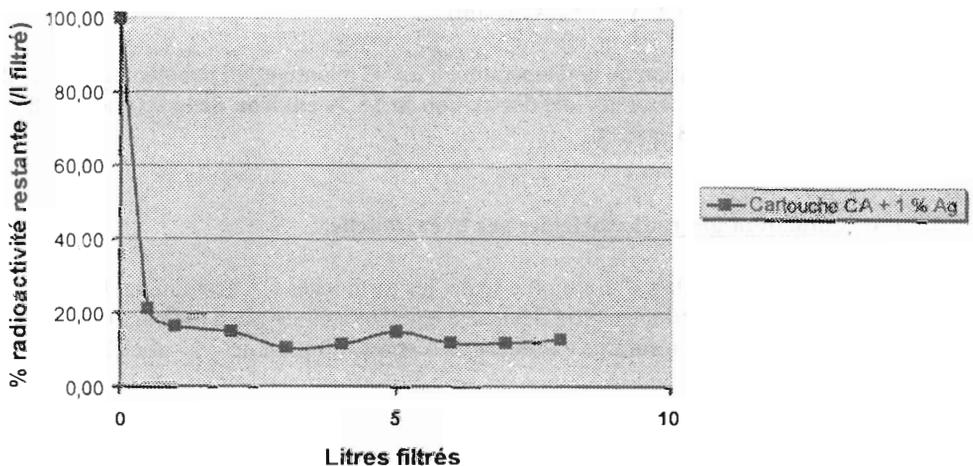


Fig 15 : Filtration d'effluents Na<sup>125</sup>I sur cartouches CA + 1% Ag (cartouches 2 µm)

La fig. 15 montre le pourcentage de radioactivité restant dans l'effluent après passage sur cartouche CA + 1 % Ag. Il ne reste plus qu'environ 10 % de la radioactivité dans l'effluent après filtration de 3 l.

### **7.3.6) Effets de la température sur le pourcentage de fixation de $^{125}\text{I}$ dans des effluents**

Il a été constaté, lors des expériences de fixation de  $^{125}\text{I}$ , que le liquide radioactif en recirculation dans le système à flux tangentiel s'échauffe progressivement suite à la dissipation thermique engendrée par la pompe.

A plusieurs reprises, nous avons constaté une diminution du taux de fixation de la radioactivité et une « dilatation » des pores de la cartouche pouvant provoquer une légère augmentation du débit de l'effluent filtré.

Le tableau 5 montre les effets de la stabilisation de la température sur le % de fixation de la radioactivité  $^{125}\text{I}$ , la température a été stabilisée en utilisant un bain de glace en amont du système de filtration.

Température	% fixation	Temps (min)	Température (st. par bain glace)	% fixation
23	86.3	0	32	80.4
29	82.2	45	32	81.9
34	76.9	90	32	81.9
40	72.9	135	32	81.9
48	70.4	180	32	81.8

Tableau 5 : Effet de la température sur la capacité de fixation lors de la filtration d'un effluent  $^{125}\text{I}$  sur cartouche CA + 1 % Ag (2 $\mu\text{m}$ )

On observe que la stabilisation de la température à 32 °C maintient un pourcentage stable de fixation, alors qu'on peut constater une diminution de **15 % environ de la fixation si la température s'élève de 23 à 48 °C.**

### **7.3.7) Accumulation des radionucléides sur la cartouche**

Contrairement aux cartouches d' $\alpha$ -alumine seule, les cartouches CA accumulent bien la radioactivité, ceci peut facilement être démontré en effectuant un bilan radioactif total : nous avons réalisé cette opération sur une cartouche CA après filtration de 19 l d'effluents bleus (tableau 6)

Le tableau 6 résume le bilan radioactif après filtration de 19 l d'effluents bleus sur cartouche CA 2µm

Dénomination	Radioactivité Totale en Bq	Pourcentage
<b>Effluent Brut</b>	<b>17 500 000</b>	<b>100</b>
<b>Effluent filtré</b>	<b>12 500 000</b>	<b>→ 71</b>
<b>Radioactivité de la cartouche en CA</b>	<b>4 910 000</b>	<b>→ 28</b>
<b>Lavages internes + externes</b>	<b>90 000</b>	<b>→ 0,5</b>
<b>Décroissance naturelle</b>		<b>→ 0,26</b>

Le tableau 6 corrobore , en outre, les résultats observés sur des cartouches CA en présence d'effluents bleus , nous constatons qu'environ 30 % de la radioactivité est fixée sur la colonne après passage de 19 l d'effluents. (voir tableau 4 )

Il est à noter également que les lavages ne désorbent pas la radioactivité fixée sur la cartouche du moins dans ces conditions opératoires.

## **8. CONCLUSIONS GÉNÉRALES**

Le projet de traitement d'effluents liquides de faible radioactivité spécifique et de courte demi-vie a conduit :

- 1) **à mettre au point en laboratoire un système de filtration à flux tangentiel adapté aux effluents radioactifs contenant de  $^{125}\text{I}$  stockés dans la halle des déchets du SUCPR-ULg.** Ces effluents hétérogènes contenant de  $^{125}\text{I}$  associés ou non à des protéines, en provenance de laboratoires de recherche, de synthèse et d'hôpitaux ont été classifiés et caractérisés grâce à ce processus au cours des différentes expériences.

Les manipulations avec ce système de laboratoire ont permis de montrer que :

**1.1) En fonction du type d'effluents, le pourcentage de fixation de la radioactivité atteint des valeurs de 80% pour les effluents rouges et 60%-70 % pour les effluents bleus en utilisant des cartouches  $\alpha$ -alumine + CA + 1% Ag de 2  $\mu\text{m}$  de diamètre de pores. Pour ces mêmes effluents bleus, il peut atteindre 80 % si on utilise des cartouches de 1,2  $\mu\text{m}$  de diamètres de pores.**

**1.2) Un débit de 2 l/h est largement suffisant pour traiter une tourie de 30 l avec une seule cartouche  $\alpha$ -alumine + CA + 1% Ag (2  $\mu\text{m}$ ) de  $S = 0.06 \text{ m}^2$  endéans 15 heures (en tenant compte de l'élévation de température) (voir point 1.4).**

**1.3) Aux débits testés et dans nos conditions expérimentales, une cartouche  $\alpha$ -alumine + CA + 1% Ag (1,2 $\mu\text{m}$ ) est capable de traiter sans colmatage 60 litres d'effluents bleus. Aucune diminution du taux de fixation n'a été observée après passage de ces 60 litres..**

**1.4) L'augmentation de la  $T^\circ$  ( $\Delta T$  de 25 $^\circ\text{C}$  endéans environ 3h) diminue le taux de fixation de la radioactivité de 5 à 15% et augmente le débit de filtration, cette augmentation de température devra être contrôlée lors de la conception du prototype**

**1.5) Le bilan radioactif établi après filtration de 19 l d'effluents bleus montre une accumulation d'environ 30 % de la radioactivité sur la cartouche. Cette radioactivité n'est pas désorbée par les lavages. Ces cartouches ne se comportent, par conséquent, pas comme des membranes, d'ultrafiltration et /ou d'osmose inverse<sup>13</sup>. L'avantage de ces cartouches de microfiltration (MF) réside également dans leur matériau en céramique imprégnée.**

- 2) Les capacités potentielles de ce procédé devront être développées et adaptées à un prototype pilote élaboré par le Laboratoire de Génie Chimique de l'ULg. Ce prototype adapté à l'hétérogénéité des déchets liquides et installé dans la halle des déchets du SUCPR-ULg, présentera les avantages suivants :

<sup>13</sup> J.M. Arnal Arnal, J.M. Campayo Esteban, J. Lora Garcia, M. Sancho Fernandez, I. Irobba Clar, I. Alcaina Miranda. Declassification of radioactive waste solutions of iodine ( $^{125}\text{I}$ ) from RIA using membrane techniques, Desalination, 129 (2000) p.101-105.

- diminution de la durée du stockage des effluents liquides avant rejet à l'égout,
- concentration de la radioactivité sous un volume réduit, stockable et/ ou traitable,
- facilité de manipulation des touries de déchets.

Ces avantages devront avoir comme conséquences l'efficacité et la rentabilité économique du système par rapport au système actuel de gestion.

3) D'autre part, signalons qu'initialement dans le cadre du projet, la décontamination de ces déchets liquides contenant  $^{125}\text{I}$  associé ou non à des protéines a été testée sur des algues (*Laminaria digitata*) et des bactéries (*Deinococcus radiodurans*) immobilisées dans des matrices inertes.

Ces procédés qui avaient fait l'objet de résultats satisfaisants lors de la fixation de métaux lourds **n'ont pas permis d'atteindre** un pourcentage de fixation de la radioactivité supérieure à 30% après 3 semaines d'expériences pour ce type d'effluents radioactifs liquides.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Moniteur Belge du 30/08/2001 C-2001/09537.  
Arrêté Royal du 20/07/2001 : Règlement Général de la Protection de la population, des travailleurs et de l'environnement contre le danger des Rayonnements Ionisants (RGPRI)- pp 28906- 29403.
2. VOLESKY B., Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, 1990, 386 pages
3. KUYUCAK N. and VOLESKY B., Biosorption by Algal Biomass in Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, 1990, p.173 -198
4. VOLESKY, B. 1990. Biosorption of Heavy Metals , CRC Press, Boca Raton, Florida, 396 pages
5. J. BORS, S. DULTZ, B. RIEBE , Organophilic Bentonites as Adsorbents for Radionuclides, Applied Clay Science , 2000, 16 , p. 1- 13
6. [http:// www.metasorb.be](http://www.metasorb.be)
7. FREDRICKSON, J.K.; KOSTANDARITHES, H.M.; LI, S.W ; PLYMALE, A.E.; DALY, M.J., Reduction of Fe(III), Cr(VI), U(VI), and Tc(VII) by *Deinococcus radiodurans* R1 , Appl. Envir. Microbiol. , 2000, 66 , p. 2006-2011,
8. VENKATESWARAN A. ,MCFARLAN SARA C., GHOSAL DEBABROTA, MINTON K. W., VASILENKO A., MAKAROVA K. , WACKETT L. P., AND DALY M.J., Physiologic Determinants of Radiation Resistance in *Deinococcus radiodurans* , Appl. Envir. Microbiol. , 2000, 66, p 2620-2626
9. WACKET L.P , Environmental Biotechnology , TIBTECH , 2000, 18, p. 9-11
10. [http://www.er.doe.gov/Science\\_News/feature\\_articles\\_2001/February/Radiodurans/Dradiodurans.htm](http://www.er.doe.gov/Science_News/feature_articles_2001/February/Radiodurans/Dradiodurans.htm)
11. <http://www.faireyceramics.com/cpp/index.htm>
12. J.M. ARNAL ARNAL, J.M. CAMPAYO ESTEBAN , J. LORA GARCIA, M. SANCHO FERNANDEZ, I. IROBBA CLAR , I. ALCAINA MIRANDA , Declassification of radioactive waste solutions of iodine (<sup>125</sup>I) from RIA using membrane techniques, Desalination , 129 (2000) p.101-105.

## REMERCIEMENTS

Cette étude a été exécutée grâce aux supports financiers

- de l'ONDRAF et
- du Conseil de la Recherche Scientifique de l'Université de Liège.

Le SUCPR de l'Université de Liège ainsi que la SORECO (Leuven) ont mis également de précieux moyens logistiques à la disposition du programme.

Les remerciements vont aussi aux personnes qui ont collaboré à tous les niveaux de réalisation de cette étude.

Mentionnons particulièrement la collaboration de Ir. R.Kirchmann , Coilaborateur Scientifique de l'Ulg , pour les conseils judicieux en matière de radioisotopes et de Radioécologie ; la participation de Monsieur M. Mathieu (ARI, Service des Ressources Immobilières) qui a apporté une aide technique, efficace et permanente dans l'installation et la sécurité du laboratoire en zone contrôlée, dans la mise au point des systèmes de filtration à flux tangentiel et dans la finalisation des expériences radioactives.

Nos remerciements sont également adressés à Messieurs Oers et Stockman (SORECO) qui nous ont procuré les divers matériaux expérimentaux adaptés au système du laboratoire et qui ont servi d'intermédiaires précieux entre notre laboratoire et Fairey Ceramics pour la conception des cartouches prototypes .

La collaboration de Monsieur le Professeur J.Aghion, secrétaire général de la Société Royale des Sciences de l'ULg a été appréciée dans le cadre de la publication de ce rapport de synthèse.

Nous remercions également Mrs JP.Minon et R.Gens qui ,au cours des réunions de concertation, nous ont apporté des conseils judicieux et nous ont permis d'aboutir dans notre recherche.

Nous remercions Mrs Smons, Salmon et Lohay , à la fois pour les conseils et également pour la fourniture des déchets.

Notre gratitude à tous les laboratoires et firmes qui nous ont fourni des informations utiles pour la classification des différents déchets radioactifs..