

ЗАЩИТА ЗАЦЕМЕНТИРОВАННЫХ РАО ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

PROTECTION OF CEMENTED RADWASTE FROM MICROBIOLOGICAL CORROSION

О.А. ГОРБУНОВА, к.т.н.
(ГУП МосНПО «Радон»)



O.A. GORBUNOVA, Candidate of Technical Science
(SUE SIA Radon Moscow)

■ Для обеспечения безопасности длительного хранения кондиционированных форм РАО в приповерхностных хранилищах необходимо учитывать и предотвращать все потенциально значимые факторы, способные снизить надежность инженерных барьеров на пути выхода радионуклидов в окружающую среду. Специалистами ГУП МосНПО «Радон» совместно с кафедрой микробиологии МГУ им. Ломоносова впервые исследована микробиологическая коррозия цементных компаундов с РАО и разработаны меры по ее предотвращению.

При наличии в хранилищах влажности, затрудненного воздухообмена (факультативно-анаэробные условия), приемлемых величин рН и температуры в цементном компаунде с радиоактивными отходами со временем возможно развитие ассоциаций микроорганизмов, которое сопровождается образованием агрессивных по отношению к цементной матрице продуктов – органических, серной и азотной кислот, сероводорода, углекислого газа, азота и т.д. Они способны выступать инициаторами разрушения микроструктуры, развития внутренних трещин и микропор, которые затем многократно усиливаются под действием влаги и перепадов температур, снижая безопасность хранения кондиционированных форм РАО.

Питательной средой для микроорганизмов выступают компоненты твердых и жидких РАО низкого и среднего уровня активности – целлюлозосодержащие материалы (ветошь, фрагменты деревянной тары), концентраты минеральных солей в составе ЖРО (нитраты, сульфаты, хлориды и т.д.), отработанные минеральные масла и органические жидкости. В настоящее время, за счет совершенствования процессов сортировки, значительно снижена вероятность попадания в цементный компаунд целлюлозосодержащих ТРО. Однако цементирование водных солевых и органических жидких РАО сопряжено с внесением в компаунд субстратов, в которых возможно поселение и развитие определенных видов микробиоты.

Экспериментальные научные исследования были начаты в 2000 году, когда в цементных образцах (кернах), отобранных при бурении монолита зацементированных РАО в приповерхностных хранилищах 1960-х годов, были обнаружены девять штаммов микроорганизмов с бродильным типом метаболизма, факультативных анаэробов, относящихся к родам *Bacillus* (Gr+, палочки и споры) и *Flavobacterium* (Gr-, короткие палочки с округленными краями, одиночные и в парах). Это распространенные почвенные бактерии, способные развиваться при рН=4-9, T=+18-30°C и выступать деструкторами силикатных материалов.

■ In order to ensure safety of long-term storage of conditioned radwaste forms in surface repositories, action must be taken to consider and prevent all potentially significant factors that may work to reduce reliability of engineered barriers that prevent release of radionuclides into the environment. Specialists of SUE SIA Radon Moscow, jointly with the Department of Microbiology in the Lomonosov Moscow State University, have completed a first-of-the-kind study of microbiological corrosion in cement compounds with inclusion of radwaste and developed measures to prevent it.

If there is moisture present in the repositories, air circulation is impeded (optionally anaerobic conditions), and pH and temperature levels are appropriate, the radwaste-inclusive cement compound may over time become a host for associations of micro organisms, which may generate a range of products that will act adversely upon the cement matrix – organic products, sulphuric and nitric acids, hydrogen sulphide, carbon dioxide, nitrogen, etc. These may initiate disintegration of micro-structure, cause development of internal cracks and micro-pores, which will then grow multi-fold as a result of dampness and temperature variations, deteriorating the level of safety of conditioned radwaste storage.

The micro organisms can feed on components contained in the solid and liquid low and intermediate-level radwaste – cellulose-containing materials (cotton waste, fragments of wooden packing), concentrates of mineral salts in liquid radwaste (nitrates, sulphates, chlorides, etc.), spent mineral oils and organic liquids. Currently, thanks to improvements in the segregation processes, the probability of cellulose-containing solid waste being incorporated into the cement compound has been reduced considerably. However, cementation of water-based salty and organic liquid radwaste is still associated with inclusion into the compound of substrates that may accommodate and allow development of certain micro biotic species.

Experimental scientific research started in 2000, when core samples of the cement matrix were collected as a result of drilling of the cemented radwaste monolith in near-surface radwaste repositories arranged in the 1960s, and were discovered to host nine strains of micro organisms with fermentative metabolism: optional anaerobic species belonging to the *Bacillus* (Gram-positive, bacilli and spores) and *Flavobacterium* (Gram-negative, short bacilli with rounded ends, single and in pairs) genera. These are common soil bacteria, capable of developing at pH=4-9, T=+18-30°C and act as destroyers of silicate materials.

In 2000-2003, representative core samples were collected from a number of near-surface repositories at SUE SIA

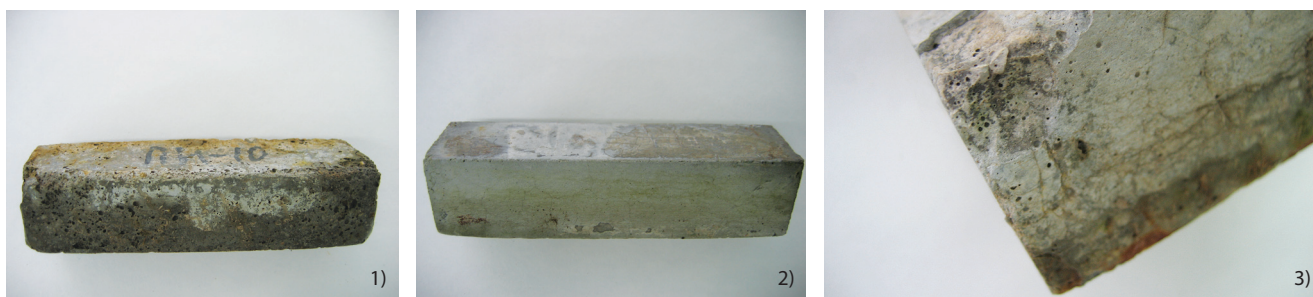


Рис. 1. Состояние модельных цементных образцов с РАО в возрасте твердения 8,5 лет в условиях приповерхностных хранилищ: 1,3 – без биоцидных добавок; 2 – с биоцидной добавкой в количестве 1% мас.

Fig. 1. Appearance of reference samples of radwaste-containing cement matrix of 8.5 years of solidification as placed in near-surface repositories: 1,3 – without biocidic additives; 2 – with a biocidic additive of 1% by weight

В 2000-2003 годах в нескольких приповерхностных хранилищах ГУП МосНПО «Радон» были проведены отборы представительных образцов кернового материала, анализы их физико-механических свойств (радиометрия, прочность, выщелачивание радионуклидов, микроструктура) и подсчет общей зараженности микроорганизмами.

В результате показано повреждение микроструктуры цементной матрицы и наличие ассоциации микроорганизмов в цементных компаундах с РАО, хранящихся более 30 лет. Общая обсемененность микроорганизмами, определенная методом прямого подсчета по Виноградскому, составляла до 10^2 - 10^4 КОЕ/г.

В 2001-2003 годах для изучения возможной микробиологической коррозии цементной матрицы были приготовлены и размещены в приповерхностных хранилищах цементные образцы с точным количеством различных имитаторов РАО – нитратсодержащих ЖРО (раствор нитрата натрия 300 г/л), маслосодержащих ЖРО (5-20% мас. органических жидкостей и радиоактивных технических масел в составе ЖРО), целлюлозосодержащих ТРО (до 5% мас.). Часть образцов содержала различные биоцидные добавки отечественного и импортного производства.

Ежегодно в течение 2001-2010 годов проводится мониторинг состояния, отбор, физико-химический, микроструктурный и микробиологический анализ образцов. В результате многолетних экспериментов:

- установлены локальные разрушения микроструктуры в образцах без биоцидных добавок, влияющие на прочность цементных компаундов с РАО (рис. 1);
- выделены и установлены по тинкториально-морфологическим признакам до вида и рода микроорганизмы и тип их метаболизма (рис. 2);

Radon Moscow, and their physical and mechanical properties (radiometry, hardness, leaching rate of radionuclides, micro-structure) analysed, together with determination of their overall contamination with micro organisms.

The results revealed damage to cement matrix micro-structure, and presence of associations of micro organisms in the radwaste-inclusive cement compounds that have been in storage for over 30 years. Total contamination with micro organisms, as calculated using the Vinogradsky direct count method, measured 10^2 - 10^4 colony-forming units per gram.

During 2001-2003, to further study potential microbiological corrosion of cement matrix, cement samples were made and placed in near-surface repositories that contained a precise amount of various radwaste simulators: nitrate-containing liquid radwaste (sodium nitrate solution 300 g/litre), oil-containing liquid radwaste (5-20% by weight of organic liquids and radioactive process oils included in the liquid radwaste), cellulose-containing solid radwaste (up to 5% by weight). Some of the samples contained various substances that act as biocides, both domestically produced and imported.

During 2001-2010, annual inspections were performed to establish the status, take samples, measure physical, chemical, micro-structural and microbiological properties of the samples. As a result of several years of experimentation, the following was accomplished:

- Presence of local damages to micro-structure was established in those samples that did not contain biocidic additions that influence the strength of cement compounds that contain the radwaste (fig. 1);
- Species and genera of the found micro organisms were established along with their type of metabolism using a number of tinctorial and morphological indicators (fig. 2);

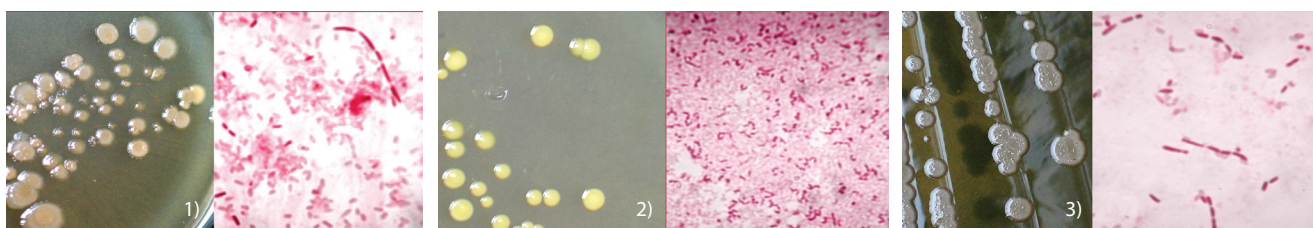


Рис. 2. Микроорганизмы бродильного типа метаболизма, населяющие цементные компаунды с маслосодержащими РАО в возрасте твердения 3,5 года: 1 – Bacillus; 2 – Rhodococcus; 3 – Mycobacterium. Фотографии накопительных культур в чашках Петри (слева) и чистых культур под микроскопом (справа, прокрашенные фуксином, увеличение *1000)

Fig. 2. Micro organisms of fermentative metabolism found to populate cement compounds with oil-containing radwaste of 3.5 years of solidification: 1 – Bacillus; 2 – Rhodococcus; 3 – Mycobacterium. Photographs of enrichment cultures in Petri plates (left) and pure growths as viewed under a microscope (right, rosein-coloured, magnified *1,000)

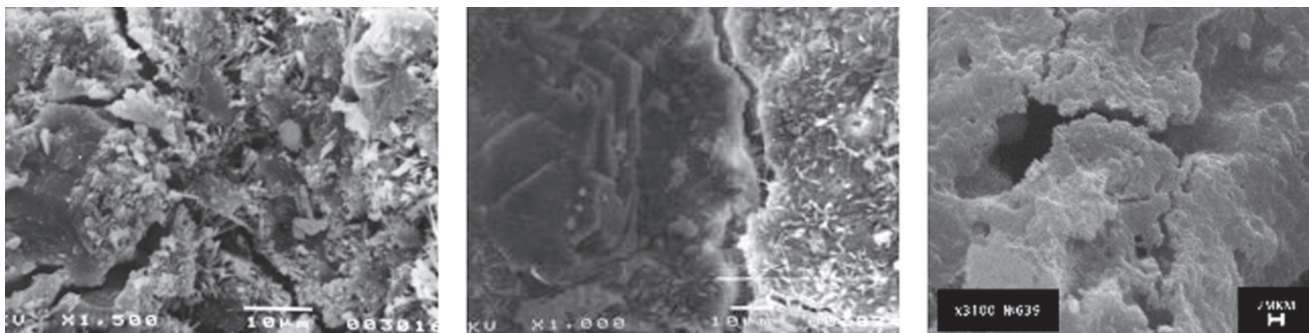


Рис. 3. Микроструктура цементных образцов с нитратсодержащими РАО без биоцидов в возрасте твердения 5 лет (микрофотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа, увеличение *1500, *1000, *3100)

Fig. 3. Micro-structure of cement samples with nitrate-containing radwaste without biocides of 5 years of solidification (micro photographs obtained using a scanning electronic microscope, magnified *1,500, *1,000, *3,100)

- хроматографическими методами определены концентрации агрессивных веществ (уксусная, бутановая, пропионовая кислоты, CO_2 , N_2), выделяемых ассоциацией данных микроорганизмов в единицу времени на единицу объема цементного компаунда с РАО;

- проведены эксперименты по выявлению деструктивных процессов цементной матрицы, протекающих в результате именно биогенного воздействия, без сопутствующих процессов внутренней контракции, внешнего воздействия влаги и температурных сезонных перепадов;

- осуществляется математическое прогнозирование величины биокоррозии и ее значимости для безопасного хранения кондиционированных форм РАО;

- проведены сравнительные исследования биоцидной активности по отношению к выделенным микроорганизмам и физико-химической совместимости с компонентами цементного раствора различных биоцидных добавок отечественного и импортного производства;

- у радиоактивных цементных компаундов с биоцидными добавками исследованы свойства, регламентированные ГОСТ Р 51883-2002, а также оказывающие влияние на технологические параметры при цементировании ЖРО (см. таблицу).

ВОЗДЕЙСТВИЕ АГРЕССИВНЫХ МЕТАБОЛИТОВ НА ЦЕМЕНТНУЮ МАТРИЦУ

Определено, что в нитратсодержащих цементных образцах развиваются бактерии с денитрифицирующим типом метаболизма. Микробиологическими исследованиями установлена принадлежность выделенных микроорганизмов-хемоорганотрофов к роду *Pseudomonas*, выделены три штамма, один из которых достоверно отнесен к виду *Pseudomonas aeruginosa*: степень ДНК-ДНК-гибридизации выделенного штамма (*Ps.aeruginosa* 64,4+0,5 мол. % GC) и реперного образца (*Ps.aeruginosa* 64,2 мол. % GC) составила 88+5%.

Экспериментально установлено, что, используя нитраты в качестве питательной среды, такие бактерии выделяют в процессе жизнедеятельности свободный азот в количестве 6-18 мл/сут (1-2,5 мл/сут – в образцах с биоцидом) на 1 см³ цементного компаунда, органические кислоты (пропионат- и бутират-анион) – 0,003-0,04 ммоль/сут. Учитывая пористость цементной матрицы, можно предположить, что часть биогенного азота свободно распределяется в ее объеме, однако в образцах без биоцидов зафиксированы внутренние расходящиеся трещины, вызван-

- Using chromatographic methods, measurements were taken of concentrations of aggressive substances (acetic acid, butanoic acid, propionic acid, CO_2 , N_2), released by the microorganism associations per unit of time per unit of volume of the radwaste-containing compound;

- Experiments were carried out to detect any destructive processes occurring in the cement matrix as a result of biological impacts alone, disregarding the concurrent processes of internal contraction, external impact of moisture and seasonal temperature fluctuations;

- Mathematical modelling was performed to predict the extent of bio-corrosion and its significance to safety of storage of conditioned radwaste forms;

- Comparative research was performed of biocidal action by various domestic and imported biocides upon the found microorganisms, as well as physical and chemical compatibility of the biocides with the mortar components;

- Research was performed to measure those properties of biocide-containing radioactive cement compounds that are prescribed by the GOST R 51883-2002 regulation, as well as those properties that are important for the liquid radwaste cementation process (see table).

IMPACT OF AGGRESSIVE METABOLITES ON CEMENT MATRIX

It has been determined that nitrate-containing cement samples develop bacteria with de-nitrifying metabolism. Microbiological research has shown that the separated chemoorganotroph microorganisms belong to the *Pseudomonas* genus, and three strains have been identified, one of which was reliably determined to belong to the *Pseudomonas aeruginosa* species: degree of DNA-DNA-hybridisation of the separated strain (*Ps.aeruginosa* 64.4+0.5 mol. % GC) and of the reference sample (*Ps.aeruginosa* 64.2 mol. % GC) was 88+5%.

It was experimentally established that using nitrates as the nutrient, such bacteria release as a consequence of their life activities about 6-18 ml/day of free nitrogen (1-2.5 ml/day in biocide-including samples) per 1 cm³ of cement compound, organic acids (propionate- and butyrate-anion) – 0.003-0.04 mmol/day. Considering porosity of the cement matrix, one could assume that some of the biogenic nitrogen freely dissolves in its volume; however, samples that do not contain biocides registered to have internal propagating cracks caused by local pressure drops in crystalline junctions (fig. 3).

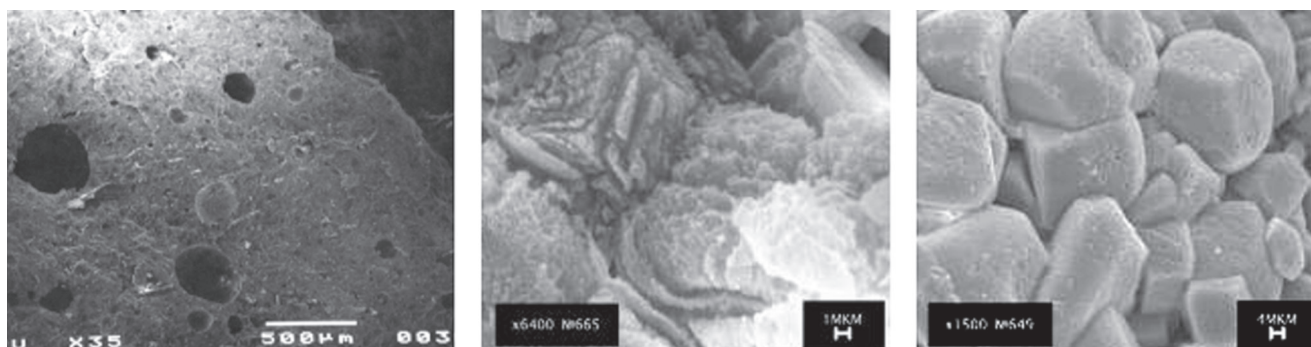


Рис. 4. Микроструктура цементных образцов с маслосодержащими и нитратсодержащими РАО без биоцидов в возрасте твердения 3,5 года (микрофотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа, увеличение *35, *6400, *1500)
 Fig. 4. Micro-structure of cement samples with oil-containing and nitrate-containing radwaste without biocides of 3.5 years of solidification (micro photographs obtained using a scanning electronic microscope, magnified *35, *6400, *1500)

ные локальными перепадами давления в кристаллических сростках (рис. 3).

В маслосодержащих цементных образцах развиваются бактерии с бродильным типом метаболизма. Микробиологическими исследованиями установлена принадлежность выделенных микроорганизмов-хемоорганотрофов к родам *Bacillus* (палочки и споры), *Rhodococcus* (плеоморфные кокки и палочки), *Mycrobacterium* (тонкие палочки в цепочках, со следами ветвления, V-формы). В процессе жизнедеятельности они выделяют CO_2 (0,4-4,7 мл/сут на 1 cm^3 цементного образца) и органические кислоты (ацетат-, бутират-анаоны) – 0,11-0,3 ммоль/сут. В ходе реакций биогенных органических кислот и углекислоты с гидратированными цементными минералами, прежде всего с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кубическими гидроалюминатами, отвечающими за прочность цементной матрицы в поздние сроки твердения, образуются растворимые соли кальция (ацетаты, гидрокарбонаты), что приводит к развитию пор на поверхности кристаллов и деформации кристаллических сростков (рис. 4).

БИОЦИДНАЯ ЗАЩИТА

Для предотвращения микробиологической коррозии неорганических минеральных материалов в строительной отрасли принято использовать биоцидные химические до-

Oil-containing cement samples develop bacteria with fermentative metabolism. Microbiological research has established that the separated chemoorganotroph micro organisms belong to the *Bacillus* (bacilli and spores), *Rhodococcus* (pleomorphic cocci and bacilli), *Mycrobacterium* (fine bacilli in chains, with traces of branching, V-forms) genera. As a consequence of their life activities, these release CO_2 (0.4-4.7 ml/day per 1 cm^3 of cement sample) and organic acids (acetate-, butyrate-anions) – 0.11-0.3 mmol/day. During reactions between biogenic organic acids and carbonic acids with hydrated cement minerals, primarily $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and cubic hydro aluminates, which are responsible for the strength of the cement matrix during later periods of solidification, soluble calcium salts (acetates, hydro carbonates) form, causing development of pores on the surfaces of crystals and deformation of crystal-line joints (fig. 4).

BIOCIDIC PROTECTION

The normal practice in the construction industry for prevention of microbiological corrosion of non-organic mineral materials is utilisation of biocidic chemical additives. Specialists of SUE SIA Radon Moscow have studied whether they could also be used to provide biocidic protection for cemented radwaste.

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПАУНДОВ С РАО, СОДЕРЖАЩИХ 1% МАС. БИОЦИДА ПРИ ВОДОЦЕМЕНТНОМ ОТНОШЕНИИ В/Ц=0,6

PROPERTIES OF RADWASTE-INCLUDING CEMENT COMPOUNDS THAT CONTAIN 1% BY WEIGHT OF BIOCIDES WITH WATER-CEMENT RADIO W/C=0.6

Вид добавки Additive type	Растекаемость цементного раствора, мм Mortar spreadability, mm	Сроки схватывания, час Setting time, hours	Прочность на сжатие, МПа Compression strength, MPa				Скорость выщелачивания ^{137}Cs после 14-28 суток испытаний, г/см ² *суток ^{137}Cs leaching rate after 14-28 days of testing, g/cm ² *day
			28 суток 28 days	После радиационного облучения After exposure to radiation	После 30 циклов замораживания – оттаивания -40...+40°C After 30 cycles of freezing – thawing -40...+40°C	После 90 суток в воде After 90 days submerged in water	
Без биоцида No biocide added	>240	>3	13,8	12,0	9,3	26,4	2,03-0,76*10 ⁻³
1		>3	31,1	30,7	29,0	33,0	2,43-1,06*10 ⁻³
2		>4	21,1	17,6	33,0	26,4	1,69-0,69*10 ⁻³
3		>3	28,8	18,9	30,4	33,1	1,72-0,78*10 ⁻³
4		>3	29,3	26,7	38,3	23,0	2,14-1,01*10 ⁻³

бавки. Специалисты ГУП МосНПО «Радон» изучили возможность их применения для биоцидной защиты зацементированных РАО.

Проведенные исследования подтверждают, что возможно предотвратить микробиологическую коррозию на стадии приготовления радиоактивного цементного компаунда. Сравнительный анализ биоцидных и бактериостатических свойств различных химических добавок показал наличие эффективных препаратов отечественного производства. Их минимальные концентрации для подавления роста характерных для приповерхностных хранилищ бактерий *Nocardia polychromogenes*, *Micrococcus luteus*, *Bacillus sphaericus*, *Rhodotorula pilimanae*, *Pseudomonas aeruginosa* составляют 0,0015-0,003 мг/мл, для полного обеззараживания – 0,003-0,006 мг/мл.

При использовании биоцидных химических добавок для цементирования жидких и твердых РАО важно, чтобы компоненты матрицы были химически совместимы с ними, и введение добавок не ухудшало технологических и регламентированных свойств цементных компаундов с РАО.

В результате физико-химических исследований семи биоцидных полимерных композиций выбраны добавки отечественного производства, удовлетворяющие требованиям процесса цементирования РАО, в некоторых случаях не только не снижающие, а улучшающие свойства цементных компаундов. Как видно из таблицы и рисунка 5, свойства цементных компаундов, содержащих биоцидные добавки, эффективные по отношению к микробиоте приповерхностных хранилищ, удовлетворяют технологическим и регламентированным ГОСТ Р 51883-2002 требованиям.

Созданные цементные композиции «Бизон» (ТУ 5743-159-46854090-2003) и «СПЦК» (ТУ 5734-001-56873527-2006) [1], содержащие данные биоцидные добавки, были успешно использованы на ГУП МосНПО «Радон» при герметизации «исторических» хранилищ зацементированных РАО в 2003-2007 годах. Они также применяются в технологиях цементирования жидких и твердых РАО на миниблочной высокопроизводительной установке и установке пропитки высокопроницаемыми цементными растворами зольного остатка от сжигания РАО [2-4].

Таким образом, многолетний мониторинг состояния зацементированных радиоактивных отходов, размещенных в приповерхностных хранилищах ГУП МосНПО «Радон», позволяет своевременно отслеживать факторы потенциальной опасности и разрабатывать эффективную защиту от них.

Литература / References:

1. Баринов А.С. Модифицирующие комплексные добавки в технологиях цементирования радиоактивных отходов / А.С. Баринов, А.П. Варлаков, О.А. Горбунова // Медицина труда и промышленная экология. – 2006. – №2. – С. 29-34.
2. Патент RU № 2197760. Биоцидный цементный раствор / ГУП МосНПО «Радон», Варлаков А.П., Горбунова О.А., Баринов А.С., Ефимов К.М., Гембицкий П.А. - приор. 25.04.01, опублик. 27.01.2003, бюл. №3.
3. Патент RU № 2317605. Способ цементирования жидких радиоактивных отходов, содержащих минеральное масло и/или органические жидкости, и устройство для его осуществления / ГУП МосНПО «Радон», Варлаков А.П., Горбунова О.А., Невров Ю.В., Дмитриев С.А., Баринов А.С. - приор. 04.07.2006, опублик. 20.02.2008, бюл. №5.
4. Патент RU № 2199164. Устройство для цементирования пропиткой мелкодисперсных радиоактивных и токсичных отходов / ГУП МосНПО «Радон», Варлаков А.П., Горбунова О.А., Невров Ю.В., Баринов А.С., Лифанов Ф.А. – приор. 18.04.01, опублик. 20.02.2003, бюл. №5.

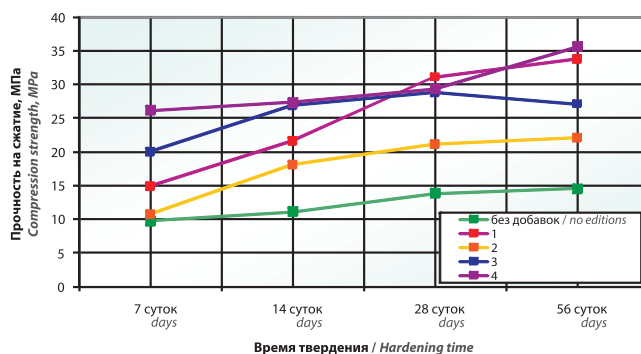


Рис. 5. Влияние биоцидных добавок на прочность цементных компаундов с РАО
Fig. 5. Influence of biocidal additives on strength of cement compounds with radwaste

Research that has been performed confirms that it is possible to prevent microbiological corrosion during the making of the radioactive cement compound. Comparison between biocidal and bacteriostatic properties of various chemical additives has revealed that there are efficient nationally-produced preparations available for that purpose. Their minimal concentrations sufficient to suppress growth of those bacteria that are common in near-surface repositories (*Nocardia polychromogenes*, *Micrococcus luteus*, *Bacillus sphaericus*, *Rhodotorula pilimanae*, *Pseudomonas aeruginosa*) measure within 0.0015-0.003 mg/ml, and to completely disinfect, 0.003-0.006 mg/ml is sufficient.

For biocidal chemical additives intended to be used in cementation of liquid and solid radioactive waste, it is important that they are chemically compatible with the components of the matrix, so that introduction of the additives does not worsen the technological and code-regulated properties of the cement compounds that incorporate radwaste.

As a result of physical and chemical research performed over seven biocidal polymer compositions, domestically-produced agents have been chosen that meet the requirements of the radwaste cementation process, and in some cases not only maintain, but actually improve the properties of the cement compounds. As evident from the table and figure 5, the properties of those cement compounds that contain additions of biocides demonstrate that the biocides have been effective in suppressing the micro biota of near-surface repositories, and also meet the process requirements and the requirements stipulated by GOST R 51883-2002.

A number of cement compositions have been created: 'Bison' (specification TU 5743-159-46854090-2003) and 'SPCK' (specification TU 5734-001-56873527-2006) [1], which contain these biocidal additions and have been successfully tested by SUE SIA Radon Moscow for leak-proofing the 'historic' repositories of cemented radioactive waste in 2003-2007. They are also being used in the liquid and solid radwaste cementation processes implemented on the small-scale mortar batching plant and the plant for impregnation of post-incineration radwaste ash residue with highly-penetrating cement-based mortar [2-4].

Thus, many years of monitoring of the status of cemented radioactive waste placed in near-surface repositories of Radon Moscow have enabled timely identification of potential risk factors and development of effective protection measures against these factors.