

О.М. Воробйов<sup>1</sup>, В.Г. Михайленко<sup>2</sup>, В.О. Юрченко<sup>1</sup>, А.І. Решетченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

<sup>2</sup>Інститут енергетичних машин і систем ім. А.М. Підгорного НАН України

## ВИКОРИСТАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ СОДОВОГО ПОМ'ЯКШЕННЯ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ РАДІО З РІДКИХ ВІДХОДІВ

В експериментальних дослідженнях ефект видалення радіо з реальних рідких радіоактивних відходів досягав 100% (при вхідній активності 22,2 Бк/л), при содовому пом'якшенні модельної радіоактивних рідини – 99,4 % (при вхідній активності 137 Бк/л). Встановлено, що високий вміст магнію в радіоактивних рідинах заважав осаджуватись кальцію, ефективність якого позитивно корелювала з ефективністю видалення Ra-226.

**Ключові слова:** рідкі радіоактивні відходи, радій, содове пом'якшення, ефект видалення, кальцій, магній.

### Постановка проблеми

У сховищах ДСП «Об'єднання «Радон» накопичено 789 куб. метрів рідких радіоактивних відходів (РАВ), активність яких складає  $1\,1,08 \times 10^{13}$  Бк [1]. Як зазначено в документах Technical Meeting on Managing Naturally Occurring Radioactive Material Legacy, проведений 11-15 грудня 2023 р. під егідою МАГАТЕ [3], процеси переробки рідких радіоактивних відходів (РАВ) спрямовані на зменшення об'єму відходів при видаленні радіонуклідів з основної маси відходів [2-6]. Процеси переробки призводять до створення концентрованого потоку відходів в осадах (які необхідно додатково кондиціонувати) та супернатанту/дистиляту, який часто можна звільнити від регуляторного контролю та або безпосередньо скидати в природне середовище, або ж скидати після додаткової обробки.

Найпоширенішими методами переробки рідких РАВ є [2]:

— Хімічний: осадження з використанням таких хімікатів, як хлорид барію, сульфат натрію, фероціанід калію, сульфат міді тощо. Отриманий осад, який містить основну частину радіоактивності, потребує кондиціонування;

— Випаровування водних або органічних розчинів концентрує радіонукліди та призводить до дуже високого коефіцієнта зменшення об'єму відходів, а також високого коефіцієнта дезактивації. Отриманий концентрат необхідно додатково кондиціонувати;

— Іонний обмін: екстракція селективними іонообмінними смолами, як органічними, так і неорганічними. Відпрацьовану смолу необхідно згодом кондиціонувати;

— Мембранні методи (зворотний і електроосмос, нано- та ультрафільтрація) в

поєднанні з іншими методами обробки (хімічна обробка або процеси іонного обміну) можуть бути використані для подальшого покращення дезактивації відпрацьованих рідин. Використані мембрани та концентрати необхідно додатково кондиціонувати.

### Аналіз останніх досліджень та публікацій

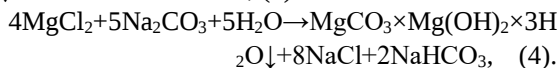
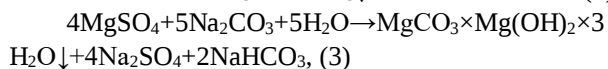
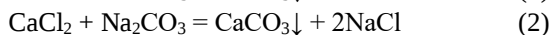
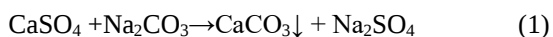
Останні дослідження у сфері очищення рідких радіоактивних відходів показують значні покращення в технологіях, зокрема в методах сорбції, мембранної фільтрації та дистиляції [15-16]. За даними [7], наразі відомо понад двадцять фізико-хімічних методів очищення вод від радіоактивних забруднень. Найбільш широке застосування на практиці знайшли такі: реагентний (вапнування, коагуляція, флокуляція та ін), сорбційний, іонообмінний, електрохімічні (електроліз, електрокоагуляція, електродіаліз, електрофорез та ін.), зворотний осмос (гіпер- та ультрафільтрація), екстракція, кристалізація (випарювання), центрифугування. Самостійно жоден із зазначених вище методів не може забезпечити випуск очищених стічних вод у водоймища рибо-господарського та питного призначення. Тільки в комбінації з усіма методами та використанням новітніх технологій можливе очищення вод від радіоактивних забруднень, важких металів і токсичних сполук, що відповідає сучасним екологічним вимогам.

Наприклад, при комплексній переробці відходів титанового виробництва торій та дочірні продукти його розпаду переважно концентруються в хлоридних відходах, що підлягають знешкодженню шляхом переведення всіх полівалентних металів у водонерозчинний стан та подальшому похованню у сховищах. Виділення Th-232 з хлоридних розчинів вирішується шляхом нейтралізації вихідних розчинів

до рН 7÷8 будь-яким лужним реагентом,. Більш складний процес локалізації інших радіонуклідів – дочірніх продуктів розпаду торію, головним чином Ra-228 та Ra-224. Концентрація радію в технологічних розчинах та стічних водах після їх очищення від полівалентних металів зазвичай становить  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  г/дм<sup>3</sup>, а активність розчинів - 10-100 кБк/кг [7].

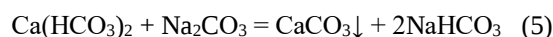
Для вилучення радію з розчинів і стічних вод можуть бути використані летка вугільна зола, цеоліти, різні неорганічні сорбенти та полімерні сорбенти, що є сополімерами гліколів з дикарбоновими кислотами. Дуже перспективними для вилучення різних радіонуклідів, у тому числі і радію, є біосорбенти. У виробничій практиці найбільше застосування для дезактивації знаходять способи, засновані на співосажденні радію з сульфатом барію. Особливості поведінки радію при знешкодженні відходів обумовлені тим, що радію у розчинах завжди присутній у мікроконцентраціях, причому, як правило, у розчинах знаходяться інші елементи, концентрація яких на кілька порядків більша [2, 7]. Досліджувана в статті технологія видалення радію зі стічної води заснована на розумінні того, що розчинність карбонатів лужноземельних металів (2 група періодичної системи) знижується від магнію до радію. Таким чином, якщо осадити кальцій у вигляді карбонату кальцію, то в осад повинен перейти і радію, принаймні, з тим же коефіцієнтом відділення. В результаті концентрація радію має кардинально знизитися.

Содовий метод пом'якшення води [8-11] заснований на переході катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  в осад у результаті обробки кальцинованою содою для усунення постійної жорсткості:



Хімічні способи пом'якшення води полягають в обробці її розчинами певних хімічних сполук з метою зв'язування іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  та інших в нерозчинні сполуки, що легко видаляються. Додаванням гашеного вапна усувають тимчасову (карбонатну) жорсткість, додаванням соди - постійну (некарбонатну) жорсткість. З метою одночасного усунення обох видів жорсткості застосовують суміш гашеного вапна й соди - содово-вапняний метод. При пом'якшенні води содово-натрієвим методом воду обробляють содою і гідроксидом натрію [8]. Якщо карбонатна жорсткість приблизно дорівнює

некарбонатній, соду можна зовсім не додавати, оскільки необхідна кількість її для пом'якшення такої води утворюється в результаті взаємодії гідрокарбонатів з NaOH. Доза кальцинованої соди збільшується у міру підвищення некарбонатної жорсткості води. Для пом'якшення води, що вживається для живлення парових котлів низького тиску, може використовуватися содо-регенеративний метод, заснований на відновленні соди в процесі пом'якшення:



Вапняно-содовий метод досить простий, невибагливий у використанні, не потребує складного обладнання, та дозволяє отримувати відходи у твердому вигляді, але невелика глибина пом'якшення, та високі витрати реагентів обмежують його використання. Частіше всього вапняно-содовий метод використовують на початку очистки, або для попереднього пом'якшення перед іонообмінним та баромембранним методами очистки [8-10].

## Мета статті

Метою роботи є визначення ефективності видалення радію з рідких відходів методом содового пом'якшення.

## Виклад основного матеріалу

**Об'єкти та методи дослідження.** Об'єктами дослідження були реальні та модельні рідкі середовища, що утворюються у сховищах приповерхневого типу для захоронення короткоіснуючих низькоактивних відходів.

Реальні рідкі відходи – рідини з контейнерів шламу Полтавського НГДУ. Репрезентативні проби відібрані на Харківській філії ДСП «Об'єднання «Радон». Фізико-хімічних показників цих проб представлені в табл. 1

Таблиця 1  
Фізико-хімічний склад досліджених рідких відходів (рідин з контейнерів шламу)

| № з/п    | Найменування показника | Концентрація (мг/л) в |                 | Концентрація (мг/кг) в |
|----------|------------------------|-----------------------|-----------------|------------------------|
|          |                        | Контейнері 46/7       | Контейнері 20/7 | Контейнері 38/7 мг/кг  |
| <u>1</u> | рН                     | 5,8                   | 5,1             | 6,4                    |
| <u>2</u> | Хлориди                | 6170                  | 9500            | 502                    |
| <u>3</u> | Сульфати               | 450                   | 520             | 535                    |
| <u>4</u> | Натрій                 | 2104                  | 3019            | 118                    |

Продовження таблиці 1.

|    |                   |       |       |        |
|----|-------------------|-------|-------|--------|
| 5  | Калій             | 86    | 141   | 48     |
| 6  | Кальцій           | 701   | 1002  | 338    |
| 7  | Магній            | 1980  | 5400  | 1165   |
| 8  | Залізо (загальне) | 902   | 1548  | н/в    |
| 9  | Свинець           | н/в   | н/в   | н/в    |
| 10 | Цинк              | 0,4   | 0,02  | н/в    |
| 11 | Нікель            | 0,2   | 0,82  | 1,5    |
| 12 | Кобальт           | 0,4   | 0,7   | 9,6    |
| 13 | Ртуть             | н/в   | н/в   | н/в    |
| 14 | Кадмій            | н/в   | н/в   | н/в    |
| 15 | Молібден          | 0,003 | 0,004 | 0,005  |
| 16 | Хром              | н/в   | н/в   | н/в    |
| 17 | Ванадій           | 0,02  | 0,1   | 0,4    |
| 18 | Мідь              | 0,052 | 0,05  | н/в    |
| 19 | Миш'як            | н/в   | н/в   | н/в    |
| 20 | Марганець         | 6,2   | 8,3   | н/в    |
| 21 | Нафтопродукти     | 55    | 85    | 524000 |

Результати визначення питомої активності та нуклідного складу рідин з контейнерів представлено в табл. 2.

Таблиця 2

Питома активність та нуклідний склад досліджених рідких відходів

| Характеристика проби      | Термін вимірювання, сек. | Геометрія вимірювання | Ra-226, Бк/л | (мг-екв. R а) |
|---------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------|---------------|
| Рідина з контейнера №38/7 | 14076                    | Маринеллі             | 168,0        | 4,54E-06      |
| Рідина з контейнера №20/7 | 12797                    | Маринеллі             | 33,4         | 9,02E-07      |
| Рідина з контейнера №46/7 | 19929                    | Маринеллі             | 22,2         | 6,00E-07      |

Моделльні рідини виготовляли шляхом вилуговування Ra-228 з радіоактивного шламу в водопровідну воду. Для отримання модельної рідини №1 використали окалину з корпусу спалювання (вміст Ra-226  $1,99 \cdot 10^5$  Бк/кг), модельної рідини №2 – окалина з корпусу НКТ (вміст Ra-226  $1,88 \cdot 10^3$  Бк/кг). Співвідношення шламу: вода складало приблизно 1:10. В отриманих суспензіях після фільтрування визначали концентрацію кальцію та магнію. Отримані дані представлені в табл. 3.

Таблиця 3

Концентрація кальцію в модельних рідинах, та їх питома активність

| Модельна рідина | Концентрація кальцію, мг/дм <sup>3</sup> | Ra-226, Бк/л |
|-----------------|------------------------------------------|--------------|
| №1              | 3520                                     | 137,0        |
| №2              | 360                                      | 29,1         |

Всі експериментальні дослідження виконували в спеціалізованій лабораторії, акредитованій на роботу з радіоактивними речовинами та оснащених необхідними засобами захисту персоналу.

Пробу досліджуваної радіоактивної рідини (~850 мл) нейтралізували до pH 7,5 – 8,0 після чого підігрівали до 40°C та відфільтрували під вакуумом через паперовий фільтр «синя стрічка». У відміреному об'ємі проби (800 мл) визначали концентрацію радію. Потім до зазначеного об'єму додавали розрахований об'єм розчину кальцинованої соди концентрацією 200 г/л. Розрахунок необхідного об'єму розчину кальцинованої соди ( $V_{Na_2CO_3}$ , мл) базувався на рівняннях 1, 2, 5 та визначеній концентрації  $Ca^{2+}$  в досліджуваній рідині. Як видно з вказаних рівнянь, для осадження солей кальцію на 1 мг-екв  $Ca^{2+}$  витрачається 1 мг-екв  $Na_2CO_3$  (або 53 мг). Отже, для осадження іонів  $Ca^{2+}$  необхідна наступна маса  $Na_2CO_3$ :

$$M_{Na_2CO_3} = N_{Ca^{2+}} \cdot 53, \quad (6)$$

де  $M_{Na_2CO_3}$  – приведена маса  $Na_2CO_3$ , мг/л,

$N_{Ca^{2+}}$  – концентрація  $Ca^{2+}$  в досліджуваній рідині, мг-екв/л;

53 – маса мг-екв  $Na_2CO_3$ , мг/ мг-екв.

Далі через відомий об'єм проби досліджуваної рідини ( $V_{д.р.}$ , л) та концентрацію розчину  $Na_2CO_3$  ( $C_{Na_2CO_3} = 200 \cdot 10^3$  мг/л) розраховували необхідний об'єм розчину кальцинованої соди ( $V_{Na_2CO_3}$ , л):

$$V_{Na_2CO_3} = V_{д.р.} \cdot M_{Na_2CO_3} / C_{Na_2CO_3} \quad (7)$$

Після додавання розчину кальцинованої соди суміш ретельно перемішували і залишали при температурі 40°C (на водяній бані) на 4 год для дозрівання осаду. Через 4 год пробу фільтрували під вакуумом через фільтр «синя стрічка» і у фільтраті визначали концентрацію радію. Потім у фільтраті визначали залишкову концентрацію кальцію.

Для вимірювання активності радію в досліджуваних рідинах використовували спектрометр енергій гамма-випромінювання СЕГ-001 "АКП-С", призначений для вимірювання активності, питомої активності та об'ємної активності гамма-випромінюючих радіонуклідів у лічильних зразках, виготовлених з радіоактивних відходів та об'єктів зовнішнього середовища, з використанням сучасних напівпровідникових гамма-спектрометрів, внесених до Державного реєстру засобів вимірювальної техніки України [12].

Концентрацію кальцію визначали титриметрично з Трилоном Б та мурексидом в якості індикатора (комплексометричне визначення), концентрацію магнію визначали як різницю між жорсткістю рідини та концентрацією в ній кальцію. Жорсткість досліджуваних рідин визначали титриметрично з Трилоном Б та еріхромом чорним в якості індикатора (комплексометричне визначення) [13, 14].

Аналізуючи хімічний склад радіоактивних рідин з контейнерів 20/7 і 46/7 (табл. 1), відмітили переважаючі катіони та аніони в їх складі, концентрація яких перевищувала 100 мг/л.

Як видно, вміст іонів важких металів (окрім феруму) був незначний. Концентрація феруму становила від 902 (контейнер 46/7) до 1548 мг/л (контейнер 20/7). Загалом, практично вміст всіх досліджених іонів в рідині з контейнера 20/7 значно перевищував їх вміст в рідині з контейнера 46/7. Отже солеміст в рідині з контейнера 20/7 в 1,5-2 рази перевищував солеміст в контейнері 46/7. В рідині з обох контейнерів спостерігався надзвичайно високий вміст магнію та кальцію: 1980 та 701 мг/л відповідно (рідина з контейнера 46/7) і 1002 та 5400 мг/л відповідно (рідина з контейнера 20/7). Причому концентрація кальцію в цих рідинах була значно нижча за концентрацію магнію, що нетипово для природних поверхневих вод. Співвідношення Ca:Mg в рідині з контейнера 46/7 становило 0,35, а в в рідині з контейнера 20/7 – 0,19. Надзвичайно високу концентрацію в рідинах мав і натрій: 2104 і 3019 мг/л в рідинах з контейнерів 46/7 і 20/7 відповідно. Серед аніонів в досліджених радіоактивних рідинах надзвичайно високі концентрації мали хлориди: 6170 і 9500 мг/л в рідинах з контейнерів 46/7 і 20/7 відповідно.

В рідині з контейнера 46/7 виявлено 183,4 мг-екв/л катіонів та 325,4 мг-екв/л аніонів, а в рідині з контейнера 20/7 виявлено 325,4 мг-екв/л катіонів та 690,3 мг-екв/л аніонів. Результати розрахунків свідчить про наявність в цих рідинах інших аніонів (які не визначали при аналізі), наприклад, бікарбонатів та нітратів. Отже досліджувані рідини містять як некарбонатну, так і карбонатну жорсткість.

Розрахунок необхідної кількості розчину кальцинованої соди за формулами 6, 7 приведено в табл. 4.

Таблиця 4

Розрахунок маси кальцинованої соди і об'єму її розчину, який необхідно додати до проб досліджуваної рідин

| Рідина з контейнера | Необхідна маса $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , мг | Необхідний об'єм розчину $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , мл |
|---------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 46/7                | 1800                                         | 9,0                                                    |
| 20/7                | 2440                                         | 12,2                                                   |

Вплив додавання розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на активність радію в досліджуваних рідинах представлено в табл. 5.

Таблиця 5

Ефективність видалення Ra-226 з досліджуваних рідин після проведення содового пом'якшення

| Рідина з контейнера | Ra-226 у вхідній рідині, Бк/л | Ra-226 в рідині після содового пом'якшення, Бк/л | Ефект видалення Ra-226, % |
|---------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|
| 46/7                | 22,2                          | 0                                                | 100                       |
| 20/7                | 33,4                          | 7,42                                             | 77,8                      |

Як видно, содове пом'якшення радіоактивних рідин переводить радій з рідкої в тверду фазу. Ефект видалення Ra-226 з рідини досягав 100% (рідина з контейнера 46/7). Хоча вхідна концентрація Ra-226 в цій рідині була невисокою.

Вірогідно, що залишкові концентрації радію в пробі 20/7 були зумовлені надзвичайно високим вмістом магнію в рідині (5400 мг/л), який заважав ефективно осаджуватись кальцію. Це припущення було доведено виявленням залишкових концентрацій кальцію (до 1 мг-екв/л) в пробі 20/7 після проведення пом'якшення. Ефективність видалення кальцію становила: в рідині з контейнера 46/7 100%, а в рідині з контейнера 20/7 – 77,8%. В рідині з контейнера 46/7 вміст магнію був значно нижче (1002 мг/л) і доданого карбонату вистачило для повного видалення Ra-226.

Необхідно зазначити, що надзвичайно високий вміст магнію утруднював проведення комплексонометричного титрування при визначенні концентрації кальцію: маскував перехід кольору індикатора мурексиду. Для підвищення ефективності процесу пом'якшення необхідно було дещо збільшувати об'єми концентрованої розчину соди, що додаються, порівняно із розрахунками для осадження кальцію. Тому в подальших експериментах для обробки досліджуваних рідин використовували масу карбонату натрію в 1,5 рази більшу, ніж розрахована за рівняннями 1, 2, 6, 7.

Розрахунок необхідної кількості розчину кальцинованої соди (з урахуванням перевищення в 1,5 рази значень, що розраховуються за формулами 1, 2, 6, 7) для обробки рідин приведено в табл. 6. Об'єм проб оброблюваної радіоактивної рідини становив 800 мл.

Необхідно ще раз підкреслити, що високі концентрації магнію в досліджуваних радіоактивних рідинах надзвичайно маскували перехід кольору індикатора при аналітичних визначеннях з допомогою комплексонометричного титрування.

Таблиця 6

Розрахунок маси кальцинованої соди і об'єму її розчину, який необхідно додати до проб досліджуваної рідин

| Рідина з контейнера | Ra-226 у вхідній рідині, Бк/л | Ra-226 в рідині після содового пом'якшення, Бк/л | Ефект видалення Ra-226, % |
|---------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|
| 46/7                | 22,2                          | 0                                                | 100                       |
| 20/7                | 33,4                          | 7,42                                             | 77,8                      |

Вплив додавання розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на активність радію в досліджуваних рідинах представлено на рис. 1.

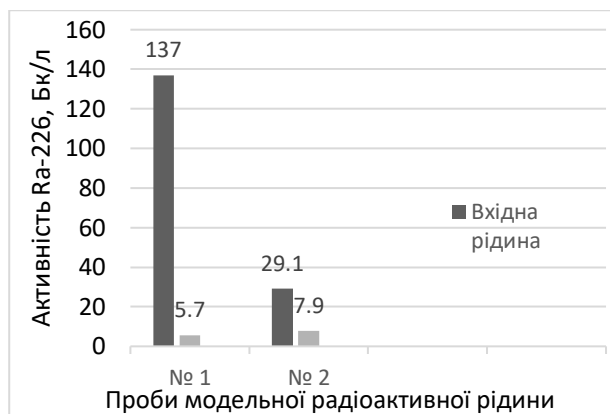


Рис. 1. Ефективність видалення Ra-226 з досліджуваних радіоактивних рідин після проведення содового пом'якшення

Як видно з проведених даних, содове пом'якшення дозволило ефективно видалити Ra-226 з проби модельної рідини №1, та дещо менш ефективно з проби модельної рідини №2. В модельних рідинах після проведення пом'якшення було виявлено залишкові концентрації кальцію в обох зразках (в модельній рідині №1 біля 2 мг-екв/л, в модельній рідині №2 – 4 мг-екв/л). Отже, відносно висока залишкова активність в модельній рідині №2 була зумовлена неефективним пом'якшенням, яке практично лише на 78% висадило кальцій, в той час як в модельній рідині №1 це осадження становило 98,9%. І це, напевно, було зумовлено підвищенням вмістом магнію в досліджуваній рідині. Причому ефективність процесу осадження кальцію позитивно корелювала з ефективністю видалення Ra-226 (рис.2).

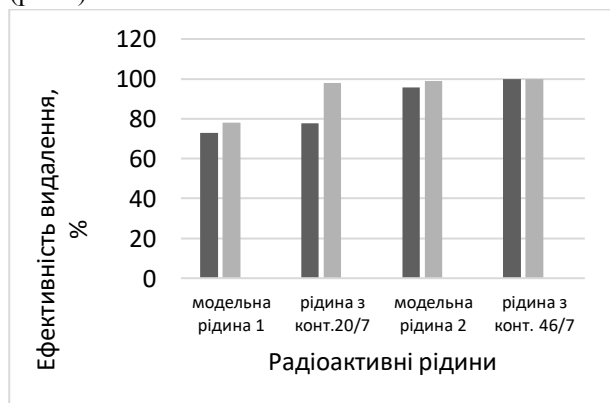


Рис. 2. Порівняльна ефективність видалення Ra-226 та кальцію після содового пом'якшення виробничих та модельних радіоактивних рідин (ряд 1 – Ra-226, ряд 2 – кальцій)

Для більш глибокого видалення Ra-226 з проби № 1 до 2 Бк/л необхідно запровадити другу ступінь очистки. Вона може бути тим же содовим пом'якшенням, бо, як показав досвід обробки радіоактивніших рідин з контейнерів, при активності Ra-226 не більше 22,2 Бк/л і достатній масі внесеного

карбонату натрію, ефект очистки може бути доведений до 100 %.

## Висновки

Процеси переробки рідких радіоактивних відходів РАО спрямовані на зменшення їх об'єму та видалення радіонуклідів з основної маси відходів. Вони призводять до концентрованого потоку відходів в осадах та утворення супернатанту/дистилату, який можна або безпосередньо скидати в природне середовище. або ж скидати після додаткової обробки.

Видалення радію з радіоактивних рідин шляхом содового пом'якшення засноване на розумінні того, що розчинність карбонатів лужноземельних металів (2 група періодичної системи) знижується від магнію до радію. Якщо осадити кальцій у вигляді карбонату кальцію, то в осад повинен перейти і радій, принаймні, з тим же коефіцієнтом відділення.

Об'єктами експериментального дослідження були реальні рідини з контейнерів шламу Полтавського НГДУ та модельні рідкі радіоактивні середовища. Всі експериментальні дослідження виконували в спеціалізованій лабораторії, акредитованій на роботу з радіоактивними речовинами та оснащеної необхідними засобами захисту персоналу.

Як показали результати експериментального содового пом'якшення реальних радіоактивних рідин, така технологія переводить радій з рідкої в тверду фазу. Ефект видалення Ra-226 з рідини досягав 100% (при вхідній активності 22,2 Бк/л). Менший ефект видалення радію (77,8 % при вхідній активності 33,4 Бк/л) і наявність залишкових концентрацій радію в одній з проб були зумовлені надзвичайно високим вмістом магнію в цій пробі (5400 мг/л), який заважав ефективно осаджуватись кальцію, що було доведено наявністю залишкових концентрацій кальцію (до 1 мг-екв/л) в пробі 20/7 після проведення пом'якшення.

Для підвищення ефективності процесу необхідно дещо збільшувати об'єми концентрованого розчину соди, що додаються, порівняно із розрахунками для осадження кальцію. Тому в подальших експериментах для обробки досліджуваних рідин використовували масу карбонату натрію в 1,5 рази більшу, ніж розрахована за формулами

Содове пом'якшення дозволило видалити Ra-226 з проби модельної рідини №1 на 99,4 % при вхідній активності 137 Бк/л та дещо менш ефективно з проби модельної рідини №2 (72,9 %) при вхідній активності 29,1 Бк/л.

В модельних рідинах після проведення пом'якшення було виявлено залишкові концентрації кальцію в обох зразках (в модельній рідині №1 біля 2 мг-екв/л, в модельній рідині №2 – 4 мг-екв/л).

Встановлено, що при содовому пом'якшенні досліджуваних рідин ефективність процесу видалення кальцію позитивно корелювала з ефективністю видалення Ra-226. Для більш глибокого видалення Ra-226 з проби № 1 до 1 Бк/л необхідно запровадити другу ступінь очистки. На другому ступені очищення можна використати як содове пом'якшення, так і інші види очистки рідин від радію – сорбцію, хімічні та мембранні методи.

### Література

1. Hossain, F. Natural and anthropogenic radionuclides in water and wastewater: Sources, treatments and recoveries [Text] / F. Hossain // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2020. – Vol. 225. – P. 106–123.
2. IAEA Library Cataloguing in Publication Data. Policies and strategies for radioactive waste management. – Vienna : International Atomic Energy Agency, 2009. – ISSN 1995–7807. – No. NW-G-1.1.
3. Шабалін Б. Г., Лавриненко О. М., Міцюк Н. Б. Дослідження радіоактивних відходів // *Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*. Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving». – 2023. – № 1 (22). – С. 75–87.
4. Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management: 7th Finnish National Report as referred to in Article 32 of the Convention. – STUK report STUK-B 218. – 2020. – 157 с. – Режим доступу: <https://www.julkari.fi/bitstream/handle/10024/140601/stuk-b259.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
5. Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management. Seventh Spanish National Report. – 2020. – 266 с. – Режим доступу: [https://www.iaea.org/sites/default/files/spain-7rm\\_english.pdf](https://www.iaea.org/sites/default/files/spain-7rm_english.pdf).
6. U.S. Department of Energy. U.S. National Report for the Seventh Review Meeting of the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management. – 2020. – 236 с. – Режим доступу: <https://www.energy.gov/sites/default/files/2020/10/f80/7th-JC-RM-United-States-NR-Final-Oct-2020.pdf>.
7. Долина Л. Ф., Гунько Є. Ю., Машихіна П. Б. Захист вод від радіоактивного забруднення: Монографія. – Д. : ЛІРА, 2016. – 477 с.
8. Тихонова І. А., Тазалова Н. М. Кінетичні закономірності процесу реагентного пом'якшення водопровідної води м. Львова // *Теорія і практика будівництва*. – 2007. – № 602. – С. 179–186.
9. Lebedev, V. N. Sulphates removal of chemical purification of baddeleite concentrate from Kovdor GOKA / V. N. Lebedev // *Enrichment of Ores*. – 2007. – № 3. – P. 42–44.
10. Нечитайло Н. П. Реагентне оброблення води в оборотних системах водопостачання // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки: наук.-техн. зб.* – 2015. – Вип. 25. – С. 175.

11. Salnikova, E. O. Choice of sedimentation reagent at sewage treatment from calcium sulphate / E. O. Salnikova // *Color Metallurgy*. – 1983. – № 12. – P. 22–24.

12. Спектрометр енергії гамма-випромінювання СЕГ-001 "АКІП-С". – Виробник БРОМ. – Режим доступу: <https://brom.ua/ru/spektrometr-energii-gamma-izlucheniia-seg-001-akp-s-40>.

13. Комплексонометричне визначення кальцію. Уніфіковані методи дослідження якості води. – Ч. 1. – Т. 1. – С. 358.

14. Комплексонометричне визначення магнію. Уніфіковані методи дослідження якості води. – Ч. 1. – Т. 1. – С. 453.

15. Advances in technologies for the treatment of low-and intermediate-level radioactive liquid wastes [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.mdpi.com/2073-4441/3/2/551>.

16. Advances in technologies for the treatment of low-and intermediate-level radioactive liquid wastes [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.iaea.org/publications/5704/advances-in-technologies-for-the-treatment-of-low-and-intermediate-level-radioactive-liquid-wastes>.

### References

1. Hossain, F. (2020). Natural and anthropogenic radionuclides in water and wastewater: Sources, treatments and recoveries. *Journal of Environmental Radioactivity*, 225, 106–123.
2. IAEA. (2009). Policies and strategies for radioactive waste management. Vienna: International Atomic Energy Agency. ISSN 1995–7807.
3. Shabalin, B. G., Lavrynenko, O. M., & Mitsiuk, N. B. (2023). Research on radioactive waste. *Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*. Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving», 1(22), 75–87.
4. Finnish National Report. (2020). Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management: 7th Finnish National Report as referred to in Article 32 of the Convention. STUK report STUK-B 218. Available at: <https://www.julkari.fi/bitstream/handle/10024/140601/stuk-b259.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
5. Spanish National Report. (2020). Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management: Seventh Spanish National Report. Available at: [https://www.iaea.org/sites/default/files/spain-7rm\\_english.pdf](https://www.iaea.org/sites/default/files/spain-7rm_english.pdf).
6. U.S. Department of Energy. (2020). U.S. National Report for the Seventh Review Meeting of the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management. Available at: <https://www.energy.gov/sites/default/files/2020/10/f80/7th-JC-RM-United-States-NR-Final-Oct-2020.pdf>.
7. Dolyna, L. F., Hunko, Y. Y., & Mashykhina, P. B. (2016). Protection of water from radioactive contamination: Monograph. Dnipro: LIRA.
8. Tikhonova, I. A., & Tazalova, N. M. (2007). Kinetic patterns of the process of reagent softening of Lviv city tap water. *Theory and Practice of Construction*, 602, 179–186.

9. Lebedev, V. N. (2007). Sulphates removal of chemical purification of baddeite concentrate from Kovdor GOKA. *Enrichment of Ores*, 3, 42–44.

10. Nechytailo, N. P. (2015). Reagent treatment of water in recycling water supply systems. *Problems of Water Supply, Sewerage, and Hydraulics: Scientific-Technical Collection*, 25, 175.

11. Salnikova, E. O. (1983). Choice of sedimentation reagent at sewage treatment from calcium sulphate. *Color Metallurgy*, 12, 22–24.

12. BROM. (n.d.). Gamma radiation energy spectrometer SEG-001 "AKP-S". Available at: <https://brom.ua/ru/spektrometr-energii-gamma-izlucheniia-seg-001-akp-s-40>.

13. Unified Methods for Water Quality Research. (n.d.). Complexometric determination of calcium. Part 1, Vol. 1, 358.

14. Unified Methods for Water Quality Research. (n.d.). Complexometric determination of magnesium. Part 1, Vol. 1, 453.

15. Advances in technologies for the treatment of low- and intermediate-level radioactive liquid wastes. (n.d.). Available at: <https://www.mdpi.com/2073-4441/3/2/551>.

16. Advances in technologies for the treatment of low- and intermediate-level radioactive liquid wastes. (n.d.). Available at: <https://www.iaea.org/publications/5704/advances-in-technologies-for-the-treatment-of-low-and-intermediate-level-radioactive-liquid-wastes>.

**Рецензент:** д-р техн. наук проф. В.Ф. Харченко, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна.

**Автор:** ВОРОБІЙОВ Олег Миколайович  
аспірант кафедри інженерної екології міст  
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова  
E-mail – [oleh.vorobiov@kname.edu.ua](mailto:oleh.vorobiov@kname.edu.ua)  
ID ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-8712-0643>

**Автор:** МИХАЙЛЕНКО Володимир Григорович  
кандидат технічних наук, доцент, старший науковий співробітник  
Інститут енергетичних машин і систем ім. А.М. Підгорного НАН України  
E-mail – [polvakin2@gmail.com](mailto:polvakin2@gmail.com)  
ID ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3082-6148>

**Автор:** ЮРЧЕНКО Валентина Олександрівна  
доктор технічних наук, професор, професор кафедри інженерної екології міст  
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова  
E-mail – [valentyna.yurchenko@kname.edu.ua](mailto:valentyna.yurchenko@kname.edu.ua)  
ID ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7123-710X>

**Автор:** РЕШЕТЧЕНКО Альона Ігорівна  
кандидат технічних наук, доцент кафедри інженерної екології міст  
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова  
E-mail – [alona.reshetchenko@kname.edu.ua](mailto:alona.reshetchenko@kname.edu.ua)  
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0767-8597>

## USING SODA SOFTENING TECHNOLOGY FOR RADIUM REMOVAL FROM LIQUID WASTE

O. Vorobiov<sup>1</sup>, V. Mykhaylenko<sup>2</sup>, V. Iurchenko<sup>1</sup>, A. Reshetchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup>A.M. Pidhorny Institute of Energy Machines and Systems of the National Academy of Sciences of Ukraine

The processes for treating liquid radioactive waste result in the creation of a concentrated waste stream in the form of sludge (which requires additional conditioning) and a supernatant/distillate, which can often be released from regulatory control and either directly discharged into the natural environment or discharged after further treatment. The radium removal technology studied in this article is based on the understanding that the solubility of alkaline earth metal carbonates (Group 2 of the periodic table) decreases from magnesium to radium. Thus, if calcium is precipitated as calcium carbonate, radium should also be incorporated into the precipitate, at least with a similar separation factor. As a result, the radium concentration is expected to decrease significantly.

The objects of the experimental study were real liquids from sludge containers of Poltava NGDU and model liquid radioactive environments. All experimental studies were performed in a specialized laboratory accredited for work with radioactive substances and equipped with the necessary means of personnel protection.

Experimental studies demonstrated radium removal from real and model radioactive liquid waste through soda softening. This technology is based on the chemistry of interactions between soda and alkaline earth metal compounds, which precipitate, including radium. In the experiments, radium removal efficiency from real radioactive liquid waste reached 100% (at an initial activity of 22.2 Bq/L), while soda softening of model radioactive liquid achieved 99.4% (at an initial activity of 137 Bq/L).

It was found that high magnesium content in radioactive liquids interfered with calcium precipitation, whose efficiency positively correlated with the effectiveness of Ra-226 removal. Furthermore, during soda softening of the tested liquids, the efficiency of calcium removal showed a positive correlation with the efficiency of Ra-226 removal. To achieve deeper removal of Ra-226 from Sample No. 1 to a level of 1 Bq/L, a second purification stage is required. The second stage could involve soda softening or other radium removal methods, such as sorption, chemical, or membrane technologies.

**Key words:** liquid radioactive waste, radium, soda softening, removal efficiency, calcium, magnesium.