

ТЕХНЕЦИЙ В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ТЕХНОЛОГИИ ОСТЕКЛЫВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ (ОБЗОР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ)

© 2021 г. О. А. Устинов, С. А. Якунин*

*Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, 5а;
e-mail: sergeyyakunin@yahoo.com

Получена 04.03.2020, после доработки 27.11.2020, принята к публикации 02.12.2020

Применительно к технологии остекловывания радиоактивных отходов выполнен обзор литературных источников по поведению технеция и выделению его в газовую фазу. В различных видах отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) содержание технеция варьируется от 16 до 1350 г на 1 т ОЯТ. В растворах азотной кислоты технеций существует преимущественно в виде пертехнетат-анионов TcO_4^- и при нагревании выделяется в газовую фазу в виде Tc_2O_7 и HTcO_4 . Летучесть технеция при остекловывании варьирует от долей процента до 70%. Описаны два направления технологических решений улавливания технеция из газовой фазы: низкотемпературные с применением жидкостных аппаратов и высокотемпературные с улавливанием на цеолитовых и алюмосиликатных фильтрах.

Ключевые слова: отработавшее ядерное топливо, переработка, радиоактивные отходы, кальцинация, остекловывание, технеций, летучесть.

DOI: 10.31857/S0033831121040018

При переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуются жидкие радиоактивные отходы, содержащие основную массу продуктов деления. Их поведение при остекловывании рассмотрено в ряде работ [1–4]. Нами с соавторами выполнены обзоры по поведению оксидов азота и рутения при выделении их в газовую фазу [5–11]. В настоящей статье представлен обзор информации о поведении технеция в процессах остекловывания (этапы кальцинации и плавления стекла), об условиях его перехода в газовую фазу и о способах улавливания из газового потока.

Содержание технеция в облученном топливе. Технеций в ОЯТ содержится в виде нескольких изотопов, из которых наиболее значимым является ^{99}Tc (период полураспада 2.12×10^5 лет) [12]. Содержание технеция в топливе реакторов разного типа приведено ниже.

В твэлах реакторов ВВЭР содержание ^{99}Tc , по данным работы [12], составляет 1000 г/т урана

(выгорание более 25 ГВт·сут/т), по данным работы [13] – 835 г/т урана (выгорание 33 ГВт·сут/т).

Для оценки накопления технеция в продуктах деления ^{235}U в зависимости от мощности реактора используют приближенную формулу [12]

$$N_{\text{Tc}} = 28Pt, \quad (1)$$

где N_{Tc} – масса образовавшегося технеция, мг; P – мощность реактора, кВт; t – время работы реактора, сут.

По данным, приведенным в работе [14], после 5-летней выдержки топлива ВВЭР с выгоранием 0.5, 40 и 70 ГВт·сут/т содержание технеция в топливе составляет 16, 1090 и 1350 г/т соответственно.

При облучении нитридного топлива ($\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}$) $N_{0.995}$ до выгорания тяжелых атомов 4.5, 9 и 13.6% массовая доля Tc в продуктах деления (по расчетам) составит 0.0902; 0.1748 и 0.2533% соответственно [15].

Таблица 1. Массовая доля технеция в уран-плутониевом нитриде $U_{0.8}Pu_{0.2}(N_{0.98}O_{0.02})_{0.995}$ в зависимости от выгорания и температуры облучения, % [15]

Температура, К	Выгорание, ГВт·сут/т						
	20	40	60	80	100	120	140
900	0.046	0.091	0.13	0.18	0.22	0.26	0.3
1200	0.046	0.091	0.13	0.18	0.22	0.26	0.3
1400	0.046	0.091	0.13	0.18	0.22	0.26	0.3

В работе [16] приведены полученные расчетным путем массовые доли Тс в уран-плутониевом нитриде $U_{0.8}Pu_{0.2}(N_{0.98}O_{0.02})_{0.995}$ в зависимости от выгорания и температуры облучения (см. табл. 1). Из табл. 1 следует, что выход технеция не зависит от температуры реактора и растет с ростом выгорания.

Технеций в азотнокислых растворах. Существовая в девяти степенях окисления (от -1 до $+7$), в окислительных условиях и в диапазоне рН 1–14 технеций существует преимущественно в степени окисления $+7$ в виде пертехнетат-аниона TcO_4^- . В азотной кислоте пертехнетат-анион остается преимущественной формой вплоть до концентрации кислоты 15.6 М [17]. Технециевая кислота ($HTcO_4$) стабильна в водных и кислотных растворах.

Концентрация технеция в жидких радиоактивных отходах (РАО), направляемых на остекловывание, составляет, по данным работы [18], 8.3–10.4 моль/м³.

Поведение технеция при нагревании и испарении растворов. В различных источниках приводятся разные сведения о переходе технеция в газовую фазу в технологических процессах остекловывания.

Газообразные соединения технеция, испаряющиеся из растворов $HTcO_4$, были идентифицированы как смесь Tc_2O_7 и $HTcO_4$. Доминирующим является Tc_2O_7 , а $HTcO_4$ при испарении частично дегидратируется с образованием того же Tc_2O_7 [19]. Давление насыщенного пара технециевой кислоты ($HTcO_4$) 0.23 кПа при 25°C и 0.313 кПа при 75°C [4]. Летучесть Tc_2O_7 и $HTcO_4$ широко используется для концентрирования и изоляции долгоживущего ^{99}Tc при испарении из кислотных растворов [20]. Летучий оксид Tc_2O_7 характеризуется температурой плавления 119.5°C и температурой кипения 311°C [21].

Испаренный Тс может присутствовать в потоке отходящего газа как в виде частиц, так и в виде газообразных веществ в зависимости от температуры и окислительно-восстановительных условий, и испарение может достигать 70% [3].

В работе [20] приводится информация о высокой летучести ^{99}Tc во время кальцинирования кислотного раствора при 350°C.

Низкая летучесть ^{99}Tc при производстве стекла была отмечена в работе [22], причем во время кальцинирования при 500°C потери технеция в отходящий газ составляли 0.005%, а во время остекловывания (6 ч при 1050°C) – 2.9%.

В работе [1] сообщается, что при кальцинировании испаряется менее 1% ^{99}Tc и из щелочных, и из кислых нитратных растворов.

В работе [23] приведена информация, что в течение 2.5 года переработки в стекло оборонных отходов на площадке Саванна Ривер (США) было потеряно менее 10% технеция. В испытаниях, проводимых там же в небольшом плавителе без холодного слоя на поверхности стекла, терялось ~30% технеция. Намного меньше технеция терялось при наличии холодного слоя. В [3] сказано, что холодный слой, полностью покрывающий поверхность расплава в плавителе, может значительно снизить испарение технеция.

Рецикл поглочительных растворов в колоннах улавливания также значительно снижал выход технеция в газовые выбросы. Потеря технеция, выходящего через верх испарителя в схеме рецикла, была менее 0.03% во время нормальной работы [24].

В работе [2] сообщается, что летучесть технеция изменяется от 0.2 до 1.4% при кальцинировании азотнокислых и муравьинокислых растворов в температурном интервале 250–600°C. По мнению авторов, низкие значения летучести обусловлены

высокой термической стабильностью пертехнетатов и технетатов различных металлов, в том числе щелочноземельных.

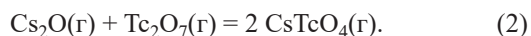
Иммобилизация ^{99}Tc путем легирования минеральными фазами, содержащими оксид железа, также позволила снизить летучесть технеция при остекловывании ядерных отходов [25]. По мере восстановления Tc(IV) замещает Fe(III) в кристаллической структуре с последующим соосаждением железоксидных минералов.

При остекловывании имитаторов низкоактивных отходов (НАО) использовались различные химические формы технеция [26]. В случае применения $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и различных минералов, содержащих Tc(IV) , происходило увеличение удержания Tc в стекле по сравнению с опытами, в которых использовали пертехнетат с Tc(VII) .

При присутствии щелочных металлов летучесть технеция зависит от степени разложения соответствующих солей и летучести щелочных оксидов. Например, CsTcO_4 легко разлагается с образованием Cs_2O и Tc_2O_7 , что облегчает испарение технеция в противоположность другим щелочным солям технеция, которые не разлагаются при высоких температурах [3]. Похожие результаты по совместной летучести цезия и технеция были опубликованы в Великобритании в 1987 г., из них следует, что летучесть Cs также увеличивается вместе с летучестью технеция вследствие реакции разложения [3]. В работе [27] найдено, что испарение технеция в присутствии цезия может достигать 30%.

Гибсон [28] обнаружил, что CsTcO_4 , CsOH и TcO_3OH были основными летучими веществами во время нагревания смесей CsOH/TcO_2 до температуры выше $\sim 600^\circ\text{C}$.

Согласно работе [29], летучий пертехнетат цезия образуется по реакции (2):



В соответствии с работой [27], CsTcO_4 не испаряется из кипящего раствора при 600°C , а выделяется в газовую фазу только во время высокотемпературной обработки (1050°C).

При остекловывании технеция в имитаторе боросиликатного стекла летучие формы технеция были охарактеризованы методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Результаты указывали на

переход технеция в газовую фазу в виде $\text{TcO}_3(\text{OH})$ и конденсацию в присутствии воды в твердое соединение состава $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ [30].

Улавливание летучих соединений технеция. В связи с кислотным характером оксида семивалентного технеция большинство способов улавливания летучих соединений технеция из газовой фазы базируется на взаимодействии с основными оксидами или их производными, содержащими элементы I, II, III, IV, VI, VII, VIII групп [31–37], либо с водными щелочными растворами при комнатной температуре [36, 38], либо при повышенных температурах ($500\text{--}1450^\circ\text{C}$) [31, 39] с оксидами, в некоторых случаях включенными в инертную матрицу [40]. Носителями оксидов иногда являются природные минералы: галлуазиты ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), филлосиликаты (силикаты со слоистой структурой), в частности палыгорскиты ($\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$), сепиолиты (типичная формула $\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [41].

В меньшей мере, но достаточно часто применяют сорбционные процессы улавливания: на Н-мордените при 400°C [42], на активированном угле или его водной взвеси при комнатной температуре [43], на сорбенте с одновременной десорбцией в режиме электрокинетического накопления улавливаемого соединения [44], на нанопористом флюорите, содержащем включенный Al [45], на оксиде графена [46].

Реже используются восстановительные процессы с применением органических соединений в интервале температур $100\text{--}1000^\circ\text{C}$ [47, 48].

К восстановительным процессам следует отнести пропускание технецийсодержащих газов через расплав металла (железа) [49] или допированную никелем железную шпинель [50].

Технологические и аппаратные решения процессов улавливания технеция. В научно-технических источниках приведены несколько вариантов улавливания летучих соединений технеция.

Из информации Ок-Риджской национальной лаборатории (США) следует, что система газоочистки распылительного кальцинатора включала конденсатор, две скрубберные колонны с рециклом раствора, барботер-конденсатор, силикагелевую колонну [2].

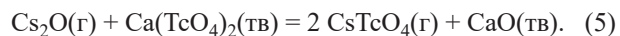
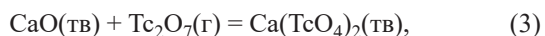
Система газоочистки применительно к плавителю имитаторов НАО, по информации лаборатории

стеклообразного состояния Католического университета Америки (США), включала погружной насадочный скруббер, мокрый электростатический осадитель и вакуумный испаритель [51]. В результате экспериментов установлено, что из испарителя выделяется 0.03% перерабатываемого в плавителе технеция, на выходе из мокрого электростатического осадителя выделяется 0.01–0.5% в случае нормальной его работы, а в случае нарушений в работе – до 10%.

На установке переработки и иммобилизации отходов в Хэнфорде (США) в погружном насадочном скруббере улавливалось до 52%, в мокром электростатическом осадителе – до 99.8% Тс [24]. Следует отметить, что доля отложений технеция внутри коммуникаций при переработке разных партий имитаторов отходов колебалась от ~1 до ~5% [51].

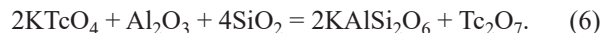
При разработке стратегии обращения с отходами в Хэнфорде основное внимание было уделено предварительному введению в жидкие отходы прочной минералоподобной матрицы для полного предотвращения выделения технеция в газовую фазу с заключением его в упомянутую матрицу, которую предложено рассматривать как самостоятельный отход или переводить ее в низкотемпературную форму отходов (цементирование). В качестве матрицы просматривались перовскит, пироксид, шпинель, содалит [26, 52, 53].

Другим направлением было исследование высокотемпературных процессов улавливания технеция [29]. Высокотемпературная колонна содержала 4 нагреваемые зоны: 1-я – 500°C, 2-я и 3-я – до 1000°C, 4-я – до 1400°C. В зонах размещались гранулы цеолита, алюмосиликатные диски и фильтры из летучей золы, в которые вносили СаО. Отношение кремния к алюминию летучей золы составляло примерно 2 : 1, что соответствовало стабильной фазе алюмосиликата цезия – поллукита ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$). Технеций улавливался совместно с цезием в зонах 2 и 3. При этом протекали реакции (2) и (3)–(5):



За счет конденсации пертехнетата цезия технеций осаждался в трубопроводах.

Из-за отсутствия термодинамических данных по пертехнетату цезия оценку взаимодействия последнего с летучей золой проводили в предположении аналогичной реакции [29]:



Для этой реакции существует пороговая температура ~990°C; при температуре меньше 990°C реакция идет влево, а при температуре больше 990°C – вправо. Вероятно, пертехнетат цезия реагирует с компонентами летучей золы аналогично, вследствие чего определение оптимального температурного режима имеет решающее значение для удержания технеция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено обобщение литературных сведений о поведении технеция в процессе остекловывания жидких радиоактивных отходов. Содержание основного радиоактивного изотопа технеция ^{99}Tc в различных видах отработавшего ядерного топлива в зависимости от степени выгорания колеблется от 16 до 1350 г на т топлива. Технеций в растворах азотной кислоты существует преимущественно в виде пертехнетат-аниона TcO_4^- , и концентрация его в жидких РАО, направляемых на остекловывание, колеблется от 8.3 до 10.4 моль/м³.

Установлено, что при нагревании азотнокислых растворов технеция в газовую фазу выделяется смесь Tc_2O_7 и HTcO_4 , причем последняя дегидратируется также до Tc_2O_7 .

В определенных благоприятных условиях в процессе остекловывания в газовую фазу переходит до 70% технеция. Улетучивание снижается при наличии на поверхности расплава холодного слоя. Наличие в испаряемом растворе щелочноземельных или некоторых щелочных металлов существенно снижает летучесть технеция. Исключением среди щелочных металлов является цезий, который образует с технецием неустойчивый пертехнетат цезия, что способствует переходу в газовую фазу обоих компонентов, но при температуре до 1050°C.

Рассмотрены способы улавливания технеция из газовой фазы. Улавливание осуществляют основными оксидами как в водных растворах, так и при повышенных температурах (500–1450°C), причем

оксиды могут быть включены в инертную матрицу. В меньшей степени используют сорбцию на Н-мордените, активированном угле, нанопористом флюорите, оксиде графена. Изредка применяют восстановительные процессы с использованием органических соединений или расплавленных металлов.

Описаны два направления технологических решений улавливания технеция из газовой фазы:

– низкотемпературные жидкостные с применением конденсатора, скрубберов с рециклом растворов, барботера-конденсатора, либо погружного насадочного скруббера, мокрого электростатического осадителя, вакуумного испарителя;

– высокотемпературные с улавливанием в зоне температур 500–1000°C на цеолитовых и алюмосиликатных фильтрах.

Жидкостные способы находятся на стадиях промышленного применения, промышленных испытаний или промышленного проектирования, высокотемпературные – на стадии исследовательских разработок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rimshaw S.J., Case F.N.* // Proc. 16th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conf. Cambridge, MA: Harvard Air Cleaning Laboratory, 1981. P. 838–866.
2. *Rimshaw S.J., Case F.N., Tompkins J.A.* Volatility of Ruthenium-106, Technetium-99, and Iodine-129, and the Evolution of Nitrogen Oxide Compounds during the Calcination of High-Level, Radioactive Nitric Acid Waste: Oak Ridge Natl. Lab. Rep. ORNL-5562. 1980. 49 p.
3. CD-ROM: Capture, Retention and Conditioning of Gaseous Radioactive Waste. Annex to «Treatment of Radioactive Gaseous Waste». Vienna: IAEA, 2014. 494 p.
4. *Jubin R.T., Strachan D.M., Ilas G., Spencer B.B., Soelberg N.R.* Radioactive Semivolatiles in Nuclear Fuel Reprocessing: INL/EXT-14-33122. Idaho Falls, Idaho: Idaho National Laboratory, 2014. 43 p.
5. *Устинов О.А., Якунин С.А.* // Атом. энергия. 2016. Т. 120, вып. 2. С. 112–115.
6. *Устинов О.А., Якунин С.А.* // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 2. С. 97–100.
7. *Устинов О.А., Якунин С.А., Шадрин А.Ю.* // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2017. Вып. 2 (89). С. 48–59.
8. *Устинов О.А., Якунин С.А.* // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2019. Вып. 1 (97). С. 35–48.
9. *Устинов О.А., Якунин С.А., Смелова Т.В.* // Атом. энергия. 2019. Т. 127, № 2. С. 92–95.
10. *Воскресенская Ю.А., Устинов О.А., Якунин С.А.* // Атом. энергия. 2013. Т. 115, вып. 3. С. 155–158.
11. *Устинов О.А., Якунин С.А., Воскресенская Ю.А.* // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 3. С. 213–219.
12. *Спицын В.И., Кузина А.Ф.* Технеций. М.: Наука, 1981. 147 с.
13. *Шведов В.П., Седов В.М., Рыбальченко И.Л., Власов И.Н.* Ядерная технология. М.: Атомиздат, 1979. 336 с.
14. *Зильберман Б.Я., Пузиков Е.А., Рябков Д.В., Макарычев-Михайлов М.Н., Шадрин А.Ю., Федоров Ю.С., Симоненко В.А.* // Атом. энергия. 2009. Т. 107, вып. 5. С. 273–284.
15. *Бондаренко Г.Г., Андросов А.В., Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю., Якункин М.М.* // Металлы. 2016. № 5. С. 117–122.
16. *Любимов Д.Ю., Дерябин И.А., Булатов Г.С., Гедговд К.Н.* // Атом. энергия. 2015. Т. 118, вып. 1. С. 24–29.
17. *Poineau F., Burton-Pye B.P., Maruk A., Kirakosyan G., Denden I., Rego D.B., Johnstone E.V., Sattelberger A.P., Fattahi M., Francesconi L.C., German K.E., Czerwinski K.R.* // Inorg. Chim. Acta. 2013. Vol. 398. P. 147–150.
18. *Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В., Кушиков В.В., Матюнин Ю.И., Полуэктов П.П., Поляков А.С., Тетерин Э.Г.* Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИатоминформ, 1997. 172 с.
19. *Hoshikawa T., Sasahira A., Fukasawa T., Kawamura F., Sugimoto Y.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1996. Vol. 33, N 9. P. 728–730.
20. *Smith W.T., Cobble J.W., Boyd G.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75, N 23. P. 5773–5776.
21. *Ефимов А.И., Белорикова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений: Справ. Л.: Химия, 1983. С. 200, 201.
22. *Mendel J.E., Ross W.A., Roberts F.P., Katayama Y.B., Westsik J.H. Jr., Turcotte R.P., Wald J.W., Bradley D.J.*

- Annual Report on the Characteristics of High-Level Waste Glasses: BNWL-2252. Richland, Washington: Battelle Pacific Northwest Laboratories, 1977. P. 83.
23. Bibler N.E., Fellinger T.L., Marra S.L., Driscoll O., Ray J.W., Boyce W.T. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. Vol. 608. P. 697–702.
 24. Pegg I.L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 305, N 1. P. 287–292.
 25. Um W., Luksic S.A., Wang G., Saslow S., Kim D.S., Schweiger M.J., Soderquist C.Z., Bowden M.E., Lukens W.W., Kruger A.A. J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 495. P. 455–462.
 26. Luksic S.A., Kim D.-S., Um W., Wang G., Schweiger M.J., Soderquist C.Z., Lukens W., Kruger A.A. // J. Nucl. Mater. 2018. Vol. 503. P. 235–244.
 27. Cains P.W., Yewer K.C., Waring S. // Radiochim. Acta. 1992. Vol. 56. P. 99–104.
 28. Gibson J.K. // Radiochim. Acta. 1993. Vol. 62, N 3. P. 127–132.
 29. Westphal B.R., Park J.J., Shin J.M., Park G.I., Bateman K.J., Wahlquist D.L. Selective Trapping of Volatile Fission Products with an Off-Gas Treatment System: INL/CON-07-12979 Preprint. Idaho National Laboratory, 2008. 15 p.
 30. Childs B.C. Volatile Technetium Oxides: Implications for Nuclear Waste Vitrification: A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctor of Philosophy-Radiochemistry. Las Vegas: Univ. of Nevada, 2017. 153 p.
 31. Longo J.M., Maas E.T. Patent US 4092265. 1978.
 32. Shin J.M., Park J.J., Yang M.S., Kim J.H., Lee H.H., Shin S.W. Patent KR 100655586. 2006.
 33. Ikoma T., Suetsugu Y., Moriyoshi Y., Watanabe Y. Patent JP 4556007. 2010.
 34. Mann N.R., Troy J.T. Patent US 8664150. 2014.
 35. Johnson R.R., Abeysekera B., Matei L., McRae G. Patent Appl. US 2017/0229202. 2017.
 36. Simmons D.W. An Introduction to Technetium in the Gaseous Diffusion Cascades: K/TSO-39. Oak Ridge, Tennessee: Lockheed Martin Energy Systems, 1996. 37 p.
 37. Loewen E.P. Patent Appl. US 2015/0049852/ 2015.
 38. Akai Y., Oosaki M., Yamada K., Takada T. Patent JP 4334298/ 2009.
 39. Shin J.M., Park J.J., Park G.I., Jung I.H., Lee H.H., Kim G.H., Yang M.S. Trapping Technology for Gaseous Fission Products from Voloxidation Process: KAERI/TR-3047/2005. Korea Atomic Energy Research Inst., 2005. 48 p.
 40. In H.J., Shin J.M., Park J.J., Park G.I., Lee H.H. Design Report: An Off Gas Trapping System for a Voloxidizer in INL of US: KAERI/TR-3245/2006. Korea Atomic Energy Research Inst., 2006. 56 p.
 41. Гамбэн А., Лодде А. Патент RU 2352383. 2005 // Бюл. 2009. № 11.
 42. Pence D.T., Chou C.C. Patent US 4447353. 1984.
 43. Ito K., Akiba K. Patent JP 2557396. 1996.
 44. Galbraith S.D. Patent US 7713421. 2010.
 45. Wang Y., Miller A., Bryan C.R., Kruicar J.N. Patent US 9000250. 2015.
 46. Tour J.M., Slesarev A., Kosynkin D.V., Romanchuk A.Y., Kalmykov S.N. Patent Appl. US 2014/00810671. 2014.
 47. Chandran R., Mansour M.N. Patent US 6958136. 2005.
 48. Strohmer F., Klipfel M., Bahl S. Patent DE 102018102510. 2019.
 49. Obata M. Patent JP 3119473. 2000.
 50. Wang G., Um W., Kim D.-S., Kruger A.A. // J. Hazard. Mater. 2019. Vol. 364. P. 69–77.
 51. Matlack K.S., Abramowitz H., Brandys M., Muller I.S., Callow R.A., D'Angelo N., Cecil R., Joseph I., Pegg I.L. Technetium Retention in WTP LAW Glass with Recycle Flow-Sheet: DMIO Melter Testing: Final Report VSL-12R2640-1. Washington, DC: Vitreous State Laboratory, The Catholic Univ. of America, 2012. 735 p.
 52. Kim D., Kruger A.A. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 481. P. 41–50.
 53. Luksic S.A., Riley B.J., Parker K.E., Hrma P. // J. Nucl. Mater. 2016. Vol. 479. P. 331–337.