

INVESTIGACIÓN PARA LA GESTIÓN ÓPTIMA Y SEGURA DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR



H. GALÁN

Investigadora y responsable de la Unidad de Residuos Radiactivos de Alta Actividad. CIEMAT

L. ANTA

Técnico superior. Ayudante de Investigación. CIEMAT

L. J. BONALES

Doctora en Química-Física. Investigadora. CIEMAT

S. DURÁN

Licenciada en CC. Químicas. Ayudante de Investigación. CIEMAT

J. M. ELORRIETA

Doctora en Química-Física. Investigadora. CIEMAT

S. FERNÁNDEZ-CARRETERO

Licenciado en CC Geológicas. Investigador. CIEMAT

L. GUTIÉRREZ

Licenciado en CC. Químicas. Investigador. CIEMAT

A. MILENA-PÉREZ

Graduado en CC. Químicas. Investigador. CIEMAT

A. NÚÑEZ

Doctora en CC. Químicas. Investigadora. CIEMAT

N. RODRÍGUEZ-VILLAGRA

Doctora en CC. Químicas. Investigadora. CIEMAT

I. SÁNCHEZ-GARCÍA

Doctor en Energía Sostenible, Nuclear y Renovable. Investigador. CIEMAT

L. SERRANO

Técnico superior en salud ambiental. Ayudante de investigación. CIEMAT

P. VACAS-ARQUERO

Graduado en Química. Investigador. CIEMAT

INTRODUCCIÓN

Las actividades que se realizan en la Unidad de Residuos Radiactivos de Alta Actividad (URRAA, <http://rdgroups.ciemat.es/web/hlwu/>) del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) son fruto de más de 25 años de evolución y especialización en el ámbito de la mejora en la gestión de los residuos radiactivos de alta actividad (RRAA) y la resolución de los problemas asociados. La URRAA forma parte del Departamento de Fisión Nuclear del CIEMAT. Actualmente, nuestros esfuerzos se centran en dos objetivos principales: por un lado, contribuir al conocimiento científico de las bases y fundamentos en lo relativo a la estabilidad del combustible nuclear irradiado (CNI) en condiciones de almacenamiento, tras su operación en un reactor nuclear; y por otro lado, contribuir al desarrollo de ciclos avanzados del combustible nuclear, cuyo objetivo, además de la optimización de los recursos naturales, es la minimización del volumen de residuos generados y su impacto a largo plazo. Estos dos objetivos fundamentales vienen asistidos por un tercer objetivo que busca desarrollar e innovar en nuevos procesos de

fabricación de materiales con tres propósitos: obtención de análogos físico-químicos de CNI; desarrollo de combustibles de alto quemado; y obtención de matrices inertes para su posible empleo como blancos de transmutación.

El grupo de investigación dispone de instalaciones únicas en España para manipular y analizar material radiactivo (Instalaciones Radiactivas IR-30 e IR-35, ésta última en proceso de licenciamiento), y tiene acceso a otras instalaciones, como la instalación de irradiación Náyade de CIEMAT, que valorizan su singularidad tanto en lo relativo a la transferencia de tecnología y el fomento de la innovación, como en el avance del conocimiento. Por otra parte, los laboratorios convencionales (denominados también laboratorios “fríos”) están diseñados y equipados para trabajar con muestras que no contengan isótopos radiactivos o material exento, donde se realizan ensayos de disolución y fabricación, así como de síntesis, purificación y análisis de ligandos orgánicos empleados en distintos procesos de separación de radionucleidos.

SITUACIÓN ACTUAL

La gestión segura del CI y otras formas de RRAA como los residuos vitrificados, junto con el avance en el conocimiento en la I+D+i relativa al sector nuclear, siguen siendo dos de los puntos clave a los que se enfrenta la industria nuclear hoy en día. Por ello, se está realizando un gran esfuerzo a nivel internacional para definir los posibles escenarios futuros, y optimizar procedimientos seguros y viables. La estrategia de gestión actual de los RRAA depende del tipo de ciclo de combustible nuclear adoptado por los distintos países, pudiendo categorizarse como ciclo abierto o parcialmente cerrado. El ciclo abierto, opción elegida por países como España, consiste en almacenar de manera definitiva el CI una vez que su radiotoxicidad haya disminuido lo suficiente tras pasar por distintos almacenamientos temporales, que pueden ser en seco o en húmedo. En cambio, el ciclo parcialmente cerrado o también conocido como ciclo cerrado convencional, tiene como objetivo recuperar el material físil y consigue cierta mejora en el aprovechamiento y gestión de residuos gracias al reciclado del U y Pu. Este reciclado se realiza mediante el conocido como proceso PUREX (*Plutonium Uranium Reduction EXtraction*) seguido de la fabricación de nuevos combustibles de óxidos mixtos (MOX, *Mixed OXides*). Existe otra alternativa, todavía en vías de desarrollo, que avanza hacia los denominados ciclos avanzados del combustible nuclear (CACN), cuyo objetivo final es alcanzar un ciclo completamente cerrado donde solo se necesitaría un aporte modesto de U natural al año y se reduciría en un factor de 1000 en masa los residuos radiactivos a almacenar y en 100 el inventario radiotóxico. Para ello, se plantea no solo un multireciclado de U y Pu, sino también de actínidos minoritarios (AM: Np, Am, Cm), ya que son los mayores protagonistas de la radiotoxicidad a largo plazo junto al Pu. [1,2]

Los estudios de investigación llevados a cabo en la URRRA se centran en dos de los grandes retos actuales de la comunidad científica nuclear: el estudio de la evolución de la estabilidad del CI considerando todas las posibles condiciones de almacenamiento (seco o húmedo, corto o largo plazo); y la definición y desarrollo de procesos de separación de radionucleidos aplicables a la demostración de los CACN. La gran dificultad que supone trabajar con CI real, debido los requerimientos para su manipulación por su elevada radiotoxicidad, hace además necesaria la síntesis de análogos del combustible que simulen los diferentes parámetros a estudiar. En este sentido, la URRRA ha desarrollado también su propia línea de fabricación de análogos del CI con características *ad hoc*, incluyendo los nuevos tipos de combustible y matrices inertes propuestos en los últimos años a nivel internacional, en la que se emplean además los conocimientos de separación hidrometalúrgica para la recuperación del U de muestras ya ensayadas.

LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DE LA URRRA

A continuación, se detallan las principales actividades científico-técnicas de la URRRA dentro de sus tres líneas fundamentales de investigación.

Evolución a corto y largo plazo de residuos radiactivos de alta actividad procedentes de centrales nucleares en diferentes condiciones de almacenamiento

Esta línea persigue la evaluación de la estabilidad del CI y los RRAA en condiciones de almacenamiento temporal o definitivo, centrándose en su alteración y posible liberación posterior de radionucleidos. Teniendo en cuenta que la gran mayoría de los elementos transuránicos (TRU) y productos de fisión (PF) se encuentran embebidos en la matriz del combustible, su potencial liberación dependerá directamente de la estabilidad de dicha matriz frente a la oxidación. Se considera inicialmente en el contexto de un ciclo abierto, tanto el comportamiento y seguridad de los CI en los reactores actuales, como de aquellos nuevos combustibles de seguridad mejorada (combustibles ATF, del inglés *Accident Tolerant Fuel*) u otras formas de RRAA, como vitrificados o incluso MOX, en el caso de ciclos parcialmente cerrados.

El almacenamiento temporal del CI (incluyendo su potencial extensión) ya sea en piscinas tras la extracción del reactor o en almacenes temporales posteriores en seco o húmedo, no presenta a priori un riesgo significativo. Aun así, se deben estudiar de forma conservadora todos los escenarios hipotéticos, como es el caso de la presencia de barras de combustible dañadas, i.e. que contengan algún defecto en la vaina no detectado previamente. Una falla física de la vaina crearía una vía a través de la cual, o bien el agua (en el caso del almacenamiento en húmedo), o bien el oxígeno atmosférico (en el caso en seco), podrían llegar a interactuar con la matriz de UO_2 . En el primer caso, esto provocaría una reacción de disolución oxidativa. En el segundo caso, podría llegar a producirse un importante hinchamiento por oxidación (de hasta un 36 % en volumen si ocurre la oxidación completa a U_3O_8), pudiendo elevar las tensiones en la vaina. Ambos escenarios supondrían un consecuente riesgo de liberación de radionucleidos contenidos en la matriz del combustible.

En el caso del almacenamiento definitivo (AGP, Almacenamiento Geológico Profundo), se realizan ensayos de disolución de pastillas de UO_2 o UO_2 dopado en aguas subterráneas y su posterior caracterización, tanto del sólido (pastilla lixiviada) como del líquido (medio portador de radionucleidos). Para ello, se utilizan autoclaves y reactores específicos en los que se puede, no solo poner en contacto el combustible y el lixiviante, sino también definir condiciones de contorno como la temperatura, atmósfera, entornos acuosos e incluso irradiación. Tras el experimento, el sólido se caracteriza mediante una serie de técnicas como superficie específica BET, microdureza, microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDX), difracción de rayos X y espectroscopía Raman para estudiar su evolución. Al mismo tiempo, la formación de fases secundarias sobre la superficie del CI, que pudieran retener radionucleidos, juega un papel fundamental en la migración de estos elementos radiotóxicos. En este sentido, se estudia por ejemplo la cantidad de radionucleidos liberados al medio lixiviante (ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry*) como un parámetro clave para la seguridad del almacén, donde es posible una monitorización o control de parámetros como el pH o las condiciones redox.

En el caso del almacenamiento temporal en seco, se realizan experimentos de oxidación del combustible simulando el contacto entre el oxígeno y la pastilla [3]. Para ello, se dispone de diferentes sistemas de oxidación tanto *in situ* (ensayos termogravimétricos, espectroscopía Raman con sistema de calentamiento y control del entorno, equipo de difracción de rayos X en polvo equipado con sistema de calentamiento) como *ex situ* (reactores termostatzados y cámaras climáticas). Las muestras sólidas oxidadas se caracterizan usando las técnicas descritas en el párrafo anterior (Figura 1).

Desarrollo de procesos de separación de radionucleidos aplicados a los ciclos avanzados del combustible nuclear

Como se ha mencionado anteriormente, la investigación en tecnologías de fisión nuclear avanza hoy hacia ciclos más sostenibles, los CACN, donde se contemplan no solo escenarios como el reciclado de U y Pu, reutilizando más del 80 % del uranio natural, sino también el de los AM. La definición de estos escenarios va de la mano del desarrollo de la nueva generación de reactores (GEN IV) rápidos o sistemas subcríticos ADS (de sus siglas en inglés, *Accelerator Driven Subcritical System*), y las tecnologías para la adecuada separación de los radionucleidos de interés, es decir, va de la mano de las denominadas tecnologías de Separación y Transmutación (S&T). En este sentido, se consideran dos opciones:

- El reciclado heterogéneo, donde se emplearían combustibles que contengan U y Pu, y opcionalmente Np, junto con blancos de transmutación específicos de Am (y potencialmente Cm) distribuidos en posiciones específicas del núcleo del reactor. Esta estrategia requeriría del aislamiento de U, Pu y Np, del Am (o Am/Cm) y del resto de PF.
- El reciclado homogéneo, donde se emplearían únicamente un tipo de combustible compuesto por U y Pu con un porcentaje bajo de AM, dando lugar a una distribución homogénea de AM en el reactor. Para ello sería necesario el aislamiento de los TRU (Pu+AM) de los PF.

Las metodologías de separación de radionucleidos empleadas con este propósito pueden ser de tipo pirometalúrgico (basado en la separación electroquímica en medio salino a alta temperatura) o hidrometalúrgico (basado en extracciones líquido-líquido empleando extractantes selectivos). Sin embargo, son estos últimos los considerados actualmente como la tecnología de referencia para la demostración de los CACN gracias a la exitosa aplicación industrial del proceso PUREX. En este sentido, los procesos i-SANEX, EXAm y AmSel, que busca la separación de Am y Cm o

únicamente de Am, han sido elegidos como los mejores candidatos para la vía heterogénea; y el proceso EURO-GANEX ha sido elegido como el firme candidato para la separación conjunta de TRU en el reciclado homogéneo. Todos estos procesos han sido demostrados a escala de laboratorio y en muchos casos validados ya en ensayos en caliente. Las prioridades europeas actuales no contemplan buscar grandes innovaciones en cuanto a procesos de separación se refiere, sino profundizar en el grado de madurez de los procesos seleccionados. Actualmente, se busca su optimización a través de mejoras que los hagan más simples, efectivos y compactos. Sin embargo, la implantación a escala industrial de cualquiera de estos procesos depende en gran medida de ser capaces de predecir su comportamiento a largo plazo, ya que tanto los disolventes como los extractantes empleados son propensos a la degradación por acción de la temperatura, la acidez del medio (degradación hidrolítica) o la radiación intrínseca del combustible (degradación radiolítica).

Dentro de este contexto, las actividades que se realizan en la URRAA actualmente se centran en los procesos de separación hidrometalúrgica, donde no solo se busca el desarrollo y optimización de extractantes selectivos para los diferentes radionucleidos de interés, llevando a cabo su síntesis, purificación y estudios de sus propiedades de complejación y extracción; sino también, la optimización de los sistemas de extracción seleccionados (fase orgánica + fase acuosa) mediante el estudio del efecto de modificadores de fase o agentes enmascarantes. Por ejemplo, actualmente se está poniendo énfasis en profundizar en aspectos que mejoren la separación/retención de PF problemáticos de vida media/larga como Cs, Tc, Sr, I, etc. Pero, sobre todo, los esfuerzos de la URRAA en esta línea de investigación se centran en la predicción a largo plazo de la viabilidad de los sistemas de extracción diseñados mediante la realización de estudios de estabilidad. En los últimos años se ha desarrollado toda una metodología de estudio de la resistencia a la radiación basados en la correlación entre los cambios físico-químicos observados y la composición del sistema tras la radiación. Para ello, habitualmente se someten a radiación gamma externa en la instalación Náyade CIEMAT (instalación de tipo piscina con fuentes de ^{60}Co) muestras que simulen condiciones relevantes del proceso a estudiar (Figura 2). Entre los parámetros que se estudian, como los cambios en los coeficientes de distribución (mediante espectrometría alfa, gamma e ICP-MS), viscosidad, pH o formación de terceras fases, etc., se pone especial atención en el análisis, mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS), a la disminución de la concentración del

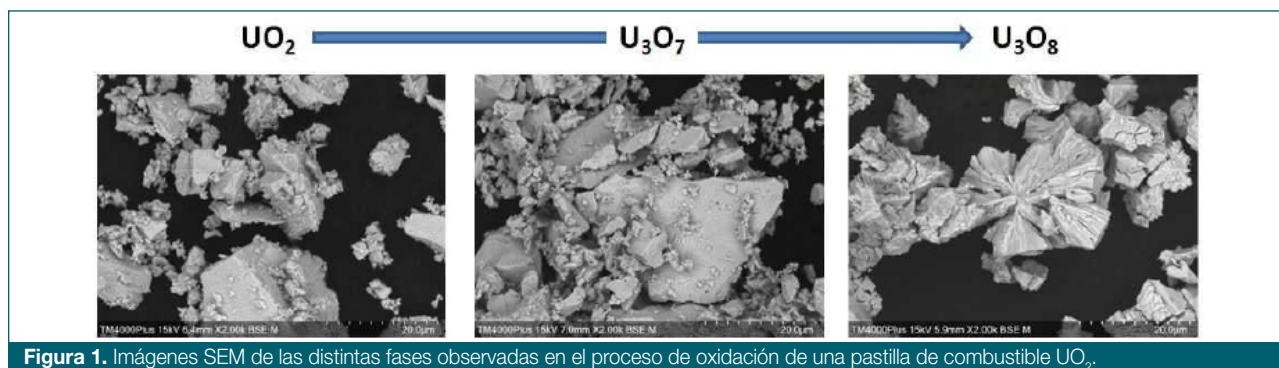


Figura 1. Imágenes SEM de las distintas fases observadas en el proceso de oxidación de una pastilla de combustible UO_2 .

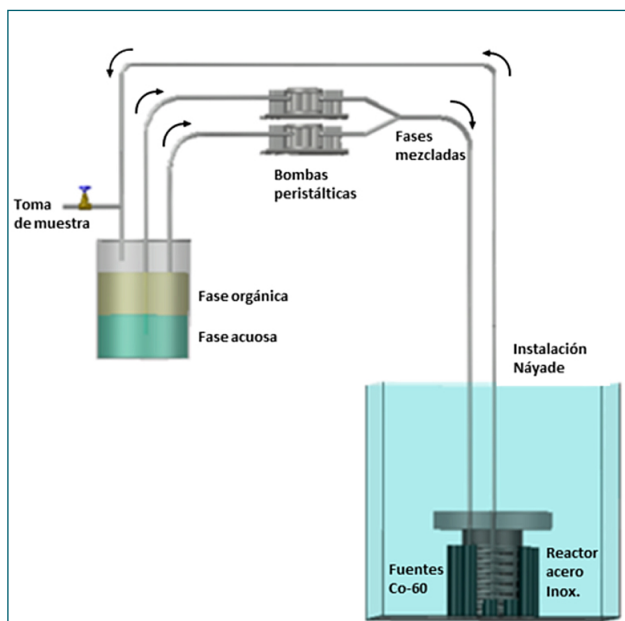


Figura 2. Esquema de sistema de irradiación en dinámico desarrollado en la URRAA con el fin de realizar estudios de estabilidad lo más realistas posibles.

extractante en función de la dosis recibida y la identificación y cuantificación de los compuestos de degradación (CD) formados [4]. Estos estudios, no solo permiten caracterizar y optimizar la fortaleza de los sistemas, sino que ayudan a identificar sus límites de operatividad, las posibles causas de mala operación a largo plazo, y las posibles estrategias de regeneración de los sistemas de extracción que permitan una operación en continuo eficiente y segura.

Fabricación, conversión y caracterización de combustible nuclear

Esta línea de investigación se sustenta en tres contextos diferentes. En primer lugar, la gran dificultad que supone trabajar con CI real, debido a los requerimientos para su

manipulación por su elevada radiotoxicidad, hace necesaria la síntesis de análogos del combustible que simulen los diferentes parámetros a estudiar [5]. En segundo lugar, las necesidades de amortización del ciclo de combustible junto con el accidente de la central nuclear de Fukushima Daiichi han puesto de manifiesto la urgencia de mejorar los márgenes de seguridad de la energía nuclear actual, lo que puede garantizarse con el desarrollo de combustibles de alto quemado, entre los que se encuentran los ATF. Y en tercer lugar, el desarrollo de CACN implica investigar en conceptos de diseño de combustibles avanzados capaces de albergar y maximizar la tasa de transmutación de AM. Para ello, en la URRAA se contempla estudios de conversión aplicables a las corrientes de residuos líquidos de alta actividad (RLAA) procedentes del reprocesado, las cuales contendrían un elevado porcentaje en actínidos (Am, principalmente), en matrices sólidas inertes aptas para su transmutación.

Partiendo de estos tres contextos, la URRAA aborda el reto de mejorar y desarrollar métodos de preparación de análogos de combustible, actuales o innovadores, para la obtención de materiales dopados aptos para ser irradiados en reactores tipo Gen-II, Gen-III/III+ y Gen IV, prestando especial atención a pastillas de combustible ATF.

Se pone un particular esfuerzo en el desarrollo de estrategias de fabricación libres de manipulación de polvo radiotóxico (Figura 3), que disminuyan el riesgo radiológico que conlleva el trabajo con elementos de elevada radiotoxicidad. De este modo, se podrán abordar diversas necesidades como es la obtención de materiales con diferentes tipos de matriz (UO_2 , ZrO_2 , etc.) y contenido del elemento dopante, incluso proporciones elevadas de actínidos, lantánidos, PF, etc., donde las propiedades fisicoquímicas del material en cada una de las etapas de fabricación, pre y post-sinterizado son caracterizadas. Estos estudios además permiten evaluar los posibles efectos sobre el material obtenido de la presencia de materia orgánica en las corrientes de RLAA sometidas a los diferentes procesos de conversión, tanto de extractantes como de sus posibles CD.

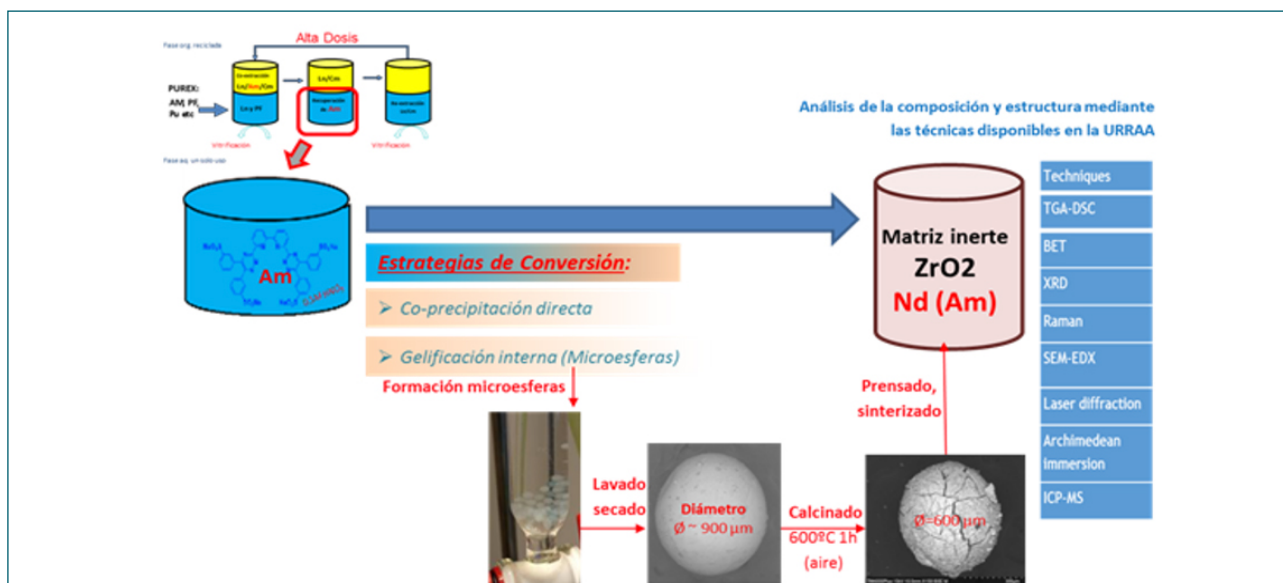


Figura 3. Puesta a punto de la metodología de precipitación de matrices de circonio mediante co-precipitación directa y gelificación interna, ambos desarrollados en la URRAA con el fin de realizar estudios de conversión y fabricación de matrices inertes.

Las muestras obtenidas a través de este tipo de estudios proporcionan una manera útil y sencilla de estudiar diferentes efectos ambientales en las propiedades del combustible irradiado, como es el estudio de su comportamiento frente a la degradación (oxidación y disolución) sin los problemas asociados a la exposición a altos campos de radiación o el uso de complejos sistemas de blindaje. Además, la mejora de los procesos cerámicos actuales, así como la implementación de métodos avanzados de fabricación de combustibles nucleares producirá resultados positivos que permitirán mantener a España en contacto con los últimos avances a nivel mundial en el campo de las tecnologías de combustibles nucleares y la gestión de los RRAA.

CONCLUSIONES

La URRAA del CIEMAT tiene como objetivo desarrollar conocimientos, procesos y tecnologías capaces de aportar soluciones para una gestión segura del combustible nuclear irradiado, independientemente del ciclo de combustible adoptado (abierto, parcialmente cerrado, o cerrado avanzado), contribuyendo así a la sostenibilidad y aceptación de la energía nuclear en nuestra sociedad, así como a la preservación y el avance del conocimiento en cualquiera de las tecnologías que puedan ser de interés. Para alcanzar este objetivo, se han desarrollado a lo largo del tiempo tres gran-

des líneas de investigación: el estudio de la evolución a corto y largo plazo de residuos radiactivos de alta actividad en diferentes condiciones de almacenamiento; el desarrollo y optimización de procesos de separación de radionucleidos aplicados a los ciclos avanzados del combustible nuclear; y la fabricación de análogos de combustible nuclear y el estudio de metodologías de conversión de las corrientes de RLAA en las correspondientes formas sólidas adecuadas. La amplia experiencia científica de la URRAA, sus instalaciones, colaboraciones con diferentes grupos de investigación de referencia y su participación en un gran número de proyectos tanto a escala nacional como internacional, la convierten en un grupo de investigación singular en España.

REFERENCIAS

- [1]. NEA, "State-of-the-art report on the progress of nuclear fuel cycle chemistry", Nuclear Science, OECD publishing, Paris (2018).
- [2]. R. Taylor, "Reprocessing and recycling of spent nuclear fuel", Elsevier (2015).
- [3]. A. Milena-Pérez et al., Scientific Reports, 13:1966 (2023).
- [4]. I. Sánchez-García et al., Nuclear Engineering and Technology, 54-5, 1623 (2022).
- [5]. S. Fernández et al., Journal of the European Ceramic Society, 36-14, 3505-3512 (2016).■