

**TÍTULO: LIFE CO2 Formare: Uso del CO2 para remediación del macrofouling**

Autores: Begoña Remartínez Zato <sup>(1)</sup>, Félix de la Paz Calatrava <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Iberdrola Generación, Dirección de Servicios Técnicos térmicos

<sup>(2)</sup> Iberdrola Operación y Mantenimiento, Central de Ciclo Combinado de Castellón

**RESUMEN:**

El proyecto CO2Formare es un proyecto de investigación experimental llevado a cabo en la Central de Ciclo combinado de Castellón que pretende demostrar la viabilidad de una solución innovadora y respetuosa con el medioambiente para remediar la formación de macrofouling en los circuitos de refrigeración de las centrales de ciclo combinado, evitando la utilización de compuestos clorados y reduciendo al mismo tiempo las emisiones de CO2 a la atmósfera.

El macrofouling es el proceso de ensuciamiento que lleva al deterioro o degradación de equipos, componentes o sistemas, provocado por el crecimiento descontrolado de organismos vivos de tamaño grande como mejillones, almejas, poliquetos sabélicos, percebes, etc., y que se ve favorecido por la circulación del agua y los nutrientes disueltos en ella, a lo largo del circuito de refrigeración, que proporcionan un entorno favorable para su crecimiento.

El objeto del proyecto es demostrar la viabilidad de la sustitución de los compuestos clorados por CO2 generado en la operación de una central de ciclo combinado para, mediante un proceso de captura, almacenamiento e inyección en el agua utilizada en la refrigeración, y utilizando tecnologías novedosas, variar puntualmente el pH del agua para impedir la proliferación de las especies implicadas.

La inyección de CO2 debe realizarse en el momento adecuado, en relación al ciclo biológico de las larvas presentes en el agua para impedir su crecimiento, mientras que el CO2 se produce de forma continua. Para garantizar la sincronización temporal el proyecto, éste se divide en dos partes: una parte biológica, que comprende un sistema automático de muestreo on line de larvas y un estudio de fijación larvaria en función de la dosificación de CO2, y una parte industrial: que se encarga de la extracción y captura de CO2, su almacenamiento y posterior inyección/dilución en el circuito de refrigeración de la central.

Este proyecto, que tiene un presupuesto de 4 Millones de euros y está cofinanciado por el programa LIFE de la Comisión de Europea, está liderado por Iberdrola Generación, y forman parte del consorcio empresas líderes en las tecnologías aplicadas, entre las que destacan: la novedosa tecnología de adsorción-desorción mediante zeolitas denominada SMART COx, el desarrollo de equipos automáticos de detección de la presencia larvaria y la optimización de los sistemas de almacenamiento y disolución del CO2 en el agua.

La aplicación de esta innovadora técnica conseguirá no sólo eliminar el uso de compuestos clorados, sino que el CO2 de los gases de combustión que los sustituiría dejaría de ser emitido a la atmósfera. Según las estimaciones iniciales, en una central de

ciclo combinado de 400 megavatios (MW) de capacidad instalada podrían destinarse a este cometido hasta 50.000 toneladas de CO<sub>2</sub> al año, por lo que la tasa de emisión de las plantas térmicas a la atmósfera se podría reducir de forma notable. Además su aplicación es válida para otros tipos de instalaciones industriales refrigeradas por agua y que generen o tengan accesible el CO<sub>2</sub> para su utilización en el proceso.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las instalaciones industriales que utilizan agua natural en sus sistemas de refrigeración se suelen ensuciar interiormente por la deposición de materiales orgánicos y la proliferación de los organismos vivos existentes en el medio ambiente acuoso. Este fenómeno se conoce en la bibliografía escrita como biofouling.

Para valorar los efectos nocivos del crecimiento incontrolado del biofouling hay que considerar las pérdidas energéticas (disminución del rendimiento térmico por reducción de la transferencia de calor y aumento de la resistencia al flujo), y las pérdidas económicas (pérdida de productividad por paradas imprevistas o tiempos muertos, y el deterioro o degradación de equipos, pudiendo en algún caso desembocar en su reemplazo prematuro).

El biofouling se puede clasificar en dos tipos: micro y macrofouling. La diferencia está en el tamaño de los organismos depositados. Cuando este fenómeno es producido por organismos de tamaño grande como mejillones, almejas, balanos, etc., recibe el nombre de macrofouling y se combate mediante la aplicación de compuestos químicos clorados, con el consiguiente impacto sobre medio acuático.

Fiel a su compromiso con la investigación y con la innovación, así como con la mitigación del impacto medioambiental de su actividad, Iberdrola lleva años estudiando la mejor manera de afrontar esta problemática y las posibles formas de controlar y eliminar este fenómeno, mediante trabajos como el Estudio para el Control del Macrofouling en Sistemas de Refrigeración (2005-2009) en la Central Térmica de Castellón, Usos Sostenibles del CO<sub>2</sub> SOST-CO<sub>2</sub> (2008-2011) en Castellón y Castejón o el Seguimiento de la incidencia del mejillón cebra en la Central Térmica de Castejón 2 (Navarra) (2009-2012).

Como continuación natural de las investigaciones llevadas a cabo durante los últimos diez años, en 2014 se lanzó el proyecto LIFE+ CO<sub>2</sub>FORMARE, que explora la posibilidad de desarrollar en la Central de Ciclo Combinado de Castellón un proceso que permita la utilización del CO<sub>2</sub> presente en los gases de combustión para prevenir y controlar el macrofouling que se desarrolla en los circuitos de refrigeración.

Una vez capturado el CO<sub>2</sub> durante la operación normal, éste se disuelve en el agua utilizada en el sistema de refrigeración provocando una disminución del pH a niveles que impiden el crecimiento de las larvas de las especies causantes del macrofouling, procediendo así a su control, remediación y protección medioambiental, evitando el uso

de compuestos químicos clorados, a la vez que se consigue reducir la emisión del CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

A continuación se muestra un esquema de la estructura del proyecto:

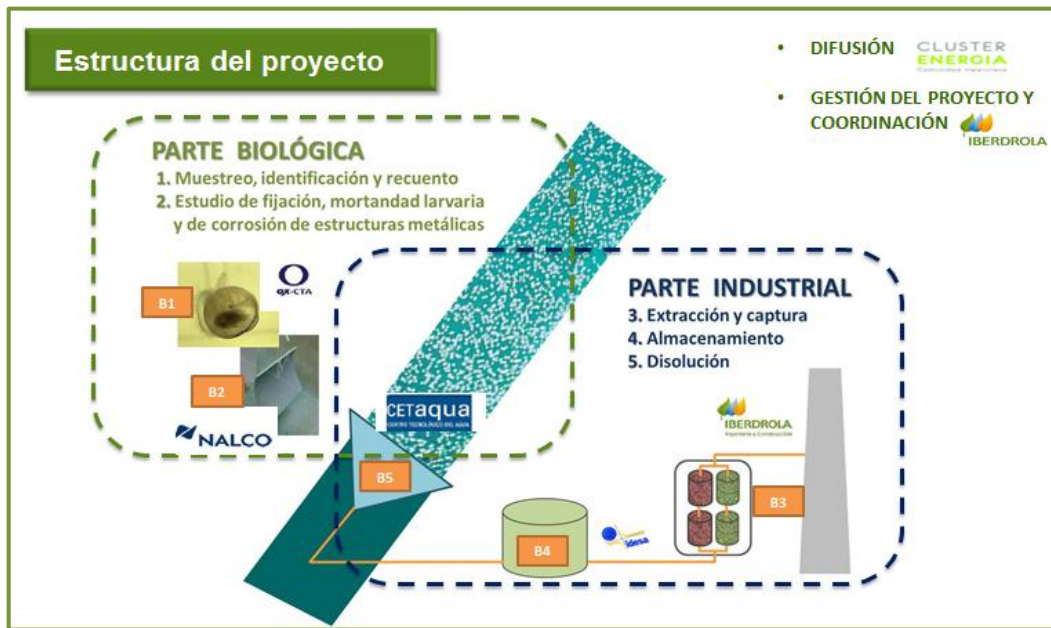


Figura 1: Estructura del proyecto LIFE+ CO<sub>2</sub>Formare desarrollado en el ciclo combinado de Iberdrola en Castellón

## 2. SITUACIÓN ACTUAL

### 2.1 PARTE BIOLÓGICA

En la actualidad, se ha completado el desarrollo del sistema automático de detección on line de larvas en el circuito de refrigeración de la central de ciclo combinado de Castellón. Las características principales del sistema desarrollado son las siguientes:

- El sistema de recuento se ha basado en técnicas de microscopía óptica.
- La automatización del proceso se ha basado en técnicas de visión artificial (computer vision). Se obtienen imágenes mediante una cámara, y éstas son procesadas en un ordenador.
- Se ha utilizado la microscopía de polarización, por su mayor facilidad de integración con la visión artificial y la posibilidad de especificidad que ofrece. Mediante luz polarizada se dibujan patrones específicos en la concha de las larvas, que pueden, mediante visión artificial, ser identificados.

- Se ha conseguido un sistema capaz de procesar 90.000 imágenes en cada muestra de agua analizada, con porcentajes de fiabilidad en la identificación y recuento superiores al 90%.

A continuación se muestra una fotografía y esquemas del equipo durante el proceso de montaje:

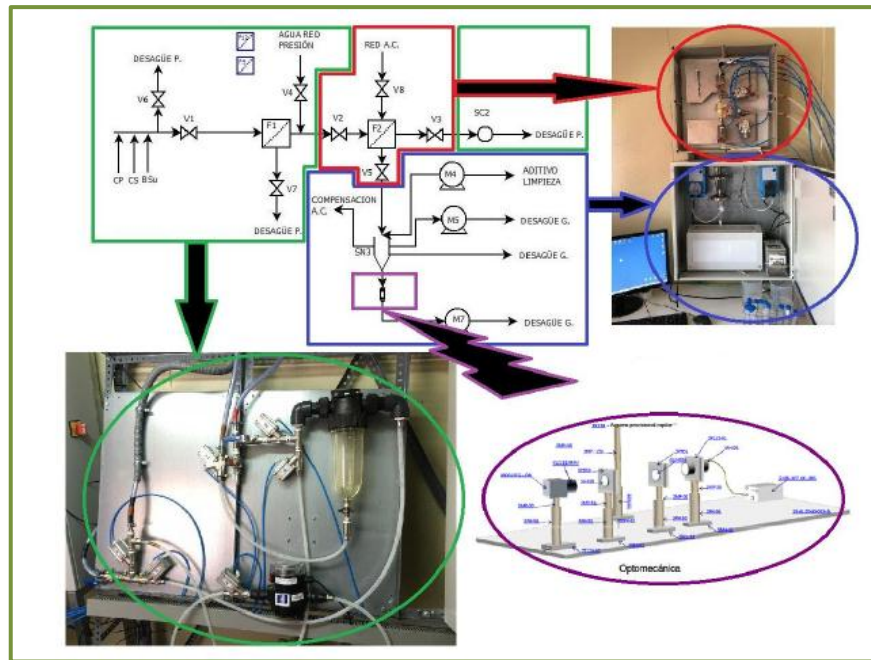


Figura 2: Esquema del sistema automático de recuento on-line de larvas desarrollado en el marco del proyecto

En relación al estudio de fijación larvaria en función de la dosificación de CO<sub>2</sub>, se ha preparado una instalación en el Instituto de Acuicultura Torre de la Sal (IATS), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, que permite evaluar el asentamiento y supervivencia de larvas de mejillones (del género *mytilus galloprovincialis*) y otros organismos que causa el biofouling, como algas, serpúlidos y balanos.

Los estudios comenzaron en primavera 2015, y se basaron en la estimulación del desove de mejillones sometiendo a los adultos de mejillón previamente seleccionados a variaciones térmicas controladas en diferentes etapas, con el fin de inducir la puesta. Desde junio a septiembre de 2015, se han realizado varios análisis de laboratorio con el fin de analizar el efecto del pH y de la variación de temperatura en los organismos causantes del biofouling. En la siguiente figura se muestra un esquema del sistema de experimentación diseñado para el desarrollo del proyecto:

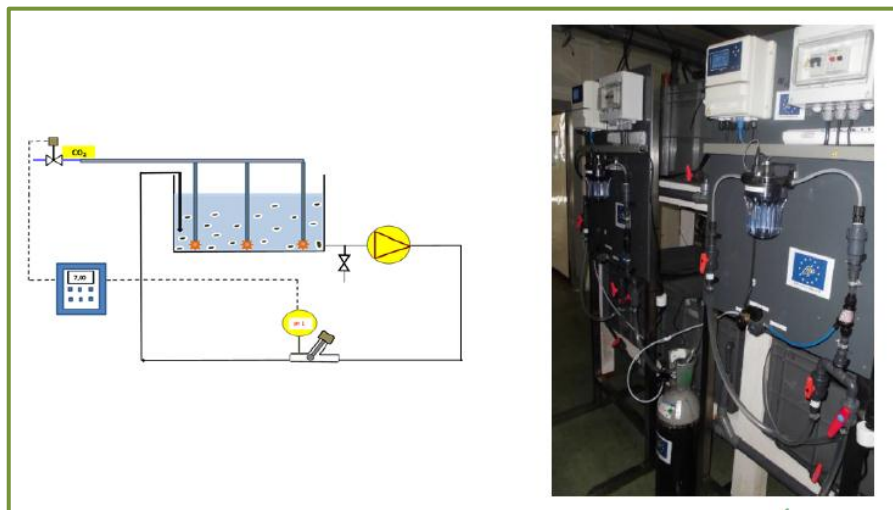


Figura 3: Esquema del sistema de experimentación de evolución del biofouling en función del pH

En la actualidad, los estudios realizados hasta el momento indican que no se produce la mortandad de los mejillones hasta niveles de pH de 7.00 (el pH más bajo testado durante la fase de experimentación), pero este nivel de pH crea un ambiente hostil para la fijación de las larvas en las paredes de los circuitos de refrigeración, que era el efecto deseado como objetivo del proyecto. Actualmente se están llevando a cabo experimentos con niveles de pH de 7.50, con el fin de evaluar si a este nivel de pH se produce el mismo efecto (tanto en larvas de mejillones como en otras especies causantes del macrofouling).

Respecto al efecto del pH sobre otras especies (sepúlidos, algas, balanos..), el gráfico que se muestra a continuación muestra la evolución del fouling en los tanques de experimentación (identificados como E1 y E2 en el gráfico), y que se encuentran a pH=7.00, y en los tanques de control (C1 y C2 del gráfico siguiente, que se encuentran en las condiciones del sistema de refrigeración de la central de Castellón, a un pH=8.2). En estos últimos se observa un crecimiento exponencial de microorganismos, acorde a lo esperable, que se atenúa drásticamente cuando el nivel de pH disminuye a niveles de pH=7.00.

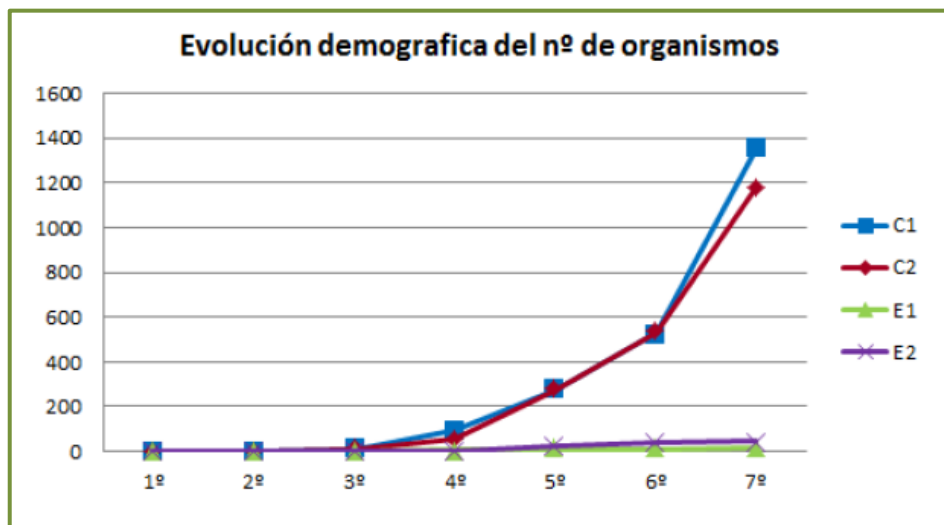


Figura 4: Evolución del biofouling a pH 7.00 (E1 y E2), y pH 8.2 (muestras de control, C1 y C2)

## 2.2 PARTE INDUSTRIAL

El objetivo de esta parte del proyecto es capturar el CO<sub>2</sub> de la corriente gases de combustión de la Central de Ciclo Combinado de Castellón, almacenándolo para su posterior inyección en el canal de agua de refrigeración de la central cuando se detecte presencia de larvas de organismos que causan el macrofouling.

La disolución de CO<sub>2</sub> en el agua utilizada en el sistema de refrigeración, provoca una disminución del pH a niveles que impiden el crecimiento de las larvas de las especies causantes del macrofouling, procediendo así a su control, remediación y protección medioambiental, evitando el uso de compuestos químicos clorados, a la vez que se consigue reducir la emisión del CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

La captura de CO<sub>2</sub> se realiza haciendo pasar la corriente de gases de escape de la chimenea de la central de ciclo combinado por un módulo de acondicionamiento de gases, que elimina la humedad, y acondiciona la corriente de gases en temperatura ( $T \leq 35^\circ\text{C}$ ) y presión ( $P \leq 2,5 \text{ bar}$ ). Una vez acondicionada la corriente de gases, ésta pasa por dos módulos de adsorción fisicoquímica con material adsorbente tipo zeolita 13X, que retiene en su interior las moléculas de CO<sub>2</sub> presentes en la corriente de gases previamente acondicionada. En las figuras siguientes se puede observar el módulo de acondicionamiento de gases (izquierda) y los módulos de adsorción/desorción fisicoquímica por Zeolitas (derecha), así como un esquema de la disposición de los mismos en la central, situados justamente al pie de la chimenea de extracción de gases.

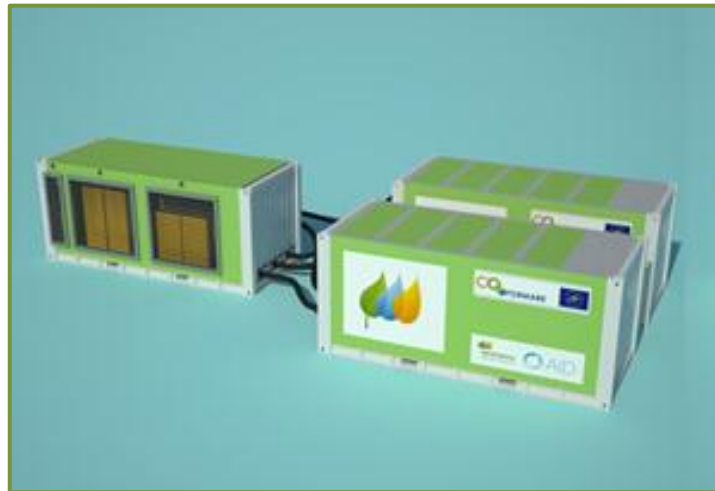


Figura 5: Dispositivo de captura de CO2. Consta de un módulo de acondicionamiento de gases (izquierda), y dos módulos de adsorción/desorción de CO2 (derecha)

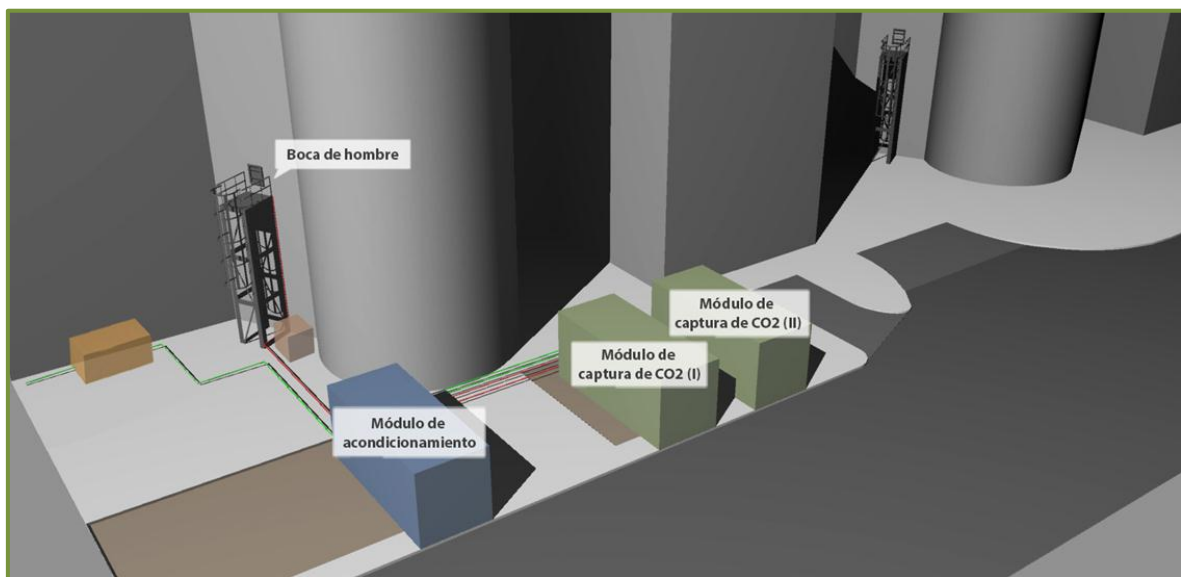


Figura 6: Esquema de la disposición del equipo de captura de CO2 en el emplazamiento de Castellón

Una vez retenido el CO2 en los módulos de zeolitas, y una vez que se desee llenar el tanque de almacenamiento, se podrá proceder a la desorción del CO2, impulsando el CO2 retenido hacia el tanque diseñado en el marco del proyecto.

En cuanto al tanque de almacenamiento, se ha diseñado un novedoso tanque concéntrico que permite almacenar CO2 en fase líquida en un depósito interior, y CO2 en fase gas en un depósito concéntrico exterior, que permite minimizar transferencia térmica

y optimizar el aislamiento necesario para su almacenamiento. En la actualidad, el tanque ha finalizado su fabricación y está en proceso de pintado final e instalación de accesorios, con el fin de completar su instalación en central durante el mes de noviembre de 2016.

La figura siguiente muestra el aspecto final del tanque de almacenamiento diseñado para el proyecto.

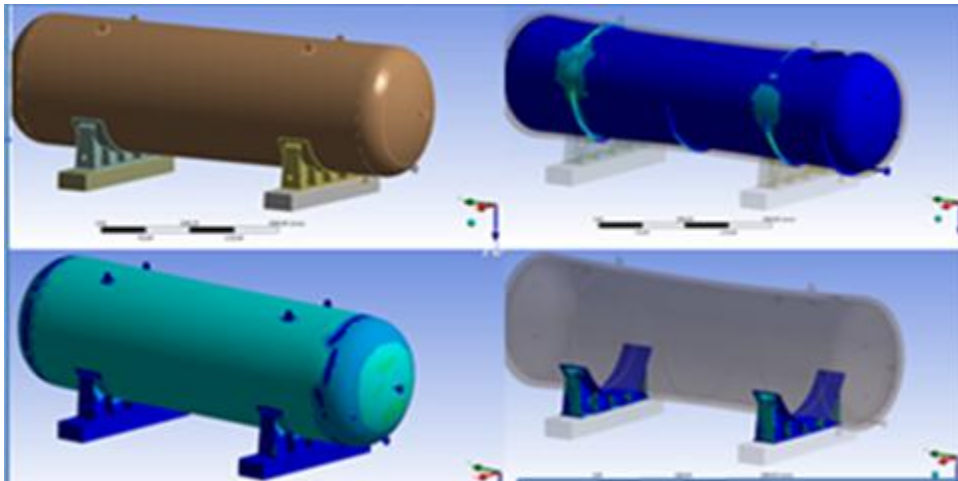


Figura 7: Tanque de almacenamiento de CO2 diseñado y fabricado en el marco del proyecto

Una vez se dispone del CO2 capturado y almacenado, es necesario diseñar un sistema de inyección que permita la introducción del CO2 en fase gas en el circuito de refrigeración de la central. Para ello, se diseñaron dos semicolectores con once tubos cada uno de material sinterizado (tipo poral®), con un tamaño de poro adecuado al caudal de CO2 que es necesario inyectar en el circuito de refrigeración de la central para disminuir el pH y evitar la deposición larvaria. A continuación se muestra el sistema de inyectores de CO2 diseñado y su ubicación a la entrada del circuito de refrigeración de la central de ciclo combinado de Iberdrola en Castellón.

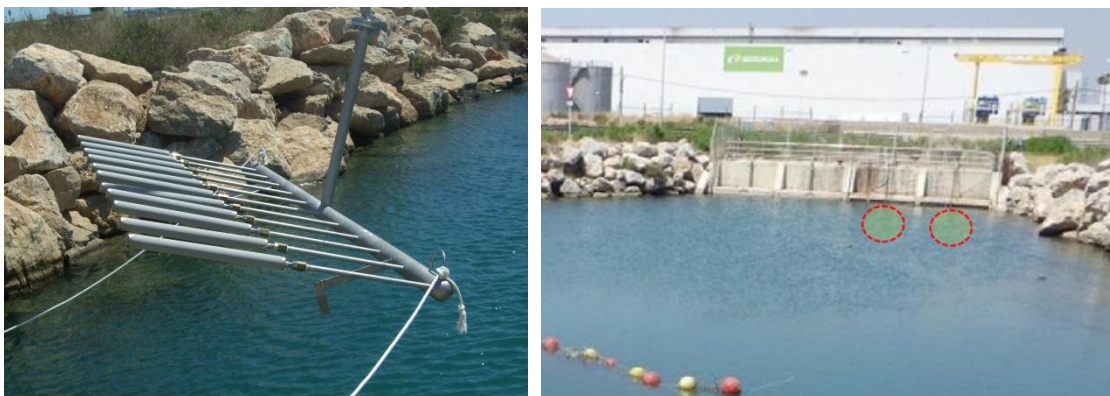


Figura 8: Sistema de inyectores de CO2 diseñado y ubicación del sistema de inyección



## 2.3 PRUEBAS DE INYECCIÓN MAYO 2016

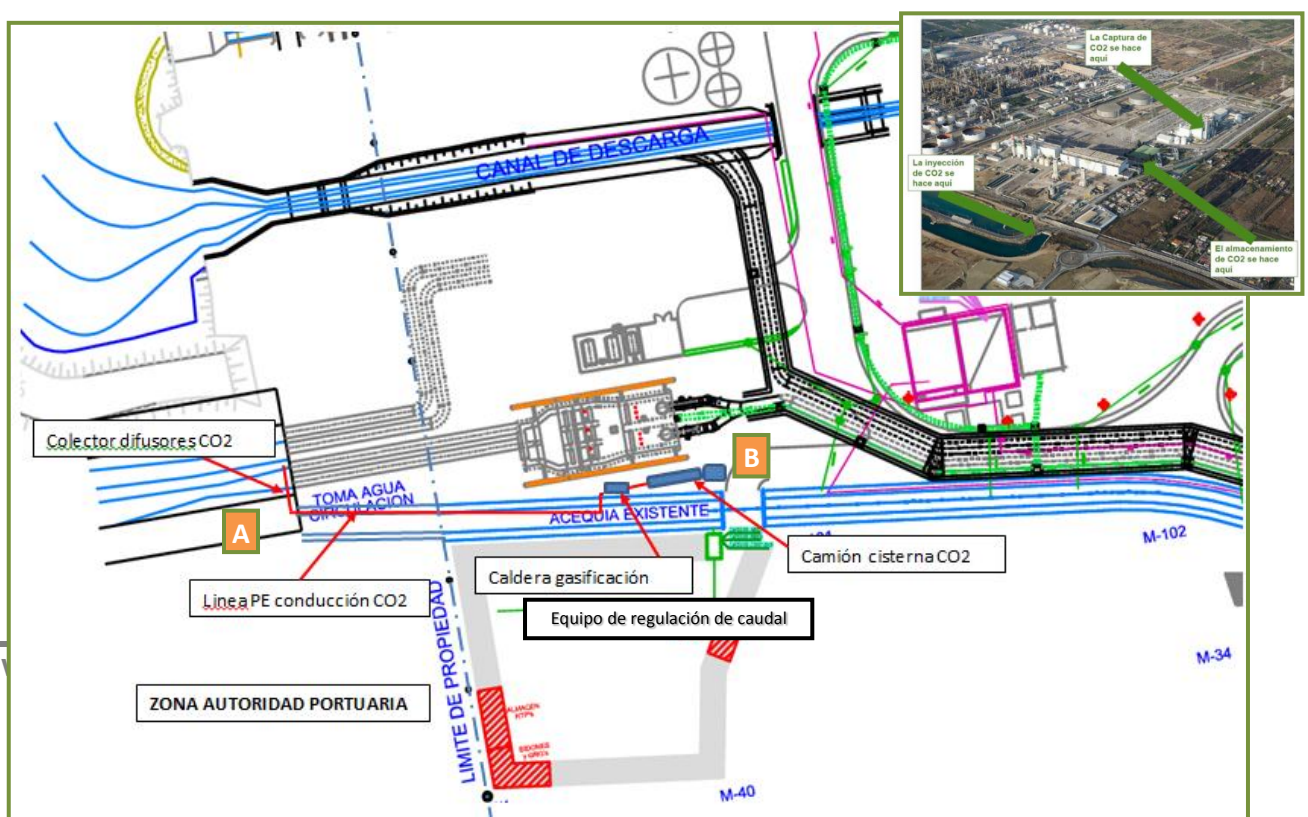
Con el fin de verificar la aplicabilidad y eficiencia del sistema de dosificación de CO<sub>2</sub> desarrollado en el marco del proyecto, se diseñó y preparó un programa de pruebas en Mayo de 2016. Dado que según el cronograma del proyecto no se iba a disponer para esa fecha del sistema de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (porque ambos sistemas iban a estar en proceso de fabricación), se planificó la realización de las pruebas con un aporte externo de CO<sub>2</sub> (aportación mediante cisternas).

El objeto específico de este primer conjunto de pruebas piloto era verificar si, con el sistema de difusión desarrollado y la configuración específica del sistema de refrigeración de la planta de Ciclo Combinado de Castellón, era posible la disminución del pH del agua del circuito de refrigeración de la central desde los valores iniciales de 8.20-8.30 (pH del agua de mar a la entrada del circuito), hasta valores de pH en los alrededores de pH 7.00 (pH inicialmente calculado para evitar la deposición larvaria de las especies que causan el macrofouling, mediante la creación de un ambiente incómodo para su desarrollo).

Adicionalmente, se pretendía verificar la estabilidad del proceso (es decir, la capacidad del sistema diseñado para mantener en el tiempo mientras se mantiene la inyección de CO<sub>2</sub> un determinado nivel de pH en un punto, así como la capacidad de mantenerlo estable a lo largo de todo el circuito sin que se produzca descomposición del ácido carbónico de forma natural en el agua de refrigeración).

Finalmente, también era objeto de las pruebas evaluar la eficiencia real del proceso de dosificación (estimaciones iniciales calculadas en el marco del proyecto hablaban de 1.600 Kg CO<sub>2</sub>/hora para un caudal de 30.000 m<sup>3</sup>/h de agua de circulación (aprox. 40 ton/día), por lo que podían ser necesarias hasta 60 ton de CO<sub>2</sub> para verificar el proceso de dosificación durante las 36 horas estimadas de duración de esta prueba).

A continuación se muestra la disposición de los equipos de suministro e inyección de CO<sub>2</sub> para el programa de pruebas.



## PRÓXIMOS PASOS

Figura 9: Disposición de equipos de suministro y difusión de CO<sub>2</sub> en la central de Castellón

La inyección debe hacerse en el punto A del gráfico de la figura anterior, cuya propiedad está incluida dentro de la zona de autoridad portuaria (no en zona de propiedad de la central). Con el fin de minimizar interferencias con la zona de la autoridad portuaria, se incluyó como requisito que la mayor parte de los equipos que se necesitaran para el desarrollo de las pruebas se instalaran dentro de los límites de propiedad de la central. Por ese motivo, tanto los camiones cisterna para el suministro del CO<sub>2</sub> para las pruebas, como la caldera de gasificación (necesaria para pasar el CO<sub>2</sub> de la fase líquida en la que se transporta a la fase gas en la que se necesita inyectar) y el equipo de regulación de caudal de CO<sub>2</sub> inyectado, se instalaron en la zona identificada como zona B del gráfico que se muestra a continuación. El transporte de CO<sub>2</sub> desde la zona B hasta la zona A se realizó a través de una canalización de tubería de polietileno instalada en una acequia existente.

Con el fin de controlar la evolución del pH a lo largo de todo el circuito, se establecieron 5 puntos de muestreo, según se indica a continuación:

0. Canal de entrada (muestreo de referencia, correspondiente a la zona A de las figuras 1 y 2)
1. Descarga de las bombas de agua de circulación (zona B de las figuras 1 y 2)
2. Entrada al condensador
3. Salida del condensador (pozo de sellos)
4. Canal de descarga



Figura 10: Disposición de los puntos de muestreo de pH a lo largo del circuito de refrigeración de la central durante las pruebas de inyección de CO2

A continuación se muestra una gráfica con el detalle de resultados de las pruebas de inyección realizadas, mostrando la relación entre el pH del circuito y la dosificación de CO2:

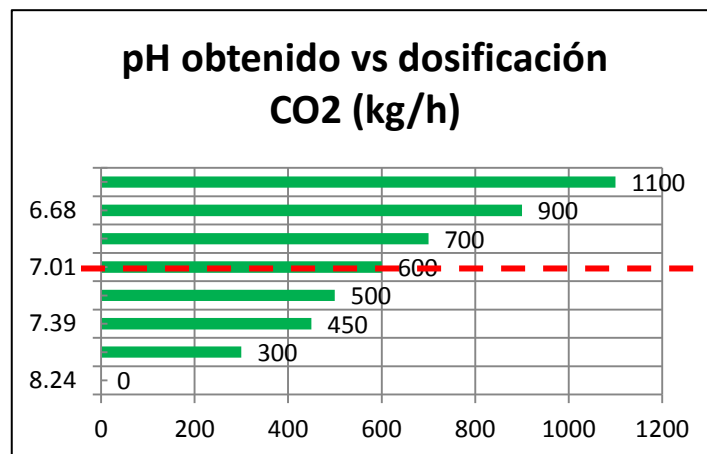


Figura 11: Evolución del pH en función de la cantidad de CO2 dosificado

En la figura anterior se puede observar cómo para alcanzar un nivel de pH 7.00 en el circuito de refrigeración, es suficiente con una dosificación de 600 KgCO2/hora, y que con los niveles máximos de dosificación aportada (1.100 Kg/hora), es posible llegar a valores de pH en torno a 6.60 (no se considera conveniente disminuir más el pH, porque podría dar lugar a procesos de corrosión en los elementos metálicos del circuito).

Adicionalmente, de acuerdo a los registros on line de pH, los tiempos de respuesta son muy rápidos, destacando los siguientes aspectos:

- Se produce una respuesta inmediata en el pH con la inyección de CO<sub>2</sub>
- La estabilización de pH en el punto de entrada se produce sólo 5 minutos después de la dosificación
- La estabilización de pH en el punto de salida se produce entre 15 y 20 minutos después de la dosificación
- Mientras se mantiene la dosificación, el pH se mantiene estable a lo largo de todo el circuito
- Una vez difundido el CO<sub>2</sub>, no se producen pérdidas a lo largo del circuito (indicativo de que no se produce recombinación del ácido carbónico que se forma, tras la inyección de CO<sub>2</sub>, con otros elementos presentes de forma natural en el agua de refrigeración)

### 3. CONCLUSIONES Y PRÓXIMOS PASOS

Los estudios realizados hasta el momento están consiguiendo demostrar la viabilidad de la utilización del CO<sub>2</sub> generado en la operación de una central de ciclo combinado en sustitución de los compuestos clorados que se utilizan habitualmente para impedir la proliferación de las especies que causan el macrofouling en las paredes de los circuitos de agua de refrigeración de las centrales de producción de energía eléctrica refrigeradas con agua de mar. La inyección de CO<sub>2</sub> previamente capturado mediante un sistema de adsorción fisicoquímica por Zeolitas y acumulado en un tanque de almacenamiento, y su dosificación mediante un sistema de inyectoras en el circuito de refrigeración, permite variar puntualmente el pH del agua del circuito, creando un ambiente hostil que evita la deposición larvaria de las especies que causan el macrofouling.

El sistema automático desarrollado para la detección on line de larvas en el circuito de refrigeración de la central permite seleccionar el momento óptimo para la dosificación, y los estudios que se están realizando en Instituto de Acuicultura Torre de la Sal, permitirán determinar el nivel de pH óptimo a obtener mediante dosificación de CO<sub>2</sub> para evitar el asentamiento de larvas de mejillones y otros organismos que causan el macrofouling.

En cuanto a la dosificación de CO<sub>2</sub>, los resultados obtenidos en el primer set de pruebas de proyecto se consideran muy satisfactorios, y han permitido:

- Demostrar que, con el sistema de inyección diseñado, es posible mantener a lo largo de todo el circuito de refrigeración un pH igual o inferior a 7.00
- Realizar curvas de correlación de caudal de dosificación con el valor de pH a lo largo de todo el circuito

- Verificar que la eficiencia del sistema es muy buena, y ha permitido alcanzar el pH deseado con un caudal de dosificación de menos de la mitad del estimado inicialmente

Como conclusión final, cabe destacar que los resultados obtenidos proporcionan información muy útil para las pruebas finales del sistema completo en 2017, en las que el sistema de inyección de CO<sub>2</sub> testado se combinará con el sistema de captura y el tanque de almacenamiento desarrollado en el marco del proyecto. La inyección de CO<sub>2</sub> podrá realizarse en el momento que determine el detector larvario on-line desarrollado también en el marco del proyecto, y se podrá dosificar hasta el valor de pH que determinen los estudios finales de fijación larvaria que se están desarrollando en la actualidad.

Para información adicional y actualizaciones sobre los avances del proyecto, puede consultarse la página web del proyecto [www.co2formare.eu](http://www.co2formare.eu)