

バイオ技術を利用した地熱プラント 脱硫装置の開発

Development of Desulfurization System
for Geothermal Power Plant Using Biotechnology

技術本部 藤岡 祐一^{*1} 竹内 和久^{*2}
原動機事業本部 山内 康弘^{*3}
長崎造船所 石崎 安良^{*4}
九州電力株式会社 廣渡 和諸^{*5} 草場 俊司^{*6}

現在地熱発電所における課題の一つに、熱水から析出するシリカスケールに起因する還元井の減衰問題がある。この問題解決を図るため地熱発電所で発生する硫化水素を硫酸に酸化する、高温・好酸微生物を利用したシリカスケール防止のためのバイオ脱硫システムの開発に取り組んでいる。本研究において、高温・好酸微生物の一種を用いフラスコレベルでの基礎試験を行った結果、本システムへの適用が原理的に可能であることを確認した。また大岳地熱発電所から排出される地熱ガスを用い、ベンチスケール試験を行った結果、脱硫槽のpH制御及び増殖槽からの菌体供給により、1000h以上にわたり脱硫槽の安定した連続運転が可能であることを確認した。

The decrease of reinjection well capacity due to silica scale is a serious problem in geothermal power plants. We are developing a desulfurization system to prevent silica scaling using a thermoacidophilic microorganism. In this study, a fundamental experiment shows that the thermoacidophilic microorganism has the effect of preventing silica scaling. A bench scale experiment in a geothermal power plant shows that the operation of the desulfurization tank has been made stable by pH control and cell supply from the growth tank.

1. 緒 言

地熱発電所では、熱水からのシリカスケール析出に起因する地上設備での熱水輸送障害、還元地層で析出することによる還元容量減衰の問題がある。これまでの各種試験結果から熱水のpHを5.5程度に調整することにより、スケールの析出が防止できることが明らかにされている⁽¹⁾。そこで経済的であり、かつ環境と調和した酸性水製造プロセスとして、バイオ脱硫システムの開発に取り組んでいる。本システムは、地熱発電所から発生する地熱ガス中の硫化水素を、微生物の性質を利用して脱硫すると同時に硫酸を生成するものである。

本報ではバイオ脱硫システムについて概説するとともに、実験室で実施した基礎試験、及びその結果を基に九州電力(株)大岳地熱発電所で行った現地試験の結果について報告する。

2. 技術的特徴

2.1 バイオ脱硫システム

バイオ脱硫システムの概念図を図1に示す。地熱発電所の蒸気井から採取した地熱流体は蒸気と熱水に分けられる。蒸気は蒸気タービンに導かれ発電に使われ、復水器で冷却されることにより凝縮水となる。一方、蒸気と共に排出された二酸化炭素や硫化水素から成る不凝縮ガスは復水器から大気へ排出される。熱水は温度降下により高濃度で含まれるシリカの溶解度が小さくなり、スケールが析出しやすくなる。また、不凝縮ガス中には硫化水素が0.7~1.3%程度含まれているため、直接の放散は環境に影響を与えることになる。そこで本システムでは不凝縮ガスを高温・好酸微生物の入ったバイオ脱硫装置に導き、微生物の硫酸酸化能力を

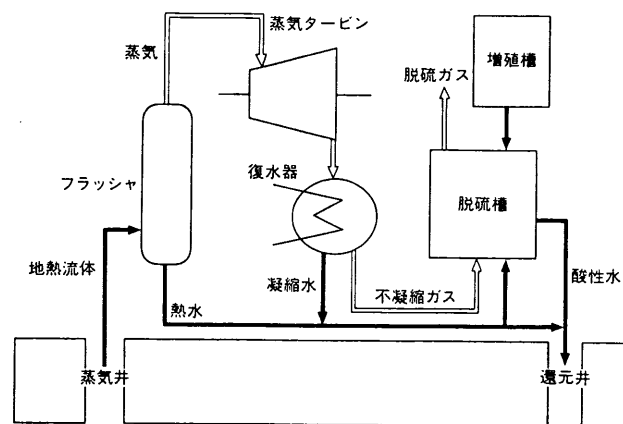


図1 地熱発電所バイオ脱硫システムの概念図
Biodesulfurization system for geothermal power plant

利用して不凝縮ガス中の硫化水素を脱硫、酸化し、生成した硫酸を熱水のpH調整に用いる。外部から別途硫酸を導入するのではなく、本来環境中に放出することは好ましくない硫化水素を熱水のpH調整用の原料として利用可能な本システムは、まさに環境調和型と言える。また本システムは高温・好酸微生物として単一種を用いることから、性能の維持、管理が容易であること、また高温・酸性条件であることから他の菌の混入による汚染が少ないなどの利点がある。

2.2 *Sulfolobus*

本システムでは高温・好酸微生物として、*Sulfolobus* 属の一種を用いる。*Sulfolobus* は1972年にBrock⁽²⁾により高温・好酸で硫酸酸化能を持つ新しい種類の微生物として分離・同定された。

*1 長崎研究所化学研究室主務

*4 火力プラント設計部プロジェクト主査

*2 長崎研究所化学研究室

*5 総合研究所エネルギー研究室主査

*3 原動機技術センター新製品開発部

*6 総合研究所エネルギー研究室主任

特徴として、形はほぼ球状であるが不定形で、大きさは0.8～2.0 μm 、生育温度は50℃以上、pHは1～6で生育する。*Sulfolobus*は硫黄を酸化することによってエネルギーを獲得し、二酸化炭素を同化する化学合成独立栄養増殖が可能である。また有機物を酸化し、従属栄養的に増殖することも可能である。この従属栄養的な性質により有機物を用いて大量に高速に菌体が得られ、装置立ち上げ時に装置にメイクアップしておく菌体の増殖が容易である。

本試験では *Sulfolobus* 属の中で大島等によって分離⁽³⁾、同定された *Sulfolobus acidocaldarius* Strain7 (以後 Strain7) を使用した。図2に Strain7 の走査型電子顕微鏡写真を示す。

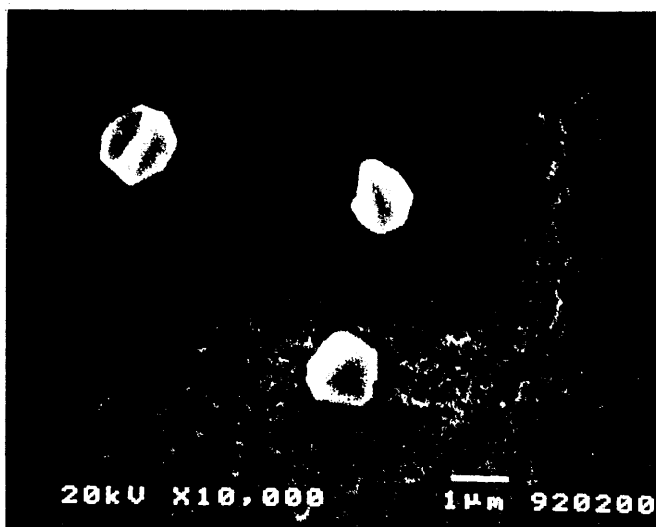


図2 *Sulfolobus acidocaldarius* Strain7 の走査型電子顕微鏡写真
Scanning Electron Micrograph of *Sulfolobus acidocaldarius* Strain7

3. 基礎試験

3.1 目的及び方法

Sulfolobus 属の一種である、Strain7 の硫化水素酸化能を調べるため基礎試験を実施した。試験には図3の装置を用い、ガスボンベから流量計により濃度を調整した混合ガスを、焼結ガラスを通してセパラブルフラスコ内の脱硫液に吹込んだ。混合ガスの組成は酸素25%、二酸化炭素25%、硫化水素2000 vol ppm、窒素ベースで、流量は400 ml/min で実施した。セパラブルフラスコはシリコンオイルバスで70℃に保ち、脱硫液は1200 ml 使用した。菌体は増殖液で従属栄養的に継代培養したものを遠心分離(8000 rpm, 20 min)により集菌し、初期菌濃度 1×10^7 cell/ml となるように植菌した。脱硫液中の成分は主に無機栄養塩から成る。増殖液は酵母エキスの有機物を含むものである。硫化水素濃度は、セパラブルフラスコの入口及び出口のガスをテドラーバッグに採取後、ガスクロマトグラフィーにて測定した。脱硫液は経時的にサンプリングし、pH、菌濃度、硫酸濃度を測定した。pHは常温でガラス電極により測定した。菌濃度は計数盤を用い位相差顕微鏡下で計数した。培養液中の硫酸イオンは採取した試料を希釈し、0.2 μm のメンブレンフィルタで濾過後、イオンクロマトグラフィーにて測定した。

3.2 結果及び考察

脱硫率、pH、硫酸生成量の経時変化を図4に示す。ここで脱硫率を以下の式で定義した。

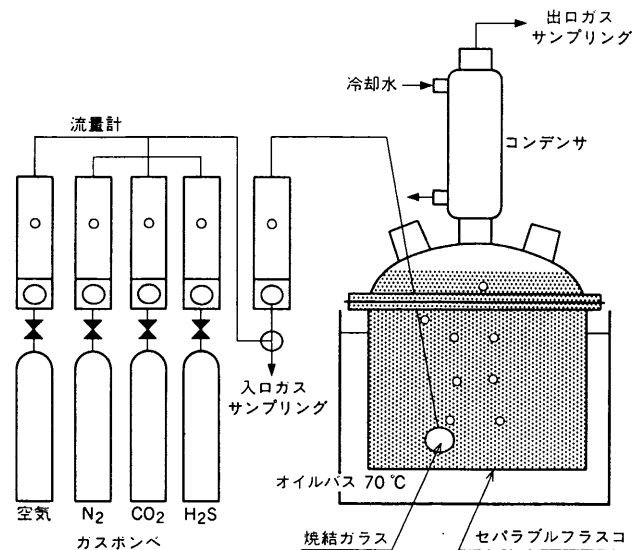


図3 バイオ脱硫基礎試験の装置フロー図
Schematic diagram of biodesulfurization fundamental apparatus

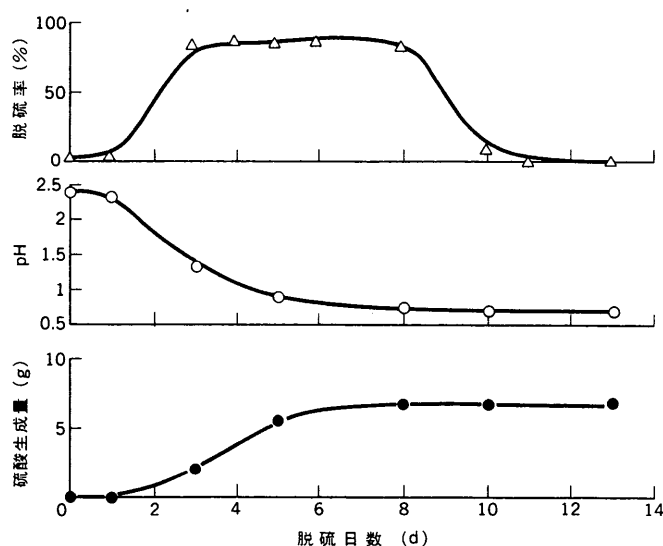


図4 バイオ脱硫基礎試験 脱硫率、pH、硫酸生成量の経時変化
Results with biodesulfurization fundamental apparatus: Desulfurization efficiency, pH and sulfuric acid production vs. time

$$\text{脱硫率}(\%) = \frac{\text{入口硫化水素濃度} - \text{出口硫化水素濃度}}{\text{入口硫化水素濃度}} \times 100$$

試験開始後3日目には脱硫率は85%まで上昇した。脱硫は1週間程度続いた。脱硫液中には、酸化・脱硫された硫化水素の一部が硫酸として蓄積された。生成した硫酸は硫黄換算で5.7gに達した。それに対応して培地のpHは0.7まで低下した。また脱硫液の上部に黄白色の物質の析出が見られた。この物質は二硫化炭素に溶解することから硫黄と確認した。

本試験により Strain7 が硫化水素を硫酸、硫黄あるいはその中間物質に酸化し、培養液のpHを低下させることが確認された。試験後期での脱硫率の低下はpHの過剰な低下により Strain7 の生物活動が弱まったためと考えられる。

本試験により Strain7 は硫化水素を脱硫し、硫酸を生成することから地熱発電所バイオ脱硫システムに適用できることが示唆された。

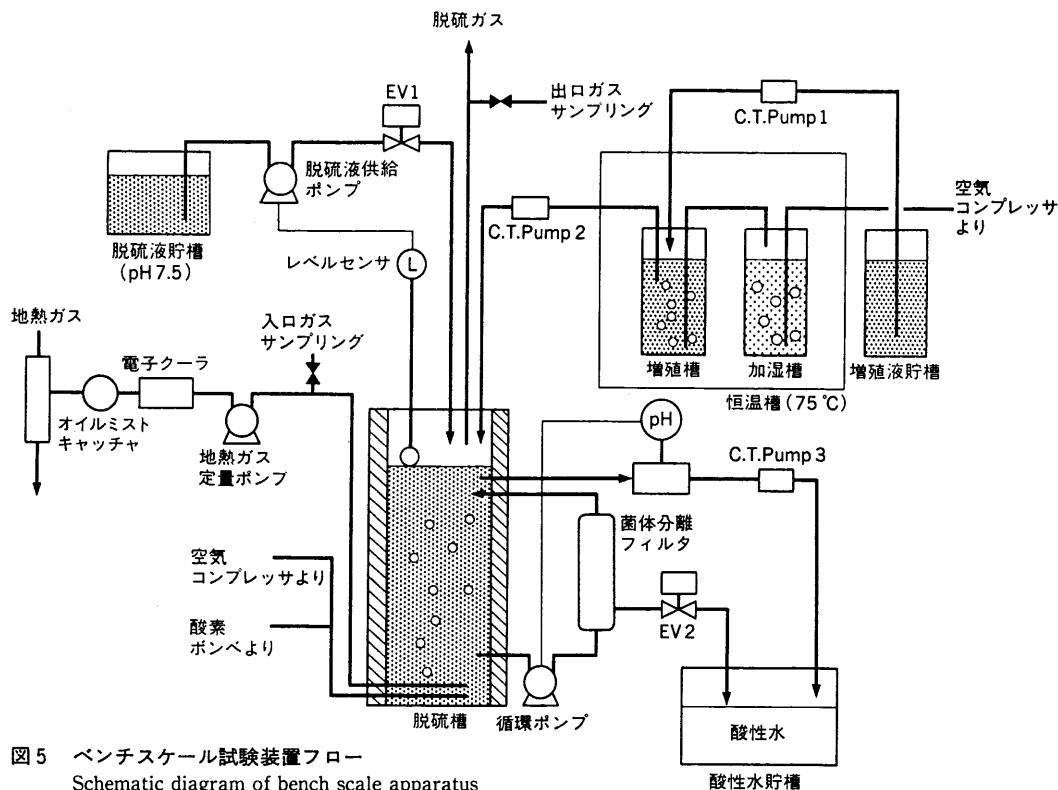


図5 ベンチスケール試験装置フロー
Schematic diagram of bench scale apparatus

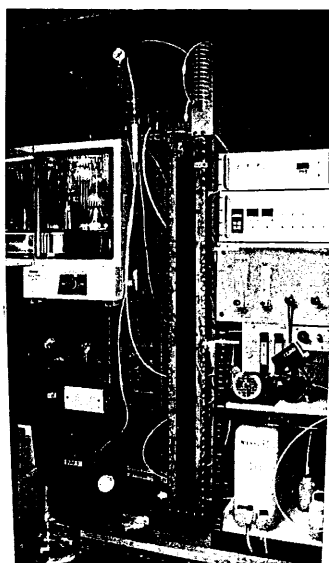


図6 ベンチスケール試験装置外観
Overview of bench scale apparatus

表1 ベンチスケール試験装置の制御方法
Control method of bench scale apparatus

センサ		電磁弁		ポンプ		脱硫槽状態
レベル	pH	EV 1	EV 2	脱硫液供給	循環	
設定値より		脱硫液	酸性水			
Under	Under	Open	Close	On	On	脱硫液供給時
Under	Over	Open	Close	On	Off	脱硫液供給時
Over	Under	Close	Open	Off	On	酸性水抜出時
Over	Over	Close	Close	Off	Off	酸性水製造時

る脱硫液の pH 低下を pH センサで検知し、脱硫槽内の pH が設定値になったら脱硫槽内の pH の低い脱硫液すなわち還元井に戻す熱水に添加する酸性水を抜き出し、それと同量の新しい pH の高い脱硫液を供給することとした。本装置の制御方法を表 1 に示す。酸性水は菌体分離フィルタを通して抜き出した。また菌体分離フィルタで回収できない菌体を補充するために増殖槽を設けた。

脱硫槽は $0.038 \times 0.10 \times 1.7$ m である。脱硫液は高さ 1.5 m まで充てんした状態でガスを流した。非流動化時の脱硫液体積は 0.0057 m^3 である。増殖槽は菌体の増殖速度等のデータから菌体供給が若干過剰となるように設定し、 0.001 m^3 のものを用いた。

増殖槽で有機物を栄養とし *Strain7* を増殖させた。増殖槽から高濃度に増殖した *Strain7* の菌体液をポンプで脱硫槽に供給し、同量の増殖液を増殖液貯槽から増殖槽へ供給した。脱硫槽は軟鉄製で内面はテフロンコーティングを施し、前面はポリカーボネート製の板を用いた。脱硫槽は背面からシリコンラバーヒータで加熱した。脱硫槽に硫化水素を含む地熱ガス、空気及び酸素を吹込み、脱硫槽内の *Strain7* により酸化脱硫した。地熱ガスは地熱ガス配管からテフロンダイヤフラムポンプを用い、オイルミストキャッチャ、電子クーラでオイル、水分を除去後、流量計を通して吹込んだ。脱硫槽内の脱硫液をポンプで少量抜きだし、生成した硫酸による脱硫液の pH 低下を pH センサで検知した。

4. 大岳ベンチスケール試験

基礎試験の結果を基に酸性水製造の安定運転の確認及び実証試験装置設計のための問題点を抽出することを目的として、大岳地熱発電所においてベンチスケール試験を実施した。

4.1 ベンチスケール試験装置

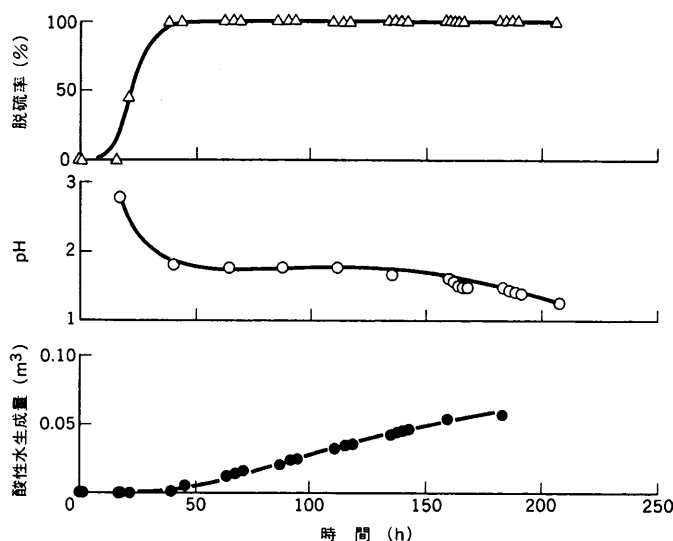
大岳地熱発電所で実際に発生する地熱ガスを用いた運転をするためのベンチスケール試験装置を製作した。ベンチスケール試験装置のフローシートを図 5 に、装置外観を図 6 に示す。写真中央が脱硫槽であり、左上が増殖槽、右に制御装置及びポンプ類がある。これらは建屋の中に設置され、外にある地熱ガス配管からガスを引き込んでいる。

本装置では pH の過剰な低下を避け、硫酸を連続的に生成するために、pH 一定制御を採用した。具体的には生成した硫酸によ

表2 ベンチスケール試験結果の概要

Results with bench scale apparatus in geothermal power plant

運 転 時 間	1308 h	—
安定運転時間	1080 h	運転時間中脱硫率90%以上で運転した時間
通 気 ガ ス 量	24.1 m ³	運転期間中通気したガスの総量
硫化水素負荷	485 g	通気ガス中の硫化水素の総量 (硫黄換算)
硫化水素処理量	462 g	硫化水素負荷のうち脱硫した硫化水素の総量
硫 酸 生 成 量	197 g	硫化水素処理量中硫酸に転換した量
酸性水生成量	243 l	試験で抜き出した酸性水の量

図7 ベンチスケール現地試験 脱硫率、pH、酸性水生成量の経時変化
Results with bench scale apparatus in geothermal power plant :
Desulfurization efficiency, pH and sulfuric acid production vs. time

脱硫槽内のpHが1.8になったら、循環ポンプを作動させた。循環ポンプにより脱硫槽内の脱硫液を、菌体分離フィルタに導き酸性水のみ系外に排出し、菌体は再度脱硫槽内に戻した。菌体分離フィルタはフィルタ表面に平行に脱硫液を流しながら脱硫液に圧力をかけて汜過を行うクロスフロー型のセラミック製フィルタを用いた。菌体分離フィルタを通して抜き出された酸性水と同量の脱硫液をレベルセンサで検知し、脱硫液タンクから供給した。分析は基礎試験と同様にして行った。

ガス流量は地熱ガス0.02 m³/h、酸素0.025 m³/h、空気0.055 m³/hで実施した。

試験後期にはpH制御をOffとし、*Strain7*が生成する硫酸により強制的にpHを低下させ、低pH状態での脱硫、硫酸生成挙動を調べた。

4.2 結果及び考察

地熱ガス中硫化水素濃度は試験期間中ほぼ0.8~1.5%の間であった。ベンチスケール試験結果の概要を表2に示す。試験はおおよそ1300 h実施した。このうち1100 h程度は脱硫率が100%に近い状態で安定に運転できた。試験開始当初は装置上の不具合により、一時的に性能の劣化が生じたが、試験後期では安定な脱硫と連続的な酸性水の生成が可能となった。ここでは試験後期の200 hのデータについて説明する。脱硫率、pH、酸性水生成量の経時変化を図7に示す。脱硫率は試験開始2日目以降ほぼ100%を維持した。pHが1.8まで低下したところで酸性水の生成が始まり、以降はほぼ同じ速度で生成し、酸性水生成速度は0.00046 m³/hであった。pHは脱硫開始とともに低下し、酸性水生成中

表3 大岳地熱発電所の還元熱水のpH調整に必要な装置規模を試算した結果

Scale of apparatus for pH control of brine produced at Otake Geothermal Power Plant

項 目		備 考
必要硫酸量	1.3 m ³ /l	0.1 N 硫酸で調整
必要酸性水量	6.20 m ³ /l	生成酸性水で調整
熱水量	360 t/h	
酸性水量	2.23 t/h	
装置規模倍率	7.293	ベンチスケール試験装置を1とする
装置規模	36 m ³	
ガス流量	146 m ³ /h	

は1.68~1.82でほぼ一定であった。pHの幅はpHコントローラの制御幅からくるものである。試験終了前にはpH制御をOffにしたところ50 h程度でpH 1.28まで低下した。その間も脱硫率はほぼ100%を維持した。本結果から少なくともpH 1.5までは設定pHを下げる事が可能であると推定された。この試験全体を通して硫化水素処理量と硫酸生成量から計算される硫酸転換率は73%である。ここで硫酸転換率は以下で定義される。

$$\text{硫酸転換率(\%)} = \frac{\text{生成した硫酸の総量 (mol)}}{\text{脱硫された硫化水素の総量 (mol)}} \times 100$$

硫酸に転換されなかった硫化水素は硫黄あるいはその中間体で脱硫液中にとどまっている。この硫酸転換率は、硫黄負荷や酸素供給量により制御可能である。

本試験の通気時間と酸性水生成量の結果から、大岳地熱発電所の還元熱水のpH調整に必要な装置規模、ガス流量を試算した結果を表3に示す。大岳地熱発電所の還元熱水全量360 t/hをpH 5.5にするために必要な装置の大きさは36 m³、必要ガス量は146 m³/hとなる。

本試験によりpH一定制御によりほぼ連続的に100%近い脱硫率で運転が可能であること、連続的に酸性水を生成できることを確認した。

なお、本現地試験は九州電力(株)と三菱重工業(株)との共同研究にて実施した。

5. ま と め

高温・好酸微生物を利用した地熱発電所バイオ脱硫システムの開発のため、*Sulfolobus acidocaldarius* Stain7を用い基礎試験及び現地試験を行った。基礎試験ではStain7の硫化水素脱硫能力及び硫酸生成能力を確認し、本システムへの適用が原理的に可能であることを確認した。現地試験では大岳の地熱発電所で実際に発生する地熱ガスを用い、脱硫性能を確認するとともに、pH制御及び増殖槽からの菌体供給により、連続運転可能であることを確認した。今後はガス条件、栄養条件などの最適化、菌体分離フィルタ、増殖槽等のユーティリティの検討を行うとともに、スケールアップのための設計データを取得する。また本試験で得られたデータをあわせパイロットスケールの試験装置を設計・製作、連続運転を実証し、実機適用を図る計画である。

参 考 文 献

- (1) 廣渡和諸, バイオリアクタを用いたスケール付着防止法の開発, 地熱 Vol.29 No.3 (1992) p.40
- (2) Brock, T.D. et. al., *Sulfolobus*: a new genus of sulfur-oxidizing bacteria living at low pH and high temperature, Arch. Mikrobiol. Vol.84 (1972) p.54
- (3) Inatomi, K., Ohba, M. and Oshima, T., Chem. Lett. (1983) p.1191