



硫黄酸化細菌抑制による地熱発電所冷却水系統の運転安定化

課題番号：13555276

平成13年度～平成15年度科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)）研究成果報告書

平成16年3月

研究代表者 井上 千弘
(東北大学・大学院環境科学研究科・助教授)

は し が き

本研究は、地熱発電所の冷却水システムで発生する硫黄スケール量を、硫黄細菌の活動を抑制することによって大幅に減少させることを目的としたものであり、文部科学省科学研究費補助金により行われた。

研究組織

- 研究代表者：井上 千弘（東北大学・大学院環境科学研究科・助教授）
研究分担者：千田 侖（東北大学・大学院環境科学研究科・教授）
研究分担者：須藤 孝一（東北大学・大学院環境科学研究科・助手）
研究分担者：矢野 篤男（東北緑化環境保全株式会社・環境事業部・課長）

交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合 計
平成 13 年度	9, 7 0 0	0	9, 7 0 0
平成 14 年度	2, 7 0 0	0	2, 7 0 0
平成 15 年度	1, 3 0 0	0	1, 3 0 0
総 計	1 3, 6 2 0	0	1 3. 6 2 0

研究発表

（1）学会誌等

- ・千田侖、地熱発電と微生物、TOBIN、Vol.19、p12-14、2001年11月
- ・須藤孝一・高橋唯・井上千弘・千田侖、硫酸還元菌によるポリ硫化物からの硫化水素生成、硫酸と工業、Vol.56、p83-92、2003年10月
- ・Yui Takahashi, koichi Suto, Chihiro Inoue, Tadashi Chida、Isolation and characterization of sulfate reducing bacteria possessing the capability to reduce polysulfide、Proceedings of 1st International Workshop on Water Dynamics、p173-175、2004年3月

- Yui Takahashi, Koichi Suto, Chihiro Inoue, Tadashi Chida, Regeneration of hydrogen sulfide using sulfate reducing bacteria for photo catalytic hydrogen generation, Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium, IBS2003, (in press)

(2) 口頭発表

- 久保田尚子他、地熱発電所に棲息する微生物の硫化水素酸化能力評価、資源・素材 2001 (札幌) ポスターセッション発表要旨集、p11、2001年9月
- 須藤孝一他、硫化水素の光酸化により生成されたポリ硫化物の微生物による還元、資源・素材学会 平成 14 年度春季大会講演要旨集、p87-88、2002年3月
- 須藤孝一他、硫酸還元細菌によるイオウ化合物の還元反応、資源・素材 2002 (熊本) 企画発表・一般発表要旨集(C)(D)、p195-198、2002年10月
- 高橋唯他、硫酸還元細菌によるポリ硫化物から硫化水素への還元、平成 15 年度春季大会講演要旨集、p167-168、2003年3月
- 高橋唯他、ポリ硫化物還元能力を有する硫酸還元細菌の単離および特性評価、平成 16 年度春季大会講演要旨集、p41-42、2004年3月

研究成果

1. 概要

日本国内各地の地熱発電所では、硫黄スケールの生成による運転障害が生じることが知られている。本研究では、東北電力（株）上の岱地熱発電所を例として、地熱発電所の冷却水系統で発生する硫黄スケール量を、硫黄細菌の活動を抑制することによって大幅に減少させることを目的とした。

上の岱地熱発電所における硫黄化合物の物質収支の計算を行い、系内に流入する硫化水素の約10%程度が酸化され、約2%が元素硫黄となることを明らかにした。硫化水素の酸化は、主に冷却塔において生じていた。冷却水系統の冷却塔、復水器、クーラー排水管から採取した硫黄スケール中には、多種多様な細菌が棲息しており、これらのスケールから硫黄酸化細菌の単離を行ったところ多数の硫黄酸化細菌株が得られた。さらに、地熱発電所の冷却水として用いられている河川の汚泥からも硫黄酸化細菌が単離された。これらの菌株の遺伝子解析を行ったところ、地熱発電所内に棲息する硫黄酸化細菌は、河川水起源であることが推定された。冷却塔、復水器等の各場所における優占種の推定を行ったところ、単離した菌株が実際の現場において優占種となっている可能性が高いことが示された。一方、冷却塔の底部や復水器内部の嫌気的な環境下から硫酸還元細菌が単離され、系内では硫黄化合物の酸化と還元の両者が同時に異なる場所で進行するような生態系が形成されていることが判明した。

地熱発電所の冷却水系統で発生する硫黄スケール量を最小化する方法として、硫黄酸化細菌の活動を抑制する薬剤添加を検討・実施した。添加する薬剤として生分解性の高いグルタルアルデヒドおよびカチオン系界面活性剤G-50を選定した。小規模の現場試験の結果、これらの有効性が示されたため、上の岱地熱発電所で実際に添加試験を実施した。添加方法は、運転開始時にグルタルアルデヒドを添加し、運転期間中G-50を継続的に添加するものである。その結果、約2/3の期間しかG-50を添加できなかったにもかかわらず、運転期間中の硫黄スケールの生成量を25%削減することができた。

2. 地熱発電所内における硫黄のバランス

地熱発電所では地下の生産井から供給される蒸気によってタービンを回し発電を行うが、その後の蒸気は復水器に送り冷却水で凝縮させている。この凝縮水は冷却塔に送られ、外気によって空冷された後、一部は復水器に戻され冷却水として再使用され、残りは還元井から地中に戻される。図1に地熱発電所の蒸気および冷却水系統の概略図を示す。

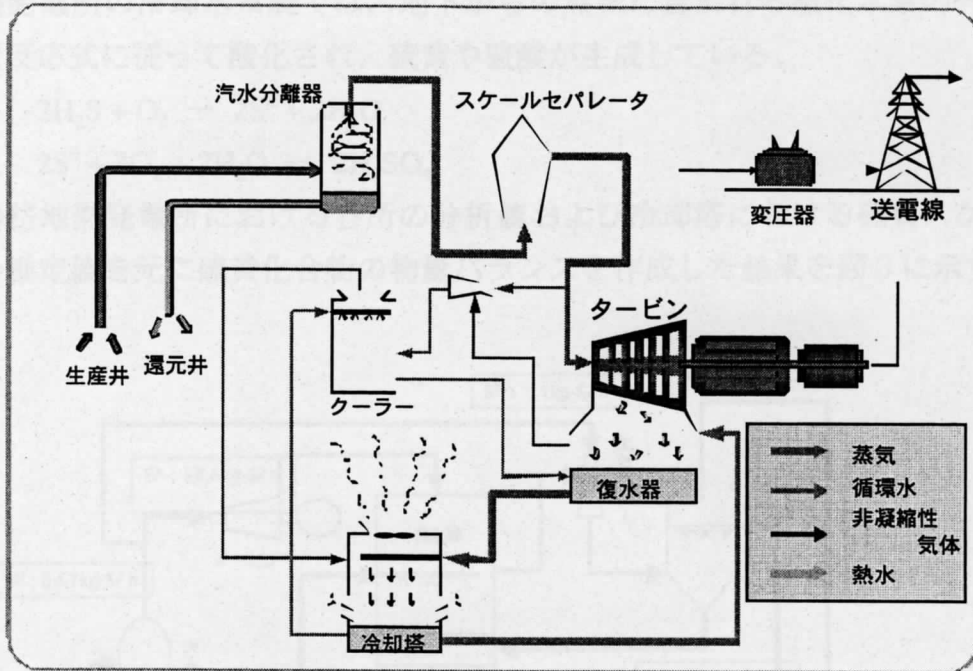


図1 地熱発電所の蒸気および冷却水系統の概略図

図2には東北電力(株)上の岱地熱発電所の冷却水系統における蒸気と水の物量バランスの一例を示す。

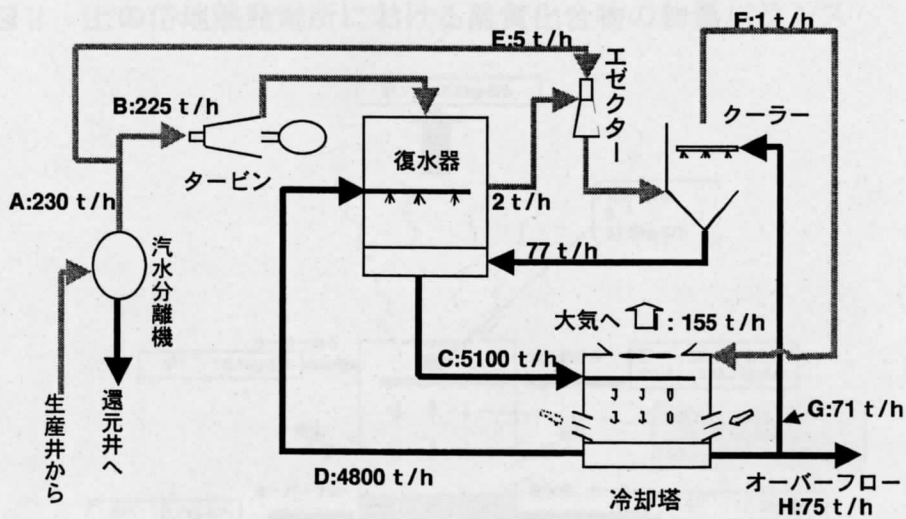
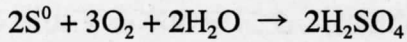


図2 上の岱地熱発電所の冷却水系統における蒸気と水の物量バランス

地熱発電所の冷却水システムでは、地下からの蒸気に含まれる硫化水素の一部が以下の総括反応式に従って酸化され、硫黄や硫酸が生成している。



上の岱地熱発電所における各所の分析値および冷却塔における硫黄スケールの生成量の推定値を元に硫黄化合物の物量バランスを作成した結果を図3に示す。

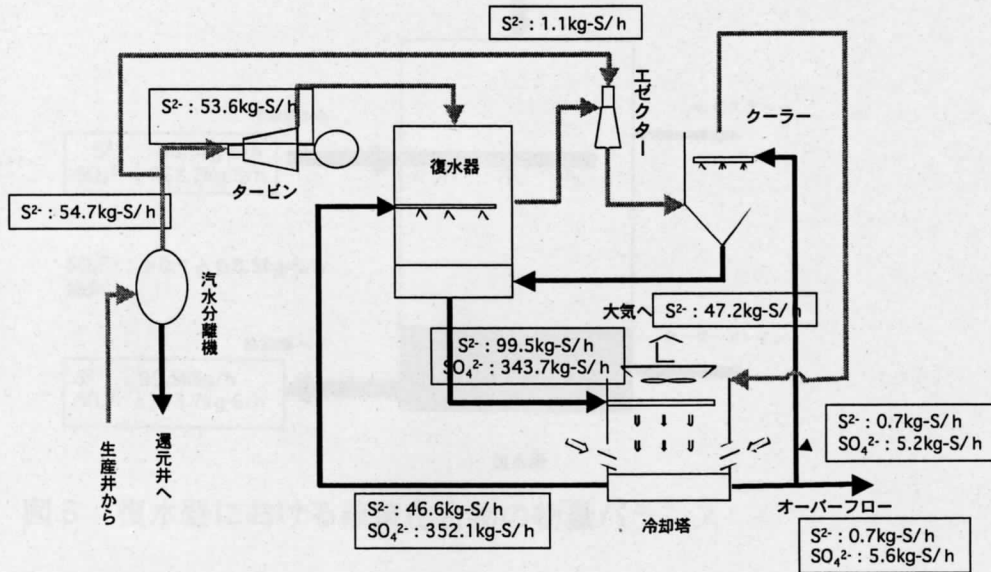


図3 上の岱地熱発電所における硫黄化合物の物量バランス

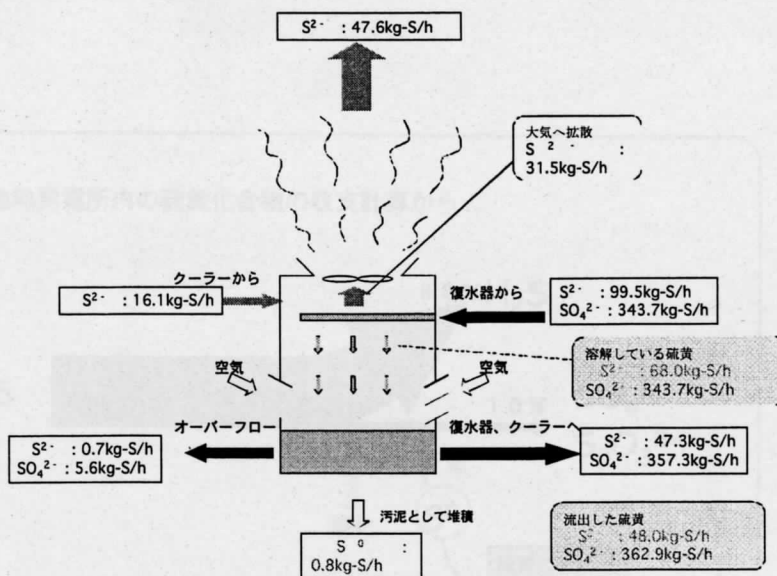


図4 冷却塔における硫黄化合物の物量バランス

図3のうち、冷却塔について詳しく示したものが図4である。冷却塔に供給された硫化水素類 (S^{2-} 種) が冷却塔内で硫黄と硫酸に酸化されていることがわかる。この酸化には硫黄酸化細菌が関与している可能性が高い。なお、実際には冷却塔に流入ないし流出する水の中にも、微細な硫黄コロイドが存在することが考えられるが、ここでは無視した。

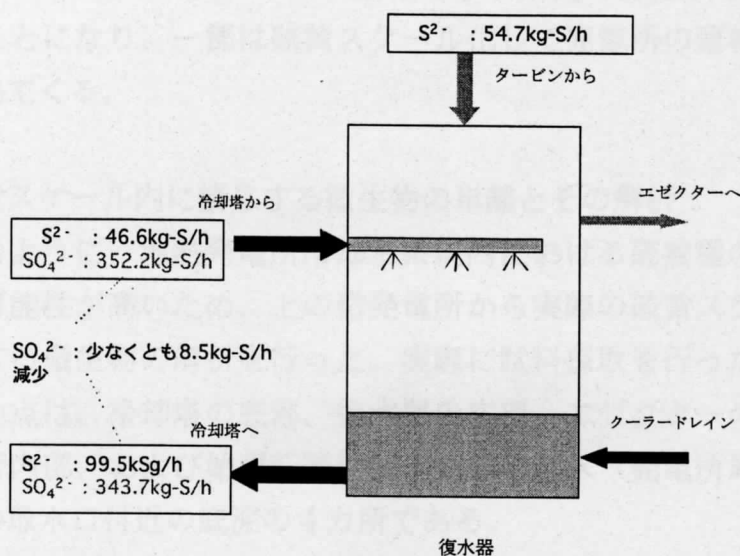


図5 復水器における硫黄化合物の物量バランス

また、復水器についての詳細を図5に示す。復水器内においては顕著な硫酸イオン濃度の減少が見られることから、硫酸還元細菌による硫化水素の生成反応が生じている可能性が考えられる。

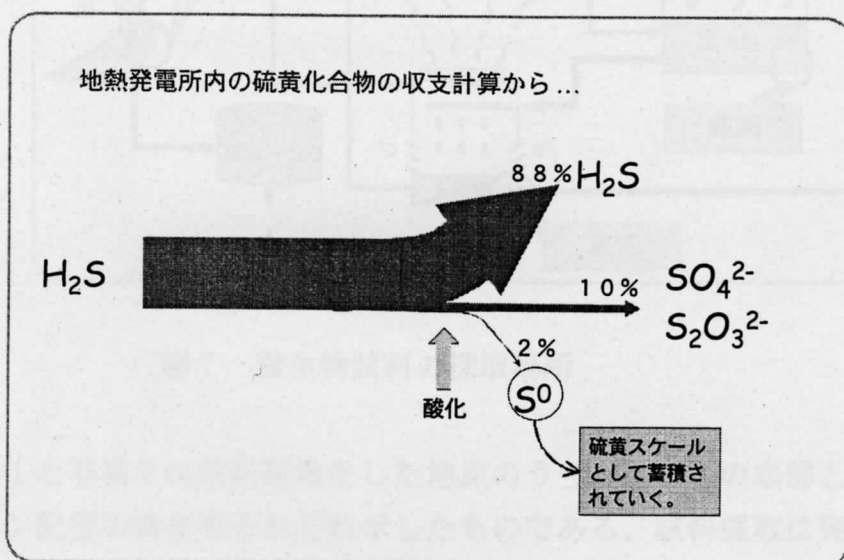


図6 上の岱地熱発電所における硫黄収支の概略

図6は上の岱地熱発電所における硫黄収支の概略をまとめたものである。流入する硫黄（すべて硫化水素ガスの形態）のうち、約9割はそのままの形態で還元井に流出あるいは冷却塔から大気に放出される。残りの硫化水素は系内で酸化され、うち約10%は硫酸イオン（一部はチオ硫酸イオン）に酸化され還元井から地下に戻されるが、2%は元素硫黄までしか酸化されず系内に滞留する（年間約7トン-硫黄として）ことになり、一部は硫黄スケール化して発電所の運転に重大な影響を及ぼす場合が出てくる。

3. 硫黄スケール内に棲息する微生物の単離とその解析

上記のように、地熱発電所冷却水系統内における硫黄種の変換に微生物が関与している可能性が高いため、上の岱発電所から実際の硫黄スケールを採取し、その中に生育する微生物の解析を行った。実際に試料採取を行った場所を図7に示す。試料採取地点は、冷却塔の底部、復水器の底部、エゼクターのアフタークーラードレイン配管内部、および始運転時に使用する冷却水（発電所周辺を流れる高松川の河川水）の取水口付近の底泥の4カ所である。

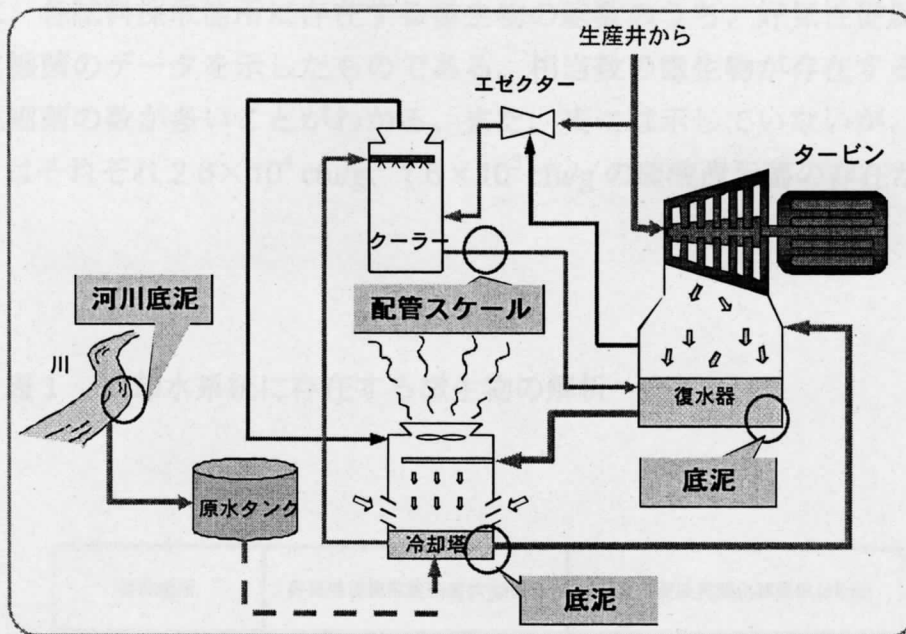


図7 微生物試料の採取場所

写真1と写真2は試料採取をした地点のうち、冷却塔の底部とアフタークーラードレイン配管の様子をそれぞれ示したものである。試料採取は発電所の定期修繕期間（年1回）に実施したものであるが、写真1に見られるように、冷却塔の底部に

は大量の硫黄スケールが存在しており、最大 40cm の深さで堆積していた。堆積物の上部は全般に乳白色の沈殿物であるが、下部は黒色に変化している箇所が多かった。また、写真 2 のアフタークーラードレイン配管内部では黄色の硫黄スケールが堅く固着しており、簡単には剥離できない状態となっていた。

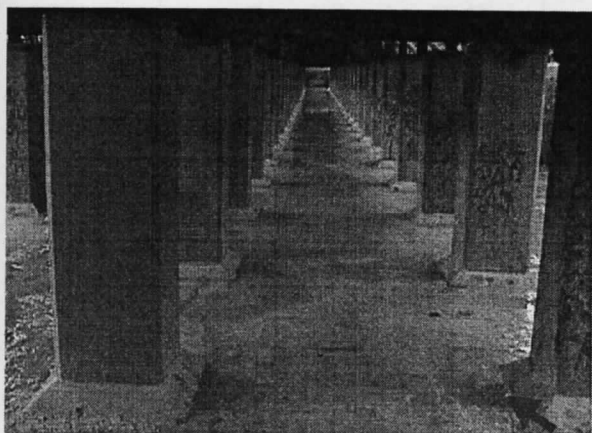


写真1 冷却塔底部

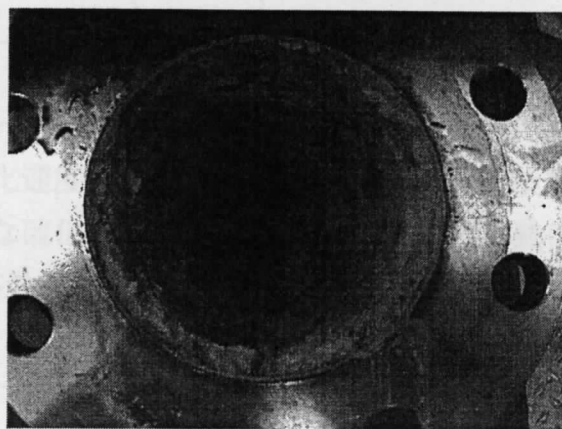


写真2 アフタークーラードレイン配管

表 1 は、各試料採取箇所に存在する微生物の総数のうち、好気性従属栄養細菌と硫黄酸化細菌のデータを示したものである。相当数の微生物が存在すること、特に硫黄酸化細菌の数が多いことがわかる。また、表には示していないが、冷却塔と復水器からはそれぞれ 2.6×10^4 cfu/g、 1.6×10^3 cfu/g の硫酸還元菌の存在が検出されている。

表 1 冷却水系統に存在する微生物の解析

採取場所	好気性従属栄養細菌数 [cfu/g]	独立栄養硫黄酸化細菌数 [cfu/g]
冷却塔	4.6×10^6	1.7×10^7
復水器	1.5×10^6	4.6×10^6
クーラー排水管	4.6×10^5	5.2×10^6
取水口	2.5×10^5	1.8×10^7

表2 スケール単位重量あたりの硫化物イオン酸化速度

サンプルの場所	硫化物イオン酸化速度 [g-S / g-dry sludge · hr]
冷却塔	1.1×10^{-4}
復水器	1.4×10^{-4}
クーラードレイン配管	1.7×10^{-3}

表2は冷却塔、復水器、アフタークーラードレイン配管の各試料を用いて硫化水素酸化実験を行ったときの硫化物イオン酸化速度をスケール乾燥重量あたりに換算して求めた値である。いずれの試料も顕著な硫化水素酸化活性を示しており、硫化物イオンを酸化する能力を有する微生物が多数存在することがわかる。

表3 硫黄酸化細菌の単離株数

サンプリング地点	単離株数
冷却塔 (U1)	3種
復水器 (U2)	6種
クーラードレイン配管 (U5)	4種
取水口(川) (RI)	15種

次にこれらの試料から硫黄酸化細菌の単離を行った。表3は各サンプリング地点から硫化物イオンを含む無機塩寒天培地を用いて単離された硫黄酸化細菌の単離株数をまとめたものである。

これらの単離株についてそれぞれ DNA の抽出を行い、16S rRNA 遺伝子のほぼ全長にわたる部分を PCR により増幅した。この増幅された DNA 断片を精製し、4塩基配列の制限酵素3種類 (*RsaI*、*HaeIII*、*HhaI*) で切断した後、アガロースゲル中で電気泳動を行い、その泳動パターンを比較した (PCR-RFLP 法)。写真3はその泳動パターンの一例である。表4はこの泳動パターンの比較から、3種の制限酵素の切断パターンが一致する菌株を同一グループとしてグループ分けした結果である。発電所内の各地点の試料から単離された菌株と同一の菌株が取水口付近からも単離されており、上の岱地熱発電所内部に生育する硫黄酸化細菌は付近を流れる高松川に棲息していた硫黄酸化細菌を起源とすると推定された。

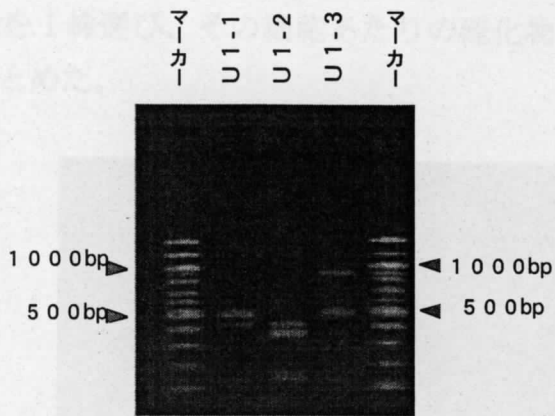


写真3 PCR-RFLP法による菌株の分類の一例
(使用制限酵素: *RsaI*)

表4 PCR-RFLP法による単離株のグループ化

グループ	単離株名
A	U2-2、R1-2~5、R1-7~12
B	U1-2、U5-2
C	U2-5、U5-1
D	U2-3
E	U5-4
F	U5-3、R1-13~15
G	U1-1
H	U2-1
I	R1-6
J	U1-3、U2-4、R1-1
K	U2-6

これら単離株について走査型電子顕微鏡により形態観察を行った。写真4はこのうちのU1-1株(Gグループ)の電子顕微鏡写真である。また、各単離株のグループ

から代表株を1株選び、その細胞あたりの硫化物イオン酸化速度を測定した。結果を表5にまとめた。



写真4 U1-1株の電子顕微鏡写真

表5 各単離株の細胞あたり硫化物イオン酸化速度

Rグループ	測定した単離株名	硫化物イオン酸化速度 [$\times 10^{-14}$ g-S / (cell·h)]
A	U2-2	7.47
B	U1-2	0.21
C	U5-1	18.2
D	U2-3	2.45
E	U5-4	7.44
F	U5-3	0.78
G	U1-1	4.24
H	U2-1	0.38
I	RI-6	--
J	U1-3	0.91
K	U2-6	0.18

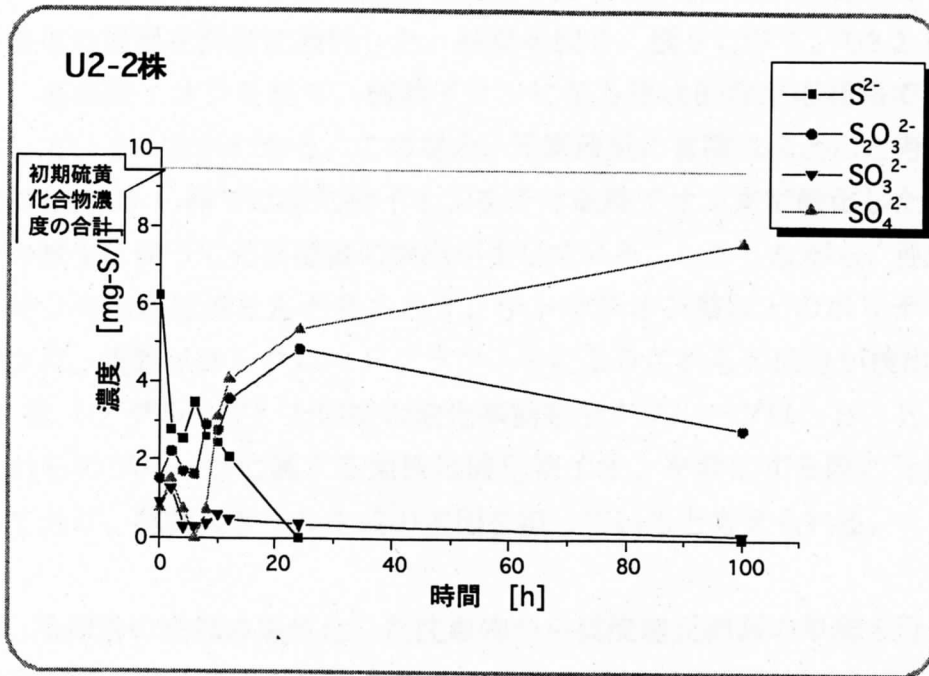


図8 U2-2株の硫化物イオン酸化過程

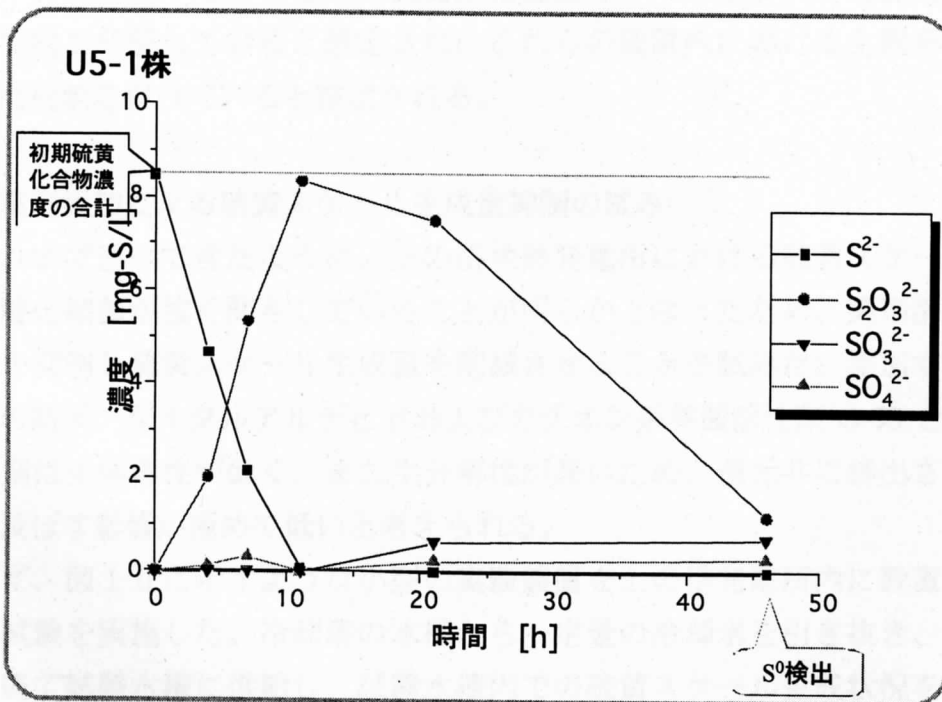


図9 U5-1株の硫化物イオン酸化過程

表5で高い硫化物イオン酸化速度を達成した U2-2 株、U5-1 株について、硫化物イオン酸化の過程を詳細に検討した。結果を図8、図9に示す。U2-2 株はチオ硫酸イオン、亜硫酸イオンを経て、硫酸イオンに至る逐次的な反応経路で硫化物イオンを酸化していることがわかる。この場合、元素硫黄の蓄積はほとんど考えられない。これに対し、U5-1 株では硫化物イオンをチオ硫酸イオンまで酸化した後、チオ硫酸イオンの減少に伴って元素硫黄の析出が生じている。しかしながら、亜硫酸イオン、硫酸イオンの生成はほとんど見られず、テトラチオン酸などのポリチオン酸の生成が予測され、実際イオンクロマトグラフィーによりこれらの成分が検出された。

U5-1 株 (C グループ) と同様の酸化挙動を示すグループは、B、E、F、Hであり、これらのグループに属する菌株は硫化物イオンを酸化する際に元素硫黄の析出を行っており、硫黄スケール生成の主因を担っていると考えられる。

一方、冷却塔の底部の黒色化した沈殿物から硫酸還元細菌の単離を行ったところ、6株の単離株を得ることができた。このうち2株は遺伝子解析の結果、*Desulfovibrio desulfuricans* と近縁のものと推定された。また、その他のサンプルについても硫酸還元細菌の単離を試みたが、単離株は得られなかった。これら硫酸還元細菌は冷却塔や復水器内の嫌気的な環境において、硫黄酸化細菌が生成した硫酸イオンを硫化物イオンに還元するとともに、硫黄酸化細菌等のバイオマスの増加に伴い生成される有機物を分解していると想定され、これらの装置内における生態系の形成に対し重要な役割を担っていると推定される。

4. 薬剤添加による硫黄スケール生成量抑制の試み

これまで述べてきたように、上の岱地熱発電所における硫黄スケールの形成には硫黄酸化細菌が強く関与していることが明らかとなったため、薬剤添加によりその活動を抑制し硫黄スケール生成量を削減させることを試みた。添加する薬剤は予備試験の結果、グルタルアルデヒドおよびカチオン系界面活性剤 G-50 とした。これらの薬剤は生体毒性が低く、また生分解性が高いため、還元井に排出される排水の環境へ及ぼす影響が極めて低いと考えられる。

まず、図10に示すような小型の実験装置を上上の岱発電所内に設置し、小規模の現場試験を実施した。冷却塔の水槽から一定量の冷却水を引き抜き、バッファー水槽を経て試験水槽に供給し、試験水槽内での硫黄スケール生成状況を観察した。試験水槽2は対照実験として、薬剤を供給しないものとした。実際の薬剤添加方法としては、高濃度で添加した場合強い殺菌力を示すグルタルアルデヒドを運転開始時のみ添加し、運転中は低濃度で作用するカチオン系界面活性剤 G-50 を連続的に添加する方式とした。

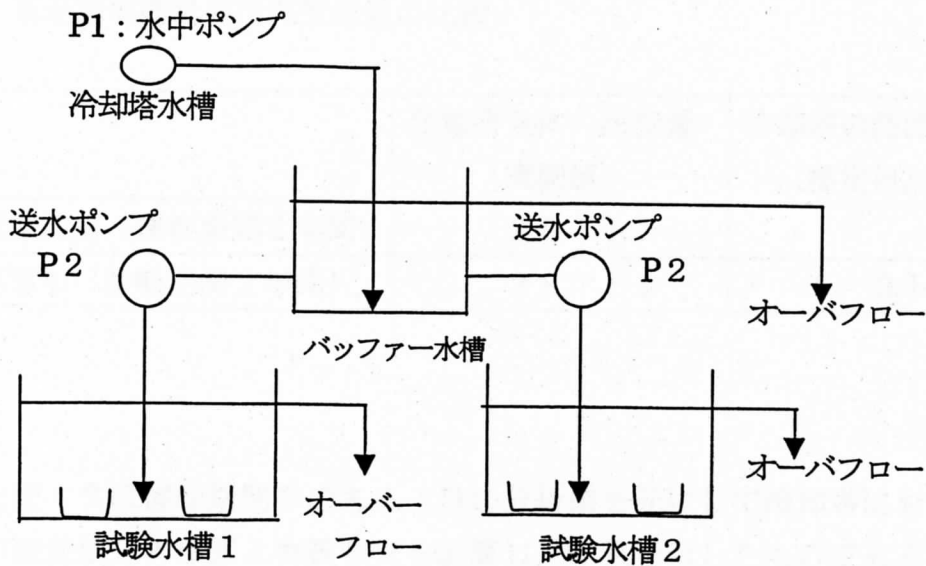


図10 現場試験装置の概略

1年間の試験を実施したが、薬剤を添加したものは特に初期6ヶ月間では、大幅にスケール生成量が削減された。これは、初期のグルタルアルデヒド添加で硫酸化細菌の多くが殺菌されたため、元素硫黄生成反応が起こりづらくなったこと、またG-50は殺菌効果はないものの硫黄粒子の付着をある程度妨げるため、初期段階でのスケールの成長を妨害することによると考えられる。しかしながら試験期間後半ではスケール生成量の増加が見られ、界面活性剤によるスケール成長の防止が不十分になって来たためと考えられた。

以上の結果を踏まえ、実際に上の岱地熱発電所冷却水系統で実操業規模の添加試験を実施した。添加方法は、運転開始時にグルタルアルデヒドを120ppm添加し、運転期間中G-50を0.5~1.0ppmの範囲で継続的に添加するものである。運転期間中4ヶ月間は系統内に大量の泡が発生したため(G-50の添加とは無関係で、秋季に冷却水中に昆虫の死骸が大量に入り込んだことによる)、G-50の添加を中断した。そのため約2/3の期間しかG-50を添加できなかったにもかかわらず、表6に示すように運転期間中の汚泥発生量を約25%削減することができた。尚、この汚泥発生量は、定期修理時に除去した汚泥量の総量であり、冷却塔以外の場所で発生する汚泥類も含んでいる。表6には薬剤添加後の冷却塔で発生する汚泥量の推定値(冷却塔底部に残った汚泥のトレンチ分析から推定)も合わせて掲載した。

表6 薬剤添加前後の汚泥生成量の比較

	発電所全体の汚泥量 (実測値)	冷却塔の汚泥量 (推定値)
薬剤添加前 (運転期間2年間)	36 トン	
薬剤添加 (運転期間2年間)	28 トン	6.3 トン

図11と図12は運転期間中のある1日の分析値を元にして冷却塔における薬剤添加前後の硫黄成分の形態と物質収支を計算した結果を示したものである。薬剤添加により、硫化物イオンの酸化量、硫酸イオン生成量、元素硫黄生成量が大幅に減少していることがわかる。

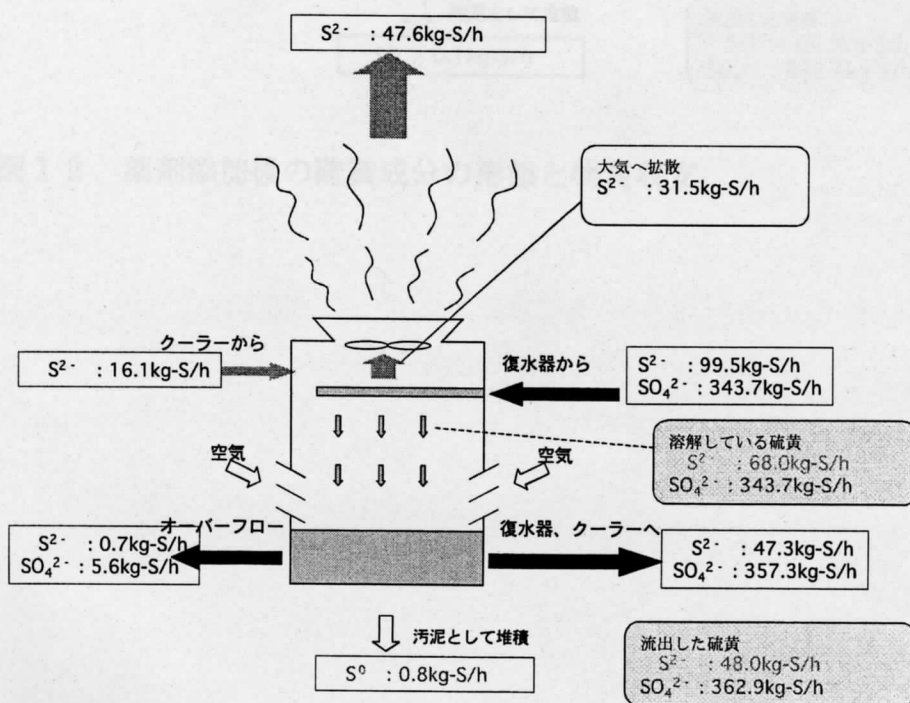


図11 薬剤添加前の硫黄成分の形態と物質収支

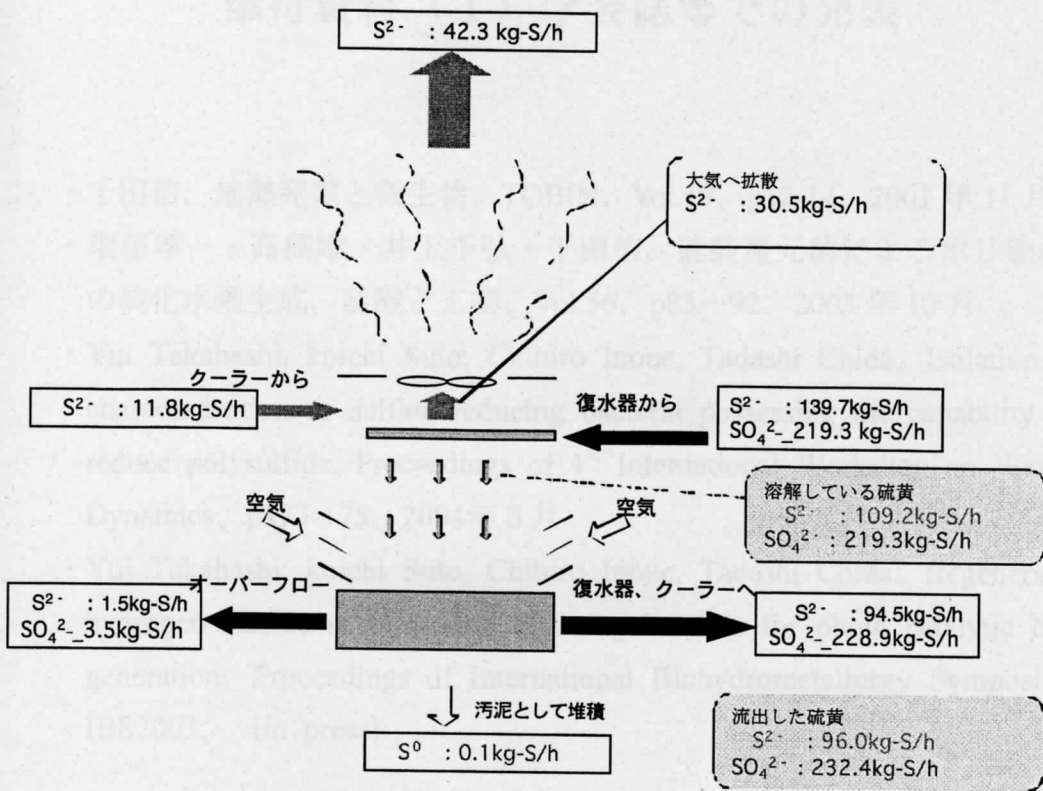


図 1 2 薬剤添加後の硫黄成分の形態と物質収支

添付資料（１）学会誌等での発表

- 千田 侑、地熱発電と微生物、TOBIN、Vol.19、p12-14、2001年11月
- 須藤孝一・高橋唯・井上千弘・千田 侑、硫酸還元菌によるポリ硫化物からの硫化水素生成、硫酸と工業、Vol.56、p83-92、2003年10月
- Yui Takahashi, koichi Suto, Chihiro Inoue, Tadashi Chida、Isolation and characterization of sulfate reducing bacteria possessing the capability to reduce polysulfide、Proceedings of 1st International Workshop on Water Dynamics、p173-175、2004年3月
- Yui Takahashi, koichi Suto, Chihiro Inoue, Tadashi Chida、Regeneration of hydrogen sulfide using sulfate reducing bacteria for photo catalytic hydrogen generation、Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium, IBS2003、(in press)

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。