

高温高压サワー環境の pH 推定および測定

論 文

宮坂 明博*・伝宝 幸三*²・小川 洋之*²Estimation and Measurement for pH of High Pressure
and High Temperature Sour Environments

Akihiro MIYASAKA, Kozo DENPO and Hiroyuki OGAWA

Synopsis:

A new technique for estimating the pH of concentrated aqueous solutions in equilibrium with high pressure H₂S and CO₂ at elevated temperature was proposed. Based on the thermodynamic investigation for solution properties, the following equation was obtained.

$$\text{pH} = -\log \gamma_{\text{H}^+} + \left\{ \left(\frac{K_{1,\text{H}} K_{\text{H,H}} P_{\text{H}_2\text{S}}}{\gamma_{\pm\text{H}_2\text{S}}^2} \right)^{1/2} + \left(\frac{K_{1,\text{C}} K_{\text{H,C}} P_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\pm\text{CO}_2}^2} \right)^{1/2} \right\}$$

The physico-chemical parameters in the equation were calculated by PBILC (Principle of Balance of Identical Like Charges) proposed by COBBLE *et al.* or assumed to be identical with those for HCl+NaCl aqueous solutions. The calculation of the pH of high temperature and high pressure sour environments was enabled by using this equation.

A Nb-doped TiO₂ semiconductor electrode of n-type was well applied to measure the pH of the environments and underwent no interference with NaCl, H₂S and CO₂. The measured pH values agreed well with those estimated by the newly proposed technique at the temperature up to 473 K and at partial pressures of H₂S and CO₂ up to 4 MPa. It was ascertained by pH measurements for HCl+NaCl aqueous solutions at elevated temperatures that the assumption made for physicochemical parameters in the pH estimation was valid.

Key words : sour gas ; pH ; thermodynamics ; semiconductor electrode ; flatband potential.

1. 緒 言

環境の pH は腐食反応を支配する環境因子のうち最も重要なものの一つであるから、腐食研究における pH 推定の重要性は十分認識されている。炭素鋼や低合金鋼のみならず、高合金の腐食や割れにおいても pH は主要な役割を果たす。例えば、環境の pH は合金がその環境中で不動態化し得るか否かを決定するために欠くことのできない情報である。

近年油井管やラインパイプが多量に使用されているサワーガスやサワーオイルの腐食環境は、H₂S や CO₂ と塩化物が溶解した水溶液環境である。H₂S 分圧および CO₂ 分圧は最高 10 MPa 以上に達し、油井底部の最高温度は 533 K 以上と予測されている。塩素イオン濃度は 12~15% に濃縮し得るために、高合金油井管・ライ

ンパイプの耐サワーガス性評価は 20 ないし 25% NaCl 水溶液に H₂S および CO₂ を飽和させた溶液中で行うのが一般的である¹⁾。サワー環境の場合でも腐食環境の苛酷さの指標として pH が重要であることは他の環境と変わらない。しかし、高温・高圧での測定が困難なために従来サワー環境の pH を実測した報告は非常に少ない。一方、純水に H₂S あるいは CO₂ が溶解した溶液の pH を熱力学的計算によつて推定する方法が提案されている²⁾。しかし、前述のような濃厚塩水溶液の場合には、その実用的な重要性にもかかわらずほとんど検討されていない。

SATO ら³⁾ はガラス電極による実測値をもとに、H₂S および CO₂ を含有する純水及び人工海水の pH に関する実験式を得た。彼らの実験式は低温、低 Cl⁻ 濃度では良い近似値を与えるが、pH の実測温度範囲が 333 K

昭和 62 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 11 月 12 日受付 (Received Nov. 12, 1987)

* 新日本製鉄(株)鋼管研究センター (Pipe & Tube Research Lab., Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*² 新日本製鉄(株)鋼管研究センター 工博 (Pipe & Tube Research Lab., Nippon Steel Corp.)

以下であつたため高温へ外挿した場合には誤差が大きくなる。

CROLET and BONIS⁴⁾ はガラス電極を用いて高圧 CO₂ 含有水溶液の pH を測定した。しかし、測定温度はやはり 347 K 以下に限られていた上、濃厚塩水溶液中での物理化学的パラメーターの変化も考慮されていない。

高温高圧純水の pH 測定には水素化パラジウム⁵⁾、白金電極⁶⁾、安定化ジルコニア電極^{7,8)} などが応用されつつある。しかし、いずれも使用できる温度や圧力に限界があつたり、H₂ ガス吹込みが必要であるなどの点から高温高圧サワー環境の pH 測定には適用が難しい。

最近、MADOU ら⁹⁾ は Nb ドープした TiO₂ 単結晶を用いて室温の水溶液中におけるフラットバンド電位 E_{fb} の周波数分数に及ぼす各種要因の影響を調べた。その結果、適切な表面前処理によつて周波数分数を無視できるほど小さくし得ること、 E_{fb} の pH 依存性は NERNST の式に従うことを報告している。原らは TiO₂ 単結晶¹⁰⁾ および Nb ドープ TiO₂ 単結晶¹¹⁾ を pH 感応素子として 0.1 mol/l KCl 水溶液の pH 測定に応用し、高温まで pH を精度よく測定できる可能性があることを確認した。

そこで、本研究ではまず、H₂S および CO₂ が飽和した濃厚塩水溶液の pH を熱力学的計算によつて推定する手法を検討した。次いで、Nb ドープ TiO₂ 半導体電極を用いて測定した pH の実測値を推定値と比較した結果について報告する。

2. 高温高圧サワー環境の pH 推定

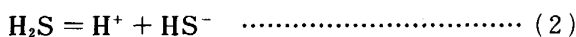
2.1 pH 推定式の導出

水溶液の pH は次式で定義される。

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} \dots\dots\dots (1)$$

説明を簡単にするために、以下ではガス成分として H₂S のみが存在する場合について述べる。また、H₂S と CO₂ の第 2 段目の解離は無視する。

水溶液に溶解した H₂S は次式に従つて解離し、水素イオンを生成する。



(2) 式の反応の平衡定数は (3) 式で定義される。

$$K_{1,\text{H}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{HS}^-} / a_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、活量および平均活量係数の定義から $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}$ 、 $a_{\text{HS}^-} = \gamma_{\text{HS}^-} m_{\text{HS}^-}$ 、 $\gamma_{\pm\text{H}_2\text{S}} = \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HS}^-}$ であり、H₂S 解離における電気的中性条件から $m_{\text{H}^+} = m_{\text{HS}^-}$ である。従つて、 m_{H^+} は (4) 式で与えられる。

$$m_{\text{H}^+} = \{ K_{1,\text{H}} a_{\text{H}_2\text{S}} / \gamma_{\pm\text{H}_2\text{S}}^2 \}^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

水溶液への H₂S 溶解に対し高温高圧に至るまで

HENRY の法則が成立すると仮定すると、 $a_{\text{H}_2\text{S}}$ は $P_{\text{H}_2\text{S}}$ に比例し、次式で表される。

$$a_{\text{H}_2\text{S}} = K_{\text{H,H}} P_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式、(4) 式および (1) 式から H₂S + brine 環境の pH は (6) 式で表すことができる。

$$\text{pH} = -\log \gamma_{\text{H}^+} \left(\frac{K_{1,\text{H}} K_{\text{H,H}} P_{\text{H}_2\text{S}}}{\gamma_{\pm\text{H}_2\text{S}}^2} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (6)$$

従つて、 γ_{H^+} 、 $\gamma_{\pm\text{H}_2\text{S}}$ 、 $K_{1,\text{H}}$ 、 $K_{\text{H,H}}$ の値がわかれば、サワー環境の pH を計算によつて求めることができる。さらに、H₂S + CO₂ 混合ガスと平衡している水溶液の pH は、(7) 式で計算することができる。

$$\text{pH} = -\log \gamma_{\text{H}^+} \cdot \left\{ \left(\frac{K_{1,\text{H}} K_{\text{H,H}} P_{\text{H}_2\text{S}}}{\gamma_{\pm\text{H}_2\text{S}}^2} \right)^{1/2} + \left(\frac{K_{1,\text{C}} K_{\text{H,C}} P_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\pm\text{CO}_2}} \right)^{1/2} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

2.2 物理化学パラメーターの推定

(6) 式あるいは (7) 式中の各物性値は必ずしもすべてについて報告されているわけではない。特に、ここで対象としている高温高圧濃厚塩化物水溶液に関する報告は非常に少なく、実測は困難である場合が多い。そこで、各物性値の実測値が得られない場合には、以下のとおり仮定して近似値を用いることとした。また以下では塩化物水溶液の代表として、高合金の評価に通常使用される NaCl 水溶液を例として述べる。同様の考え方で他の濃厚塩水溶液の pH を計算することができる。

2.2.1 γ_{H^+}

よく知られているように、H⁺ の分析濃度が一定であつても濃厚水溶液の pH は希薄水溶液のそれに比べて著しく低くなる。それは濃厚水溶液では (1) 式中の γ_{H^+} が著しく大きくなるからである¹²⁾¹³⁾。

代表的なサワー環境である H₂S + NaCl 水溶液中の γ_{H^+} に関しては従来報告されたデータがない。水溶液中のイオンの活量係数を理論的に求めるためには POISSON-BOLTZMANN 方程式を解けば良いが、濃厚水溶液の場合これは実質的に不可能である。最近、高温水溶液化学に関する研究が進歩し、濃厚電解質水溶液中の電解質の平均活量係数などを推定することが可能となつた。よく用いられる PITZER の式¹⁴⁾ は平均活量係数と溶液のイオン強度との関係を半理論式の形に定式化したものである。濃厚水溶液の場合、PITZER の方法では実験結果に適合するように式の係数を決定する必要がある。しかし、特に高温の水溶液の場合、平均活量係数や単独イオンの活量係数に関する報告はほとんどないのが現状である。このため PITZER の方法を適用することには困難がある。

こうした理由から本研究では、同一 NaCl 濃度の場合に H₂S+NaCl 水溶液の γ_{H^+} は HCl+NaCl 水溶液のそれと等しいと仮定した。かつ、373 K 以上の高温における γ_{H^+} の値は HCl+NaCl 水溶液でも報告がないため、 γ_{H^+} は高温に至るまで一定であるとの仮定をおいた。

2.2.2 $K_{1,H}$ および $K_{1,C}$

活量表示した場合の $K_{1,H}$ および $K_{1,C}$ は温度のみに依存し、溶液中の塩の種類や濃度には依存しないと考えて良い。 $K_{1,H}$ および $K_{1,C}$ は、COBBLE ら¹⁵⁾ の提案した PBILC (Principle of Balance of Identical-Like Charges) 法によって計算した。例えば $K_{1,H}$ は(8)および(9)式で計算できる。

$$\log K_{1,H} = \log K_{b1,H} + \log K_w \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\log K_{b1,H} = -\frac{538.8}{T} + 52.39 - 17.61 \log T \quad \dots\dots\dots (9)$$

K_w の値は SWEETON ら¹⁶⁾ の値を使用した。

2.2.3 $K_{H,H}$ および $K_{H,C}$

$K_{H,H}$ および $K_{H,C}$ は CRISS ら¹⁷⁾ の提案した対応原理によって計算した。例えば $K_{H,H}$ は(10)式で表される。

$$\log K_{H,H} = \frac{3221}{T} - 54.14 + 17.11 \log T \quad \dots\dots (10)$$

2.2.4 $\gamma_{\pm H_2S}$ および $\gamma_{\pm CO_2}$

$\gamma_{\pm H_2S}$ および $\gamma_{\pm CO_2}$ の値が文献等では得られなかつたので、 γ_{H^+} と同じ理由に基づいて 298 K における HCl+NaCl 系の $\gamma_{\pm HCl}$ ¹²⁾ の値で置き換えた。すなわち、NaCl 濃度が同じ時 $\gamma_{\pm HCl} = \gamma_{\pm H_2S} = \gamma_{\pm CO_2}$ であると仮定した。

2.3 pH の計算結果

(6)式に上記で推定あるいは仮定したパラメーターの

値を代入して H₂S+20%NaCl 水溶液の pH を計算した結果を Fig. 1 に示す。pH の計算結果は図中の等 pH 線として示した。Fig. 1 には、ガラス電極によって測定した pH の実測値も併せて記した。ガラス電極の pH 測定可能範囲は温度 333 K 以下、圧力 0.1 MPa 以下と狭いが、この範囲では pH の計算値は実測値とよく一致していることがわかる。Fig. 1 からサワー環境の pH は H₂S 分圧の増加とともに低下し、高温になるほど上昇することがわかる。

実際のサワー環境では H₂S と CO₂ が共存するケースが多い。そこで H₂S+CO₂ 混合ガス系の代表的な例として、H₂S+10 MPa CO₂+20%NaCl 水溶液の pH を(7)式によって計算した結果を Fig. 2 に示す。H₂S 分圧がおよそ 0.5 MPa 以下ではこの水溶液の pH は H₂S 分圧には依存せず、10 MPa の CO₂ で決定されている。H₂S 分圧が 0.5 MPa を超えると H₂S 分圧の増加による pH 低下が顕著に見られるようになる。H₂S が液化しない範囲で考えると、サワー環境の pH はおよそ 2.6 までは低下し得ることが Fig. 2 からわかる。

以上に述べた考え方によって任意の H₂S 分圧および CO₂ 分圧を有するサワー環境の pH を推定することができる。この考え方はベース溶液が NaCl 水溶液の場合に限定されるものではなく、他の水溶液、例えば油井の仕上流体として使用される CaCl₂ 飽和水溶液に H₂S あるいは CO₂ が溶解した場合の pH 推定にも応用できる。ただし、各物性値はできるだけ同じベース溶液・濃度における値を用いることが望ましい。

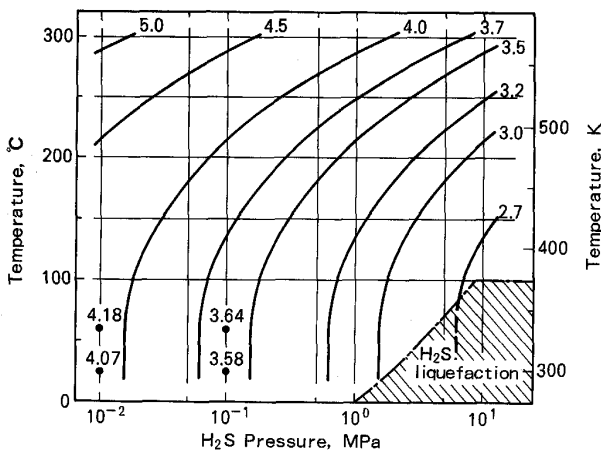


Fig. 1. Calculated pH of 20% NaCl aqueous solutions saturated with H₂S.

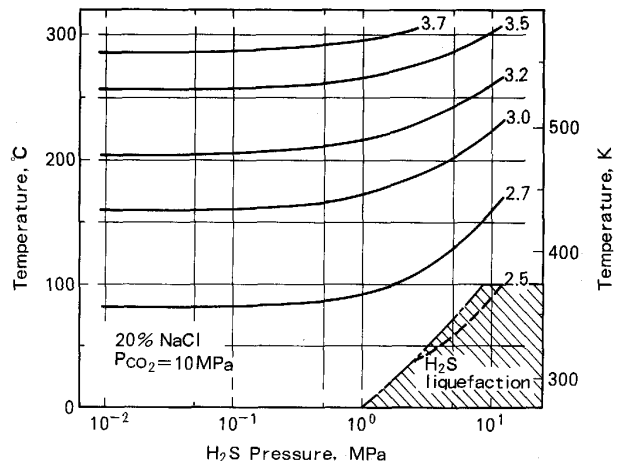


Fig. 2. Calculated pH of 20% NaCl aqueous solutions saturated with H₂S+10MPa CO₂ mixed gas.

3. 高温高压サワー環境の pH 測定

3.1 TiO₂ 半導体電極による pH 測定の原理

酸化物系半導体電極による pH 測定の原理については、既に報告がある¹⁰⁾ のでここでは簡単に述べるに留める。水溶液中に浸漬された酸化物と水溶液との界面に生ずる電気二重層の電位差 ϕ には次のような pH 依存性がある。

$$\phi = B - (2.3 RT / F) \text{pH} \dots\dots\dots (11)$$

ここで B は定数である。

ϕ を直接測定することは難しいが、半導体電極の E_{fb} は pH に依存するので、 E_{fb} を測定することによって pH を求めることができる。実際に E_{fb} は多くの半導体において $-2.3RT/F$ の勾配の pH 依存性を持つことが確認されている¹⁸⁾。

n 型半導体では C_s と電極電位 E との間に次式の関係 (MOTT-SCHOTTKY の関係式) があるので、 C_s^{-2} と E との MOTT-SCHOTTKY プロットから E_{fb} を求めることができる。

$$C_s^{-2} = (2 / e N_p \epsilon \epsilon_0) (E - E_{fb} - kT / e) \dots (12)$$

3.2 実験方法

原ら¹⁰⁾ の方法と同様な方法によって高温高压で H₂S あるいは CO₂ を飽和させた NaCl 水溶液の pH を測定した。使用した pH センサーの構造を Fig. 3 に示す。電極には Nb₂O₅ を 0.05 wt% ドープして n 型半導体としたルチル型 TiO₂ 単結晶を用いた。結晶表面をダイヤ

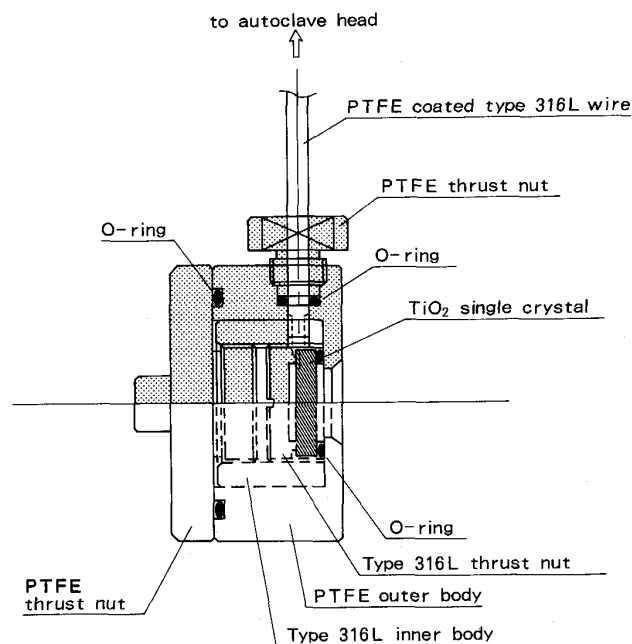


Fig. 3. Schematic illustration for TiO₂ pH sensor.

モンドペーストで研磨した後、523 K の濃硫酸中で 3.6 ks エッチングした。オーム接触用として裏面に Al を約 100 μm の厚さまで真空蒸着した後、電極ホルダーに装着した。

この電極を用いてポテンシオスタットで電位を制御しながら AC インピーダンス測定を行った。半導体電極の分極は E_{fb} より約 3 V 貴な電位から開始し、200 mV 間隔で電位を卑な方向に変化させておのおのの電位で AC インピーダンス測定を行った。電極インピーダンスの虚数部から C_s を求め、MOTT-SCHOTTKY プロットから E_{fb} を決定した。

あらかじめ H₂S 飽和 20% NaCl 水溶液中で E_{fb} の周波数分散を調べた結果、25 ~ 100 Hz の間で MOTT-SCHOTTKY プロットは良い直線性を示した。かつ、この周波数範囲内では同一の E_{fb} が得られたので、測定時間を短くできる 100 Hz を測定周波数とした。個々の電極はあらかじめ測定温度ごとに pH 緩衝溶液あるいは pH 既知の溶液中の E_{fb} を測定して E_{fb} -pH 関係を作成し、これを pH 較正曲線とした。pH 標準溶液は 0.005 mol/kg H₂SO₄ + 0.045 mol/kg Na₂SO₄⁷⁾, 0.005 mol/kg H₂SO₄⁷⁾, 0.01 mol/kg H₃BO₃ + 0.0001 mol/kg LiOH¹⁹⁾ を使用した。試薬類はすべて特級を使用した。水はイオン交換-蒸留水を使用した。

3.3 実験環境

最初に、サワー環境への本測定方法の適用性を調べる目的で、種々の NaCl 濃度の水溶液に 0.1 MPa CO₂ を飽和させた溶液 (298 K) あるいは種々の分圧で H₂S を飽和させた 20% NaCl 水溶液 (298 K) で pH を測定し、従来型のガラス電極を用いた測定結果と比較した。

次に、高温高压で H₂S あるいは CO₂ の飽和した 20%

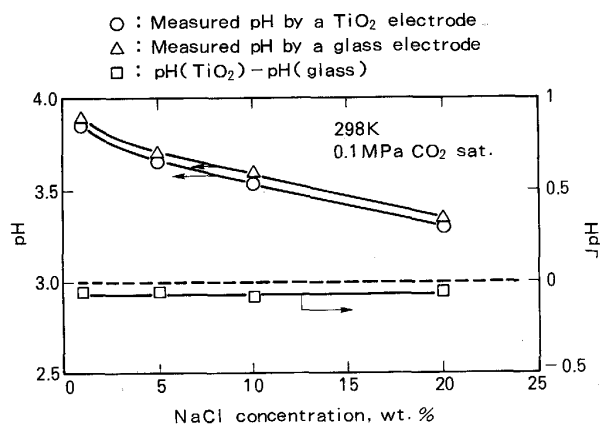


Fig. 4. Comparison between pH measured with TiO₂ sensor and that with glass electrode in CO₂-containing aqueous NaCl solutions.

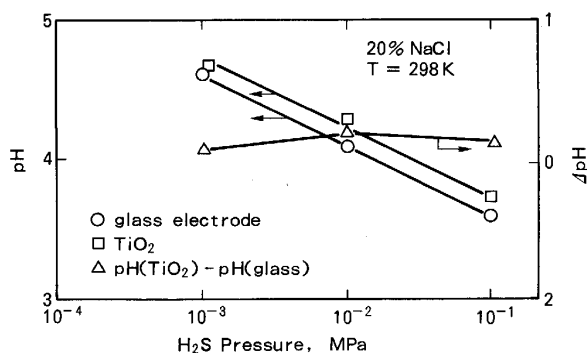


Fig. 5. Comparison between pH measured with TiO_2 sensor and that with glass electrode in H_2S -containing aqueous NaCl solutions.

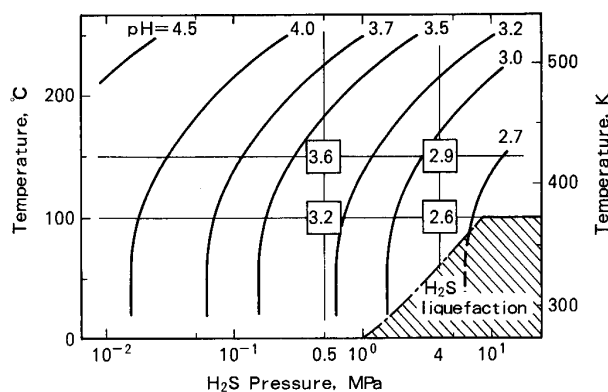


Fig. 6. Measured by pH (in the squares) for 20% NaCl aqueous solutions containing H_2S as compared with calculated equi-pH lines.

NaCl 水溶液の pH を測定した。測定温度は 373, 423, 473 K とし, H_2S あるいは CO_2 の分圧は 0.5, 4 MPa とした。

3.4 実験結果

TiO_2 半導体電極を用いた pH 測定結果に及ぼす NaCl 濃度の影響を, ガス相が CO_2 0.1 MPa の場合について Fig. 4 に示す。半導体電極による pH 測定値はガラス電極によるそれに対して最大誤差 0.1 以下で一致していることがわかる。一方, ガス相が H_2S の場合について 20% NaCl 水溶液の pH におよぼす H_2S 分圧の影響を Fig. 5 に示す。この場合にも半導体電極による pH 測定値はガラス電極によるそれとよく一致している。

以上の結果から, 本測定方法による pH 測定結果は NaCl 濃度の影響を受けないこと, H_2S や CO_2 といった酸性ガスが存在する環境にも問題なく適用できることが確認された。NaCl を全く含まない純水では溶液の導

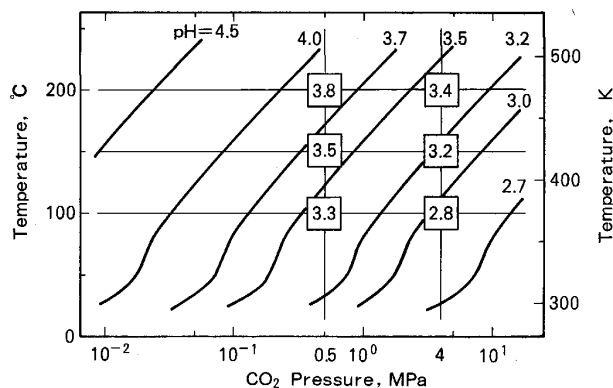


Fig. 7. Measured pH (in the squares) for 20% NaCl aqueous solutions containing CO_2 as compared with calculated equi-pH lines.

電率が非常に小さいために測定誤差が大きくなることを考えると, むしろ NaCl は少量でも存在するほうが pH 測定には有利である。

高温高压下で H_2S あるいは CO_2 を飽和させた 20% NaCl 水溶液の pH を TiO_2 半導体電極によって測定した結果を, それぞれ Fig. 6 および Fig. 7 に示す。両図からガス分圧が大きくなるほど pH は低下し, 温度が高くなるほど上昇することがわかる。

Fig. 6 および Fig. 7 には 2 章に述べた推定方法で計算した等 pH 線図も併せて示した。両図から分かる通り, pH の測定結果は推定値とかなりよく一致している。このことは, 熱力学的計算による pH 推定法の妥当性を示すとともに, TiO_2 半導体電極を用いた pH 測定が精度の良いものであることも表していると考えて良いであろう。また, TiO_2 半導体電極による pH 測定方法が高温高压の腐食環境に十分適用できることが確認された。

TiO_2 は化学的に安定な物質であることからさらに高温, あるいは低 pH の環境へも適用することが十分可能であると考えられる。

4. 考 察

4.1 2.2 節の仮定の妥当性について

2.2 節では γ_{H^+} などの物性値についていくつかの仮定をおいた。ここではそれらの仮定の妥当性を検討してみる。

濃厚水溶液中の γ_{H^+} がイオン強度の増加とともに著しく増加する原因は, 溶媒である水分子のうちイオンに配位した配位水が増加して自由水 (配位していない水) の量が大きく減少するためと考えられている¹²⁾。ここで対象としている溶液 (たとえば 0.1 mol/kg H_2S +20%

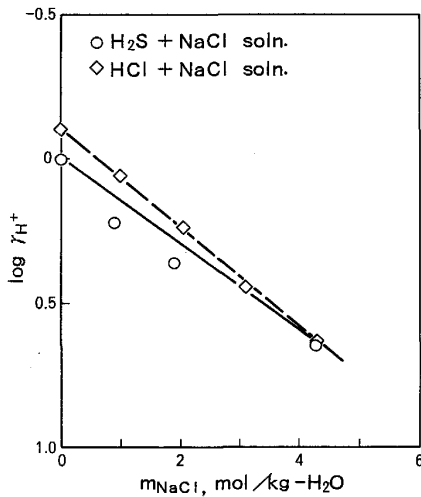


Fig. 8. Increase of γ_{H^+} with increasing NaCl concentration.

NaCl 水溶液)では酸以外の電解質(この場合 NaCl)の濃度が圧倒的に大きいので、 m_{H^+} に比べて $m_{Na^+} = m_{Cl^-}$ が非常に大きい。一例を挙げると、298 K の 0.1 mol/kg $H_2S + 20\%$ NaCl 水溶液では、 $K_{1,H} = 10^{-7}$ より $m_{Na^+}/m_{H^+} = m_{Cl^-}/m_{H^+} = 6.1 \times 10^4$ である。このような水溶液では、 $H^+ - H^+$ 相互作用に比べて $H^+ - Cl^-$ 相互作用や $H^+ - Na^+$ 相互作用の方がはるかに大きく、また自由水の量は電解質の濃度でほぼ決まっていることから、 a_{H^+} は酸の種類 (H^+ の供給源) にはあまり依存しないとみなして良いであろう。以上から、HCl + NaCl 水溶液で測定された γ_{H^+} を $H_2S + NaCl$ 水溶液の γ_{H^+} に適用することは比較的良い近似であるといえる。同じ理由から、 $H_2S + NaCl$ 水溶液での $\gamma_{\pm H_2S}$ を HCl + NaCl 水溶液における $\gamma_{\pm HCl}$ で置き換えることも比較的良い近似であると考えられる。

298 K における 0.1 MPa H_2S 飽和 NaCl 水溶液の pH と H_2S 溶解度とを測定した結果から γ_{H^+} を計算し、 γ_{H^+} の NaCl 濃度依存性として表したものが Fig. 8 である。Fig. 8 には HCl + NaCl 水溶液中の γ_{H^+} も併せて示したが、両者はよく一致していることが分かる。なお、 $m_{NaCl} = 0$ における γ_{H^+} の値が HCl の場合の方が H_2S の場合に比べて少し小さいのは、HCl の解離度(約 0.9)が H_2S のそれ (3×10^{-4}) に比べて大きいために 0.1 mol/kg HCl 水溶液のイオン強度 (0.1) が 0.1 MPa H_2S 飽和水溶液 (0.1 mol/kg H_2S) のそれ (10^{-4}) よりも大きいことに起因するものと考えられる。

以上の測定から、HCl + NaCl 水溶液で測定された γ_{H^+} を $H_2S + NaCl$ 水溶液の γ_{H^+} に適用したのは良い近似であつたことが確認されたといえる。

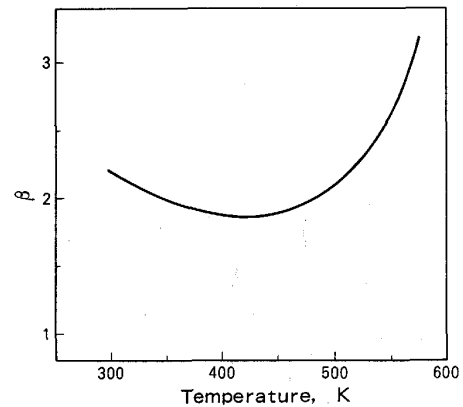


Fig. 9. Temperature dependence of β value for 20% NaCl aqueous solution estimated from CO_2 solubility measured by ELLIS *et al.*²⁰⁾.

4.2 γ_{H^+} の温度依存性

本推定方法でもつとも重要な因子は γ_{H^+} である。例えば、 $H_2S + 20\%$ NaCl 水溶液での γ_{H^+} は 298 K で 5.33 であつて、これは pH を 0.73 だけ低下させる効果を持っている。従つて γ_{H^+} の精度が pH の推定精度に大きく影響する。2章の pH 推定では γ_{H^+} が温度によらず一定であると仮定して計算した。TiO₂ 半導体電極によつて測定した pH が推定値とよく一致したことから少なくとも 423 K までは γ_{H^+} の温度変化は小さいと推定される。

NaCl 濃度が増加するに従つて水溶液への CO_2 溶解度は減少する²⁰⁾。 CO_2 溶解量を濃度表示した場合には CO_2 に対する(5)式は次式のように書くことができる。

$$m_{CO_2} = K_{H,C} P_{CO_2} / \beta \dots\dots\dots (5)'$$

β は NaCl によつて CO_2 溶解度が純水に対する溶解度から減少する割合である。NaCl 濃度の増加とともに自由水が減少するのに従つて β は大きくなることから、 β はイオンに対する水の配位の度合いを表す指標であるともみなすことができる。

ELLIS ら²⁰⁾ が測定した CO_2 溶解度の NaCl 濃度及び温度依存性から求めた β の温度依存性を Fig. 9 に示す。ただし、彼らの測定は NaCl 濃度が 2 mol/kg までであつたので、それを 20% (4.28 m) に外挿した。 β は室温からおよそ 423 K までは温度の上昇とともにわずかに減少するが、それ以上では逆に増加し始め、高温になるほど β は大きくなる。それでも β の温度依存性はあまり大きくなく、298~523 K の範囲における β の変化は高々 20% 程度にすぎない。このことから高温でもイオンへの水の配位の程度は室温と同じくらいと考えることができ、従つて γ_{H^+} は高温に至るまで大きな値をとるこ

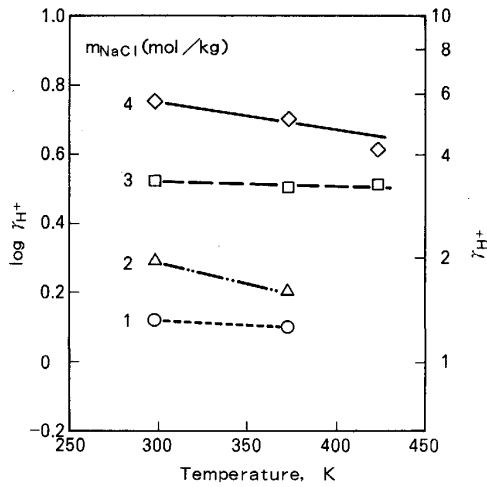


Fig. 10. Temperature dependence of γ_{H^+} determined from pH measurements of 0.1 mol/kg HCl + NaCl aqueous solutions using TiO_2 pH sensor.

とが予想される。

このことを確認する目的で、 TiO_2 半導体電極を用いて 298~473 K の範囲で 0.1 mol/kg HCl + NaCl 水溶液の pH を測定した結果から γ_{H^+} を算出して γ_{H^+} の温度依存性を調べた。pH 測定の手順は 3 章で述べたのと同じである。HCl が完全解離すると仮定して、測定した pH と室温で添加した HCl 濃度とから(13)式によって γ_{H^+} を算出した。

$$\gamma_{H^+} = 10^{-pH} / 0.1 \dots\dots\dots (13)$$

こうして得られた γ_{H^+} の温度依存性を Fig. 10 に示す。これから分かるとおおり、少なくとも 423 K までは γ_{H^+} の温度変化は小さい。従つて、 γ_{H^+} が温度に依存しないと仮定して pH を推定しても良い精度の推定値が得られたものであると考えられる。

5. 結 論

高温高压サワー環境の pH を熱力学的に推定する方法を検討し実測値と比較した結果、以下の結論を得た。

(1) 上記環境の pH は、濃厚塩化物水溶液中における溶液物性 (γ_{H^+} , $\gamma_{\pm H_2S}$, $\gamma_{\pm CO_2}$, 気体溶解度) の変化を考慮して計算することによって、精度よく推定することができる。

(2) TiO_2 半導体電極のフラットバンド電位測定を利用した pH 測定は NaCl 濃度の影響を受けず、また H_2S や CO_2 による妨害はない。この方法による高温高压サワー環境の pH 測定結果は、熱力学的推定値と良く一致した。この結果から、熱力学的 pH 推定方法の妥当性と TiO_2 半導体電極による pH 測定方法の有用性が確認さ

れたといえる。

(3) $H_2S + NaCl$ 水溶液あるいは $CO_2 + NaCl$ 水溶液の物性値 (γ_{H^+} , $\gamma_{\pm H_2S}$, $\gamma_{\pm CO_2}$ など) は、HCl + NaCl 水溶液におけるそれぞれの値で代用しても比較的精度良く pH を推定することができる。これは濃厚 NaCl 水溶液の性質が電解質の圧倒的大部分を占める NaCl によつて決定されているためであると考えられる。

終わりに Nb ドープ TiO_2 半導体電極を用いた pH 測定についてご指導いただいた東北大学工学部杉本教授に厚くお礼申し上げます。また、本研究の過程において有益な助言を賜った新日本製鉄(株)の関係各位に対し謝意を表します。

記 号

- a_i : i 種の活量
- C_s : 半導体電極の空間電荷容量
- e : 素電荷 (1.602×10^{-19} C)
- E_{fb} : 半導体電極のフラットバンド電位
- F : FARADAY 定数 (9.6485×10^4 C/mol)
- m_i : i 種のモル濃度 (mol/kg)
- k : BOLTZMANN 定数 (1.381×10^{-23} J/K)
- $K_{1,C}$: CO_2 の第 1 段階解離定数
- $K_{1,H}$: H_2S の第 1 段階解離定数
- $K_{H,C}$: CO_2 の溶解度定数
- $K_{H,H}$: H_2S の溶解度定数
- K_w : 水のイオン積
- N_D : 半導体のドナー濃度
- P_{CO_2} : CO_2 分圧 (MPa)
- P_{H_2S} : H_2S 分圧 (MPa)
- R : 気体定数
- T : 温度 (K)
- β : 濃厚水溶液中での気体溶解度の減少度
- γ_i : i 種の活量係数
- $\gamma_{\pm i}$: i 種の平均活量係数
- ϵ : 半導体の誘電率
- ϵ_0 : 真空の誘電率

文 献

- 1) G. HERBSLEB and R. K. POEPPERLING: Corrosion, 36 (1980), p. 611
- 2) 小玉俊明: 防食技術, 32 (1983), p. 470
- 3) E. SATO, H. HASHIMOTO, R. MATSUHASHI and T. MURATA: Preprint of the 2nd Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Kuala Lumpur (1981)
- 4) J. L. CROLET and M. R. BONIS: Corrosion, 39 (1983), p. 39
- 5) T. TSURUTA and D. D. MACDONALD: J. Electrochem. Soc., 128 (1981), p. 1199
- 6) R. E. MESMER, C. F. BAES and F. H. SWEETON: J. Phys. Chem., 74 (1970), p. 1937
- 7) T. TSURUTA and D. D. MACDONALD: J. Electrochem. Soc., 129 (1982), p. 1221
- 8) L. W. NIEDRACH and W. H. STADDARD: J. Electrochem. Soc., 131 (1984), p. 1017
- 9) M. MADOU, K. KINOSHITA and M. L. MCKUBRE: Electrochim. Acta, 29 (1984), p. 419

- 10) 原 信義, 中島和博, 杉本克久: 防食技術, **34** (1985), p. 132
- 11) 原 信義, 杉本克久: 第 32 回腐食防食討論会講演概要集 (1985), A-111
- 12) 高橋正雄: 防食技術, **23** (1974), p. 625
- 13) K. SCHWABE: *Electrochim. Acta*, **12** (1967), p. 67
- 14) K. S. PITZER: *J. Phys. Chem.*, **77** (1973), p. 268
- 15) J. W. COBBLE, R. C. MURRAY, Jr., P. J. TURNER and K. CHEN: EPRI NP-2400 Project, 1167-1 (1982)
- 16) F. H. SWEETON, R. E. MESMER and C. F. BAES, Jr.: *J. Soln. Chem.*, **3** (1974), p. 191
- 17) C. M. CRISS and J. W. COBBLE: *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964), p. 5385
- 18) S. R. MORRISON: *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes* (1984), p. 155 [Plenum Press]
- 19) D. D. MACDONALD, P. R. WENTRCEK and A. C. SCOTT: *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980), p. 1745
- 20) A. J. ELLIS and R. M. GOLDING: *Am. J. Sci.*, **261** (1963), p. 47
- 21) J. R. RUAYA and T. M. SEWARD: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51** (1987), p. 121