

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

添加鹽類溶液之閃火點預測

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-039-002-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：中國醫藥大學職業安全與衛生系

計畫主持人：廖宏章

計畫參與人員：呂文宏；蔡儒鳴

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 9 月 14 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 添加鹽類溶液之閃火點預測

計畫編號：NSC 94-2211-E-039-002

執行期限：94 年 8 月 1 日至 95 年 7 月 31 日

主持人：廖宏章 中國醫藥大學職安系

### 一、中文摘要

閃火點為判定液體火災爆炸危害的重要參數，而添加無機鹽類液體會出現在分離沸點近似或共沸系統的 salt-distillation process，除此之外，添加無機鹽於液體可降低火災爆炸危害。本研究將先前所提可預測互溶溶液閃火點的模式作修正以擴大適用範圍至溶劑/鹽混合物，修正後的模式以有機溶劑/鹽和有機水溶液/鹽的實驗數據驗證其預測能力，實驗的驗證結果指出添加無機鹽類於液體比添加等量的水更容易提升液體的閃火點，結果顯示，此模式可應用於評估溶劑/鹽混合物的火災爆炸危害，同時，可利用添加無機鹽以降低易燃性液體的危害。

**關鍵詞：**閃火點、預測模式、非理想模式、溶劑/鹽溶液

### Abstract

Flash point is one of the major quantities used to characterize the fire and explosion hazard of liquids. Herein, a liquid with dissolved salt is presented in a salt-distillation process for separating close-boiling or azeotropic systems. The addition of salts to a liquid may reduce fire and explosion hazard. In this study, we have modified a previously proposed model for predicting the flash point of miscible mixtures to extend its application to solvent/salt mixtures. This modified model was verified by comparison with the experimental data for organic solvent/salt and aqueous-organic solvent/salt mixtures to confirm its efficacy in terms of prediction of the flash points of these mixtures. The

experimental results confirm marked increases in liquid flash-point increment with addition of inorganic salts relative to supplementation with equivalent quantities of water. Based on this evidence, it appears reasonable to suggest potential application for the model in assessment of the fire and explosion hazard for solvent/salt mixtures and, further, that addition of inorganic salts may prove useful for hazard reduction in flammable liquids.

**Keywords:** Flash point; Prediction model; Non-ideal model; Solvent/salt mixture

### 二、前言

2000 年，國內發生昇利事件，昇利公司因將大量的有毒廢溶劑傾倒於高屏溪造成嚴重的河川污染，因而被取消甲級廢棄物處理資格，造成國內工業區內大量的廢溶劑無法合法有效的處理，被迫暫時儲存於各工廠內或各工業區內，也因而衍生了各工業區的廢溶劑儲存問題，為了確保儲存的安全，廢溶劑的閃火點成為決定採取何種安全措施的重要依據。閃火點為可燃性液體釋放出足夠的蒸氣和空氣形成可燃性混合物時的最低溫度，於閃火點下，物質的蒸氣壓為形成其燃燒下限所需的蒸氣壓[1]。閃火點為決定液體火災爆炸潛在危害的重要物理性質之一[2]。

添加無機鹽類液體會出現在分離沸點近似或共沸系統的 salt-distillation process，而少量的鹽類往往會影響溶劑的相對揮發度，因此，添加無機鹽類液體的閃火點估算和一般溶液應不同。除此之外，添加無機鹽於液體可降低該液體的蒸

氣壓，因此，於易燃性液體中加入無機鹽類，有可能可降低該液體的火災爆炸危害。因此，若能提出一電解質溶液的閃火點預測模式，則不只可評估該系統的火災爆炸危害，還可應用於危害消滅。

Affens 和 McLaren 利用拉午耳定律 (Raoult's law) 發展一預測模式以預測雙成份碳氫化合物的閃火點[3]，White 等人忽略掉燃燒下限對溫度的變化將 Affens 和 McLaren 的模式簡化為一簡單的方程式[4]，上述兩個模式均只適用於理想溶液[5]。Crowl 和 Louvar 建議針對僅含一種易燃物的混合物(如雙成份有機水溶液)，可利用拉午耳定律來估算其閃火點[2]，但這種方法僅適用於當易燃物的組成趨近於 1 時[6]。Garland 和 Malcolm 發展一統計模式以預測有機酸-水溶液：醋酸+丙酸+丁酸+水的閃火點[7]，但經驗證該方法對於多成份有機水溶液的閃火點預測值會明顯偏離實驗值[8]。因此，之前廖等人發展一模式以預測互溶混合物的閃火點[8]，該模式可化簡成適合各特定系統的模式，包括僅含易燃物的溶液和有機水溶液，並經雙成份易燃溶液、三成份易燃溶液、雙成份有機水溶液和三成份有機水溶液驗證過[5,6,8,10]。

上述文獻中現有的閃火點預測模式均是針對不含無機鹽類的溶液，並沒有出現過一針對添加鹽類溶液所發展的閃火點預測模式。而無機鹽類的存在對溶液的閃火點有明顯的影響。本研究為建立一可有效描述添加鹽類溶液閃火點的預測模式，並經由添加鹽類的有機溶液和有機水溶液的實驗數據加以驗證。

### 三、研究方法

#### 3.1 實驗

以 Walter Herzog GmbH 所製之閃火點測試儀, HFP 362-Tag, 來量測溶液的閃火點，閃火點測試儀利用控制裝置於接近預測閃火點附近以一特定的加熱速率來加熱樣本，在指定的溫度區間(測試區間)，閃火點測試儀會使用點火頭自動測試。如果預期閃火點低於或等於變化溫度(change temperature)(依 ASTM D56 的標準變化溫

度取 60 °C)，則以 1 °C/min 的加熱速率加熱，點火頭在測試區間-1 點火。如果預期閃火點比較高，則以 3 °C/min 的加熱速率加熱，點火頭在測試間隔-2 點火。當溫度值等於預期閃火點減去起始測試溫度值開始第一次點火，當測試溫度值超過預期閃火點加上結束測試溫度值，若仍測不到閃火點，則加熱器停止。所用的標準測試方法為 ASTM D56[11]，ASTM D56 所選用的參數數值如下：起始測試溫度(start test) 5 °C、結束測試溫度(end of test) 20 °C、測試區間 1(test interval-1) 0.5 °C、測試區間 2(test interval-2) 1.0 °C。

水經 Milli-Q Plus 純化，甲醇和丙酮購自於 Tedia Co. Inc.，KSCN, NaSCN 和 NaBr 購自於 Showa Chemical Co., Ltd.，NaI 和 LiCl 分別購自於 Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd. 和 Riedel-de Haen。

#### 3.2 數學推導

對於含  $M$  個非易燃成份,  $k_l$  ( $l=1, \dots, M$ )，的多成份溶液，勒沙特列定律[11]可寫成：

$$1 = \sum_{i \neq k_l} \frac{y_i}{LFL_i} \quad (1)$$

其中純物質  $i$  的燃燒下限  $LFL_i$  與該物質於其閃火點下的飽和蒸氣壓  $P_{i,fp}^{sat}$  關係如下：

$$LFL_i = \frac{P_{fp,i}^{sat}}{P} \quad (2)$$

低壓下，氣相組成可由下式的氣液平衡關係式求得：

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (3)$$

將上式與(2)式代入(1)式得：

$$1 = \sum_{i \neq k_l} \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} \quad (4)$$

其中易燃性液體的飽和蒸氣壓則可利用安東尼方程式(Antoine equation)求得：

$$\log P_i^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (5)$$

一般用來估算活性係數的方程式如 Wilson 方程式 [12]，NRTL 方程式 [13] 或 UNIQUAC 方程式[14]為針對非電解質系統，不適合含無機鹽類系統。針對含無機鹽類系統，須選用合適的活性係數估算方程式，如 Tan's modified NRTL[15] 或

Wilson model [16]或 extended UNIQUAC equation of Sander et al.,[17]。

### 3.3 易燃溶劑/鹽類系統的閃火點預測

針對添加鹽類的易燃性溶劑系統，(4)式可化簡為如下：

$$1 = \sum_{i \neq s} \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} \quad (6)$$

其中，s 表示鹽類，利用(5),(6)式和活性係數方程式可求出易燃溶劑/鹽類系統的閃火點。

針對單一易燃性溶劑和無機鹽類組成的系統，(6)式可化簡為：

$$P_1^{sat} = \frac{P_{1,fp}^{sat}}{x_1 \gamma_1} \quad (7)$$

上述混合物的閃火點可利用(2),(4)式和合適的活性係數方程式求得。

對於理想溶液，液相的活性係數為 1，上式可化簡如下：

$$P_1^{sat} = \frac{P_{1,fp}^{sat}}{x_1} \quad (8)$$

上式即 Crowl 和 Louvar 所提的方法，用來估算僅含一易燃物的雙成份溶液閃火點。

針對含有兩個易燃溶劑和無機鹽類的系統，(6)式可化簡為：

$$1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (9)$$

上述三成份系統的閃火點可利用(5),(9)式和合適的活性係數方程式求得。

### 3.3 有機水溶劑/鹽類系統的閃火點預測

對於添加鹽類的有機水溶液系統，(4)式可化簡為如下：

$$1 = \sum_{i \neq s,w} \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} \quad (10)$$

其中，s,w 表示鹽和水。

針對無機鹽對雙成份有機水溶液閃火點的效應，(10)式可化簡為：

$$P_1^{sat} = \frac{P_{1,fp}^{sat}}{x_1 \gamma_1} \quad (11)$$

利用(5),(11)式和合適的活性係數方程式(如 Tan's modified NRTL 方程式)可求得上

述三成份系統的閃火點。

## 四、結果與討論

### 4.1 無機鹽類對有機溶液閃火點的影響

添加無機鹽類溶液閃火點預測模式的參數包括安東尼係數和估計活性係數所需的參數，安東尼係數取自於文獻[19]，研究模擬所用的參數如表 1-2。

不同添加量的無機鹽,NaI,對甲醇閃火點的影響見圖 1。圖 1 同時將實驗數據和利用本研究之閃火點預測模式所預測之閃火點對組成關係曲線作比較，雖然分別利用 Tan's modified NRTL 或 Tan's modified Wilson model 來估算活性係數，預測所得的閃火點數值有少許差異，但結果與實驗數據均一致。圖 1 同時比較甲醇+KSCN 和甲醇+NaSCN 的模式預測結果和實驗數據比較，整體而言，預測結果可以有效的描述實驗數據。

圖 1 同時比較以 Crowl 和 Louvar 的方法估算的閃火點值，Crowl 和 Louvar 的方法假設液相為理想溶液，因此，不管添加何種無機鹽類，預測所得的閃火點均一樣，圖 1 指出以 Crowl 和 Louvar 的方法估算所得的閃火點值均遠低於實驗數據值，顯示本研究所提出的預測模式預測能力高於 Crowl 和 Louvar 的方法。

於先前的研究[7]，發現於雙成份有機水溶液中，Crowl 和 Louvar 的方法可預測高濃度易燃物範圍內的閃火點，但對於添加無機鹽類系統，即使在高濃度易燃物範圍內，Crowl 和 Louvar 的方法仍舊無法預測其閃火點。其原因為於高濃度易燃物範圍內的有機水溶液，液相易燃物的活性係數接近於 1，但於溶劑/鹽系統，液相易燃物的活性係數卻偏離於 1(見圖 2)。

圖 1 同時比較添加水對甲醇閃火點的影響，結果指出添加無機鹽類比添加水更容易提升甲醇的閃火點。

除了無機鹽類對甲醇閃火點的影響外，本研究同時探討無機鹽類對雙成份有機溶液閃火點的影響。圖 3 比較了於丙酮+甲醇+NaI 中，模式預測閃火點值與實驗數據值，結果顯示模式預測值與實驗數據非常一致。於丙酮+甲醇溶液中，NaI 的存在

提高了溶液的閃火點，隨著 NaI 量的增加，閃火點持續上升。

#### 4.2 無機鹽類對有機水溶液閃火點的影響

圖 4 為甲醇+水+LiCl 和 甲醇+水+NaBr 的模式預測結果和實驗數據的比較，結果指出模式預測結果非常符合實驗數據，圖 4 同時比較以 Crowl 和 Louvar 的方法估算的閃火點值，很顯然，Crowl 和 Louvar 的方法無法描述於甲醇低濃度區域的閃火點變化，顯示本研究所提出的預測模式預測能力遠高於 Crowl 和 Louvar 的方法。

### 五、結論

Crowl 和 Louvar 的方法[2]無法描述無機鹽類對有機溶液閃火點的影響，即使在易燃物高濃度的範圍(於該範圍，該方法可描述有機水溶液的閃火點)，預測值仍嚴重偏離實驗數據，但本研究所提的閃火點預測模式卻可以有效的預測有機溶劑/鹽類和有機水溶劑/鹽類的閃火點。另一重要結論為添加無機鹽類比添加水更能有效的提高易燃性液體的閃火點

### 六、計畫成果自評

本研究成果已達成原計畫所提之預期目標，提出的模式可有效預測添加無機鹽類溶液的閃火點。本研究已有 1 篇學術論文被國外 SCI 學術期刊 Journal of Hazardous Materials (impact factor: 1.544; Ranking: 2/80)接受，現正付梓中。

### 七、參考文獻

[1] F.P. Lees, Loss Prevention in the Process Industries, Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K. Vol. 1, 2<sup>nd</sup> edn.,p.16(1996)  
[2] D.A. Crowl, J.F. Louvar, Fundamentals with Applications, Chemical Process Safety: Prentice Hall PTR, New Jersey,p.230-232(2002)  
[3] W.A. Affens, G.W. McLaren, Flammability properties of hydrocarbon solutions in air, *J. Chem. Eng. Data* 17 p.482-488(1972)  
[4] D. White, C.L. Beyler, C. Fulper, J. Leonard, Flame spread on aviation fuels,

*Fire Safety J.* 28 p.1-31(1997)  
[5] H.-J. Liaw, Y.-H. Lee, C.-L. Tang, H.-H. Hsu, J.-H. Liu, A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions, *J. Loss Prevent. Proc.* 15 p.429-438. (2002)  
[6] H.-J. Liaw, Y.-Y. Chiu, The prediction of the flash point for binary aqueous-organic solutions, *J. Hazard. Mater.* 101 (2) p.83-106(2003)  
[7] R.W. Garland, M.O. Malcolm, Evaluating vent manifold inerting requirements: flash point modeling for organic acid-water mixtures, *Process Saf. Prog.* 21 p.254-260(2002)  
[8] H.-J. Liaw, Y.-Y. Chiu, A general model for predicting the flash point of miscible mixture, *J. Hazard. Mater.* 137 (1) p.38-46(2006)  
[9] H.-J. Liaw, C.-L. Tang, J.-S. Lai, A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid, *Combust. Flame* 138 (4) p.308-319(2004)  
[10] H.-J. Liaw, T.-P. Lee, J.-S. Tsai, W.-H. Hsiao, M.-H. Chen, T.-T. Hsu, Binary liquid solutions exhibiting minimum flash-point behavior, *J. Loss Prevent. Proc.* 16 (2003) 173-186.  
[11] ASTM D 56, *Standard test method for flash point by Tag closed tester*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2001.  
[12] H. Le Chatelier, Estimation of firedamp by flammability limits, *Ann. Mines* 19 p.388-395(1891)  
[13] G.M. Wilson, Vapor liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing, *J. Am. Chem. Soc.* 86 p.127-130(1964)  
[14] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* 14 p.135-144(1968)  
[15] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* 21 p.116-128(1975)

- [16] T.C. Tan, A modified NRTL model for predicting the effect of dissolved solute on the vapour-liquid equilibrium of solvent mixtures, *Trans. Ind. Eng. Chem.*, 68 p.93-102(1990)
- [17] T.C. Tan, Vapor-liquid equilibria isopropanol-water system saturated potassium and calcium nitrate, *AIChE J.*, 31 p.2083-2085(1985)
- [18] Bo Sander, A. Fredenslund, P. Rasmussen, Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation, *Chem. Eng. Sci.*, 41 p.1171-1183(1986)
- [19] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3<sup>rd</sup> edn., McGraw-Hill, New York, 1977.

表 1 有機溶劑/鹽類混合物中，Tan's modified NRTL, Wilson 方程式的參數

	Tan's modified Wilson model	Tan's modified NRTL model	
$x_s$	$A_{s1}$	$\tau_{1s}$	$\tau_{2s}$
		$\alpha_{1s}=\alpha_{2s}=0$	
acetone (1) + methanol (2) + NaI (s)			
		$(g_{12}-g_{22})/R=78.317$ K $(g_{21}-g_{11})/R=140.046$ K $\alpha_{12}=\alpha_{21}=0.47$	
0.01	1.00914	-0.0086	-0.01534
0.02	1.02473	-0.02014	-0.03492
0.03	1.04803	-0.03306	-0.05829
0.04	1.06022	-0.04901	-0.08651
0.05	1.07916	-0.04794	-0.14665
0.06	1.09667	-0.05490	-0.18548
0.07	1.11579	-0.07170	-0.22315
0.08	1.15432	-0.08154	-0.27256
0.09	1.14834	-0.08523	-0.33047
methanol (1) + NaSCN(s)			
0.01	1.02059	-0.01792	-
0.03	1.08119	-0.06270	-
0.04	1.11803	-0.08941	-
0.05	1.16333	-0.12168	-
0.07	1.27229	-0.19449	-
0.09	1.41073	-0.27911	-
0.11	1.57534	-0.36972	-
0.13	1.76884	-0.46687	-
methanol (1) + KSCN(s)			
0.01	1.0203	-0.0154	-
0.02	1.0469	-0.0402	-
0.03	1.0741	-0.0634	-
0.04	1.1096	-0.0879	-
0.05	1.1441	-0.1105	-

表 2 甲醇+水+鹽溶液中，Tan's modified NRTL 方程式的參數

salt	$(g_{12}-g_{22})/R = -196.701 \text{ K}$ $(g_{21}-g_{11})/R = 540.771 \text{ K}$ $\alpha_{12}=\alpha_{21}=0.30$ $\alpha_{1s}=\alpha_{2s}=0$	
	$(g_{s1}-g_{ss})/R$	$(g_{s2}-g_{ss})/R$
1MLiCl	-5.9237	-10.6423
2MLiCl	-7.2420	-49.2062
4MLiCl	-9.8773	-89.0065
1MNaBr	-3.2872	-31.9221
2MNaBr	-9.8773	-58.4917

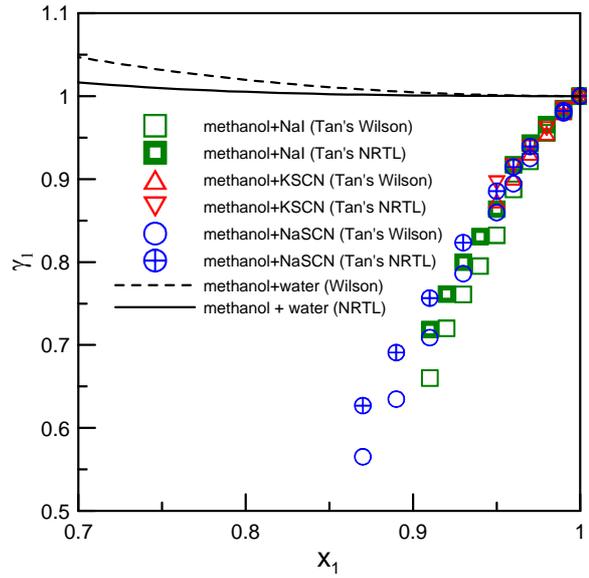


圖 2 甲醇(1)添加鹽/水系統之活性係數隨組成變化

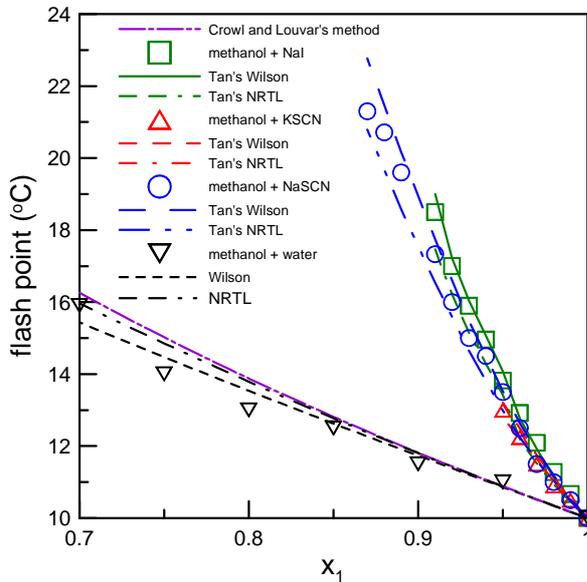


圖 1 甲醇(1)添加鹽/水系統之閃火點預測曲線和實驗數據比較

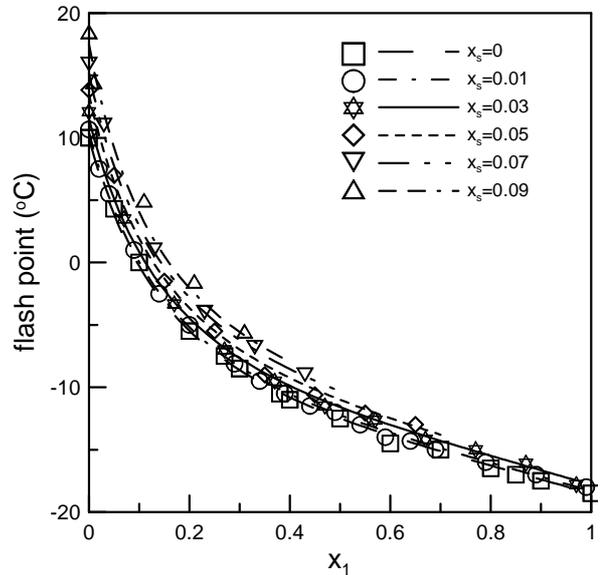


圖 3 添加 NaI 後丙酮(1)+甲醇(2)之閃火點預測曲線和實驗數據比較

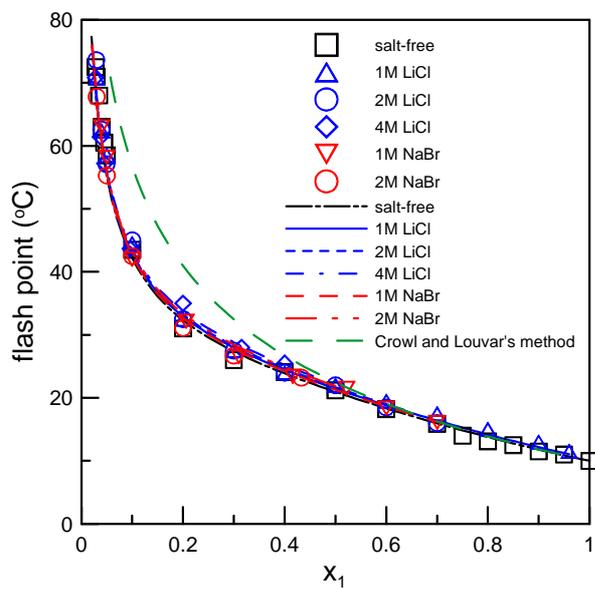


圖 4 添加 LiCl/NaBr 後甲醇(1)+水(w)之閃火點預測曲線和實驗數據比較