

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 易燃性液體水溶液閃火點預測模式

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2214-E-039-001-

執行期間：91年08月01日至92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

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 16 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 易燃性液體水溶液閃火點預測模式

計畫編號：NSC 91-2214-E-039-001

執行期限：91 年 8 月 1 日至 92 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

本研究提出一雙成份水溶液閃火點預測模式，並佐以實驗數據驗證。結果顯示利用溶液中易燃性物質的閃火點，所提之模式可精確的預測雙成份水溶液閃火點。閃火點對組成的微分變化可應用於製程安全設計/操作中，以決定於易燃性液體溶液中加水是否能有效降低溶液的火災爆炸危害，因此，本研究利用所提的模式推導出該微分式，並以實驗數據加以驗證。

**關鍵詞：**閃火點、預測模式、燃燒下限、有機水溶液

### Abstract

A mathematical model, which may be used for predicting the flash point of aqueous-organic solutions, has been proposed and subsequently verified by experimentally-derived data. The results reveal that this model is able to precisely predict the flash point over the entire composition range of binary aqueous-organic solutions by way of utilizing the flash-point data pertaining to the flammable component. The derivative of flash point with respect to composition (solution composition effect upon flash point) can be applied to process safety design/operation in order to identify as to whether the dilution of a flammable liquid solution with water is effective in reducing the fire and explosion hazard of the solution at a specified composition. Such a derivative equation was, thus, derived based upon the flash point-prediction model referred to above and then verified by the application of experimentally-derived data.

**Keywords:** Flash point; Prediction model; Lower flammable limit; Aqueous-organic solution

## 二、前言

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]。閃火點低於室溫的液體，通常較之閃火點較高的物質危險[1]。

物質的閃火點已成為國內外物質安全資料表(Material Safety Data Sheet,簡稱MSDS)的重要安全資訊之一，純物質的閃火點一般可由物質安全資料表直接查得。液體的閃火點一般常用閃火點測試儀測試得到，閃火點的測試方法包括閉杯法和開杯法兩種，開杯法所測得的閃火點通常較閉杯法所測得的數值為高[1]。

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。昇利事件發生後，新竹科學園區內有些半導體相關廠商認為經洗滌塔處理過的廢溶液其閃火點應很高，危險性應不高，但閃火點測試儀的測試結果卻顯示，經處理過的廢溶液其閃火點仍舊很低。

混合溶液的閃火點隨著組成的改變而改變，而文獻上的資料很少，即使是物質安全資料表上所提供的資料，也僅為某特定組成下的數據。而製程所使用的溶液或產生的廢溶劑其組成範圍卻很大。Crowl and Louvar 認為可利用拉午耳定律來估算水溶液的閃火點[2]，但拉午耳定律假設液相為理想溶液，當易燃性成份的莫耳分率遠離於1時，理想溶液的假設即不再成立，此時利用拉午耳定律來估算閃火點，其誤差可能會變得明顯。本研究為建立一可有效描述雙成份水溶液閃火點的預測模式，並經由實驗數據加以驗證。

## 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 來量測水溶液的閃火點，所用的標準測試方法為 ASTM D56[3]。水由 Milli-Q 所製造，甲醇、乙醇、丙醇和 IPA 分別購自於 Tedia Co. Inc., NASA Enterprise, J.T. Baker 和 Pharmco Product Inc.。

### 3.2 水溶液閃火點預測模式

依閃火點的定義，於閃火點下，易燃性液體的飽和蒸氣壓和空氣混合後剛好達到燃燒下限的濃度[1]。水溶液中，由於水蒸汽本身並非易燃性物質，為惰性

物質，於雙成份有機水溶液中，氣相的易燃性成份僅需考慮一種易燃性成份即可。當惰性物質水蒸汽的存在並不影響氣相的燃燒下限時，於該水溶液的閃火點下，氣相易燃性物質的組成等於該物質的燃燒下限，即

$$y_2 = LFL_2 \quad (1)$$

由閃火點的定義，純物質的燃燒下限可表示成如下：

$$LFL_2 = \frac{P_{fp,2}^{sat}}{P} \quad (2)$$

氣相易燃性物質的組成可由氣液平衡求得[4]：

$$y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P} \quad (3)$$

將(2)、(3)式代入(1)式，得

$$P_2^{sat} = \frac{P_{fp,2}^{sat}}{x_2 \gamma_2} \quad (4)$$

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：

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

而(4)式中的  $P_{fp,2}^{sat}$  可將純物質 2 的閃火點代入(5)式而求得。因此當水溶液中易燃性物質的活性係數(activity coefficient)  $\gamma_i$  已知時，將(4)式求得的  $P_i^{sat}$  代入(5)式所求出的溫度即為該水溶液的閃火點。(4)式中的活性係數  $\gamma_i$  可由 Wilson 方程式[5]，NRTL 方程式[6]或 UNIQUAC 方程式[7]求得。

雙成份水溶液的閃火點預測模式包括(4),(5)式和描述活性係數的方程式，滿足這些方程式的溫度即為溶液的閃火點。

### 3.3 閃火點對組成的變化方程式

定溫下，將(3)式對  $x_1$  微分：

$$\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_T = \frac{P_2^{sat}}{P} (-\gamma_2 + x_2 \left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial x_1}\right)_T) \quad (6)$$

於固定  $x_1$  下，將(3)式對溫度微分：

$$\left(\frac{\partial y_2}{\partial T}\right)_{x_1} = \frac{x_2}{P} \left(\gamma_2 \frac{dP_2^{sat}}{dT} + P_2^{sat} \left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial T}\right)_{x_1}\right) \quad (7)$$

由 triple-product 關係得：

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_{y_2} &= -\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_T / \left(\frac{\partial y_2}{\partial T}\right)_{x_1} \\
&= -\frac{\frac{P_2^{sat}}{P}(-\gamma_2 + x_2\left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial x_1}\right)_T)}{x_2\left(\gamma_2 \frac{dP_2^{sat}}{dT} + P_2^{sat}\left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial T}\right)_{x_1}\right)} \\
&= -\frac{P_2^{sat}(-\gamma_2 + x_2\left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial x_1}\right)_T)}{x_2\left(\gamma_2 \frac{dP_2^{sat}}{dT} + P_2^{sat}\left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial T}\right)_{x_1}\right)} \quad (8)
\end{aligned}$$

飽和蒸氣壓對溫度的變化可由下式求得：

$$\frac{dP_2^{sat}}{dT} = \frac{B_2 P_2^{sat}}{(T + C_2)^2} / \log(e) \quad (9)$$

雙成份水溶液的組成對閃火點預影響關係式包括(5),(8)和(9)式。

## 四、結果與討論

### 4.1 醇類水溶液的閃火點變化

雙成份水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，本研就模擬所用的參數如表 1,2。

圖 1 為針對甲醇水溶液，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和實驗數據的比較結果，結果顯示，不管是以 Wilson 方程式、NRTL 方程式或 UNIQUAC 方程式來估計活性係數，本研究所提之閃火點預測模式可有效的預測溶液的閃火點變化。圖 1 中同時列出利用 Crowl 和 Louvar 的方法的模擬預測曲線，結果顯示 Crowl 和 Louvar 的模式[3]所模擬的預測閃火點值大於實驗數據。圖 2 為分別利用 Wilson 方程式、NRTL 方程式或 UNIQUAC 方程式對甲醇水溶液中甲醇的活性係數的估算曲線，由圖 2 得知甲醇水溶液中甲醇的活性係數值大於 1，而 Crowl 和 Louvar 的方法中假設溶液為理想溶液(甲醇的活性係數為 1)，因此，以 Crowl 和 Louvar 的方法來估算甲醇水溶液的閃火點值會大於實驗數據。

圖 3,4,5 分別為針對乙醇、丙醇和 IPA 水溶液，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和實驗數據的比較，同甲醇水溶液的結果，本研究所提之閃火點預測模式可有效的預測溶液的閃火點變化。而利用 Crowl 和 Louvar 的方法所模擬的預測閃火點值一樣均大於實驗值。

### 4.2 水溶液閃火點對組成的變化

圖 6 為針對本研究所採用的水溶液，利用本研究所推導的閃火點對組成的微分變化關係式所模擬之閃火點對組成變化對組成關係曲線和實驗數據的比較，結果顯示，本研究所推導的關係式可有效的預測閃火點對組成的導函數，而

以理想溶液的假設所估計的閃火點對組成變化值則明顯大於實驗值，顯示利用理想溶液的假設來估算，將高估加水對降低易燃性溶液火災爆炸潛在危害的效果。而由圖 6 亦發現於水溶液中，只有在易燃性物質的量很少時加水，才能有效的降低該溶液的火災爆炸潛在危害。

#### 四、計畫成果自評

本研究已達成原計畫所提之預期目標，提出的模式可有效預測雙成份水溶液的閃火點。本研究已有 1 篇學術論文刊登於國外學術期刊 *Journal of Hazardous Materials*, 101, 83-106 (2003)。

#### 五、參考文獻

- [1] Lees, F.P. *Loss prevention in the process industries*, Vol. 1, (2<sup>nd</sup> ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996.
- [2] Crowl, D.A., Louvar, J.F. *Chemical process safety: fundamentals with applications*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, 1990.
- [3] ASTM D 56, *Standard test method for flash point by Tag closed tester*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2001.
- [4] Liaw, H.J., Lee, Y.H., Tang, C.L., Hsu, H.H., Liu, J.H. A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions. *J. Loss Prevent. Proc.*, 2002, 15: 429-438.
- [5] Wilson, G.M. Vapor liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86: 127-130.
- [6] Renon, H., Prausnitz, J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, 1968, 14: 135-144.
- [7] Abrams, D.S., Prausnitz, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.*, 1975, 21: 116-128.

表 1 安東尼係數

material	A	B	C
methanol <sup>a</sup>	7.20519	1581.993	-33.289
ethanol <sup>a</sup>	7.24222	1595.811	-46.702
<i>n</i> -propanol <sup>b</sup>	17.5439	3166.38	-80.15
2-propanol <sup>c</sup>	7.56634	1366.142	-75.030
water <sup>a</sup>	7.23255	1750.286	-38.000

<sup>a</sup>  $\log(P/\text{kPa})=A-B/[(T/\text{K})+C]$

<sup>b</sup>  $\log(P/\text{mmHg})=A-B/[(T/\text{K})+C]$

<sup>c</sup>  $\ln(P/\text{mmHg})=A-B/[(T/\text{K})+C]$

表 2 雙成份系統中 NRTL, Wilson 和 UNIQUAC 方程式的參數

Parameters <sup>a</sup> system	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	α <sub>12</sub>
水 (1) + 甲醇 (2)	487.79	-214.15	0.1
水 (1) + 甲醇 (2)	164.56	168.31	0.3
水 (1) + 乙醇 (2)	523.84	3.17	0.3
水 (1) + 乙醇 (2)	633.91	24.86	0.4
水 (1) + 丙醇 (2)	865.41	77.33	0.3772
水(1) + 異丙醇 (2)	869.00	352.79	0.45
水 (1) + 甲醇 (2)	304.16	98.02	-
水 (1) + 甲醇 (2)	908.46	-359.74	-
水 (1) + 乙醇 (2)	481.44	179.66	-
水 (1) + 丙醇 (2)	597.523	527.50	-

水(1) + 異丙醇 (2)	380.59	650.35	-
水 (1) + 甲醇 (2)	180.22	-117.34	-
水 (1) + 甲醇 (2)	-271.26	736.01	-
水 (1) + 乙醇 (2)	-109.37	299.46	-
水 (1) + 丙醇 (2)	200.64	9.58	-
水(1) + 異丙醇 (2)	32.45	164.90	-
水(1) + 異丙醇 (2)	-41.7	283.10	-

<sup>a</sup> NRTL:  $A_{12} = (g_{12} - g_{22})/R$ ,  $A_{21} = (g_{21} - g_{11})/R$ ; Wilson:  $A_{12} = (\lambda_{12} - \lambda_{11})/R$ ,  $A_{21} = (\lambda_{21} - \lambda_{22})/R$ ;  
UNIQUAC:  $A_{12} = (u_{12} - u_{22})/R$ ,  $A_{21} = (u_{21} - u_{11})/R$

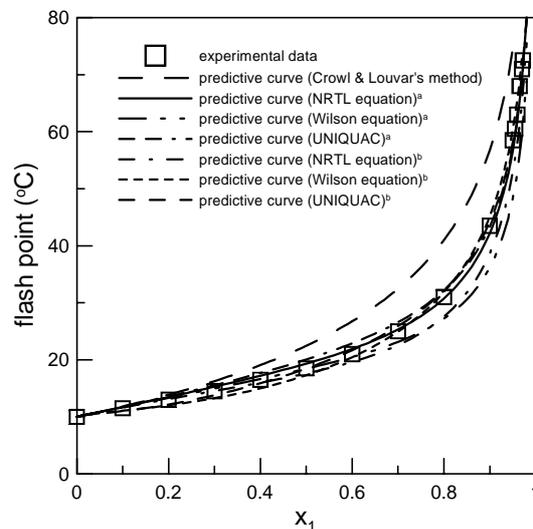


圖 1 甲醇水溶液之閃火點預測曲線和實驗數據比較

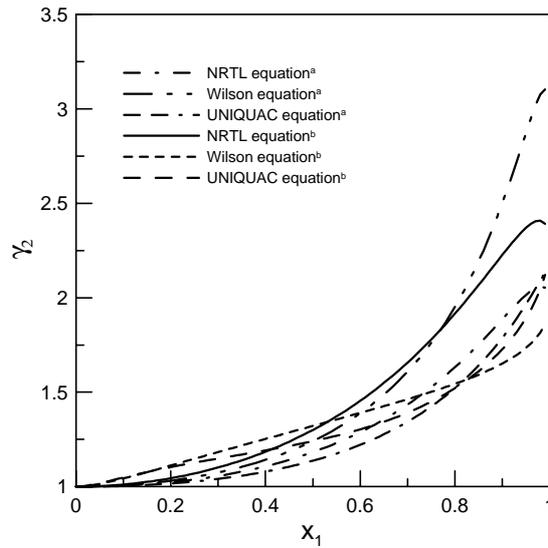


圖 2 甲醇水溶液之活性係數對組成圖

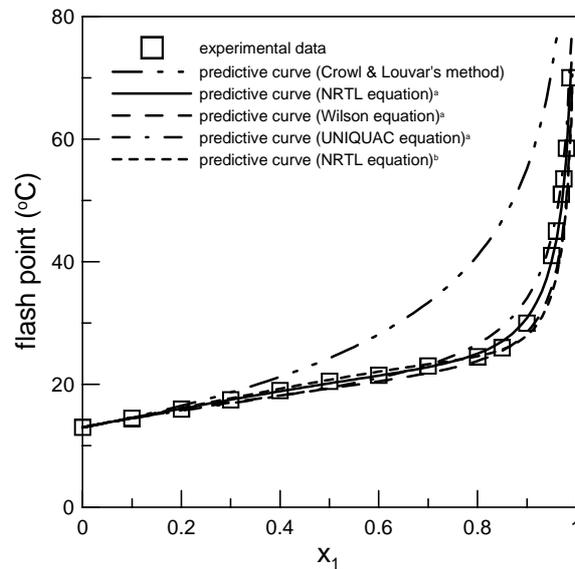


圖 3 乙醇水溶液之閃火點預測曲線和實驗數據比較

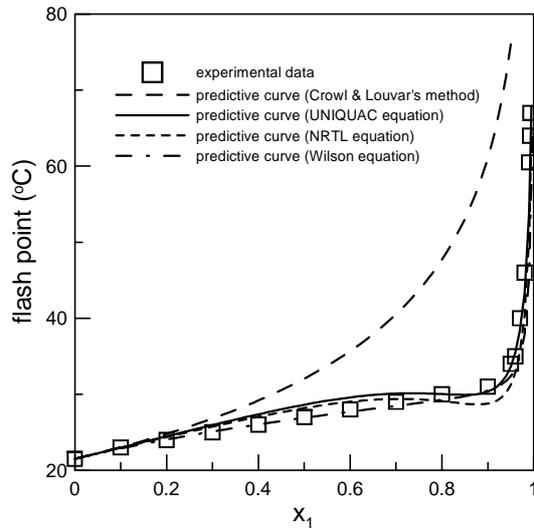


圖 4 丙醇水溶液之閃火點預測曲線和實驗數據比較

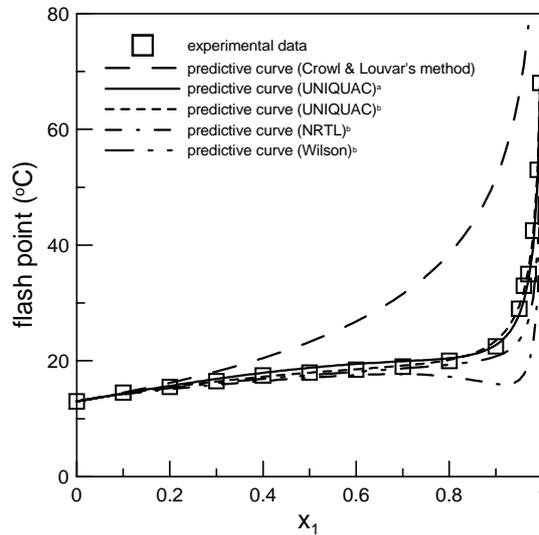


圖 5 異丙醇水溶液之閃火點預測曲線和實驗數據比較

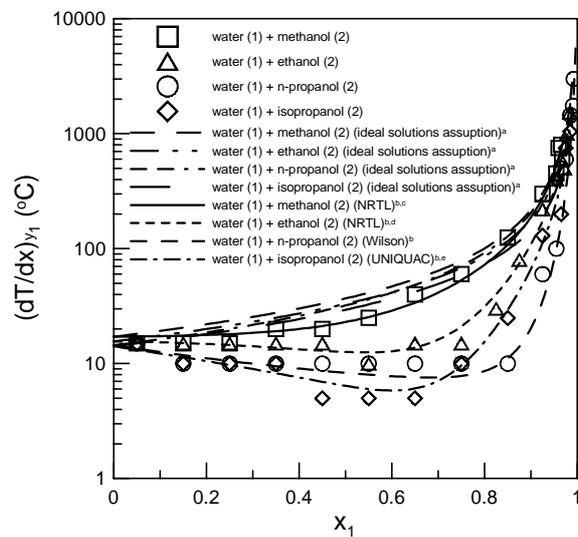


圖 6 閃火點隨組成變化之預測值與實驗數據比較