



Ethylene Glycol과 Diethylene Glycol의 자연발화 특성과 활성화에너지에 관한 연구

김정훈 · †최재욱*

부경대학교 대학원 소방공학과, *부경대학교 소방공학과
(2016년 1월 20일 접수, 2016년 3월 10일 수정, 2016년 3월 11일 채택)

A Study on Characteristics of Auto Ignition and Activation Energy of Ethylene Glycol and Diethylene Glycol

Jung-Hun Kim · †Jae-Wook Choi*

*Dept. of Fire Protection Engineering, Graduate school of Pukyong National University,
Busan 48-513, Korea*

**Dept. of Fire Protection Engineering, Pukyong National University, Busan 48-513, Korea
(Received January 20, 2016; Revised March 10, 2016; Accepted March 11, 2016)*

요약

자연발화 특성은 가연성물질의 취급 및 화재예방을 위한 중요한 인자이다. 본 연구는 ASTM D2155식 발화온도 측정장치를 사용하여 Ethylene Glycol (EG)과 Diethylene Glycol (DEG)의 자연발화 특성 및 활성화에너지를 고찰하였다. 최소자연발화온도의 경우 EG는 시료량 75~160 μl 의 범위에서 434 $^{\circ}\text{C}$ 를 구하였고 DEG는 시료량 130~150 μl 의 범위에서 387 $^{\circ}\text{C}$ 를 측정 하였다. 또한 시료량 140 μl 에서 순간발화온도를 측정한 결과 EG는 579 $^{\circ}\text{C}$, DEG는 569 $^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었다. 본 연구에서 측정된 발화온도와 발화지연시간의 측정값을 Semenov 방정식으로부터 최소자승법에 의하여 활성화 에너지를 구한 결과 EG는 25.41 Kcal/mol, DEG는 14.07 Kcal/mol을 구하였으며 DEG의 최소자연발화온도, 순간발화온도 및 활성화에너지가 EG보다 낮아 자연발화의 위험성이 더 높다는 것을 확인 할 수 있었다.

Abstract - Auto ignition characteristic is an important factor for handling combustible substance and fire prevention. This research studied about auto ignition characteristic and activation energy of Ethylene Glycol (EG) and Diethylene Glycol (DEG) by using ASTM D2155 type ignition temperature measuring apparatus. As the auto ignition temperatures, it was possible to get 434 $^{\circ}\text{C}$ for EG within sample amount range of 75 ~ 160 μl and 387 $^{\circ}\text{C}$ for DEG within sample amount range of 130~ 150 μl . Also, it was possible to get 579 $^{\circ}\text{C}$ and 569 $^{\circ}\text{C}$ as instantaneous ignition temperatures with sample amount of 140 μl for EG and DEG respectively. By using least square method from Semenov equation on measured ignition temperature and ignition delay time from this study, it was possible to calculate activation energy of EG as 25.41 Kcal/mol and DEG as 14.07 Kcal/mol. Therefore, it was possible to claim that DEG has more risk of auto ignition since the auto ignition temperature, instantaneous ignition temperature and activation energy of DEG is lower than EG.

Key words : auto ignition, auto ignition temperatures, instantaneous ignition temperatures

†Corresponding author:jwchoi@pknu.ac.kr
Copyright © 2016 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

국가 경제력의 발달에 따라 차량 및 산업용 기계·기구류, 엔진 설비, 빙축열 설비의 제조, 판매가 급격히 증가 되었다. 이러한 기기·장치의 내연기관의 과열방지를 위한 냉각수에 있어 동결을 방지하기 위해 주입되는 부동액의 사용이 증가 되고 있다.

부동액의 주성분은 Ethylene Glycol (이하 EG) 또는 Propylene Glycol이 사용된다. 이중 EG는 물과 혼합하여 차량의 부동액 및 산업용 엔진설비의 부동액뿐만 아니라 최근에는 폴리에스테르 섬유, PET병과 같은 플라스틱 제조 및 시멘트 분쇄효율을 높이기 위한 용제로 널리 이용되고 있다.

Diethylene Glycol (이하 DEG)의 폴리에스테르 수지, 인쇄잉크, 브레이크액, 윤활유 등에 널리 사용되고 최근 부동액으로 사용이 증가되고 있다[1,2]. 이와 같이 산업전반에 널리 이용되고 있는 EG와 DEG는 소방법의 위험물 분류상 제4류 3석유류로 분류가 되어있고 이에 따른 잠재적 화재, 폭발위험성은 항상 존재한다.

용제의 화재, 폭발의 특성지 파악은 매우 중요하다. 특히 화재 및 폭발의 위험성을 평가하기 위한 주요 특성중 하나인 자연발화(自燃發火)는 외부에서 착화원을 주지 않아도 물질이 공기중의 상온에서 자연적으로 발화하거나 가연성기체 또는 공기를 포함하는 고체, 분체 등을 외부에서 가열하게 되면 혼합계 내의 화학반응에 의해서 발생하는 열이 내부에 축적되고, 이로 인하여 내부온도를 상승시켜 그 열이 장기간 축적되어 마침내 발화점에 도달하여 연소를 일으키는 현상이다. 또한 외부에서 가열하는 경우에도 발화점에 도달하는 과정이 주로 반응열의 축적에 의한 때에는 자연발화에 포함시키는 것이 보통이다[3,4].

최소자연발화온도(Auto Ignition Temperature ; AIT)에 관하여는 Zabetakis 등[5], Scoot 등[6], Choi 등[7], Ha 등[8,9]의 연구가 있다. 실험방법에 따라 실험조건이 상이하여 동일물질의 측정값이 문헌마다 편차를 보여 비점이나 인화점과 같은 물성치라고 할 수 없지만 최소자연발화온도는 물질의 발화 위험성을 나타내는 발화특성치로서 산업현장의 안전관리를 위한 중요한 수치이다[7]. 그러나 많은 물질에 있어 최소자연발화온도에 대한 실험 데이터가 없는 경우도 있고 그 값이 알려진 경우에도 실험에 의한 것인지 예측에 의한 것인지 명확하지 않다[10].

본 연구는 ASTM D2155식 최소자연발화온도 측정장치를 사용하여 지금까지 거의 연구가 되어지지 않은 EG 와 DEG의 최소자연발화온도와 순간발화

온도를 측정하여 발화특성을 파악하며 이를 이용하여 활성화 에너지를 구함과 동시에 화재, 폭발연구 및 물질을 취급하는 산업현장에서 재해예방을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

II. 이론적 배경

발화라고 하는 현상은 빠른 속도의 산화반응으로 예열에 의한 충분한 양의 가연성 증기 및 기체와 혼합할 수 있는 산화제 그리고 해당 증기 및 기체를 자체가속형산화를 유발 시킬 수 있는 온도 또는 국소 가열해 단일 화염온도에 도달하도록 하는 발화원의 세가지 조건이 충족하여 한다[11].

자연발화는 축열과정에 있는 것으로 내부에서의 방열과 발열의 속도균형에 문제가 있는 것으로 발열이 방열보다 큰 경우에 발생한다[12].

일반적으로 액체의 자연발화는 Semenov 열발화 이론을 적용하는 것이 바람직하다. 열발화이론은 발열반응에 의하여 생성된 열과 반응영역에서 전도, 대류 및 복사에 의해 방산되는 열과의 평형의 문제를 취급하는 이론으로, 발화현상은 계내에서의 발열 속도와 계외로의 방열속도와와의 평형의 문제로 생각하여 발화가 일어나는 한계조건을 수학적으로 도입한 것이 Semenov 이론이다[13]. 자연발화는 화학반응에 의한 발열속도와 계외로의 방열속도에 의해서 발생하게 되므로 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.

즉 가열온도가 T_a^I 과 같이 낮을 때는 직선과 곡선은 A점에서 교차되어 점차적으로 일정한 값으로 수렴한다. 이에 대하여 가열온도가 T_a^{III} 와 같이 높으면

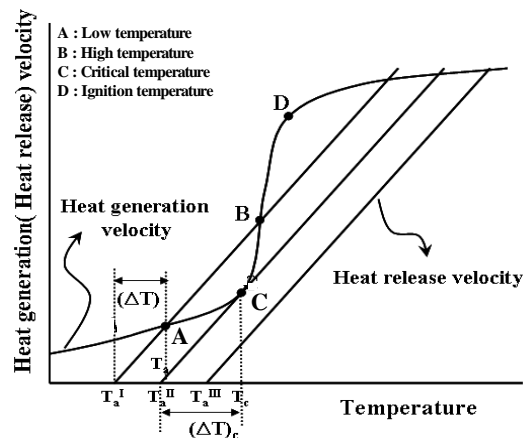


Fig. 1. Relation between heat generation and heat release in autoignition.

발열속도는 온도에 관계없이 방열속도를 상회하여 반드시 발화가 일어난다. 따라서 발화가 일어나는 한계는 곡선과 직선이 접하는 가열온도 T_a^{II} 의 경우이며, C점이 정상상태가 얻어지는 최대치이다.

발화가 일어나기까지의 유도기간 내에서는 연료의 소비는 그렇게 많지 않다고 생각하여 이것을 무시하고, 발열량이 큰 계내는 0차 반응으로 가정하고 있으므로 반응물이 모두 소비될 때까지 계의 온도는 T로 유지된다.

여기서 계의 온도가 균일하다는 가정은 현상학적으로는 반응유체가 충분히 교반되어 있고, 용기 벽으로의 방열이 대류에 의해 일어나는 경우에 해당한다.

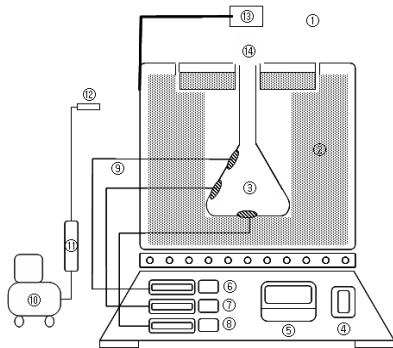
III. 실험장치 및 실험방법

3.1. 실험시료

본 실험에서 사용된 EG와 DEG는 Junsei Chemical Co., Ltd에서 생산되는 순도 99 % 순정1급의 시료를 사용하였다.

3.2. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치는 자연발화온도 측정장치로 사용되고 있는 ASTM D2155식 장치로서 액체석유제품의 발화온도를 측정하는 방법으로 규격화되어 있는 방법이다. 이것은 일정온도로 가열한 용기 내에 시료를 떨어뜨려 발화온도를 측정하며, 그 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.



- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| ① Electric furnace | ⑧ Lower part temp. indicator |
| ② Heater | ⑨ Thermocouple |
| ③ Flask | ⑩ Air compressor |
| ④ Power supply | ⑪ Silicagel column |
| ⑤ PID temperature controller | ⑫ Cleaning air tube |
| ⑥ Upper part temp. indicator | ⑬ Mirror |
| ⑦ Side part temp. indicator | ⑭ Sample injection port |

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for auto ignition measurement.

액체의 자연발화를 측정하기 위하여 전기로 내에 250 ml의 파이렉스제 삼각플라스크를 넣고 고정시켜 측정용기로 사용하였으며, 0.35 mm의 Chromel-Alumel 열전대를 플라스크의 상부, 하부 및 측부에 밀착시켜 사용하였다. 이 외에 발화의 유무를 관찰하기 위해 반사경을 용기 상부에 설치하였으며, 측정용기 내의 증기를 치환하기 위하여 공기압축기를 사용하였다.

시료량의 채취는 미국 Hamilton계로서 250 μ l와 500 μ l용 마이크로실린저를 사용하였으며, 발화지연시간의 측정은 Kappa제 정밀 초시계를 사용하였다.

3.3. 실험방법

파이렉스제 시험용기의 상부, 하부 및 측부에 열전대를 밀착시키고, 온도제어장치로 측정 온도를 미리 설정하고 AC 220 V의 전원을 공급한다. 발화측정장치 내의 온도가 측정온도에 도달하게 되면 마이크로실린저로 시료를 채취하여 플라스크의 상부에서 수직으로 일시에 주입함과 동시에 스톱워치를 눌러 발화할 때까지의 발화지연시간을 측정한다. 발화의 유무는 플라스크 내에서 발화하는 화염을 반사경에 의해 육안으로 관찰하여 판정한다. 만약 5분이 경과하여도 발화하지 않는 경우에는 발화하지 않는 것으로 간주하고, 플라스크 내에 압축공기를 보내어 잔류성분을 제거한 후 1회의 측정을 마친다.

그 후 다음측정 준비로서 발화의 유무에 관계없이 플라스크 내의 오염가스를 신선한 공기로 치환하기 위하여 공기 압축기로서 충분히 치환시킨다. 동일한 시료량으로써 온도를 낮추면서 발화하지 않는다고 판단되는 온도까지 이 조작을 10회 반복하여 한계온도를 구하고 또한 시료량을 변화시켜서 동일한 실험조작으로 최소자연발화온도를 구한다. 또한 최소자연발화온도를 구한 시료량으로부터 온도를 상승시켜 발화될 때까지의 지연되는 측정시간이 1초가 되는 온도를 측정함으로써 그 물질의 순간발화온도를 구하였다.

IV. 결과 및 고찰

4.1. 최소자연발화온도

부동액의 주재료 널리 쓰이는 EG, DEG의 제조, 저장, 취급하는 산업현장에서의 자연발화를 예방하고자 각각의 시료량에 대하여 온도를 변화시켜 발화한계온도를 구하였다.

이와 같이 시료량과 발화한계온도의 관계를 그림으로 도시하면 발화영역과 비발화영역으로 구분되는 발화한계온도 곡선을 얻을 수 있으며, 발화영역 내에서 최저의 한계온도가 그 시료의 최소자연발화

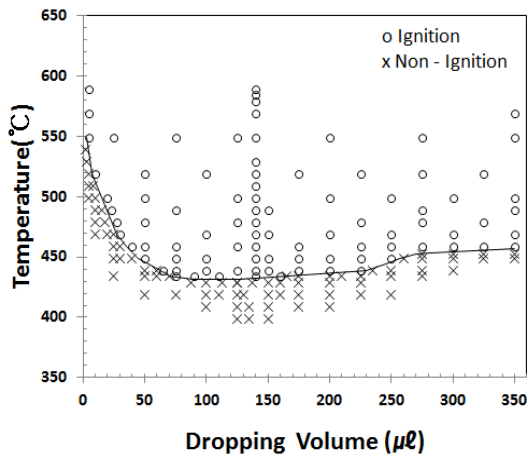


Fig. 3. Relation between ignition temperature and dropping volume of EG.

Table 1. Comparison of ait between experimental data and several MSDS

Material	MSDS	AIT(°C)
EG	This study	434
	Poly science[16]	427
	Shell chemicals[17]	413
DEG	This study	387
	PTT Global Chemical[18]	370
	National petrochemical company[19]	364

온도이다. 이러한 최소자연발화온도는 온도, 시료량, 시료의 성분비, 발화지연시간의 수치로써 나타난다. 또한 동일한 온도에 있어서도 시료량에 따라 발화지연시간이 다른 경우가 많으므로 온도와 발화지연시간과의 관계를 일률적으로 정의한다는 것은 곤란하지만 자연발화에 대한 위험성을 파악할 수 있는 중요한 자료로 위험물질의 안전성 평가에 응용할 수 있다[14].

본 연구에 사용된 시료의 양은 5 μl 에서 350 μl 까지 시료량의 범위에서 행하였으며, 발화 영역내에서는 25 μl 의 간격으로 변화시켜 실험을 하였고 발화한계온도 곡선의 경계 영역에서는 5~10 μl 의 간격으로 변화시켜 최소자연발화온도를 구하였다.

Fig. 3은 EG의 시료량과 발화한계온도를 나타내

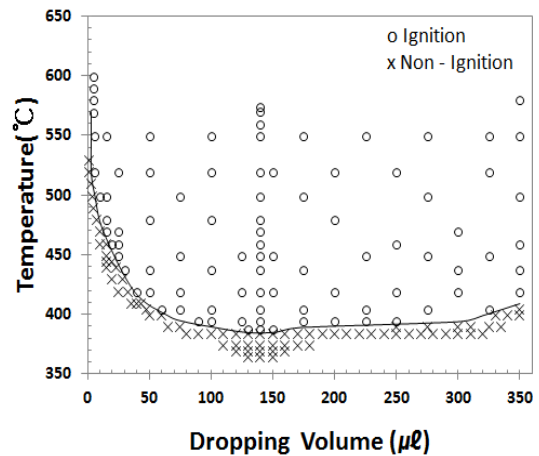


Fig. 4. Relation between ignition temperature and dropping volume of DEG.

었으며 최소자연발화온도는 75~160 μl 의 범위에서 434 $^{\circ}\text{C}$ 를 측정하였고 온도 상승에 따라 발화가 되는 시료량의 범위가 증가하였다.

Fig. 4는 DEG의 시료량과 발화한계온도를 나타내었으며 130~150 μl 의 범위에서 최소자연발화온도 387 $^{\circ}\text{C}$ 를 구하였다.

EG와 DEG를 직접 생산, 판매하는 사업체의 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheets ; MSDS) 값과 본 연구에서 측정된 최소자연발화온도를 Table1에 나타내었다. 최소자연발화온도는 개시온도, 증기농도, 용기크기, 산소농도, 촉매등의 영향을 받으므로 물질의 고유한 특성치가 아니기 때문에 동일 물질임에도 문헌마다 편차를 나타내고 있다[15].

4.2. 순간발화온도

동일물질에 대하여 시료량의 변화에 대한 발화한계온도를 구하였을 경우, 그 물질의 최소자연발화온도를 구할 수 있다. 일반적으로 발화지연시간이 긴 최소자연발화온도 부근에서 시료량의 차이에 따른 지연시간의 영향은 크고, 온도가 상승함에 따라 지연시간이 짧게 되어 이에 대한 영향이 점차 줄어진다. 그러므로 최소자연발화온도를 결정한 이 때의 시료량에 대하여 온도를 점차 상승시켜 발화되는 시간이 1.0초에 도달할 때까지의 온도범위에서 온도와 발화지연시간의 관계를 구하고, 여기에서 발화지연시간이 1.0초 때의 온도를 순간발화온도로 하였다.

Fig 5는 EG, Fig. 6은 DEG 시료에 대하여 시료량 140 μl 에서의 발화온도와 발화지연시간의 관계를 나타내었다. 실험결과 EG의 순간발화온도는 579 $^{\circ}\text{C}$

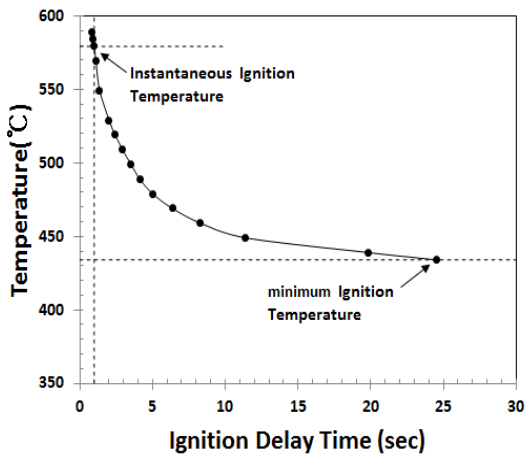


Fig. 5. Relation between ignition delay time and ignition temperature of EG at 140 μ l.

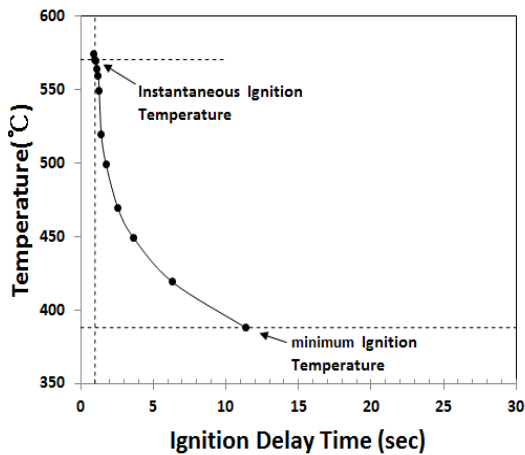


Fig. 6. Relation between ignition delay time and ignition temperature of DEG at 140 μ l.

이고, DEG의 순간발화온도는 569 °C를 측정하였다

4.3. 활성화에너지

Fig. 7과 Fig. 8은 EG와 DEG의 최소자연발화온도를 나타내는 시료의 적하량으로 측정된 Data에 대하여 발화지연시간의 대수와 절대온도의 역수관계를 나타내었다.

아래의 Semenov방정식으로부터 최소자승법에 의해 활성화에너지 값을 구하여 Table2에 나타내었으며 DEG의 활성화에너지가 EG보다 낮아 자연발화의 위험성이 더 높다는 것을 확인 할 수 있었다.

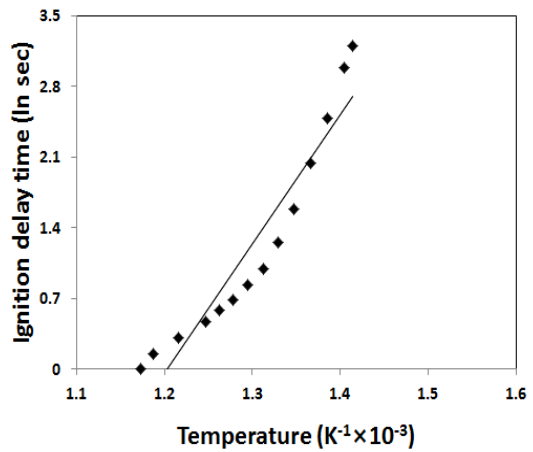


Fig. 7. Relation between ignition temperature and ignition delay time of EG.

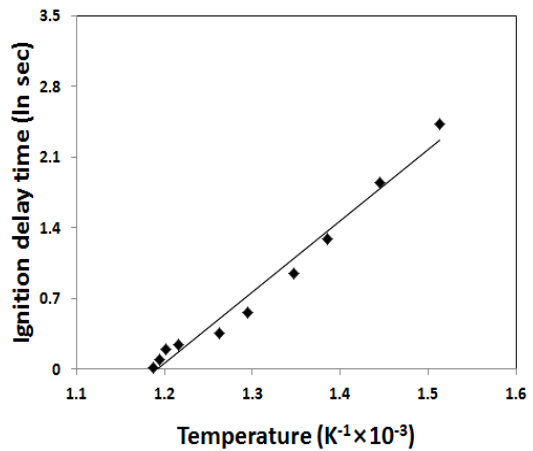


Fig. 8. Relation between ignition temperature and ignition delay time of DEG.

Table 2. Activation energy by semenov' equation

Material	Dropping volume (μ l)	Activation energy (Kcal/mol)
EG	140	25.41
DEG		14.07

$$\ln\tau = \frac{E}{RT} + Const$$

여기서 E는 활성화에너지(kcal/mol), R은 기체상수(cal/K · mol), T는 온도(K)이다.

V. 결 론

EG와 DEG의 자연발화특성을 고찰하기 위하여 ASTM D2155식 발화온도 측정장치를 사용하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) EG의 최소자연발화온도는 시료량 75~160 μ l의 범위에서 434 $^{\circ}$ C를 구하였으며 순간발화온도는 시료량 140 μ l에서 579 $^{\circ}$ C를 측정하였다.

(2) DEG의 최소자연발화온도는 시료량 130~150 μ l의 범위에서 387 $^{\circ}$ C를 구하였으며 순간발화온도는 시료량 140 μ l에서 569 $^{\circ}$ C를 측정하였다.

(3) 본 연구에서 구하여진 EG와 DEG의 발화온도와 발화지연시간 측정값을 Semenov방정식으로부터 최소자승법에 의하여 활성화에너지를 구한 결과 각각 25.41 Kcal/mol, 14.07 Kcal/mol을 구하였다.

(4) DEG의 최소자연발화온도, 순간발화온도 및 활성화에너지가 EG보다 낮아 자연발화의 위험성이 더 높다는 것을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2016년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

[1] Wikipedia, "The Properties of Ethylene Glycol", https://en.wikipedia.org/wiki/ethylene_glycol

[2] Wikipedia, "The Properties of Diethylene Glycol", https://en.wikipedia.org/wiki/Diethylene_glycol

[3] Choi, J. W., Mok, Y. S., Ha, D. M., "A Study on Spontaneous Ignition of Hydroxy Propyl Methyl Cellulose", *Fire Science and Engineering*, **15**(4), 34-40, (2001)

[4] Kim, T. Y., Mok, Y. S., Choi, J. W., "A Study on the Flash Point and Spontaneous Ignition Determination of 2-Propanol and O-xylene Mixtures", *Proceedings of 2011 Fall Annual Conference, Korean Institute of Fire Science & Engineering*, 360-363, (2011)

[5] Zabetakis, M. G., Furno, A. L. Jones, G. W., "Minimum Spontaneous Ignition Temperature

of Combustible in Air", *Industrial and Engineering Chemistry*, **46**(10), 2173-2178, (1954)

[6] Scott, G. S., Jones, G. W. and Scott, F. E., "Determination of Ignition Temperature of Combustible Liquids and Gases", *Analytical Chemistry*, **20**(3), 238-241, (1948)

[7] Choi, J. W., Mok, Y. S., Kim, S. Y., "A Study on Autoignition Characteristics of 1-Heptene, 2-Heptene and 3-Heptene", *KIIS*, **5**(2), 17-23, (1990)

[8] Ha, D. M., "The Measurement and Prediction of Fire and Explosion Properties of 3-hexanone", *KIGAS*, **17**(6), 33-38, (2013)

[9] Ha, D. M., "The Measurement of the Fire and Explosion Properties for 2-Methyl-1-butanol", *KIGAS*, **19**(4), 8-14, (2015)

[10] Lee, G. B., "Comparison of Partial Least Squares and Support Vector Machine for the Autoignition Temperature Prediction of Organic Compounds", *KIGAS*, **16**(1), 26-32, (2012)

[11] Dinunno, P. J., Drysdale, D., Beyler, C. L., Walton, W. D., Custer, R. L. P., Hall, J. R., Watts, J. M. "The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", 3rd ed., SFPE, Maryland, (2002)

[12] Choi, J. W., Mok, Y. S., Choi, I. G., Jeon, S. H., Lim, W. S., Min, C. W., "A Study on the Spontaneous Ignition of Gasoline and Additive of Fuel", *Fire Science and Engineering*, **20**(1), 1-5, (2006)

[13] Semenov, N. N., "Chemical Kinetics and Chain Reaction", Oxford University Press, Oxford, (1935)

[14] Jung, D. K., Choi, J. W., Lee, I. S., Lim, W. S., Kim, D. K., "A Study of Characteristics such as Spontaneous Ignition, Flash Point and Explosion Behavior of Methyl Ethyl Ketone Peroxide in order to Determine its Hazardousness", *KOSOS*, **20**(3), 78-83, (2005)

[15] Ha, D. M., "The Study on Measurement and Prediction of Combustible Properties for Aniline", *KIGAS*, **18**(4), 44-50, (2014)

[16] Poly Science, "MSDS of Ethylene Glycol", <http://www.horizontechnic.com/MSDS/PDF/p110-157.pdf>

[17] Shell Chemicals, "MSDS of Ethylene Glycol", http://www.ppe.com/msds/EGF05_EGF55.PDF

- [18] PTTGC, "MSDS of Diethylene Glycol",
http://www.pttgcgroup.com/src/download/products/eo_base_d/DEG_MSDS.pdf
- [19] NPC, "MSDS of Diethylene Glycol",
http://www.petrochem-ir.net/ipcc_content/en/product/chemical/MSDS%20DEG-p.pdf