



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

디퓨저의 자연발화에 대한 Ethanol과
Dipropylene glycol monomethyl ether의
혼합비에 따른 실험적 연구



2023年 2月

釜慶大學校 大學院

建築・消防工學部 消防工學 專攻

金 成 峻

工學碩士 學位論文

디퓨저의 자연발화에 대한 Ethanol과
Dipropylene glycol monomethyl ether의
혼합비에 따른 실험적 연구

指導教授：崔 載 旭

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2023年 2月

釜 慶 大 學 校 大 學 院

建築・消防工學部 消防工學 專攻

金 成 峻

金成駿의 工學碩士 學位論文을 認准함

2023年 2月 17日



委員長 工學博士 李 致 榮



委 員 工學博士 全 俊 鎬



委 員 工學博士 崔 載 旭



목 차

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	4
2-1. 열 발화 이론	4
2-2. 자연발화	7
2-3. 발화지연시간 및 순간발화온도	8
2-4. 활성화 에너지	9
3. 실험장치 및 실험방법	10
3-1. 실험시료	10
3-2. 실험장치	12
3-3. 실험방법	15
4. 실험결과 및 고찰	17
4-1. 최소자연발화온도	17
4-1-1. Ethanol 100%	18
4-1-2. DPM 100%	20
4-1-3. 향 오일 20% + Ethanol 60% + DPM 20%	22
4-1-4. 향 오일 20% + Ethanol 40% + DPM 40%	24
4-1-5. 향 오일 20% + Ethanol 20% + DPM 60%	26

4-1-6. 용제의 배합에 따른 최소자연발화온도	28
4-2. 발화지연시간 및 순간발화온도	30
4-2-1. Ethanol 100%	31
4-2-2. DPM 100%	33
4-2-3. 향 오일 20% + Ethanol 60% + DPM 20%	35
4-2-4. 향 오일 20% + Ethanol 40% + DPM 40%	37
4-2-5. 향 오일 20% + Ethanol 20% + DPM 60%	39
4-3. 활성화 에너지	41
4-3-1. Ethanol 100%	42
4-3-2. DPM 100%	44
4-3-3. 향 오일 20% + Ethanol 60% + DPM 20%	46
4-3-4. 향 오일 20% + Ethanol 40% + DPM 40%	48
4-3-5. 향 오일 20% + Ethanol 20% + DPM 60%	50
5. 결 론	52
참 고 문 헌	54
Abstract	57

List of Tables

[Table 1] Mixing ratio of samples	11
[Table 2] Physical and chemical properties of Ethanol and DPM	11



List of Photos

[Photo 1]	Experimental apparatus for autoignition temperature measurement.	14
-----------	---	----



List of Figures

[Fig. 1] Relation between heat generation and heat release in autoignition.	6
[Fig. 2] Schematic diagram of experimental apparatus for autoignition temperature measurement.	13
[Fig. 3] Relation between Dropping volume and ignition temperature of Ethanol 100%.	19
[Fig. 4] Relation between Dropping volume and ignition temperature of DPM 100%.	21
[Fig. 5] Relation between Dropping volume and ignition temperature of Fragrance Oil 20% + Ethanol 60% + DPM 20%.	23
[Fig. 6] Relation between Dropping volume and ignition temperature of Fragrance Oil 20% + Ethanol 40% + DPM 40%.	25
[Fig. 7] Relation between Dropping volume and ignition temperature of Fragrance Oil 20% + Ethanol 20% + DPM 60%.	27
[Fig. 8] Autoignition temperature according to the mixing ratio of the solvent.	29

[Fig. 9] Relation between ignition delay time and ignition temperature of Ethanol 100% at 150 $\mu\ell$	32
[Fig. 10] Relation between ignition delay time and ignition temperature of DPM 100% at 135 $\mu\ell$	34
[Fig. 11] Relation between ignition delay time and ignition temperature of Fragrance Oil 20% + Ethanol 60% + DPM 20% at 125 $\mu\ell$	36
[Fig. 12] Relation between ignition delay time and ignition temperature of Fragrance Oil 20% + Ethanol 40% + DPM 40% at 90 $\mu\ell$	38
[Fig. 13] Relation between ignition delay time and ignition temperature of Fragrance Oil 20% + Ethanol 20% + DPM 60% at 150 $\mu\ell$	40
[Fig. 14] Relative diagram between temperature and ignition delay time of Ethanol 100%.	43
[Fig. 15] Relative diagram between temperature and ignition delay time of DPM 100%.	45
[Fig. 16] Relative diagram between temperature and ignition delay time	

of Fragrance Oil 20% + Ethanol 20% + DPM 60%. 47

[Fig. 17] Relative diagram between temperature and ignition delay time

of Fragrance Oil 20% + Ethanol 40% + DPM 40%. 49

[Fig. 18] Relative diagram between temperature and ignition delay time

of Fragrance Oil 20% + Ethanol 20% + DPM 60%. 51



1. 서 론

생활수준의 향상에 따라 일과 휴식의 적절한 조화를 선호하며, 삶의 질을 향상시키기 위해 개인의 공간을 위한 투자도 증가하고 있다. 그 중 은은한 향을 퍼뜨릴 수 있는 디퓨저(Diffuser)는 인테리어 소품으로도 활용이 가능하여 일상생활에서 쉽게 찾을 수 있다¹⁾.

디퓨저는 리드스틱(Lead stick)에서 발생하는 모세관현상을 통해 향을 확산시키며, 이를 위해 점도가 높은 향 오일 만을 사용할 수 없으므로 흔히 에탄올(Ethanol), DPM(Dipropylene glycol monomethyl ether)과 같은 용제를 2:8 또는 3:7의 비율로 배합하여 제작한다²⁾.

방향제의 함량 기준은 『생활화학제품 및 살생물제의 안전관리에 관한 법률』에 따른 『안전확인대상 생활화학제품 지정 및 안전·표시기준』의 별표 2 ‘품목별 화학물질에 관한 안전기준’에서 제시하고 있다³⁻⁴⁾.

『위험물안전관리법』에 의하면 디퓨저에 사용되는 에탄올과 DPM은 인화점이 각각 13℃, 75℃로 제 4류 위험물 중에서도 알코올류와 제3 석유류로 분류된다⁵⁾. 그러나 디퓨저는 비분사형 방향제에 속하기 때문에 에탄올과 DPM의 함량에 대한 법적 기준이 없는 실정이다.

디퓨저는 사용자의 취향에 따라 다양하게 배합하여 사용할 수 있어

각각의 화재특성을 파악하기에는 어려움이 존재한다. 또한 여름철의 경우에는 지속적인 폭염에 의해 차량내부의 온도가 약 90℃ 까지 상승하게 된다⁶⁾. 온도가 높으면 유증기의 발생이 쉬워 화재로 이어질 가능성이 증가하게 되므로 주의가 필요하며, 예방하기 위한 연구를 진행해야 한다.

자연발화에 관한 연구는 예로부터 현재까지 활발히 이루어지고 있다. 국내에서는 Choi 등⁷⁾이 가솔린과 연료첨가제의 비율에 따른 자연발화 특성을 실험을 통해 제시하였으며, Kim⁸⁾은 차량용 부동액의 주원료인 Ethylene Glycol과 Diethylene Glyco 및 물의 조성에 따른 자연발화 특성을 확인하였고 Ha⁹⁻¹⁰⁾는 가연성 물질의 자연발화온도의 예측값과 실험값을 비교하여 물질을 취급하는 사업장에서 공정 안전자료로 활용할 수 있도록 제시하였다.

국외에서는 Chen 등¹¹⁾이 액체자연발화온도 측정에 있어 온도 및 용기의 부피에 따른 영향을 Ethanol을 이용하여 나타내었으며, Huang 등¹²⁾은 압력 증가에 따른 인화점과 자연발화온도를 측정하였다.

따라서 본 연구에서는 개인의 취향에 따라 배합 기준이 달라질 수 있는 디퓨저의 법적 함량 기준이 없는 에탄올과 DPM의 혼합비를 달리하여 최소자연발화온도, 발화지연시간 등 발화 특성치를 실험을 통해 측

정하고 활용하여 화재 및 폭발을 예방하기 위한 기초자료로 제공하고자 한다.



2. 이론적 배경

2-1. 열 발화 이론¹³⁾

열 발화 이론은 발열반응에 의해 생성된 열과 반응 영역에서 열전달에 의해 방산되는 열과의 평형문제를 취급하는 이론이다. 일반적으로 액체 자연발화는 Semenov이론을 적용하고, 고체 자연발화는 Frank-Kamenetskii의 열 발화 이론을 적용한다. 본 연구에서는 액체의 자연발화에 있어서 발열과 방열의 관계를 확인 하므로 Semenov의 이론을 적용하며, Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.

상대적으로 낮은 온도인 T_a^I 에서는 발열속도가 방열속도보다 낮아 점A의 온도가 일정하게 유지되어 발화되지 않으며, T_a^{III} 에서는 발열속도가 방열속도보다 항상 크게 되므로 필수적으로 발화하게 된다. T_a^{II} 의 온도에서는 발열속도와 방열속도가 접하게 되며, 발화가 발생하는 한계온도가 된다.

또한 Semenov 이론에서 반응속도의 온도의존성은 Arrhenius형을 따르고 방열속도는 뉴턴의 냉각법칙을 따르는 것으로 가정하게 되면 식 (1)과 같은 에너지 방정식이 성립한다.

$$C_p \rho V (dT/dt) = QVC_0^m A_0 \exp(-E/RT) - hS(T - T_a) \quad (1)$$

이때 식 (1)에서 단열반응을 가정하면 식(2)와 같이 된다.

$$C_P(dT/dt) = QC_0^n A_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

식(2)를 정리하면

$$\tau \equiv \int dt = C_P / QC_0^n A_0 \int \exp(-E/RT) dT \quad (3)$$

식(3)으로 나타나며, 이를 적분하고 양변에 대수를 취하게 되면 식(4)로 되며, 이를 Semenov 방정식이라고 한다.

$$\ln \tau = A + (E/RT) = A + B(1/T) \quad (4)$$

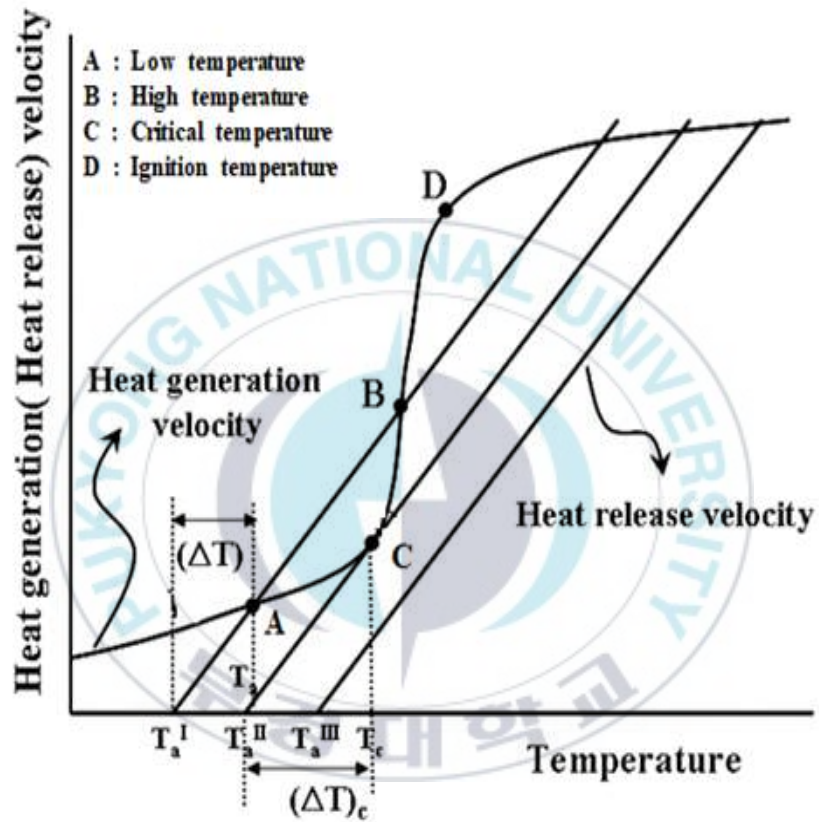


Fig. 1. Relation between heat generation and heat release in autoignition.

2-2. 자연발화¹⁴⁻¹⁵⁾

발화는 형식에 따라 착화원에 의한 발화 즉, 인화와 착화원이 존재하지 않는 자연발화로 나누어진다. 자연발화는 가연성 혼합기체가 열 등의 형태로 에너지를 받을 때 스스로 연소하기 시작하는 현상이며, 연소과정에서 발생한 에너지가 계로부터 제거되지 않고 축적되어 발화점에 도달하여 열을 방출하는 산화과정이다. 이때 자연발화가 발생하는 가장 낮은 온도를 최소 자연발화온도(AutoIgnition Temperature)라고 한다.

자연발화는 물체 내 발열속도 및 방열속도와 관계가 깊으며, 발열속도가 클수록 자연발화는 발생하기 용이하다. 또한 열전도도가 작으면 보온효과로 인해 열의 축적이 쉽고 특히, 섬유상이나 분말상의 물질은 열전도도가 적은 공기를 다량 함유하고 있어 반응속도가 빨라 자연발화가 발생하기 쉽다.

액체의 자연발화는 비교적 휘발성이 큰 액체가 증발될 때 증발열을 빼앗겨 스스로 냉각되기 때문에 자연발화의 위험성이 휘발성이 낮은 액체보다 낮아진다.

자연발화를 예방하기 위해서는 자연발화 위험성이 존재하는 가연성 물질의 제거가 가장 효과적이거나 열의 축적을 방지하기 위해 주위 온도를 낮추거나 물질의 특성을 고려하여 저장 및 충분한 관리를 하여야 한다.

2-3. 발화지연시간 및 순간발화온도¹⁶⁻¹⁷⁾

가연성 혼합기가 정해진 온도 및 압력에서 자연발화가 일어나기까지의 시간을 발화지연시간(Ignition Delay Time)으로 부르며 혼합기체의 온도, 농도, 압력, 분자구조 등에 따라 달라진다.

액체 가연물의 발화지연시간은 물질이 증발하는 시간, 가연성 혼합기를 형성하는 시간, 최소자연발화온도까지 상승하기 위해 필요한 시간을 의미하는 물리적 지연시간과 가연성 혼합기 내부에서 연쇄반응을 거쳐 발화에 이르는 화학적 지연시간을 모두 포함한다.

일반적으로 발화지연시간은 가연성 혼합기가 열에너지에 의해 온도가 증가할수록 짧아지는 경향이 있으며, 압력 또한 온도와 동일하게 증가할수록 발화지연시간은 짧아지게 된다.

순간발화온도(Instantaneous Ignition Temperature)는 최소자연발화온도의 시료 양을 기준으로 발화지연시간이 1초가 되는 온도를 뜻한다.

2-4. 활성화 에너지¹⁸⁻¹⁹⁾

물질은 화학반응을 위해 반응 전 최소한의 에너지를 필요로 한다. 즉, 물질이 화학반응을 위하여 반응 물질에 필요한 최소한의 에너지를 활성화 에너지라고 한다.

활성화 에너지는 반응속도와 연관이 있다. 활성화 에너지가 크면 반응하기 위해 필요로 하는 에너지가 커 반응속도는 늦고, 반대로 활성화 에너지가 작으면 필요로 하는 에너지가 작아 반응속도는 빠르다.

이번 연구에서는 앞의 Semenov의 방정식을 활용하여 활성화 에너지를 나타냈다.

$$\ln \tau = A + (E/RT) = A + B(1/T) \quad (4)$$

활성화 에너지를 구하기 위해 식(4)의 τ 는 발화지연시간, E 는 활성화 에너지, T 는 자연발화온도, R 은 일반기체상수이다. 실험을 통해 측정한 자연 발화온도와 발화지연시간의 관계를 최소제곱법을 통해 상수 A 와 B 를 구하고, B 와 일반기체상수를 통해 활성화 에너지를 구할 수 있다.

3. 실험장치 및 실험방법

3-1. 실험시료

본 실험에서 사용된 Ethanol과 DPM은 OO과학에서 제공하는 순도 99.9%를 사용하였으며, 향 오일은 OO공방에서 제공하는 코튼 향을 사용하였다. Table 1에는 본 연구에서 사용된 5가지 시료의 배합 비율을 나타내었다.

Table 2는 안전보건공단에서 제공하는 에탄올과 DPM의 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheets; MSDS)의 물리·화학적 특성을 참고하여 나타내었다.

Table 1. Mixing ratio of samples

Fragrance Oil(wt%)	Ethanol(wt%)	DPM(wt%)
20	60	20
20	40	40
20	20	60
-	-	100
-	100	-

Table 2. Physical and chemical properties of Ethanol and DPM

Chemical name	Ethanol	DPM
Structural formula	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6(\text{OH})$
Phase	Liquid	Liquid
Color	Colorless	Colorless
Boiling point	78.5 °C	189.6 °C
Vapor density	5.8 kPa	1.33 kPa
Flash point	13 °C	75 °C
Autoignition temperature	400 °C	207 °C
Molecular weight	46.07	148.2
Specific gravity	0.79	1.04

3-2. 실험장치²⁰⁾

본 연구에서 사용한 실험장치는 자연발화온도를 측정하기 위해 많이 사용되고 있는 ASTM E 659에 따른 장치이다. 개략도를 FFig. 2에 나타내었으며, Photo 1에는 실험장치를 사진으로 나타내었다.

자연발화온도 측정을 위한 항온조는 길이, 높이, 너비가 30 cm로 내용적이 27 L이다. 또한 앞면을 제외한 5개의 면에서 1.5 kW의 가열 히터를 이용해 온도를 상승시키고, PID제어를 이용하여 온도를 유지시켰다.

개략도와 같이 내용적 250 ml의 파이렉스제 삼각플라스크를 항온조 내에 배치시켜 측정 용기로 사용하였으며, 측정 용기에 금이 가거나 시료를 교체 할 경우에는 용기를 교환해 주었다. 또한 0.35 mm의 Chormel-Alumel(K-type) 열전대를 플라스크의 하부 중앙에 밀착시켜 플라스크 온도를 측정하였다.

이 외에도 발화 유무를 판단하기 위해 반사경을 통해 불꽃을 육안으로 확인 하였으며, 실험을 1회 진행한 후 플라스크 내에 존재하는 잔여 증기를 치환하기 위해 공기압축기 이용하였다.

시료를 플라스크에 투하하기 위해 미국 Hamilton제 250 μ l 마이크로 실린저를 사용하였다.

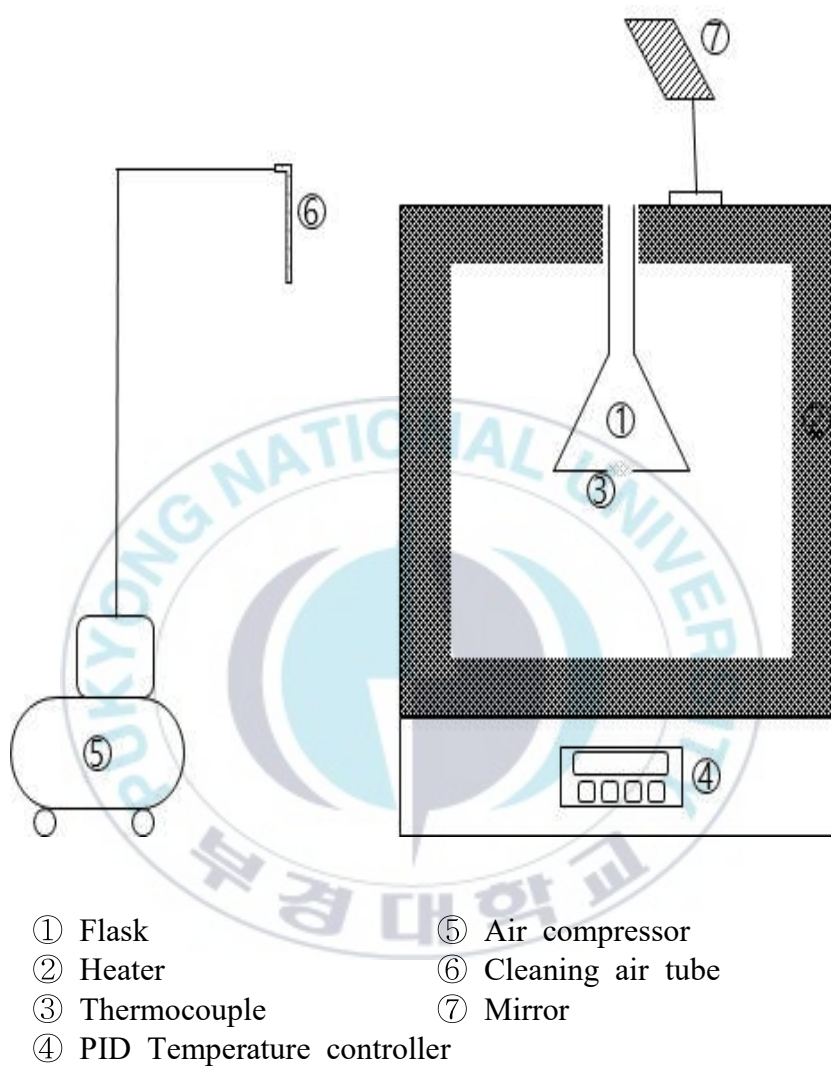


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for autoignition temperature measurement.



Photo 1. Experimental apparatus for autoignition temperature measurement.

3-3. 실험방법²¹⁾

자연발화온도를 측정하기 위해 다음과 같은 과정을 순서대로 진행하였다.

- 1) 시료를 실험하고자 하는 비율로 배합한다.
- 2) 실험장치를 이용하여 설정온도가 유지될 때 까지 기다린다.
- 3) 실험장치의 온도와 플라스크 하부의 온도가 일치하게 되로 실린저로 시료를 채취하여 플라스크에 수직으로 투하한다.
- 4) 이때 투하함과 동시에 스톱워치를 이용하여 시간을 측정한다.
- 5) 투하 후 5분이 경과할 때 까지 기다리며, 5분 이내에 반사경을 통해 육안으로 불꽃이 확인되거나, 발화시 발생하는 소리에 의해 발화로 판단될 경우 스톱워치를 멈춘다.
- 6) 공기압축기를 이용하여 플라스크의 잔여 증기를 치환시켜 준다.
- 7) 위의 과정을 1회 측정으로 간주하며, 10회 측정하여 발화되지 않을 경우에는 설정온도의 시료 양에서 비발화 한 것으로 판단한다.

설정온도와 시료 양을 조절하여 발화로 판단되는 시료 양의 발화한계 온도가 최소일 때 최소자연발화온도로 하였으며, 스톱위치에 측정되는 발화로 판단되기까지의 시간을 발화지연시간으로 정하였다. 또한 최소 자연발화온도의 시료 양에서 온도를 상승시켜 발화지연시간이 1초가 되는 온도를 순간발화온도로 하였다.



4. 실험결과 및 고찰

4-1. 최소자연발화온도

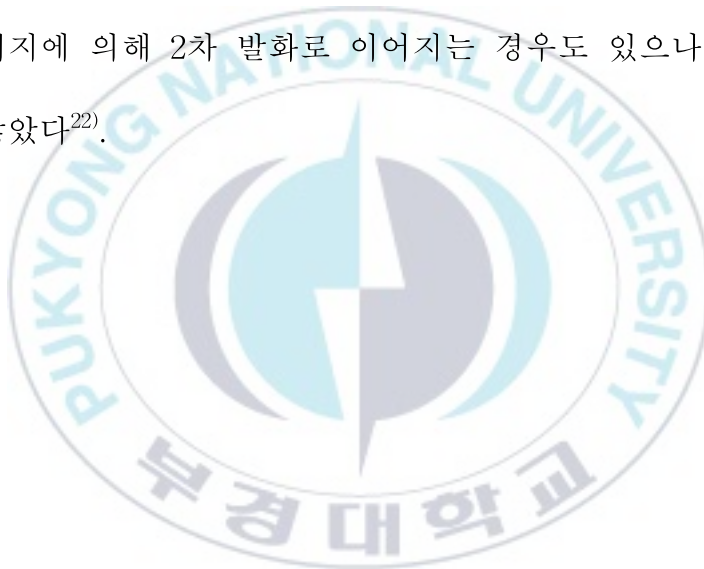
디퓨저의 용제로 주로 사용되는 에탄올과 DPM은 법적으로 함량제한 기준이 없어 취향에 따라 배합이 달라지는 디퓨저의 자연발화 위험성을 예방하기 위한 기초자료를 제공하고자 최소자연발화온도를 구하였다.

본 연구에서는 시료 양에 따른 발화한계온도를 그래프로 나타내었으며, 에탄올과 DPM의 배합을 달리하여 실험을 진행하였다. 발화영역과 비발화영역의 경계면에서는 시료 양을 5 μl 의 간격으로 변화시켰으며, 발화영역 내에서는 10 μl 의 간격으로 조절하였다.

4-1-1. Ethanol 100%

FIg. 3은 에탄올 100%의 시료 양과 발화한계온도 관계를 나타내었으며 최소자연발화온도는 150 $\mu\ell$ 의 시료 양에서 391 $^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었다. 이는 MSDS에서 제공하는 최소자연발화온도 보다 9 $^{\circ}\text{C}$ 낮게 측정되었다.

또한 온도가 상승될수록 발화되는 시료 양의 범위가 점차 증가하였으며, 플라스크 내부에서 시료의 급격한 비등으로 인해 1차 발화 후 발생하는 열에너지에 의해 2차 발화로 이어지는 경우도 있으나, 2차 발화는 발생하지 않았다²²⁾.



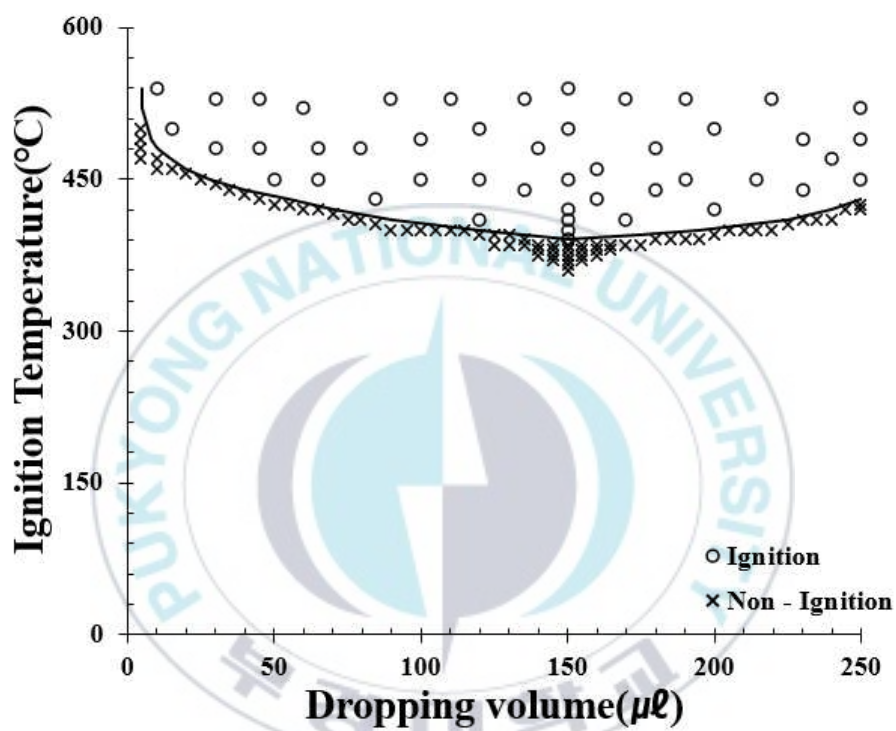


Fig. 3. Relation between Dropping volume and ignition temperature of Ethanol 100%.

4-1-2. DPM 100%

FIg. 4는 DPM 100%의 시료 양과 발화한계온도를 나타내었으며 최소 자연발화온도는 135 μl 의 시료 양에서 194 $^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었다. 이는 MSDS에서 제공하는 최소자연발화온도 보다 13 $^{\circ}\text{C}$ 낮게 측정되었다.

2차 발화는 발생하지 않았으며, 온도가 증가함에 따라 발화되는 시료 양의 범위는 증가하였다. 에탄올 100%와 온도에 따른 발화범위의 증가를 비교하였을 때 에탄올 100%가 DPM 100%보다 큰 증가량을 나타냈다. 이는 에탄올이 DPM보다 높은 온도에서 발화하므로 화학반응이 활발하게 이뤄진 것으로 사료된다.



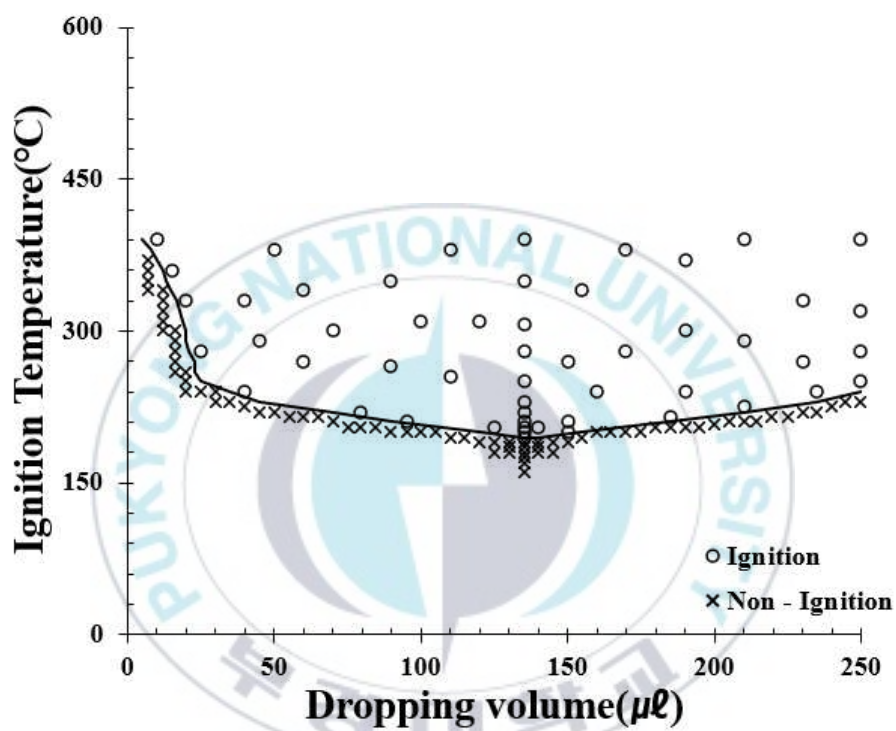


Fig. 4. Relation between Dropping volume and ignition temperature of DPM 100%.

4-1-3. 향 오일 20% + Ethanol 60% + DPM 20%

Fig. 5는 향 오일 20% + 에탄올 60% + DPM 20%로 배합한 디퓨저의 시료 양과 발화한계온도의 관계를 나타내었으며 최소자연발화온도는 125 μ l의 시료 양에서 302 $^{\circ}$ C로 에탄올 100%의 최소자연발화온도보다 89 $^{\circ}$ C 낮고, DPM 100%의 최소자연발화온도 보다 108 $^{\circ}$ C 높게 측정되었다. 또한 2차 발화는 발생하지 않았다..



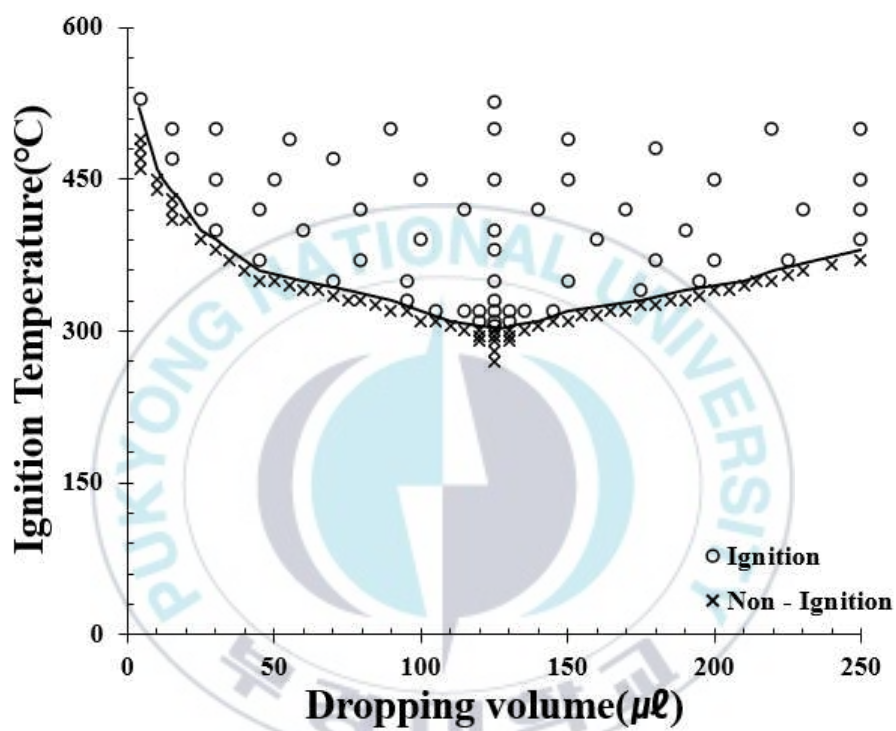


Fig. 5. Relation between Dropping volume and ignition temperature of Fragrance Oil 20% + Ethanol 60% + DPM 20%.

4-1-4. 향 오일 20% + Ethanol 40% + DPM 40%

Fig. 6은 향 오일 20% + 에탄올 40% + DPM 40%로 배합한 디퓨저의 시료 양과 발화한계온도의 관계를 나타내었으며 최소자연발화온도는 90 μl 의 시료 양에서 280 $^{\circ}\text{C}$ 로 에탄올 100%의 최소자연발화온도보다 111 $^{\circ}\text{C}$ 낮고, DPM 100%의 최소자연발화온도 보다 86 $^{\circ}\text{C}$ 높게 측정되었다. 또한 2차 발화는 발생하지 않았다.



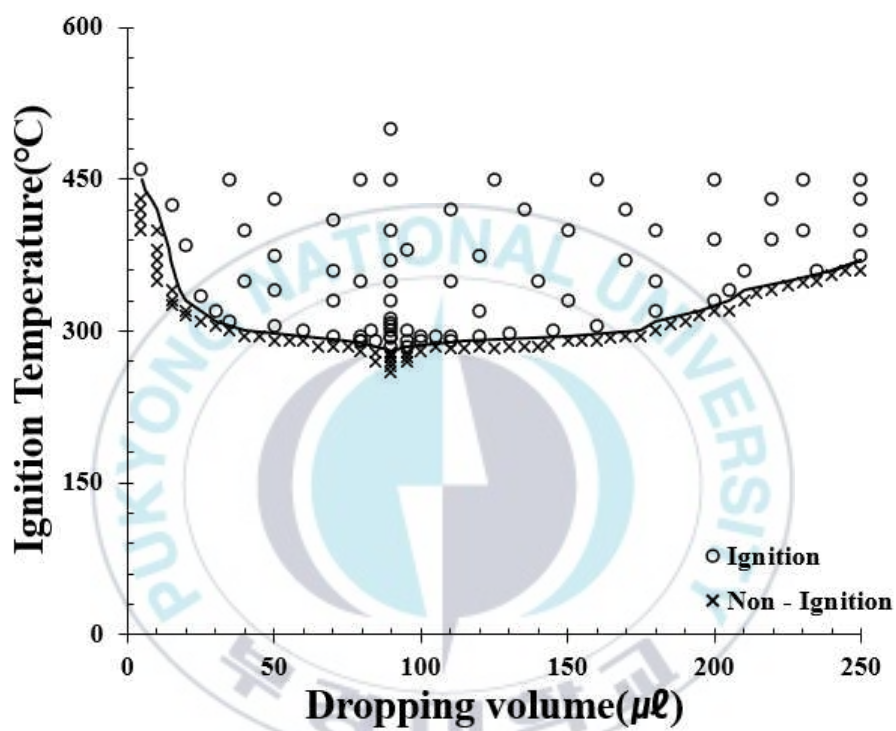


Fig. 6. Relation between Dropping volume and ignition temperature of Fragrance Oil 20% + Ethanol 40% + DPM 40%.

4-1-5. 향 오일 20% + Ethanol 20% + DPM 60%

Fig. 7은 향 오일 20% + 에탄올 20% + DPM 60%로 배합한 디퓨저의 시료 양과 발화한계온도의 관계를 나타내었으며 최소자연발화온도는 150 μ l의 시료 양에서 203 $^{\circ}$ C로 에탄올 100%의 최소자연발화온도보다 188 $^{\circ}$ C 낮고, DPM 100%의 최소자연발화온도 보다 9 $^{\circ}$ C 높게 측정되었다. 또한 2차 발화는 발생하지 않았다.



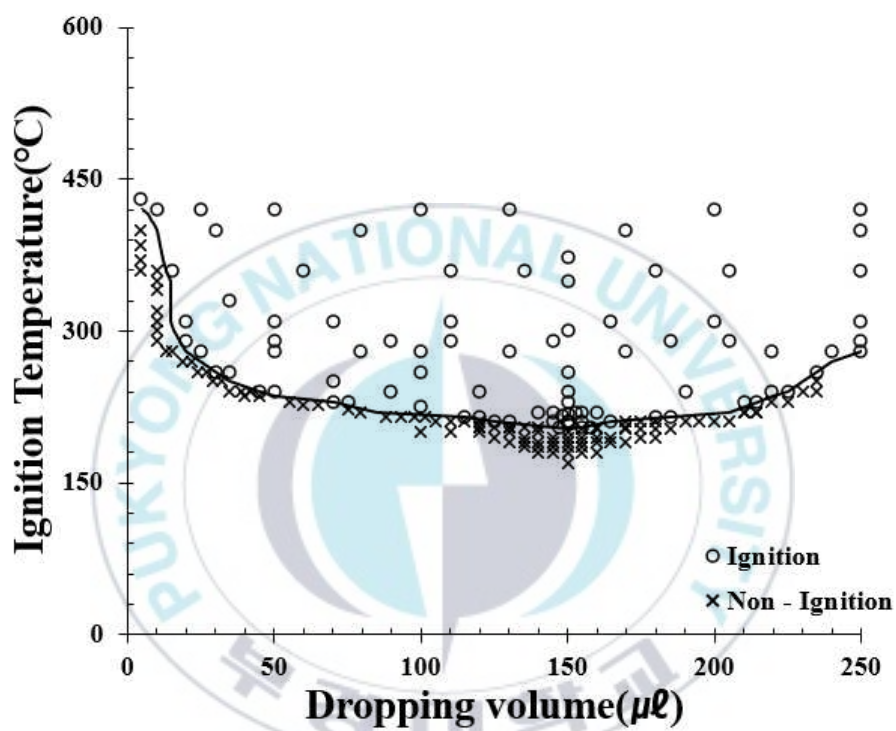


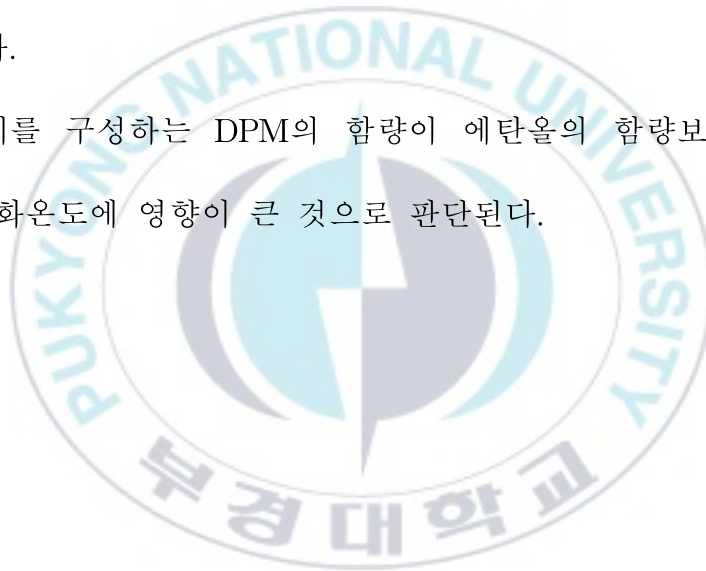
Fig. 7. Relation between Dropping volume and ignition temperature of Fragrance Oil 20% + Ethanol 20% + DPM 60%.

4-1-6. 용제의 배합에 따른 최소자연발화온도

Fig. 8은 향 오일과 용제의 비율을 2:8로 구성하는 디퓨저의 용제에 에탄올과 DPM의 배합비율에 따른 최소자연발화온도를 나타내었다.

에탄올이 20%인 경우의 최소자연발화온도는 203 °C로, DPM 100%의 최소자연발화온도보다 9 °C높게 나타나고 DPM이 20%인 경우의 최소자연발화온도는 302 °C로, 에탄올 100%의 최소자연발화온도보다 89 °C 낮게 나타났다.

이는 용제를 구성하는 DPM의 함량이 에탄올의 함량보다 디퓨저의 최소자연발화온도에 영향이 큰 것으로 판단된다.



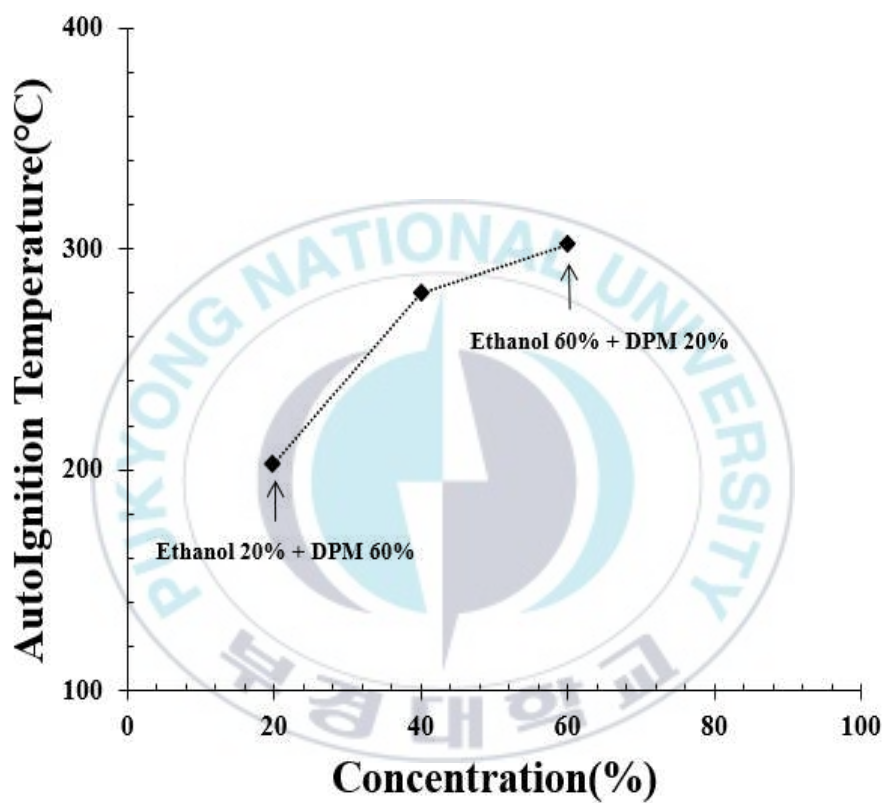


Fig. 8. Autoignition temperature according to the mixing ratio of the solvent.

4-2. 발화지연시간 및 순간발화온도

발화지연시간은 일반적으로 같은 온도에서도 시료 양에 따라 달라지므로 온도와 발화지연시간의 관계를 일률적으로 정의한다는 것은 곤란하지만 자연발화의 위험성을 파악할 수 있는 중요한 자료로 활용된다.

또한 순간발화온도를 측정하기 위해 최소자연발화온도에 해당하는 시료 양의 발화지연시간이 1초가 될 때까지 온도를 상승하여 측정하였다.



4-2-1. Ethanol 100%

Fig. 9는 에탄올 100%의 발화온도와 발화지연시간의 관계를 나타내었다. 150 μl 의 동일한 시료 양으로 최소자연발화온도인 391 $^{\circ}\text{C}$ 부터 온도를 상승시켜 발화지연시간을 측정하였으며, 발화지연시간이 1초가 되는 순간발화온도는 536 $^{\circ}\text{C}$ 로 구하였다.



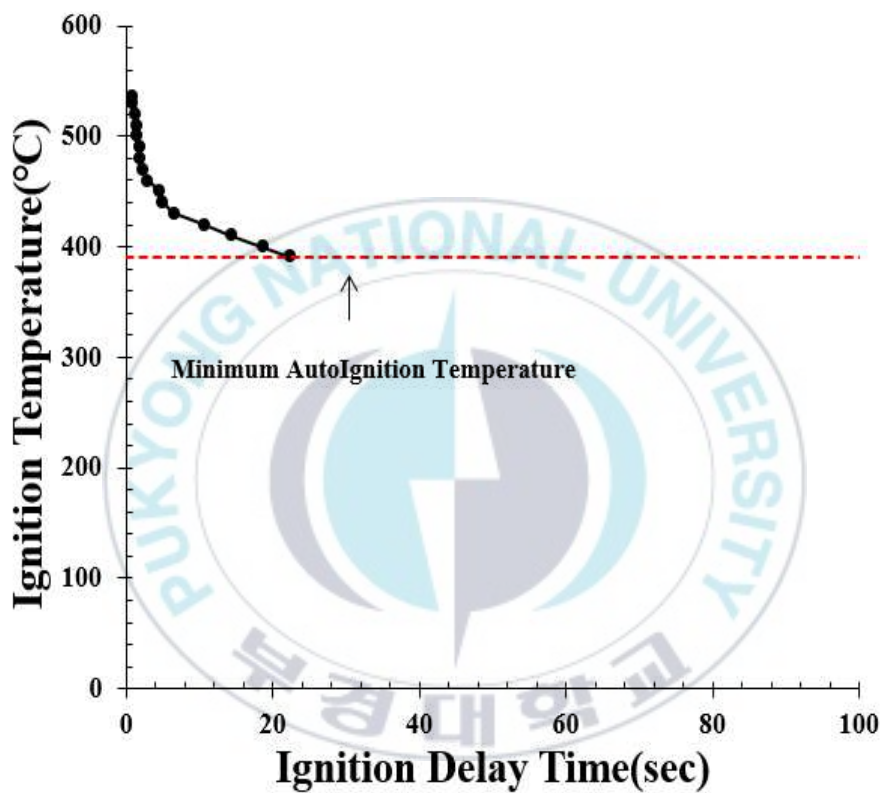


Fig. 9. Relation between ignition delay time and ignition temperature of Ethanol 100% at 150 μl .

4-2-2. DPM 100%

Fig. 10은 DPM 100%의 발화온도와 발화지연시간의 관계를 나타내었다. 135 μl 의 동일한 시료 양으로 최소자연발화온도인 194 $^{\circ}\text{C}$ 부터 온도를 상승시켜 발화지연시간을 측정하였으며, 발화지연시간이 1초가 되는 순간발화온도는 307 $^{\circ}\text{C}$ 로 구하였다.



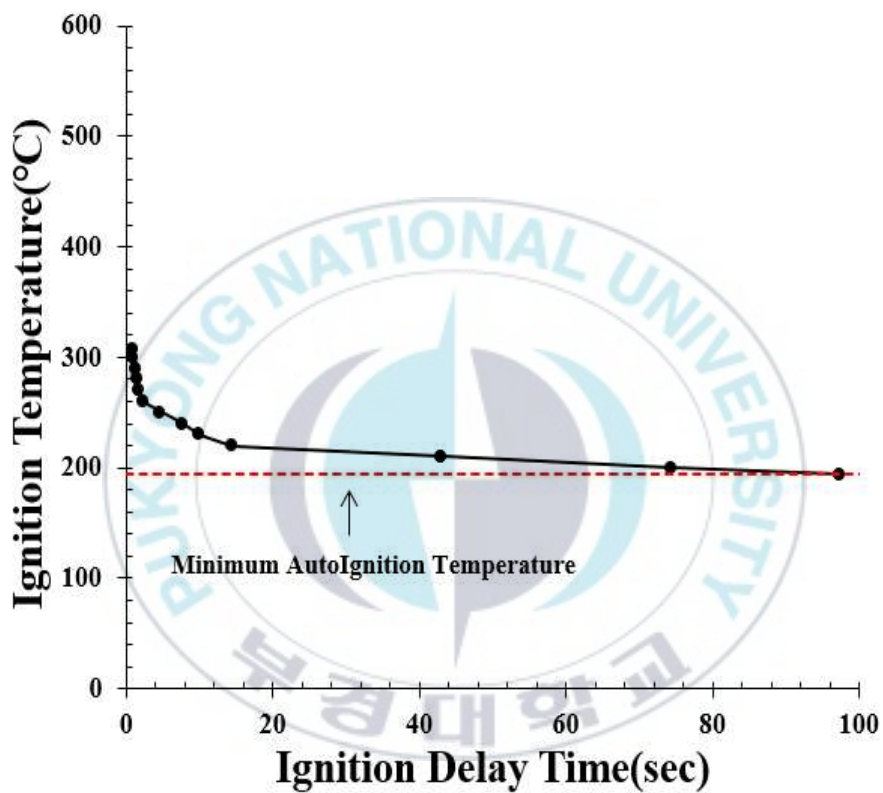


Fig. 10. Relation between ignition delay time and ignition temperature of DPM 100% at 135 μl .

4-2-3. 향 오일 20% + Ethanol 60% + DPM 20%

Fig. 11은 향 오일 20% + 에탄올 60% + DPM 20%로 배합한 디퓨저의 발화온도와 발화지연시간의 관계를 나타내었다. 125 μl 의 동일한 시료 양으로 최소자연발화온도인 302 $^{\circ}\text{C}$ 부터 온도를 상승시켜 발화지연시간을 측정하였으며, 발화지연시간이 1초가 되는 순간발화온도는 527 $^{\circ}\text{C}$ 로 구하였다.



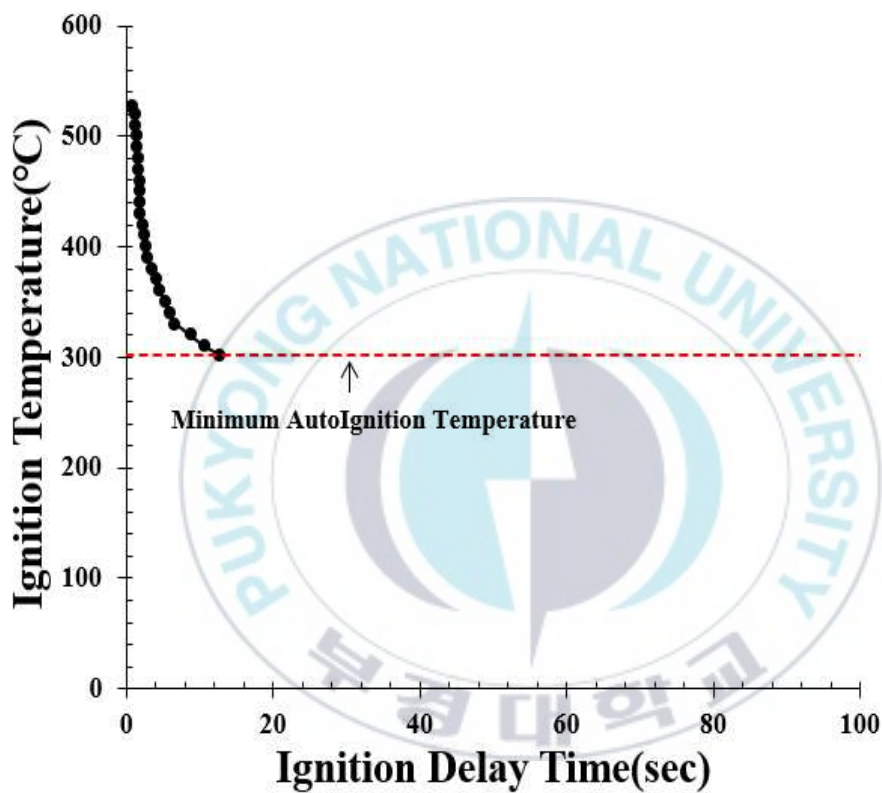


Fig. 11. Relation between ignition delay time and ignition temperature of Fragrance Oil 20% + Ethanol 60% + DPM 20% at 125 μ l.

4-2-4. 향 오일 20% + Ethanol 40% + DPM 40%

Fig. 12는 향 오일 20% + 에탄올 40% + DPM 40%로 배합한 디퓨저의 발화온도와 발화지연시간의 관계를 나타내었다. 90 μ l의 동일한 시료 양으로 최소자연발화온도인 280 $^{\circ}$ C부터 온도를 상승시켜 발화지연시간을 측정하였으며, 발화지연시간이 1초가 되는 순간발화온도는 508 $^{\circ}$ C로 구하였다.



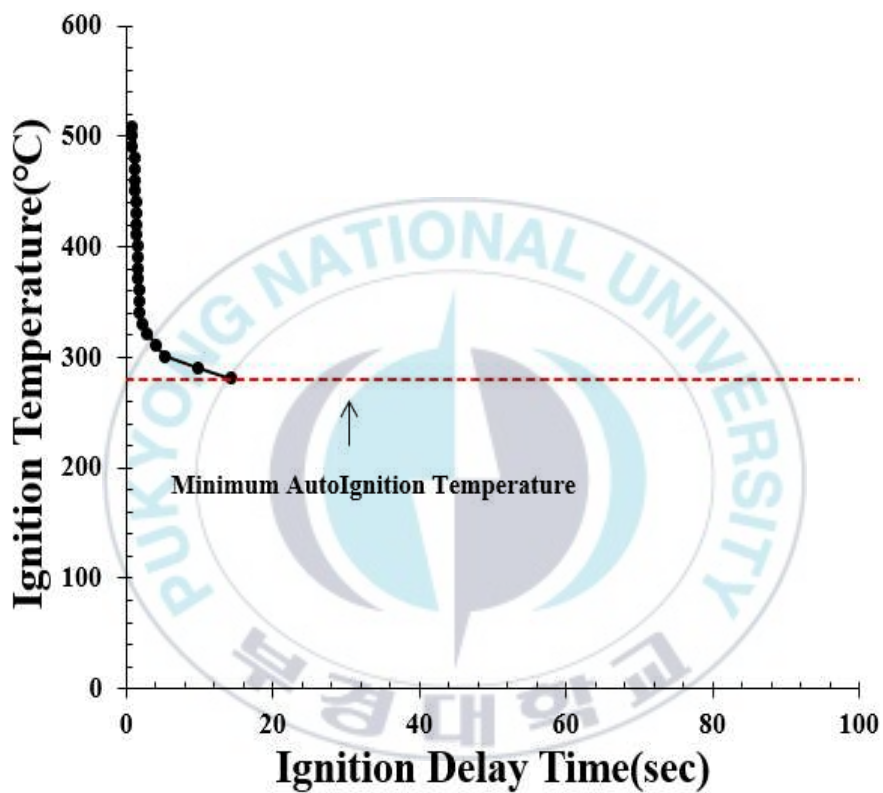


Fig. 12. Relation between ignition delay time and ignition temperature of Fragrance Oil 20% + Ethanol 40% + DPM 40% at 90 μl .

4-2-5. 향 오일 20% + Ethanol 20% + DPM 60%

Fig. 13은 향 오일 20% + 에탄올 20% + DPM 60%로 배합한 디퓨저의 발화온도와 발화지연시간의 관계를 나타내었다. 150 μl 의 동일한 시료 양으로 최소자연발화온도인 203 $^{\circ}\text{C}$ 부터 온도를 상승시켜 발화지연시간을 측정하였으며, 발화지연시간이 1초가 되는 순간발화온도는 373 $^{\circ}\text{C}$ 로 구하였다.



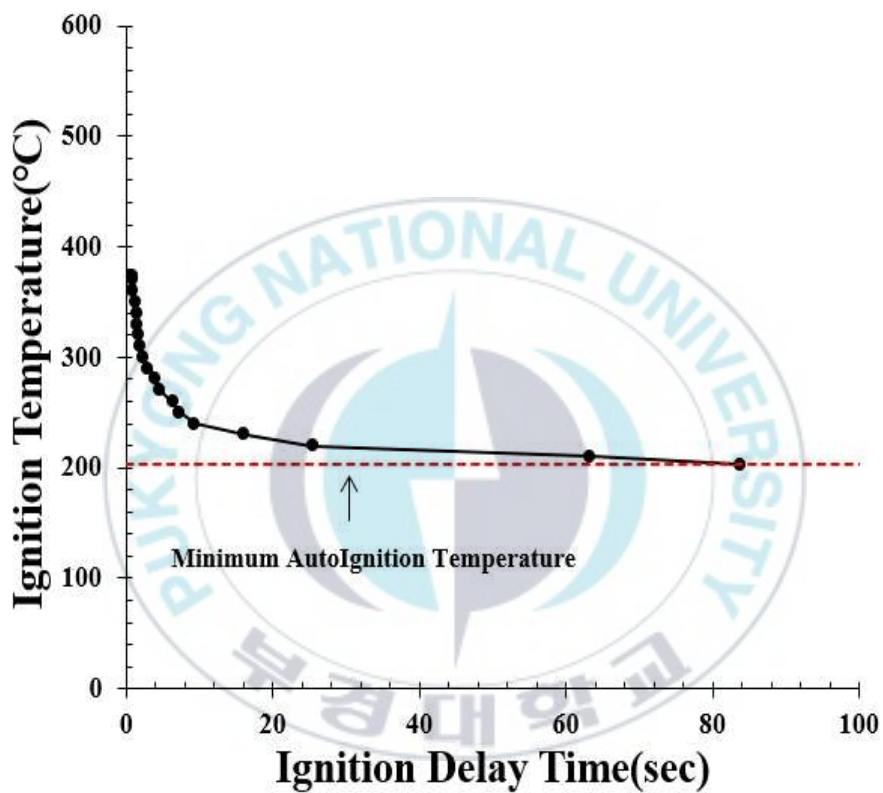


Fig. 13. Relation between ignition delay time and ignition temperature of Fragrance Oil 20% + Ethanol 20% + DPM 60% at 150 $\mu\ell$.

4-3. 활성화 에너지

향 오일과 용제의 혼합물인 디퓨저의 물리적 특성을 파악하기 위해 식(4)를 이용하여 활성화 에너지를 구할 필요가 있다.

발화지연시간과 자연발화온도는 일반적으로 비선형적이므로 최소제곱법에 의한 회귀분석을 할 수 없으나 특수한 비선형 함수들은 적절한 수학적 대수변환을 통해 선형성을 충족시키고 최소제곱법에 의한 회귀식을 도출할 수 있다.



4-3-1. Ethanol 100%

Fig. 13은 에탄올 100%의 최소자연발화온도의 시료 양으로부터 순간 발화온도까지 온도를 상승시키며 측정한 발화지연시간과 발화온도의 관계를 나타내었다. 본 연구에서 구한 자연발화 온도와 발화지연 시간을 바탕으로 최소제곱법에 의해 식(5)를 구하였다.

$$\ln \tau_p = -14.851 + 11.858 \times 10^3 \times \left(\frac{1}{T_k} \right) \quad (5)$$

식(5)에서 $\ln \tau_p$ 는 예측발화지연시간의 대수이며, T_k 는 발화온도를 절대온도로 변환한 것이다. 식(5)를 식(4)에 대입하여 활성화 에너지를 구하게 되면 98.59 kcal/mol로 나타나며, 이때의 결정계수(R^2)는 0.9769이다.

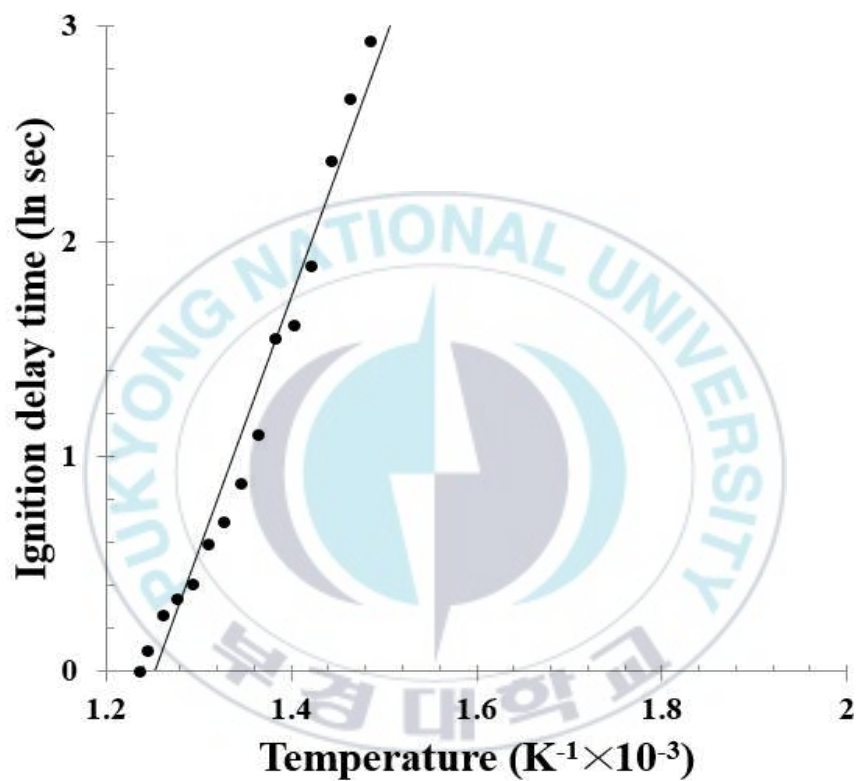


Fig. 14. Relative diagram between temperature and ignition delay time of Ethanol 100%.

4-3-2. DPM 100%

Fig. 14는 DPM 100%의 최소자연발화온도의 시료 양으로부터 순간발화온도까지 온도를 상승시키며 측정한 발화지연시간과 발화온도의 관계를 나타내었다. 본 연구에서 구한 자연발화 온도와 발화지연 시간을 바탕으로 최소제곱법에 의해 식(6)을 구하였다.

$$\ln \tau_p = -20.195 + 11.449 \times 10^3 \times \left(\frac{1}{T_k} \right) \quad (6)$$

식(6)에서 $\ln \tau_p$ 는 예측발화지연시간의 대수이며, T_k 는 발화온도를 절대온도로 변환한 것이다. 식(6)을 식(4)에 대입하여 활성화 에너지를 구하게 되면 95.19 kcal/mol로 나타나며, 이때의 결정계수(R^2)는 0.9662이다.

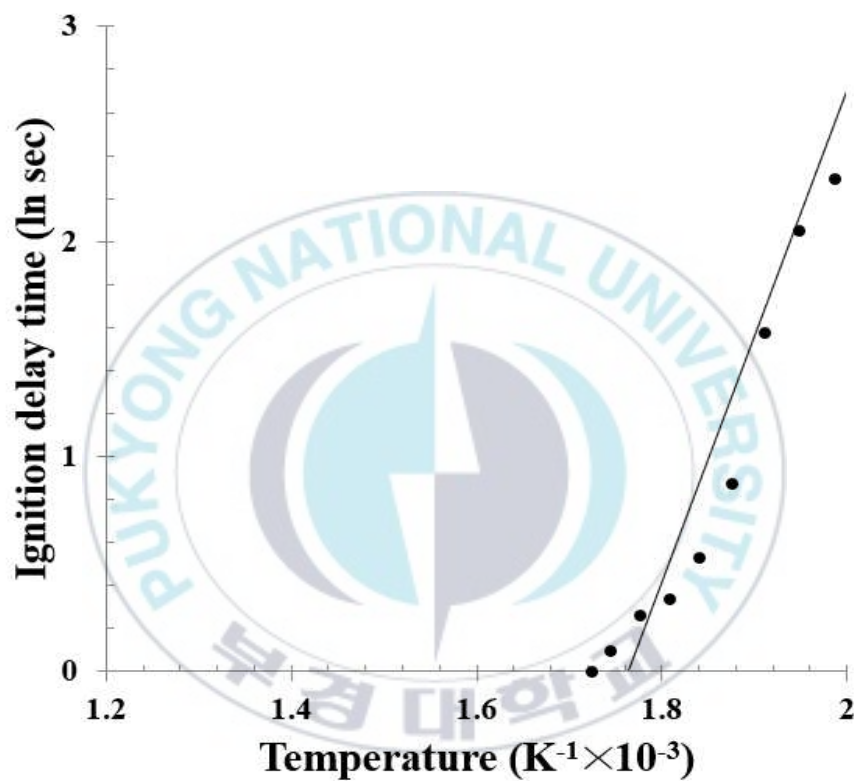


Fig. 15. Relative diagram between temperature and ignition delay time of DPM 100%.

4-3-3. 향 오일 20% + Ethanol 60% + DPM 20%

Fig. 15는 향 오일 20% + 에탄올 60% + DPM 20%의 최소자연발화 온도의 시료 양으로부터 순간발화온도까지 온도를 상승시키며 측정한 발화지연시간과 발화온도의 관계를 나타내었다. 본 연구에서 구한 자연 발화 온도와 발화지연 시간을 바탕으로 최소제공법에 의해 식(7)를 구하였다.

$$\ln \tau_p = -5.8694 + 4.7183 \times 10^3 \times \left(\frac{1}{T_k} \right) \quad (7)$$

식(7)에서 $\ln \tau_p$ 는 예측발화지연시간의 대수이며, T_k 는 발화온도를 절대온도로 변환한 것이다. 식(7)을 식(4)에 대입하여 활성화 에너지를 구하게 되면 39.23 kcal/mol로 나타나며, 이때의 결정계수(R^2)는 0.9812이다.

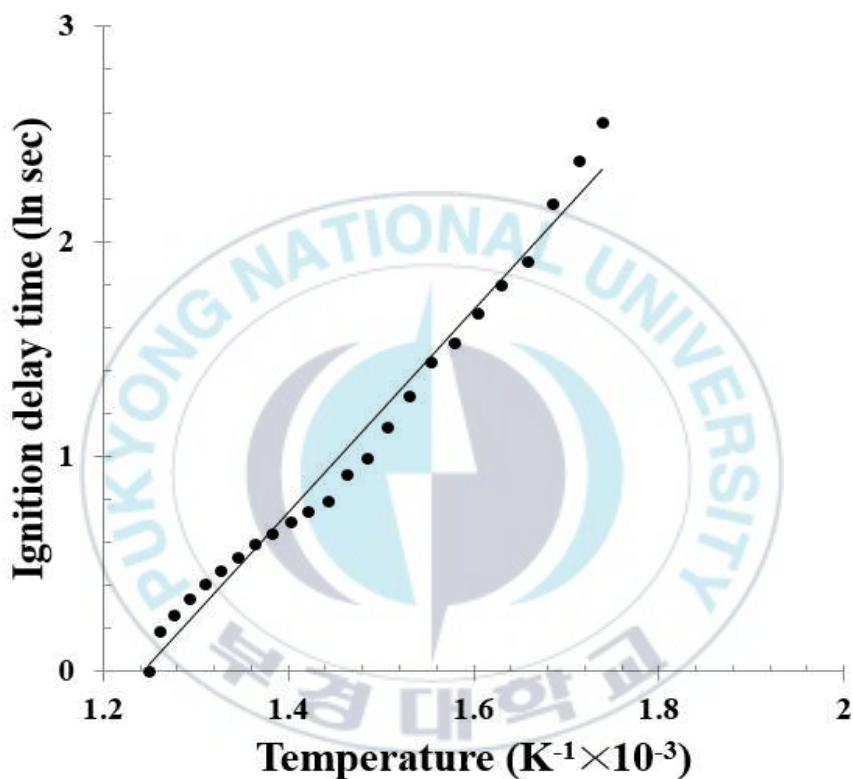


Fig. 16. Relative diagram between temperature and ignition delay time of Fragrance Oil 20% + Ethanol 60% + DPM 20%.

4-3-4. 향 오일 20% + Ethanol 40% + DPM 40%

Fig. 16은 향 오일 20% + 에탄올 40% + DPM 40%의 최소자연발화 온도의 시료 양으로부터 순간발화온도까지 온도를 상승시키며 측정한 발화지연시간과 발화온도의 관계를 나타내었다. 본 연구에서 구한 자연 발화 온도와 발화지연 시간을 바탕으로 최소제공법에 의해 식(8)를 구하였다.

$$\ln \tau_p = -5.1147 + 3.8376 \times 10^3 \times \left(\frac{1}{T_k} \right) \quad (8)$$

식(8)에서 $\ln \tau_p$ 는 예측발화지연시간의 대수이며, T_k 는 발화온도를 절대온도로 변환한 것이다. 식(8)을 식(4)에 대입하여 활성화 에너지를 구하게 되면 31.91 kcal/mol로 나타나며, 이때의 결정계수(R^2)는 0.7985이다.

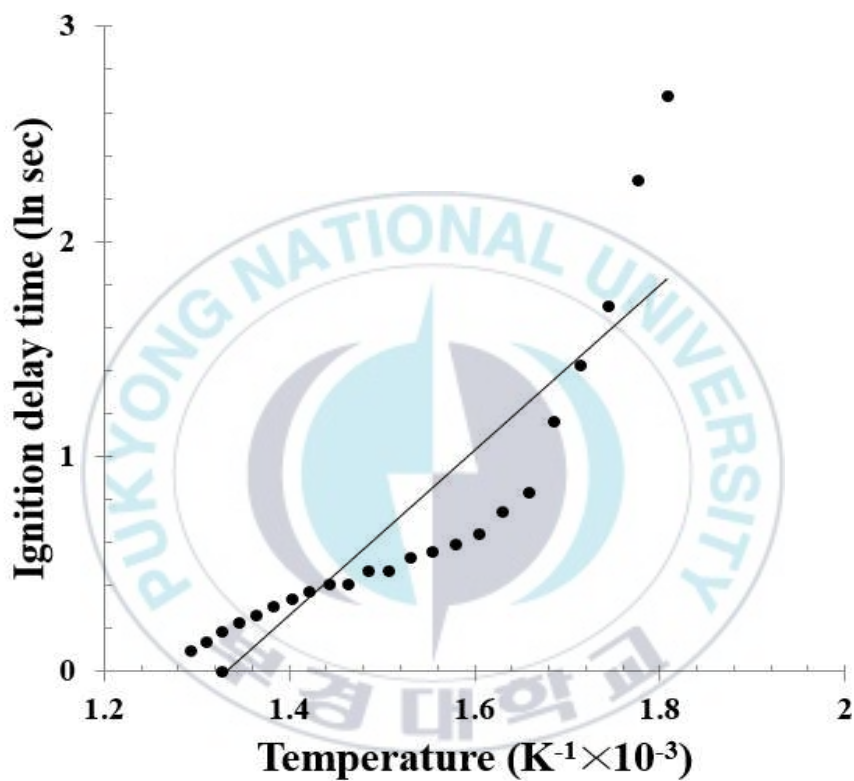


Fig. 17. Relative diagram between temperature and ignition delay time of Fragrance Oil 20% + Ethanol 40% + DPM 40%.

4-3-5. 향 오일 20% + Ethanol 20% + DPM 60%

Fig. 17은 향 오일 20% + 에탄올 20% + DPM 60%의 최소자연발화 온도의 시료 양으로부터 순간발화온도까지 온도를 상승시키며 측정한 발화지연시간과 발화온도의 관계를 나타내었다. 본 연구에서 구한 자연 발화 온도와 발화지연 시간을 바탕으로 최소제공법에 의해 식(9)를 구하였다.

$$\ln \tau_p = -13.35 + 8.3147 \times 10^3 \times \left(\frac{1}{T_k} \right) \quad (9)$$

식(9)에서 $\ln \tau_p$ 는 예측발화지연시간의 대수이며, T_k 는 발화온도를 절대온도로 변환한 것이다. 식(9)을 식(4)에 대입하여 활성화 에너지를 구하게 되면 69.13 kcal/mol로 나타나며, 이때의 결정계수(R^2)는 0.8596이다.

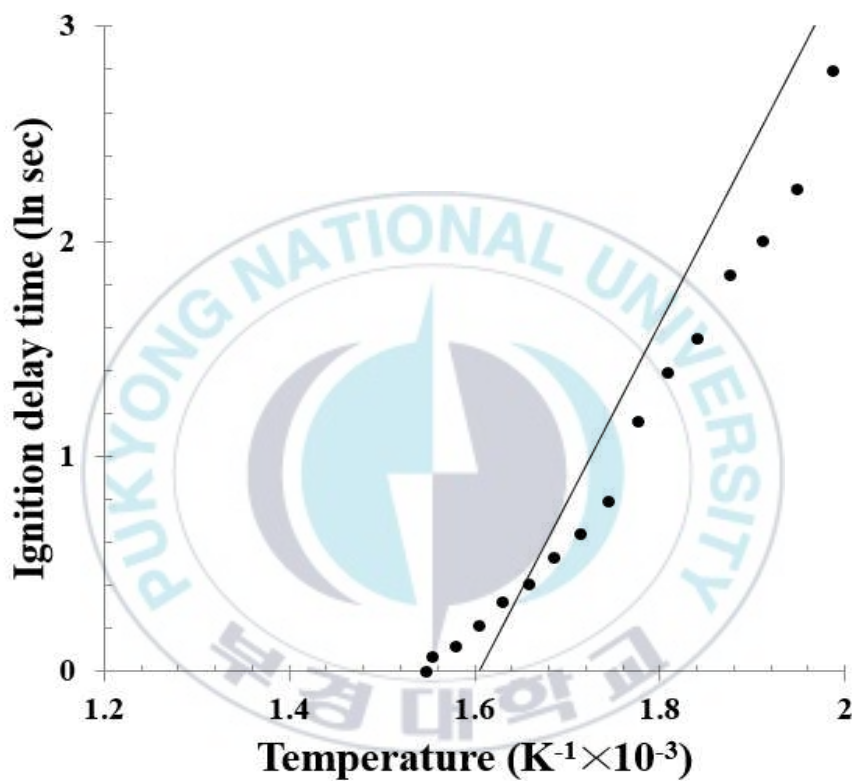


Fig. 18. Relative diagram between temperature and ignition delay time of Fragrance Oil 20% + Ethanol 20% + DPM 60%.

5. 결 론

본 연구는 ASTM E 659의 최소자연발화온도 측정장치를 사용하여 디퓨저의 용제로 주로 사용되는 에탄올과 DPM의 배합비율을 달리하여 최소자연발화온도, 발화지연시간을 측정하였다. 또한 활성화 에너지를 구하여 발화특성을 파악하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 디퓨저의 용제로 사용되는 에탄올과 DPM의 배합을 달리하여 최소 자연발화온도를 측정한 결과 에탄올 100%는 150 μl 의 시료 양에서 391 $^{\circ}\text{C}$, DPM 100%는 135 μl 의 시료 양에서 194 $^{\circ}\text{C}$, 향 오일 20% + 에탄올 60% + DPM 20%의 디퓨저는 125 μl 의 시료 양에서 302 $^{\circ}\text{C}$, 향 오일 20% + 에탄올 40% + DPM 40%의 디퓨저는 90 μl 의 시료 양에서 280 $^{\circ}\text{C}$, 향 오일 20% + 에탄올 20% + DPM 60%의 디퓨저는 150 μl 의 시료 양에서 203 $^{\circ}\text{C}$ 로 나타났다.
- 2) 디퓨저의 용제로 사용되는 에탄올과 DPM의 배합을 달리하여 순간 발화온도를 측정한 결과 에탄올 100%는 536 $^{\circ}\text{C}$, DPM 100%는 307 $^{\circ}\text{C}$, 향 오일 20% + 에탄올 60% + DPM 20%의 디퓨저는 527 $^{\circ}\text{C}$, 향 오일 20% + 에탄올 40% + DPM 40%의 디퓨저는 508 $^{\circ}\text{C}$, 향 오일

20% + 에탄올 20% + DPM 60%의 디퓨저는 373 ℃로 나타났다.

- 3) 본 연구에서 측정된 자연발화온도와 발화지연시간을 Semenov 방정식을 활용하여 활성화 에너지를 구한 결과 에탄올 100%는 98.59 kcal/mol, DPM 100%는 95.19 kcal/mol, 향 오일 20% + 에탄올 60% + DPM 20%의 디퓨저는 39.23 kcal/mol, 향 오일 20% + 에탄올 40% + DPM 40%의 디퓨저는 31.91 kcal/mol, 향 오일 20% + 에탄올 20% + DPM 60%의 디퓨저는 69.13 kcal/mol로 나타났다.
- 4) 향 오일을 20%로 고정시킨 후 용제를 구성하는 에탄올과 DPM의 비율을 달리하여 측정한 최소자연발화온도와 에탄올, DPM 100%의 최소자연발화온도를 비교한 결과 용제를 구성하는 DPM의 함량이 에탄올의 함량보다 디퓨저의 최소자연발화온도에 영향이 큰 것으로 판단된다.
- 5) 디퓨저에 사용되는 에탄올과 DPM은 법적인 함량제한 기준이 없으므로 화재 위험성에 대해 명확하게 인지하기 어렵다. 따라서 본 연구에서 나타난 최소자연발화온도와 발화지연시간, 활성화 에너지 등은 디퓨저를 제조 및 제공하는 사업장에서 화재 예방을 위한 기초자료로 유용하게 활용 될 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- (1) S. Y. Moon, M. H. Kim and S. H. Li, “Study on usage of natural Aroma Cosmetic Products and Customer’s Satisfaction and Preferences”, Journal of the Korean Society of Design Culture, Vol. 23, No. 2, pp. 194-206, 2017.
- (2) FarelyPam, “Essential Oil Diffuser Recipes”, GroundSwell, pp. 14-17, 2018.
- (3) 국가법령정보센터, 『생활화학제품 및 살생물제의 안전관리에 관한 법률』 제9조, “안전확인대상 생활화학제품의 안전기준”, 2022.
- (4) 국가법령정보센터, 『안전확인대상 생활화학제품 지정 및 안전·표시기준』 별표 2, “품목별 화학물질에 관한 안전기준”, 2022.
- (5) 국가법령정보센터, 『위험물안전관리법 시행령』 별표 1, “위험물 및 지정수량”, 2022.
- (6) KBS 뉴스, “[재난·안전 인사이트]여름철 차량 내부 온도 급상승... 주의점은?”, <https://news.kbs.co.kr/news/view.do?ncd=3665434>.
- (7) J. W. Choi, Y. S. Mok, I. G. Choi, S. H. Jeon, W. S. Lim and C. H. Min, “A Study on the Spontaneous Ignition of Gasoline and Additive of Fuel” Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering, Vol. 20, No. 1, pp. 1-5, 2006.
- (8) 김정훈, “Ethylene Glycol과 Diethylene Glycol 및 물의 혼합비에 따른 자연발화 특성에 관한 연구”, 부경대학교 대학원 박사학위논문, 2016.

- (9) D. M. Ha, "Measurement and Prediction of Autoignition Temperature(AIT) of Flammable Substances - Methanol and Ethanol -", Journal of The Korean Society of Safety, Vol. 19, No. 2, pp. 54-60, 2004.
- (10) D. M. Ha, "Measurement and Prediction of Combustion Properties of di-n-Buthylamine", Journal of Energy Engineering, Vol. 28, No. 4, pp. 42-47, 2019.
- (11) C. C. Chen and Y. C. Hsieh, "Effect of Experimental Conditions on Measuring Autoignition Temperatures of Liquid Chemicals", Journal of American Chemical Society, Vol. 49, No. 12, pp. 5925-5932, 2010.
- (12) L. Huang, Y. Wang, Z. Li, L. Zhang, Y. Yin, C. Chen and S. Ren, "Experimental study on piloted ignition temperature and auto ignition temperature of heavy oils at high pressure", Journal of Energy, Vol. 229, pp. 644-651, 2021.
- (13) N. N. Semenov, "Chemical Kinetics and Chain Reaction", Oxford University Press, Oxford, Oxfordshire, 1935.
- (14) 최재욱, 전성균, 화수목, "소방안전공학", pp.92-94, 2018.
- (15) 이해평, 박영주, 화수목, "연소공학", pp. 112-116, 2018.
- (16) 이수경, 김동준, 정영진, 정진도, 하동명, "연소공학", 동화기술, p. 27, 2014.
- (17) 세화편집부, "화학대사전", 세화, 2001.
- (18) S. K. Lee and R. G. Choi "New Combustion Engineering", Donghwa T. P. Co., Paju, Korea, pp. 50-51, 2009.

- (19) Brady, Jespersen, Hyslop. “Chemistry”, F. Ac. Pub. Co, Korea,, pp. 26 2-263, 2018.
- (20) Colson Johnson and Chad V. Mashuha, “Journal of Loss Prevention in the Process Industries“, Vol. 77, No. 104773, pp. 1-11, 2022.
- (21) 최재욱, “소방화학실험”, 화수목, pp. 110-111, 2018.
- (22) 윤창주, “화학용어사전”, 화학용어사전편찬회, 일진사, 2011.



Experimental Study According to the Mixing Ratio of Ethanol and Dipropylene Glycol monomethyl ether on AutoIgnition of Diffuser

Seong-Jun Kim

*Division of Architectural and Fire Protection Engineering/
Major of Fire Protection Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

In this study, the minimum autoignition temperature and ignition delay time were measured by varying the mixing ratio of ethanol and DPM(Dipropylene glycol monomethyl ether), which are mainly used as a diffuser solvent, using the minimum autoignition temperature measuring device of ASTM E 659. In addition, the ignition characteristics were identified by obtaining the activation energy, and the following conclusions were obtained,

- 1) As a result of measuring the minimum autoignition temperature by varying the mixture of ethanol and DPM used as the solvent for the diffuser, ethanol 100% was 391 °C in a sample volume of 150 µl, DPM 100% was 194 °C in a sample volume of 135 µl, the diffuser of fragrance oil 20% + ethanol 60% + DPM 20% was 302 °C for a sample amount of 125 µl, the diffuser of fragrance oil 20% + ethanol 40% + DPM 40% was 280 °C for a sample volume of 90 µl and the diffuser of fragrance oil 20% + Ethanol 20% + DPM 60% resulted in 203 °C for a sample volume of 150 µl.
- 2) As a result of measuring the instantaneous ignition temperature by varying the mixture of ethanol and DPM used as the solvent for the diffuser, Ethanol 100% was 536 °C, DPM 100% was 307 °C, the diffuser of fragrance oil 20% + ethanol 60% + DPM 20% was 527 °C, the diffuser of fragrance oil 20% + ethanol 40% + DPM 40% was 508 °C, the diffuser of fragrance oil 20% + ethanol 20% + DPM 60% was 373 °C.
- 3) The activation energy was obtained by using the Semenov equation for the autoignition temperature and ignition delay time measured in this study. Ethanol 100% has 98.59 kcal/mol, DPM 100% has 95.19 kcal/mol, the diffuser of fragrance oil 20% + ethanol 60% + DPM 20%

has 39.23 kcal/mol, the diffuser of fragrance oil 20% + ethanol 40% + DPM 40% has 31.91 kcal/mol and the diffuser of fragrance oil 20% + ethanol 20% + DPM 60% has 69.13 kcal/mol.

- 4) As a result of comparing the minimum autoignition temperature of Etanol and DPM 100% with thr minimum autoignition temperature of measured by varying the ratio of ethanol and DPM constituting the solvent, the content of DPM constituting the solvent has a greater effect on the minimum autoignition temperature of the diffusers than the content of ethanol.
- 5) Ethanol and DPM used in diffusers do not have legal content limit standards, so it is difficult to clearly recognize the fire risk. Therefore, it is judged that the minimum autoignition temperature, ignition delay time, activation energy, etc. shown in this study will be useful as basic data for fire prevention in workplace that manufacture and provide diffusers.

감사의 글

학부생에서 대학원까지 부족한 저를 믿어주시고 나아갈 길을 제시해주신 최재욱 지도교수님의 은혜에 감사의 인사를 올립니다.

또한, 학과의 발전을 위해 최선을 다하시는 이치영 교수님, 전준호 교수님, 최준호 교수님, 구민성 교수님께도 감사의 인사를 올립니다.

실험실 생활을 열심히 할 수 있도록 옆에서 아낌없이 조언해 주신 김정훈 박사님, 최유정 박사님, 김시윤 선배님 등 연구실의 선배님들에게 감사의 말을 드립니다.

언제나 나의 옆에서 응원해 준 여남권, 고동민, 이동희, 김형준, 김도훈 등 학과의 선후배님들에게도 감사의 말을 전하며, 항상 나의 편인 전민석, 전환규, 허민호, 신우겸, 이지수에게도 고마움을 표합니다.

철없는 막내를 사랑으로 돌봐주시고 언제나 믿고 묵묵히 응원해 주신 부모님, 급한 것 없으니 천천히 선택하고 항상 너의 선택이 옳다고 말해준 형에게 감사를 표합니다.

마지막으로 저를 위해 많은 응원을 해주신 모든 분들께 다시 한번 감사드리며, 항상 겸손한 태도로 발전해나가는 멋진 사람이 되겠습니다.

2023년 01월

김 성 준 올림