



工學博士 學位論文

참깻묵의 자연발화온도와 활성화 에너지를 통한 화재 및 폭발의 위험성 평가에 관한 연구



2021年 8月

釜慶大學校大學院

消防防災工學協同課程

卞 聖 皓

工學博士 學位論文

참깻묵의 자연발화온도와 활성화 에너지를 통한 화재 및 폭발의 위험성 평가에 관한 연구

指導教授:崔 載 旭



2021年 8月

釜慶大學校大學院

消防防災工學協同課程

卞 聖 皓

卞聖皓의 工學博士 學位論文을 認准함

2021年 8月 27日



1 서 론
2 이 론 적 배 경
2-1. 자연발화의 종류
2-1-1. 산화열
2-1-2. 분해열
2-1-3. 흡착열
2-1-4. 중합열
2-1-5. 발효열
2-2. 열분석이론
2-2-1. 열중량 분석8
2-2-2. 시차열분석
2-3. 열발화 이론
2-3-1. Semenov 이론
2-3-2. Frank-Kamenetskii 이론
2-4. 자연발화 이론
2-4-1. 자연발화의 정의 및 메커니즘
2-4-2. 자연발화에 영향을 주는 인자
2-5. 활성화 에너지

3 자연발화 사고사례
3-1. 화재발생 개요
3-2. 화재건물 현황 및 주변여건
3-3. 기상상황
3-4. 발화지점
3-4-1. 관계자 진술
3-4-2. CCTV 분석
3-4-3. 연소진행 상황
3-4-4. 발화지점 판정
3-5. 화재원인
3-6. 화재조사 결과
4 실험장치 및 실험방법
4-1. 실험시료
4-2. 실험장치
4-2-1. 자연발화
4-2-2. 시차열중량분석43
4-3. 실험방법45
4-3-1. 자연발화온도45
4-3-2. 시차열중량분석

5 실험결과 및 고찰
5-1. 참깻묵의 열중량 분석에 의한 열화학 반응 분석47
5-2. 참깻묵의 시차열분석법에 의한 상전이 분석49
5-3. TG-DTA의 비교51
5-4. 시료를 담은 용기의 두께에 의한 자연발화온도53
5-4-1. 용기의 두께가 3 cm의 경우
5-4-2. 용기의 두께가 5 cm의 경우
5-4-3. 용기의 두께가 7 cm의 경우
5-4-4. 용기의 두께가 14 cm의 경우62
5-4-5. 시료 저장량에 따른 발화온도 예측65
5-5. 시료용기의 두께에 따른 최고온도 도달시간65
5-6. 시료용기의 두께에 따른 발화지연시간67
5-7. 참깻묵의 겉보기 활성화 에너지69
6. 결 론
Nomenclature ·······76
Greek Letters77
참고 문헌
Abstract

List of Figures

Fig. 1. Relation between temperature and %mass using TGA9
Fig. 2. Structure drawing of DTA11
Fig. 3. Temperature and change factors of DTA12
Fig. 4. Relation between heat generation and heat release in auto
ignition 14
Fig. 5. Relation between reaction coordinate and energy in exothermic
reaction23
Fig. 6. Schematic diagram of experimental apparatus for spontaneous
ignition temperature measurement40
Fig. 7. Appearance of sample vessel42
Fig. 8. TGA of sesame seed oil cakes
Fig. 9. DTA of sesame seed oil cakes
Fig. 10. TG-DTA analysis of sesame seed oil cakes
Fig. 11. Relation between time and temperature for sesame seed oil
cakes in 3 cm vessel(at 175 $^{\circ}$ C)

- Fig. 21. Determination of activation energy for sesame seed oil cakes



List of Tables

- Table 2. Relation between critical spontaneous ignition temperature and thickness in each sample vessel for sesame seed oil cakes71



List of Photos

Photo 1. Textiles being dried outdoors
Photo 2. Inside the building before the fire
Photo 3. The ignition point captured by CCTV
Photo 4. Sesame seed oil cakes
Photo 5. Experimental apparatus for auto ignition temperature
measurement ····································
Photo 6. Experimental apparatus for TG-DTA measurement

1. 서 론

소방청에서 제공하는 국가화재통계시스템에 의하면 2016년부터 2020년까지 평균 41,738건의 화재가 매년 발생하며, 그중 자연발화에 의한 화재는 매년 평균 435.8건 발생하였다. 2017년의 경우에는 451건으로 자연발화에 의한 화 재가 많이 발생하였으며, 2016년에는 444건, 2018년과 2019년은 427건, 2020 년은 430건의 화재가 발생하였다¹⁾.

착화원이 존재하지 않는 상태에서 연소를 시작하는 최저온도를 발화점(Ignition point) 또는 자연발화온도(Auto ignition temperature)라 하며, 가연 물이 산화열, 분해열, 흡착열, 중합열, 발효열 등을 원인으로 열이 축적되어 발화점에 도달하여 연소하는 현상을 자연발화(Auto ignition)라고 한다. 즉, 연소의 3요소(가연물, 산소, 점화원)중 점화원이 존재하지 않는 상황에서 발 열속도가 방열속도 보다 커 물질의 온도가 발화점에 도달하여 연소하는 현 상이다².

또한 자연발화는 가연물의 양이 많을수록 열의 축적이 용이하여 낮은 온도 에서 발생하고, 열전도도가 낮고 발열량이 큰 물질일수록 쉽게 발화하며 주 위온도가 높고 적당한 수분이 있는 환경이나 정촉매가 존재할 경우 최소발 화온도는 낮아진다³⁾.

한국화재보험협회의 자료에 의하면 2018년 9월 목공용 광택도료(오일스테 인)로 작업을 한 후 톱밥과 작업에 사용한 걸레를 포대에 담아 7시간 동안 실외에 방치하였더니 발화하였으며, 2018년 7월 P아파트에서는 직사광선에

- 1 -

노출된 라텍스베개에서 열이 축적되어 자연발화에 의한 화재가 발생하였다⁴⁾. 또한 캐나다의 Ontario주의 MINISTRY OF AGRICULTURE, FOOD AND RURAL AFFAIRS는 건초에서 자연발화에 의한 화재가 자주 발생하여 주의 사항과 함께 온도에 따른 건초의 상태에 대해 권고하였다⁵⁾.

현대 산업의 발달에 따라 삶의 질을 향상시키기 위해 친환경적인 웰빙 (Well-being)식품의 연구와 개발이 지속적으로 진행되고 있으며, 유기질 비 료와 사료를 이용하여 친환경 농산물을 생산하고 있다⁶⁻⁷⁾.

깻묵은 유기물과 칼륨, 인산 성분을 포함하고 있어 퇴비와 액체비료 및 사 료로 활용할 수 있으며, 폐기물로 취급을 받던 농업부산물에서 친환경 사료 가 된다⁸⁻¹⁰⁾.

또한 비료 및 사료로써 쓰임도 우수하지만, 성분을 추출하여 화장품에 첨 가해 좋은 효과를 보여주기도 하며, 낚시할 때 미끼 및 떡밥으로 사용되는 등 다방면에서 활용되고 있다¹¹⁻¹³⁾. 이처럼 공정이 다양해지고 평상시 사용하 지 않던 품목을 보관 및 취급하면서 다양한 요인으로 인한 화재가 빈번히 발생하고 있다¹⁴⁾.

깻묵에 의한 자연발화는 2020년 7월 충청북도 음성군에서 A 방앗간 차고 옆에 쌓아둔 깻묵 더미에서 폭염에 의한 열에너지 축적 및 발효열에 의해 자연발화가 발생하였고, 2019년 1월 강원도 원주시의 B 전통시장 기름집 내 부에 설치된 스크류식 착유기 하부에 위치한 깻묵에서 산화열에 의한 자연 발화가 발생하였다¹³⁾.

또한 2020년 8월 서천군 충청남도 서천군의 곡물가공공장에서는 깻묵을 보

- 2 -

관하는 과정에서 산화열 및 발효열에 의한 자연발화가 발생하였다¹⁵⁾.

참깻묵은 압착공정을 거쳐 참기름을 착유한 참깨의 부산물이며, 착유되지 못한 참기름과 압착공정의 열기를 내포하고 있어 보관 및 취급 시 부주의 하면 자연발화로 인한 화재로 성장할 수 있다.

참기름은 제 4류 위험물의 동식물유류로서 대두유, 옥수수유, 채종유, 면실 유와 같은 반건성유에 해당한다. 제 4류 위험물은 인화성액체를 뜻하며, 화 기에 의한 인화, 폭발위험이 커 저장 및 취급 시 인화점 이하로 유지하여야 한다. 또한 동식물유류는 유지 100 g에 의해 소비되는 요오드수인 요오드가 를 기준으로 분류하며, 그 값이 130이상은 건성유로 취급하고, 100이상 130 미만은 반건성유, 100이하는 불건성류로 판단한다¹⁶⁾.

요오드가가 크다는 것은 불포화도가 커 이중결합이 많고 분자 구조가 복잡 하여 반응성이 풍부하고 산화되기 쉬움을 뜻한다. 즉, 요오드가가 큰 건성유 일수록 최소발화온도가 낮게 측정됨을 의미한다¹⁷⁾.

자연발화에 관한 국내와 국외에서의 연구는, 국내의 경우 Byun 등¹⁸⁾은 참 깻묵의 자연발화성을 인지하여 시료용기의 두께에 따른 최소자연발화온도를 측정하였으며, 발화한계온도를 통하여 겉보기 활성화 에너지를 구해 참깻묵 의 위험성을 나타내었다. Choi 등¹⁹⁾은 활력발전소의 연로로 사용되는 우드펠 릿의 최소자연발화온도를 통해 겉보기 활성화 에너지를 구하여 우드펠릿의 위험성을 나타내었으며, Kim 등²⁰⁾은 물과 Ethylene Glycol 및 Diethylene Glycol의 혼합 조성비를 다르게 하여 발화지연시간과 최소발화온도 및 발화 특성을 파악하여 특성치를 예측할 수 있는 모델을 제안하였다. 국외의 경우 Fu 등²¹⁾은 유칼립투스 껍질더미 주변의 습도는 화학 반응을 가속화시키고 껍질더미 온도의 급상승을 초래할 수 있음을 파악하고, 자연발 화 모델을 제안하였으며, Yue 등²²⁾은 Frank-Kamenetskii 이론을 기반으로 공기분사 과정에서의 원유 자연발화에 대해 실험을 진행하여, 저온산화 단계 에서 중유보다 경유가 강한 발열작용을 나타나고 자연발화를 예측할 때 기 체 상태의 연소를 고려해야 함을 제시하였다.

따라서 본 연구에서는 참깻묵의 최소자연발화온도를 통해 겉보기 활성화 에너지를 구하여 참깻묵의 발화 특성을 규명하고자 하였으며, 열 중량 분석 및 시차열분석을 통해 발화특성을 나타내어 참깻묵의 위험성을 파악하여 참 깻묵을 사용하는 사업장 등에 있어서 보관 및 취급 시 화재 및 폭발 예방을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 이론적 배경

2-1. 자연발화의 종류

자연발화가 일어나기 위해서는 산화, 분해, 흡착, 발효 등에 의해 생긴 작은 열이 축적되어 반응계 자신의 내부온도가 상승하는 것이 필요하고, 이 발열이 증가하여 결국 발화점이 일정온도가 되면 연소하기 시작한다. 일반적으로 열이 물질의 내부에 축적되지 않으면 내부 온도가 상승하지 않으므로 자연발화는 발 생하지 않는다.

2-1-1. 산화열

불포화유가 포함된 천, 휴지, 탈지면 찌꺼기, 여과지 등의 기름 침전물, 석탄, 황화광석, 황화소다, 고무류 등은 산화열 축적으로 발화할 수 있다.

(1) 동식물류 : 불포화도 및 요오드가가 큰 유지일수록 산화되기 쉽고 위험성

이 크며, 연소 시 특유의 냄새가 있다.

- (2) 도료류 : 연료침전물이 퇴적한 층에서 발화하며 연료침전물 자체가 불꽃을
 내면서 타는 경우는 적고, 주변 가연물과의 접촉으로 착화된다.
- (3) 튀김찌꺼기 : 초기에는 흰 연기가 발생하지만, 점차 회색연기로 변하면서,

발열량이 증가하며 중심부로 통기공이 생겨 연소가 심하게 된다.

- (4) 골분, 어분 : 장시간 보관할 경우 기름유에 잠열이 형성되어 연소한다.
- (5) 기름천 : 기름이 스며든 천 내부로부터 서서히 발열하며 초기에는 흰 연기
 를 내고 점진적으로 연기량이 증가한다.

2-1-2. 분해열

분해열의 종류에는 셀룰로이드, 니트로셀룰로오스, 니트로글린세린, 유기과산 화물, 메틸에틸케톤 옥사이드 등이 있다.

- (1) 셀룰로이드 : 창고에 장시간 저장 상태로 외부기온이 20 ℃이상이면 자연 발화하고, 30 ℃를 넘을 경우 위험성은 급격하게 커진다.
- (2) 니트로셀룰로오스 : 화약, 레커, 셀룰로이드 등의 원료로 사용되며, 자연발
 화를 방지하기 위해 물 또는 에틸알코올에 습면으로 보관한다.
- (3) 메틸에틸케톤 옥사이드 : 제5류 위험물에 해당되며, 상온에서 안정적이지
 만, 자연 분해하여 가스가 생성되며 40 ℃를 넘으면 맹렬하게 백연을 발생
 한다. 자외선에 분해되어 강한 충격에 폭발을 일으키거나 규조토 등과 상
 온 부근에서 장시간 접촉할 경우 분해, 발화하는 것도 있다.

2-1-3. 흡착열

흡착열의 종류에는 목탄. 활성탄, 알루미늄, 철, 티타늄, 규소, 실리카겔, 규조 토, 탄산칼슘, 환원니켈 등이 있다.

(1) 활성탄 : 성분의 대부분이 탄소이고 특별히 큰 흡착활성을 갖는 탄을 말하 며, 분말상 활성탄과 조립상 활성탄으로 구별되고, 흑색의 미세분말 또는 입상(직경 2~6 mm)으로 활성탄의 내부는 다공질이다. 연소시는 흡착열 의 축적에 의해 초기에 약간의 발연과 내부온도의 상승이 보이며, 심하게 타지 않다가 내부에서 퇴적된 연기가 불완전연소에 의하여 일산화탄소가 발생한다. (2) 환원니켈: 니켈은 금속으로 습기와 공기 중에서 안전하다. 그러나 니켈카
 르보닐 등의 미립자는 고온에서 수소 등의 환원분위기 중에서 환원되면
 환원니켈이 되어 공기 중에 노출된 것만으로 산소를 흡착하여 발화한다.

2-1-4. 중합열

중합은 동일분자를 2개 이상 결합하였을 때 분자량이 큰 화합물이 생성되는 반응이다. 중합체의 원료가 되는 물질을 모노머라 하며, 중합에 의해 생성된 화 합물을 중합체 또는 폴리머라고 한다. 초산비닐 [CH = CH(OCOCH₃)], 아크릴로 니트릴 [CH₂ = CH-CN], 액화시안화수소 [H - CN], 스티렌 [C₆H₅ - CH=CH₂] 등의 모노머는 중합되기 쉽고, 중합열에 의해 중합반응이 가속되면 발화한다.

2-1-5. 발효열

발효열의 종류에는 건초더미류, 볏단, 퇴비 등이 있다.

연소특성으로는 제 1단계는 미생물과 효소의 작용에 의한 발효 등으로 발열하 여 80~90 ℃정도에 도달하여 불안정한 분해생성물이 생기고, 제 2단계에서는 제 1단계에서 생긴 반응성이 큰 분해생성물의 산화반응이 일어나고, 온도상승을 계속하여 자연발화 한다는 것이다. 즉 초기에 미생물과 효소의 작용에 의해 생 긴 반응성이 큰 불포화결합을 갖는 분해생성물이 작용하는 것에 의해 미생물과 효소가 활성을 잃은 후에도 계속 온도가 상승하면서 자연발화 한다는 것이다. 연소는 심하지 않고, 발연이 심하며, 화재 전에 발효열이 축적되고 수증기를

발생하므로 저장장소 내에 습기가 많아진다.

2-2. 열분석 이론²³⁻²⁷⁾

2-2-1. 열중량 분석

열중량 분석(Thermo Gravimetry Analysis; TGA)은 일정한 승온속도를 가하 였을 때 질량의 변화를 온도 또는 시간의 함수로 측정하는 열분석 기법이다. 이 는 열화학 반응 검출이 가능하고, 온도 변화에 따라 물리적 변화와 화학적 변화 가 어느 온도에서 일어나는지를 TGA 결과를 통해 분석이 가능하다는 것을 나 타내고 있다. Fig. 1은 TGA를 이용하여 온도의 변화에 따른 질량변화율을 도식 화하여 나타내었다.

온도를 가하였을 때 무게가 감소하는 현상은 3가지로 설명할 수 있다²⁸⁾.

- (1) 저분자량 유기물일 때 온도를 상승시키면 시료가 기화되어 사라지면서 무게
 가 감소한다.
- (2) 산소가 없는 조건에서 유기 고분자 물질일 때 고분자 물질이 열분해되며,무게가 감소한다.
- (3) 유기물이 산소가 있는 조건일 때 연소되거나 카본블랙같은 원소 탄소가 연 소되어 무게가 감소한다.

열중량 분석법에는 등온 열중량 분석법과 동적 열중량 분석법이 있다.

등온 열중량 분석법은 시료의 무게를 일정한 온도에서 시간의 함수로써 나타낸 것이며, 동적 열중량 분석법은 시료를 일정한 가열속도로 가열할 때 시료의 무게 를 시간의 함수로써 나타낸 것이다.



Fig. 1. Relation between temperature and % mass

using TGA.

2-2-2. 시차열분석

시차열분석법(Differential Thermal Analysis; DTA)은 온도 변화에 따라 시료 에서 발생하거나 흡수하는 열을 분석하는 방법이다. Fig. 2는 DTA의 개략도를 나타낸 것으로써 열적으로 불활성인 기준 물질(열분해나 상전이 등이 일어나지 않는 안정된 물질)과 시료를 사용하고, 동시에 가열하여 둘 사이의 온도차를 측 정한다.

Fig. 3은 고체 시료를 가열함에 따라 기준물질과 시료의 온도 차이를 나타내었 다. 시료와 기준물질의 온도 차이는 시료의 화학적인 반응이 나타나기 전까지 일정한 승온속도로 가열되는 동안 평행하게 되며, 시료와 기준 물질 사이에 온도 차가 생기게 되는 경우에는 시료의 상전이에 따라 화학반응(발열 또는 흡열)으로 인해 온도 차이가 커지게 되어 기준 물질과 시료의 평형이 깨지게 된다.

DTA 그래프에서 피크가 위로 볼록한 모양의 경우에 시료로부터 열이 방출되는 발열 반응이 일어난 것이며, 피크가 아래로 오목한 모양의 경우에는 시료에서 흡열 반응이 일어난 것을 나타낸다.

상전이 이외의 다른 화학 반응이 발생했을 때에도 이에 따라 반응열에 의한 온도 차가 생기게 되며, 이때 발생한 온도 차를 조사하게 되면 시료가 녹는 온도 와 반응 온도, 상전이 온도 등을 정확하게 확인할 수 있다.





Fig. 3. Temperature and change factors of DTA.

2-3. 열발화 이론³¹⁾

열발화(Thermal ignition)이론이란 가연물의 자연발화 현상을 계 외부로의 방열과 계 내부에서의 발열 관계로 설명한 이론이며 고체 자연발화의 경우 Frank-Kamenetskii의 열발화 이론을, 액체 자연발화의 경우에는 Semenov 이론을 적용하는 것이 바람직하다.

자연발화는 축열과정에서 외부로의 방열속도와 내부의 발열속도 간 균형 문제로 발생하는 것이다. 또한 가연물이 열을 지속적으로 받거나 발열을 일 으키는 과정에서 생성 및 축적되는 발열속도가 계 외부로 발산되는 방열속 도보다 더 클 때 발생하게 된다. 이 관계에서 자연발화가 이루어지는 것을 도식화하면 Fig. 4와 같다.

가열온도가 T_a^I과 같이 낮을 때, 곡선과 직선은 A점에서 교차되어 점차 일정한 값으로 수렴한다. 이에 대해 가열온도가 T_a^{III}와 같이 높을 때, 온도에 관계없이 방열속도보다 발열속도가 빠르기에 반드시 발화가 발생한다. 따라서 발화가 발생하는 한계는 곡선이 직선과 접하는 가열온도 T_a^{II}이며, C점에서 정상상태가 되는 최대치를 갖는다.

점 B와 D는 발열곡선의 변곡점 이상에서 교차하기에 무의미한 고온의 범 위에 해당하거나 물리적으로 실현되지 않기에 자연발화 해석을 위한 열발화 이론에서는 제외한다.



Fig. 4. Relation between heat generation and heat

release in auto ignition.

2-3-1. Semenov 이론²⁹⁻³²⁾

발화현상을 계 내부에서 발열속도와 계 외부로 방열속도의 평형 문제로 생 각하여 발화가 일어나게 되는 한계 조건을 수학적으로 도입한 이론이 Semenov 이론이다. 발화가 발생하기까지 유도기간 내의 연료의 소비는 영향 을 주지 않는다고 생각하여 이것을 무시하고, 발열량이 큰 계의 내부는 0차 반응을 가정하고 있으므로 반응물이 전부 소진될 때까지 계의 온도가 T로 유지된다고 가정한다. 반응속도의 온도 의존성은 Arrehenius형을 따르며 계 외부로 방열속도는 온도 T와 주위온도 Ta의 차이에 비례하는 Newton의 냉 각법칙을 따른다고 가정했을 경우 식 (1)과 같다.

$$C_{P}\rho V(dT/dt) = Q_{f}VC_{0}^{n}A_{0}\exp(-E/RT) - hS(T-T_{a})$$
(1)

계의 온도가 균일하다는 가정은 현상학적으로 반응 유체가 충분히 균일하게 혼합되어 있고, 방열이 대류에 의해 용기 벽으로 나타나는 경우에 해당된다.

Fig. 4에서 발화가 일어나는 한계는 직선이 곡선과 접할 때이며, 계 내의 온도는 (ΔT)_c = T_c - T_a^Π만큼 상승하여 멈추게 된다. 결국 정상상 태가 되는 최대치로써 식 (1)에 접선의 조건을 적용하여 식 (2)와 (3)을 구할 수 있다.

$$[Q_f V C_0^n A_0 \exp(-E/RT)]_c = [hS(T-T_a)]_c$$
⁽²⁾

$$[d\{Q_{f}VC_{0}^{n}A_{0}\exp(-E/RT)\}/dT]_{c} = [d\{hS(T-T_{a})\}/dT]_{c}$$
(3)

0차 반응의 경우에 반응물질의 농도인 C_0^n 가 일정하므로 식 (3)의 hS와 $Q_f V C_0^n A_0$ 의 값은 상수이며 양변에 자연로그를 취하여 (4)를 구할 수 있다.

$$\left[\frac{d}{dT}\left\{\left(\ln\left(Q_{f}VC_{0}^{n}A_{0}\right) + \ln\left(\exp\left(-E/RT\right)\right)\right\}\right]_{c} = \left[\frac{d}{dT}\left\{\ln\left(hS\right) + \ln\left(T-T_{a}\right)\right\}\right]_{c}$$
(4)

상수항을 미분하게 되면 0이 되므로 소거한 후 정리하게 되면 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\left[\frac{d}{dT}\left\{\left(-\frac{E}{R}\right)\cdot T^{-1}\right\}\right]_{c} = \left[\frac{d}{dT}\left\{\ln\left(T-T_{a}\right)\right\}\right]_{c}$$
(5)

TH OL W

식 (5)에 로그함수의 미분공식을 적용하면 식 (6)이 된다.

$$\left[\left(\frac{E}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T^2}\right)\right]_c = \left[\frac{1}{T - T_a}\right]_c \tag{6}$$

식 (6)에서 양변에 $T^2(T-T_a)$ 를 곱해서 경계조건 $T = T_c$ 를 대입하면 $(E/R)(T_c - T_a) = T_c^2$ 를 구할 수 있고, 이를 정리하게 되면 식 (7)의 2차 방 정식이 된다. 이에 대한 근을 구하게 되면 식 (8)과 같다.

$$T_c^2 - (E/R)T_c + (E/R)T_a = 0 (7)$$

$$T_{c} = (E/2R) \left\{ 1 \pm (1 - 4RT_{a}/E)^{1/2} \right\} \simeq T_{a} + RT_{a}^{2}/E$$
(8)

따라서 발화가 일어나지 않는 최대 온도 상승 (ΔT)_c는 식 (9)로 나타낼 수 있다.

$$(\Delta T)_c \equiv T_c - T_a \simeq (RT_a^2/E) \tag{9}$$

위 식을 통해 Semenov 이론에 따라 발화가 발생하지 않게 되는 최대 온 도 상승은 RT_a^2/E 이 되는 것을 구할 수 있다. 그러나 Semenov 이론은 0차 반응 혹은 발화가 발생할 때까지 소모되는 물질의 양이 처음 물질의 양에 비해 무시 가능할 정도로 작은 경우에만 적용이 가능하다.

2-3-2. Frank-Kamenetskii 이론³³⁻³⁵⁾

자연발화 온도는 물질의 밀도, 열전도도, 입자의 크기, 시료의 저장량 등에 따라 다르게 나타난다. 가연성 고체의 자연발화의 경우 열 발화 이론 중 Frank-Kamenetskii의 이론을 적용할 수 있으며, 이는 산소의 확산 및 이에 따른 기체와 고체 사이의 열전달을 고려하지 않았을 때 계의 내부 온도 관 계와 크기 변화를 고려하는 이론이다.

따라서 Arrhenius형 반응식을 Fourier의 열전도 방정식에 조합하여 축대칭 1차원의 형상을 고려해서 열전도율이 장소 및 온도에 영향을 받지 않는다고 가정했을 경우 0차 반응으로 보게 되면 에너지 방정식은 식 (10)이 된다.

$$C_{\rm p}\rho(\frac{\partial T}{\partial t}) = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{J}{X} \frac{\partial T}{\partial X}\right) + \sigma Q_s A_0 \exp^{-E/RT}$$
(10)

식 (10)을 무차원 변환을 이용하여 해석하기 위하여 무차원 온도 θ와 무차 원 좌표 ξ, 무차원 시간 τ_d을 도입한다.

$$\theta \equiv \frac{E}{RT_a^2} \left(T - T_a\right) \tag{11}$$

 $\xi \equiv \frac{X}{a} \qquad (0 \le \xi \le 1) \tag{12}$

$$\tau_d = \frac{Kt}{C_{\rm p}\rho a^2} \tag{13}$$

식 (11)~(13)을 이용하여 식 (10)을 풀어내면 식 (14)와 같이 된다.

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau_d} = \frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + \frac{J}{\xi}\frac{\partial\theta}{\partial\xi} + \delta\exp\left(-\theta\right)$$
(14)

$$\delta$$
는 Frank-Kamenetskii의 prarmeter라고 하는 무차원 반응속도로써 식
(15)와 같이 나타낼 수 있다.
$$\delta = \frac{E Q_s a^2 \sigma A_0 \exp^{-E/RT_a}}{KRT_a^2}$$
(15)

식 (15)를 정리하여 자연로그를 취하게 되면 식 (16)이 된다.

$$\ln\frac{\delta_c T_c^2}{\sigma a^2} = -\frac{E}{R}\frac{1}{T_c} + \ln\frac{Q_s A_o E}{KR}$$
(16)

2-4. 자연발화 이론

2-4-1. 자연발화의 정의 및 메커니즘³⁶⁾

자연발화(Spontaneous ignition)는 외부로부터 어떠한 점화원이 없는 상태에 서 대기 중 상온에서의 물질이 스스로 발열하고, 장기간 축적되어 발화점에 도 달해 연소를 일으키는 현상이다. 또한 외부에서 화염이나 전기불꽃 등의 점화원 없이 공기 중에서 물질을 가열했을 때 발화점에 도달하는 과정이 반응열 축적에 의한 경우도 자연발화에 포함시킨다.

이와 같이 자연발화가 일어나기 위해서 다음과 같은 과정을 거쳐야 한다.

- (1) 화학반응에 의해 물질에 열이 발생한다.
- (2) (1)에서 발생한 열이 물질 내부에 축적된다.
- (3) 물질의 온도가 축열에 의해 발화온도를 넘어선다.

(1), (3)의 조건은 물질의 고유 성질 및 양과 관계가 되는 조건이라 할 수 있지 만, (2)의 조건에 주목을 하자면 열의 축적은 물질의 고유 성질보다 물질이 존재 하는 환경 조건의 지배를 받는 것이다. 즉, 방열되기 쉬운 상태에 있다면 열 발생 량이 많더라도 열이 축적되기 어려운 반면에 방열되기 어려운 상태라면 발생되 는 열이 적어도 열이 충분히 축적될 수 있기 때문이다. 따라서 자연발화의 특징 은 열의 축적되는 과정에 있고, 환경에 관련된 조건에 연관이 깊은 현상이라 할 수 있다.

2-4-2. 자연발화에 영향을 미치는 인자

자연발화란, 물질이 자연적으로 발열하는 속도와 열을 발산하는 속도의 평형 이 깨지면서 열이 축적되어 발생하는 것이기에 열의 발산을 방해하는 인자가 자연발화를 촉진시키는 요인이 될 수 있다³⁷⁾.

화학적 반응으로 인해 열이 발생되어 축적되면 온도는 증가하고 반응을 가속 시킨다. 이때 열의 축적 환경이 적절하지 않아 발생하는 반응열보다 열의 손실 이 크면 자연발화가 일어날 수 없다.

따라서 주위의 온도가 높을 경우에 반응속도가 빨라지고, 열의 발생이 증가하 기에 자연발화가 잘 일어나게 된다. 또한 표면적이 크고 다공성 물질에 스며들 었을 때 반응이 쉽게 일어나므로 자연발화하기가 용이해지며, 산화반응의 속도 는 산소의 양에 비례하기 때문에 산소를 포함한 물질이 많을수록 자연발화 가능 성이 커진다.

발화점에 도달할 때까지 반응을 지속할 수 있는 양의 반응물질이 필요하고, 정촉매의 존재 또는 적당한 수분은 열의 발생과 축적이 용이하므로 자연발화가 쉽게 발생하도록 한다³⁸⁾.

2-5. 활성화 에너지³⁹⁾

대기 중의 산소에 가연물이 노출되었을 때 발화를 갑자기 개시하지는 않지만, 일정 수준의 에너지를 공급받게 되면 발화를 하게 된다. 이처럼 어떤 물질이 화 학반응을 자발적으로 일으키기 위해서는 반응이 일어나기 전, 최소한의 에너지 를 공급받아야 한다. 이와 같이 물질이 화학반응을 일으키기 위해 반응물질에 공급해야하는 최소한의 에너지를 활성화 에너지라고 한다.

반응 좌표 및 에너지의 관계로써 발열반응을 Fig. 5에 나타내었다. 반응물질에 E만큼의 활성화 에너지를 공급받으면 화학반응을 시작할 수 있는 활성화 물질 로 변하게 되며, 이후에 연소열 ΔH를 방출하면서 생성물로 전이된다. 발열반응으 로부터 활성화 에너지는 식 (17)과 같이 나타낼 수 있다.

E = W - H

(17)

이때 E는 활성화 에너지이며, W는 반응 에너지, H는 연소열을 뜻한다. 식 (17) 외의 방법으로는 식 (15)를 정리한 후 실험을 통해 얻은 측정값들을 대입하여 최소자승법을 이용했을 때 겉보기 활성화 에너지를 그래프의 기울기 로부터 구할 수 있다.



Fig. 5. Relation between reaction coordinate and

energy in exothermic reaction.

3. 자연발화 사고사례

3-1. 화재발생 개요

최근 유지류에 의해 발생한 자연발화 화재 중 2020년 4월 부산광역시 강서구 S공장에서 발생한 자연발화 화재는 부동산 3,500 만원, 동산 3,500 만원 총 7,000 만원의 재산피해가 발생하였다.

S공장은 쌀·콩·깨 등 곡물류 가공 공장이며, 화재발생 전일 근무자가 기름 성분의 이물질이 흡착된 장갑 및 섬유를 자연건조한 후 보관박스에 보관하였으 며, 섬유더미에 묻어있던 기름성분이 완전하게 제거되지 않은 상태로 보관되어 섬유 내부의 온도가 상승에 따라 축열되어 자연발화가 발생하였다.

3-2. 화재건물 현황 및 주변여건

화재건물은 철골구조 샌드위치판넬 1동(1/0층)이며, 연면적은 약 500 m'이고, 용도는 공장으로써 2013년도에 사용 승인되어 운영하고 있던 회사이다.

또한 비상경보설비가 설치되어 있었으며, 수동식 소화기가 배치되어 있었다. 화재건물은 K소방서에서 약 10 km떨어져 있으며, 최단거리에 위치한 H 119안 전센터와 약 4 km 거리에 위치하고, 건물 진입로는 협소하나 건물 앞 공터에 특수차량 부서가 진입 가능했으며, 건물 좌·후면에는 H스틸 및 S회사 제2공장 이 있었다.
3-3. 기상상황

화재발생 당일의 기상상황은 온도 8.3 ℃와, 습도 80%, 북서풍의 풍속0~4 m/s의 바람이 불었으며 그 외 기상특보사항은 없었다.

3-4. 발화지점

3-4-1. 관계자 진술

화재발생 건물 관계자 진술은 아래와 같다.

- (1) S공장 관계자 A씨의 진술에 의하면 화재발생 전일에 회사 직원 B씨와 함께
 곡물가공작업(보리볶음 및 고추 분쇄 등)을 하였다고 진술하였다.
- (2) S공장 관계자 C씨의 진술에 의하면 화재발생 2일전 오전 8시부터 9시까지 전동 지게차를 운행하였고, 전동 지게차에서 충전기 전원 코드선을 분리한 후 화재발생일 까지 전동 지게차 운행은 없었다고 진술하였다.

3-4-2. CCTV 분석

화재발생 건물내부 CCTV 분석은 아래와 같다.

- (1) S공장 내부 CCTV를 확인한 바 화재발생 전일 09:45분경 관계자 A씨가 출입문 옆 야외 바닥면에 세탁된 목장갑 및 섬유 등을 펼쳐서 자연건조 시키는 장면이 확인되었으며, Photo 1에 나타내었다.
- (2) CCTV 영상에서 화재발생 전일 관계자 A씨가 섬유를 보관박스에 올려놓
 는 장면을 살펴보면, 섬유의 상태가 오염물(들기름 등 기름성분의 이물질)

이 흡착된 상태인 것으로 식별되는 바 세탁과정에서 섬유에 묻어있던 이물 질 이 완전하게 제거되지 않은 상태로 자연건조(직사광선) 한 후 보관박스 위에 올려놓은 것으로 확인되었다.

(3) CCTV 영상 확인 시 화재발생 당일 04:50분경 섬유 보관박스 부위에서 소량의 검은 연기 및 화염이 관찰되며, 04:59분경에는 육안으로 확연히 확인될 정도의 화염이 관찰되었다. 또한 05:01분경부터는 섬유 보관박스 옆에 보관 중이던 감자전분 등으로 연소 확대되면서 순간적으로 폭발하는 영상도확인되었다.





Photo 1. Textiles being dried outdoors.

3-4-3. 연소진행 상황

화재발생 연소진행 상황은 아래와 같다.

(1) 현장도착 당시 공장 내부는 최성기로 검은연기 및 화염이 분출하면서 급격 히 연소 진행되는 상황으로 샌드위치 패널 건물의 외부벽체와 지붕까지 소손된 상태이고, 공장 내부의 곡물 가공설비 및 냉장창고에 보관되어 있

던 쌀, 콩 및 깨 등 곡물류와 포장박스, 유리병 등이 전소되었다.

- (2) 화재장소는 H빔 골조의 샌드위치 패널 벽체와 지붕으로 된 단층 공장 건물로 출입구 좌측 바닥에는 전동 지계차 충전기와 곡물류 가루 및 들기름 등을 닦는 섬유 보관박스와 감자전분 마대가 쌓여있었고, 포장비닐 및 포장박스 상당량 등 연소가 쉬운 가연물이 보관되어 있는 상태였으며, 화재가 발생되기 전의 건물 내부를 Photo 2에 나타내었다.
- (3) 공장 내부 칸막이 안쪽 부위는 곡물 가공설비 보다 천장과 벽면이 더 심하 게 수열을 받아 백화현상 및 열 변형이 관찰되는 것으로 보아 천장에서 화염이 타고 내려온 것으로 추정되며, 세척대 우측에 설치되어 있던 볶음 기계 연통의 상부가 더 심하게 소손된 것으로 미루어 보아 천장면에서 아 래로 화염이 진행된 것으로 추정되었다.

- (4) 세척대와 곡물 분쇄기 등도 상부가 더 심하게 소훼된 것으로 보아 공장 칸막이 앞쪽(출입구) 부위에서 천장면을 따라 연소진행된 것으로 추정되 었다.
- (5) 공장 출입문 인근 섬유 보관박스를 중심으로 주변 적재물(감자전분 마대 및 포장비닐 등)이 쌓여있던 부위가 심부까지 심하게 탄화되면서 바닥면 까지 소손된 것이 관찰되었다.
- (6) 또한 CCTV 영상에서도 섬유가 보관된 박스부위에서 주변 가연물로 연소진행된 것으로 촬영되었다.



Photo 2. Inside the building before the fire.

3-4-4. 발화지점 판정

관계자의 진술과 CCTV를 확인한 결과와 가연물 배치 및 연소형태 등을 종합 하여 볼 때 공장 출입문 좌측에 놓여있던 섬유 보관박스에서 최초 발화하여 주 변 가연물을 연소시키고 공장 내부 전체로 화염이 확산된 것으로 판단되며, Photo 3에는 최초화재가 발생된 지점을 점선의 원으로 표시하였다.





Photo 3. The ignition point captured by CCTV.

3-5. 화재원인

화재가 발생된 원인은 화학적 요인으로서 다음과 같이 진행된 것으로 판단된다.

- (1) 최초 발화지점 부위에는 섬유 보관박스와 감자전분 마대, 포장비닐 및
 포장박스 등 연소가 용이한 일반 가연물이 많이 있었다.
- (2) 섬유 보관박스는 심부까지 심하게 탄화되어 바닥면에서 탄화 흔이 관찰되었다.
- (3) 내부 CCTV 영상을 살펴보면, 화재발생 전일 09:45분경 관계자 A씨가 출 입문 옆 야외 바닥면에 세탁된 목장갑 및 섬유 등을 펼쳐서 자연건조 시키 는 장면이 확인되었다.
- (4) 화재발생 전일 17:37분경에 섬유를 보관박스에 올려놓는 장면에서 섬유의 상태가 오염물(들기름 등 기름성분의 이물질)이 흡착된 상태인 것으로 식 별되는 바 세탁과정에서 섬유에 묻어있던 이물질이 완전하게 제거되지 않 은 상태로 자연건조 한 후 보관박스 위에 올려놓은 것으로 판단된다.
- (5) 기상청에서 화재발생 당일 날씨를 확인한바 낮 최고온도가 19.1 ℃로 야외
 바닥면에서 약 6시간 동안 섬유더미를 자연건조 한 것으로 이는 섬유 내부
 의 온도가 상승하면서 축열이 이루어질 가능성이 높은 것으로 판단된다.

- (6) 자연건조 과정에서 직사광선에 장시간 노출된 섬유 더미를 모아 공장 내부 보관박스에 올려놓음으로써 산화 시 발생하는 열 방출이 어려워 섬유 뭉치 내부의 온도가 상승하면서 축열되어 자연발화한 것으로 판단된다.
- (7) 공장내부 CCTV영상에서도 공장 출입문 인근 섬유 보관박스 부위에서 최 초 연기가 발생하는 것이 확인되고, 약 5분 이상 무염연소가 지속되다 불 꽃과 함께 주변가연물로 화염이 급격하게 확산되는 것을 확인하였다.

NATION

3-6. 화재조사 결과

발화원인을 판단하기 위하여 관계자 진술 및 공장내부의 가연물 배치상태와, CCTV 영상분석 및 연소형태 등을 종합하여 볼 때 세탁과정에서 섬유에 묻어있 던 이물질(들기름 등 기름성분)이 완전하게 제거되지 않은 상태로 장시간 자연 건조한 후 섬유더미를 모아 공장내부 보관박스에 올려놓음으로써 산화 시 발생 하는 열 방출이 어려워 섬유 내부의 온도가 상승하면서 축열되어 자연발화 하였다.

4. 실험장치 및 실험방법

4-1. 실험시료

본 논문에서 사용된 시료는 J회사에서 수입한 중국산 100%인 참깨를 이 용해 참기름을 착유하고 남은 부산물인 참깻묵을 사용하였으며 물성치를 Table 1에 나타내었다.

실험에 사용된 참깻묵은 Photo 4와 같으며, 산패를 방지하기 위해 서늘 한 그늘에 밀봉하여 실험을 진행할 때마다 필요한 양만큼 1.7 mm의 메시 (mesh)에 통과시켜 사용하였다.

또한 참깻묵의 생성과정은 아래와 같다.

- (1) 참깨를 세척한 후 물기를 제거한다.
- (2) 세척을 마친 참깨는 볶는 공정을 거쳐 약 110 ℃이하의 압착 과정을
 통해 참기름을 착유한다⁴⁰⁾.
- (3) 착유 후의 부산물을 압착한 형태를 참깻묵이라 한다.

Characteristics		Value	Unit
Grain size		1680 ~ 1190	μm
Density		379	kg/m ³
Weight of sample by container	Small	0.42	ER
	Intermediate	0.70	SIZ
	Large	1.01	kg
	Extra large	1.96	

Table 1. Characteristic of sesame seed oil cakes



Photo 4. Sesame seed oil cakes.

4-2. 실험장치

4-2-1. 자연발화²⁴⁾

본 연구에서 사용한 자연발화 실험장치의 개략도를 Fig. 6에 나타내었으 며, 자연발화온도 측정 장치의 사진은 Photo 5에 나타내었으며, 실험 장치 는 시료용기, 온도제어장치, 기록장치, 열전대, 항온조로 구성되어 있다.

시료용기는 무한평판에 근접하도록 형상을 입방체로 하였으며 Fig. 7에 나타내었다. 시료의 앞면과 뒷면에는 300 mesh인 스테인리스 금망을 설치 하였으며, 그 외의 부분은 열이 1차원 방향으로 흘러가도록 1 cm의 석고판 으로 단열시켰다.

시료용기의 높이와 길이는 각각 20 cm로 일치시켰으며, 두께가 3 cm인 Small용기와 5 cm인 Intermediate용기, 7 cm인 Large용기 그리고 14 cm 인 Extra large용기를 사용하였다.

온도제어장치는 제조사 Konics에 있는 EC-5600을 사용하였으며, 기록 장치는 Yokogawa 제조사의 model 4151을 통해 설정온도와 시료중심온도 를 펜형 기록계로 연속적으로 기록하도록 하였다.

시료의 내부 및 주위온도를 측정하는 열전대는 직경 0.35 mm인 2조의 Chromel-Alumel로서 시료의 중심과 항온조 벽면과 시료용기의 중심에 설 치하여 온도를 측정하였다.

항온조는 길이, 높이, 너비가 각각 30 cm이며 내용적이 27 ℓ인 균일한 온도분포를 유지하며 열의 확산이 빠른 열풍순환식 항온조를 사용하였다. 항온조에는 1.5 kw인 가열히터 5개를 설치하였으며, Ø 10 cm인 Sirocco fan을 부착하여 내부의 공기를 강제 순환시켰다. 또한 항온조 내부온도가 설정온도보다 높을 때 상부에 위치한 릴레이스위치가 작동하여 팬이 자동 으로 작동되게 하였다.





Fig. 6. Schematic diagram of experimental apparatus

for spontaneous ignition temperature measurement.



Photo 5. Experimental apparatus for auto ignition temperature measurement.



4-2-2. 시차열중량분석

Photo 6은 TGA와 DTA 실험에 사용된 시차열중량분석기(Shimadzu제 DTG-60/60H)와 열분석 소프트웨어(Shimadzu제 TA-60WS)를 나타내었으 며, 오차범위는 ±1% 이하이다.

시차열중량분석기는 시료의 온도를 장치 내부에 있는 온도센서와 열전대로 측정하며, 주위온도를 0.1 ℃/min에서 50 ℃/min의 승온속도로 1500 ℃까지 상승시킬 수 있다. 또한 장치 내부의 중량 검출기는 Parallel guide mechanism이 적용된 기구로서, 시료의 위치에 따라 하중이 변하는 일이 없으며, 천칭 감도가 일정하다.

열분석 소프트웨어는 측정된 신호를 디지털 데이터로 전환하여 소프트웨어와 연결하여 간단한 조작 및 해석, 출력 등의 작업을 수행하는 장치이다.

ot y

4



Photo 6. Experimental apparatus for TG-DTA measurement.

4-3. 실험방법

4-3-1. 자연발화온도⁴¹⁾

자연발화온도의 실험방법의 순서는 아래와 같다.

- (1) 온도제어장치를 이용해 항온조의 온도를 실험하고자 하는 온도로 설정 한다.
- (2) 실험하고자 하는 참깻묵의 무게를 측정한 후 시료용기에 담는다.
- (3) 시료용기를 항온조의 중심에 배치하고 중심 온도 측정용 열전대를 시 료용기 중심에 놓는다.
- (4) 기록계를 통해 주위 온도와 시료 중심의 온도변화를 관찰한다.
- (5) 발화와 비발화를 판단한 후 실험을 종료한다.

동일한 방식으로 실험을 반복 진행하여, 발화한 온도와 비발화한 온도의 차이가 5 ℃일 경우 발화한 온도와 비발화한 온도의 산술평균값인 발화한 계온도를 구하였다. 이를 통하여 활성화 에너지를 구하였다.

4-3-2. 시차열중량분석⁴²⁾

시차열중량분석기를 통해 참깻묵의 질량변화와 발열현상에 대해 파악하 기 위하여 실험을 진행하였으며 방법은 아래와 같다.

- (1) 시차열중량분석기와 열분석 소프트웨어의 전원을 켜 출력데이터의 단
 위를 설정한다.
- (2) 실험은 질소 기류를 기반으로 5 ℃/min으로 하여 승온속도를 50~900
 ℃까지 가열한다.
- (3) 전용용기에 기준물질과 시료를 담은 후 장치를 통해 가열시킨다.
- (4) 열분석 소프트웨어를 통해 출력되는 데이터를 관찰한다.

출력된 TG를 통하여 온도가 증가함에 따라 급격한 질량의 감소는 열에 너지의 축적에 따라 산화반응이 가속화한 것으로 판단하였다.

또한 DTA를 통하여, 데이터의 발열피크는 참깻묵의 열분해로 인한 발열 반응에 의한 것으로 판단하였다.

5. 실험결과 및 고찰

5-1. 참깻묵의 열중량 분석에 의한 열화학 반응 분석

TGA는 시료의 온도를 변화시켰을 때, 질량변화를 온도나 시간의 함수로 측정하는 열분석 기법이며, 열분해곡선(Thermal decomposition curve)으로 기록한다.

Fig. 8은 승온속도를 질소의 기류 하에 5 ℃/min으로 하였을 때 온도를 5 0~900 ℃까지 측정한 참깻묵의 TGA 결과이다. x축은 온도를 나타내며, y 축은 시료의 무게를 나타내었다.

27.86~201.50 ℃ 구간은 무게 감소가 0.301 mg만큼 일어났으며 이는 참깻 묵에 함유된 수분이 증발하여 감소되는 것으로 사료된다.

201.50~429.00 ℃ 구간에서는 무게 감소가 10.676 mg만큼 일어났으며, 이 는 시료의 56.574%에 해당하는 값으로 온도가 상승하면서 유지가 열 분해되 기 때문에 무게 감소가 일어난 것으로 판단된다.

429.50~900.10 ℃ 구간에서는 시료의 32.823%인 6.194 mg의 무게 감소가 일어났으며, 이는 모든 가연성 탄화수소 성분들이 연소됨으로써 질량감소가 발생되었다.



Fig. 8. TGA of sesame seed oil cakes.

5-2. 참깻묵의 시차열분석법에 의한 상전이 분석

DTA는 온도가 변함에 따라 시료에서 발생하거나 흡수하는 열을 분석하는 방법이며, 열적으로 불활성인 기준물질과 시료를 동시에 가열하여 둘 사이의 온도차를 측정한다.

FIg. 9은 승온속도를 질소 기류 하에 5 ℃/min, 한계온도를 900 ℃까지 측 정하였을 때 참깻묵의 DTA를 나타낸 것으로 두 개의 발열피크를 확인할 수 있으며, x축은 온도를, y축은 두 시료의 온도차를 측정한 값을 나타내었다.

첫 번째 발열피크의 경우인 373.55~475.65 ℃에서는 5.35 J의 열이 발생하 였으며, 두 번째 발열피크인 512.91~580.61 ℃에서는 1.79 J의 열이 발생하였 다. 이는 기름을 짜고 남은 깻묵에 약간의 유지류가 포함되어 있어 피크가 발생된 것으로 판단된다.

or v



Fig. 9. DTA of sesame seed oil cakes.

5-3. TG-DTA의 비교

FIg. 10에는 참깻묵의 TG-DTA 그래프를 동시에 나타낸 것으로서 TGA의 분석결과 초기온도에서는 참깻묵에 포함되어 있던 수분이 증발되었으며, 중 간온도에서는 유지의 열분해로 인하여 질량감소가 나타나고 있다. 또한 높은 온도인 429.50 ℃ 이후에서는 모든 탄화수소가 연소됨으로써 질량감소가 발 생되었다.

DTA의 경우에는 낮은 온도인 첫 번째 발열피크에서 5.35 J의 열이 발생하 였으며, 높은 온도인 512.91 ℃이상에서는 1.79 J의 열이 발생된 것을 확인하 였다.





Fig. 10. TG-DTA analysis of sesame seed oil cakes.

5-4. 시료를 담은 용기의 두께에 의한 자연발화온도

5-4-1. 용기의 두께가 3 cm의 경우

시료 용기의 두께가 3 cm일 때 사용된 참깻묵의 양은 0.42 kg으로써, Fig. 11은 설정온도가 175 ℃일 때 비발화되었을 때 나타내며, Fig. 12는 설정온 도가 180 ℃에 대한 결과를 나타내었다.

Fig. 11은 실험 시작 후 약 1시간 12분경에 설정온도인 175 ℃에 도달하였 으나, 50시간 이상이 지난 후에도 발화하지 않았으며, 최고온도는 설정온도 보다 약 10 ℃ 높게 나타났다.

Fig. 12는 180 ℃에서 실험을 진행한 것으로써 약 1시간 18분경에 설정온도 인 180 ℃에 도달하며, 3시간 6분이 지난 후에는 최고발화온도인 242 ℃에 도달하였다.

자연발화는 방열속도보다 발열속도가 클 때 발생하므로 설정온도가 175 ℃ 일 때 자연발화가 일어나지 않은 것은 방열속도가 발열속도보다 더 빠르기 때문이며, 축열로 인한 자기 가열만으로 최고발화온도가 설정온도보다 약 10 ℃ 높은 것으로 사료된다.

따라서 시료 용기의 두께가 3 cm일 때 참깻묵의 비발화 온도인 175 ℃와 발 화온도 180 ℃의 평균온도인 발화한계온도로 177.5 ℃를 구하였다.



Fig. 11. Relation between time and temperature for sesame seed oil cakes in 3 cm vessel(at 175 °C).



Fig. 12. Relation between time and temperature for sesame seed oil cakes in 3 cm vessel(at 180 °C).

5-4-2. 용기의 두께가 5 cm의 경우

시료 용기의 두께가 5 cm일 때 0.70 kg의 참깻묵을 사용하였다. Fig. 13에 서는 설정온도가 155 ℃일 때 비발화되었으며, Fig. 14는 설정온도가 160 ℃ 일 때 발화가 일어난 것을 나타낸다.

Fig. 13은 실험 시작 후 약 3시간 42분이 지난 후에 설정온도인 155 ℃에 도달하였으나 15시간이 경과한 후에는 설정온도보다 약 7 ℃ 높은 162 ℃인 상태로 지속되고 발화가 일어나지 않았다.

Fig. 14는 실험 시작 후 약 3시간 24분이 경과된 후에 설정온도인 160 ℃ 에 도달하였다. 그 후 온도가 서서히 증가하다가 9시간 경에 온도가 급격히 증가하여 10시간 54분경에 최고발화온도인 280 ℃에 도달하고 온도가 서서 히 감소하였다.

따라서 시료 용기의 두께가 5 cm의 경우에 참깻묵이 비발화한 온도인 155 ℃와 발화온도인 160 ℃의 평균값인 발화한계온도 157.5 ℃를 구하였다.



Fig. 13. Relation between time and temperature for sesame seed oil cakes in 5 cm vessel(at 155 °C).



Fig. 14. Relation between time and temperature for sesame seed oil cakes in 5 cm vessel(at 160 ℃).

5-4-3. 용기의 두께가 7 cm의 경우

시료 용기의 두께가 7 cm의 경우에는 참깻묵을 1.01 kg를 사용하였다. Fig. 15와 Fig. 16은 각각 설정온도가 각각 140 ℃일 때와 145 ℃일 때 비발 화와 발화에 대한 결과를 나타내었다.

Fig. 15는 설정온도인 140 ℃에 약 5시간 48분이 지난 후에 도달하였으며, 약 15시간이 지난 후에는 발화가 일어나지 않았다.

Fig. 16은 설정온도인 145 ℃에 약 5시간 30분이 지난 후에 도달하였으며 발화가 일어나 19시간 24분이 지난 후에는 최고발화온도인 312 ℃에 도달하 고 점차 온도가 감소하였다.

따라서 시료 용기의 두께가 7 cm일 때 참깻묵의 비발화와 발화온도의 평 균온도인 발화한계온도 142.5 ℃를 구하였다.

51 11



Fig. 15. Relation between time and temperature for sesame seed oil cakes in 7 cm vessel(at 140 ℃).


Fig. 16. Relation between time and temperature for sesame seed oil cakes in 7 cm vessel(at 145 °C).

5-4-4. 용기의 두께가 14 cm의 경우

시료 용기의 두께가 14 cm일 때 1.96 kg의 참깻묵을 사용하여 실험을 진 행하였다. Fig. 17은 설정온도가 125 ℃일 때 비발화를 나타내었으며, Fig. 18은 비발화보다 5 ℃높은 130 ℃일 때 발화한 것을 나타냈다.

Fig. 17은 실험 시작 후 약 13시간 24분경 설정온도인 125 ℃에 도달하였 으나 비발화되었으며, Fig. 18은 실험 시작 후 약 12시간 18분경 설정온도인 130 ℃에 도달하였으며, 49시간 24분경에 최고발화온도가 약 394 ℃에 도달 함을 확인할 수 있다.

따라서 시료 용기의 두께가 14 cm일 때는 발화한계온도인 127.5 ℃를 구하였다.



Fig. 17. Relation between time and temperature for sesame seed oil cakes in 14 cm vessel(at 125 ℃).



Fig. 18. Relation between time and temperature for sesame seed oil cakes in 14 cm vessel(at 130 ℃).

5-4-5. 시료 저장량에 따른 발화온도 예측

자연발화는 시료의 저장량에 따라 발화온도가 변한다. 시료를 많이 저장할 수록 열의 축적이 용이함으로서 발화온도는 낮아진다.

저장용기의 직경이 1 m인 경우 식 (16)에 적용하면 발화되는 온도는 약 42 ℃에서 화재가 발생하게 된다. 따라서 참깻묵의 자연발화온도를 구한 결 과를 바탕으로 저장되는 시료의 저장량에 따라 발화한계온도를 예측할 수 있다.

5-5. 시료 용기의 두께에 따른 최고 온도 도달 시간

Fig. 19에 시료 용기의 두께에 따른 최고 온도 도달 시간을 나타냈으며, 두 께가 3 cm일 경우에는 실험 시작 후 3시간 6분이 경과했을 때 242 ℃에 도 달하였다. 또한 5 cm의 경우에는 10시간 54분이 경과했을 때 280 ℃에 도달 하였으며, 7 cm일 때 19시간 23분경 312 ℃에, 14 cm일 경우에는 49시간 23 분이 경과했을 때 394 ℃에 도달하였다.

최고 온도 도달 시간은 용기의 두께가 두꺼워질수록 길어졌으며, 이는 참 깻묵의 표면에서부터 중심으로의 열전달이 어렵기 때문인 것으로 사료된다.



Fig. 19. Relation between maximum temperature recording

time and thickness for sesame seed oil cakes.

5-6. 시료용기의 두께에 따른 발화지연시간

발화지연시간(Ignition delay time)이란, 가연성물질과 지연성물질 혼합물의 온도가 상승되는 시간으로부터 화재 및 폭발이 발생할 때까지의 시간을 말 하며 발화전의 지체(time lag) 또는 발화에 걸리는 시간이라 한다.

Fig. 20은 시료 용기의 두께에 따른 발화지연시간을 나타내었으며, 이때, 설정온도에 30 ℃를 더한 온도를 발화지연시간으로 설정하였다.

발화지연시간은 용기의 두께가 3 cm의 경우에는 2시간 24분, 5 cm의 경우에는 8시간 48분, 7 cm의 경우 10시간 30분, 14 cm의 경우에 13시간 30분으로 시료 용기의 두께가 두꺼워질수록 길어지는 것으로 나타났다.

이는 시료 용기의 두께가 두꺼워질수록 시료 중심까지의 열전달이 어렵기 때문에 시간이 길어지는 것으로 사료된다.



Fig. 20. Relation between ignition delay time and

thickness for sesame seed oil cakes.

5-7. 참깻묵의 겉보기 활성화 에너지

Frank - Kamenetskii의 Parameter와 시료 용기의 두께에 따른 발화한계온 도를 이용하여 겉보기 활성화 에너지를 계산할 수 있다.

$$\delta = \frac{E Q_s a^2 \sigma A_0 \exp^{-E/RT_a}}{KRT_a^2}$$
(18)

식 (18)을 정리하여 자연로그를 취하면 식(19)가 된다.

$$\ln\frac{\delta_c T_c^2}{\sigma a^2} = -\frac{E}{R}\frac{1}{T_c} + \ln\frac{Q_s A_o E}{KR}$$
(19)

이를 바탕으로 참깻묵의 두께를 달리하여 이행한 실험을 통해 구한 발화한 계온도를 이용해 겉보기 활성화 에너지를 구하는데 필요한 값을 Table 2에 정리하였다.

또한 식 (19)에서 $\ln \frac{Q_s A_0 E}{KR}$ 와 $\frac{E}{R}$ 는 항상 상수가 되므로 $\ln \frac{\delta_c T_c^2}{\sigma a^2}$ 을 $\frac{1}{T_c}$ 에 대하 여 최소 제곱법으로 정리하면 식 (20)을 구할 수 있으며, 도식화 하면 Fig. 20과 같다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{\sigma a^2} = 47.35 - 11.68 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c}$$
(20)

식 (20)에서 기울기의 절댓값을 나타내면 식 (21)로 표현할 수 있다.

$$\frac{E}{R} = 11.68 \times 10^3 \ [K] \tag{21}$$

이를 이용하여 활성화 에너지를 구하면 식 (22)와 같다.



a[m]	T _c [K]	$\delta_{ m c}$	σ [kg/m ³]	${ m ln}rac{{\delta_c T_c}^2}{{\sigma a}^2}$	$rac{1}{\mathrm{T_c}} imes 10^3$ [K ⁻¹]
1.5×10^{-2}	450.66	0.878	0.421	21.3559	2.2190
2.5×10^{-2}	430.66			20.2434	2.3220
3.5×10^{-2}	415.66			19.4996	2.4058
7.0×10^{-2}	400.66			18.0398	2.4959

 Table 2. Relation between critical spontaneous ignition temperature

 and thickness in each sample vessel for sesame seed oil

 cakes



Fig. 21. Determination of activation energy for sesame

seed oil cakes.

6. 결 론

참깻묵의 자연발화 위험성을 판단하기 위하여 시료 용기의 두께에 따른 자 연발화온도를 측정하였으며, 발화한계온도를 통하여 겉보기 활성화 에너지를 구하였다. 또한 참깻묵의 물리적 특성을 파악하기 위하여 TG-DTA 열발화 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 참깻묵의 열중량 측정 결과, 27.86 ℃에서 201.50 ℃로 상승하는 동안에
 0.301 mg의 무게 감소가 있었으며, 201.50 ℃에서 429.00 ℃는 10.676
 mg의 무게 감소가 있었다. 또한 429.50 ℃에서 900.10 ℃에서는 6.194
 mg의 무게 감소가 있었다.
- (2) 참깻묵의 시차열분석법 결과, 첫 번째 발열피크인 373.55~475.65 ℃에서
 는 5.35 J의 열이 발생하였고, 두 번째 발열피크인 512.91~580.61 ℃에서
 는 1.79 J의 열이 발생하였다.
- (3) 시료 용기의 두께가 3 cm일 때 참깻묵의 자연발화온도는 180 ℃이며, 비 발화 온도는 175 ℃를 확인하였으며, 발화와 비발화의 평균온도인 발화 한계온도는 177.5 ℃를 구하였다.

- (4) 시료 용기의 두께가 5 cm일 때 참깻묵의 자연발화온도는 160 ℃이며, 비 발화 온도는 155 ℃를 확인하였으며, 발화와 비발화의 평균온도인 발화 한계온도는 157.5 ℃를 구하였다.
- (5) 시료 용기의 두께가 7 cm일 때 참깻묵의 자연발화온도는 145 ℃이며, 비 발화 온도는 140 ℃를 확인하였으며, 발화와 비발화의 평균온도인 발화 한계온도가 142.5 ℃를 구하였다.
- (6) 시료 용기의 두께가 14 cm일 때 참깻묵의 자연발화온도가 130 ℃이며,
 비발화 온도는 125 ℃를 확인하였으며, 발화와 비발화의 평균온도인 발
 화한계온도 127.5 ℃를 구하였다.
- (7) 시료의 저장량에 따른 발화온도를 예측하기 위하여 저장용기의 직경이
 1 m인 경우에 약 42 ℃에서 발화한계온도를 예측할 수 있다.

- (8) 시료 용기의 두께가 3 cm일 때 최고 온도인 242 ℃에 도달하는 데 걸린 시간은 3시간 6분이며, 두께가 5 cm일 때 10시간 54분이 경과하였을 때 최고온도 280 ℃에 도달하였다. 또한 시료 용기의 두께가 7 cm일 때 최고 온도인 312℃에 도달하는 데 걸린 시간이 19시간 23분이며, 두께가 14 cm 일 때는 49시간 23분이 경과하였을 때 최고 온도 394 ℃에 도달하였으며, 용기의 두께가 두꺼울수록 최고온도에 도달하는 시간이 길어지는 것은 용기의 표면으로부터 용기의 중심까지의 열전달이 어렵기 때문이다.
- (9) 시료 용기의 두께에 따른 발화지연시간은 3 cm일 때 2시간 24분이며, 5 cm일 때 8시간 48분이 걸렸다. 또한 두께가 7 cm일 때 10시간 30분이 걸렸으며, 14 cm일 때 13시간 30분이 경과되었으며, 용기의 두께가 두꺼 울수록 발화지연시간이 길어지는 것은 용기의 표면으로부터 중심까지의 열전달이 어렵기 때문이다.

NATIONA

(10) 참깻묵의 겉보기 활성화 에너지는 Frank - Kamenetskii의 Parameter와 발화한계온도를 이용하여 97.10 kJ/mol을 구하였다.

Nomenclature

a	:	Half thickness of sample vessel	[m]
A_0	:	Pre-exponential factor of Arrhenius equation	[1/s]
C_0	:	Concentration of reactant	[mol/m ³]
C_{p}	:	Specific heat	[J/mol·K]
E	:	Activation energy of reaction	[J/mol]
h	:	Convective heat transfer coefficient	$[W/m^2 \cdot K]$
J	:	Shape parameter	[–]
K	:	Thermal conductivity of body	$[W/m \cdot K]$
Q_{f}	:	Heat of reaction per unit mole	[J/mol]
Q_{s}	:	Heat of reaction per unit mass	[J/kg]
R	:	Universal gas constant	$[J/mol \cdot K]$
r^2	:	Coefficient of determination	[-]
S	:	Surface area	$[m^2]$
t	:	Time	[sec]
T	:	Mean temperature of internal system	[K]
T_a	:	Ambient temperature	[K]
T_c	:	Critical auto ignition temperature	[K]
V	:	Volume of system	[m ³]
X	:	Coordinate	[–]

Greek Letters

δ	:	Dimensionless reaction rate	[-]			
$\delta_{\rm c}$:	Dimensionless critical reaction rate	[-]			
ξ	:	Dimensionless distance	[-]			
θ	:	Dimensionless temperature	[-]			
ρ	:	Density of mixture system	[mol/m ³]			
σ	:	Density of sample	$[kg/m^3]$			
$ au_d$:	Dimensionless time	[-]			

12

11 19



참고 문헌

- (1) National Fire Data System : Fire Statistics, http://nfds.go.kr/stat/general.do, (2021. 02. 13).
- (2) 이해평, 박영주, "연소공학", 화수목, pp. 112-116, 2018.
- (3) 최재욱, 전성균, "소방안전공학", 화수목, pp. 40-42, 2018.
- (4) 화재보험협회, "방재와 보험", Vol. 170, 특집3, pp. 20-27, 2018.
- (5) Ministry of Agriculture, Food and Rural Affair, http://www.omafra. gov.on.ca/english/livestock/dairy/facts/hayfires.htm, (2021. 02. 13).
- (6) M. K. Jae and H. R. Jeon, "A Study on the Well-being Food Consumption Behaviors and the Well-being Oriented Consumption Values", Journal of the Korean Home Economics Association, Vol. 45, No. 9, pp. 63–74, 2007.
- (7) J. E. Jang, G. J. Lim, J. G. Lee, S. H. Yoon, S. E. Hong, K. H. Shin, C. S. Kang and S. S. Hong, "Application Effects of Organic Fertilizer Utilizing Livestock Horn Meal as Domestic Organic Resource on the Growth and Crop Yields", Korea Organic Resources Recycling Association, Vol. 27, No. 2, pp. 19–30, 2019.
- (8) 변재경, "조경수에 사용되는 유기질 비료의 종류 및 특성(2)", 한국조경수 협회, No. 101, pp. 47-49, 2007.
- (9) 투데이안, "김제시 규제개혁 기업애로 해소, '깻묵 자원활용화'", https://www.
 todayan.com/news/articleView.html?idxno=137033(2021. 02. 13).
- (10) 오마이뉴스, "버리는 것들로 친환경 해충방제와 비료 만들기", http://www.ohmynews.com/NWS_Web/view/at_pg.aspx?CNTN_CD=A0001557627
 (2021. 02. 13).

- (11) S. I. Kim, B. R. Cho and C. B. Choi, "Effects of Sesame Meal on Growth Performances and Fatty acid Composition, Free Amino Acid Contents, and Panel Tests of Loin of Hanwoo Steers", Journal of Animal Science and Technology, Vol. 55, No. 5, pp. 451–460, 2013.
- (12) B. J. Ha, "Studies on Extraction of Crude Phytic Acid from Oil Cake and Its Application for Cosmetics", The Journal of Beauty & Trichology, Vol. 5, No. 2, pp. 121–124, 2009.
- (13) 한국화재보험협회, "지식창고 사고자료", https://www.kfpa.or.kr/?menu-code=20200&tmenu=material(2021. 02. 13).
- (14) H. H. Choi, B. H. Jo, M. G. Park and G. H. Lim, "An Experimental Study on the Nature of Industrial Waste Combustion", Fire Investigation Society of Korea, Vol. 6, No.2, pp. 109–114, 2015.
- (15) SBN뉴스, "서천군 곡물가공공장 화재로 4억5500만 원 피해 ··· 깻묵자연 발화 추정", https://tv.naver.com/v/15489804(2021. 02. 13).
- (16) 류종우, 최재욱, "최신 위험물질론", 비전커뮤니케이션, pp. 372-374, 2013.
- (17) 이해평, 박영주, "연소공학", 화수목, pp. 112-116, 2018.
- (18) S. H. Byun, Y. J. Choi, D. Y. Yoo, K. S. Kim, J. G. Oh, B. S. Moon and J. W. Choi, "Assessment of the Risks of Fire and Explosion through the Spontaneous Ignition Temperature and Activation Energy of Sesame Seed Oil Cakes", Korean Chemical Engineering Resarch, Vol. 59, No. 2, pp. 225–231, 2021.
- (19) Y. J. Choi, J. H. Kim and J. W. Choi, "A Study on the Spontaneous Ignition Characteristics and Fire Risk of Commercial Wood Pellets", The Korean Institute of Chemical Engineers, Vol. 55, No. 5, pp. 623–628, 2017.

- (20) J. H. Kim and J. W. Choi, "Characteristic of Auto Ignition Temperature due to the Mixture Ratio of Ethylene Glycol and Water", Journal of the Korean Institute of Gas, Vol. 22, No. 2, pp. 16–22, 2016.
- (21) S. Fu, H. Chen, S. D. Sidhu, T. Luangwilai and Y. Shu, "Numerical Study on Effect of Ambient Humidity Variation on Self-heating and Spontaneous Ignition of the Eucalyptus Bark Pile", Fire Technology, DOI: 10.1007/s10694-021-01091-4, 2021.
- (22) P. Yue, S. Huang, F. Zeng, J. James, Sheng and Q. Jiang, "Experimental and Mec Injection Process", Energy Fuels, Vol. 34, No. 6, pp. 7076–7084, 2020.
- (23) J. M. Cha, L. Liu and B. K. Ryu, "Thermal Analysis of Ceramic Materials", Ceramist, Vol. 22, No. 4, pp. 393–401, 2019.
- (24) M. V. Kök and M. R. Pamir, "Comparative Pyrolysis and Combustion Kinetics of Oil Shales", J. Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 55, No. 2, pp. 185–194, 2000.
- (25) 설수덕, "Poly Alkyl Methacrylate의 熱分解에 관한 研究", 부산대학교 공학박사 학위논문, pp. 3-9, 1986.
- (26) 김용석, 정현민, "고분자 소재의 열분석", 한국고분자학회, Vol. 22, No.
 4, pp. 370-374, 2011.
- (27) 김대영, 강성호, 정헌영, "국산 침·활엽수재의 열분해 및 해부학적 특성
 에 관한 연구, 한국목재공학회, Vol. 35, No. 6, pp. 31-42, 2007.
- (28) 최성신, "열중량분석법(TGA)을 이용한 고무 소재의 분석 기법", 한국고 무학회, Vol. 21, No. 4, pp. 189-195, 2020.
- (29) 安全工學協會, "火災", 海文堂, pp. 23-26, 1983.
- (30) 睦演洙, 趙泰濟, 全成均, 兪龍鎬, "化學安全工學", 東和技術, pp. 99-105, 1994.

- (31) 崔載旭, "有機溶劑와 粒狀活性炭의 自然發火特性에 관한 研究", 동아대 학교 공학박사 학위논문, pp. 7-10, 1993.
- (32) I. Glassma and R. A. Yetter, "Combustion", Fourth Edition, London, UK, pp. 382–395, 2008.
- (33) D. A. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics", Princeton University Press, NJ, USA, pp. 202–266, 1955.
- (34) D. A. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics", 2nd, Trans by Appleton, Pleum Press, pp. 5–36, 1969.
- (35) 권승렬, 최재욱, 이동훈, 최재진, "밀가루의 열분해 특성과 활성화 에너 지에 관한 연구", 한국안전학회, Vol. 24, No. 6, pp. 55-62, 2009.
- (36) 목연수, 최재욱, "주위온도 변화에 따른 입상 활성탄의 자연발화에 관한 연구", 한국안전학회지, Vol. 7, No. 4, pp. 45-53, 1992.
- (37) 최재욱, 전성균, "소방안전공학", 화수목, pp. 92-93, 2018.
- (38) 이승훈, "화재과학", 동화기술, pp. 101-105, 2012.
- (39) 이수경, 정영진, 정진도, 하동명, 최금란, "연소공학", 동화기술, pp. 50-51, 2009.
- (40) 농림축산식품고시 제 2019-58호, "단미사료의 품목별 기준 및 규격", p. 12, 2019.
- (41) W. S. Lim and J. W. Choi, "A Study on Spontaneous Ignition Temperature and Activation Energy of Hydroxy Propyl Methyl Cellulose", J. of the Korean Society of Safety, Vol. 22, No. 5, pp. 77-83, 2007.
- (42) Y. B. Kim and S. J. Song, "Principles and Application of Thermal Analysis : DSC, DTA, TGA, TMA", Polymer Science and Technology, Vol. 4, No. 5, pp. 387–397, 1993.

A Study on the Assessment of the Risks of Fire and Explosion through the Spontaneous Ignition Temperature and Activation Energy of Sesame Seed Oil Cakes

Sung-Ho Byun

Dept. of Interdisciplinary Program of Fire Protection and Disaster Prevention Engineering, Graduate School, Pukyong National University

Abstract

In order to determine the risk of spontaneous ignition of sesame seed oil cake, the spontaneous ignition temperature according to the thickness of the sample container was measured, and through the critical ignition temperature, the apparent activation energy was calculated. In addition, to identify the physical characteristics of sesame seed oil cake, the thermal ignition characteristics of TG-DTA were analyzed, which led to the following conclusions.

- (1) The thermogravimetric measurement of sesame seed oil cake showed that the mass was reduced by 0.301 mg when the temperature increased from 27.86 °C to 201.50 °C, and it was reduced by 10.676 mg when the temperature changed from 201.50 °C to 429.00 °C. In addition, from 429.50 °C to 900.10 °C, the mass was reduced by 6.194 mg.
- (2) The differential thermal analysis of sesame seed oil cake showed that 5.35 J of heat was generated at the first exothermic peak of 373.55~ 475.65 °C, and 1.79 J was generated at the second exothermic peak of 512.91~580.61 °C.
- (3) When the thickness of the sample container was 3 cm, the spontaneous ignition temperature of sesame seed oil cake was 180 °C, and the non-ignition temperature was 175 °C. The critical ignition temperature, which is the mean of the ignition temperature and non-ignition temperature, was 177.5 °C.
- (4) When the thickness of the sample container was 5 cm, the spontaneous ignition temperature of sesame seed oil cake was 160 °C, and the non-ignition temperature was 155 °C. The critical ignition temperature, which is the mean of the ignition temperature and non-ignition temperature, was 157.5 °C.

- (5) When the thickness of the sample container was 7 cm, the spontaneous ignition temperature of sesame seed oil cake was 145 °C, and the non-ignition temperature was 140 °C. The critical ignition temperature, which is the mean of the ignition temperature and non-ignition temperature, was 142.5 °C.
- (6) When the thickness of the sample container was 14 cm, the spontaneous ignition temperature of sesame seed oil cake was 130 °C, and the non-ignition temperature was 125 °C. The critical ignition temperature, which is the mean of the ignition temperature and non-ignition temperature, was 127.5 °C.
- (7) In order to predict the spontaneous ignition temperature according to the capacity of the sample container, the critical ignition temperature could be predicted at approximately 42 °C when the diameter of the container was 1 m.
- (8) When the thickness of the sample container was 3 cm, the time to reach the maximum temperature of 242 °C was 3 hours 6 minutes, and when the thickness was 5 cm, it took 10 hours 54 minutes to reach the maximum temperature of 280 °C. In addition, when the thickness of the

sample container was 7 cm, it took 19 hours 23 minutes to reach the maximum temperature of 312 $^{\circ}$ C while it took 49 hours 23 minutes to reach the maximum temperature of 394 $^{\circ}$ C when the thickness was 14 cm. The reason that it took longer to reach the maximum temperature when the container was thicker was because the heat transfer from the surface of the container to the center was more difficult.

- (9) The ignition delay time according to the thickness of the container was 2 hours 24 minutes when the thickness was 3 cm and 8 hours 48 minutes when it was 5 cm. In addition, when the thickness was 7 cm, the ignition delay time was 10 hours 30 minutes and when the thickness was 14 cm, it was 13 hours 30 minutes. The reason that the ignition delay time was longer when the container was thicker was also because the heat transfer from the surface of the container to the center was more difficult.
- (10) The apparent activation energy of sesame seed oil cake was calculated using the Frank - Kamenetskii parameters and the critical ignition temperature, and 97.10 kJ/mol was obtained.