

#### 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 이용허락조건 을 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

## 자동차용 휘발유의 연소범위 및 활성화 에너지에 관한 연구



釜慶大學校産業大學院

消防工學科

高 成 祚

#### 工學碩士 學位論文

# 자동차용 휘발유의 연소범위 및 활성화 에너지에 관한 연구

指導教授:崔 載 旭

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2018年 8月

釜慶大學校産業大學院

消防工學科

高 成 祚

## 高成祚의 工學碩士 學位論文을 認准함

2018年 8月



### 목 차

1. 서 론	1
2. 이 론 적 배 경	4
2-1. 열발화 이론	4
2-1-1. Semenov 이론	4
2-1-2. Frank-Kamenetskii 이론 ······	8
2-2. 기체 혼합물의 상태 방정식	10
2-3. 자연발화 이론	13
2-4. 발화지연시간	15
2-5. 활성화 에너지	18
3. 실험장치 및 실험방법	20
3-1. 실험시료	20
3-2. 실험장치	22
3-2-1. 폭발한계	22
3-2-2. 자연발화온도	26
3-3. 실험방법	33
3-3-1. 폭발한계 측정	33
3-3-2. 최소자연발화온도 측정	35

	3-3-3. 발화지연시간 및 순간발화온도 측정 방법	37
4.	실험결과 및 고찰	38
	4-1. 산소농도에 따른 폭발범위	38
	4-2. 최소자연발화온도	41
	4-3. 발화지연시간 및 순간발화온도 측정	43
	4-4. 활성화 에너지	45
5.	결 론	48
	Nomenclature ·····	50
	Greek Letters	52
	참 고 문 현	53
	Abstract ·····	58
	The state of	
	श्र सा क	

#### 1. 서 론

화학 산업의 발달로 다양한 화학물질들이 개발되어 상품화됨에 따라 우리의 삶은 점점 풍요로워졌다. 그러나 화학물질로 인한 많은 사고들 이 발생하면서 이에 안전관리의 필요성에 대한 사회적 인식이 높아지기 시작하였고. 정부에서는 「화학물질관리법」으로 위험성이 높은 화학물 질들을 제재해 오고 있다. 하지만 이러한 범주에는 속하지 않지만 취급 시 주의해야할 위험물질들이 있으며, 그 중에서도 휘발유는 대표적인 인화성 물질이다.1) 휘발유는 끓는점이 30 ~ 200 ℃ 범위이고, 휘발성이 있는 액체상태의 석유를 총칭하는 것으로 상온, 상압에서 증발하기 쉽 고 인화점이 -45 ℃로 매우 낮기 때문에 미소 점화원에 의해 인화되기 쉬운 물질이다. 또한 주성분이 메틸뷰테인(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)부터 다이메틸헵테인 (CoHo)까지의 탄화수소혼합물로 한 종류의 휘발유는 다수의 탄화수소 로 이루어져 있다. 따라서 자동차용 휘발유는 판매하는 주유소마다 약 간의 화학적·물리적 특성의 차이가 있다. 이러한 휘발유는 누구나 손 쉽게 구할 수 있을 뿐만 아니라 폭발하한계와 인화점이 낮기 때문에 증 기/공기의 혼합가스는 낮은 에너지의 점화원에 의해서도 화재·폭발이 일어날 위험성이 높다.<sup>2~4)</sup> 더욱이 밀폐공간에서의 유증기에 의한 폭발

은 일반화재보다 주위로 피해를 광범위하게 미쳐 대형사고 발생시키므로 이를 방지하기 위해서는 취급하는 물질의 폭발 및 발화의 특성을 잘파악해야 한다.

폭발의 연구사례로 Kakutkina 등<sup>5)</sup>은 밀폐용기의 가스폭발에 관한 평가를 하였으며, Haneda 등<sup>6)</sup>은 고전압 영역에 대한 메탄의 점화한계에 관한 연구를 수행하였다.

자연발화에 대한 선행 연구로는 Zabetakis 등<sup>7)</sup>과 Itagaki<sup>8)</sup>는 구형 용기를 사용하여 가연성 액체의 발화온도에 대한 연구를 하였으며, Heshieh 등<sup>9)</sup>은 Trichlorosilanes의 최소자연발화온도 측정에 관한 연구를 하였다.

액체 형태의 가연성 물질의 경우 기존의 실험 자료로 예방하기 어려운 측면이 많다. 액체 물질에 관한 많은 연구들은 현재에도 계속되어지고 있으며, 앞으로도 계속되어질 것이다. 그 이유는 산업화가 급속히 진행되면서 물질의 풍요로움에 대한 인간의 욕구가 물질의 취급 공정을다양화, 대량화시켜 많은 물질이 생산되어지고 있기 때문이다. 10)

따라서 본 연구는 A 주유소에서 판매하는 인화성 액체인 휘발유의 화재·폭발의 위험성을 예측하기 위하여 순간발화온도를 구하고 이를 바탕으로 휘발유의 유증기에 대한 폭발범위와 자연발화온도를 측정하였 다. 또한 휘발유의 물리적 특성을 파악하기 위하여 최소자연발화온도의 량으로부터 순간발화 온도를 측정하여 이것으로부터 활성화 에너지를 구함으로써 물질의 위험성을 예측하여 휘발유를 사용하는 주유소 등에 있어 미소 점화원 에너지인 정전기 등으로 인하여 화재 및 폭발예방을 위한 중요한 자료를 제공하고자 한다.



#### 2. 이론적 배경

#### 2-1. 열발화 이론

#### 2-1-1. Semenov 이론<sup>11,12)</sup>

일반적으로 열발화 이론은 두 가지로 설명할 수 있으며, 액체의 자연 발화는 Semenov 이론을 적용하고, 고체의 자연발화는 Frank-Kamenetskii 의 열발화 이론을 적용하는 것이 바람직하다. 자연발화는 화학반응에 의한 발열속도와 계 외로의 방열속도의 차이로 발생하게 되므로 Fig. 1 과 같이 나타낼 수 있다.

즉, 가열 온도가  $T_a^{\ I}$ 과 같이 낮을 때는 직선과 곡선은 A점에서 교차되어 점차적으로 일정한 값으로 수렴한다. 이에 대하여 가열 온도가  $T_a^{\ II}$ 와 같이 높으면 발열속도는 온도에 관계없이 방열속도를 상회하여 반드시 발화가 일어난다. 따라서 발화가 일어나는 한계는 곡선과 직선이 접하는 가열 온도  $T_a^{\ II}$ 의 경우이며, C점이 정상상태가 얻어지는 최대치이다.

열발화 이론은 발열반응에 의하여 생성된 열과 반응 영역에서 전도, 대류 및 복사에 의해 방산되는 열과의 평형의 문제를 취급하는 이론으 로, 발화 현상은 계 내에서의 발열속도와 계 외로의 방열속도와의 평형 의 문제로 생각하여 발화가 일어나는 한계 조건을 수학적으로 도입한 것이 Semenov 이론이다. 발화가 일어나기까지의 유도기간 내에서는 연료의 소비는 그렇게 많지 않다고 생각하여 이것을 무시하고, 발열량이 큰 계 내는 0차 반응을 가정하고 있으므로 반응물이 모두 소비될 때까지 계의 온도는 T로 유지되며, 반응속도의 온도의존성은 Arrhenius형을 따르고 계 외로의 방열속도는 온도 T와 주위온도  $T_a$ 와의 차이에 비례하는 뉴턴의 냉각법칙을 따르는 것으로 가정하면 식 (1)과 같이 에너지 방정식이 성립한다.

$$C_{P}\rho V(dT/dt) = QVC_0^n A_0 \exp(-E/RT) - hS(T - T_a)$$
 (1)

여기서 계의 온도가 균일하다는 가정은 현상학적으로는 반응 유체가 충분히 교반 되어있고, 용기 벽으로의 방열이 대류에 의해 일어나는 경 우에 해당한다.

Fig. 1에서 발화가 일어나는 한계는 곡선과 직선이 만나는 경우가 되며, 이때 내부 온도는  $(\Delta T)_c = T_c - T_a^{\perp}$ 만큼 상승하여 멈춘다. 결국 정상상태가 얻어지는 최대치로서 식 (1)의 방정식에서 접선의 조건을 사용하면 식 (2), (3)과 같이 된다.

$$[QVC_0^n A_0 \exp(-E/RT)]_c = [hS(T - T_a)_c]_c$$
(2)

$$[d\{QVC_0^n A_0 \exp(-E/RT)\}/dT]_c = [d\{hS(T-T_a)\}/dT]_c$$
(3)

접선 조건의 결과로 식 (4)가 얻어지고, 그 근은 식 (5)와 같다.

$$T_{c}^{2}-\left( E/R\right) T_{c}+\left( E/R\right) T_{a}=0 \tag{4}$$

$$T_c = (E/2R) \left\{ 1 \pm (1 - 4RT_a/E)^{1/2} \right\} - T_a + RT_a^2/E \tag{5}$$

그러므로 발화가 일어나지 않는 최대의 온도 상승 (ΔT)<sub>c</sub>는 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$(\Delta T)_c \equiv T_c - T_a - (RT_a^2/E) \tag{6}$$

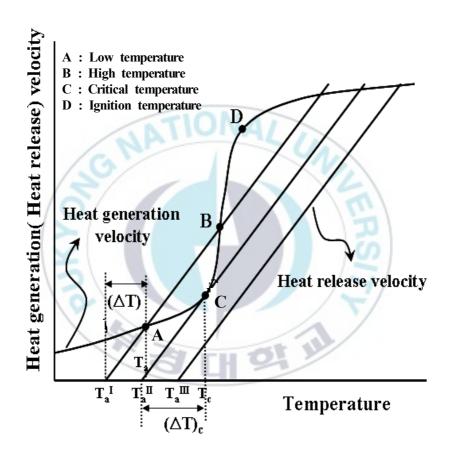


Fig. 1 Relation between heat generation and heat release in autoignition.

#### 2-1-2. Frank-Kamenetskii 이론<sup>13,14)</sup>

가연성 고체물질의 자연발화는 산소가 필요하므로 확산을 고려할 필요가 있으나, 확산의 영향은 발화한계온도 부근까지는 그다지 크지 않으므로, 산소의 확산과 그에 따른 기체-고체 간의 열전달을 고려하지않고, 계 내의 온도 분포를 고려한 Frank-Kamenetskii의 열발화 이론을 적용할 수 있다.

따라서 Fourier의 열전도식에 Arrhenius형의 반응식을 조합시켜 축대 칭 1차원의 형상을 고려하여 열전도도가 온도와 장소에 의존하지 않는 다고 하고, 0차 반응으로 보면 에너지 방정식은 식 (7)이 된다.

$$C_{p}\rho(\frac{\partial T}{\partial t}) = K\left(\frac{\partial^{2}T}{\partial X^{2}} + \frac{J}{X}\frac{\partial T}{\partial X}\right) + QC_{0}^{n}A_{0}\exp^{-E/RT}$$
(7)

단, J는 형상을 나타내는 파라미터로서 J=0은 무한 평판, J=1은 무한 원통, J=2는 구의 경우이다.

식 (7)을 해석하기 위해 무차원 변환을 위하여 무차원온도  $\theta$ , 무차원 좌표  $\xi$ , 무차원 시간  $\tau_d$ 를 도입한다.

$$\theta = \frac{E}{RT_a^2} \left( T - T_a \right) \tag{8}$$

$$\xi = \frac{X}{a} \qquad (0 \le \xi \le 1) \tag{9}$$

$$\tau_d = \frac{Kt}{C_p \rho a^2} \tag{10}$$

식 (8) ~ (10)을 사용하여 식 (7)을 풀면 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau_d} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{J}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \delta \exp(-\theta)$$
 (11)

여기서  $\delta$ 는 식 (7)을 푸는 과정에서 발열속도 항에 도입되어야 하는 무차원 반응속도로서 Frank-Kamenetskii 파라미터라고도 하며 식 (12)와 같다.

$$\delta = \frac{E \ Q \ a^2 C_0^n A_0 \exp^{-E/RT_a}}{KR T_a^2}$$
 (12)

#### 2-2. 기체 혼합물의 상태방정식 $^{15\sim20)}$

두 가지 이상 혼합되어 있는 기체 혼합물의 경우 각 물질의 혼합조성비는 압력이나 부피에 의존하게 되고, 혼합 기체 속에 들어있는 각 물질의 몰수의 합은 전체 혼합기체의 몰수가 되고, 각각의 몰수는 각 성분 기체의 농도, 즉 양을 나타낸다. 그러나 전체 혼합기체의 경우 일정압력에서 부피의 변화나 일정부피에서 각각의 압력이 변화하게 되면,각 성분의 농도가 변화하게 되므로 물리화학적 조성을 나타내는 것은 몰분율의 형태로 표시하는 것이 더 편리하게 사용된다.

몰분율  $x_i$ 는 각 몰수  $n_i$ 에 대하여 존재하는 모든 물질의 몰수의 합,  $n_t=n_1+n_2+n_3+\dots$ 을 나눈 것으로 식 (13)과 같으며, 혼합물 속에 존재한 모든 물질은 몰분율의 합으로서 식 (14)와 같다.

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} \tag{13}$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i = 1 \tag{14}$$

식 (14)에 의해 한 물질의 몰분율을 알지 못할 경우, 나머지 물질들의

몰분율만 알면 그 혼합물질의 조성을 알 수 있고, 몰분율 자체가 혼합기체의 부피, 압력 및 온도에 무관한 함수이기 때문에 보통 몰분율로 표시한다.

기체 혼합물에 대하여 각 성분을 이상기체로 가정하면, 이상기체의 법 칙이 적용되며, 혼합기체의 상태방정식은 식 (15)와 같이 표현된다.

$$PV = n_t RT \tag{15}$$

여기서 온도 T에서 부피가 V인 용기 속에 몰수가  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ 인 세 기체가 혼합되어 있다고 가정하면,  $n_t=n_1+n_2+n_3$ 가 되고, 이 혼합기체의 압력은 식 (16)과 같이 구할 수 있으며,

$$P = \frac{n_t RT}{V} \tag{16}$$

각 성분에 대한 부분 압력을 구한다면 식 (17)과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \ P_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \ P_3 = \frac{n_3 RT}{V}$$
 (17)

여기서 식 (17)을 식 (16)에 적용시키면, 식 (18)이 된다.

$$P_1 + P_2 + P_3 = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{V} = n_t \frac{RT}{V} = P$$
 (18)

이것은 일정온도에서 혼합기체가 나타내는 전체 압력은 그 성분 기체들의 부분 압력의 합과 같다는 것을 나타내며, Dalton의 분압법칙이라 한다. 분압법칙은 혼합물 속에 들어있는 그 기체의 몰분율과 간단한 관계를 가지는데 식 (17)의 첫째 항을 식 (16)으로 나누어서 식 (13)에 적용시키면 식 (19)와 같이 된다.

$$\frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{n_t} = x_1 \tag{19}$$

식 (19)는 일부의 기체 혼합물에만 국한되지 않고 모든 기체 혼합물에 대해서도 성립되며, 전체 압력과 몰분율만 알면 분압을 계산할 수 있으며, 필요로 하는 화학조성의 농도를 만들 수가 있다.

#### 2-3. 자연발화 이론<sup>21)</sup>

자연발화는 외부로부터 화염 · 전기불꽃 등의 아무런 착화원이 없는 상태에서 물질의 자체가 대기 중의 상온에서 스스로 발열하여 그 열이 장기간 축적되어 발화점에 도달하면 연소를 일으키는 현상이다. 또한 외부에서 화염 · 전기불꽃 등의 착화원을 주지 않고 물질을 공기 중에서 가열을 한 경우에도 발화점에 도달하는 과정이 주로 반응열의 축적에 의한 경우에는 자연발화에 포함시키는 것이다.

이와 같이 자연발화가 일어나기 위해서는 다음과 같은 과정을 거쳐야한다.

- ① 물질의 화학반응에 의해 열이 발생한다.
- ② 발생한 열이 물질의 내부에 축적된다.
- ③ 열의 축적에 의해 물질의 온도가 발화온도를 상회한다.

①과 ③의 조건은 물질 고유의 성질과 양에 관계가 되는 조건이라고할 수 있으나, 여기에서 주목되는 것은 ②의 조건이다. 이들은 반응열의 대소라고 하는 물질 고유의 성질보다 물질이 놓여있는 환경 조건의 지배를 받는 경우가 대부분이다.

즉, 방열되기 쉬운 상태에 있으면 방열량이 많아 열이 축적되기 어렵고, 반면에 방열되기 어려운 상태에 있으면 발열량이 적어도 충분히 열

이 축적될 수 있기 때문이다. 따라서 자연발화의 특징은 열의 축적 과정에 있으며, 자연발화는 환경 조건에 깊은 관계를 가지는 현상이라 할수 있다.



#### 2-4. 발화지연시간

자연발화에 있어 가연성 혼합기가 특정 온도 및 압력에서 자연발화가일어나기까지 일정 시간이 걸린다. 이를 발화지연시간(Ignition Delay Time)이라 부르며 초기 혼합기체의 온도, 압력, 농도로 좌우되고, 또 분자 구조 등에 따라 다르다.<sup>22)</sup>

액체 가연물에 있어 발화 지연시간은 물리적 지연시간과 화학적 지연시간이 포함된 것이다. 물리적 지연시간은 물질의 증발하는 시간, 공기와 혼합하여 가연성 혼합기를 형성하는 시간 및 최소자연발화온도까지온도가 상승하는 시간 등이 포함되며, 화학적 지연시간은 가연성 혼합기 내부에서 복잡한 연쇄반응을 거쳐 발화에 이르는 시간을 말한다.<sup>23)</sup>

Fig. 2는 발화지연시간과 물리적 요인과의 관계를 도식화하여 나타내었다. 열에너지에 의해 가연성 혼합기의 내부온도가  $\overline{AB}$ 와 같이 상승하고  $T_2$  이상의 온도가 유지될 경우  $\overline{BC}$ 의 발화지연시간 이후 발화하게된다. 만약 같은 가연성 혼합기가  $T_3$ 의 온도로 가열될 경우 발화지연시간  $\overline{DE}$ 와 같이 짧아지게 되며 온도가 더 높은  $T_4$ 가 될 경우 발화지연시간은 더욱 더 짧아지게 된다. 압력에 의한 영향 역시 온도에 의한 영향과 동일하다.  $^{24}$ 

동일 물질에 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 줄어든다.<sup>25)</sup>

Semenov의 이론에서 제시된 식 (1)에서 단열반응을 가정하면 주위에 잃어버리는 열은 무한히 작게 되어 식 (1)의 우변 제 2항이 0으로 되므로 식 (20)과 같이 된다.

$$C_P(dT/dt) = QC_0^n A_0 \exp(-E/RT)$$
(20)

식 (20)을 정리하면

$$\tau = \int dt = \frac{C_p}{QC_0^n A_0} \int \frac{1}{\exp(-E/RT)} dT \tag{21}$$

로 되고 식 (21)를 적분하여 양변에 대수를 취하면 식 (22)와 같이 되며, 이를 Semenov 방정식이라고 한다.

$$ln\tau = A + (E/RT)$$
(22)

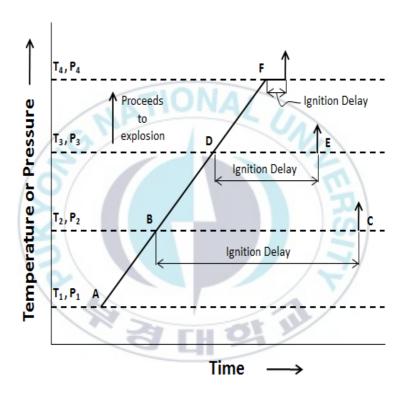


Fig. 2 Effect of temperature and pressure level on ignition delay.

#### 2-5. 활성화 에너지

어떠한 물질이 자발적인 화학반응을 하기 위해서는 반응 전에 최소한의 에너지가 공급되어야 한다. 예를 들어 가연물이 대기 중의 산소에 노출되었다고 갑자기 발화를 개시하는 것은 아니다. 그러나 가연물에 어떠한 에너지를 공급하면 발화를 하게 된다. 이처럼 물질이 화학반응을 일으키기 위하여 반응 물질에 공급되어야 할 최소한의 에너지를 활성화 에너지라고 한다.<sup>26)</sup>

Fig. 3은 발열반응에 있어 반응 좌표와 에너지에 관하여 나타낸 것으로 반응 물질에 활성화 에너지 E만큼의 에너지가 공급되면 화학반응을 개시할 수 있는 활성화물로 변경된 이후 연소열 ΔH를 방출하며 생성물로 전이된다. 다음의 발열반응으로부터 활성화 에너지는 식 (23)과 같이나타낼 수 있다.<sup>27)</sup>

$$E = W - H \tag{23}$$

여기서 E는 활성화 에너지, W는 반응에너지, H는 연소열이다.

또한 식 (22)에서 최소자승법을 사용하여 매개변수 A와 B를 결정할수 있으며 실험에서 얻어진 발화온도와 발화지연시간을 이용하면 활성화 에너지(E) 역시 구할 수 있다.

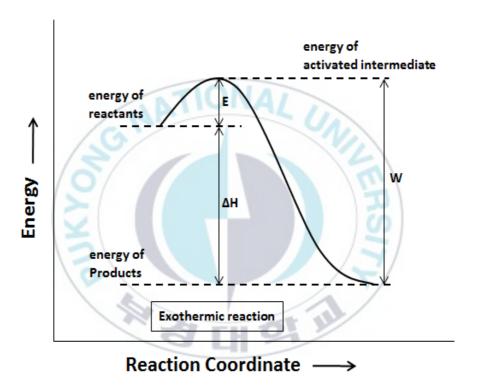


Fig. 3 Relation between reaction coordinate and energy in exothermic reaction.

### 3. 실험장치 및 실험방법

#### 3-1. 실험시료

휘발유의 연소 위험성과 관련된 물리적 주요 특성치는 한국 산업안전 보건공단에서 제공하는 물질안전보건자료로서 Table 1과 같다.<sup>28)</sup>

본 실험에서 사용된 실험물질인 휘발유는 A 주유소에서 판매하는 것으로 밀도가 0.7919 g/cm³이며, Research Octane Number(RON)이 94인시료를 사용하였다.



Table 1. Characteristic of gasoline  $^{28)}$ 

Chemical name	Gasoline
CAS NO.	8006-61-9
Flash point	< −40 ℃
Boiling point	32 ∼ 210 ℃
Melting point	-90.5 ~ -95.4 ℃
Specific gravity	$0.7 \sim 0.8(H_2O=1)$
Vapor density	$3.0 \sim 4.0(air=1)$
Vapor pressure	$304 \sim 684 \text{ mmHg } (37.8 ^{\circ}\text{C})$
Autoignition temperature	280 ~ 470 ℃
Explosion range	1.2 ~ 7.6 %

#### 3-2. 실험장치

#### 3-2-1. 폭발한계

가스폭발한계를 측정하는 장치로서는 전파법과 버너법이 있으며, 이중에서 전파법은 원통형 또는 구형의 용기 내에 혼합가스를 넣고 한쪽에서 점화하여 화염이 전체적으로 확산되는 한계조성을 결정하는 방법이고, 버너법은 버너위에 안정된 화염이 가능한 혼합가스 조성의 한계치를 결정하는 방법이다. <sup>29,30)</sup>

본 연구에 사용한 실험장치는 전파법을 개량한 장치로써 Photo 1에 나타내었으며, 그 개략도를 Fig. 4에 나타내었다.

폭발시험 장치는 내부의 용적이 1.1 ℓ로서 용기내의 온도와 압력의 측정을 위하여 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D 1.0 mm)의 열전대 온도계와 Kyowa제 PGM 100KD 압력센서를 사용하였다. 폭발용기의 재질은 SUS 304를 사용하였으며, 용기내의 점화에너지를 공급하기 위하여 자동차용 점화플러그와 유사하게 특수 제작된 전극을 부착하였다. 폭발용기의 가열로는 0~800 ℃까지 가열이 가능한 전기로를 제작하였고, 폭발 및 연소의 유무를 판정하기 위하여 증폭기를 거쳐 온도·압력 측정 프로그램에 의하여 모니터에서 온도 및 압력의 변화를 확인하고, 컴퓨터에 Data를 저장할 수 있도록 하였다. 또한 폭발용기 내에 시험하

고자하는 가스의 조성을 정밀하게 하기 위해서 용기내의 공기 및 미연소 가스의 배출은 -1.005 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>.G(-98.56 kPa.G)까지 진공이 가능한 Vacuum pump를 사용하여 진공상태로 만들고, 필요한 농도만큼의 시료를 1차적으로 투입하였으며, 산소의 조성은 99.99 %의 질소와 산소가스를 계산식에 의해 폭발용기에 투입되도록 하였다.





Photo 1. The picture of experimental apparatus for vapor explosion tester.

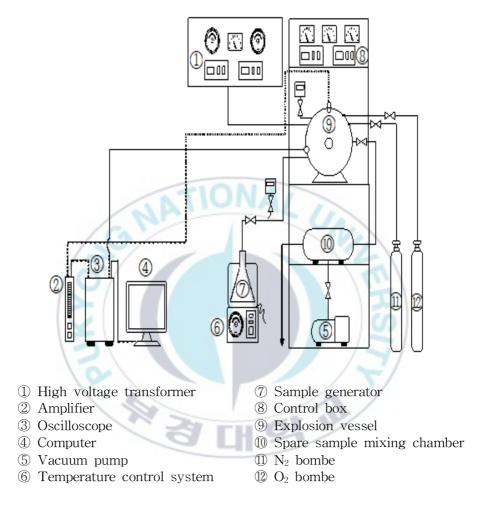


Fig. 4 Schematic diagram of experimental apparatus for explosion measurement.

#### 3-2-2. 자연발화온도<sup>31)</sup>

착화원이 없는 상태에서 휘발유의 발화되는 온도를 측정하기 위하여 사용한 실험장치는 최소자연발화온도 측정 장치로 많이 사용되고 있는 ASTM D 2155-63T 장치로서 액체석유제품의 발화온도를 측정하는 방법으로 규격화되어 있는 장치이다. 일정 온도로 가열한 용기 내에 시료를 떨어뜨려 발화온도를 측정하며, 그 개략도를 Fig. 5에 나타내었으며, Photo 2에는 자연발화 측정 장치를 사진으로 나타내었다.

액체의 자연발화온도를 측정하기 위하여 전기로 내에 250 ml의 파이렉스제 삼각플라스크를 넣고 고정시켜 측정 용기로 사용하였다. 본 연구에서는 0.35 mm의 Chormel-Alumel(K-type) 열전대를 사용하여 플라스크의상부,하부, 및 측부에 밀착시켜 측정하였다.

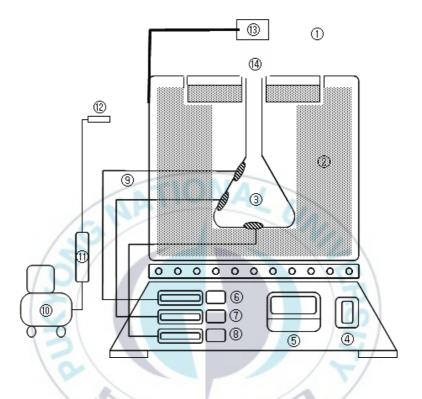
Fig. 6은 실험장치의 열전대에 의해 측정된 온도와 검교정된 수은온 도계를 사용하여 플라스크 중심부를 측정한 온도를 비교하여 온도 차이를 보정하기 위한 보정 곡선(Calibration Curve)를 나타내었으며 보정 곡선으로 부터 최소자승법에 의해 계산된 식 (24)를 바탕으로 온도를 교정하여 실험의 정확성을 높였다.

$$T_f = 1.0017 T_d + 18.302 \tag{24}$$

또한 온도 측정을 위한 열전대의 한국산업표준 KS C 1602의 허용오차를 Table 2에 나타내었고 수은온도계의 한국산업표준 KS B 5302의 허용오차를 Table 3에 나타내었다.

이 외에 발화의 유무를 관찰하기 위해 반사경을 용기 상부에 설치하고, 측정 용기 내의 잔류 증기 및 가스를 치환하기 위하여 공기압축기를 사용하였다.

시료량의 채취는 미국 Hamilton 제로서 250  $\mu$ 와 500  $\mu$ 용 마이크로 실린저를 사용하였으며, 발화지연시간의 측정은 정도가 1/100인 Kappa 제 정밀 초시계를 사용하였다.



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

**Fig. 5** Schematic diagram of experimental apparatus for auto ignition temperature measurement.



Photo 2. Experimental apparatus for auto ignition temperature measurement.

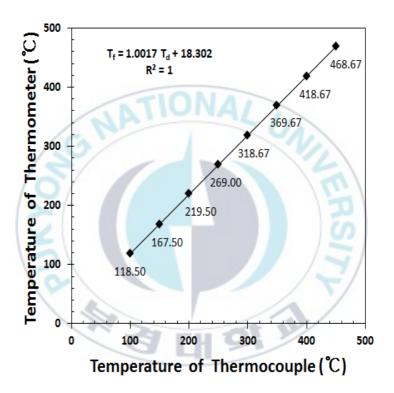


Fig. 6 Calibration curve for temperature between thermocouple and thermometer.

Table 2. Allowable range and tolerance of thermocouple according to the type of sensor (KS C  $1602)^{32)}$ 

Т	Classification of tolerance				
Type	Class 1	Class 2	Class 3		
D	-	-	600∼800 °C ±4 °C		
В	_	600∼1700 ℃	800∼1700 ℃		
		$\pm 0.0025 \cdot  T_m $	$\pm 0.005 \cdot  T_m $		
	0∼1100 ℃	0~600 ℃	_		
R, S	±1 °C	±1.5 ℃			
π, ο	18/	600∼1600 ℃	7		
	0	$\pm 0.0025 \cdot  T_m $	100		
	-40∼375 °C	-40∼333 °C	-167∼40 ℃		
N	±1.5 ℃	±2.5 ℃	±2.5 ℃		
11	375∼1000 ℃	333∼1200 ℃	-200~-167 °C		
	$\pm 0.004 \cdot  T_m $	$\pm 0.0075 \cdot  T_m $	$\pm 0.015 \cdot  T_m $		
	-40∼375 °C	-40∼333 ℃	-167∼40 ℃		
K	±1.5 ℃	±2.5 ℃	±2.5 ℃		
IX	375∼1000 ℃	333~-200 ℃	-200~-167 °C		
	$\pm 0.004 \cdot  T_m $	$\pm 0.0075 \cdot  T_m $	$\pm 0.015 \cdot  T_m $		
	-40∼375 °C	-40∼333 °C	-167∼40 ℃		
Е	±1.5 ℃	±2.5 ℃	±2.5 ℃		
	375∼800 ℃	333∼900 ℃	-200~-167 °C		
	$\pm 0.004 \cdot  T_m $	$\pm 0.0075 \!\cdot\!  T_m $	$\pm 0.015 \cdot  T_m $		

Table 3. Standard of liquid in glass (KS B 5302)<sup>33)</sup>

	100	· °C	150	°C	200 °C	250 ℃	
Type	100 ℃		150 °C Thermometer				
	Thermometer		1 nerm	ometer	Thermometer	Thermometer	
Symbol	100A	100M	150A	150M	200M	250M	
Liquid	Organic fluid	Mercury	Organic fluid	Mercury	Mercury	Mercury	
Scale	-10	~	-10	~	−10 ~	−10 ~	
range	+100 ℃		+150 °C		+200 °C	+250 °C	
Detailed scale		0.5 °C or 1 °C			1 ℃ or 2 ℃		
Scale mark	5 ℃			5 ℃ or 10 ℃			
Numeric scale	Yo		10 °	C	E	10 °C or 20 °C	
Tolerance	ANd	Below	degree of	f 200 ℃±	1°C	Below scale of 200 °C±1 °C Excess scale of 200 °C±1.5 °C	
Dipping		-	О	verall dip	ping		
Overall length	305±5 mm, 355±5 mm, 405±5 mm						
Tube diameter	6~7 mm						

## 3-3. 실험방법

## 3-3-1. 폭발한계 측정<sup>34)</sup>

증기의 농도 변화에 대한 실험을 행하기 위하여 폭발용기에 주입하는 산소, 질소의 순도는 99.99 %의 것을 사용하였으며, 실험은 다음의 순 서에 의해 진행하였다.

- 1) 폭발용기탱크 내부를 진공펌프를 사용하여 상부에 설치된 압력의 수치가 -1.005 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>.G(-98.56 kPa.G)까지 진공으로 만든다.
- 2) 소정의 온도로 가열시킨다.
- 3) 기체 혼합물의 상태방정식으로 계산된 압력의 수치만큼 가솔린의 양을 주입구를 통해서 주입한다.
- 4) 산소를 산소주입구를 통해 해당 압력만큼 주입한다.
- 5) 질소를 질소주입구를 통해 해당 압력만큼 주입한다. 이때 질소주입 부의 밸브를 급격히 열어 혼합조 내부로 질소가 빠르게 유입되면서 내부의 난류를 형성시켜 시료가 잘 혼합될 수 있도록 한다.
- 6) 점화플러그에 전원을 연결한다.
- 7) 점화스위치를 ON시켜 폭발유무를 관찰한다.
- 8) 폭발 시 오실로스코프상에 나타난 파형을 컴퓨터를 이용해 파악한다.

시험은 시험물질의 폭발하한과 상한은 같은 농도에서 3회 이상 실험하여 1회라도 폭발할 때의 최소농도를 폭발하한계로, 최대농도를 폭발상한계로 하였다.



#### 3-3-2. 최소자연발화온도 측정<sup>29,35)</sup>

자연발화는 다른 어떤 착화원을 주지 않아도 물질이 공기 중에서 스스로 발열하여 그 열이 오랜 시간 동안에 축적되어 점차 발화점에 도달하여 연소를 일으키게 되는 현상으로서 물질의 발화현상을 파악하는 것이 대단히 중요하다.

최소자연발화 실험을 ASTM D 2155-63T 규정에 따라 다음과 같은 순으로 진행되었다.

- 1) 실험하고자 하는 시료를 미리 준비한다.
- 2) 실험장치에 AC 220V의 전원을 공급한 후 온도제어장치로 측정 온 도를 미리 설정한다.
- 3) 설정온도에 도달하면 마이크로 실린저로 시료를 채취하여 플라스크 상부에서 수직으로 일시에 주입함과 동시에 스톱워치를 눌러 시간을 측정한다.
- 4) 발화의 유무는 반사경을 통해 육안으로 관찰하여 판정한다.
- 5) 5분 이내에 발화가 될 경우 발화로 판정하고, 5분이 경과하여도 발화하지 않으면 비발화로 간주한다.
- 6) 발화 유무에 관계없이 플라스크 내에 압축공기를 불어 넣어 잔류 가스 성분을 신선한 공기로 치환한 후 1회의 측정을 마친다.

- 7) 비발화의 판정은 10회 반복하여도 발화되지 않는 경우에 한하며, 이 중 한번이라도 발화하면 비발화로 판정하지 않는다.
- 8) 동일 온도에서 시료량을 변화시켜 발화 한계를 측정하고 온도를 조절하여 발화하지 않는다고 판단되는 최저 온도까지 이 조작을 반복하여 최소자연발화온도를 구한다.



## 3-3-3. 발화지연시간 및 순간발화온도 측정 방법

- 1) 최소자연발화온도를 구한 후 이때의 시료량을 선정한다.
- 2) 동일한 시료량으로 최소자연발화온도부터 점차 온도를 상승시키며 발화지연시간을 측정한다.
- 3) 발화지연시간이 1초에 도달 할 때까지 온도와 발화지연시간의 관계를 구하고 이때의 온도를 그 물질의 순간발화온도로 한다.



## 4. 실험결과 및 고찰

#### 4-1. 산소농도에 따른 폭발범위<sup>36)</sup>

가연성 물질의 폭발은 안전대책을 강구하는데 중요한 인자로서, 가연성 가스 및 액체의 저장, 취급시설, 설비 시 내압능력과 방폭설비의 산정기준이 된다.<sup>37)</sup> 위험물을 취급하는 석유화학공장에서는 산소농도에 따른 폭발범위를 알지 못하고 공정운전을 할 경우, 화재·폭발의 위험성이 있으므로 이에 대한 자료를 확보하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 산소의 농도를 24 %에서 불활성 가스인 질소를 첨가 하여 차츰 산소농도를 줄여가면서 폭발범위를 측정하였다.

Fig. 7과 Table 4는 산소농도의 변화에 따른 폭발한계를 나타낸 것으로 산소농도를 24 %에서 폭발한계는 폭발하한계의 경우 1.3 %, 폭발상한계의 경우 8.9 %를 구하였으며, 산소농도 21 %에서는 폭발한계는 LEL의 경우 1.3 %, UEL의 경우 7.3 %를 측정하였다. 산소농도 18 %에서는 폭발하한계는 1.3 %, 폭발상한계는 5.6 %를 구하였으며, 산소농도 15 %의 LEL은 1.3 %, UEL은 4.1 %를 측정하였다. 또한 산소농도 12 %에서는 LEL은 1.5 %, UEL은 2.6 %를 구하였으며, 산소농도 10.9 %에서 LEL은 2 %, UEL은 2.1 %를 측정하였으며, 최소산소농도(MOC)인 10.9 %를 구하였다.

Table 4. Experiment result of flammable limit

Gasoline O <sub>2</sub> (%)	Low Explosion Limit(LEL) %	Upper Explosion Limit(UEL) %
24	1.3	8.9
21	1.3	7.3
18	1.3	5.6
15	-1.3 ONA	4.1
12	1.5	2.6
11/6	2.0	2.1
10.9	2.0	2.1

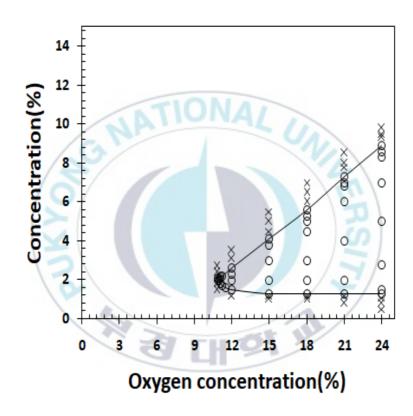


Fig. 7 Relation between oxygen concentration and gasoline concentration.

## 4-2. 최소자연발화온도<sup>38,39)</sup>

가연성 물질의 자연발화온도는 착화원이 없는 상태에서 화재·폭발이 발생되는 위험성을 예방하기 위하여 최소자연발화온도를 아는 것이 안 전을 확보할 수 있다.

본 연구에 사용된 시료인 휘발유의 양은  $5\sim350~\mu$ 0까지 시료량의 범위에서 행하였으며, 발화영역 내에서는  $25~\mu$ 1의 간격으로 변화시켜 실험을 하였다. 또한 발화한계온도 곡선의 경계 영역에서는  $5\sim10~\mu$ 1의 간격으로 변화시켜 자연발화온도를 구하였다.

Fig. 8은 휘발유 시료량과 발화한계온도를 나타내었으며,  $100 \sim 125 \mu \ell$ 의 범위에서 자연발화온도는 407 °C를 구하였다. 온도가 증가할수록  $100 \mu \ell$ 이하와  $125 \mu \ell$ 이상에서도 발화가 발생되어 발화되는 범위가 증가하였으며, 시료량이  $210 \mu \ell$ 이상일 때 549 °C이상의 온도에서 2회 이상 연속적인 발화를 하였으며, 그 외에도 시료량이  $110 \mu \ell$ 이상일 때 569 °C이상의 온도에서 2회 이상 연속 발화하였다. 이것은 플라스크 내의 열면 온도가 높아짐에 따라 주입된 시료의 급격한 표면비등에 의해 액적이 분리된 상태로 부분적으로 증기화되어 발화되고, 분해된 다른 액적은 열에너지를 받아 다시 발화가능 범위를 형성하여 2차 발화를 일으키는 것으로 사료된다.

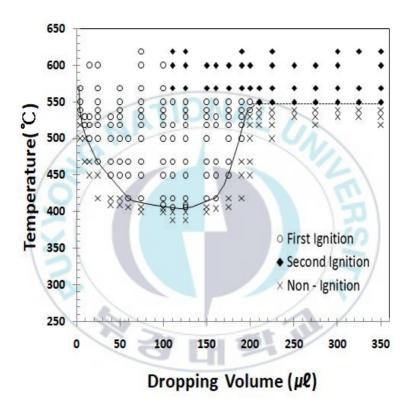


Fig. 8 Relation between ignition temperature and dropping volume of gasoline.

## 4-3. 발화지연시간 및 순간발화온도 측정 40,41)

가연성 물질이 고온에서 발생될 수 있는 위험성을 예측하기 위하여 시료량의 변화에 대한 발화한계온도를 구하여, 그 물질의 최저발화온도를 구할 수 있다. 일반적으로 발화지연시간이 긴 자연발화온도 부근에서 시료량의 차이에 따른 지연시간의 영향은 크고, 온도가 상승함에 따라 지연시간이 짧게 되어 이에 대한 영향이 점차 줄어진다. 그러므로 최저발화온도를 결정한 이때의 시료량에 대하여 온도를 점차 상승시켜 발화되는 시간이 1.0초에 도달할 때까지의 온도범위에서 온도와 발화지연시간의 관계를 구하고, 여기에서 발화지연시간이 1.0초일 때의 온도를 순간발화온도로 하였다.

Fig. 9는 시료량 125 μℓ의 동일한 시료량으로 발화지연시간을 측정하였고, 549 ℃에서 발화지연시간이 1.0초가 되는 순간발화온도를 구하였다.

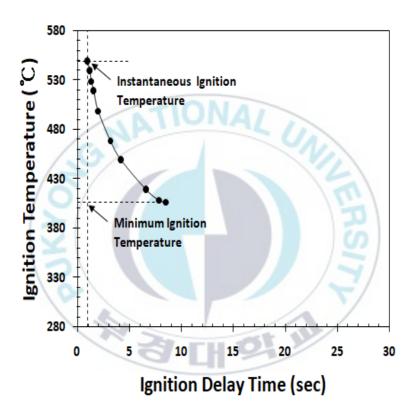


Fig. 9 Relation between ignition delay time and ignition temperature of gasoline.

#### 4-4. 활성화 에너지<sup>42,43)</sup>

휘발유의 물리적 특성을 파악하기 위하여 Semenov 방정식을 이용하여 활성화 에너지를 구하여 위험성을 예측할 수 있다.

최저발화온도를 나타내는 시료의 적하 량으로부터 측정한 데이터에 대하여 발화지연시간의 대수와 절대온도의 역수로부터 활성화 에너지를 구할 수 있으며, 식 (22)를 이용하였다.

$$ln\tau = A + (E/RT)$$
(22)

Table 5는 본 연구에 사용된 휘발유의 최소자연발화온도를 구한 시료 량으로써 온도를 상승시켜 발화할 때까지의 지연시간과의 관계를 나타 내었다.

Fig. 10은 Table 5로부터 온도의 역수와 발화하는데 필요한 발화지연 시간의 관계를 도식화한 것으로서 식 (22)를 사용하여 활성화 에너지를 구한 결과 16.10 kcal/mol(67.36 kJ/mol)을 구하였으며, 이때의 상관계수(r²) 는 0.998을 구하였다.

**Table 5.** Comparison of experimental and ignition delay time of gasoline

No.	$T_i$ [°C]	$T_k$ [K]	$\frac{1}{T_k} \times 10^3 \text{ [K}^{-1}]$	Delay time [s]	ln $ au_e$
1	407	680.15	1.47	8.55	2.15
2	409	682.15	1.47	7.88	2.06
3	419	692.15	1.45	6.64	1.89
4	449	722.15	1.38	4.2	1.44
5	469	742.15	1.35	3.17	1.15
6	499	772.15	1.30	2.02	0.70
7	519	792.15	1.26	1.61	0.48
8	529	802.15	1.25	1.37	0.31
9	539	812.15	1.23	1.22	0.20
10	549	822.15	1.22	1	0

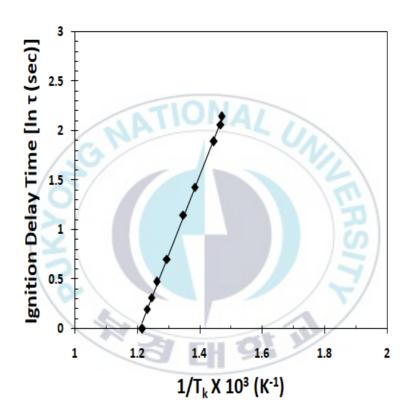


Fig. 10 Relative diagram between temperature and ignition delay time of gasoline.

## 5. 결 론

본 연구는 자동차용 휘발유의 발화 특성을 파악하기 위하여 폭발범위, 자연발화온도 및 순간발화온도를 측정하였으며, 휘발유의 위험성을 파악하기 위하여 활성화 에너지를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 산소농도 21 %일 때 폭발하한계 1.3 %와 폭발상한계 7.3 %를 측정하였으며, 산소의 농도가 감소할수록 폭발하한계는 변화가 없으나, 상한계는 크게 감소하였다.
- 2) 공정의 안전운전을 하기 위한 최소산소농도(MOC)는 10.9 %를 구하였다.
- 3) 시료량의 변화에 따른 자연발화온도를 구한 결과 휘발유 100~125 μℓ 에서 최소발화온도는 동일한 온도인 407 ℃를 구하였다.
- 4) 최소발화온도의 시료량인 125 ⊯에서 온도를 상승시켜 1 sec가 되는 순간발화온도는 549 ℃를 구하였다.

5) 최소발화온도를 구한 시료량으로 온도를 상승시켜 발화할 때까지의 지연시간과의 관계로부터 활성화 에너지를 구한 결과 67.36 kJ/mol를 구하였으며 상관계수(r²)는 0.998이었다.



## Nomenclature

a	:	Half thickness of sample vessel	[m]
A	:	Constant obtained from experimental	[ - ]
$A_0$	:	Pre-exponential factor of Arrhenius equation	[ - ]
$C_0$	:	Concentration of reactant	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{p}$	:	Specific heat	[J/mol·K]
E	:	Activation energy of reaction	[J/mol·s]
h	:	Heat transfer coefficient Shape parameter Heat conductivity of body	$[W/m^2 \cdot K]$
J	:	Shape parameter	[ - ]
K	:	Heat conductivity of body	$[W/m \cdot K]$
n	:	(superscript) Order of reaction	[ - ]
$n_{i}$	:	Mole of component i	[mol]
$n_t$	:	Total mole of all components	[mol]
Q	:	Heat of reaction per unit mole	[J/mol]
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]
$T_d$	:	Displayed temperature on experimental apparatus	$[\mathbb{C}]$

$T_f$	:	Temperature of thermometer in flask				
$T_i$	:	Ignition temperature				
$T_k$	:	Converted to the absolute temperature of ignition	[K]			
		temperature				
$T_m$	:	Measurement temperature	[C]			
V	:	Volume of system	$[m^3]$			
X	:	Coordinate	[ - ]			
$x_i$	:	Mole fraction of component i	[ - ]			
		NATIONALUM				

# Greek Letters

$\alpha$	:	Constant (Y-intercept)	[ - ]
δ	:	Dimensionless reaction rate	[ - ]
$\theta$	:	Dimensionless temperature	[ - ]
ξ	:	Dimensionless distance	[ - ]
ρ	:	Density of mixture system	[mol/m <sup>3</sup> ]
au	:	Ignition delay time	[sec]
$ au_d$	:	Dimensionless time	[ - ]
$ au_e$	:	Experimental ignition delay time	[sec]

#### 참 고 문 헌

- 1) 김영재, "공업단지 내 인화성 액체 화재·폭발 시 시뮬레이션을 이용한 영향 평가", 아주대학교 공학석사 학위논문, pp. 1-2, 2017.
- 2) 강정기, "과학수사기법 및 현장 증거 확보에 관한 연구 휘발유 유증기의 폭발범위를 중심으로", 가천대학교 공학석사 학위논문, pp. 26-27, 2015.
- 3) 김수영, 강정기, 김상식, 김성석, "화재원인 및 현상규명에 관한 화재 재현실험에 관한 연구 1. 밀폐공간에서의 유증기 폭발 원인 분석 중 심", 중앙소방학교 소방과학연구실, pp. 1-6, 2012.
- 4) 류종우, 최재욱, "최신위험물질론", 비전커뮤니케이션, pp.183-187, 2013.
- 5) 板垣晴彦, 安藤隆之, 熊崎 美枝子, 水谷高彰, "ヒドロキシルアミン等の爆發危險特性", 安全工學, Vol. 42, No. 2, pp. 92-97, 2003.
- 6) 羽田博憲, 高橋保盛, 木山保, 皿田滋, 鍋谷弘, "高電壓領域におけるメタンの點火限界", 安全工學, Vol. 28, No. 3, pp. 139-144, 1989.
- 7) M. G. Zabetakis, A. L. Furno and G. W. Jones, "Minimum Spontaneous Ignition Temperature of Combustible in Air", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 46, No. 10, pp. 2173–2178, 1954.
- 8) H. Itagaki, "Measurement of Autoignition Temperatures of Flammable Liquids Using 1 Liter Round Vessel", Research Reports of the National Institute of Industrial Safety, NIIS-RR-2000, pp. 19-24, 2001.

- 9) F. Y. Hshieh, D. B. Hirsch and J. H. Williams "Autoignition Temperature of Trichlorosilanes", Fire and Materials, Vol. 26, pp. 289–290, 2002.
- 10) 崔載珍, "밀가루의 自然發火 및 熱分解 特性에 따른 危險性 評價", 충남대학교 공학석사 학위논문, pp. 1-5, 2010.
- 11) N. N. Semenov, "Chemical Kinetics and Chain Reaction", Oxford University Press, Oxford, Oxfordshire, 1935.
- 12) I. Glassma and R. A. Yetter, "Combustion", Fourth Edition, London, UK, pp. 382-395, 2008.
- 13) D. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics", Princeton University Press, NJ, USA, 1955.
- 14) 임우섭, "Hydroxypropyl Methyl Cellulose 粉塵의 爆發 特性에 관한 硏究", 釜慶大學校 大學院 박사학위논문, pp. 30-31, 2005.
- 15) 목연수, 최재욱, 임우섭, 전세호, 이인식, "프로필렌의 폭발 위험성 평가", (주)LG화학 여수공장 보고서, pp. 3-5, 2003.
- 16) 최재욱, 김태근, 민철웅, "Acrolein의 폭발 위험성 평가", (주) LG화학 나주공장 보고서, pp. 3-5, 2006.
- 17) 최재욱, 임우섭, 김태근, 김원주, "Ethylene Oxide의 폭발 위험성 평가에 관한 연구", (주)LG화학/기술연구원 보고서, pp. 3-5, 2007.
- 18) 이병철, "표면열처리용 변성가스의 폭발특성에 관한 연구", 부경대

- 학교 산업대학원 석사학위논문, pp. 12-14, 2005.
- 19) 류태욱, "산소농도 변화에 따른 유기용제의 인화특성에 관한 연구", 부경대학교 대학원 석사학위논문, pp. 4-5, 2000.
- 20) 장원석, "LP가스의 폭발 위험성에 관한 연구", 부경대학교 산업대학 원 석사학위논문, pp. 4-6, 2006.
- 21) 목연수, 최재욱, "주위온도 변화에 따른 입상 활성탄의 자연발화에 관한 연구", 한국안전학회지, Vol. 7, No. 4, pp. 45-53, 1992.
- 22) 이수경, 김동준, 정영진, 정진도, 하동명, "연소공학", 동화기술, pp. 27, 2014.
- 23) 安全工學協會, "火,災", 海文堂, pp. 26-37, 1983.
- 24) M. L. Smith and K. W. Stinson, "Fuels and Combustion", McGRAW-HILL, NY, USA, pp. 160-162, 1952.
- 25) M. Shahabuddin, A. M. Liaquat, H. H. Masjuki, M. A. Kalam and M. Mofijur, "Ignition Delay, Combustion and Emission Characteristics of Diesel Engine Fueled with Biodiesel", Vol. 21, No. 53, pp. 623-632, 2013.
- 26) E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", Second Edition, Prentice Hall, New Jersey, USA, pp. 111, 1990.
- 27) S. K. Lee and R. G. Choi, "New Combustion Engineering", Donghwa T. P. Co., Paju, KOREA, pp. 50-51, 2009.

- 28) KOSHA, "Material Safety Data Sheet of Gasoline", http://msds.kosha.or.kr, 2017.
- 29) 安全工學協會, 防爆工學, 海文堂, pp. 39-40, 1983.
- 30) 近藤重雄, 浦野洋吉, 岩阪雅二, 堀口貞茲, 德僑和明, "AH<sub>n</sub>水素化物 ガスの爆發下限界溫度と結合解離エネルギー", 安全工學, Vol. 25, No. 5, pp. 258-264, 1986.
- 31) 柳生昭三, "發火溫度の測定データ", 技術ノート, Vol. 11, No. 2, pp. 238-241, 1972.
- 32) 한국산업규격, KS C 1602, "열전대의 허용오차", pp. 3-4, 2016.
- 33) 한국산업규격, KS B 5302, "유리제 온도계의 허용오차", p. 3, 2016.
- 34) 김정훈, "2-Ethylhexanoic Acid의 폭발위험성에 관한 연구", 부경대학교 대학원 석사학위논문, pp. 17-18, 2013.
- 35) 문보희, "Ethylene Glycol과 Diethylene Glycol 혼합용액의 인화점 및 자연발화 측정에 관한 연구", 부경대학교 대학원 석사학위 논문, pp. 22, 2016.
- 36) W. K. Kim, J. H. Kim, J. W. Ryu and J. W. Choi, "The Measurement of the Explosion Limit and the Minimum Oxygen Concentration of Gasoline According to Variation in Octane Number", Korean Chemical Engineering Research, pp. 618–622, 2017.
- 37) 부태식, "P-Xvlene의 연소농도와 폭발위험성에 관한 연구", 부경대

학교 대학원 석사학위 논문, pp. 22-23, 2015.

- 38) J. H. Kim and J. W. Choi, "Characteristics of Auto Ignition Temperature due to the Mixture Ratio of Ethylene Glycol and Water", Fire Science and Engineering, Vol. 30, No. 1, pp. 24–30, 2016.
- 39) J. H. Kim and J. W. Choi, "A Study on the Flash Point and Spontaneous Ignition Determination of Diethylene Glycol", Journal of the KSES, Vol. 36, No. 2, pp. 73–78, 2016.
- 40) J. H. Kim and J. W. Choi, "A Study on Characteristics of Auto Ignition and Activation Energy of Ethylene Glycol and Diethylene Glycol", KIGAS, Vol. 20, No. 2, pp. 16–22, 2016.
- 41) 전세호, "Gasoline과 연료첨가제(Cenox)의 자연발화 및 폭발거동에 관한 연구", 釜慶大學校 大學院 석사학위논문, pp. 1-24, 2005.
- 42) 김정훈, "Ethylene Glycol과 Diethylene Glycol 및 물의 혼합비에 따른 자연발화 특성에 관한 연구", 부경대학교 대학원 박사학위논문, pp. 75-79, 2016.
- 43) 김태영, "2-프로판올과 O-xylene 혼합물질의 인화점과 자연발화 측정에 관한 연구", 부경대학교 대학원 석사학위논문, pp. 28-30, 2012.

# A Study on the Combustion Range and Activation Energy of Gasoline for Motor Vehicle

## Seung-Jo Go

Dept. of Fire Protection Engineering, Graduate School, Pukyong National University

### **Abstract**

In this study, the explosive limit, autoignition temperature and instantaneous ignition temperature of gasoline for cars were measured to identify its ignition characteristics, and the activation energy was estimated to determine the hazard of gasoline. The results are as follows.

1) At the oxygen concentration of 21 %, the lower explosive limit was measured to be 1.3 % and the upper explosive limit 7.3 %. With decreasing oxygen concentration, the lower explosion limit did not change while the upper explosive limit decreased.

- 2) The minimum oxygen concentration(MOC) for the safe operation of the process was estimated to be 10.9 %.
- 3) Auto ignition temperatures according to the varied sample quantity were measured, and an identical temperature of 407  $^{\circ}$ C was obtained as the lowest ignition temperature for all the gasoline quantities of  $100 \sim 125 \ \mu \ell$ .
- 4) The instantaneous ignition temperature of the sample with the quantity of 125  $\mu \ell$  at 1 second after increasing the temperature from the lowest ignition temperature was measured to be 549 °C.
- 5) The activation energy was calculated from the correlation between the ignition temperature and the ignition delay time, which was the time elapsed for the sample to ignite upon increase of temperature with the sample quantity used for measuring the lowest ignition temperature. The calculated activation energy was 67.36 k J/mol, and the correlation coefficient (r²) 0.998.

# 감사의 글

2008년 6월 직장을 다니며 현장업무를 배우며 지식에 목말라 체계적으로 증명된 지식의 필요성을 느끼게 되었습니다. 그러던 중 2013년 부경대학교 산업대학원 합격하였습니다. 맞벌이를 하면서 시간적으로 가정에 소홀해지는 부분이 있어 가정에 미안한 마음이 많았습니다. 소방공학과 입학은 제인생에 있어 가장 현명하고 용기 있는 결정이었다는 생각이 듭니다.

오랜 기간 시간에 쫒기고 힘에 부치는 어려움을 느낄 때마다 따뜻한 위로와 격려를 해주시고, 실험 및 논문작성에 지원을 아끼지 않으신 최재욱 교수님께 머리 숙여 감사드립니다. 저에게 소방공학에 관한 지식을 나누어 주신 이치영 교수님, 최준호 교수님, 구민성 교수님께 감사드립니다. 제가 공부에 전념할 수 있도록 내조해 준 사랑하는 아내 김수미와 아빠와의 시간을 기다려준 고지윤·고건우 두 아이들에게도 고마운마음을 전합니다. 또한, 학업과 실험에 격려와 도움을 주신 선배님, 후배님들께도 다시 한 번 감사의 말씀을 올립니다.

공부를 하며 부족한 저를 교수님·원우님들의 가르침과 배려로 다시 느낄수 없는 행복한 시간을 경험할 수 있었습니다. 제게 가르쳐 주신 지식으로 좀 더 안전하고 따뜻한 세상을 만들어 가는 곳에 사용이 될 수 있도록 최선의 노력을 다하겠습니다. 앞으로도 부경대학교 소방공학과의 무궁한 발전을 기원하고, 당당히 그 일원이 될 수 있도록 감사하며 노력하겠습니다.