



工學碩士 學位論文

# 화재예방을 위한 들깻묵의 자연발화 특성에 관한 연구



釜慶大學校大學院

消防工學科

鄭再勳

工學碩士 學位論文

# 화재예방을 위한 들깻묵의 자연발화 특성에 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.

2019年 2月

H

II

ot

釜慶大學校大學院

消防工學科

鄭再勳

# 鄭再勳의 工學碩士 學位論文을 認准함

2019年 2月



목 차

1. 서 론	• 1
2. 이 론 적 배 경	• 4
2-1. 열발화 이론	• 4
2-1-1. Semenov 이론	• 7
2-1-2. Frank-Kamenetskii 이론 ······	11
2-2. 자연발화 이론	13
2-2-1. 자연발화의 정의 및 메커니즘	13
2-2-2. 자연발화에 영향을 주는 인자	15
2-3. 활성화 에너지	16
3. 실험장치 및 실험방법	18
3-1. 실험시료	18
3-2. 자연발화 실험장치	23
3-3. 자연발화 실험방법	27
4. 실험결과 및 고찰	28
4-1. 들깻묵의 자연발화 온도 및 발화한계온도	28
4-1-1. 시료용기의 두께가 3 cm일 경우	28
4-1-2. 시료용기의 두께가 5 cm일 경우	32

4-1-3. 시료용기의 두께가 7 cm일 경우	35
4-2. 자연발화 실험결과에 대한 고찰 및 발화유도시간	38
4-3. 들깻묵의 겉보기 활성화 에너지	44
5. 결 론	48
Nomenclature ·····	49
Greek Letters	50
참고 문헌	51
Abstract	56

# List of Figures

[Fig.	1]	Relation between heat generation and heat release in
		Autoignition
[Fig.	2]	Relation between reaction coordinate and energy in
		exothermic reaction
[Fig.	3]	Schematic diagram of experimental apparatus for autoignition
		temperature measurement. 25
[Fig.	4]	Relation between time and temperature for Perilla oil-cake in 3 cm vessel(at 110 $^{\circ}$ C)
[Fig.	5]	Relation between time and temperature for Perilla oil-cake
		in 3 cm vessel(at 115 °C) 31
[Fig.	6]	Relation between time and temperature for Perilla oil-cake in 5 cm vessel(at 90 $^{\circ}$ C)
[Fig.	7]	Relation between time and temperature for Perilla oil-cake

- [Fig. 13] Relation between Ignition delay and temperature for Perilla oil-cake. 43
- [Fig. 14] Determination of activation energy for Perilla oil-cake.

### List of Tables

[Table 1]	Characteristics	of Perilla	oil-cake			19
[Table 2]	Variables that	depend or	n critical	autoignition	temperati	ıre
	and thickness	for Perilla	oil-cake			45



## List of Photos

[Photo 1] Stir-frying machine for Perilla.	20
[Photo 2] Cooler for Perilla.	21
[Photo 3] Expeller for Perilla.	22
[Photo 4] Experimental apparatus for autoignition temperate	ure
measurement.	26

#### 1. 서 론

현대사회는 공업화 및 산업화가 발달함에 따라 가스 및 화학물질 등 에너지의 사용이 다양해지고, 각종 위험물질 사용의 증가로 화재의 발 생 위험성이 높아져 화재양상도 원인과 패턴을 파악하기 힘들 정도로 점점 복잡해지고 있다. 특히 가연성 물질을 대량으로 수송 및 저장하는 기회가 많아짐에 따라 자연발화로 인해 화재 및 폭발을 일으키는 사고 가 빈번히 발생하고 있다.<sup>1-2)</sup>

자연발화에 의한 화재는 국가화재정보시스템(NFDS : National Fire Data System)이 제시하는 통계에서 화학적 요인에 의한 화재 중 높은 비중을 차 지하고 있으며, 화재의 발생 횟수가 점점 더 증가하고 있는 추세이다.<sup>3)</sup> 고형 또는 분체 형태의 시료는 점화원이 존재하지 않는 상황에서 시 료의 퇴적 상태에 따라 방열속도가 발열속도보다 장시간 낮은 상태에 놓이면 내부의 축열에 의해 자연발화를 할 잠재적 위험성이 있을 뿐만 아니라, 자연발화로 인해 화재가 발생한 후에도 화재 원인을 규명하기 어려운 경우가 있다.<sup>4-5)</sup>

이러한 고체의 자연발화에 대한 연구로 국내에서는 Choi 등<sup>6)</sup>이 활성 탄의 자연발화와 관련하여 발화유도시간과 온도분포에 관한 연구를 하 였고, Mok 등<sup>7)</sup>은 MBS 공중합물의 자연발화 특성과 관련하여 연구를 하였다. 또한 Kim 등<sup>8)</sup>은 저탄장 자연발화 현상에 대한 수치 해석적 연 구를 하였으며, Lim 등<sup>9)</sup>은 RPF의 열적 안정성과 한계발화온도에 관한 연구를 하였다. 국외에서는 Bowes 등<sup>10)</sup>이 산소농도 변화에 따른 톱밥 의 자연발화에 관한 연구를 하였고, Cameron 등<sup>11)</sup>은 기온변화에 따른 활성탄의 자연발화에 대하여 연구를 하였다.

들깨는 기름집에서 주로 취급하는 것으로, 들깨가 함유하고 있는 들기 름은 4류 위험물의 동식물 유류에서 요오드가를 기준으로 건성유에 속 하기 때문에 불포화도가 높으며, 산화 안정성이 약해 자연발화의 위험 성이 높다.<sup>12-14)</sup>

또한 들깨는 기름집에서 기름을 짜는 과정 중에 가열 및 압착 과정을 거치면서 산화 안정성이 더욱 약해진다.<sup>15-17)</sup> 이러한 공정의 부산물로 나온 들깻묵은 예열된 상태로 퇴적되기 때문에 자연발화로 인한 화재의 위험성이 더욱 높아지게 될 뿐만 아니라, 비료 등의 목적으로 유통된 이후에도 퇴적의 방식으로 보관되며, 축열을 방지하기 위한 관리가 제 대로 이루어지지 않는 경우가 많기 때문에 자연발화의 위험성에 빈번히 노출되는 물질이다.

더욱이 여름철과 같이 폭염으로 인해 주위온도가 높으며 충분한 습기

가 존재할 경우에는 들깻묵의 자연발화로 인한 화재가 다수 발생한다.
하지만 이러한 들깻묵의 위험성에도 불구하고 물질안전보건자료(MSDS
: Material Safety Data Sheet)에는 들깻묵의 화재와 관련한 위험성에 대한 정보가 전혀 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 단면적이 동일한 시료 용기의 두께 변화를 이용하여 들깻묵의 자연발화온도(AIT : AutoIgnition Temperature) 및 발화한계온도 (CAIT : Critical AutoIgnition Temperature)를 측정하고, 이로부터 겉보기 활성화 에너지를 구함으로써 들깻묵의 발화특성을 파악하여 자연발화에 의해 발생하는 화재 및 폭발을 예방하기 위한 자료를 제공하고자 한다.

#### 2. 이론적 배경

#### 2-1. 열 발화 이론<sup>18)</sup>

열 발화(Thermal ignition) 이론은 가연물의 자연발화 현상을 계 (System) 내부에서의 발열과 계 외부로의 방열 관계로 설명한 이론이다. 자연발화는 축열과정에 있는 것으로 내부에서의 발열속도와 외부로의 방열속도간의 균형문제로 발생하는 것이다. 즉, 가연물이 지속해서 열을 받거나 산화, 분해 등의 발열을 일으키는 과정을 거치면서 생성 및 축 적되는 발열속도가 전도, 대류 또는 복사에 의해 계 외부로 발산되는 방열속도보다 큰 경우에 발생하게 되며, 이러한 발열과 방열의 관계에 서 자연발화가 이루어지는 관계를 도식적으로 나타내면 Fig. 1과 같다. 가열 온도가 Ta<sup>T</sup>과 같이 낮을 경우에는 직선과 곡선은 A점에서 교차 하여 계의 내부온도가 점차 일정한 값으로 수렴한다. 이와 비교하여 가 열 온도가 Ta<sup>Ⅲ</sup>와 같이 높으면 발열속도는 온도와 관계없이 방열속도보 다 빠르기 때문에 반드시 발화가 일어난다. 따라서 곡선과 직선이 접하 는 가열 온도 Ta<sup>Π</sup>가 발화가 발생하는 한계이며, C점이 정상상태가 되 는 최대치이다.

이 외에 발열곡선의 변곡점 이상에서 교차하는 점 B와 D는 물리적으

- 4 -

로 실현되지 않거나 무의미한 고온의 범위에 해당하므로 자연발화를 해 석하기 위한 열 발화 이론에서는 고려하지 않는다.

이러한 자연발화의 조건을 설명하는 열 발화 이론은 크게 두 가지로 분류된다. 첫 번째는 발열과 방열의 관계를 정상상태로 가정하여 발화 한계를 설명한 Semenov 이론이고, 다른 하나는 이것을 보완하기 위해 계 의 형상과 온도분포를 추가로 고려한 Frank-Kamenetskii 이론으로, 이 이 론은 고체의 자연발화에도 적용할 수 있다.





Fig. 1. Relation between heat generation and heat release

in Autoignition.

#### 2-1-1. Semenov 이론<sup>18-20)</sup>

Semenov 이론은 발화 현상을 계 내부에서의 발열속도와 계 외부로의 방열속도와의 평형의 문제로 생각하여 발화가 일어나는 한계 조건을 수 학적으로 도입한 것이다. 발화가 일어날 때까지의 유도기간 내에서 연 료의 소모는 영향을 주지 않는다고 가정하여 이것을 무시하며, 발열량 이 큰 계의 내부는 0차 반응으로써 반응물이 모두 소비될 때까지 계의 온도는 T로 일정하게 유지된다고 가정한다. 또한 반응속도의 온도 의존성 은 Arrhenius 형을 따르고 계 외부로의 방열속도는 계의 온도 T와 주 위온도 T<sub>a</sub>와의 차이에 비례하는 Newton의 냉각법칙을 따르는 것으로 가정하면 식 (1)과 같은 에너지 방정식이 성립한다.

$$C_P \rho V(dT/dt) = Q_f V C_0^n A_0 \exp(-E/RT) - hS(T-T_a)$$
(1)

여기서 계의 온도가 균일하다는 가정은 현상학적으로 반응하는 유체 가 충분하게 교반 되어있고, 용기 벽으로의 방열이 대류에 의해 발생하 는 경우에 해당한다.

Fig. 1에서 곡선과 직선이 접하는 경우가 발화가 일어나는 한계이며, 이때 계의 내부 온도는  $(\Delta T)_c = T_c - T_a^{\Pi}$ 만큼 상승하여 멈춘다. 결과 적으로 정상상태가 되는 최대치로서 접선의 조건을 식 (1)의 방정식에 적용하면 식 (2)와 (3)과 같이 된다.

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

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

0차 반응의 경우 반응물질의 농도  $C_0^n$ 이 일정하므로 식 (3)에서  $hS, Q_f V C_0^n A_0$ 는 상수가 되며, 양변에 자연로그를 취하면 식 (4)가 된다.

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

상수항은 미분할 경우 0이 되므로, 이를 소거하여 정리하면 식 (5)와 같이 표현할 수 있다.

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

로그함수의 미분공식을 적용하여 식 (5)를 정리하면 식 (6)과 같이 나 타낼 수 있다.

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

식 (6)의 양변에  $T^2(T - T_a)$ 를 곱한 후 경계조건인  $T = T_c$ 를 대입 하면  $(E/R)(T_c - T_a) = T_c^2$ 이 되고, 이를 정리하면 식 (7)의 2차 방정식 이 되므로 그 근을 구하면 식 (8)과 같다.  $T_c^2 - (E/R)T_c + (E/R)T_a = 0 \qquad (7)$  $T_c = (E/2R)\{1 \pm (1 - 4RT_a/E)^{1/2}\} \approx T_a + RT_a^2/E \qquad (8)$ 

따라서 발화가 발생하지 않는 최대의 온도 상승 (ΔT)<sub>c</sub>는 식 (9)로 표 현할 수 있다.

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

위 식으로부터 Semenov 이론에 따라 발화가 일어나지 않는 최대의 온도 상승은 약  $RT_a^2/E$ 이 되는 것을 알 수 있다. 그러나 Semenov 이 론은 0차 반응 또는 발화가 일어날 때까지 소모되는 물질량이 처음의 물질량에 비하여 무시할 수 있을 정도로 매우 작은 경우에만 적용할 수 있다.



#### 2-1-2. Frank-Kamenetskii 이론<sup>21-22)</sup>

가연성 고체 물질의 자연발화는 산소가 필요하므로 산소의 확산을 고 려할 필요가 있지만, 확산의 영향은 발화한계온도 부근까지는 크지 않 기 때문에 산소의 확산 및 그에 따른 기체-고체 간의 열전달을 고려하 지 않고, 계 내부의 온도 분포를 고려한 Frank-Kamenetskii의 열 발화 이론을 적용할 수 있다.<sup>23)</sup>

따라서 Fourier의 열전도식에 Arrhenius형의 반응식을 조합하고, 축 대칭 1차원의 형상을 고려하여 열전도율이 온도 및 장소에 영향을 받지 않는다 고 가정하며, 0차 반응으로 볼 경우에 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)

8 H 9

여기서 J 는 용기의 형상을 나타내는 파라미터로서 무한 평판일 경우 J=0, 무한 원통일 경우 J=1, 구일 경우 J=2이다.

무차원 변환을 이용하여 식 (10)을 해석하기 위해 무차원 온도 θ, 무 차원 좌표 ξ, 무차원 시간 τ<sub>d</sub>를 도입한다.

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

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

$$\tau_{d} = \frac{Kt}{C_{p}\rho a^{2}}$$
(13)  
식 (11) ~ (13)을 이용하여 식 (10)을 풀면 식 (14)와 같이 된다.  
$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau_{d}} = \frac{\partial^{2} \theta}{\partial \xi^{2}} + \frac{J}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \delta \exp(-\theta)$$
(14)

여기서 δ는 식 (10)을 푸는 과정에서 발열속도 항에 도입되어야 하는 무차원 반응속도로서 Frank-Kamenetskii 파라미터라고도 하며 식 (15) 와 같다.

$$\delta = \frac{E Q_s a^2 \sigma A_0 \exp^{-E/RT_a}}{KRT_a^2}$$
(15)

#### 2-2. 자연발화 이론<sup>24)</sup>

#### 2-2-1. 자연발화의 정의 및 메커니즘

자연발화는 외부로부터 화염 · 전기불꽃 등의 아무런 점화원이 없는 상태에서 물질 자체가 대기 중의 상온에서 스스로 발열하고, 장기간 그 열이 축적되어 발화점에 도달하면서 연소를 일으키는 현상이다. 또한 외부에서 화염 · 전기불꽃 등의 점화원을 주지 않고, 물질을 공기 중에 서 가열하였을 때 발화점에 도달하는 주요 과정이 반응열의 축적에 의 한 경우도 자연발화에 포함한다.

이와 같은 자연발화가 발생하기 위해서는 다음과 같은 3가지 과정을 거쳐야 한다.

(1) 물질의 화학반응에 의해 열이 발생한다.

(2) 발생한 열이 물질의 내부에 축적된다.

(3) 축열에 의해 물질의 온도가 발화온도를 넘어선다.

(1)과 (3)의 조건은 물질의 고유한 성질 및 양과 관계가 있는 조건이라고 할 수 있지만, 여기에서 주목할 것은 (2)의 조건이다. 열의 축적은 대부분 반응열의 대·소라고 하는 물질의 고유한 성질보다는 물질이 존재하는 환경 조건의 지배를 받는다.

즉, 방열되기 쉬운 상태에 있으면 방열속도가 빨라 열이 축적되기 어

려운 반면에, 방열되기 어려운 상태에 있으면 발열속도가 느려도 충분 히 열이 축적될 수 있다. 따라서 자연발화의 특징은 열이 축적되는 과 정에 있으며, 환경과 관련한 조건에 깊은 연관이 있는 현상이라 할 수 있다.



#### 2-2-2. 자연발화에 영향을 주는 인자

자연발화(AutoIgnition)는 물질이 자연 발열하는 속도와 열을 발산하는 속도와의 평형이 깨지면서 열이 축적되어 발생하는 것이므로 열의 발산을 방해하는 인자는 자연발화를 촉진하는 요인이 된다.<sup>25-26)</sup>

반응으로 발생하는 열이 축적되면 온도가 상승하고, 반응을 가속한다. 만약 열의 축적 환경이 적절하지 않아 발생하는 반응열보다 열의 손실 이 크면 자연발화가 일어날 수 없다.

따라서 주위온도가 높을 경우 반응속도가 빨라지며, 열의 발생이 증가 하므로 자연발화가 잘 일어난다. 또한 산소와 접하는 표면적이 크고, 분 말이나 액체가 종이 및 포 등 다공성 물질에 스며들면 반응이 쉽게 일 어나므로 자연발화하기가 쉬워지며, 산화반응의 속도는 산소의 양에 비 례하므로 산소를 함유한 물질이 많을수록 자연발화의 가능성은 커진다.

또한 발화점에 도달할 때까지 반응을 유지할 수 있는 충분한 반응물 질의 양이 필요하며, 정촉매의 존재나 적당한 수분은 열의 발생과 축적 을 쉽게 함으로써 자연발화의 발생을 용이하게 한다.<sup>27)</sup>

#### 2-3. 활성화 에너지<sup>28-29)</sup>

가연물이 대기 중의 산소에 노출되었을 때 갑자기 발화를 개시하지는 않지만, 특정 수준의 에너지를 공급받으면 발화를 하게 되는 것처럼 어 떠한 물질이 자발적인 화학반응을 일으키기 위해서는 반응 전에 최소한 의 에너지를 공급받아야 한다. 이처럼 물질의 화학반응을 일으키기 위하 여 반응물질에 공급해야 할 최소한의 에너지를 활성화 에너지라고 한다. Fig. 2는 반응 좌표 및 에너지와의 관계로써 발열반응을 나타낸 것으로, 반응물질에 E만큼의 활성화 에너지가 공급되면 화학반응을 시작할 수 있 는 활성화물로 변하며, 이후 연소열 ΔH를 방출하며 생성물로 전이된다. 발열반응으로부터 활성화 에너지는 식 (16)과 같이 나타낼 수 있다.

E = W - H

(16)

여기서 E는 활성화 에너지, W는 반응에너지, H는 연소열이다.

그 밖의 다른 방식으로는 (15)를 정리하여 실험을 통해 구한 측정값 들을 대입한 후, 최소자승법을 이용하면 그래프의 기울기로부터 겉보기 활성화 에너지를 구할 수 있다.



Fig. 2. Relation between reaction coordinate and energy in exothermic reaction.

#### 3. 실험장치 및 실험방법

#### 3-1. 실험시료

본 연구에서는 부산 B 참기름에서 제공한 들깻묵을 사용하여 실험하였다. 들깻묵의 물성값을 Table 1에 나타내었으며, 이 중 요오드값은 식품의약품 안전처에서 제공하는 자료를 사용하였기 때문에 실제 사용한 시료의 요오 드값과 다를 수 있다.<sup>12)</sup>

B 참기름에서 사용한 기기는 전기솥(제조사 : 대화정밀), 정성기, 단독형 두발 개폐식 착유기(제조사 : 풍진식품기계)로서 각각 순서대로 Photo 1, Photo 2, Photo 3에 나타내었다.

또한 본 연구에서 사용된 들깻묵은 다음과 같은 3 가지 과정을 거치면 서 만들어졌다.

- (1) 들깨를 볶음기에 넣어 140 ℃의 온도로 볶는다.
- (2) 가열된 깨를 정성기에 넣어 식힌다.
- (3) 정성기에서 식힌 깨를 착유기에 넣어 약 60 MPa의 압력으로 압착시 킨다.

Charac	teristic	Unit	Value
Den	sity	g/cm <sup>3</sup>	0.421
Moisture	e content	%	1.0903
Iodine	value	g	160 ~ 209
	Width	ЦÖ	2.35
Measurement	Height	mm	2.90
	Thickness		0.81

Table 1. Characteristics of Perilla oil-cake



Photo 1. Stir-frying machine for Perilla.



Photo 2. Cooler for Perilla.



Photo 3. Expeller for Perilla.

#### 3-2. 자연발화 실험장치<sup>30-31)</sup>

본 연구에서 사용한 실험장치는 Fig. 3에 나타내었으며, Photo 4에는 자연발화 측정 장치를 사진으로 나타내었다. 실험장치는 항온조, 온도제 어장치, 온도측정용 열전대, 온도 기록장치 및 시료용기로 구성되어 있다. 항온조는 내용적 27 ℓ(30 cm × 30 cm × 30 cm)의 열풍 순환식 항온조 로 내부의 온도분포를 일정하게 유지하기 위하여 Sirocco fan(Ø10 cm)을 부착하여 내부의 공기를 강제 순환시킬 수 있게 하였으며, 항온조의 내 부에는 1200 ℃까지 온도를 상승시킬 수 있는 5개의 1.5 kW 히터를 설 치하여 가열하였다. 항온조 상부의 배기구에는 팬을 설치하여 주위온도 가 설정온도보다 높을 때 릴레이 스위치에 의해 팬이 자동으로 작동되게 끔 하였다. 온도측정용 열전대는 주위온도를 제어 및 측정하는 용도와 시료의 중심온도를 측정하는 용도로 사용하였으며, 전자는 시료용기와 항온조의 벽면 사이의 중심에 설치하였고, 후자는 직경이 0.35 mm로 2조 의 Chromel-Alumel 열전대를 시료용기의 중심에 삽입할 수 있게끔 하였 다. 온도제어장치(제조사 : Konics, EC-5600)는 프로그램의 설정을 통해 주위온도를 제어하는 방식이며, 냉접점을 거친 보정된 온도를 제어할 수 있도록 하였다. 또한 주위온도를 설정온도와 비교하고, 그 차이에 의해 1.5 kW의 히터 5개의 전류치를 제어하거나 릴레이 스위치로 상부 팬을 on-off로

제어하여 작동하도록 하였다. 온도 기록장치(제조사 : Yokogawa, model 4151)는 펜형 기록계로서 설정온도와 시료의 중심온도를 연속적으로 기록하 게 되어 있다. 시료용기는 입방체 형상으로 만들어 무한평판에 접근하도 록 하였으며, 크기는 Small size(20 cm × 20 cm × 3 cm), Intermediate size(20 cm × 20 cm × 5 cm), Large size(20 cm × 20 cm × 7 cm)로 동일한 단면적에 두께의 차이를 두었다. 용기의 앞면과 뒷면에 300 mesh의 스테인 리스 망을 설치하고, 다른 면들은 두께가 약 1 cm인 석고판으로 단열시 켜 일차원 방향의 열전달만이 일어나게끔 함으로써 시료의 두께에 따른 자 연발화온도의 차이를 파악할 수 있도록 하였다.



# Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus for autoignition temperature measurement.



Photo 4. Experimental apparatus for autoignition temperature measurement.

#### 3-3. 자연발화 실험방법

본 연구에서는 특정 온도에서 시료의 자연발화 발생 여부를 판단하기 위해 다음과 같은 순서로 실험을 진행하였다.

- (1) 온도제어장치로 항온조를 설정온도로 세팅한다.
- (2) 항온조의 온도가 설정온도에 도달하면 들깻묵으로 채워진 시료용기
   를 항온조 내부의 중심에 위치시키고, 중심온도 측정용 열전대를 시
   료용기의 중심부에 삽입한다.
- (3) 이후부터는 온도 기록장치에 기록되는 온도변화를 관찰하여 시료의
   발화 여부를 판단한다.

온도 기록장치의 기록계를 통하여 시료의 중심온도 변화를 관찰한 결 과 시료의 중심온도가 주위온도보다 20 ℃를 상회하였을 경우에 발화로 판정하고, 시료의 중심온도가 20 ℃ 미만으로 주위온도와 유사하게 유지 되었을 경우에 비발화로 판정하여 1회의 실험을 중단하였다.<sup>32)</sup>

동일한 조건으로 실험을 반복하였을 때, 시료가 발화했던 설정온도 중 최저온도와 비발화했던 설정온도 중 최고온도와의 차이가 5 ℃로 좁혀질 경우에 실험을 종료하였고, 발화한계온도를 발화온도와 비발화온도의 산 술평균값으로 구하였다. 이와 같은 방식으로 단면적이 동일한 시료용기의 두께에 따라 발화 및 비발화온도를 측정하고, 발화한계온도를 구하였다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

#### 4-1. 들깻묵의 자연발화 온도 및 발화한계온도

#### 4-1-1. 시료용기의 두께가 3 cm인 경우

시료의 용기가 Small size(20 cm × 20 cm × 3 cm)일 경우 들깻묵의 비 발화와 발화에 대한 실험결과를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 시간-온도 그 래프로 나타내었다.

Fig. 4는 110 ℃의 설정온도에서 실험을 하였을 때 비발화를 나타낸 것이다. 시료중심의 온도는 실험을 시작하고 약 2시간 6분 후 설정온도 부근에 도달하였으며, 이후에는 완만한 온도상승이 일어나 주위온도보 다 12 ℃ 더 높게 상승했다가 다시 떨어져 4 ℃ 높은 상태에서 유지되 었다.

Fig. 5는 115 ℃의 설정온도에서 실험을 하였을 때 발화를 나타낸 것 이다. 시료 중심의 온도는 실험을 시작한 후 약 2시간 18분이 경과됨에 따라 설정온도 부근에 도달하였으며, 이후에 온도가 급격히 상승하여 발화가 일어나고 5시간 42분에 최고발화온도인 139 ℃를 기록하였다. 시간이 경과함에 따라 시료중심온도는 천천히 하강하여 21시간 36분부 터는 120 ℃로 설정온도보다 5 ℃ 높은 상태로 유지되었다.

또한 주위온도는 약 4시간부터 설정온도보다 높아지기 시작 했으며,

시료의 온도가 떨어지는 기간에 설정온도로 낮아졌다.

실험결과에 따른 Small size용기에서의 발화한계온도는 발화온도 115 ℃와 비발화온도 110 ℃의 산술평균온도인 112.5 ℃로 구하였다.





Fig. 5. Relation between time and temperature for Perilla oil-cake in 3 cm vessel(at 110 ℃).



Fig. 5. Relation between time and temperature for Perilla oil-cake in 3 cm vessel(at 115 ℃).

#### 4-1-2. 시료용기의 두께가 5 cm인 경우

시료의 용기가 Intermediate size(20 cm × 20 cm × 5 cm)일 경우 들깻 묵의 비발화와 발화에 대한 실험결과를 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 시간-온도 그래프로 나타내었다.

Fig. 6은 90 ℃의 설정온도에서 실험을 하였을 때 비발화를 나타낸 것 으로 시료중심의 온도는 실험을 시작하고 약 3시간 6분 후 설정온도부 근에 도달하였으며, 이후에는 완만한 온도상승이 일어나 설정온도보다 11 ℃ 더 높게 상승했다가 다시 떨어져 6 ℃ 높은 상태에서 유지되었다. Fig. 7은 95 ℃의 설정온도에서 실험을 하였을 때 발화를 나타낸 것 이다. 시료중심의 온도는 약 3시간 30분이 경과됨에 따라 설정온도 부 근에 도달하였고, 발화로 인해 지속해서 온도상승이 일어나다가 11시간 7분 이후에 온도가 급격히 상승하여 14시간 18분에 최고발화온도인 149 ℃를 기록하였다. 시간이 경과함에 따라 시료중심온도는 빠르게 하강하 였으며, 16시간 42분부터는 천천히 하강하다가 36시간부터는 99 ℃로 설정온도보다 4 ℃ 높은 상태로 유지되었다.

또한 주위온도는 약 10시간이 경과하면서 설정온도보다 높아지기 시 작 했으며, 시료의 발화가 끝나가는 기간에 다시 설정온도로 떨어졌다.

실험결과에 따른 Intermediate size용기에서의 발화한계온도는 발화온 도 95 ℃와 비발화온도 90 ℃의 산술평균온도인 92.5 ℃로 구하였다.



Fig. 6. Relation between time and temperature for Perilla oil-cake in 5 cm vessel(at 90 ℃).



Fig. 7. Relation between time and temperature for Perilla oil-cake in 5 cm vessel(at 95 ℃).

#### 4-1-3. 시료용기의 두께가 7 cm인 경우

시료의 용기가 Large size(20 cm × 20 cm × 7 cm)일 경우 들깻묵의 비 발화와 발화에 대한 실험결과를 각각 Fig. 8과 Fig. 9에 시간-온도 그 래프로 나타내었다.

Fig. 8은 75 ℃의 설정온도에서 실험을 하였을 때 비발화를 나타낸 것이다. 시료중심의 온도는 실험을 시작하고 약 10시간 후 설정온도 부 근에 도달하였으며, 이후에는 완만한 온도상승이 일어나다가 17시간 6 분부터는 설정온도보다 6 ℃ 더 높은 상태에서 일정하게 유지되었다.

Fig. 9는 80 ℃의 설정온도에서 실험을 하였을 때 발화를 나타낸 것으로, 시료중심의 온도는 실험을 시작한 후 약 11시간 6분이 경과됨에 따라 설 정온도 부근에 도달하였다. 이후에 온도가 완만히 상승하다가 18시간부터 24시간 24분까지 약 96 ℃로 온도가 일정하게 유지되었다. 이후에 온도는 급격히 상승하여 발화가 일어났으며, 29시간 54분에 최고발화온도인 112 ℃를 기록하였다. 시간이 경과함에 따라 시료중심온도는 천천히 하강하여 46시간 6분부터는 86 ℃로 설정온도보다 6 ℃ 높은 상태로 유지되었다.

또한 주위온도는 25시간이 경과하면서 설정온도보다 높아지기 시작하였 으며, 시료의 온도가 떨어지는 기간에 다시 설정온도로 낮아졌다.

실험결과에 따른 Large size용기에서의 발화한계온도는 발화온도 80 ℃와 비발화온도 75 ℃의 산술평균온도인 77.5 ℃로 구하였다.



Fig. 8. Relation between time and temperature for Perilla oil-cake in 7 cm vessel(at 75 ℃).



Fig. 9. Relation between time and temperature for Perilla oil-cake in 7 cm vessel(at 80 ℃).

#### 4-2. 자연발화 실험결과에 대한 고찰 및 발화유도시간

자연발화 실험에서 들깻묵은 공통적인 발화특성을 보였다. 비발화 그래프에서 나타나는 들깻묵의 온도변화는 모두 설정온도에 도 달한 후에 온도상승은 있었지만, 발화까지 이어지지는 않았다. 이것은 시료용기 내부에서의 발열속도보다 시료용기 외부로의 방열속도 가 더 빠르기 때문에 장시간 경과되어도 발화되지 않고, 축열에 의한 자기가열만이 있었던 것으로 사료된다.

비발화 그래프와 발화 그래프에서 공통적으로 보이는 특성은 시료의 반응 이 끝난 이후에 온도가 설정온도까지 떨어지지 않고, 설정온도보다 약간 더 높 은 온도에서 유지되었다.

이것은 시료가 불완전하게 연소하였기 때문에 연소하지 않은 나머지 시 료들이 축열에 의해 자기가열 상태를 유지한 것으로 판단된다.

또한 시료가 발화하는 구간에서는 주위온도도 상승하는 모습을 보이 는데, 이는 발화의 영향으로 온도가 높아진 시료용기 내부로부터 주위 로 열전달이 일어났기 때문인 것으로 판단된다.

온도에 따른 자연발화의 위험성을 파악하기 위해 동일한 두께에서 최소 자연발화온도 이상의 온도에 따른 발화유도시간을 비교해보면 두께별로 Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12와 같은 통합 발화그래프로 나타낼 수 있다. 또한 시료층의 두께에 따른 자연발화 위험성을 파악하기 위해 최소자연발화온 도를 기준으로 들깻묵의 두께에 따른 발화유도시간을 비교하면 Fig. 13과 같은 발화유도시간-발화온도 그래프로 나타낼 수 있다.

Fig. 10은 용기의 두께가 3 cm일 때 115 ℃, 120 ℃, 125 ℃의 설정온 도에 따른 발화그래프를 통합하여 나타내었고, Fig. 11은 용기의 두께가 5 cm일 때 95 ℃, 100 ℃, 105 ℃의 설정온도에 따른 발화그래프를 통합 하여 나타내었으며, Fig. 12는 용기의 두께가 7 cm일 때 80 ℃, 85 ℃, 90 ℃의 설정온도에 따른 발화그래프를 통합하여 나타낸 것이다.

두께별 주위온도에 따른 발화특성을 비교해보면 동일한 두께일지라도 시 료가 놓여 있는 공간의 온도가 높을수록 발화유도시간이 짧아지는 것을 알 수 있다. 이는 주위의 온도가 높을수록 시료로의 열전달이 용이해져 시료의 반응속도가 더 빨라지기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 13은 들깻묵의 두께별 발화유도시간-발화온도 그래프를 나타낸 것으로, 단면적이 동일한 시료용기의 두께가 두꺼워질수록 발화유도시 간이 더 길어지는 경향을 보인다.

이것은 시료층의 두께가 두꺼워질수록 시료표면으로부터 시료중심까지 의 열전달이 어려워짐에 따라 축열속도가 상대적으로 느려지기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 현상은 시료층의 두께가 두꺼워질수록 자연발 화를 일으키는 온도가 더 낮아지는 결과와 함께 비추어 보았을 때, 들 깻묵이 많이 퇴적될수록 화재가 발생하기는 더욱 쉬워지는 반면에, 화 재발생의 판단이 늦어질 수 있다는 점에서 깻묵을 다량으로 퇴적하여 보관할 경우, 적절한 방열환경이 갖춰져야 된다고 판단한다.



Fig. 10. Relation between time and temperature for Perilla oil-cake in 3 cm vessel(at 115 °C, 120 °C, 125 °C).



Fig. 11. Relation between time and temperature for Perilla oil-cake in 5 cm vessel(at 95 °C, 100 °C, 105 °C).



Fig. 12. Relation between time and temperature for Perilla oil-cake in 7 cm vessel(at 80 °C, 85 °C, 90 °C).



Fig. 13. Relation between Ignition delay and temperature for Perilla oil-cake.

#### 4-3. 들깻묵의 겉보기 활성화 에너지

각 시료용기의 두께에 따른 발화한계온도와 Frank - Kamenetskii의 Parameter를 이용하여 겉보기 활성화 에너지를 구할 수 있으며, 이로부 터 시료의 자연발화 발생 가능성을 검토할 수 있다.

$$\delta = \frac{E Q_s a^2 \sigma A_0 \exp^{-E/RT_a}}{KRT_a^2}$$
(15)

발화한계온도에 대한 의존성을 다루기 위해 식 (15)를 정리하여 자연 로그를 취하면 식 (17)이 된다.

T

ot

$$\ln\frac{\delta_c T_c^2}{\sigma a^2} = -\frac{E}{R}\frac{1}{T_c} + \ln\frac{Q_s A_o E}{KR}$$
(17)

이를 바탕으로 들깻묵의 두께별 실험으로부터 구한 발화한계온도를 이용하여 겉보기 활성화 에너지를 구하는데 필요한 값들을 Table 2에 나타내었다.

Table	2.	Variables	that	depend	on	critical	autoignition	temperature
		and thickr	ness f	for Perill	la o	il-cake		

a[m]	T <sub>c</sub> [K]	$\delta_c$	$\sigma$ [g/cm <sup>3</sup> ]	${\rm ln}\frac{\delta_c T_c^2}{\sigma a^2}$	$\frac{1}{T_c} \times 10^3 [K^{-1}]$
$1.5 \times 10^{-2}$	385.65	1		26.2222	2.5930
$2.5 \times 10^{-2}$	365.65	0.878	0.421	25.0941	2.7349
$3.5 \times 10^{-2}$	350.65	RO	CH 9	24.3374	2.8518

식 (17)과 Table 2로부터 들깻묵의 발화 및 비발화에 대한 결과를 그 래프로 나타내면 FIg. 14와 같다.



Fig. 14. Determination of activation energy for Perilla oil-cake.

식 (17)에서 
$$\ln \frac{Q_s A_0 E}{KR}$$
와  $\frac{E}{R}$ 는 항상 상수이므로,  $\ln \frac{\delta_c T_c^2}{\sigma a^2}$ 과  $\frac{1}{T_c}$ 에 대

하여 최소자승법으로 정리하면 다음의 식 (18)을 얻을 수 있다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{\sigma a^2} = 45.138 - 7.306 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c}$$
(18)

식 (18)에서 기울기의 절댓값을 나타내면 식 (19)가 된다.

또한 결정계수는 식 (21)과 같다.

$$R^2 = 0.9966 \tag{21}$$

#### 5. 결 론

본 연구는 기름집에서 유지를 취하고 남은 들깻묵을 사용하여 동일한 단면적을 기준으로 용기의 두께에 따른 자연발화온도 및 발화한계온도 를 측정하였다. 또한 물질의 발화위험성을 파악하기 위하여 겉보기 활 성화 에너지를 구함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 시료용기의 두께가 3 cm일 경우 들깻묵의 자연발화온도는 115 ℃
   이었으며, 발화한계온도는 112.5 ℃이었다.
- (2) 시료용기의 두께가 5 cm일 경우 들깻묵의 자연발화온도는 95 ℃
   이었으며, 발화한계온도는 92.5 ℃이었다.

(3) 시료용기의 두께가 7 cm일 경우 들깻묵의 자연발화온도는 80 ℃
 이었으며, 발화한계온도는 77.5 ℃이었다.

CH O

(4) 들깻묵의 겉보기 활성화 에너지를 구한 결과 60.7421 [kJ/mol]의 겉보기 활성화 에너지를 구하였으며, 결정계수는 0.9966이었다.

## 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 <sup>3</sup> ]
$C_{p}$	:	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]
Т	:	Mean temperature of internal system	[K]
$T_a$	:	Ambient temperature	[K]
$T_c$	:	Critical autoignition temperature	[K]
V	:	Volume of system	$[m^3]$
X	:	Coordinate	[ – ]

## Greek Letters

δ	:	Dimensionless reaction rate	[ - ]
ξ	:	Dimensionless distance	[ - ]
$\theta$	:	Dimensionless temperature	[ - ]
ρ	:	Density of mixture system	[mol/m <sup>3</sup> ]
σ	:	Density of sample	[kg/m <sup>3</sup> ]
$ au_d$	:	Dimensionless time	[ - ]

#### 참고 문헌

- (1) 박정주, "OIL-CAKES 발화 메커니즘 규명에 관한 연구", 인천대학 교 공학대학원 석사학위논문, pp. 1-2, 2013.
- (2) 최재욱, "有機溶劑와 粒狀活性炭의 自然發火 特性에 관한 研究", 동 아대학교 대학원 박사학위논문, pp. 3-6, 1994.
- (3) 소방청, "2011년~2017년 화재현황통계", 국가화재정보시스템(NFDS : National Fire Data System), https://www.nfds.go.kr/fr\_scls\_0201.jsf
- (4) J. W. Choi, Y. S. Mok and D. M. Ha, "A Study on Spontaneous Ignition of Hydroxy Propyl Methyl Cellulose", Journal of Korean Institute of Fire Science and Engineering, Vol. 15, No. 4, pp. 34–40, 2001.
- (5) 최유정, "화력발전소의 혼합물질로 사용되는 우드펠릿과 분말의 자 연발화 특성에 관한 연구", 부경대학교 대학원 석사학위논문, pp. 1-3, 2017.
- (6) J. W. Choi, S. Y. Kim, S. R. Lee and K. J. Choi, "A Study on the Ignition Induction Time and Temperature Distribution at Spontaneous Ignition of Activated Carbon", Journal of KIIS, Vol. 8, No. 3, pp. 44–49, 1993.
- (7) Y. S. Mok and J. W. Choi, "A Study on Autoignition Characteristics of Methylmethacrylate-butadiene-styrene Copolymer", Journal of

KIIS, Vol. 16, No. 3, pp. 83-88, 2001.

- (8) C. J. Kim, I. S. Park and C. H. Sohn, "Numerical Study on the Phenomenon of Spontaneous Ignition of Coal Stockpile", The Korean Society of Mechanical Engineers, Vol. 34, No. 7, pp. 721–727, 2010.
- (9) W. S. Lim and J. W. Choi, "Thermal Stability and Critical Ignition Temperature of RPF", Journal of Korean Institute of Fire Science and Engineering, Vol. 22, No. 1, pp. 99–104, 2008.
- (10) P. C. Bowes and P. H. Thomas, "Ignition and Extinction Phenomena Accompanying Oxygen dependent Self-Heating of Porous Bodies", Combustion and Flame, Vol. 10, No. 3, pp. 221–230, 1966.
- (11) A. Cameron and D. MacDowall, "The Self Heating of Commerical Powdered Activated Carbons", Journal of Applied Chemistry and Biotechnology banner, Vol. 22, No. 9, pp. 1007–1018, 1972.
- (12) 식품의약품안전처, 식품별 기준 및 규격, 식품 및 식품첨가물공전, https://www.foodsafetykorea.go.kr/foodcode/03\_02.jsp?idx=28
- (13) 류종욱, 최재욱, "최신 위험물질론", 비전 커뮤니케이션, pp. 249-374, 2013.
- (14) 오백균, 김정호, 송영호, 인세진, 전경수, 최돈묵, "위험물안전관리", 동 화기술, pp. 399-480, 2014.
- (15) S. Y. Wang, H. S. Hwang, S. H. Yoon and E. O. Choe,

"Temperature Dependence of Autoxidation of Perilla Oil and Tocopherol Degradation", Journal of Food Science, Vol. 75, No. 6, pp. 498–505, 2010.

- (16) S. Y. Wang and E. O. Choe, "Lipid Oxidation and Antioxidant Changes in Perilla Seeds during Heating", Korean Society of Food Science and Technology, Vol. 43, No. 6, pp. 711–718, 2011.
- (17) C. Severini, S. Romani, G. Dall'Aglio, P. Rovere, L. Conte and C. R. Lerici, "High Pressure Effects on Lipid Oxidation of Extra Virgin Olive Oils and Seed Oils", The Journal of Food Technology in Africa, Vol. 4, No. 2, pp. 65-68. 1999.
- (18) 安全工學協会, "火災", 海文堂, pp. 23-26, 1983.
- (19) I. Glassma and R. A. Yetter, "Combustion", Fourth Edition, London, UK, pp. 382–395, 2008.
- (20) 김원길, "옥탄가 변화에 따른 가솔린의 폭발특성과 자연발화에 관한 연 구", 부경대학교 대학원 박사학위논문, pp. 9-12, 2018.
- (21) D. A. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics", Princeton University Press, NJ, USA, pp. 202–266, 1955.
- (22) D. A. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics", 2nd, Trans by Appleton, Pleum Press, pp. 5–36, 1969.

- (23) 武田久弘,秋田一雄,"炭素粉末の 自然發火に關する 研究",安全工
   學, Vol. 14, No. 3, pp. 131-135, 1975.
- (24) Y. S. Mok, J. W. Choi, S. Y. Kim and K. J. Choi, "A Study on Spontaneous Ignition of Granulated Activated Carbon", Journal of KIIS, Vol. 6, No. 4, pp. 66–72, 1991.
- (25) 최재욱, 전성균, "소방안전공학", 화수목, pp. 92-93, 2018.
- (26) 현성호, 차정민, "위험물질론 이론과 실습", 동화기술, pp. 90-94, 2015.
- (27) R. Buggeln and R. Rynk, "Self-Heating In Yard Trimmings : Conditions Leading to Spontaneous Combustion", Journal of Compost Science and Utilization, Vol. 10, No. 2, pp. 162–182, 2002.
- (28) 坂口義孝, "環境溫度 變動の 自然發火 條件に 及ぼす影響",日本 橫浜國立大學 大學院 碩士 學位論文, pp. 47-49, 1987.
- (29) S. K. Lee and R. G. Choi, "New Combustion Engineering", Donghwa T. P. Co., Paju, Korea, pp. 50–51, 2009.
- (30) 임우섭, "Hydroxypropyl Methyl Cellulose 粉塵의 爆發特性에 관 한 研究", 부경대학교 공학박사 학위논문, pp. 52-54, 2005.
- (31) 강호정, "폐폴리우레탄폼의 자연발화 특성에 관한 연구", 부경대학 교 공학석사 학위논문, pp. 11-15, 2002.

(32) Nat'l Fire Protection, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", Society of Fire Protection Engineers, pp. 211–228 in Section 2, 2002.



# A Study on the AutoIgnition Characteristics of Perilla Oil-cake for Fire Preventation

#### Jae-Hoon Jeong

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

#### Abstract

In this study, autoignition temperature and critical ignition temperature were measured according to the thickness of containers based on the same cross-section area using perilla oil-cake after perilla oil had been obtained at an oil shop. In addition, in order to identify the ignition risk of the material, apparent activation energy was estimated, which has led to the following conclusions.

(1) When the thickness of the sample container was 3 cm, the autoignition temperature of the perilla oil press cakes was 115

 $^\circ\!\!\mathbb{C}$  and their critical ignition temperature 112.5  $^\circ\!\!\mathbb{C}.$ 

- (2) When the thickness of the sample container was 5 cm, the autoignition temperature of the perilla oil press cakes was 95 °C and their critical ignition temperature 92.5 °C.
- (3) When the thickness of the sample container was 7 cm, the autoignition temperature of the perilla oil press cakes was 80 °C and their critical ignition temperature 77.5 °C.
- (4) The apparent activation energy of the perilla oil press cakes was calculated to be 60.7421 [kJ/mol] and the coefficient of determination 0.9966.

## 감사의 글

석사과정의 시작부터 부족한 저를 아버지처럼 묵묵히 지도해주신 최재욱 지 도교수님의 노고와 은혜에 진심으로 감사드립니다.

학부생 때부터 많은 가르침과 교훈을 주셨으며, 본 논문이 나오기까지 많은 조언과 격려를 해주신 최준호 교수님, 구민성 교수님, 이치영 교수님께도 진심 으로 감사의 말씀을 올립니다.

생각이 짧고, 멀리보지 못하는 제가 어려움이 생길 때마다 많은 조언을 해 주시고, 고민해주신 김정훈 박사님과 부족한 저와 석사과정을 동고동락한 우 리 실험실의 최유정 박사과정, 박정욱, 고민환, 김시윤과 그 외의 학과 선·후 배님들에게도 감사의 말을 전합니다.

각자 다른 분야에 나가있음에도 친구인 이유 하나로 지루할 수 있는 저의 고민을 함께 나누고, 진심으로 저를 걱정해준 강경구, 손현부, 정훈재, 이기백 에게도 고마움을 표현합니다.

무엇보다도 제가 하는 모든 일을 응원해주시고, 걱정해주시며, 아낌없이 내 어 주시는 부모님과 바쁜 와중에도 항상 저를 찾아와 따뜻한 밥 한 끼를 먹여 주던 형님께도 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.

끝으로 저를 위해 많은 응원과 격려를 해주신 모든 분들께 감사드리며, 앞 으로 겸손한 마음으로 끊임없이 성장해나가는 사람이 되도록 노력하겠습니다.

2019. 01

#### 정 재 훈 올림