



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

주유소에서 판매되는 경유와 등유의 발화특성에 관한 연구



2012年 8月

釜慶大學校 産業大學院

安全工學科

金 德 鍾

工學碩士 學位論文

주유소에서 판매되는 경유와 등유의 발화특성에 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



安全工學科

金 德 鍾

金德鍾의 工學碩士 學位論文을 認准함

2012年 8月



主 審 工學博士 睦 演 洙 (印)

委 員 工學博士 朴 外 哲 (印)

委 員 工學博士 崔 載 旭 (印)

목 차

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1. 단일성분의 인화점	3
2.2. 혼합용액의 인화점	6
2.3. 자연발화의 열발화 이론	8
2.4. 소형 밀폐압력용기	13
3. 실험장치 및 방법	15
3.1. 실험장치	15
3.1.1. 인화점 실험장치	15
3.1.2. 자연발화 실험장치	18
3.1.3. 소형 밀폐압력용기 실험장치	21
3.2. 실험방법	24
3.2.1. 인화점 측정	24
3.2.2. 자연발화온도 측정	25
3.2.3. 소형 밀폐압력용기 압력 측정	26
4. 실험 결과 및 고찰	27

4-1. 인화점	27
4-2. 연소점	29
4-3. 경유 (100vol%)	31
4.3.1. 최저발화온도	31
4.3.2. 순간발화온도	33
4.3.3. 활성화에너지	35
4-4. 경유 (50vol%) + 등유 (50vol%)	37
4.4.1. 최저발화온도	37
4.4.2. 순간발화온도	39
4.4.3. 활성화에너지	41
4-5. 등유 (100vol%)	42
4.5.1. 최저발화온도	42
4.5.2. 순간발화온도	44
4.5.3. 활성화에너지	46
4-6. 소형 밀폐압력용기 시험에서의 압력변화	47
4-7. 소형 밀폐압력용기 시험에서의 온도변화	50
5. 결 론	52
참 고 문 헌	54
Abstract	56

1. 서 론

우리는 최근 뉴스에서 기름 값이 고공행진을 하고 있다는 내용을 자주 접하고 있다. 우리나라에서 가장 많이 수입하는 두바이유를 기준으로 최근 유가 변동 추이를 보면 1년 넘게 배럴당 100USD를 상회하고 있다. 2009~2010년도에만 해도 40~80USD를 기록하던 유가가 1년 넘게 0.25~1.25배 오르고는 떨어지지 않고 있으며 더욱이 당분간 이러한 추세가 계속될 것이란 전망이 나오고 있는 실정이다.¹⁾

사정이 이러하다보니 정부에서는 정유사 및 주유소를 상대로 가격을 내리기 위한 정책을 펼치고 있고, 서민들은 한 푼이라도 아끼려고 가격이 싼 주유소를 찾고 있는 것이다. 그런데 문제는 일부 주유소에서 유사 석유 제품을 판매하다가 적발되고 있다는 점이다. 예전에는 유사 휘발유 제품이 많이 적발되었지만 최근 들어서는 유사 경유 제품이 유통되다가 많이 적발되고 있다. 이른바 경유에 등유를 혼합한 물질이다. 유사 경유 제품을 이용하는 대부분의 소비자들은 자신도 모르게 그러한 제품을 이용하고 있으며 안전성에 대한 정보도 부족한 실정이다.

이에 이러한 유사 경유 제품에 대한 발화특성 및 안전성을 알아보고자 본 연구를 시작하게 되었다.

첫째, 시중의 주유판매소에서 판매하는 경유와 등유의 발화특성을 알아보고자 주유소에서 판매하는 경유와 등유를 직접 구입하여 각 물질의 인화점, 자

연발화점을 측정하고 온도변화에 따른 밀폐용기내의 압력변화를 측정하였다.

둘째, 유사 경유 제품에 대한 발화특성을 알아보고자 경유와 등유를 다양한 비율로 섞은 후 각 물질에 대한 인화점을 측정해 보았으며, 경유와 등유를 1:1로 섞은 물질의 자연발화점 및 온도변화에 따른 밀폐용기내의 압력변화 측정을 해 보았다.

본 연구가 주유판매소에 판매하는 경유와 등유 및 경유와 등유를 혼합한, 이른바 유사 경유 제품의 발화특성을 비교 평가하는데 기초 자료로 활용되기를 기대한다.



2. 이론적 배경

2.1. 단일성분의 인화점

가연성 액체 또는 고체의 온도가 상승하면 그 표면의 가연성가스 농도가 짙어지게 되고 연소가 가능한 최소 농도에 이르면 인화하게 되는데 이를 인화점 혹은 하부인화점이라고 부른다. 온도가 계속 상승하여 농도가 짙어지면 마침내 연소상한계에 도달하게 되고 연소가 가능한 최고 농도범위의 온도를 상부인화점이라고 부른다. 하부인화점과 상부인화점 사이의 온도 범위를 벗어나게 되면 인화는 일어나지 않는다.

혼합가스의 인화점은 폭발하한과 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서 인화성 액체의 증기압 곡선과 폭발하한 및 폭발상한값을 실험을 통하여 구하고 이들 값으로부터 하부인화점과 상부인화점을 찾을 수 있으며, 반대로 인화성 액체의 하부인화점과 상부인화점을 측정하여 폭발하한과 폭발상한을 구할 수 있다.

가연성 액체의 기액(氣液)평형상태에 있어서 단일성분계의 상전이 관계를 증기압(P)과 절대온도(T)로 나타내는 Clausius-Clapeyron식은 식 (1)과 같이 정의된다.²⁾

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\lambda_T}{RT^2} \quad (1)$$

여기서 λ_T 는 온도 T에서 액체의 분자증발열이며 기화된 증기상을 이상기체

라 가정하고 $V_\ell \ll V_g$ 이라 하면, 식 (1)을 적분하여 식 (2)를 구할 수 있다.

$$\ln P = A - \frac{\lambda_T}{RT} = A - \frac{B}{T} \quad (2)$$

이 식으로부터 증기압 P 의 대수와 절대온도 T 의 역수는 서로 직선적 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 증기의 비이상성과 온도범위에 따른 편차를 최소화하기 위해 임계특성이 고려된 식 (4)는 Riedel식을 사용하여 $(\ln Pr^*)^{(0)}$ 와 $(\ln Pr^*)^{(1)}$ 을 구하고 이를 식 (6)의 Pitzer식에 대입하면 $\ln Pr^*$ 을 산출할 수 있다.³⁾

$$P_r^* = P^*/P_c, \quad T_r = T/T_c \quad (3)$$

$$\ln P_r^* = A - \frac{B}{T_r} + C (\ln P_r^*) T_r + D T_r^6 \quad (4)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (5)$$

$$\ln P_r^* = (\ln P_r^*)^{(0)} + \omega (\ln P_r^*)^{(1)} ; \quad T_r = Const \quad (6)$$

여기서 식 (4)는 식 (2)의 편차 보정된 실험식이며, 식 (3)의 Pr^* 와 T_r 는 각각 환산증기압과 환산온도를 나타내고, 식 (4)의 각 상수 값을 Table 1에 나타내었다.⁴⁾

인화성 액체의 폭발 하한계를 $L_1(\%)$, 상한계를 $L_2(\%)$ 라 하고 이에 상당하는 가연성 혼합증기중의 증기의 분압을 각각 $P_1^*(\text{mmHg})$, $P_2^*(\text{mmHg})$ 라고 하면

다음과 같은 식 (7)과 식 (8)의 관계식이 성립한다.

$$P_1^* = 7.6L_1 \quad (7)$$

$$P_2^* = 7.6L_2 \quad (8)$$

P_1^* 의 증기압에 해당하는 온도 $t_1(^{\circ}\text{C})$ 은 하부인화점, P_2^* 의 증기압에 해당하는 $t_2(^{\circ}\text{C})$ 는 상부인화점이 된다. 이상의 관계로부터 유통법에 의한 하부인화점과 상부인화점을 측정하고, 이미 알고 있는 증기압-온도관계의 자료들로부터 증기압-온도선도를 작도하면 인화점에 해당하는 증기압을 이 선도에서 직접 읽을 수 있으며, 식 (7), (8)로부터 폭발하한과 폭발상한을 구할 수 있다.

Table 1. Values of various constant for Riedel equation

상 수	A	B	C	D
$(\ln P_r^*)^{(0)}$	5.92714	6.09648	-1.28862	0.169347
$(\ln P_r^*)^{(1)}$	15.2518	15.6875	-13.4721	0.43577

2.2. 혼합용액의 인화점

2성분계 혼합용액 및 다성분계의 혼합용액에 대하여 용액과 증기상이 평형에 있을 때는 1성분계의 Clausius-Clapeyron식이 정압 및 정조성하에서 성립한다.⁵⁾

먼저 2성분계 혼합용액을 이상용액(ideal solution)으로 가정하면, Raoult의 법칙이 성립하므로 전압(全壓)은 식 (9), (10)으로부터 구할 수 있다.⁶⁾

$$P_A = X_A P_A^0, \quad P_B = X_B P_B^0 \quad (9)$$

$$P_t = P_A + P_B = X_A P_A^0 + X_B P_B^0 \quad (10)$$

식 (10)의 전압 P_t 를 식 (2)에 대입하면 전압 P 의 대수와 절대온도 T 의 역수와의 관계는 2성분계 혼합용액에서도 직선관계가 성립함을 알 수 있다. 또한 3성분계 혼합용액 및 다성분계에 대해서도 용액과 증기상이 평형에 있을 때, 이상용액이면 Raoult 법칙이 성립하므로, 3성분계는 식 (11), (12)와 같이 나타내고, 다성분계는 식 (13), (14)와 같이 나타낼 수 있다

$$P_A = X_A P_A^0, \quad P_B = X_B P_B^0, \quad P_C = X_C P_C^0 \quad (11)$$

$$P_t = P_A + P_B + P_C = X_A P_A^0 + X_B P_B^0 + X_C P_C^0 \quad (12)$$

$$P_A = X_A P_A^0, \quad P_B = X_B P_B^0, \quad P_C = \quad, \quad P_D = \dots\dots \quad (13)$$

$$P_t = P_A + P_B + P_C + P_D \dots\dots = X_A P_A^0 + X_B P_B^0 + \dots\dots \quad (14)$$

여기서, 식 (12), (14)를 식 (2)에 대입하면 전압 P 의 대수와 절대온도 T 의 역수관계는 역시 직선관계임을 알 수 있다.

이와 같은 이론을 바탕으로 혼합용액의 증기압-온도선도를 작성하고, 이상용액인 혼합용액에 대하여 유통법에 의해 하부인화점과 상부인화점을 측정하여, 하부인화점 및 상부인화점에 해당하는 증기압을 구하여 식 (7), (8)에 의해 하부인화점과 상부인화점에 해당하는 폭발하한과 폭발상한을 구할 수 있다.



2.3. 자연발화의 열발화이론^{7~10)}

2.3.1. Semenov 이론

자연발화는 계내의 축열과정의 결과로 일어나는 것으로써 내부에서의 방열과 발열의 속도균형의 차이에서 발생하는 것이다. 즉, 계 외부로의 방열이 계 내부에서의 발열보다 작을 때 계 내의 축열이 진행되고 이것이 쌓여서 일정 온도에 다다르면 자연발화가 일어나는 것이다.

일반적으로 열 발화이론은 두 가지로 대별할 수 있으며, 액체의 자연발화는 Semenov 이론을 적용하고, 고체의 자연발화는 Frank-Kamenetskii의 열발화 이론을 적용하는 것이 바람직하다. 자연발화는 화학반응에 의한 발열속도와 계외로의 방열속도에 의해서 발생하게 되므로 Fig.1과 같이 나타낼 수 있다.

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

열발화이론은 발열반응에 의하여 생성된 열과 반응영역에서 전도, 대류 및 복사에 의해 방산되는 열과의 평형의 문제를 취급하는 이론으로, 발화현상을 계내에서의 발열속도와 계외로의 방열속도와 평형의 문제로 생각하여 발화가 일어나는 한계조건을 수학적으로 도입한 것이 Semenov 이론이다. 발화가 일어나기까지의 유도기간 내에서는 연료의 소비는 그렇게 많지 않다고 생각하

여 이것을 무시하는 것으로 했으며, 발열량이 큰 계내는 0차 반응을 가정하고 있으므로 반응물이 모두 소비될 때까지 계의 온도는 T 로 유지되며, 반응속도의 온도의존성은 Arrhenius형을 따르고 계외로의 방열속도는 온도 T 와 주위 온도 T_a 와의 차이에 비례하는 Newton형의 냉각법칙을 따르는 것으로 가정하면 식(1)과 같이 에너지 방정식이 성립한다.

$$C_p V(dT/dt) = QVC_0^n k_0 \exp(-E/RT) - \alpha S(T - T_a) \quad (15)$$

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

Fig. 1에서 발화가 일어나는 한계는 곡선과 직선이 만나는 경우가 되며, 이때 내부온도는 $(\Delta T)_c = T_c - T_a$ 만큼 상승하여 멈춘다. 결국 정상상태가 얻어지는 최대치로, 식 (15)의 정상방정식에 접선의 조건을 사용하면 식(16), (17)과 같이 된다.

$$[QVC_0^n k_0 \exp(-E/RT)]_c = [\alpha S(T - T_a)]_c \quad (16)$$

$$[d\{QVC_0^n k_0 \exp(-E/RT)\}/dT]_c = [d\{\alpha S(T - T_a)\}/dT]_c \quad (17)$$

접선조건의 결과로 식 (18)이 얻어지고, 그 근은 식 (19)와 같다.

$$T_c^2 - (E/R)T_c + (E/R)T_a = 0 \quad (18)$$

$$T_c = (E/2R) \{1 \pm (1 - 4RT_a/E)^{1/2}\} \simeq T_a + R T_a^2/E \quad (19)$$

그러므로 발화가 일어나지 않는 최대의 온도상승 $(\Delta T)_c$ 는 식 (20)으로 나타낼 수 있다.

$$(\Delta T)_c \equiv T_c - T_a \simeq (R T_a^2/E) \quad (20)$$

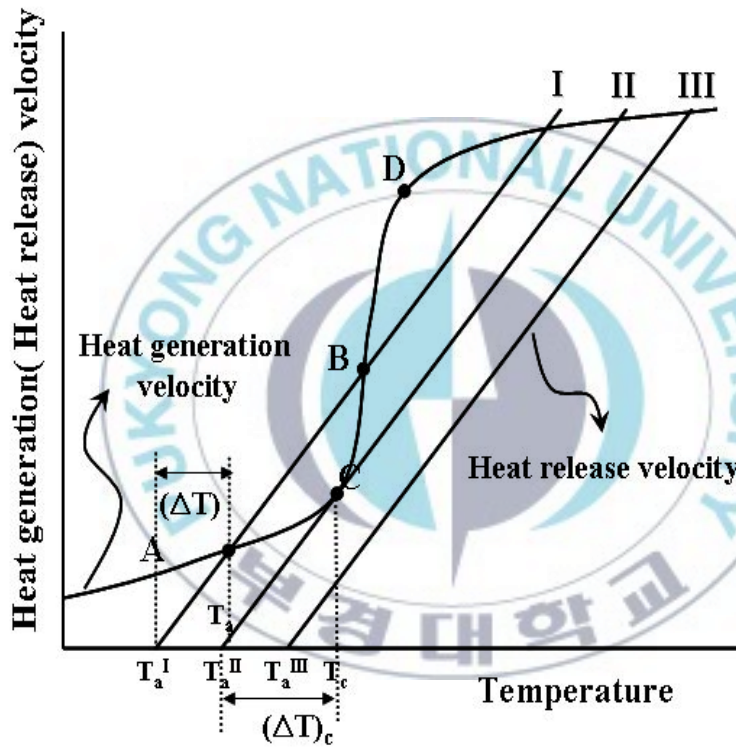


Fig. 1 Relation between heat generation and heat release in autoignition.

2.3.2 Frank-Kamenetskii 이론

가연성 고체물질의 자연발화에는 산소가 필요하므로 확산을 고려할 필요가 있으나, 확산의 영향은 발화한계온도 부근까지는 그다지 크지 않으므로, 본 연구에서는 산소의 확산과 그에 따른 기체-고체간의 열전달을 고려하지 않고, 계내의 온도분포를 고려한 Frank-Kamenetskii¹¹⁾의 열발화이론을 적용하였다.

따라서 Fourier의 열전도식에 Arrhenius형의 반응식을 조합시켜 축대칭 1차원의 형상을 고려하여 열전도도가 온도와 장소에 의존하지 않는다고 하고, 0차 반응으로 보면 에너지방정식은 식 (21)이 된다.

$$C_p \rho \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{J}{X} \frac{\partial T}{\partial X} \right) + Q A_0 \exp^{-E/RT} \quad (21)$$

단, J는 형상을 나타내는 파라미터로서 J=0은 무한평판, J=1은 무한원주, J=2는 구의 경우이다.

식 (21)을 해석하기 위해 무차원변환을 위하여 무차원온도 Θ , 무차원좌표 ξ , 무차원시간 τ 를 도입한다.

$$\Theta = \frac{E}{RT_a} (T - T_a) \quad (22)$$

$$\xi = \frac{X}{a} \quad (0 \leq \xi \leq 1) \quad (23)$$

$$\tau = \frac{Kt}{C_p \rho a^2} \quad (24)$$

식 (22) ~ (24)을 사용하여 식 (21)을 풀면 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \tau^2} + \frac{J}{\tau} \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} + \delta \exp(\Theta) \quad (25)$$

여기서 δ 는 식 (21)을 푸는 과정에서 발열속도 항에 도입되어야 하는 무차원 반응속도로서 Frank-Kamenetskii 파라미터라고도 하며 식 (26)과 같다.

$$\delta = \frac{E Q_a^2 C_0^n A_0 \exp^{-E/RT_a}}{KRT_a} \quad (26)$$



2.4. 소형 밀폐압력용기¹²⁾

유엔 경제사회이사국의 위험물 운송에 관한 전문가 위원회(United Nations Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods)에서는 위험물의 분류과정, 시험방법 등을 권고사항으로 규정하여 수송·취급과정에서 안전을 확보할 수 있도록 전 세계적으로 권장하고 있으며, 이것은 Orange book에 수록되어 있다.

이 분야에서 MEK-PO는 밀폐조건하에서 가열된 물질의 분해 격렬도를 측정하는 방법으로 압력용기시험을 추천하고 있으며, 이 방법에는 Koenen test, Dutch Pressure Vessel Test(DPVT) 및 United States Pressure Vessel Test(USPVT) 등이 있다. 이들 중 DPVT와 USPVT는 다음과 같은 문제점이 지적되고 있다.

- ① 분해곡선의 분해개시온도가 비점에 가까울 때 위험성의 측정이 불명확하다.
- ② 시료용기 속에 있는 시료가 가끔 증류되고 용기의 냉각부분에서 응축되어 위험성 평가의 불확실성을 초래한다.
- ③ 시험 결과의 재현성이 좋지 못하다.
- ④ 시험방법은 위험성의 상대적 비교는 가능하나 절대평가는 불가능하다.

결과적으로 위에서 언급한 문제점을 극복하기 위해서 K.Hasegawa와 J. Peng이 개량형 밀폐압력용기시험법(modified closed type of pressure vessel test)을 고안하였으며 다음과 같은 관점에 바탕을 두고 설계되었다.

- ① 밀폐압력용기를 사용한다.
- ② 분해격렬도를 평가하기 위하여 온도와 압력의 시간적 변화를 측정한다.
- ③ 시료용기 전체가 균일하게 점진적으로 가열된다.
- ④ 시료의 분해가 촉진되는 것을 피하기 위해 얇은 유리관이 시료용기로 사용된다.
- ⑤ 압력용기, 전기히터, 시험통제 및 자료 분석을 위한 software의 소형화에 의해 실험이 아주 효율적으로 실행된다.

이러한 장점들은 OECD-IGUS-EOS (Organization for Economic Cooperation and Development-International Group of Experts on the Explosion Risk of Unstable Compounds-Energetic and Oxidizing Substances)에서 논의되어 UN recommendations에 제안되어져 있다.



3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

3.1.1. 인화점 실험장치

인화점을 측정하는 방법은 KS M 2010¹³⁾에 규정되어 있으며, 일반적으로 80℃를 기준으로 하여, 그 이상은 개방식을 사용하고, 그 미만의 온도에서는 밀폐식을 사용하는 것이 물성치의 정확성이 높다.

본 연구에서는 Tag밀폐식 시험기로서 시험용기는 바닥이 평평한 원통형으로 시료용기를 가열 또는 냉각하기 위하여 중탕조가 설치되었으며, 시험물질의 증기발산을 방지하기 위하여 덮개로 밀폐시켜 개폐기를 조작함에 따라 구멍이 열리게 되고, 이와 동시에 시험불꽃이 그 중심에서 내부의 시료에 접촉 시킴에 따라 인화를 확인할 수 있다. 시료량의 혼합비율은 경유 100vol%부터 등유를 20vol%씩 혼합하면서 등유 100vol% 시료까지 6개의 시료로 실험을 하였으며 추가로 경유 50vol% + 등유 50vol%의 시료도 실험을 하였다.

Fig. 2는 실험장치의 개략도를 나타내었으며, Photo. 1에는 인화점 측정장치를 사진으로 나타내었다.

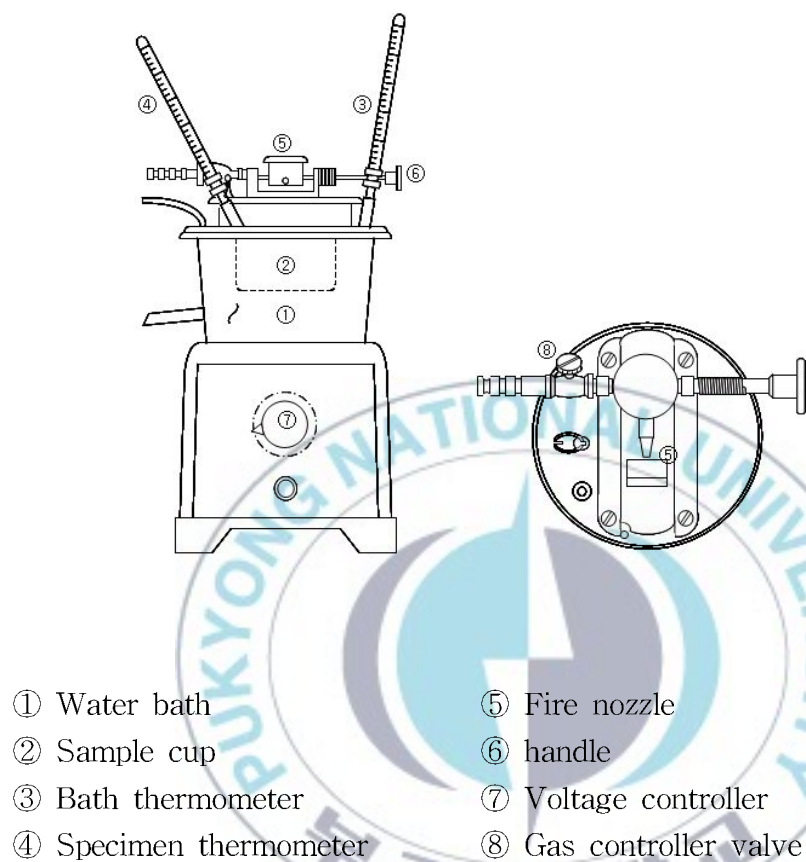


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus
for flash point measurement.

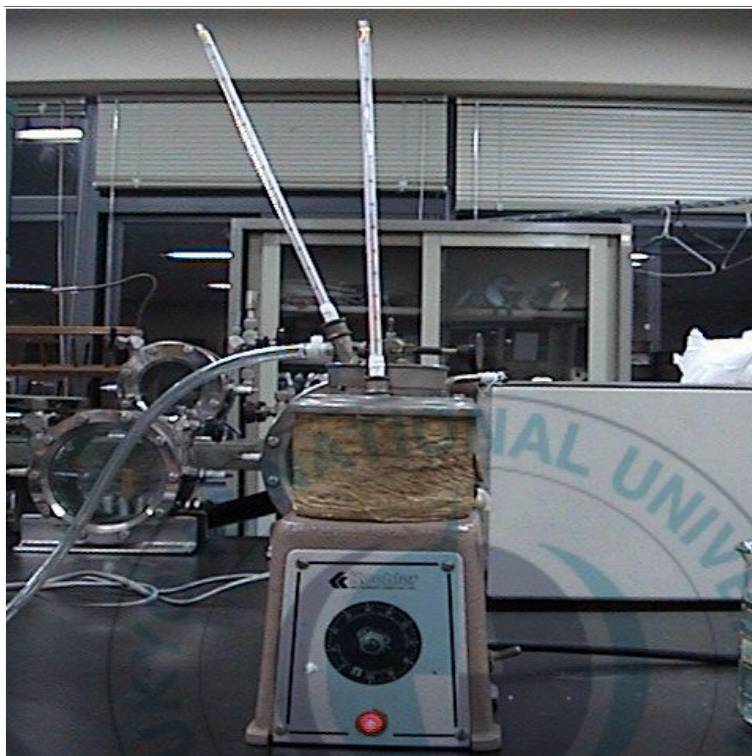


Photo. 1 The picture of experimental apparatus for flash point measurement.

3.1.2. 자연발화 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치는 자연발화온도 측정장치로 가장 많이 사용되고 있는 ASTM¹⁴⁾식 장치로서 액체석유제품의 발화온도를 측정하는 방법으로 규격화되어 있는 방법이다. 이것은 일정온도로 가열한 용기 내에 시료를 떨어뜨려 발화온도를 측정하며, 그 개략도를 Fig. 3에 나타내었으며, Photo. 2에는 자연발화 측정장치를 사진으로 나타내었다.

액체의 자연발화를 측정하기 위하여 전기로 내에 250ml의 파이렉스제 삼각플라스크를 넣고 고정시켜 측정용기로 사용하였으며, 0.3mm의 Chromel-Alumel 열전대를 플라스크의 상부, 하부 및 측부에 밀착시켜 사용하였다. 이 외에 발화의 유무를 관찰하기 위해 반사경을 용기 상부에 설치하였으며, 측정용기 내의 증기를 치환하기 위하여 공기압축기를 사용하였다. 시료량의 채취는 미국 Hamilton제로서 250 μ l, 500 μ l용 마이크로실린더를 사용하였으며, 발화지연시간의 측정은 정도 1/100초인 Kappa제 정밀 초시계를 사용하였다.

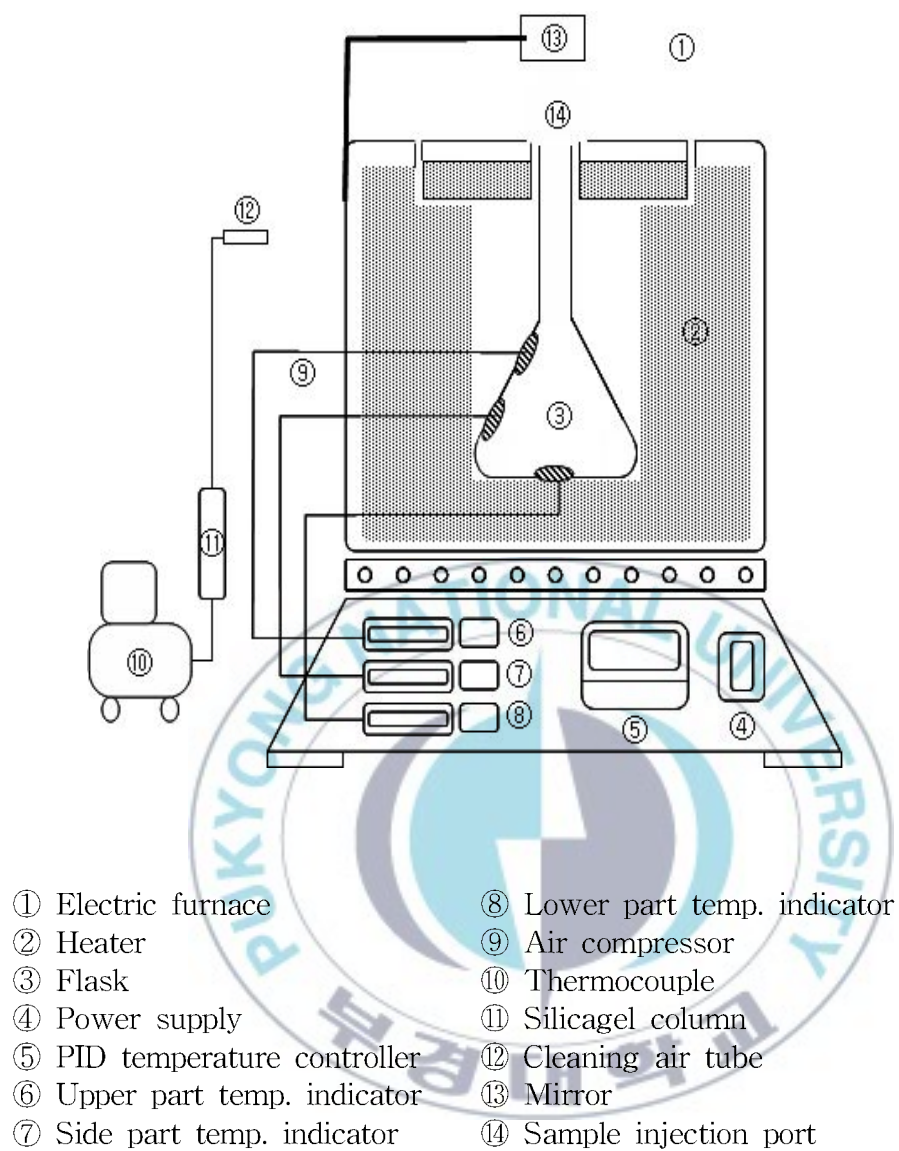


Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus for spontaneous ignition measurement.



Photo. 2 The picture of experimental apparatus for spontaneous ignition measurement.

3.1.3. 소형 밀폐압력용기 실험장치

경유, 등유 및 그 혼합물질의 분해폭발 위험성을 평가하기 위하여 K. Hasegawa와 J. Peng이 OECD-IGUS-EOS(Organization for Economic Cooperation and Development International Group of Experts on the Explosion Risk of Unstable Compounds Energetic and Oxidizing Substances)에서 논의되어 UN recommendations에 제한되어진 개량형 밀폐용기 시험법을 모델로 Mini cup pressure vessel tester(MCPVT)장치는 Photo. 3과 같으며, 본 연구에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 4에 나타내었다.

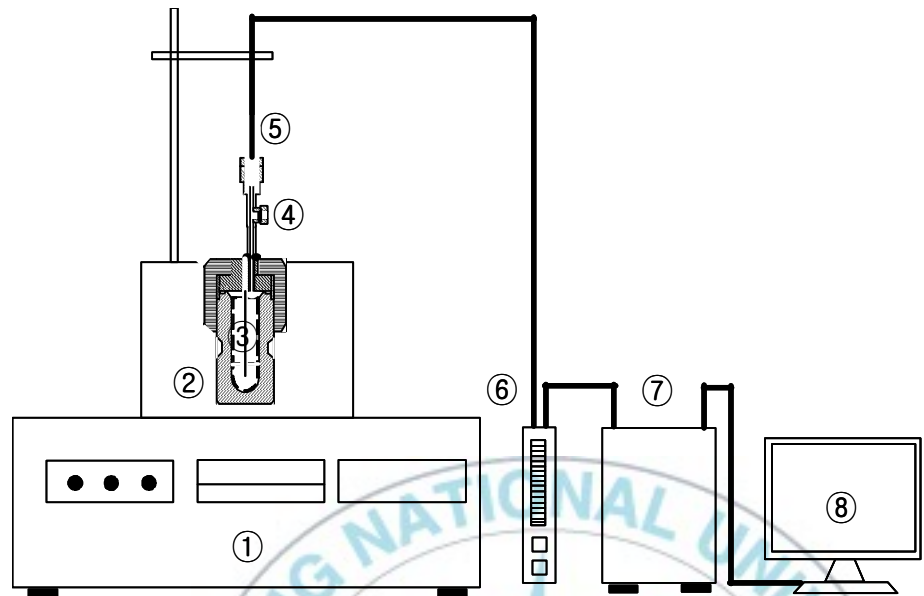
소형압력용기 시험기는 외형이 73×63mm이고, 용기의 표면에서 상부까지 관의 길이는 약 170mm로 하였다. 용기의 내부는 Φ 14mm×20mm의 내용적을 가진 밀폐형으로서 재질은 STS 316으로 제작하였다.

압력측정은 고온에서도 압력게이지의 손상을 방지하기 위하여 용기의 중심으로부터 Φ 5.5mm×170mm관의 꼭대기에 압력게이지를 부착할 수 있게 하였다. 또한 시험용기내의 이상폭발시 안전성 확보를 위하여 파열판을 설치하여 위험성을 최소화 하였다.

온도변화에 따른 분해거동을 관찰하기 위하여 온도측정용으로 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D 1.0mm)를 사용하였으며, 압력을 측정하기 위한 압력센서는 Kyowa제 PGM 100KD를 사용하였다. 또한 시료의 열분해 거동을 위하여 가열용 전기로는 0~1000℃의 승온이 가능한 구조로서 소형압력용기 시험기가 장착될 수 있도록 제작하였다.



Photo. 3 The picture of experimental apparatus
for mini cup pressure vessel tester.



- | | |
|----------------------------|-----------------------------------|
| ① Furnace | ⑤ Pressure sensor |
| ② Mini cup pressure vessel | ⑥ Amplifier |
| ③ Thermocouple | ⑦ A/D converter & Signal terminal |
| ④ Rupture disk | ⑧ Computer |

Fig. 4 Schematic diagram of experimental apparatus
for mini cup pressure vessel tester.

3.2. 실험방법

3.2.1. 인화점 측정

인화점은 ASTM D-56 k145의 밀폐식 인화점 시험장치와 시료 등을 준비하여 메스실린더를 사용해서 시료를 $50 \pm 0.5\text{ml}$ 를 취하고, 시료컵의 최종액면이상을 짓지 않도록 주의해서 전량을 시료컵에 넣고, 시료표면의 기포가 없어지면 상부의 뚜껑을 덮는다.

시료내의 온도를 상승시키기 위하여 외통의 승온속도는 약 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 조작하여 전원을 넣는다.

시험불꽃을 점화하고 불꽃의 크기를 표준구에 맞추고, 개폐기를 작동시켜서 시험불꽃을 시료컵에 접근시킨 후 인화의 유무를 판별하고 원래의 상태로 되돌린다. 이 조작은 약 1초간에 원활하게 하고, 이때 시험불꽃을 급격히 내리거나 올려서는 안 된다.

따라서 시료컵 내부에 명확하게 인화가 확인되면 그 온도를 인화점으로 기록하고 즉시 가열을 중단한다. 또한 동일한 방법으로 실험을 3회 반복 실시하여 최저온도를 인화점으로 한다.

3.2.2. 자연발화온도 측정

파이렉스제 시험용기의 상부, 하부 및 측부에 열전대를 밀착시키고, 온도제어장치로 측정 온도를 미리 설정하고 AC 220V의 전원을 공급한다. 발화측정장치 내의 온도가 측정온도에 도달하게 되면 마이크로실린더로 시료를 채취하여 플라스크의 상부에서 수직으로 일시에 주입함과 동시에 스톱워치를 눌러 발화할 때까지의 발화지연시간을 측정한다.

발화의 유무는 플라스크 내에서 발화하는 화염을 반사경에 의해 육안으로 관찰하여 판정한다.

만약 5분이 경과하여도 발화하지 않는 경우에는 발화하지 않는 것으로 간주하고, 플라스크 내에 압축공기를 불어 넣어 잔류성분을 제거한 후 1회의 측정을 마친다.

그 후 다음측정 준비로서 발화의 유무에 관계없이 압축공기를 충분히 불어 넣어 플라스크 내의 오염가스를 신선한 공기로 치환한다.

동일한 시료량으로써 온도를 낮추면서 발화하지 않는다고 판단되는 온도까지 이 조작을 10회 반복하여 한계온도를 구하고 또한 시료량을 변화시켜서 동일한 실험조작으로 최저발화한계온도를 구한다. 또한 최저발화한계온도를 구한 시료량으로부터 온도를 상승시켜 발화될 때까지의 지연되는 측정시간이 1초가 되는 온도를 측정하여 그 물질의 순간발화온도를 구하였다.

3.2.3. 소형 밀폐압력용기 압력 측정

소형 밀폐압력용기 실험에서는 경유 100vol%, 등유 100vol%, 경유50vol% + 등유50vol% 의 시료 순으로 실험을 진행하였으며, 최고상승온도와 온도상승속도를 결정하기 위하여 수차례에 걸쳐 예비실험을 진행하였다.

본 연구에서는 전기로의 온도상승속도를 5°C/min으로 하였으며 전기로의 최고온도는 700°C로 설정하였다. 또한 마이크로저울에 6ml의 시험관을 넣고 저울의 눈금을 '0'으로 설정한 후 마이크로 주사기를 이용하여 시료를 1±0.1g의 양만큼 준비하였다. 이 시험관을 밀폐압력용기 내부에 넣고 열전대와 압력센서의 위치를 확인한 후 패킹을 이용하여 압력용기를 완전히 밀폐시켜 실험을 진행하였다.



4. 실험 결과 및 고찰

4.1. 인화점

Fig. 4는 주유소에서 판매하는 경유와 등유의 농도 변화에 따른 인화점을 나타낸 것으로써 등유 100vol%일 경우 41℃를 구하였으며, 경유 100vol%의 인화점은 45℃를 구하였다. 그리고 등유와 경유의 비율을 각각 80 : 20 vol%, 60 : 40 vol%, 50 : 50 vol%, 40 : 60 vol%, 20 : 80 vol%로 하여 인화점을 측정하였을 경우 42 ~ 44℃를 구하였으며, 경유의 비율이 높아질수록 온도가 올라가는 경향을 나타내었다. 이것은 경유의 끓는점이 등유의 끓는점보다 높아서 이 같은 현상을 보여주는 것으로 사료된다.



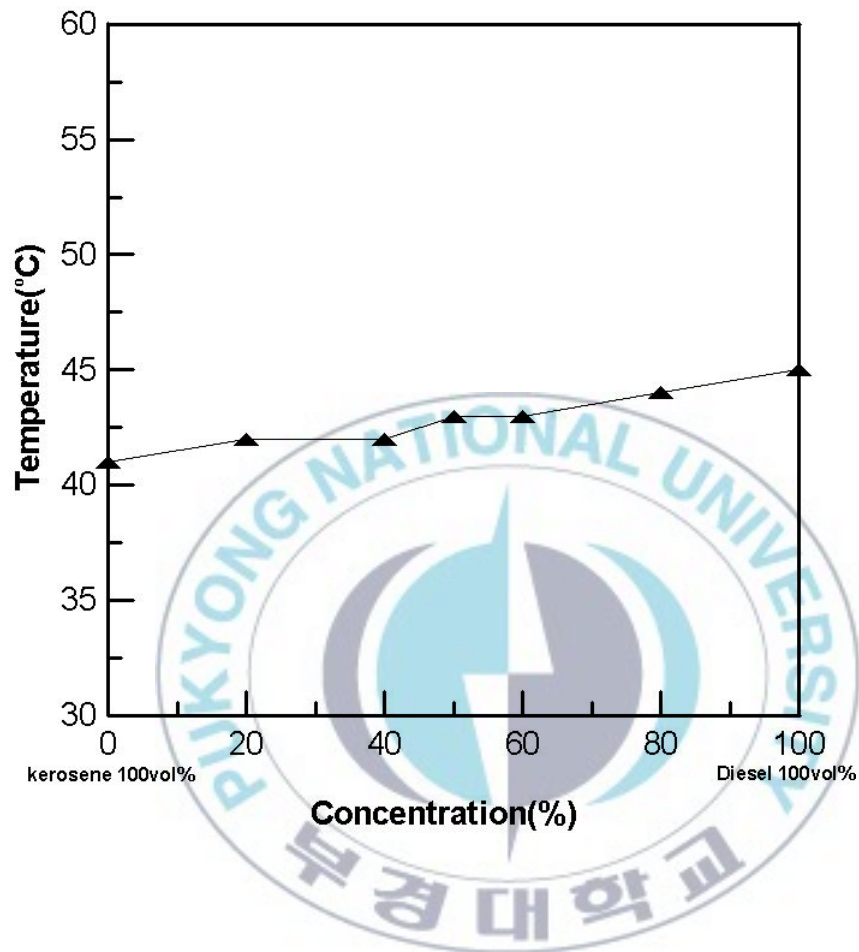


Fig. 4 Relative diagram between concentration and temperature for Flash points of Diesel and Kerosene mixture.

4.2. 연소점

Fig. 5는 주유소에서 판매하는 경유와 등유의 농도 변화에 따른 연소점을 나타낸 것으로서 인화점보다 2~3℃가량 높게 나타났으며 인화점 측정의 실험 결과와 매우 유사한 경향을 나타내었다. 등유 100vol%일 경우 연소점은 43℃를 구하였으며, 경유 100vol%의 연소점은 47℃를 구하였다. 또한 등유와 경유의 비율을 각각 80 : 20 vol%, 60 : 40 vol%, 50 : 50 vol%, 40 : 60 vol%, 20 : 80 vol%로 하여 구한 연소점은 각각 43 ~ 46℃로써 인화점을 측정한 실험결과와 동일하게 경유의 비율이 높아질수록 온도가 올라가는 경향을 나타내었다.



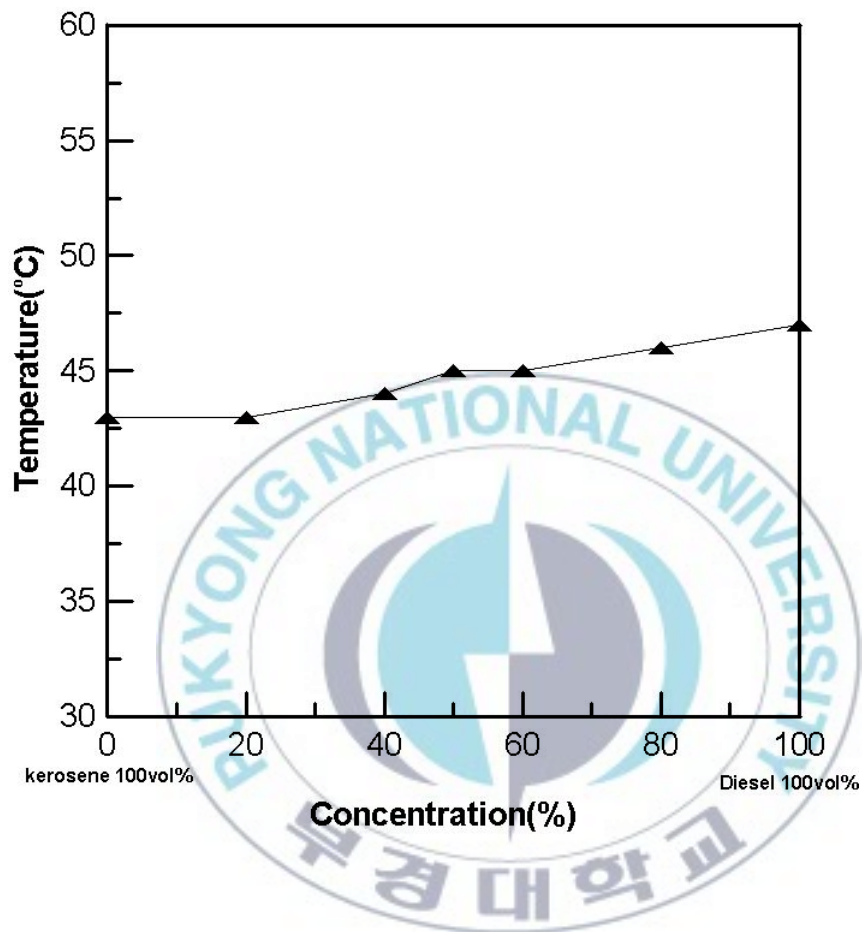


Fig. 5 Relative diagram between concentration and temperature for Combustion points of Diesel and Kerosene mixture.

4.3. 경유 (100vol%)

4.3.1. 최저발화온도

경유와 등유에 대한 자연발화의 위험성을 알아보기 위하여 다양한 시료량에 대하여 온도를 변화시켜 발화한계온도를 구하였다. 이와 같이 시료량과 발화한계온도의 관계를 그림으로 도시하면 발화영역과 비발화영역으로 구분되는 발화한계온도 곡선을 얻을 수 있으며, 발화영역 내에서 최저의 한계온도가 그 시료의 최저발화온도이다. 이러한 최저발화온도는 온도, 시료량, 시료의 성분비, 발화지연시간의 수치로써 나타낸다.

또한 동일한 온도에 있어서도 시료량에 따라 발화지연시간이 다른 경우가 일반적이므로 온도와 발화지연시간과의 관계를 일률적으로 정의한다는 것은 곤란하지만 자연발화에 대한 위험성을 파악할 수 있는 중요한 자료로 위험물질의 안전성 평가에 응용할 수 있다.

본 연구에 사용된 시료의 양은 $50\mu\text{l}$ 에서 $600\mu\text{l}$ 까지의 범위에서 행하였으며, $50\mu\text{l}$ 의 간격으로 변화시켜 발화한계온도와 최저발화온도를 구하였다.

Fig. 6은 경유의 발화한계온도를 측정하여 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 발화한계온도 곡선을 구할 수 있었으며, 이 중에서 최저의 한계온도가 시료의 최저발화온도로써 $250\mu\text{l}$ 에서 225°C 를 구하였다.

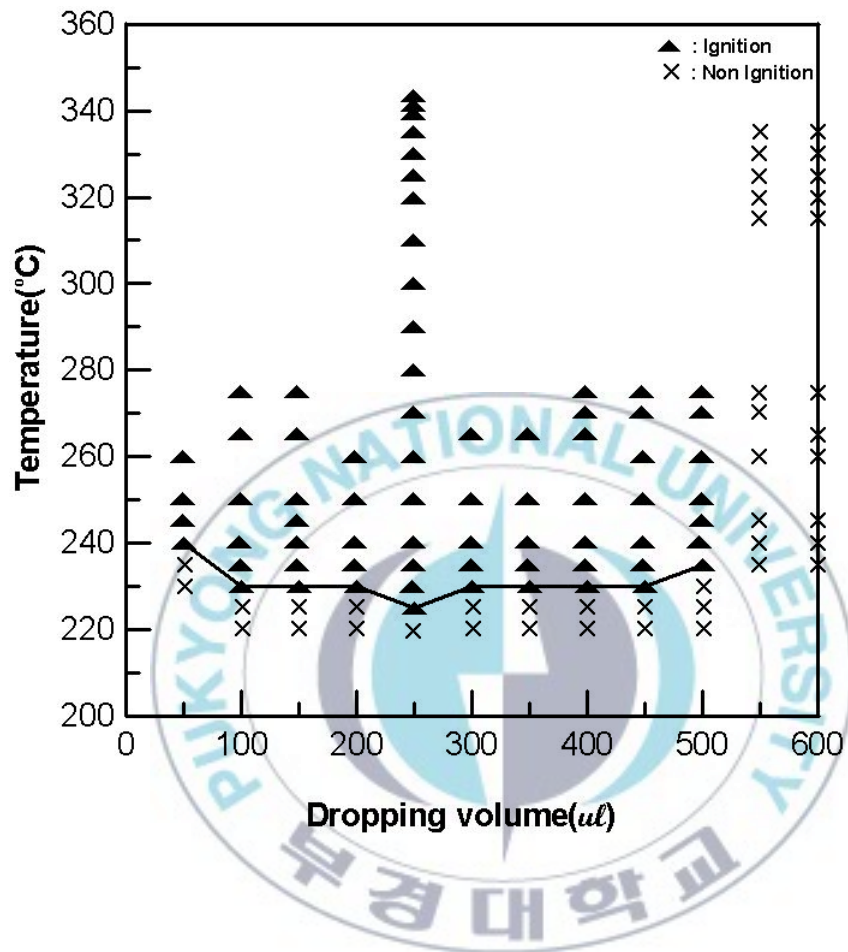


Fig. 6 Relative diagram between ignition temperature and dropping volume for Diesel.

4.3.2. 순간발화온도

한 가지 물질로 시료량을 변화시켜가며 발화한계온도를 구할 경우, 그 물질의 최저발화온도를 구할 수 있다. 어떤 물질이 높은 온도에서 순간적으로 발화되어 최대폭발이 일어나는 큰 위험성이 존재하는 경우가 발생하므로 가연성 물질의 자연발화를 측정하여 최저발화온도를 구하는 것이 중요하다.

일반적으로 발화지연시간이 긴 최저발화온도 부근에서 시료량의 차이에 따른 지연시간의 영향은 크고, 온도가 상승함에 따라 지연시간이 짧게 되어 이에 대한 영향이 점차 줄어진다. 그러므로 최저발화온도를 구한 지점의 시료량에 대하여 온도를 계속 상승시켜가며 발화되는 시간이 1.0초에 도달할 때 온도를 구하고, 그 점을 순간발화온도라 하였으며 그때까지의 온도구간에서 온도와 발화지연시간의 관계를 구하였다.

Fig. 7은 경유의 최저발화온도를 구한 250 μ l의 동일한 시료량으로 온도를 상승시켜 가면서 발화지연시간을 측정한 결과를 보여주고 있다. 그 결과, 최저 발화점인 225℃로부터 온도를 상승시켰을 때 발화지연시간이 1.0초가 되는 순간발화온도는 344℃임을 알 수 있었다.

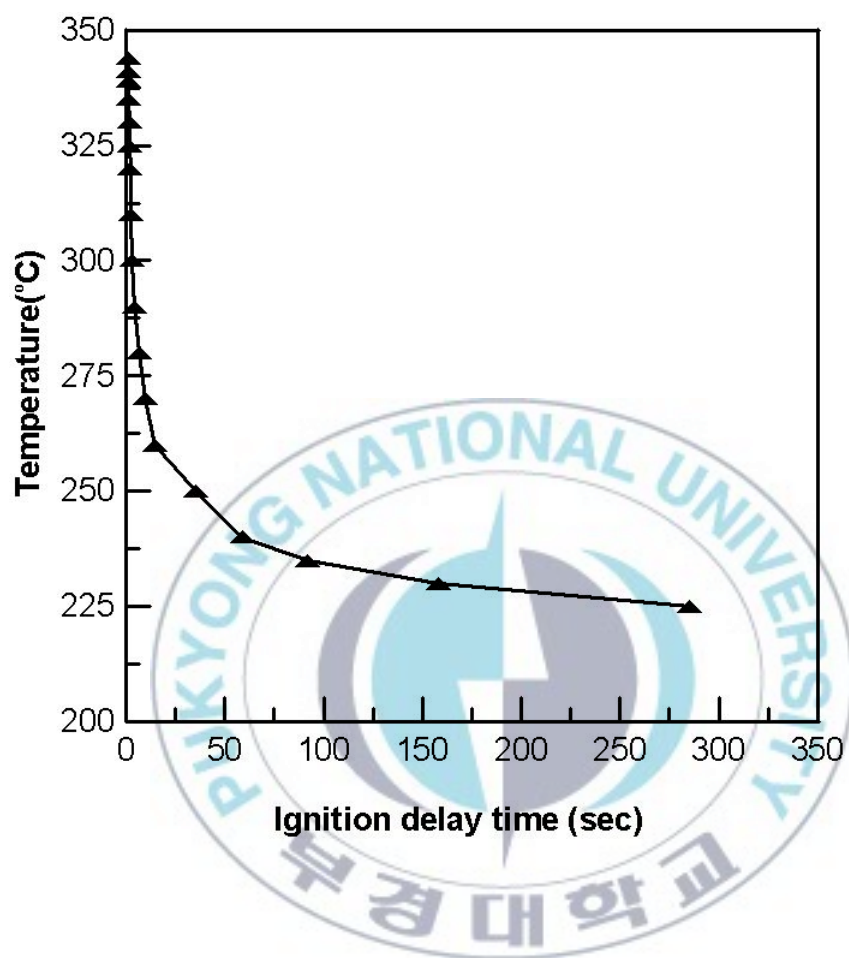


Fig. 7 Relative diagram between ignition delay time and ignition temperature for Diesel at 250 μ l.

4.3.3. 활성화에너지

경유, 등유 및 경유와 등유의 혼합물질에 대한 물리적 특성을 파악하기 위하여 순간발화온도와 발화지연시간의 관계로부터 활성화에너지 값을 구해보았다. 즉, Fig. 7의 데이터로부터 발화지연시간에 대한 대수값과 절대온도의 역수를 구하고 이들의 관계로부터 활성화에너지 및 상관 관계식을 이끌어 내었다.

활성화에너지는 식 (27)을 이용하여 구하였으며 최소자승법을 이용하여 관계식을 유도하였다.^{15~16)}

$$\log \tau = E/RT + Const \quad (27)$$

경유100vol%에 대한 활성화에너지를 구한 결과 11.58 kcal/mol의 값을 얻을 수 있었으며 이때의 상관계수는 0.9695를 구할 수 있었다.

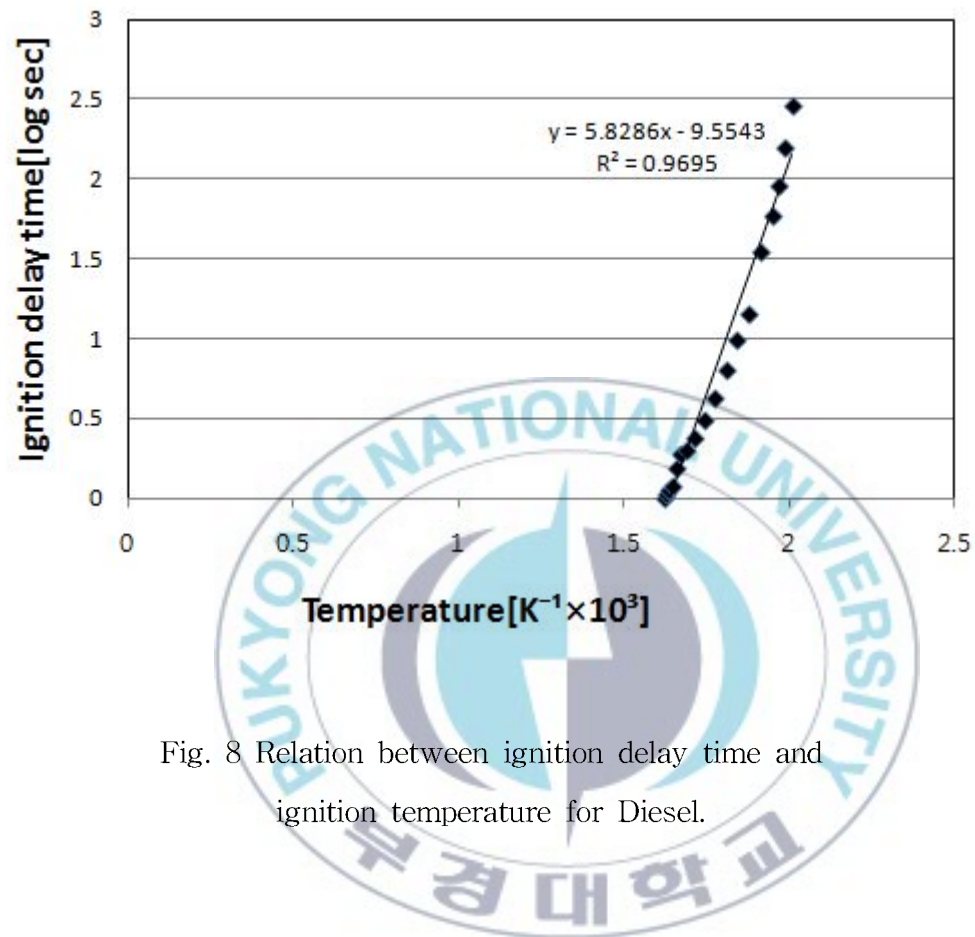


Fig. 8 Relation between ignition delay time and ignition temperature for Diesel.

4.4. 경유 (50vol%) + 등유 (50vol%)

4.4.1. 최저발화온도

경유와 등유를 혼합하였을 경우에 대한 위험성을 예측하기 위하여 경유 50vol%와 등유 50vol%를 혼합하여 자연발화온도와 순간발화온도를 측정하였다. Fig. 9는 경유 50vol%와 등유 50vol%의 혼합물의 자연발화에 대한 발화한계온도 곡선을 나타내고 있으며 시료량 250 μ l에서 220℃의 최저발화온도를 구하였다.

시료량 50 μ l에서 250 μ l까지는 자연발화온도가 240℃에서 220℃로 점점 낮아져 시료량 250 μ l에서 최저발화온도를 구하였으며 시료량 250 μ l에서 450 μ l까지는 다시 자연발화온도가 증가하는 경향을 보였다. 또한 시료량 450 μ l보다 많은 500 μ l 이상에서는 온도를 상승시켜도 발화되지 않았다. 이것은 가연성 물질의 온도와 농도에 따른 발화한계 범위가 높아져 발화되지 않은 것으로 판단된다.

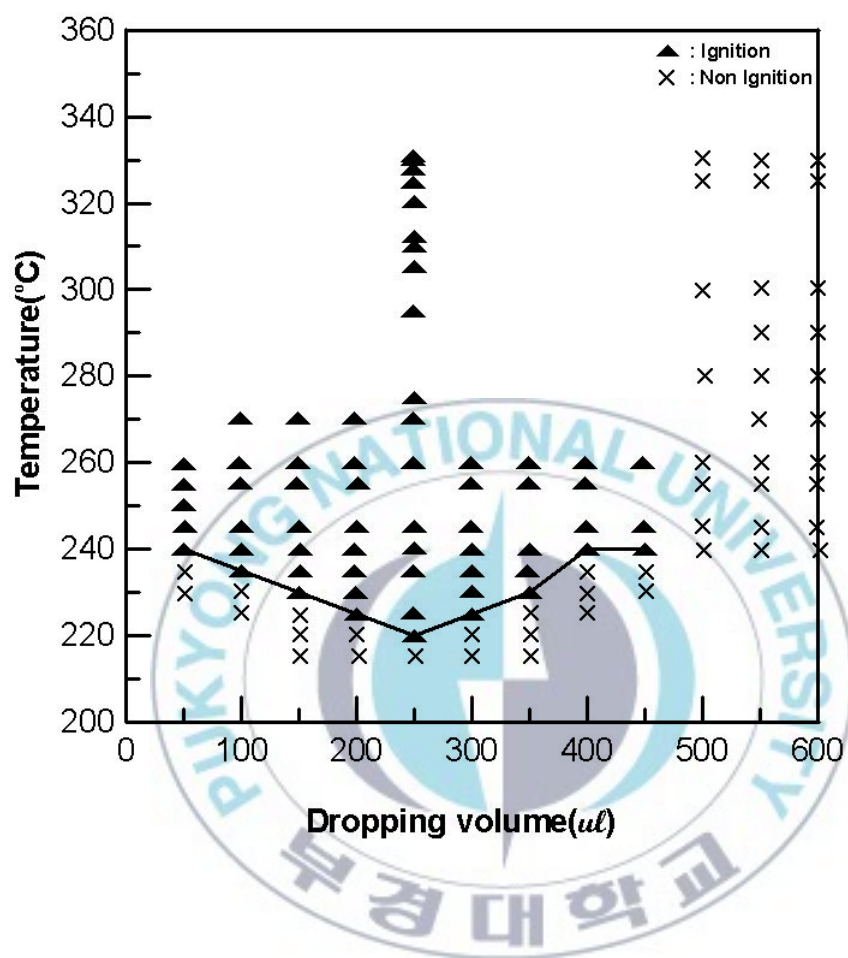


Fig. 9 Relative diagram between ignition temperature and dropping volume for Diesel 50vol% + Kerosene 50vol%.

4.4.2. 순간발화온도

Fig. 10은 경유 50vol%와 등유 50vol%의 혼합물에서 순간발화온도를 나타내었다. Fig. 9에서 구한 최저발화온도인 220℃에 대한 시료량 250 μ l에서 온도를 서서히 상승시켜가며 발화지연시간이 1.0초가 되는 순간발화온도를 구하였더니 331℃를 얻을 수 있었다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 상승함에 따라 발화지연시간이 짧아지는 것을 알 수 있었다.



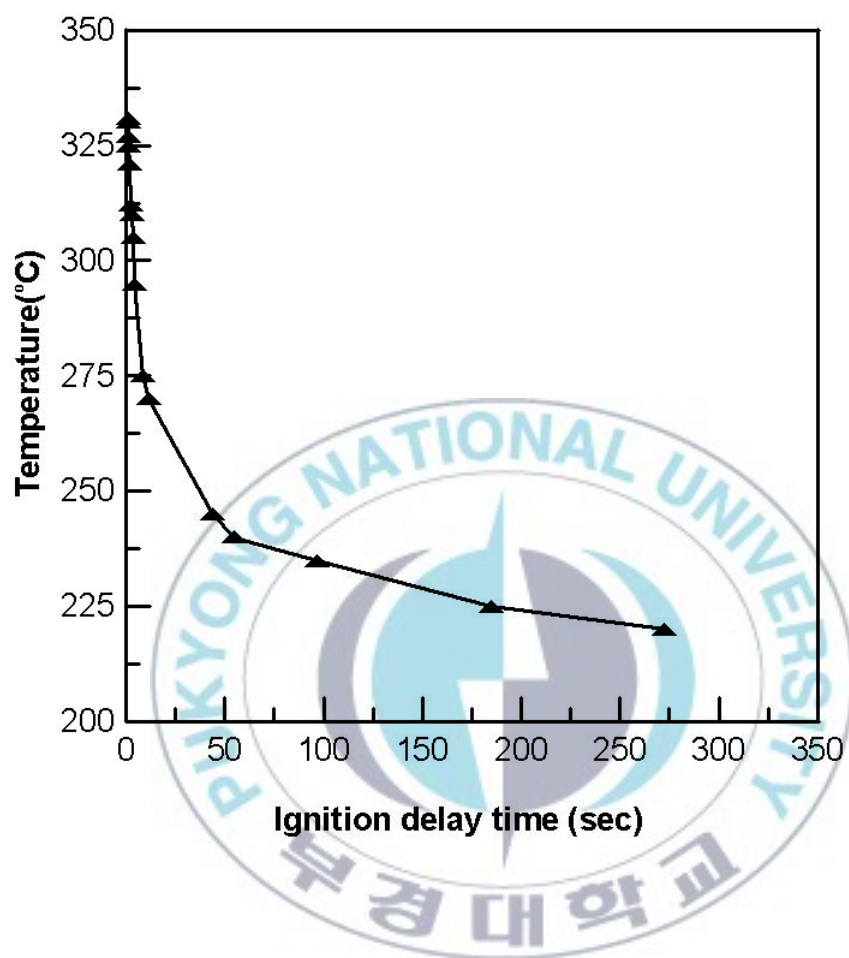


Fig. 10 Relative diagram between ignition delay time and ignition temperature for Diesel 50vol% + Kerosene 50vol% at $250\mu\text{l}$.

4.4.3. 활성화에너지

Fig. 8에서와 마찬가지로 경유50vol% + 등유50vol%의 물질에 대해서도 활성화에너지 및 발화지연시간과 온도와의 관계식을 구해보았다.

Fig. 11에서 알 수 있는 바와 같이 관계식의 상관계수는 0.9926을 구하였으며 활성화에너지는 12.25 kcal/mol을 구하였다.

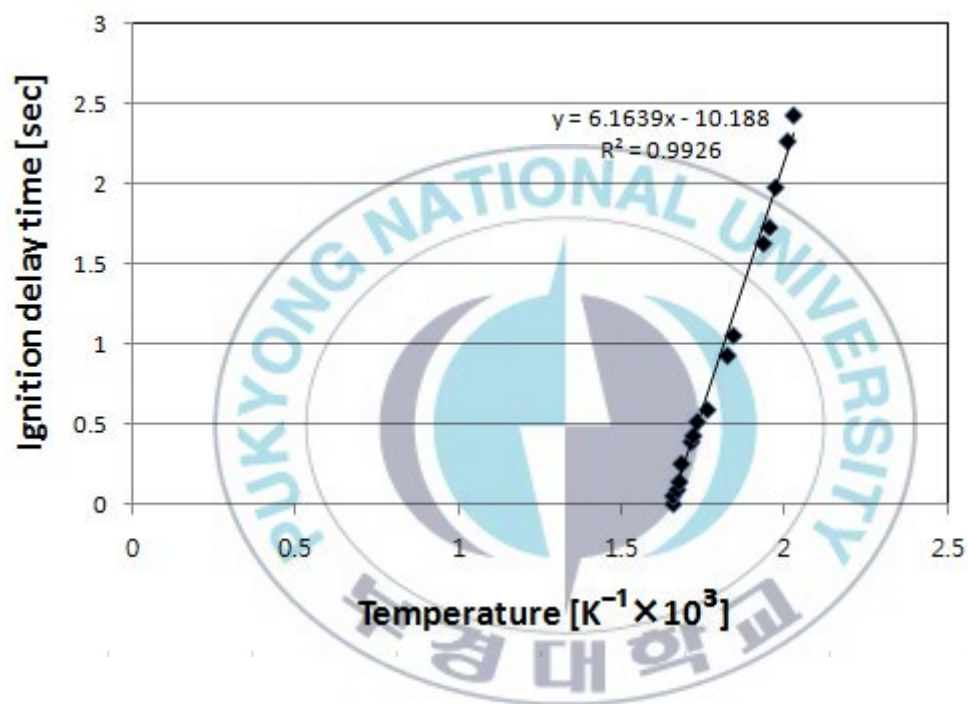


Fig. 11 Relation between ignition delay time and ignition temperature for Diesel 50vol% + Kerosene 50vol%.

4.5. 등유 (100vol%)

4.5.1. 최저발화온도

Fig. 12는 등유 100vol%에 대하여 위험성을 예측하기 위하여 실험을 실시한 결과인 자연발화의 특성을 나타낸 것으로서 시료량 $350\mu\text{l}$ 에서 220°C 의 최저발화온도를 구하였다.

시료량 $50\mu\text{l}$ 에서 $250\mu\text{l}$ 까지는 230°C 의 동일한 발화온도를 구하였으며 시료량 $300\mu\text{l}$ 부터 자연발화온도가 낮아져 $350\mu\text{l}$ 에서 최저발화온도를 구하였다. 또한 시료량 $350\mu\text{l}$ 보다 많은 $400\mu\text{l}$ 이상에서는 다시 자연발화온도가 증가하는 경향을 나타내다가 시료량 $550\mu\text{l}$ 이상에서는 온도를 상승시켜도 발화되지 않았다. 가연성 물질의 온도와 농도에 따른 발화한계 범위가 높아져 발화되지 않은 것으로 판단된다.



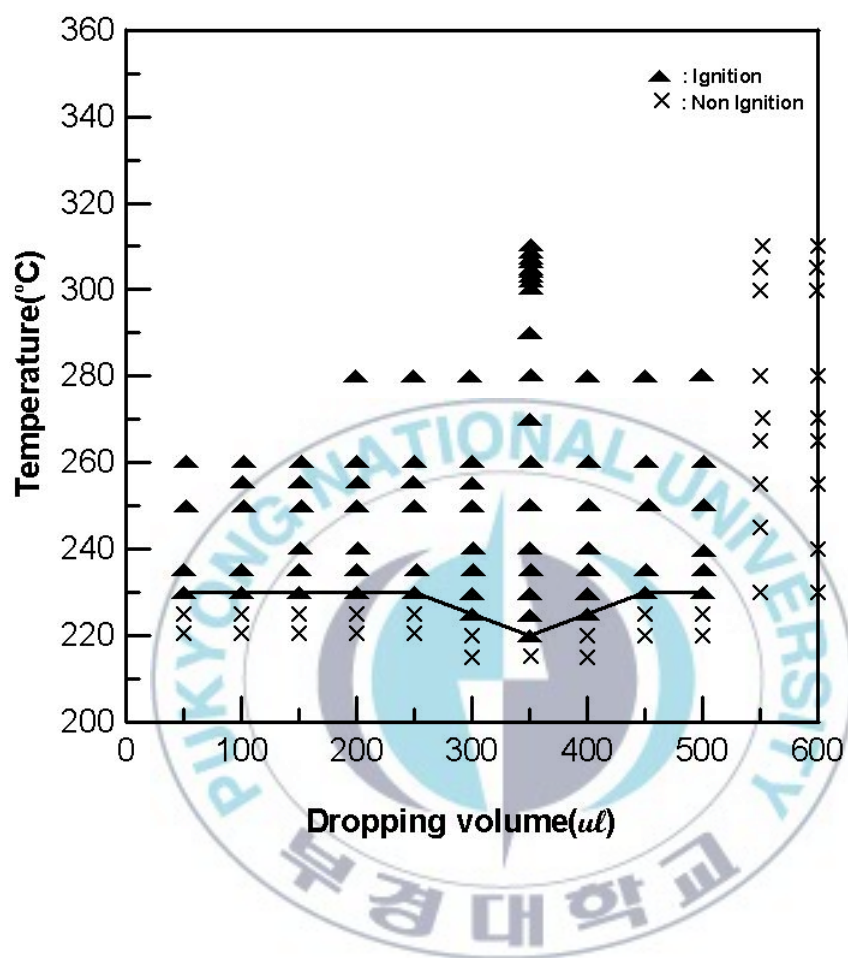


Fig. 12 Relative diagram between ignition temperature and dropping volume for Kerosene.

4.5.2. 순간발화온도

앞의 실험결과에서 보듯이 등유 100vol%에 대한 최저발화온도는 시료량 350 μ l에서 220℃를 구하였으며, 이 때 발화지연시간은 230sec를 구하였다. Fig. 13은 동일한 시료량 350 μ l에서 온도를 증가시켜 가면서 발화지연시간이 1.0초가 되는 순간발화온도를 구한 결과로써 등유 100vol%에 대한 순간발화온도는 310℃를 얻을 수 있었다.



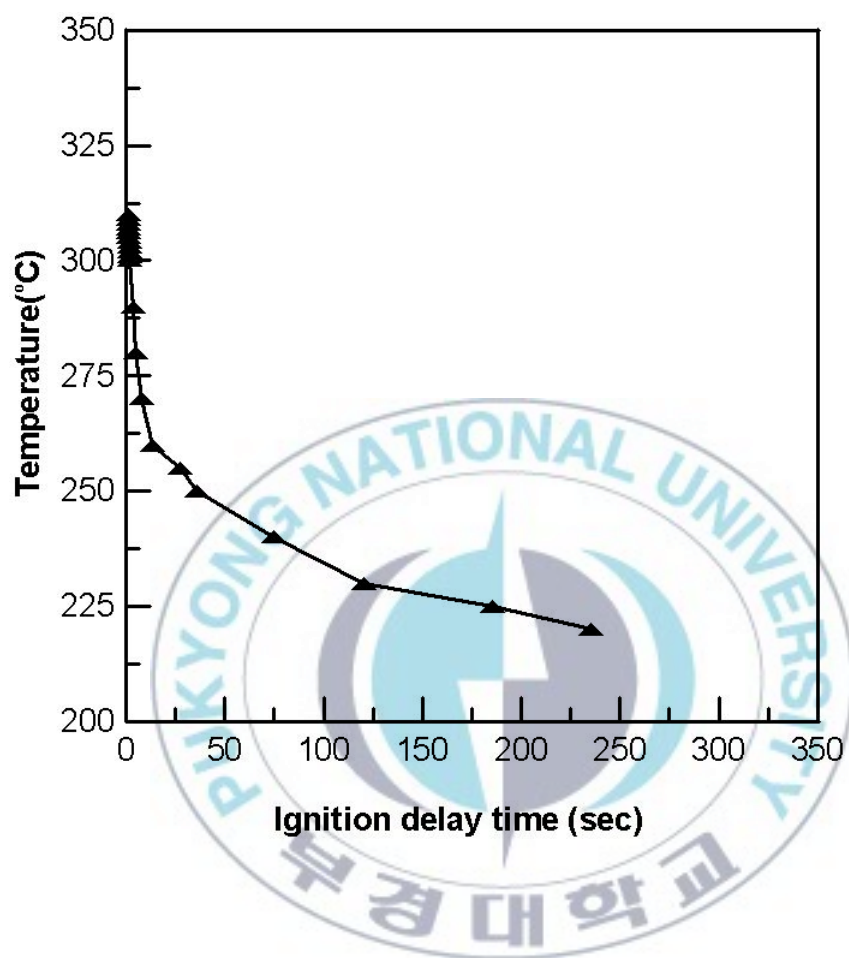


Fig. 13 Relation between ignition delay time and ignition temperature for Kerosene at $350\mu\text{l}$.

4.5.3. 활성화에너지

Fig. 14는 등유에서 순간발화온도와 발화지연시간의 관계식을 나타낸 것으로서 관계식의 상관계수는 0.9958을 구할 수 있었으며 활성화에너지 값은 15.08 kcal/mol을 구하였다.

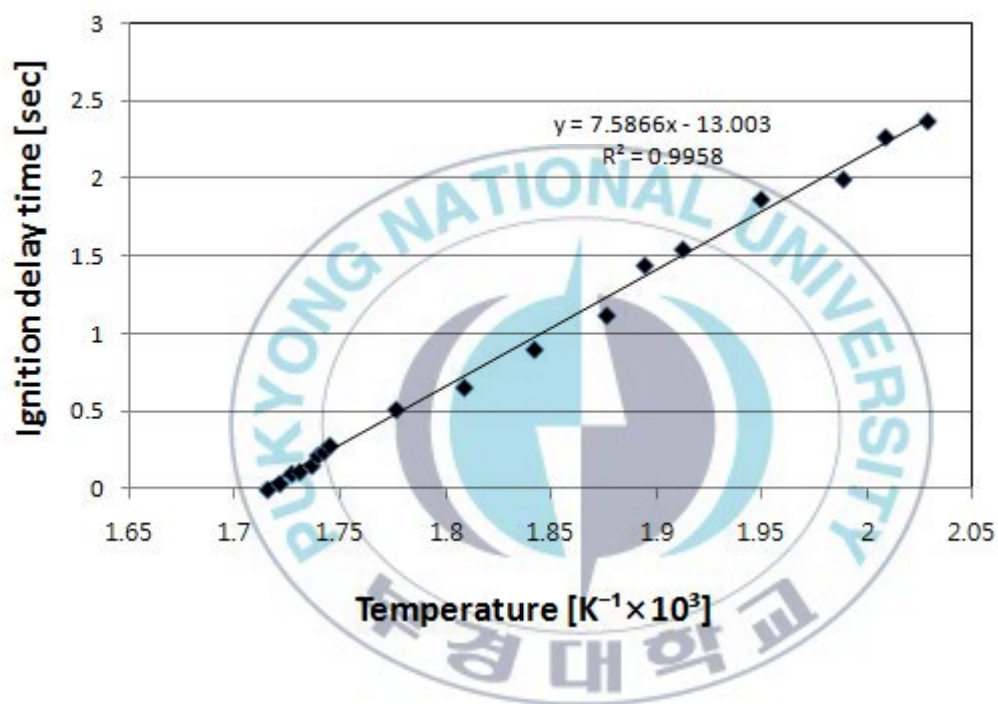


Fig. 14 Relation between ignition delay time and ignition temperature for Kerosene.

4.6. 소형 밀폐압력용기 시험에서의 압력변화

소형 밀폐압력용기 시험법은 현재 국제운송협회의 위험물 평가방법에 적용되어 있는 방법으로써 그 장점은 적은 시료량으로 온도변화에 따른 압력의 변화를 연속적으로 관찰할 수 있다는 점이다.

본 실험에서는 경유 100vol%, 경유 50vol% + 등유 50vol%, 등유 100vol%의 시료를 각 1g씩 취하여 실험을 행하였으며, 비교를 위한 대조군으로써 아무 시료도 넣지 않은(blank) 용기의 압력변화도 측정하였다. 그래프의 X축은 시간의 변화를, Y축은 시간에 따른 압력변화를 나타내고 있으며 그 실험결과는 Fig. 15에 도시하였다.

경유 100vol%의 경우, 온도가 상승함에 따라 압력이 서서히 증가하다가 3,500초 부근에서 압력이 급격히 증가하는 현상을 나타내었으며, 최고압력은 8.85bar, 최고온도는 635℃로 나타났다.

등유 100vol%의 경우, 앞의 경유 100vol% 실험과 유사하게 서서히 압력이 증가하다가 3,500초 부근에서 압력이 크게 증가하는 현상을 볼 수 있었다. 그러나 최고압력은 경유 100vol%의 경우보다 한참 낮은 3.63bar를 나타냈으며 최고온도는 623℃의 값을 보였다.

경유 50vol% + 등유 50vol%의 경우는 경유 100vol%의 실험 및 등유 100vol%의 실험과 비교하였을 때 그래프 형태는 그 둘과 매우 비슷한 모습이

있으며 최고압력값은 그 둘의 중간값 정도를 나타내었다. 압력의 거동은 역시 3,500초 부근에서 크게 증가하는 모습이며 최고압력은 5.3bar, 최고온도는 경유 100vol%의 경우와 거의 비슷한 633℃를 나타내었다.

또한 대조군으로써 소형밀폐용기에 아무것도 넣지 않은 Blank 실험을 하였다. 내부 공기만으로 온도를 높여가며 압력을 측정한 결과 최고압력은 0.9bar, 최고온도는 613℃를 나타냈다.

최고압력이 높은 순서대로 정리를 해 보면 경유 100vol%, 경유 50vol% + 등유 50vol%, 등유 100vol%의 순으로 나타났으며, 이것은 경유가 등유에 비해 상대적으로 발열량이 크기 때문인 것으로 판단된다. 실제로 에너지법 시행규칙 별표(2011.12.30.개정)¹⁷⁾에 나와 있는 에너지원별 총발열량을 비교해 보면 경유가 9,010 kcal/ℓ로 등유의 8,790 kcal/ℓ보다 발열량이 약간 높은 것을 알 수 있다.

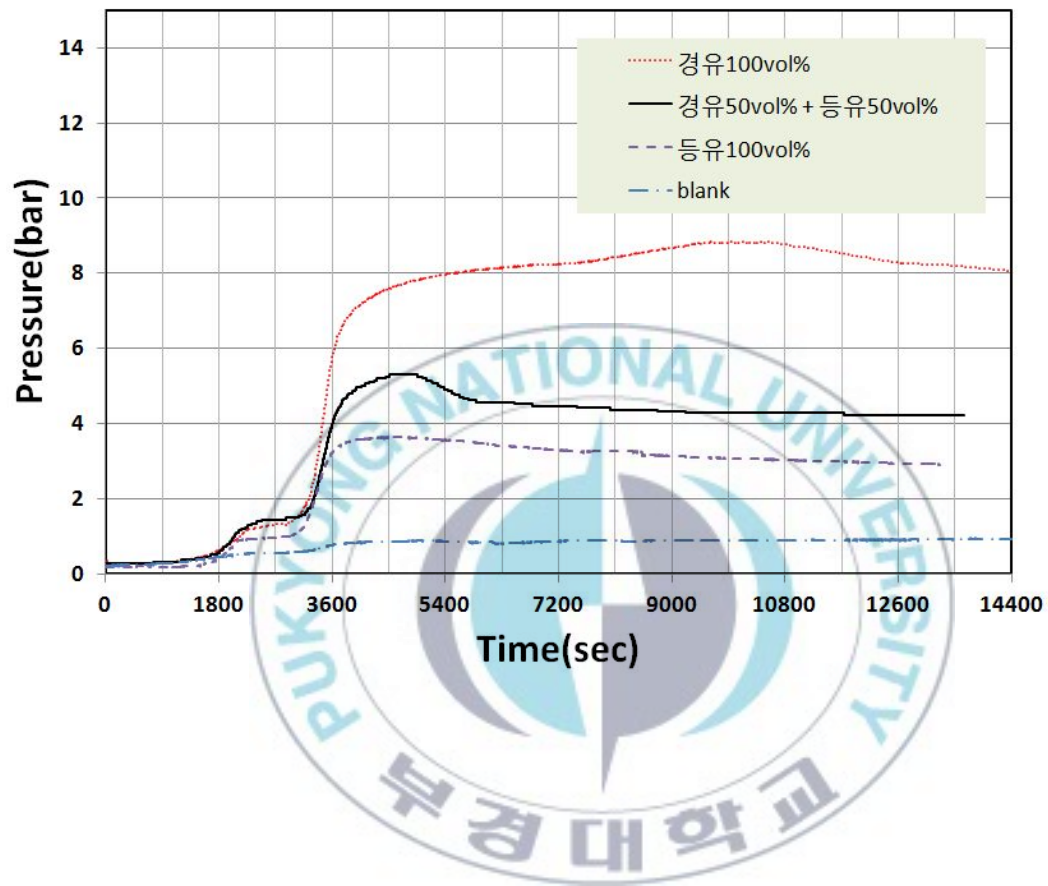


Fig. 15 Pressure for Diesel 100vol%, Diesel 50vol% + Kerosene 50vol%, Kerosene 100vol% and Blank at MCPVT.

4.7. 소형 밀폐압력용기 시험에서의 온도변화

Fig. 16은 소형 밀폐압력용기 시험에서 경유(Diesel), 등유(Kerosene) 및 경유 50vol% + 등유50vol%의 혼합물에 대한 시간의 변화에 따른 온도의 거동을 나타낸다. 경유 및 등유 그리고 경유50vol% + 등유50vol%의 혼합물은 모두 거의 유사한 온도변화 거동을 보여주고 있으나 등유의 경우 약 2000sec부터 경유와 경유+등유 혼합물보다 상승하는 온도가 약간 낮게 나타났다. 이것은 등유의 발열량이 경유의 발열량보다 낮기 때문인 것으로 사료되며 경유, 경유+등유 혼합물 및 등유의 최고온도는 각각 635℃, 633℃, 623℃로 큰 차이를 보이지는 않았다.



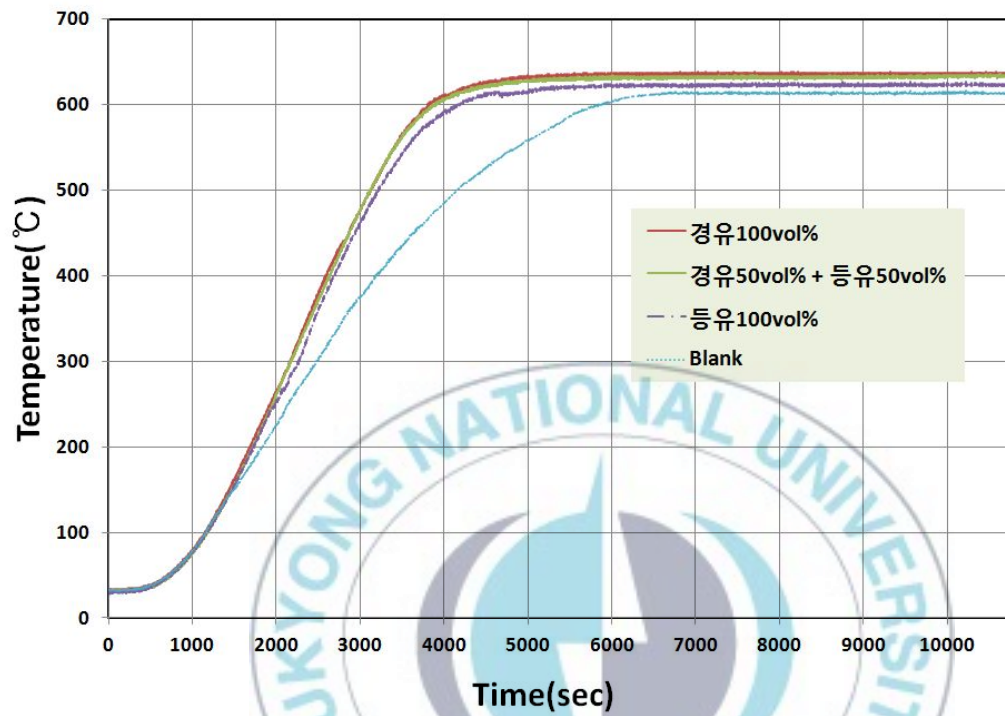


Fig. 16 Temperature for Diesel 100vol%, Diesel 50vol% + Kerosene 50vol%, Kerosene 100vol% and Blank at MCPVT.

5. 결 론

주유소에서 판매하는 경유와 등유를 사용하여 인화점과 자연발화온도를 측정해보고 소형 밀폐압력용기 시험법을 이용한 발화특성을 파악한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 태그 밀폐식 시험기를 이용하여 인화점을 측정한 결과, 경유 100vol%일 때 45℃, 등유 100vol%일 때 41℃를 구하였으며, 경유50vol% + 등유50vol%를 혼합한 물질의 경우에는 43℃를 구하였다.

2) 태그 밀폐식 시험기에 의한 연소점 측정의 경우 인화점의 거동과 유사하게 나타났으며 그 값은 인화점보다 2~3℃가량 높게 나타났다.

3) ASTM식 실험장치에 의한 자연발화온도 측정 실험 결과, 경유 100vol%일 때 250 μ l에서 225℃를 구하였고, 등유 100vol% 일 때는 350 μ l에서 220℃를 구하였다.

4) 경유 50vol%와 등유 50vol%의 혼합물의 자연발화온도는 250 μ l에서 220℃를 구하였으며 최저발화온도는 경유와 등유 및 경유50vol% + 등유50vol% 혼합물 모두 220~225℃의 값을 보이며 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

5) ASTM식 실험장치에 의한 순간발화온도 측정 실험 결과는 경유 100vol%일 때 $250\mu\text{l}$ 에서 344°C 를 구하였으며 등유 100vol%일 때는 $350\mu\text{l}$ 에서 310°C 를 구하였다.

6) 경유 50vol%와 등유 50vol%의 혼합물은 $250\mu\text{l}$ 에서 순간발화온도 331°C 를 구하였으며 순간발화온도는 경유가 등유보다 다소 높은 값을 가지고 있고 경유 50vol% + 등유 50vol%의 혼합물은 경유와 등유 각각의 순간발화온도의 사이값을 가진다는 것을 알 수 있었다.

7) 소형 밀폐압력용기를 이용하여 압력변화를 관찰한 결과, 상대적으로 발열량과 분자량이 큰 경유의 최대압력이 등유의 최대압력보다 크게 나타났으며 그 혼합물은 순수 경유 및 등유에 대한 최대압력의 사이값을 나타내었다.

참고문헌

- 1) 한국석유공사, www.petronet.co.kr.
- 2) 睦演洙, 趙泰濟, 全成均, 兪龍鎬, 化學安全工學, 東和技術, pp.200~205, 1994.
- 3) Technical Data Book Petroleum Refining, American Petroleum Institute, pp.5.1~5.28, 1971.
- 4) Technical Data Book Petroleum Refining, American Petroleum Institute, pp.2.3~2.8, 1978.
- 5) 蒔田耕三, 溶液の 溶解度, 丸善, p.59, 1966.
- 6) P.W.Atkins, Physical Chemistry, W.H. Freeman and Company, pp.236~237, 1982.
- 7) 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.
- 8) 崔載旭, “有機溶劑와 粒狀活性炭의 自然發火特性에 관한 研究”, 동아대학교 공학박사 학위논문, pp.7~10, 1993.
- 9) 최재욱, 목연수, 김상렬, “1-Heptene, 2-Heptene 및 3-Heptene의 발화특성에 관한 연구”, 한국산업안전학회지, Vol.5, No.2, pp.17~23, 1990.
- 10) 安全工學協會編 : 火災, 海文堂, pp.23~26, 1983.
- 11) 김 홍, 목연수, 신창섭, 이근오, 정국삼, 차시환, 방화공학, 東和技術, pp.35~38, 2004.
- 12) 朴相奐, “바이오디젤의 열적특성과 인화점에 관한 연구”, 부경대학교

- 산업대학원 공학석사 학위논문, pp.8~9, 2008.
- 13) Korean Standard, “Testing Methods for Flash Point of Crude Oil and Petroleum Products,” KS M 2010.
- 14) American Society for Testing Materials, ASTM D-2155-66.
- 15) 최재욱, 목연수, 옥 곤, 사공성호, “도장 폐기물의 자연발화에 관한 연구”, 한국산업안전학회지, 제14권 제2호, pp.90~96, 1999.
- 16) 권승렬, 최재욱, 이동훈, 최재진, “밀가루의 열분해특성과 활성화에너지에 관한 연구”, 한국안전학회지, 제24권 제6호, pp.55~62, 2009.
- 17) 법제처, www.moleg.go.kr, 에너지법 시행규칙 [별표]에너지열량 환산기준.



Study on Ignition Characteristics of Diesel and Kerosene to sell at Gas Station

Deok-jong Kim

Dept. of Safety Engineering Graduate School of Industry,
Pukyong National University.

Abstract

This study shows ignition characteristics of diesel and kerosene to sell at gas station and the results are as follows.

1) The measurement of flash points by the use of Tag closed cup tester showed that diesel 100vol%, kerosene 100vol% and diesel 50vol%+kerosene 50vol% have flash points of 45°C, 41°C and 43°C respectively.

2) The measurement of fire points by the use of Tag closed cup tester showed that behavior of fire points were similar to that of flash points and the values of fire points were about 2~3°C higher than that of flash points.

3) The experiment of minimum ignition temperature by ASTM indicated that the temperature of diesel 100vol% was 225°C at 250 $\mu\ell$ and that of kerosene 100vol% was 220°C at 350 $\mu\ell$.

4) Minimum ignition temperature of diesel 50vol%+kerosene 50vol% was 220°C at 250 $\mu\ell$, and minimum ignition temperature of diesel, kerosene and the mixture of the two had similar value.

5) The experiment of instantaneous ignition temperature by ASTM indicated that the temperature of diesel 100vol% was 344°C at 250 $\mu\ell$ and that of kerosene 100vol% was 310°C at 350 $\mu\ell$.

6) The mixture of diesel 50vol% and kerosene 50vol% had the instantaneous ignition temperature of 331°C at 250 $\mu\ell$.

7) The observation of the pressure change by the use of MCPVT indicated that maximum pressure appeared in the diesel, which has relatively bigger molecule size than kerosene, the mixture of the two were actually showed values between maximum pressure of the diesel and kerosene.

감사의 글

주경야독하며 부경대학교에서 보낸 지난 2년여의 시간을 돌이켜보니 때로는 배움의 기쁨을, 때로는 심신의 고단함을 느끼기도 하며 지내온 듯합니다. 하지만 학문에 대한 열정과 주위 분들의 격려 덕분에 무사히 결실을 맺을 수 있게 되어 제 마음은 한없이 기쁘고 감사의 마음에 머리가 저절로 숙여집니다.

우선 2년여 간의 배움의 결실이 이렇게 논문으로 나올 수 있도록 각별한 관심과 애정으로 지도해주신 최재욱 교수님께 진심으로 감사의 마음을 전합니다. 또한 논문 작성의 마지막까지 가르침을 주신 목연수 교수님과 박외철 교수님께도 머리 숙여 감사의 마음을 전하며, 학업을 계속하는 동안 배움의 기쁨을 알게 해 주신 오창보 교수님, 이의주 교수님, 장성록 교수님, 이동훈 교수님께도 감사의 뜻을 전합니다.

그리고 부경대학교에서 공부를 할 수 있게끔 저에게 동기를 부여하고 계기를 만들어주신 양산대학 전성균 교수님께도 감사의 말씀을 올리하고자 합니다.

학업을 수행하는 2년여의 시간동안 깊은 사랑으로 옆에서 큰 힘이 되어준 나의 아내 노인숙과 아들 태승이에게도 고마움을 전하고 싶습니다. 또한 부족한 저를 항상 염려해주시고 아껴주신 아버지, 어머니, 장인어른, 장모님께도 감사의 마음을 전합니다. 끝으로 학업의 마지막까지 동고동락한 대학원 동기 형님들과 태영이게도 감사의 마음을 전합니다.

2012년 8월

김 덕 종 올림