[Research Paper]

들깨묵의 자연발화 및 활성화 에너지를 통한 위험성 평가에 관한 연구

변성호 · 최유정* · 정재훈** · 최재욱***†

부경대학교 소방공학과 대학원생, *부경대학교 소방공학과 연구원, **한국소방안전원, ***부경대학교 소방공학과 교수

Study on the Risk Assessment of Spontaneous Ignition and of Perilla Oil Cakes Associated Activation Energy

Sung-Ho Byun · Yu-Jung Choi* · Jae-Hoon Jeong** · Jae-Wook Choi***†

Graduate Student, Dept. of Fire Protection Engineering, Pukyong National Univ.,

*Researcher, Dept. of Fire Protection Engineering, Pukyong National Univ.,

**Korea Fire Safety Institute,

***Professor, Dept. of Fire Protection Engineering, Pukyong National Univ.

(Received January 17, 2021; Revised February 9, 2021; Accepted February 10, 2021)

요 약

들깨묵은 기름을 짜고 남은 찌꺼기로서 비료, 사료, 음식 등 다양한 용도로 사용된다. 그러나 최근 들어 깻묵의 폭염에 의한 자연발화나 기름을 짜고 남은 깻묵을 다량으로 퇴적하여 보관하는 정미소, 방앗간, 기름집 등에서 자연발화가 발생하고 있다. 따라서 본 연구는 들깨묵의 자연발화 위험성을 규명하기 위하여 열중량 분석인 TG-DTA를 실시하여 중량 감소 및 발열현상을 파악하였으며, 시료용기의 두께별로 자연발화를 실시하여 시료용기가 Small (20 × 20 × 3 cm) 용기인 경우 들깨묵의 발화온도는 115 °C를 구하였다. 또한 발화한계온도를 통하여 걸보기 활성화 에너지를 구한 결과 60.74 kJ/mol을 구하였다. 시료용기의 두께가 두꺼워질수록 발화지연시간 및 최고온도에 도달하는 시간이 길어지는 것으로 나타났다. 들깨묵의 양이 많이 퇴적될수록 화재가 발생하기 쉬워지고 낮은 온도에서도 자연발화를 일으킬 수 있으므로 적절한 방열환경이 갖춰져야 된다고 판단된다.

ABSTRACT

Perilla oil cakes are the residues of oil pressing processes, and used as fertilizers, feedstuff, food, etc. However, according to recent reports, perilla oil cakes often ignite spontaneously due to scorching heat, particularly in rice mills, general mills, and oil mills where large amounts of perilla oil cakes are stored. Thus, in this study, we attempted to elucidate the risk of spontaneous ignition of perilla oil cakes. For this purpose, thermogravimetry/differential thermal analysis (TG-DTA) was performed to identify thermal properties like weight reduction and heat generation, and spontaneous ignition was conducted for sample vessels of different thicknesses. The results showed that the ignition temperature of perilla oil cakes was 115 °C for the small (20 cm × 20 cm × 3 cm) vessel. The apparent activation energy associated with the critical ignition temperature was 60.74 kJ/mol. The ignition delay time and the time to reach maximum temperature were both found to increase with increasing vessel thickness. It was concluded that proper protection against heat must be in place because fire risk increases and spontaneous ignition can occur when large amounts of perilla oil cakes are accumulated.

Keywords : Perilla oil cakes, Vessel, Spontaneous ignition, Ignition delay time, Apparent activation energy

1. 서 론

자연발화는 발열속도와 방열속도와의 관계에서 평형이

깨져 열의 축적이 일어나 발생되며, 어떤 화원을 주지 않고 물질이 공기 중 상온에서 스스로 발열하고 장시간 축적되어 발화점에 도달하여 연소를 일으키는 현상으로 정의한다^(1,2).

† Corresponding Author, TEL: +82-51-629-6470, FAX: +82-51-629-7078, E-Mail: jwchoi@pknu.ac.kr

© 2021 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

고체 가연물의 경우 입자형태, 크기, 구성 성분, 온도, 산소, 표면적 등 다양한 원인에 의해 위험성이 증가되므로 이를 정확히 파악할 필요가 있다. 또한 고체 자연발화의 경우 공기 중에 존재하는 산소와 고체 표면에서 연소가 지속되면 훈소(Smoldering)현상을 시작으로 연기의 발화점보다 높은 온도로 상승 시 유염연소로 발전할 수 있다. 그러므로 자연발화로 인한 화재가 발생 후에도 화재의 원인을 규명하기 어려운 실정이다⁽³⁻⁵⁾.

들깨묵은 비료, 사료, 음식 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 들깨에서 추출된 기름인 들기름은 위험물 중 제 4류 위험물 중 동식물 유류로서 건성유에 속하기 때문에 요오드가 160~210으로 높고, 불포화도가 높아 산화 안정성이 약해져 자연발화의 발생 가능성이 높아진다. 또한 들깨는 기름을 짜는 과정 중에서 가열과 압착 과정을 거치면서 산화안정성이 더욱 낮아진다. 이러한 공정 과정 중 생성된 들깨묵은 예열된 상태로 퇴적 시 평균 160 °C로서 자연발화로 인한 화재 발생 가능성이 더욱 높아지고, 자연발화를 방지하기 위한 예방대책이 제대로 수립되지 않는 경우가 많기에 자연발화의 위험성에 빈번히 노출된다⁽⁶⁻⁹⁾.

국내에서 깻묵과 관련된 자연발화 사고로는 주로 여름에 폭염에 의해 화재가 발생하고 있으며, 기름을 짜고 남은 깻묵을 다량으로 퇴적하여 보관하는 정미소, 방앗간, 기름집 등에서 자연발화가 발생하고 있다.

대표적으로 2020년 7월 충북 음성군의 O 방앗간 차고 옆에 쌓아둔 깻묵 더미에서 자연발화가 발생하였으며, 충남 논산시 OO 공장에서 원료보관창고에 쌓여있던 깻묵에서 자연발화가 발생하였다. 또한 2019년 1월 3일 원주 전통시장의 기름집 내부에 설치된 스크류식 착유기 하부 깻묵에서 산화열에 의한 자연발화가 발생하였으며, 2018년 7월 청주시와 8월 제주시 논현동 농사용 및 사료용 퇴비로 사용하는 들깨묵에서 자연발화가 발생하였다.

자연발화에 대한 연구는 국내에서는 Choi 등^(10,11)은 시료 용기의 크기에 따른 우드펠릿의 최소 자연발화온도와 결보기 활성화 에너지를 구함으로써 우드펠릿의 위험성을 파악하였으며, Kim 등⁽¹²⁾은 공기를 첨가하였을 때 자연발화에 미치는 영향을 분석하였다.

국외에서는 Yang 등⁽¹³⁾은 원유-모래 혼합물의 자연발화의 영향에 대하여 연구하였으며, Zhang 등⁽¹⁴⁾은 갈탄, 유연탄, 무연탄의 열분석과 자연발화온도를 통하여 석탄의 위험성을 평가하였다. 이처럼 자연발화에 대한 연구는 계속 진행되고 있으나, 여름철 폭염에 의해 들깨묵의 자연발화로 인한 화재가 다수 발생하였음에도 불구하고 들깨묵의 위험성에 관한 내용이 물질안전보건자료(Material safety data sheet, MSDS)에는 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 시료용기의 두께를 변화시켜 들깨묵의 최소 자연발화온도를 측정하고, 화학반응을 일으키기 위하여 반응물질에 공급하여야 하는 최소한의 에너지인 결보기 활성화 에너지를 구하여 들깨묵의 위험성을 파악하

고자 하였다. 또한 들깨묵을 사용하여 이를 보관하는 정미소, 방앗간, 기름집 등에서 들깨묵의 저장량에 따른 자연발화를 예방하기 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 Frank-Kamenetskii의 열발화 이론⁽¹⁵⁾

Frank-Kamenetskii의 열 발화 이론은 가연성 고체의 자연발화의 경우 산소의 확산 및 고체와 기체 간의 열전달을 고려하지 않고 계의 크기 변화와 내부의 온도와의 관계를 이용하여 설명한 이론이다.

본 연구에서는 Frank-Kamenetskii의 열 발화 이론을 도입하여 발화온도와 결보기 활성화 에너지를 설명하고자 하며, Frank-Kamenetskii의 매개변수인 무차원 반응속도(δ)를 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\delta = \frac{E Q_s a^2 \sigma A_0 \exp^{-E/RT_a}}{KRT_a^2} \quad (1)$$

식 (1)을 자연로그를 취하면 식 (2)와 같다.

$$\ln \frac{\delta T_c^2}{\sigma a^2} = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_c} + \ln \frac{Q_s A_0 E}{KR} \quad (2)$$

식 (1)과 식 (2)에 사용된 기호는 Nomenclature와 Greek Letters에 나타내었다.

3. 실험장치 및 실험방법

3.1 실험시료

본 실험에 사용된 시료는 B 참기름에서 제공한 국산 100%인 들깨묵을 사용하였다. 들깨묵은 들깨를 볶음기에서 140 °C로 볶고 정성기에서 식힌 후 착유기에 넣어 60 MPa의 압력으로 압착시켜 제조하였다. 또한 Table 1은 실험에 사용된 들깨묵의 물성치를 나타내었다.

3.2 실험장치⁽¹⁶⁾

본 연구에서 사용한 실험장치는 Figure 1과 같으며, 항온조, 온도제어장치, 열전대, 기록장치와 시료용기로 구성되어 있다. 시료용기의 크기는 가로 20 cm × 세로 20 cm로서 두께별로 3 cm인 Small 용기, 두께가 5 cm인 Intermediate 용기, 두께가 7 cm인 Large 용기를 사용하여 실험을 진행하였다.

항온조는 내용적 27L인(L 30 × H 30 × W 30 cm) 열풍

Table 1. Characteristics of Perilla Oil Cakes

Specific volume	Particle size	Moisture content
2.262 cm ³ /g	1680~1190 μm	1.0903%

Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus for spontaneous ignition temperature measurement.

순환식 항온조로서 내부 온도를 1200 °C까지 상승시킬 수 있는 5개 1.5 kW의 가열히터를 설치하여 설정온도로 가열하였다. 또한 항온조 내부의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 Ø10 cm인 Sirocco fan을 부착하여 공기를 강제 순환시키고, 릴레이 스위치의 작동에 의해 설정온도보다 주위온도가 높을 때 항온조 상부의 배기 팬이 자동으로 작동되도록 하였다.

열전대는 주위온도를 측정하기 위한 용도의 열전대와 시료의 중심온도를 측정하기 위한 용도의 열전대를 사용하였다. 주위온도의 측정용 열전대는 항온조 벽면의 중심에 설치하였으며, 시료 중심의 온도 측정용 열전대는 직경 0.35 mm인 2조의 Chromel-Alumel 열전대를 사용하여 시료용기의 중심에 설치하였다.

온도제어장치(Konics, model EC-5600)를 사용하였으며, 기록장치(Yoko gawa, model 4151)는 펜 타입의 기록계로서 연속적으로 시료 중심온도를 기록하도록 하였다.

시료용기는 무한평판에 접근하도록 입방체 형상으로 하였으며, 시료용기의 두께를 3 cm, 5 cm, 7 cm로 변화시켜 자연발화온도를 측정하였다. 또한 시료용기의 앞면과 뒷면에는 300 mesh의 스테인리스 망으로 설치하였으며, 그 외의 다른 부분은 약 1 cm의 석고판으로 단열시켜 열전달이 일차원 방향으로 일어나도록 하였다.

3.3 실험방법⁽¹⁷⁾

들깨묵의 자연발화 여부를 판단하기 위하여 다음과 같

은 순서로 진행하였다.

1. 항온조의 온도제어장치를 이용하여 실험하고자 하는 온도로 설정한다.

2. 들깨묵을 넣은 시료용기를 항온조 중심에 넣고 시료용기 내부온도 측정을 위해 시료의 용기 중심에 열전대를 삽입 후 시간의 경과에 따른 발화여부를 기록계를 통하여 판단한다.

들깨묵의 발화와 비발화의 판정은 시료의 중심온도가 설정온도보다 높게 되고, 시료의 내부온도가 계속 상승할 경우 발화로 판정하였으며, 시료의 중심온도가 설정온도보다 높으나 온도가 서서히 떨어져 일정하게 유지될 경우 비발화로 판정하였다. 또한 실험 종료 후 실험물질의 색깔 변화를 관찰하여 최종적으로 발화와 비발화를 결정하였다.

동일조건에서 실험을 반복하여 시료가 발화한 최저온도와 비발화한 최고온도의 산술평균온도를 발화한계온도로 정의하였으며, 발화온도와 비발화한 온도 차이가 5 °C일 때 실험을 종료하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 열중량 분석(TG-DTA)

들깨묵의 열적 특성인 중량 감소 및 발열현상을 파악하기 위하여 열중량 분석인 TG-DTA (Perkin Elmer제 model TGA7)를 사용하여 실험을 실시하였다⁽¹⁸⁾.

분석 조건은 질소의 기류 하에서 승온속도 5 °C/min으로 변화시켜 상온에서 1000 °C까지 가열하였으며, 측정한 결과를 Figure 2에 나타내었다. TGA에서 195~460 °C사이에서 60% 정도의 중량 감소가 발생하였으며, 이는 들기름의 기화에 의해서 중량감소가 나타나고 있다.

또한 DTA의 분석 결과 발열개시온도는 100 ~150 °C로 나타났으며, 330 °C부근에서 가장 높은 발열량 64.404 cal/g을 방출하였다. 이는 들깨묵에 포함된 들기름의 기화와 연소에 의하여 발열 peak가 발생한 것으로 판단된다.

4.2 용기의 두께에 따른 자연발화온도

4.2.1 시료용기가 Small (20 × 20 × 3 cm)일 경우

Figure 3 및 Figure 4는 시료 용기의 두께가 3 cm일 경우 각각 비발화 및 발화 형상을 나타내었으며, 이 때 사용된 시료의 양은 0.50 kg를 충전하였다.

Figure 3은 110 °C에서 실험을 하였을 때 비발화된 형상을 나타낸 것으로 실험을 시작한 후 약 2 h 6 min 후에 설정온도인 110 °C에 도달하였으며, 50 h 이상 경과하여도 설정온도보다 약 4 °C 높은 상태에서 유지되고 발화되지 않았다. 자연발화는 발열속도가 방열속도보다 클 때 자연발화가 발생되나 Figure 3은 발열속도보다 방열속도가 더 크기 때문에 장시간 경과하여도 발화되지 않고 축열에 의해 자기가열만으로 설정온도보다 약 4 °C 높게 나타난 것으로 사료된다.

Figure 2. TG-DTA analysis of perilla oil cakes.

Figure 3. Relation between time and temperature for perilla oil cakes in 3 cm vessel (at 110 °C).

Figure 4. Relation between time and temperature for perilla oil cakes in 3 cm vessel (at 115 °C).

Figure 4는 115 °C에서 실험을 하였을 때 발화된 형상을 나타낸 것으로 2 h 18 min경에 설정온도에 도달하였으며, 5 h 42 min에 최고발화온도 139 °C를 기록하였다. 또한 주위온도의 경우 4 h 경과 후 설정온도보다 높아 졌으며, 최대 8 °C까지 높아졌다. 이는 들깨묵의 발화 영향으로 온도가 높아진 시료용기 내부로부터 열전달이 일어났기 때문이다.

따라서 시료용기의 두께가 3 cm일 경우 발화온도인 115 °C와 비발화 온도인 110 °C의 평균온도인 발화한계온도 112.5 °C를 구하였다.

4.2.2 시료용기가 Intermediate (20 × 20 × 5 cm)일 경우

본 용기에서 사용된 들깨묵의 양은 0.83 kg로서 Figure 5는 90 °C에서 비발화된 것을 나타냈으며, Figure 6은 95 °C에서 발화된 것을 나타내었다.

Figure 5는 3 h 6 min에 설정온도인 90 °C에 도달하였으나 최대 101 °C까지 온도가 상승하였다가 50 h이 경과하여도 일정하게 유지함으로서 비발화 되었다.

Figure 6은 3 h 30 min에 설정온도에 도달하였으며, 발화로 인하여 온도가 서서히 상승하다가 9 h 경에 급속히 온도가 상승하여 14 h 18 min에 최고온도인 149 °C를 기록하였으며 시간이 경과함에 따라 온도가 급격히 하강하였다.

따라서 발화된 온도 90 °C와 비발화된 온도 95 °C의 평균온도인 92.5 °C의 발화한계온도를 구하였다.

4.2.3 시료용기가 Large (20 × 20 × 7 cm)일 경우

본 용기에서 사용된 들깨묵의 양은 1.17 kg이며, Figure 7과 Figure 8은 각각 75 °C와 80 °C에서 비발화 및 발화된 것을 나타내었다.

Figure 7은 10 h 후에 설정온도에 도달하였으나 비발화되었으며, Figure 8은 11 h 6 min에 설정온도에 도달하여 발

Figure 5. Relation between time and temperature for perilla oil cakes in 5 cm vessel(at 90 °C).

Figure 8. Relation between time and temperature for perilla oil cakes in 7 cm vessel(at 80 °C).

Figure 6. Relation between time and temperature for perilla oil cakes in 5 cm vessel(at 95 °C).

Figure 9. Relation between ignition delay time and thickness for perilla oil cakes.

Figure 7. Relation between time and temperature for perilla oil cakes in 7 cm vessel(at 75 °C).

화되어 34 h 42 min에 162 °C에서 최고온도를 기록하였다. 또한 주위온도는 25 h이 경과하면서 설정온도보다 높아졌

으며, 시료의 온도가 떨어지면서 주위온도도 서서히 하강하였다.

따라서 시료용기의 두께가 7 cm 일 때 발화 온도와 비발화한 온도의 평균온도인 발화한계온도 77.5 °C를 구하였다.

4.2.4 시료용기 두께에 따른 발화지연시간

발화지연시간(Ignition delay time)은 특정 온도 및 압력상 태 하에서 자연발화가 일어날 때 까지 약간의 시간이 걸리 는데 이때의 시간으로 정의되며, 발화지연시간이 짧아질수 록 위험성이 크다^(17,18).

Figure 9는 시료 용기의 두께에 따른 시료 층의 자연발화 위험성을 파악하기 위하여 시료용기의 두께에 따른 발화지 연시간과 온도와의 관계를 나타내었다. 또한 발화지연시간 은 비발화된 온도에서 설정온도와 시료의 중심 최고 온도 차이를 기준으로 판별하였다.

용기의 두께가 3 cm일 때 3 h 12 min, 5 cm일 때 9 h 6 min, 7 cm일 때 17 h 48 min으로 시료용기의 두께가 두꺼워질수

Figure 10. Relation between maximum temperature recording time and thickness for perilla oil cakes.

Figure 11. Determination of activation energy for perilla seed oil cakes.

Table 2. Relation Between Critical Spontaneous Ignition Temperature and Thickness in Each Sample Vessel for Perilla Oil Cakes

a[m]	$T_c[K]$	δ_c	σ [g/cm ³]	$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{\sigma a^2}$	$\frac{1}{T_c} \times 10^3 [K^{-1}]$
1.5×10^{-2}	385.65	0.878	0.421	21.0443	2.5930
2.5×10^{-2}	365.65			19.9161	2.7349
3.5×10^{-2}	350.65			19.1594	2.8518

록 발화유도시간이 길어지는 것으로 나타났다. 이것은 시료용기의 두께가 두꺼워질수록 시료 층의 두께가 두꺼워지고 시료의 표면에서 중심까지 열전달이 어려워지기 때문에 축열 속도가 상대적으로 느려지는 것으로 판단된다.

4.2.5 시료용기 두께에 따른 최고온도도달시간

Figure 10은 시료용기의 두께에 따른 온도와 최고온도도달시간과의 관계를 나타내었다. 용기의 두께가 3 cm 일 때 최고온도 도달시간은 5 h 42 min경에 139 °C를 기록하였으며, 5 cm 일 때 14 h 18 min경에 149 °C, 7 cm 일 때 34 h 42 min경에 162 °C를 기록하였다.

시료용기의 두께가 두꺼워질수록 최고온도에 도달하는 시간이 길어졌으며, 최고온도도 높아졌다. 이는 시료 층의 두께가 두꺼워질수록 시료의 표면에서 중심까지 열전달이 어려워져 최고온도에 도달하는 시간이 길어지는 것으로 판단되며, 시료용기가 두꺼워질수록 더 많은 축열이 이루어졌기 때문에 시료용기의 두께가 두꺼워 질수록 가연물의 양이 많기 때문에 최고온도가 높게 나타나고 있는 것으로 판단된다.

4.3 겔보기 활성화 에너지

자연발화의 발생 가능성을 검토하기 위하여 Frank-

Kamenetskii의 parameter와 실험을 통하여 구한 발화한계온도를 통해 겔보기 활성화 에너지를 구할 수 있으며, Table 2에는 겔보기 활성화 에너지를 구하기 위하여 필요한 값을 나타내었다.

식 (2)에서 $\ln \frac{Q_s A_0 E}{KR}$ 와 $\frac{E}{R}$ 는 언제나 상수가 되므로, $\ln \frac{\delta T_c^2}{\sigma a^2}$ 을 $\frac{1}{T_c}$ 에 대해 최소자승법으로 정리하면 식 (3)과 같으며, 이 결과를 도식화하면 Figure 11과 같다.

$$\ln \frac{\delta T_c^2}{\sigma a^2} = 39.96 - 7.306 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c} \quad (3)$$

식 (3)으로부터 기울기의 절대값을 나타내면 식 (4)가 얻어진다.

$$\frac{E}{R} = 7.306 \times 10^3 [K] \quad (4)$$

이를 통하여 얻은 활성화 에너지는 식 (5)와 같다.

$$E = 60.74 [kJ/mol] \quad (5)$$

5. 결 론

두께가 다른 시료용기를 사용하여 들깨묵의 자연발화온도를 구하였으며, 실험을 통하여 얻은 발화한계온도를 통하여 걸보기 활성화 에너지를 구함으로서 들깨묵의 위험성을 파악한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 시료용기가 Small ($20 \times 20 \times 3$ cm)인 경우 들깨묵의 발화온도는 115°C 이고, 비발화 온도는 110°C 를 구하였으며, 발화한 온도와 비발화 온도의 평균온도인 발화한계온도 112.5°C 를 구하였다.

2) 시료용기가 Intermediate ($20 \times 20 \times 5$ cm)인 경우 발화한계온도는 92.5°C 를 구하였으며, Large ($20 \times 20 \times 7$ cm)일 경우 발화한계온도 77.5°C 를 구하였다.

4) 들깨묵의 걸보기 활성화 에너지를 구한 결과 60.74 [kJ/mol]을 구하였다.

5) 시료용기의 두께가 두꺼워질수록 시료 층의 두께가 두꺼워지고 시료의 표면에서 중심까지의 열전달이 어려워지기 때문에 발화지연시간 및 최고온도에 도달하는 시간이 길어지는 것으로 나타났다.

시료용기의 두께가 두꺼워질수록 시료 층의 두께가 두꺼워지므로 자연발화를 일으키는 온도가 더 낮아졌다. 이는 들깨묵의 양이 많이 퇴적될수록 화재가 발생하기 쉬워지고 낮은 온도에서도 자연발화를 일으킬 수 있으므로 위험성이 높다. 그러므로 들깨묵을 다량으로 퇴적하여 보관하는 정미소, 방앗간, 기름집 등 적절한 방열환경이 갖춰져야 된다고 판단된다.

Nomenclature

a	: Half thickness of sample vessel	[m]
A_0	: Pre-exponential factor of Arrhenius equation	[1/s]
E	: Activation energy of reaction	[J/mol]
K	: Heat conductivity of body	[W/m·K]
Q_s	: Heat of reaction per unit mass	[J/kg]
R	: Universal gas constant	[J/mol·K]
T_a	: Ambient temperature	[K]
T_c	: Critical spontaneous ignition temperature	[K]

Greek Letters

δ	: Dimensionless reaction rate	[-]
σ	: Density of sample	[kg/m ³]

References

1. H. P. Lee and Y. J. Park, "Combustion Engineering", Hwasoomok, pp. 114-116 (2015).
2. J. W. Choi and S. G. Jin, "Fire Protection Safety Engineering", Hwasoomok, pp. 40-42 (2018).
3. J. J. Choi, "Hazard Estimate of Flour Evaluated From its Characteristics of Heat Decomposition and Spontaneous Ignition", Graduate School, Chungnam National University, pp. 1-5 (2010).
4. J. K. Kim, S. U. Park, J. H. Jeong, D. I. Shin, J. S. Hong and J. P. Hong, "Spontaneous Combustion of Various Fuels of Carbonization Rank", Journal of Energy Engineering, Vol. 26, No. 3, pp. 78-89 (2017). <https://doi.org/10.5855/ENERGY.2017.26.3.089>.
5. J. H. Jeong, "A Study on the Auto Ignition Characteristics of Perilla Oil-Cake for Fire Prevention", Graduate School, Pukyong National Univ., pp. 1-3 (2019).
6. J. W. Ryu and J. W. Choi, "Hazardous Materials", Vision Communication, pp. 372-374 (2013).
7. J. G. Park, "A Study of Examination on OIL Cakes Ignite Mechanism", University of Incheon, pp. 10-14 (2014).
8. 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). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01681.x>.
9. 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). <https://doi.org/10.9721/KJFST.2011.43.6.711>.
10. Y. J. Choi, J. H. Kim and J. W. Choi, "A Study on the Spontaneous Ignition Characteristics and Fire Risk of Commercial Wood Pellets", Korean J. Chem. Eng. Res., Vol. 55, No. 5, pp. 623-628 (2017). <https://doi.org/10.9713/kcer.2017.55.5.623>.
11. H. S. Kim, Y. J. Choi, J. H. Kim, P. H. Jeong and J. W. Choi, "A Study on the Ignition Temperature and Ignition Induction Time According to Storage Amount of Wood Pellets", Fire Science and Engineering, Vol. 33, No. 1, pp. 7-14 (2019). <https://doi.org/10.7731/KIFSE.2019.33.1.007>.
12. H. S. Kim, Y. J. Choi and J. W. Choi, "A Study on the Spontaneous Ignition Characteristics of Wood Pellets related to Change in Flow Rate", J. of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society, Vol. 20, No. 4, pp. 590-596 (2019). <https://doi.org/10.5762/KAIS.2019.20.4.590>.
13. L. Yang and J. J. Sheng, "Feasibility of Using the Frank-Kamenetskii Theory To Predict the Spontaneous Ignition of the Crude Oil-Sand Mixture", Energy Fuels, 33, pp. 4816-4825 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00421>.
14. Y. Zhang, Y. Liu, X. Shi, C. Yang, W. Wang and Y. Li,

- “Risk Evaluation of Coal Spontaneous Combustion on the Basis of Auto-Ignition Temperature”, *Fuel*, Vol. 233, pp. 68-76 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.052>.
15. D. A. Frank-Kamenetskii, “Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics”, Princeton University Press, NJ, USA, pp. 202-266 (1955).
16. J. W. Choi, Y. S. Mok and D. M. Ha, “A Study on Spontaneous Ignition of Hydroxy Propyl Methyl Cellulose”, *Fire Science and Engineering*, Vol. 15, No. 4, pp. 34-40 (2001).
17. J. H. Jeong, “A Study on the Auto Ignition Characteristics of Perilla Oil-Cake for Fire Prevention”, Graduate School, Pukyong National Univ., pp. 23-27 (2019).
18. M. V. Kk 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). [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00096-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00096-0).