คู่มือการตรวจวัดค่าความร้อนสำหรับสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว

(Manual for measuring heating/calorific value of industrial waste materials)

เอกสารฉบับนี้จัดทำขึ้นสำหรับห้องปฏิบัติการวิเคราะห์เอกชนที่ขึ้นทะเบียนกับกรมโรงงานอุตสาหกรรม เพื่อสร้างความรู้ความเข้าใจพื้นฐานและเป็นแนวทางในการตรวจวัดค่าความร้อนของสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้วในภาคอุตสาหกรรมด้วยเครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ สามารถนำไปสู่ผลวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องและเชื่อมั่นได้ โดยให้ข้อมูลเบื้องต้นของหลักการ กระบวนการวิเคราะห์ การคำนวณและรายงานผล

1. ขอบข่าย (scope)

ใช้สำหรับการตรวจวัดค่าความร้อนของสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้วในอุตสาหกรรม ที่อยู่ในรูปของของเหลวและของแข็งกึ่งเหลว (เช่น กากตะกอนน้ำมัน/ไข/ไฮโดรคาร์บอน) ซึ่งวิธีทดสอบหรือวิเคราะห์ด้วยเครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (bomb calorimeter) ตามมาตรฐาน ASTM D240, ASTM D4809

2. คำนิยามและหลักการ (definition and principle)

Calorimetry เป็นการวัดปริมาณความร้อนที่สะสมอยู่ในตัวอย่างซึ่งเกิดขึ้นจากการสลายของพันธะ (bond breaking) ของตัวอย่างที่กำลังเกิดปฏิกิริยาการสันดาปหรือเผาไหม้ (combustion) เครื่องมือที่ใช้ในการวัดค่าดังกล่าวเรียกแคลอรีมิเตอร์ โดยที่นิยมคือ แคลอรีมิเตอร์แบบบอมบ์ (bomb calorimeter)

สสารใด ๆ จะมีพลังงานสะสมอยู่ในรูปของพลังงานเคมีตามองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างเหล่านั้น เมื่อเกิดปฏิกิริยาการสันดาปหรือเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ของตัวอย่างในระบบปิด ปริมาณพลังงานเหล่านี้ถูกปลดปล่อยออกมาค่าหนึ่ง เรียกว่า ค่าความร้อน (calorific value or heating value)

ทั่วไปแล้วการสันดาปของสารอินทรีย์ เช่น เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน ทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ สถานะสุดท้ายของน้ำที่เกิดขึ้นทำให้แบ่งประเภทพลังงานความร้อนจากแคลอรีมิเตอร์ได้ 2 รูปแบบ คือ

1) ค่าความร้อนสูงสุด (Higher Heating Value, HHV หรือ Gross Calorific Value, GCV)

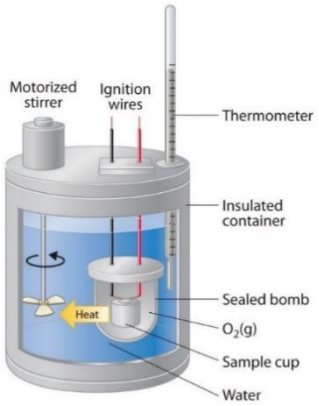
เป็นค่าพลังงานความร้อนทั้งหมดที่วัดได้ในกรณีไอน้ำที่เกิดขึ้นกลั่นตัวเป็นน้ำ ซึ่งประกอบไปด้วยค่าพลังงานความร้อนจากการสันดาปของตัวอย่างและจากการกลั่นตัวของไอน้ำ (ค่าความร้อนแฝง)

2) ค่าความร้อนขั้นต่ำ (Lower Heating Value, LHV หรือ Net Calorific Value, NCV)

เป็นค่าพลังงานความร้อนทั้งหมดที่วัดได้ในกรณีไอน้ำที่เกิดขึ้นไม่กลั่นตัวเป็นน้ำ กล่าวได้ว่าเป็นพลังงานความร้อนที่เกิดจากตัวอย่างเท่านั้นและปราศจากพลังงานความร้อนแฝงที่เกิดขึ้นจากไอน้ำกลั่นตัวเป็นน้ำ

หลักการทำงานของเครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์คือวัดปริมาณความร้อนที่ปลดปล่อยออกมาเมื่อตัวอย่างทดสอบเกิดการสันดาปหรือเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ตัวอย่างทดสอบจะถูกบรรจุในลูกเผาไหม้หรือลูกบอมบ์และทำให้เติมเต็มไปด้วยก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์ภายใต้ความดันสูง เริ่มต้นการวัดด้วยการจุดระเบิดตัวอย่างทดสอบด้วยกระแสไฟฟ้าที่เคลื่อนผ่านลวดความร้อน (fuse wire) จึงเกิดปฏิกิริยาสันดาป ความร้อนที่ปลดปล่อยจากตัวอย่างทดสอบทำให้อุณหภูมิของน้ำที่ล้อมรอบลูกบอมบ์เพิ่มขึ้นซึ่งตรวจวัดได้จากอุปกรณ์วัดอุณหภูมิแล้วนำไปใช้คำนวณค่า Calorific value หรือ Heating value ต่อไป

กรมโรงงานอุตสาหกรรม DEPARTMENT OF INDUSTRIAL WORKS



ภาพแสดงองค์ประกอบบอมบ์แคลอรีมิเตอร์อย่างง่าย

3. การชดเชยค่าพลังงานความร้อน (thermochemical corrections)

โดยทั่วไปการชดเชยค่าความร้อนจะต้องดำเนินการทุกครั้งของการทดสอบเพื่อให้ได้ค่าความร้อนที่วัดได้เป็นพลังงานที่เกิดจากการสันดาปของตัวอย่าง ค่าความร้อนส่วนเกินที่ไม่ใช่จากตัวอย่างทดสอบสามารถเกิดจากปัจจัยดังต่อไปนี้

3.1) ความร้อนแฝงของน้ำ (latent heat of water)

การสันดาปตัวอย่าง ไฮโดรเจนในตัวอย่างเปลี่ยนอยู่ในรูปโมเลกุลน้ำซึ่งอาจเกิดเป็นไอน้ำได้ เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาไอน้ำเหล่านี้จะควบแน่นเป็นน้ำพร้อมปล่อยค่าพลังงานส่วนหนึ่งรวมกับค่าพลังงานความร้อนจากตัวอย่างทดสอบ

3.2) การเผาไหม้ลวดความร้อน (fuse wire burned, e_1)

เมื่อจุดระเบิดเริ่มต้นปฏิกิริยาบางส่วนของลวดจะโดนเผาไหม้และปลดปล่อยค่าพลังงานความร้อน จึงต้องชดเชยค่าส่วนเกินนี้ โดยทั่วไปวัดความยาวก่อนและหลังการเผาไหม้ของลวด ผลต่างความยาวคือระยะลวดที่สูญเสียไป จากนั้นนำมาเทียบกับค่ามาตรฐานเพื่อคำนวณค่าพลังงานความร้อนที่ปลดปล่อยออกมา

3.3) การเกิดกรดไนตริก (nitric acid formation, e_2)

การสันดาปที่ใช้อุณหภูมิสูง ไนโตรเจนที่ค้างอยู่ในระบบหรือลูกบอมบ์จะเปลี่ยนเป็นกรดไนตริกในสภาวะที่มีออกซิเจนและน้ำ ดังนั้นค่าความร้อนที่เกิดจากกรดไนตริกจึงต้องถูกหักออก

3.4) การเกิดกรดกำมะถัน (sulfuric acid formation, e_3)

การสันดาปตัวอย่างที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ กำมะถันเปลี่ยนเป็นกรดกำมะถันในสภาวะที่มีออกซิเจนและน้ำ ดังนั้นค่าความร้อนที่เกิดจากกรดกำมะถันจึงต้องถูกหักออก

3.5) การเผาไหม้ Spiking materials เช่น Pressure Sensitive Tape แคปซูลเจลาติน น้ำมันพาราฟิน (e_4)

ในกรณีที่มีการใช้งานวัสดุดังกล่าวในการเตรียมตัวอย่างทดสอบ จะต้องหักค่าพลังงานความร้อนที่วัดได้ด้วยค่าความร้อนของการเผาไหม้วัสดุเหล่านี้ ซึ่งอาจนำค่ามาจากบริษัทผู้จำหน่าย

กรมโยธาธิการและผังเมือง
DEPARTMENT OF INDUSTRIAL WORKS

4. เครื่องมือและอุปกรณ์ (apparatus)

4.1) เครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ โดยมีข้อกำหนดดังต่อไปนี้

- ตรวจวัดค่าความร้อนได้ไม่น้อยกว่า 10 กิโลจูล
- สอบเทียบหรือทวนสอบอุปกรณ์ตรวดวัดอุณหภูมิของเครื่องมือ อย่างน้อยปีละ 1 ครั้ง

4.2) เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง ที่ได้รับการสอบเทียบหรือทวนสอบอย่างเหมาะสม

5. การปรับเทียบมาตรฐานเครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (standardization)

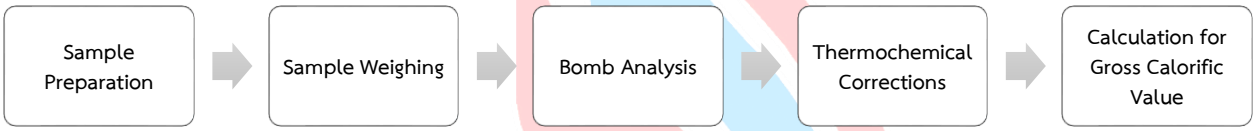
ก่อนการใช้งานเครื่องมือจะต้องปรับเทียบมาตรฐานบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ก่อนการใช้งาน ทำได้โดยการสันดาปสารมาตรฐานที่ทราบค่าความร้อนที่แน่นอนได้แก่ กรดเบนโซอิก (benzoic acid, C_6H_6COOH) โดยใช้สารมาตรฐานจำนวน 0.9-1.1 กรัม สุดท้ายจะได้ค่าพลังงานเทียบเท่าของเครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (energy equivalent of calorimeter, W) แสดงสมการดังต่อไปนี้

$$W = (Q \times g + e_1 + e_2)/T$$

โดย W หมายถึงพลังงานทั้งหมดที่ใช้ในการทำให้อุณหภูมิของบอมบ์แคลอรีมิเตอร์เปลี่ยนแปลงไปหนึ่งองศาเซลเซียส ซึ่งเป็นค่าคงที่ของแคลอรีมิเตอร์สำหรับการทดสอบครั้งนั้น ๆ เพื่อใช้คำนวณค่าพลังงานความร้อนของตัวอย่างทดสอบต่อไป (ในหัวข้อที่ 7)

T คือ อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง (เพิ่มขึ้น) องศาเซลเซียส
g คือ มวลของสารมาตรฐานกรดเบนโซอิก, กรัม

6. การวิเคราะห์ตัวอย่าง (sample analysis)



Block diagram แสดงลำดับขั้นตอนการวิเคราะห์ค่าความร้อนของตัวอย่าง

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในลูกบอมบ์เป็นปฏิกิริยาการสันดาป ตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์จึงควรเป็นสารประกอบอินทรีย์ โดยข้อควรระวังที่สำคัญคือจะต้องปราศจากชิ้นส่วนที่ไม่สามารถเกิดการสันดาป เช่น โลหะที่ปนเปื้อนหรือความชื้น สำหรับขั้นตอนการวิเคราะห์เป็นดังนี้

6.1) เตรียมตัวอย่างทดสอบ (sample preparation) กำจัดองค์ประกอบที่ไม่ใช่ตัวอย่างที่ต้องการออกด้วยวิธีทางกายภาพที่เหมาะสมก่อนการวิเคราะห์

6.2) ชั่งตัวอย่างทดสอบ (sample weighing) ควบคุมปริมาณตัวอย่าง ค่าความร้อนที่ได้ควรใกล้เคียงกับสารมาตรฐานกรดเบนโซอิกที่ใช้ปรับเทียบมาตรฐานเครื่องมือ ถ้าตัวอย่างให้ค่าความร้อนสูงหรือต่ำเกินไปให้ลดหรือเพิ่มปริมาณตัวอย่างตามลำดับ

6.3) วิเคราะห์ตัวอย่างทดสอบด้วยบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (bomb analysis) บรรจุตัวอย่างทดสอบลงในลูกบอมบ์ พร้อมเติมน้ำ 1 มิลลิลิตร ตัวอย่างในลูกบอมบ์จะเป็นเชื้อเพลิงในการทำให้น้ำในแคลอรีมิเตอร์มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น บันทึกอุณหภูมิของน้ำก่อนและหลังการสันดาป เก็บของเหลวคงเหลือหรือน้ำล้างลูกบอมบ์เพื่อวิเคราะห์ค่าชดเชยค่าความร้อนต่อไป

6.4) ชดเชยค่าความร้อน (thermochemical corrections) ดำเนินการวิเคราะห์ค่าชดเชยค่าความร้อนของตัวแปรต่าง ๆ ที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3 ตามที่ให้รายละเอียดไว้ในข้อ 7

6.5) คำนวณค่าความร้อน (calculation) เมื่อได้ค่าความร้อนจาก ข้อ 6.3 และค่าชดเชยค่าความร้อนจากข้อ 6.4 นำมาคำนวณค่าความร้อนตามข้อ 7 ต่อไป

กรมโรงงานอุตสาหกรรม DEPARTMENT OF INDUSTRIAL WORKS

7. การคำนวณค่าความร้อน (calculation)

7.1) ค่าความร้อนสูงสุด (Higher Heating Value, HHV หรือ Gross Calorific Value, GCV) : .

เป็นค่าพลังงานความร้อนจากการสันดาปตัวอย่างทดสอบรวมกับค่าความร้อนแฝงของการกลั่นตัวของไอน้ำเมื่อเกิดการควบแน่น โดยได้รับการชดเชยค่าพลังงานส่วนเกินออกดังการคำนวณ ตามสมการต่อไปนี้

$$HHV \text{ หรือ } GCV = [(W \times T) - e_1 - e_2 - e_3 - e_4]/m$$

เมื่อ W คือค่าพลังงานเทียบเท่าของเครื่องมือซึ่งได้จากการปรับเทียบเครื่อง (หัวข้อที่ 5)

T คือ อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง (เพิ่มขึ้น) องศาเซลเซียส

m คือ มวลของตัวอย่างทดสอบ

e_1 คือ ค่าชดเชยค่าความร้อนจากการสันดาป fuse wire ใช้ค่าจากผู้ผลิต

e_2 คือ ค่าชดเชยค่าความร้อนจากการเกิดกรดไนตริก ได้จากการไทเทรตของเหลวภายในลูกบอมบ์หลังการสันดาปด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโซเดียมคาร์บอเนต

e_3 คือ ค่าชดเชยค่าความร้อนจากการเกิดกรดกำมะถัน
คำนวณได้จาก ค่าคงที่ x ร้อยละกำมะถันในตัวอย่าง x มวลของตัวอย่างทดสอบ
กำหนดค่าคงที่เท่ากับ 58.0 MJ/กรัม ตาม ASTM D240 หรือ 58.6 J/กรัม ตาม ASTM D4809
กรณีไม่ทราบค่าร้อยละกำมะถันในตัวอย่าง ให้ตรวจวัดจาก C and S analyzer หรือ
คำนวณจากการตกตะกอนซัลเฟตจากของเหลวภายในลูกบอมบ์หลังการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ

e_4 คือ ค่าชดเชยค่าความร้อนจากการสันดาป Spiking materials เช่น Pressure Sensitive Tape แคปซูลเจลาติน น้ำมันพาราฟิน

7.2) ค่าความร้อนขั้นต่ำ (Lower Heating Value, LHV หรือ Net Calorific Value, NCV) :

เป็นค่าพลังงานความร้อนที่ได้จากการสันดาปตัวอย่างเมื่อไม่มีการกลั่นตัวของไอน้ำ กรณีมีการกลั่นตัวของไอน้ำเป็นน้ำจะต้องหักค่าความร้อนแฝงนี้ออก ดังสมการ

$$LHV \text{ หรือ } NCV = HHV \text{ หรือ } GCV - \text{ค่าพลังงานความร้อนจากการกลั่นตัวเป็นน้ำของไอน้ำ}$$

ในทางปฏิบัติแล้วการหาค่าพลังงานความร้อนจากการกลั่นตัวเป็นน้ำของไอน้ำโดยตรงกระทำได้ลำบาก อย่างไรก็ตามเนื่องจากค่าความร้อนแฝงนี้มีความสัมพันธ์กับปริมาณไฮโดรเจนในตัวอย่างทดสอบจึงสามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$LHV \text{ หรือ } NCV = HHV \text{ หรือ } GCV - 0.2122(\%H)$$

กรณีที่ไม่ทราบ %H ของตัวอย่างทดสอบ ให้หาค่านี้ก่อนจากวิธีมาตรฐานที่เหมาะสม

กรมโรงงานอุตสาหกรรม
DEPARTMENT OF INDUSTRIAL WORKS

8. การรายงานผล (report)

ค่าความร้อนจากตัวอย่างให้รายงานใกล้เคียงความเป็นจริงมากที่สุดและควรรายงานค่าในรูปค่าความร้อนขั้นต่ำ (Lower Heating Value, LHV หรือ Net Calorific Value, NCV) ซึ่งเป็นปริมาณในเชิงปฏิบัติและควรรายงานค่าในหน่วยกิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม (kcal/kg)

9. เอกสารอ้างอิง

Automatic Calorimeter Instruction Manual, LECO Corporation, Miami, USA, 2019.

Introduction to Bomb Calorimetry, Parr Instrument Company, Illinois, USA, 2013.

ASTM D240-19 Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter

ASTM D4809-18 Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method)

DIN 51900 Determination of gross calorific value of solid and liquid fuels by the bomb calorimeter and calculation of net calorific value

Jessup, R.S., **Precise Measurement of Heat Combustion with a Bomb Calorimeter** , U.S. Bureau of Standards Monograph No. 7, US Government Printing Office, Washington, D.C., 1970.

จัดทำโดย :
กลุ่มมาตรฐานวิธีการวิเคราะห์ทดสอบมลพิษและทะเบียนห้องปฏิบัติการ
กองวิจัยและเตือนภัยมลพิษโรงงาน
กรมโรงงานอุตสาหกรรม

กิตติกรรมประกาศ :
ผู้จัดทำขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ศักดิ์สิทธิ์ จันทร์ไทย อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยขอนแก่น สำหรับข้อคิดเห็นและแนะนำในด้านวิชาการ

กรมโรงงานอุตสาหกรรม
DEPARTMENT OF INDUSTRIAL WORKS