

การประเมินอันตรายจากพลังงานความร้อนของสารเคมี
Prediction for thermal energy hazard of chemical substances

ดร. ชันทอง สุนทรภา

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

บทความนี้เสนอการประเมินเบื้องต้นในอันตรายจากพลังงานความร้อนของสารไม่เสถียรหรือสารว่องไวต่อปฏิกิริยา จากค่าดุลออกซิเจน (oxygen balance) และอุปกรณ์ Sealed cell - differential scanning calorimeter (SC-DSC) ค่าอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัว (initial decomposition temperature) ค่าพลังงานความร้อนจากการสลายตัว (decomposition heat) และลักษณะกราฟจากอุปกรณ์ SC-DSC เป็นพารามิเตอร์สำหรับการประเมินอันตรายของสารเคมี ความสำคัญของการประเมินอันตรายคือเพื่อให้ตระหนักถึงอันตรายที่แฝงอยู่ในสารเคมีควบคู่กับประโยชน์ใช้สอยของสารเคมีนั้น จะมีความระมัดระวัง ใช้งานอย่างปลอดภัย ลดอุบัติเหตุจากอุตสาหกรรมเคมี หรือ แม้กระทั่งในห้องปฏิบัติการ

1. บทนำ

อันตรายจากพลังงานความร้อน (thermal energy hazard) ของสารเคมีในที่นี้หมายถึงอันตรายจากการลุกติดไฟหรือการระเบิดเนื่องจากความไม่เสถียรและความว่องไวต่อปฏิกิริยาของสารเคมี สารไม่เสถียรได้แก่ สารระเบิด (explosives) สารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ (organic peroxide) สารให้ฟองอากาศ (blowing agent) ผลิตภัณฑ์ไนโตรเซลลูโลส (nitrocellulose products) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) แอมโมเนียมไนเตรดรวมทั้งปุ๋ยที่มีแอมโมเนียมไนเตรดเป็นส่วนผสม สารผสมของสารออกซิไดส์กับสารเผาไหม้ได้ การประเมินอันตรายจากสารเคมีเป็นสิ่งจำเป็นต่ออุตสาหกรรม

เคมีเนื่องจากการเกิดอุบัติเหตุเช่นการระเบิดหรือไฟไหม้ในโรงงานอุตสาหกรรมเคมีเกิดบ่อยครั้งขึ้นสาเหตุของอุบัติเหตุเหล่านี้มักเป็นอันตรายจากพลังงานความร้อน เช่น การเกิดสภาวะไม่สามารถควบคุมปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ หรือการสลายตัวให้ความร้อนของสารเคมีไม่เสถียรในกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมี ในกระบวนการกลั่น หรือในกระบวนการทำให้แห้ง ประเทศไทยมีการพัฒนาอุตสาหกรรมเคมีอย่างรวดเร็วมาก ดังนั้นอันตรายที่อาจเกิดจากสารเคมีรวมถึงตัววัตถุดิบ สารอินเตอร์มีเดียต (intermediates) และผลิตภัณฑ์ อาจสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของความไม่แน่นอนของกระบวนการและการปฏิบัติการในอุตสาหกรรมเคมี

บทความนี้จึงนำเสนอการประเมินอันตรายจากพลังงานความร้อนของสารเคมีด้วยผลการวัดจากอุปกรณ์ที่เรียกว่า Sealed cell - differential scanning calorimeter (SC-DSC) อันประกอบด้วย ค่าอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัว (initial decomposition temperature) ค่าพลังงานความร้อนของการสลายตัว (decomposition heat) ลักษณะกราฟของการสลายตัว (decomposition curve) และการใช้ค่าดุลออกซิเจน (oxygen balance) เพื่อเป็นเกณฑ์พิจารณาเบื้องต้นของความอันตราย สารเคมีที่นำเสนอในบทความนี้เป็นเพียงตัวอย่างที่เลือกมาจากกลุ่มสารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์และสารระเบิด

2. ดุลออกซิเจน (Oxygen balance; OB)

ดุลออกซิเจนเป็นคำดัชนีร้อยละแสดงความเพียงพอของปริมาณออกซิเจนที่มีในโมเลกุลของสารเคมีใดๆเมื่อสลายสารเคมีจนได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิด

จากปฏิกิริยาการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ กล่าวคือ สารเคมีที่มีองค์ประกอบเป็น $C_xH_yO_zN_u$ เมื่อทำให้สลายตัว องค์ประกอบ C กลายเป็น CO_2 องค์ประกอบ H กลายเป็น H_2O และองค์ประกอบ N กลายเป็น N_2 ดังสมการปฏิกิริยาต่อไปนี้ [1]

$$C_xH_yO_zN_u \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O + \frac{u}{2}N_2 - \frac{1}{2}\left(2x + \frac{y}{2} - z\right)O_2$$

$$OB = \frac{-1600\left(2x + \frac{y}{2} - z\right)}{MW}$$

ค่าดุลออกซิเจนเท่ากับศูนย์แสดงว่าสารประกอบนั้นมีปริมาณออกซิเจนในโมเลกุลเพียงพอต่อการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ แต่ถ้าปริมาณออกซิเจนภายในโมเลกุลไม่เพียงพอต่อการสลายตัวอย่างสมบูรณ์จะได้ค่าดุลออกซิเจนติดลบ

3. อุปกรณ์ Sealed cell – differential scanning calorimeter (SC–DSC)

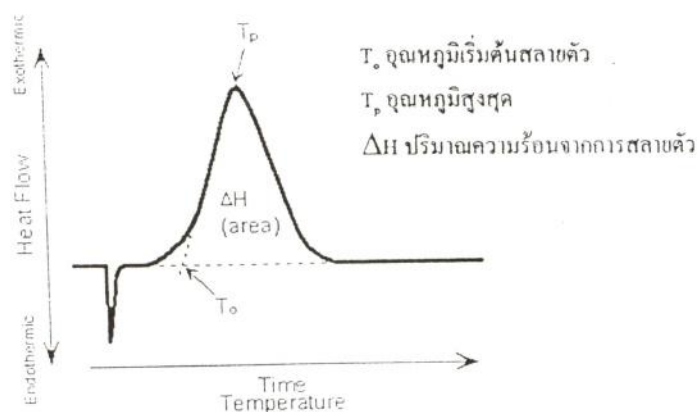
อุปกรณ์ DSC (Differential scanning calorimeter) เป็นอุปกรณ์ใช้วัดช่วงอุณหภูมิซึ่งตัวอย่างสารเคมีเกิดการสลายตัวคายความร้อนและเอนทัลปีของปฏิกิริยา โดยการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างสารเคมีและสารอ้างอิง(ซึ่งมีสมบัติไม่ดูดซึมหรือคายความร้อน)ในอัตราการทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นที่คงที่ ความแตกต่างของพลังงานที่ตัวอย่างและสารอ้างอิงรับไว้ถูกพล็อตเป็นฟังก์ชันกับเวลาหรืออุณหภูมิ พื้นที่ใต้กราฟคือค่าเอนทัลปี คายความร้อน (exothermic enthalpy) และจุดตัดของเส้นลาดชันกับเส้นฐานคือค่าอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัว ดังแสดงในรูปที่ 1

ในการศึกษาอันตรายจากการลุกติดไฟของสารเคมีจำเป็นต้องทราบว่าสารเคมีนั้นมีการสลายตัวคายความร้อนที่อุณหภูมิค่าหรือไม่ ในการลุกติดไฟที่เกิดขึ้นเอง (spontaneous ignition) ความร้อนที่เกิด

ขึ้นทำให้อุณหภูมิของระบบสูงขึ้นและส่งผลให้อัตราเร็วในการสลายตัวของสารเคมีสูงขึ้น ในที่สุดทำให้เกิดไฟไหม้ขึ้นได้ ปริมาณความร้อนที่คายออกในปฏิกิริยาคายความร้อนจึงเป็นปัจจัยหลักของการหาแนวโน้มซึ่งนำไปสู่การลุกติดไฟขึ้นเอง

ในการจัดซื้อผิดพลาดจากการระเหยหรือการระเหิดของสารเคมีก่อนและในระหว่างการสลายตัวเพื่อให้ได้ข้อมูลที่ถูกต้อง ควรใช้เซลล์ภาชนะใส่ตัวอย่างประเภทเหล็กไร้สนิมและปิดผนึกแน่น (stainless steel sealed cell type) เพื่อไม่ให้ตัวอย่างสารเคมีที่กำลังทดสอบรั่วหนีออกไป การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SC–DSC ง่ายต่อการปฏิบัติการและให้ข้อมูลหลายประเภท จึงนิยมใช้เป็นวิธีการขั้นต้นของการประเมินอันตรายจากสารเคมีเพื่อการกำหนดมาตรการความปลอดภัยการใช้งาน

ผลการวัดด้วยอุปกรณ์ SC–DSC ขึ้นกับอัตราการทำให้ร้อน น้ำหนักตัวอย่างสารเคมี (sample weight) ความดันที่ใช้ในการวัด และประเภทของภาชนะใส่ตัวอย่าง (sample pan) ดังนั้นการวิเคราะห์และอ้างอิงผลการวัดด้วยอุปกรณ์ SC–DSC จึงจำเป็นต้องระบุปัจจัยทั้ง 4 ประการ ด้วยจึงจะสมบูรณ์



รูปที่ 1 ข้อมูลกราฟ DSC

4. อันตรายจากสารเคมี

ตัวอย่างกลุ่มสารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์และการใช้ประโยชน์ดังแสดงในตารางที่ 1 ได้ถูกเลือกมาวิเคราะห์ความรุนแรงเทียบกับสารระเบิด

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลอง SC-DSC ของสารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์เท่านั้น ได้แก่ t-butyl hydroperoxide, BPO, DCPO และ lauroyl peroxide ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลในฐานข้อมูลในเอกสารอ้างอิง [2] นอกจากนี้มีผลการวัดด้วย SC-DSC ของสารระเบิด ได้แก่ DDNP, PETN, RDX และ TNR ที่ได้นำมาจากรฐานข้อมูลในเอกสารอ้างอิง [2] ทำการวิเคราะห์ด้วยปริมาณตัวอย่างสารประมาณ 1 มิลลิกรัม ในภาชนะประเภทอลูมิเนียม ที่ความดัน 3 เมกะพาสคัล และด้วยอัตราการทำให้ร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

ผลการวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ SC-DSC และค่าคลอออกซิเจนแสดงในรูปที่ 2 – 9 และสามารถกล่าวได้ดังนี้

- สารที่นำมาเป็นตัวอย่างแสดงในที่นี้ทุกตัวให้ค่าคลอออกซิเจนติดลบ
- สาร BPO, DDNP, และ RDX สลายตัวให้ความร้อนทันทีที่หลอมเหลว
- สาร t-butyl hydroperoxide, lauroyl peroxide และ BPO มีการสลายตัวที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำคือ 96° – 112°ซ แสดงถึงความมีเสถียรทางความร้อนต่ำ
- สารระเบิด DDNP, PETN, RDX และ TNR จัดเป็นสารที่มีความอันตรายที่สุดจากค่าเอนทัลปีคายความร้อนที่สูง เป็นที่น่าสังเกตว่าสารเหล่านี้ให้ค่าคลอออกซิเจนใกล้ศูนย์ที่สุด

- สาร lauroyl peroxide มีความอันตรายต่ำที่สุดโดยพิจารณาจากค่าคลอออกซิเจนที่ติดลบมากที่สุด และค่าเอนทัลปีคายความร้อนต่ำ

5. สรุป

สารให้พลังงาน (energetic material) ทุกตัวให้ค่าคลอออกซิเจนติดลบ สารที่มีค่าคลอออกซิเจนใกล้ศูนย์มากขึ้นเท่าไรสารเคมีนั้นมีความอันตรายมากขึ้นเท่านั้นสอดคล้องกับค่าความร้อนคายออกที่สูง อุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัวบ่งบอกถึงความมีเสถียรทางความร้อนของสารเคมี (thermal stability) สารเคมีที่มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำจะมีค่าอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัวต่ำ และกราฟ DSC ที่แสดงการสลายตัวคายความร้อนทันทีที่เกิดการหลอมเหลวแสดงถึงความอันตรายของสารเคมีนั้น ซึ่งควรระมัดระวังเมื่อนำไปใช้งาน เช่น BPO, DDNP, และ RDX สารระเบิด เช่น DDNP, PETN, RDX และ TNR มีค่าเอนทัลปีคายความร้อนสูงจึงมีพลังการระเบิดสูง

6. เอกสารอ้างอิง

- 1) T. Yoshida, *Safety of Reactive Chemicals*, Industrial Safety Series Vol. I, Elsevier, 1987.
- 2) Homepage: www.aist.go.jp
- 3) Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazardous, 5th ed., 1995.

ตารางที่ 1 ประโยชน์ใช้งานของสารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์

การใช้งาน สารเคมี ○ สามารถใช้ได้ ● เหมาะสมที่จะใช้	ในเรซิน โพลีเอสเตอร์ ชนิดไม่อิ่มตัว				การพอลิเมอร์ไรเซชัน				เป็นสารเชื่อมขวาง				อื่นๆ		
	เพื่อทำ Heat curing	เป็นสาร Premix	เป็นสาร Prepreg	เตรียม โค-แอลลิค ฟทาเลต	สไตรีน	เอธิลีน	อะคริลิค	อะคริไลต์ ไนโตร-บิวทาได อิน-สไตรีน	ยางสังเคราะห์	พอลิเอธิลีน	ยางสังเคราะห์	ยางธรรมชาติ	ยางซิลิโคน	สารฟอกขาว	สารเร่งปฏิกิริยาคลอรีนชัน
t-Butyl hydroperoxide	○					○	○	○	○						○
Benzoyl peroxide	●	○	○	○	○	●	●	○					●	○	
Dicumyl peroxide	●	●	●	○	○					●	●	●	●		
Lauroyl peroxide	●				○	●	●	○						○	

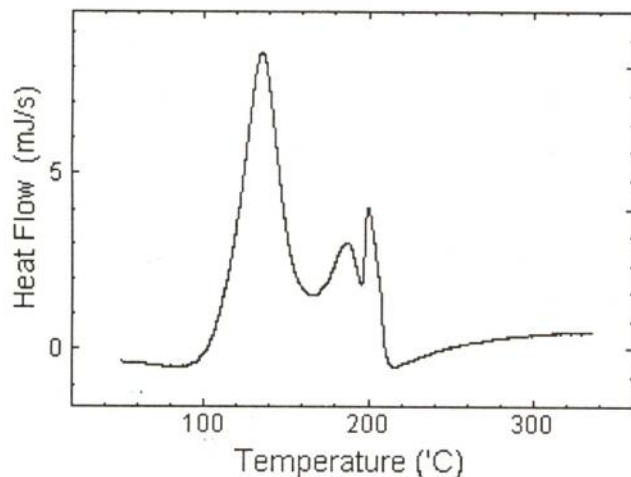
t-Butyl hydroperoxide [$C_4H_{10}O_2$]

rational formula: $C(CH_3)_3OOH$

melting point [$^{\circ}C$] = -

T_{DSC} [$^{\circ}C$] = 108, Q_{DSC} [kJ/g] = 0.86

Oxygen balance = -195.3



รูปที่ 2 กราฟ SC-DSC ของ t-butyl hydroperoxide

Dibenzoyl peroxide (benzoyl peroxide; BPO)

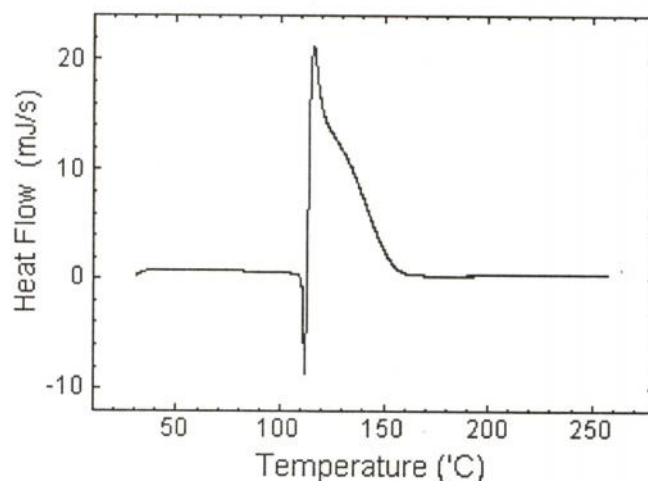
[$C_{14}H_{10}O_4$]

rational formula: $C_6H_5CO-OO-COC_6H_5$

melting point [$^{\circ}C$] = 109

T_{DSC} [$^{\circ}C$] = 112, Q_{DSC} [kJ/g] = 1.42

Oxygen balance = -191.5



รูปที่ 3 กราฟ SC-DSC ของ BPO

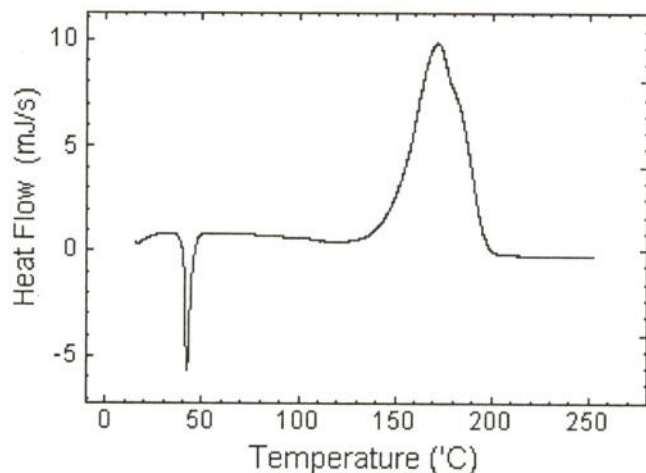
Dicumyl peroxide (DCPO) [$C_{18}H_{22}O_2$]

rational formula: $C_6H_5C(CH_3)_2-OO-C(CH_3)_2C_6H_5$

melting point [$^{\circ}C$] = 40

T_{DSC} [$^{\circ}C$] = 144, Q_{DSC} [kJ/g] = 1.24

Oxygen balance = -227.5



รูปที่ 4 กราฟ SC-DSC ของ DCPO

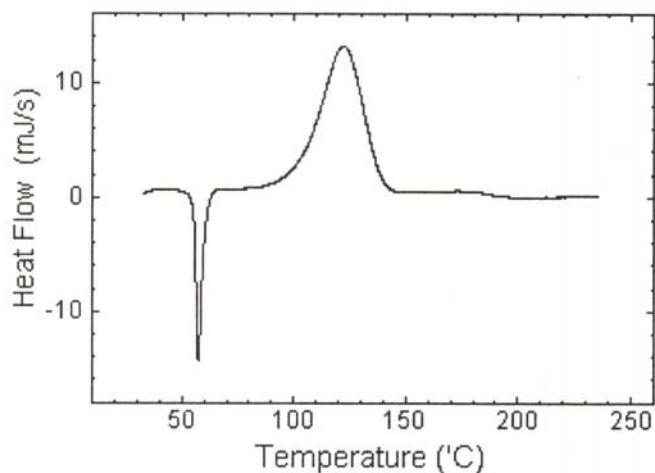
Lauroyl peroxide [$C_{24}H_{46}O_4$]

rational formula: $C_{11}H_{23}CO-OO-COC_{11}H_{23}$

melting point [$^{\circ}C$] = 55

T_{DSC} [$^{\circ}C$] = 96, Q_{DSC} [kJ/g] = 1.13

Oxygen balance = -268.9



รูปที่ 5 กราฟ SC-DSC ของ Lauroyl peroxide

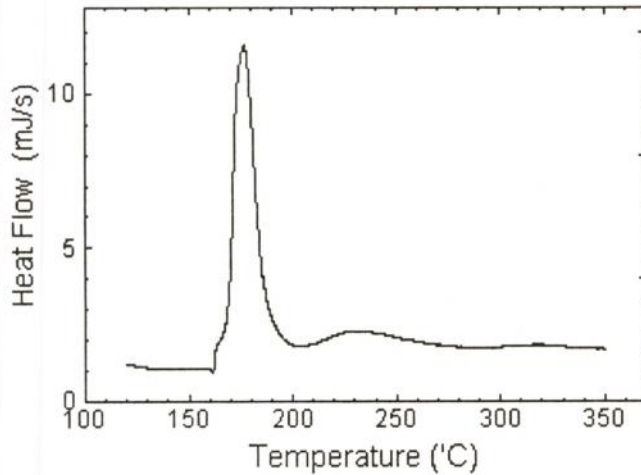
5,7-Dinitrobenzoxadiazole (DDNP) [C₆H₂N₄O₃]

rational formula: C₆H₂(NO₂)₂(-NNO-)

melting point [°C] = 160

T_{DSC} [°C] = 161, Q_{DSC} [kJ/g] = 3.45

Oxygen balance = -60.9



รูปที่ 6 กราฟ SC-DSC ของ DDNP

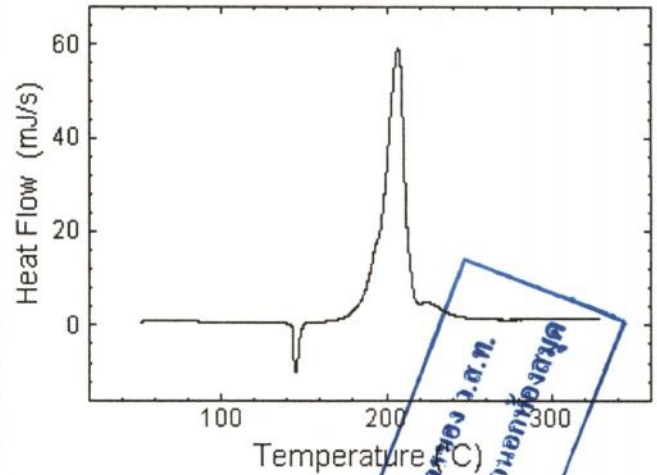
Pentaerythritol tetranitrate (PETN) [C₅H₈N₄O₁₂]

rational formula: C(CH₂ONO₂)₄

melting point [°C] = 142

T_{DSC} [°C] = 180, Q_{DSC} [kJ/g] = 4.77

Oxygen balance = -10.1



รูปที่ 7 กราฟ SC-DSC ของ PETN

1,3,5-Trinitrohexahydro-1,3,5-triazine (RDX)

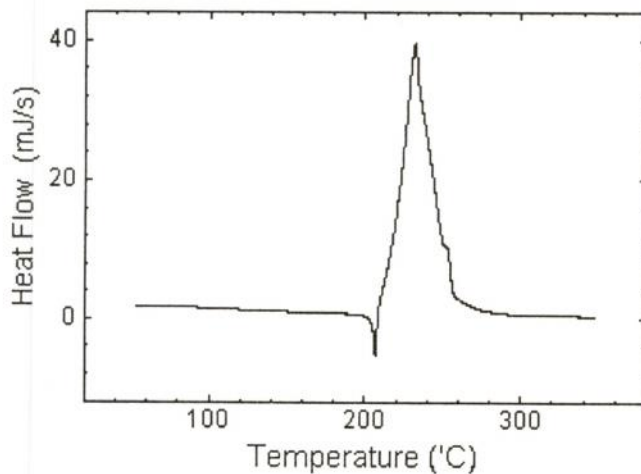
[C₃H₆N₆O₆]

rational formula: -(CH₂N(NO₂))₃-

melting point [°C] = 203

T_{DSC} [°C] = 211, Q_{DSC} [kJ/g] = 5.36

Oxygen balance = -21.6



รูปที่ 8 กราฟ SC-DSC ของ RDX

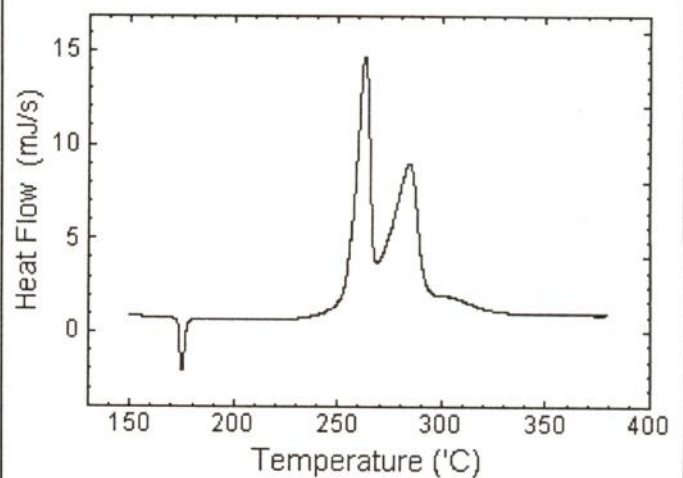
2,4,6-Trinitroresorcinol (TNR) [C₆H₃N₃O₈]

rational formula: C₆H(OH)₂(NO₂)₃

melting point [°C] = 173

T_{DSC} [°C] = 253, Q_{DSC} [kJ/g] = 4.29

Oxygen balance = -35.9



รูปที่ 9 กราฟ SC-DSC ของ TNR