



## การประเมินความเสี่ยงอันตรายทางความร้อนและความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลลอริมิเตอร์

สุราณี อโณทัยรุ่งรัตน์\* และ โกวิทป์ ปิยะมั่งคณา

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

\* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 0 2555 2000 ต่อ 4813 อีเมล: suranee.a@sci.kmutnb.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2019.01.002

รับเมื่อ 31 กรกฎาคม 2561 แก้ไขเมื่อ 27 พฤศจิกายน 2561 ตอรับเมื่อ 30 พฤศจิกายน 2561 เผยแพร่ออนไลน์ 9 มกราคม 2562

© 2019 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

### บทคัดย่อ

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ที่รุนแรง มีหมู่ฟังก์ชันเปอร์ออกไซด์ที่สลายตัวได้ง่าย ในงานวิจัยนี้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เกิดการค่าความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ประเมินความเสี่ยงอันตรายทางความร้อนและความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีโดยใช้ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลลอริมิเตอร์ พบว่าพลังงานกระตุ้นคำนวณตามสมการ Flynn/Wall/Ozawa มีค่าเท่ากับ 72.0 กิโลจูลต่อโมล ประเมินความเสี่ยงอันตรายทางความร้อนจากอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้น และเวลาที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแอเดียแบติกเพิ่มสูงขึ้นมากที่สุด มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 363.4 เคลวิน และ 36.0 วินาที ตามลำดับ ประเมินความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีจากความหนาแน่นของพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างทันทีทันใด มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 40.7 กิโลวัตต์ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ความไม่มีเสถียรภาพและความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมี พบว่าอยู่ในระดับ 4 อธิบายได้ว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก สามารถเกิดระเบิดจากการปะทุ ระเบิดจากการสลายตัว หรือระเบิดจากปฏิกิริยาเคมี ที่อุณหภูมิและความดันปกติได้ด้วยตัวเอง ดังนั้นการจำกัดเก็บ การขนส่ง และใช้งานต้องกระทำอย่างระมัดระวังเป็นพิเศษ โดยบุคลากรผู้ผ่านการฝึกอบรมและได้รับคุณวุฒิ หรือนักเคมีผู้มีความชำนาญด้านสารเคมี

**คำสำคัญ:** การประเมินความเสี่ยง, ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์, ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลลอริมิเตอร์



## Risk Assessment of Thermal Hazard and Reactivity of Hydrogen Peroxide by Differential Scanning Calorimetry

Suranee Anothairungrat\* and Kowit Piyamongkala

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Bangkok, Thailand

\* Corresponding Author, Tel. 0 2555 2000 Ext. 4813, E-mail: suranee.a@sci.kmutnb.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2019.01.002

Received 31 July 2018; Revised 27 November 2018; Accepted 30 November 2018; Published online: 9 January 2019

© 2019 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

### Abstract

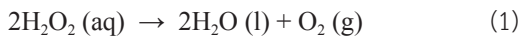
Hydrogen peroxide is a strong oxidizing agent containing a peroxide functional group that easily decomposes. In this research, a commercial grade of 50% w/w hydrogen peroxide was evaluated for thermal hazard and reactivity by differential scanning calorimetry. It was found that the calculated activation energy using the Flynn/Wall/Ozawa equation was 72.0 kJ/mol. The risk assessment of thermal hazard evaluated in terms of the averages of adiabatic decomposition temperature rise and time-to-maximum rate, were 363.4 K and 36.0 seconds, respectively. The risk assessment of reactivity, evaluated from instantaneous power density was 40.7 kW/cm<sup>3</sup>. The instability and the hazardous chemical reaction rating have shown at the level of 4. It can be concluded that the 50% w/w of hydrogen peroxide by itself with possibility of detonation, explosive decomposition or chemical reaction explosion at normal temperature and pressure. Therefore, the storage, transportation and usage must be done with extra caution and by qualified person who has been trained or by the chemist who is knowledgeable in chemicals.

**Keywords:** Risk Assessment, Hydrogen Peroxide, Differential Scanning Calorimetry

Please cite this article as: S. Anothairungrat and K. Piyamongkala, "Risk assessment of thermal hazard and reactivity of hydrogen peroxide by differential scanning calorimetry," *The Journal of KMUTNB*, vol. 29, no. 2, pp. 292-301, Apr.-Jun. 2019 (in Thai).

## 1. บทนำ

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide;  $H_2O_2$ ) เป็นชื่อที่รู้จักกันโดยทั่วไป นอกจากชื่อดังกล่าวแล้ว อาจเรียกได้เป็นชื่ออื่นๆ อีกได้แก่ Dioxidane, Oxidanyl, Perhydroxic Acid, O-hydroxyol หรือ Dihydrogen Dioxide ก็ได้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารประกอบซึ่งละลายในน้ำ ได้เป็นอย่างดี หนึ่งในโมเลกุลมีออกซิเจนและไฮโดรเจนอย่างละ สองอะตอม โดยออกซิเจนสองอะตอมเชื่อมกันด้วยพันธะเดี่ยว เป็นหมู่ฟังก์ชันเปอร์ออกไซด์ (Peroxide, -O-O-) ในขณะที่ พันธะอีกด้านหนึ่งของอะตอมออกซิเจน เชื่อมกับอะตอมของ ไฮโดรเจน เขียนสูตรโครงสร้างได้เป็น H-O-O-H ไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์มีสถานะเป็นของเหลวใสไม่มีสี มีความหนืด สูงกว่าน้ำเล็กน้อย เมื่อสัมผัสกับแสง หรืออยู่ใกล้กับแหล่ง ความร้อน ส่งผลให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่คงตัว (Unstable) สลายตัวเป็นก๊าซออกซิเจนและน้ำ ดังสมการที่ (1) [1] อัตรา การสลายตัวน้อยกว่าร้อยละ 1 ต่อปี แต่การสลายตัวของ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ มีความว่องไวต่อกรดอินทรีย์ เช่น กรดเมทานอนิก (Methanoic Acid) กรดแอสिटิก (Acetic Acid) โลหะทรานซิชัน เช่น เหล็ก ทองแดง และความร้อน ที่อุณหภูมิสูง [2] จึงควรเก็บไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไว้ใน ภาชนะแก้ว หรือพลาสติกทึบแสง และเก็บไว้ในตู้เย็นซึ่งมี อุณหภูมิต่ำกว่า 10 องศาเซลเซียส



ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ที่รุนแรง (Strong Oxidizing Agent) นอกจากนั้นยังเป็นสารกัดกร่อน ได้อีกด้วย [3] ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.1–5 โดยน้ำหนัก ใช้เป็นน้ำยาบ้วนปาก น้ำยาฆ่าเชื้อโรค ที่บริเวณผิวหนัง ความเข้มข้นร้อยละ 5–15 โดยน้ำหนัก มีการใช้งานได้หลากหลายประเภท ได้แก่ ใช้ขัดฟันให้ขาว ในงานทางทันตกรรม ทำความสะอาดเครื่องมือทางการแพทย์ สารฟอกสีผมในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง ตัวทำลายเชื้อโรค ในอุตสาหกรรมอาหารและเครื่องดื่มที่สัมผัสอยู่กับอุปกรณ์ ในกระบวนการผลิต เช่น เครื่องจักร ท่อลำเลียง ฝา ตลอดจน

ขวดบรรจุภัณฑ์ และในระบบบำบัดน้ำเสียได้อีกด้วย [4] ความเข้มข้นร้อยละ 35–40 โดยน้ำหนัก ใช้เป็นสารตั้งต้นใน การผลิต Peracetic Acid ซึ่งเป็นสารตัวกลาง (Intermediate) ในอุตสาหกรรมการผลิตยา ในขณะที่ความเข้มข้นร้อยละ 85 โดยน้ำหนัก ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขับเคลื่อนจรวด

อุบัติเหตุทางความร้อนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สามารถเกิดขึ้นมากมาย เนื่องจากความไม่คงตัวและความว่องไว ต่อปฏิกิริยาเคมีกับสารเคมีที่เข้ากันไม่ได้ (Incompatible Chemical) ทำให้อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้อัตราเร็วใน การสลายตัวเพิ่มสูงขึ้น ในที่สุดทำให้เกิดควัน เพลิงไหม้ และ ระเบิดได้ ดังนั้นเพื่อความปลอดภัยต่อการใช้งาน จึงถือเป็น สิ่งจำเป็นอย่างมากในการประเมินอันตรายทางความร้อน ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งนำมาใช้ประโยชน์ในการเก็บ รักษา การขนส่ง และการใช้งานอย่างปลอดภัย [5]

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ เป็นเครื่องมือ วิเคราะห์เชิงปริมาณที่ใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม เคมี สำหรับผลิตอาหาร ยา พลาสติก ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ ชิ้นส่วนยานยนต์ [6] ข้อมูลที่ได้ในด้านความปลอดภัยของ วัตถุอันตราย ประกอบไปด้วยอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว (Onset Temperature;  $T_o$ ) อุณหภูมิคาดการณ์ของการ สลายตัว (Extrapolate Temperature;  $T_e$ ) อุณหภูมิสูงสุดของ การสลายตัว (Peak Temperature;  $T_p$ ) ตลอดจนความร้อน ของปฏิกิริยา (Heat of Reaction;  $\Delta H$ ) สามารถนำมาใช้ ประโยชน์ในการประเมินอันตรายทางความร้อนและความว่องไว ต่อปฏิกิริยาเคมีของวัตถุอันตรายได้เป็นอย่างดี [7] ข้อดี ของการใช้ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์สำหรับ ประเมินอันตรายทางความร้อนและความว่องไวต่อปฏิกิริยา เคมีของวัตถุอันตราย ได้แก่ ใช้สารปริมาณน้อย เป็นผลให้มี ความปลอดภัยสูงในขณะที่ทำการทดลอง ใช้ระยะเวลาดำเนิน การทดลองสั้น นอกจากนั้นผลการทดลองที่ได้ยังมีความถูกต้อง และแม่นยำสูง

ดังนั้นในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาอันตรายทางความร้อน และความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์ ที่มีความเป็นอันตรายสูง ข้อมูลที่ได้จากดิฟเฟอเรนเชียล

สแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ นำมาคำนวณหาพลังงานกระตุ้น โดยสมการ Flynn/Wal/Ozawa [8] สำหรับประยุกต์ใช้ในการประเมินความเสี่ยง มีประโยชน์โดยสามารถนำไปใช้ในการจัดเก็บ การขนส่ง และการใช้งานไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้เกิดความปลอดภัย

## 2. วิธีการทดลอง

### 2.1 สารเคมี

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก เกรดการค้าจัดจำหน่ายโดยบริษัทรวมเคมี 1986 จำกัด นำมาใช้ประเมินอันตรายทางความร้อนและความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี CAS number, UN number น้ำหนักโมเลกุล และความหนาแน่นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีค่าเท่ากับ 7722-84-1, 2014, 34.01 กรัมต่อโมล และ 1.19 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ

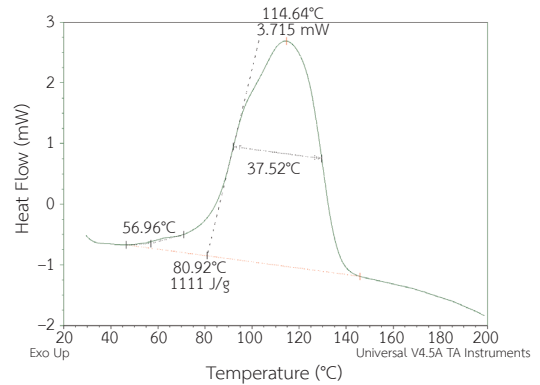
### 2.2 การวิเคราะห์ทางความร้อนโดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

นำไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ปริมาณ 5 มิลลิกรัม ใส่ลงในถ้วยครุซิบิลชนิดความดันสูง (High Pressure Crucible) ปิดฝาให้สนิทด้วยชุดอัดถ้วยครุซิบิล ซึ่งหาบน้ำหนักที่แน่นอนของสารตัวอย่าง จากนั้นนำไปเข้าเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (TA Instrument รุ่น Q 2000 ประเทศสหรัฐอเมริกา) ตั้งสภาวะการทดลองจากอุณหภูมิ 30–200 องศาเซลเซียสในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน เปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อนเป็น 2, 4 และ 6 เคลวินต่อนาที จากนั้นประมวลผลหาอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว อุณหภูมิคาตการณ์ของการสลายตัว อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว และความร้อนของปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรม TRIOS สำหรับการวิเคราะห์ข้อมูล

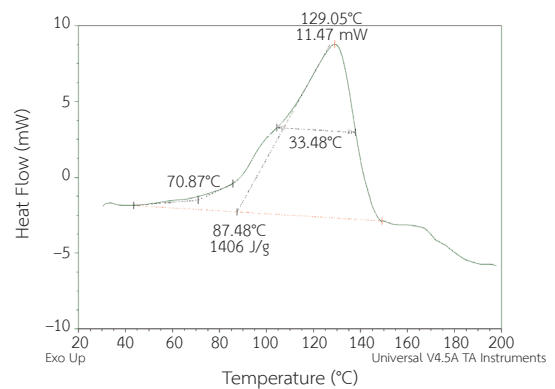
## 3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

### 3.1 การสลายตัวทางความร้อน

การสลายตัวทางความร้อนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก เปลี่ยนแปลงอัตราการให้

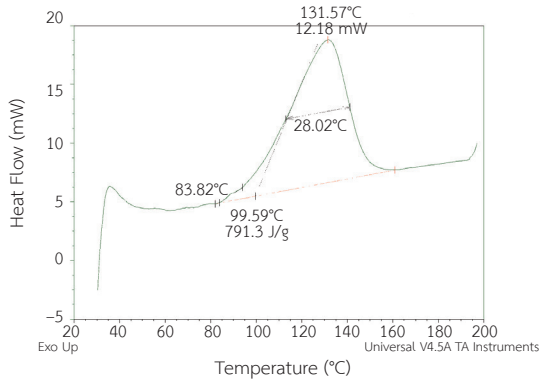


รูปที่ 1 การสลายตัวทางความร้อนของ  $H_2O_2$  ที่ 2 K/min



รูปที่ 2 การสลายตัวทางความร้อนของ  $H_2O_2$  ที่ 4 K/min

ความร้อนของดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์เป็น 2, 4 และ 6 เคลวินต่อนาที แสดงในรูปที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ ผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว มีค่าเท่ากับ 56.96, 70.87 และ 83.82 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อุณหภูมิคาตการณ์ของการสลายตัว มีค่าเท่ากับ 80.92, 87.48 และ 99.59 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว มีค่าเท่ากับ 114.64, 129.65 และ 131.57 องศาเซลเซียสตามลำดับ ในขณะที่ความร้อนของปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) มีค่าเท่ากับ 1,111.0, 1,406.0 และ 791.3 จูลต่อกรัม ตามลำดับ ข้อมูลการทดลองทั้งหมดแสดงในตารางที่ 1 ในขณะที่ Heat Flow ที่อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว มีค่าเท่ากับ 3.72, 11.47 และ 12.18 มิลลิวัตต์ ตามลำดับ การเพิ่มอัตราการให้ความร้อนของ



รูปที่ 3 การสลายตัวทางความร้อนของ  $H_2O_2$  ที่ 6 K/min

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ มีผลทำให้อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว อุณหภูมิค่าการณของการสลายตัว อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว และ Heat Flow ที่อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ความกว้างของการสลายตัวทางความร้อน จากอุณหภูมิค่าการณของการสลายตัว ถึงอุณหภูมิสุดท้ายของการสลายตัว มีแนวโน้มลดลงจาก 37.52, 33.48 และ 28.02 องศาเซลเซียสตามลำดับ

ตารางที่ 1 การสลายตัวทางความร้อนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก

$H_2O_2$ (% w/w)	Heating Rate (K/min)	$T_o$ (°C)	$T_s$ (°C)	$T_p$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	Peak of Power (mW)
50	2	56.96	80.92	114.64	1,111.0	3.72
	4	70.87	87.48	129.65	1,406.0	11.47
	6	83.82	99.59	131.57	791.3	12.18

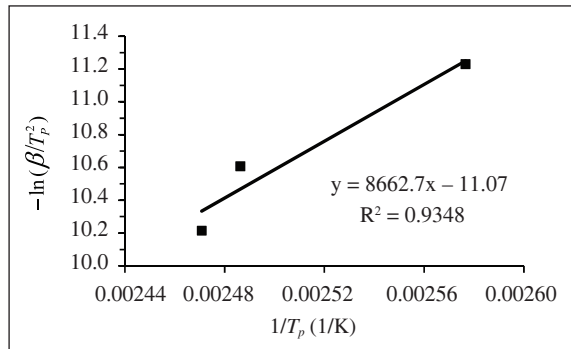
ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ สามารถตรวจวัดอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ได้ที่อุณหภูมิค่าพิจารณาได้สองกรณีดังนี้ ประการที่หนึ่ง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ ที่พันธะเปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัวเป็นลำดับแรกได้ง่าย และประการที่สอง เครื่องมือดังกล่าวมีความไวสูงต่อการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัวมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราการให้ความร้อนของดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ เนื่องจากสารตัวอย่างใช้ระยะเวลาที่ยาวนานขึ้นสำหรับการเย็นตัวลง [9] และสารที่มีความร้อนของปฏิกิริยามากกว่า 250 จูลต่อกรัม จัดเป็นวัตถุอันตราย [10] จากผลการทดลองพบว่า ความร้อนของปฏิกิริยาสำหรับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก มีค่ามากกว่า 250 จูลต่อกรัม อธิบายได้ว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก จัดเป็นสารออกซิไดซ์ที่รุนแรง ทั้งนี้การที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สลายตัวได้ง่ายเนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมีพลังงานการสลายพันธะต่ำที่ 209 กิโลจูลต่อโมล [11] ดังนั้นการเก็บรักษา การขนส่ง ตลอดจนการใช้งาน ต้องดำเนินการอย่างระมัดระวังเป็นอย่างสูง เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดอันตรายทางความร้อน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen *et al.* [12] ที่ได้วิเคราะห์อันตรายทางความร้อนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 31 โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่าความร้อนของปฏิกิริยาเท่ากับ 838.9 จูลต่อกรัม

### 3.2 พลังงานกระตุ้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

พลังงานกระตุ้น หรือพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy;  $E_a$ ) เมื่อนำมาใช้อธิบายในส่วนของที่เกี่ยวข้องกับความปลอดภัยทางความร้อนของกระบวนการทางเคมี สามารถอธิบายได้สองแนวทางดังนี้ ประการที่หนึ่ง อธิบายถึงพลังงานน้อยที่สุดสำหรับการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมี โดยวัตถุอันตรายที่มีพลังงานกระตุ้นต่ำ อธิบายได้ว่า สามารถเกิดการสลายตัวได้ง่าย ประการที่สอง อธิบายถึงความว่องไวของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของวัตถุอันตรายที่มีค่าพลังงานกระตุ้นสูง ซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการสลายตัวของสารเคมี [13]

ผลการศึกษา การสลายตัวทางความร้อนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก โดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อน 2, 4 และ 6 เคลวินต่อนาที สามารถนำมาใช้หาพลังงานกระตุ้น ได้ตามสมการที่ (2) [8]



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln \beta/T_p^2$  กับ  $1/T_p$

$$-\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \frac{E_a}{RT_p} \quad (2)$$

เมื่อ  $\beta$  หมายถึงอัตราการให้ความร้อน (เคลวินต่อวินาที)  $T_p$  หมายถึงอุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว (เคลวิน)  $E_a$  หมายถึงพลังงานกระตุ้น (จูลต่อโมล) และ  $R$  หมายถึงค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน)

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln \beta/T_p^2$  กับ  $1/T_p$  ได้สมการเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 4 ความชันของสมการเส้นตรงนำมาคำนวณหาพลังงานกระตุ้น พบว่ามีค่าเท่ากับ 72.0 กิโลจูลต่อโมล

พลังงานกระตุ้นที่ได้จากการทดลองโดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับการรายงานของ Sweeney *et al.* [14] ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีค่าเท่ากับ 76 กิโลจูลต่อโมลแตกต่างกันร้อยละ 5.3 ผลดังกล่าวจึงสามารถสรุปได้ว่าวิธีการวิเคราะห์พลังงานกระตุ้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ทางความร้อนที่มีประสิทธิภาพเป็นอย่างดีในการหาพลังงานกระตุ้นของสารออกซิไดซ์ที่รุนแรง ซึ่งมีข้อได้เปรียบที่สำคัญได้แก่ ใช้สารประมาณน้อย เป็นผลทำให้ผู้ปฏิบัติงานมีความปลอดภัยสูง และใช้เวลาในการวิเคราะห์สั้น ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายน้อย

Bou-Diab and Fierz [15] จำแนกค่าพลังงานกระตุ้นของสารเคมีดังนี้ ค่าพลังงานกระตุ้นน้อยกว่า 40 กิโลจูลต่อโมลจัดเป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการถ่ายโอนมวล (Mass Transfer

Reaction) ค่าพลังงานกระตุ้นระหว่าง 40–100 กิโลจูลต่อโมลจัดเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากการสังเคราะห์ (Synthesis Reaction) ค่าพลังงานกระตุ้นระหว่าง 100–160 กิโลจูลต่อโมลจัดเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดการสลายตัว (Decomposition Reaction) และค่าพลังงานกระตุ้นมากกว่า 160 กิโลจูลต่อโมล จัดเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดการเร่งการสลายตัวเอง (Autocatalytic Reaction)

### 3.3 การประเมินความเสี่ยงอันตรายทางความร้อน

พลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้ ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานสำหรับการประเมินความเสี่ยงอันตรายทางความร้อนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ซึ่งประกอบด้วยความรุนแรงจากการสลายตัว (Impact) ประเมินจากอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอดิแบติกที่เพิ่มสูงขึ้น (Adiabatic Decomposition Temperature Rise;  $\Delta T_d$ ) เขียนได้ดังสมการที่ (3) [5], [13] และโอกาสเกิดปฏิกิริยา (Probability) ของปฏิกิริยาที่ไม่สามารถควบคุมได้ (Runaway Reaction) ซึ่งเกิดขึ้นจากความผิดพลาดของระบบหล่อเย็นในถังปฏิกิริยา ประเมินจากเวลาที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแอดิแบติกเพิ่มสูงขึ้นมากที่สุด (Time-to-maximum Rate;  $TMR_d$ ) เขียนได้ดังสมการที่ (4) [5], [13]

$$\Delta T_d = \frac{\Delta H}{C_p} \quad (3)$$

$$TMR_d = \frac{C_p RT_p^2}{E_a q} \quad (4)$$

เมื่อ  $\Delta T_d$  หมายถึงอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอดิแบติกที่เพิ่มสูงขึ้น (เคลวิน)  $TMR_d$  หมายถึงเวลาที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแอดิแบติกเพิ่มสูงขึ้นมากที่สุด (วินาที)  $\Delta H$  หมายถึงความร้อนของปฏิกิริยา (จูลต่อกรัม)  $C_p$  หมายถึงความจุความร้อนจำเพาะของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (3.3 จูลต่อกรัม-เคลวิน) และ  $q$  หมายถึง Mass Normalized Heat Flow Rate ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (2.41 วัตต์ต่อกรัม)



ตารางที่ 2 แสดงการจำแนกความรุนแรงจากการสลายตัวของอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้น การสลายตัวของสารเคมี ที่มีอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้นมากกว่า 50 เคลวิน ต้องได้รับการดำเนินงานต่อ เพื่อประเมินโอกาสการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สามารถควบคุมได้ ซึ่งแสดงในตารางที่ 3 ผลการคำนวณอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้นที่อัตราการให้ความร้อน 2, 4 และ 6 เคลวินต่อนาที พบว่ามีค่าเท่ากับ 335.6, 424.8 และ 329.1 เคลวิน ตามลำดับ ผลดังกล่าวอธิบายได้ว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก มีความรุนแรงจากการสลายตัวของอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกสูง เกิดการสลายตัวได้ง่ายมาก ดังนั้นจึงต้องประเมินความเสี่ยงถึงโอกาสเกิดปฏิกิริยา เพื่อหาระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สามารถควบคุมได้ ผลการคำนวณหาเวลาที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแอเดียแบติก มีค่าเท่ากับ 60.1, 24.0 และ 23.9 วินาที ตามลำดับ อธิบายได้ว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก เป็นสารออกซิไดซ์ที่มีความเป็นอันตรายสูงมาก ใช้ระยะเวลาสั้นมากๆ สำหรับการเพิ่มสูงขึ้นของอุณหภูมิภายใต้สภาวะแอเดียแบติก สอดคล้องกับงานวิจัยของ Eissen *et al.* [5] ซึ่งได้ทำการประเมินอันตรายทางความร้อนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก โดยใช้โพแทสเซียมไฮโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใน Dewal แคลอรีมิเตอร์ พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้น และเวลาที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแอเดียแบติกเพิ่มสูงขึ้นมากที่สุด มีค่าเท่ากับ 600 เคลวิน และ 1,800 วินาที ตามลำดับ

**ตารางที่ 2** การจำแนกความรุนแรงจากการสลายตัวของอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติก

$\Delta T_d$ (K)	ความรุนแรงจากการสลายตัว
> 200	สูง
50-200	ปานกลาง
< 50	ต่ำ

**ตารางที่ 3** การจำแนกโอกาสเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแอเดียแบติก

TMR <sub>d</sub> (hr)	โอกาสเกิดปฏิกิริยา
< 8	สูง
8-24	ปานกลาง
> 24	ต่ำ

### 3.4 การประเมินความเสี่ยงความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี

พลังงานกระตุ้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ที่คำนวณได้นั้น นอกจากนำมาประยุกต์ใช้งานในส่วนของ การประเมินความเสี่ยงอันตรายทางความร้อนแล้ว ยังสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานในส่วนของ การจำแนกความไม่มีเสถียรภาพ (Instability Rating) ทางความร้อนของสารเคมีได้อีกด้วย [16] โดยความรุนแรงที่มีต่อความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี ประเมินจากความหนาแน่นของพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างทันทีทันใด (Instantaneous Power Density; IPD) ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ในขณะที่โอกาสเกิดความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี ประเมินจากระดับความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมี (Reactivity Rating) โดยความหนาแน่นของพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างทันทีทันใด คำนวณจากสมการที่ (5) [17]

$$IPD = \Delta H Z \rho e^{\frac{E_a}{523R}} \quad (5)$$

เมื่อ IPD หมายถึงความหนาแน่นของพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างทันทีทันใด (วัดต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) Z หมายถึง Pre-exponential Factor (ต่อนาที) และ  $\rho$  หมายถึงความหนาแน่นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

โดยค่า Pre-exponential Factor คำนวณได้จากสมการที่ (6) [8]

$$Z = \beta E_a e^{\frac{\left(\frac{E_a}{RT_p}\right)}{RT_p^2}} \quad (6)$$

ที่อัตราการให้ความร้อน 2, 4 และ 6 เคลวินต่อนาที คำนวณ Pre-exponential Factor จากสมการที่ (6) ได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ  $3.36 \times 10^{10}$  ต่อนาที ในขณะที่ผลการคำนวณความหนาแน่นของพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างทันทีทันใดของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก เปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อน 2, 4 และ 6 เคลวินต่อนาที พบว่ามีค่าเท่ากับ 47.4, 60.0 และ 33.8 กิโลวัตต์ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4 ค่าที่ได้นำมาจำแนกความไม่มีเสถียรภาพทางความร้อน ดังแสดงในตารางที่ 5 พบว่าความไม่มีเสถียรภาพทางความร้อนอยู่ในระดับ 4 และมีความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมีระดับ 4 ดังแสดงในตารางที่ 6 อธิบายลักษณะความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมีได้ว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก เป็นสารออกซิไดซ์ที่สามารถเกิดระเบิดจากการปะทุ (Detonation) หรือระเบิดจากการสลายตัว (Explosive Decomposition) หรือการทำปฏิกิริยาเคมี ที่อุณหภูมิและความดันปกติ ได้ด้วยตัวเอง ดังนั้น การเก็บรักษา การขนส่ง และการใช้งานไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ต้องกระทำโดยบุคลากรที่มีความรู้ทางเคมีเป็นอย่างดี และต้องดำเนินการอย่าง

ระมัดระวังเป็นพิเศษ

#### 4. สรุป

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เกรดการค้า ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก มีพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 72.0 กิโลจูลต่อโมล จัดเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากการสังเคราะห์ อุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้น และเวลาที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแอเดียแบติกเพิ่มสูงขึ้นมากที่สุด มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 363.4 เคลวิน และ 36.0 วินาที ตามลำดับ ดังนั้นจึงมีโอกาสดังกล่าวที่ปฏิกิริยาที่ไม่สามารถควบคุมได้สูง ส่วนความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี พบว่ามีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 40.7 กิโลวัตต์ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมีอยู่ในระดับ 4 ส่งผลให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก เป็นสารออกซิไดซ์ที่รุนแรง สามารถเกิดระเบิดจากการปะทุ ระเบิดจากการสลายตัว หรือระเบิดจากการทำปฏิกิริยาเคมีได้ด้วยตัวเอง ที่อุณหภูมิและความดันปกติ ดังนั้นการจัดเก็บ การขนส่ง และการใช้งาน ต้องกระทำอย่างระมัดระวังเป็นพิเศษ โดยบุคลากรผู้ซึ่งมีความรู้ทางเคมีเป็นอย่างดี

ตารางที่ 4 ความรุนแรงจากการสลายตัวโอกาสเกิดปฏิกิริยาและความหนาแน่นของพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นของ  $H_2O_2$

$H_2O_2$ (% w/w)	Heating Rate (K/min)	$\Delta T_d$ (K)	$TMR_d$ (sec)	IPD kW/cm <sup>3</sup>
50	2	335.6	60.1	47.4
	4	424.8	24.0	60.0
	6	329.1	23.9	33.8
	เฉลี่ย	363.4	36.0	47.1

ตารางที่ 5 การจำแนกความไม่มีเสถียรภาพทางความร้อน

IPD (W/cm <sup>3</sup> )	ความไม่มีเสถียรภาพ
> 1,000	4
100-1,000	3
10-100	2
0.01-10	1
< 0.01	0

ตารางที่ 6 การจำแนกความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมี

ระดับความเป็นอันตราย	ความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมี
4	วัตถุอันตรายที่สามารถเกิดระเบิดจากการปะทุ หรือเป็นวัตถุระเบิดจากการสลายตัว หรือการทำปฏิกิริยาเคมี ที่อุณหภูมิและความดันปกติ ได้ด้วยตัวเอง
3	วัตถุอันตรายที่สามารถเกิดระเบิดจากการปะทุ ได้ด้วยตัวเอง ในลักษณะวัตถุระเบิดที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมี ที่อุณหภูมิและความดันสูง
2	เป็นวัตถุอันตรายที่ไม่มีเสถียรภาพ และสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีที่รุนแรง แต่ยังไม่เกิดระเบิดจากการปะทุ หรือเกิดการระเบิดจากปฏิกิริยาเคมีที่รุนแรง เมื่อสัมผัสกับน้ำ
1	เป็นวัตถุอันตรายที่มีเสถียรภาพปานกลาง เมื่ออยู่ภายใต้ความดัน หรือเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ไม่รุนแรง เมื่อสัมผัสกับน้ำ
0	มีเสถียรภาพสูงมาก แม้ถูกทำให้ร้อนจากเปลวไฟ





## 5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก คณะ  
วิทยาศาสตร์ประยุกต์ มจพ. เลขที่สัญญา 6141110

### เอกสารอ้างอิง

- [1] S. H. Wu, J. H. Chi, C. C. Huang, N. K. Lin, J. J. Peng, and C. M. Shu, "Thermal hazard analyses and incompatible reaction evaluation of hydrogen peroxide by DSC," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 102, no. 2, pp. 563–568, 2010.
- [2] P. G. Urben and A. Nobel, *Bretherick's handbook of reactive chemical hazards*. 6th edition vol. 1, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.
- [3] P. A. Carson and C. J. Mumford, *Hazards Chemicals Handbook*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994.
- [4] S. Phengchom, M. Suksangthum, S. Ouajai, and K. Piyamongkala, "Evaluation thermal hazard of low concentration hydrogen peroxide by differential scanning calorimetry," *Engineering Journal of Siam University*, vol. 18, no. 1, pp. 62–69, 2017 (in Thai).
- [5] M. Eissen, A. Zogg, and K. Hungerbuhler, "The runaway scenario in the assessment of thermal safety: Simple experimental access by means of the catalytic decomposition of  $H_2O_2$ ," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 16, no.4, pp. 289–296, 2003.
- [6] S. P. Sivapirakasam, M. N. Mohamed, M. Surianarayanan, and V. Sridhar, "Evaluation of thermal hazards and thermo-kinetic parameters of a matchhead composition by DSC and ARC," *Thermochimica Acta*, vol. 557, no. 10 pp. 13–19, 2013.
- [7] K. Soontarapa, "Prediction for thermal energy hazard of thermal substances," *Engineering of Journal Research and Development*, vol. 11, no. 4, pp. 43–47, 2000 (in Thai).
- [8] *Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa method*, ASTM E698-11, 2011.
- [9] J. Lu, W. Chen, L. Chen, Y. Tian, and J. Yan, "Thermal risk evaluation on decomposition processes for four organic peroxides," *Thermochimica Acta*, vol. 589, no. 10, pp. 11–18, 2014.
- [10] N. Gibson, R. L. Rogers, and T.K. Wright, "Chemical reaction hazards: An integrated approach, hazards from pressure," *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, vol. 102, pp. 61–84, 1987.
- [11] R. D. Bach, P. Y. Ayala, and H.B. Schlegel, "A reassessment of the bond dissociation energies of peroxides. An ab initio study," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 118, pp. 12758–12765, 1996.
- [12] K. Y. Chen, C. M. Lin, C. M. Shu, and C. S. Kao, "An evaluation on thermokinetic parameters for hydrogen peroxide at various concentrations by dsc," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 85, no. 1, pp. 87–89, 2006.
- [13] F. Stoessel, *Thermal safety of chemical processes: Risk assessment and process design*. Basel: Wiley-VCH, 2008.
- [14] W. Sweeney, J. Lee, N. Abid, and S. DeMeo, "Efficient method for the determination of the activation energy of the iodide-catalyzed



- decomposition of hydrogen peroxide,” *Journal of Chemical Education*, vol. 91 , no. 8, pp. 1216–1219, 2014.
- [15] L. Bou-Diab and H. Fierz, “Autocatalytic decomposition reactions, hazards and detection,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 93, no. 1, pp. 137–146, 2002.
- [16] M.Surianarayanan,R.Vijayaraghavan,G.Swaminathan, and P.G. Rao, “Microcalorimetry and its role in termal hazard quantification,” *Current Science*, vol. 80, no. 6, pp. 738–747, 2001.
- [17] *Standard practice for calculation of hazardous potential figures of merit for thermally unstable materials*, ASTM E1231-15, 2015.