วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีที่ 32, ฉบับที่ 2 เม.ย.–มิ.ย. 2565
The Journal of KMUTNB., Vol. 32, No. 2, Apr.–Jun. 2022

บทความวิจัย

การประเมินความเสี่ยงการสลายตัวทางความร้อนของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์โดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์

สุราณี อโณทัยรุ่งรัตน์* และ โกวิทย์ ปิยะมังคลา
ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 0 2555 2000 ต่อ 4813 อีเมล: suranee.a@sci.kmutnb.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2021.09.006
รับเมื่อ 29 กรกฎาคม 2563 แก้ไขเมื่อ 2 ตุลาคม 2563 ตอบรับเมื่อ 1 ธันวาคม 2563 เผยแพร่ออนไลน์ 22 กันยายน 2564
© 2022 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

บทคัดย่อ

แคลเซียมไฮโปคลอไรท์เป็นสารออกซิไดซ์ที่รุนแรง เมื่อได้รับความร้อนสามารถเกิดเพลิงไหม้และระเบิดได้ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการประเมินการสลายตัวทางความร้อนของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์เกรดการค้าความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก โดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ เปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อน 4, 6 และ 8 เคลวินต่อนาที ผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว และจุดเดือดของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์มีอุณหภูมิใกล้เคียงกันมาก การสลายตัวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนมีค่าสูงสุดเท่ากับ 355.4 จูลต่อกรัม พลังงานกระตุ้นมีค่าเท่ากับ 88.7 กิโลจูลต่อโมล อันตรายทางความร้อนประเมินจากอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้น และเวลาที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแอเดียแบติกเพิ่มสูงขึ้นมากที่สุดพบว่า มีค่าเท่ากับ 220.0 เคลวิน และ 27.2 วินาที ตามลำดับ ความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีพบว่า แคลเซียมไฮโปคลอไรท์เป็นสารเคมีที่มีความเสถียรทางความร้อนปานกลาง และอาจเกิดปฏิกิริยาเคมีที่รุนแรงเมื่อสัมผัสกับสารอินทรีย์

คำสำคัญ: แคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ อันตรายทางความร้อน

การอ้างอิงบทความ: สุราณี อโณทัยรุ่งรัตน์ และ โกวิทย์ ปิยะมังคลา, "การประเมินความเสี่ยงการสลายตัวทางความร้อนของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์โดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์," *วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ*, ปีที่ 32, ฉบับที่ 2, หน้า 386–397, เม.ย.–มิ.ย. 2565.

Research Article

Risk Assessment of Thermal Decomposition of Calcium Hypochlorite 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.2021.09.006
Received 29 July 2020; Revised 2 October 2020; Accepted 1 December 2020; Published online: 22 September 2021
© 2022 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

Abstract

Calcium hypochlorite is a strong oxidizer that can cause fire and explosion when heated. This study examined thermal decomposition of commercial grade containing 65% calcium hypochlorite by using differential scanning calorimetry technique at different heating rates of 4, 6 and 8 K/min. It was found that the onset temperature and the boiling temperature of the calcium hypochlorite were almost the same. The maximum exothermic enthalpy decomposition value was 355.4 J/g and the activation energy was 88.7 kJ/mol. The thermal hazard was evaluated by using the adiabatic decomposition temperature and the time to the maximum rate appeared to be 220.0 K and 27.2 second, respectively. It was found that the instability rate of the calcium hypochlorite was stable at the medium level. The violent chemical reaction can occur when the calcium hypochlorite contact with organic substances.

Keywords: Calcium Hypochlorite, Differential Scanning Calorimetry, Thermal Hazardous

Please cite this article as: S. Anothairungrat and K. Piyamongkala, "Risk assessment of thermal decomposition of calcium hypochlorite by differential scanning calorimetry," *The Journal of KMUTNB*, vol. 32, no. 2, pp. 386–397, Apr.–Jun. 2022 (in Thai).

1. บทนำ

แคลเซียมไฮโปคลอไรท์ (Calcium Hypochlorite) มีหมายเลขประจำตัวสารเคมีเป็น CAS Number 7778-54-3 ประชาชนชาวไทยโดยทั่วไปรู้จักในชื่อของ ผงปูนคลอรีน คลอรีนผง หรือเกล็ดคลอรีน ในขณะที่ชาวต่างชาติรู้จักแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ในชื่อของ High Assay Calcium Hypochlorite, High Grade Bleaching Powder, High Strength Hypochlorite หรือ High Test Hypochlorite ข้อมูลในปี 2561 พบว่า กำลังการผลิตแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ทั่วโลกมีอยู่ประมาณ 400,000 ตัน [1] แคลเซียมไฮโปคลอไรท์มีการซื้อและขายในปริมาณมากเป็นเกรดการค้า (Commercial Grade) ปรากฏ UN Number อยู่สามหมายเลขดังนี้ UN Number 1748, 2880 และ 2208 มีปริมาณคลอรีนอยู่ร้อยละ 70, 65 และ 10–39 ตามลำดับ โดย UN Number 1748 และ 2880 จัดอยู่ในกลุ่มแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ที่มีความเข้มข้นสูงหรือความแรงสูง (High Strength) ในขณะที่ UN Number 2208 จัดอยู่ในกลุ่มแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ที่มีความเข้มข้นต่ำหรือความแรงต่ำ (Low Strength) โดยสารปนเปื้อนหลักที่พบอยู่ในแคลเซียมไฮโปคลอไรท์เกรดการค้า ประกอบด้วย โซเดียมคลอไรท์ (Sodium Chloride; NaCl) แคลเซียมคลอไรท์ (Calcium Chloride; $CaCl_2$) แคลเซียมคลอเรต (Calcium Chlorate; $Ca(ClO_3)_2$) น้ำ (Water; H_2O) และสารอื่นๆ อีกในปริมาณเล็กน้อย

แคลเซียมไฮโปคลอไรท์เป็นสารอนินทรีย์มีสูตรโครงสร้างประกอบด้วยแคลเซียมหนึ่งอะตอม มีประจุเป็นสองบวก (Ca^{2+}) ยึดเกาะกับไฮโปคลอไรท์แอนไอออน (Hypochlorite Anion; ClO^-) จำนวนสองโมเลกุล เขียนสูตรเคมีได้เป็น $Ca(OCl)_2$ สมบัติทางกายภาพที่สำคัญของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์เป็นของแข็งสีขาว ที่อุณหภูมิ 293 เคลวิน มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดอยู่ที่ 373 และ 448 เคลวิน ตามลำดับ ซึ่งที่อุณหภูมิบริเวณใกล้จุดเดือดของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ สามารถเกิดการสลายตัวได้ (Decomposition) [2] ละลายในน้ำได้ 21 กรัมต่อหนึ่งร้อยลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน มีการนำแคลเซียมไฮโปคลอไรท์มาใช้ประโยชน์ เป็นสารทำความสะอาด โดยฆ่าเชื้อโรคในการผลิตน้ำประปา และในสระว่ายน้ำ สำหรับการอุปโภคและบริโภคของประชาชน และความปลอดภัยในการลงเล่นน้ำ สารป้องกันการเกิดตะกรันในระบบท่อของหอหล่อเย็น และหม้อต้มไอน้ำ [3] สารฆ่าเชื้อโรคในสัตว์น้ำ และทำความสะอาด หรือฆ่าเชื้อโรคที่ใช้สำหรับทำอาหาร [4], [5]

เมื่อพิจารณาความเป็นอันตรายของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์พบว่า เป็นวัตถุอันตรายประเภทสารออกซิไดซ์ (Oxidizing Substance) ที่สามารถปลดปล่อยก๊าซออกซิเจนจากตัวเองได้ ซึ่งเป็นสาเหตุที่ก่อให้เกิดการลุกไหม้ของวัสดุอื่นได้เช่นเดียวกัน แคลเซียมไฮโปคลอไรท์เมื่อได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่สูงมากพอ เกิดการสลายตัวและคายความร้อนออกมา การเกิดเพลิงไหม้และระเบิดภายในตู้คอนเทนเนอร์หรือโกดังเก็บแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ เนื่องจากในระหว่างการสลายตัวแคลเซียมไฮโปคลอไรท์มีการปลดปล่อยก๊าซออกซิเจนออกมาในปริมาณมาก เป็นผลเร่งให้เกิดเพลิงไหม้รวดเร็วขึ้น และภายในตู้คอนเทนเนอร์ หรือโกดังเก็บแคลเซียมไฮโปคลอไรท์เป็นระบบปิด ทำให้มีแรงดันสูง [6] นอกจากนั้นการเกิดเพลิงไหม้ และการระเบิดของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ เกิดขึ้นเนื่องจากแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ทำปฏิกิริยากับสารที่เข้ากันไม่ได้ (Incompatible Chemical) ได้แก่ เมทานอล เอทานอล แอซีโทน หรือเฮกเซน [7] ในขณะที่ Uehara และคณะ นำเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อน ได้แก่ เทอร์โมกราวิเมทรี (Thermogravimetry; TG) และดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มัลอะนาลิซิส (Differential Thermal Analysis; DTA) วิเคราะห์ทางความร้อนของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์พบการสลายตัวเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 150 องศาเซลเซียส [8] Guay และ Halliburton ใช้ตู้อบทดสอบการสลายตัวทางความร้อนของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์น้ำหนัก 40 กิโลกรัม บรรจุในภาชนะพลาสติก พบว่า มีอุณหภูมิวิกฤตในสภาวะบรรยากาศที่เกิดการสลายตัว (Critical Ambient Temperature) ค่อนข้างต่ำ ที่อุณหภูมิ 43 องศาเซลเซียส [9]

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เบื้องต้นสำหรับใช้อธิบายการสลายตัวทางความร้อนของสารเคมี [10] สามารถนำมาใช้วิเคราะห์อันตรายทาง

ความร้อนสารเคมีจำพวกวัตถุระเบิด [11] และสารออกซิไดซ์ [12] ได้ดี ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์อันตรายทางความร้อนจากดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ ประกอบไปด้วย อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว (Onset Temperature; T_o) อุณหภูมิคาดการณ์ของการสลายตัว (Extrapolate Temperature; T_s) อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว (Peak Temperature; T_p) ตลอดจนความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction; Δ_H) สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการประเมินอันตรายทางความร้อน และความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีของวัตถุอันตรายได้เป็นอย่างดี [11] จึงมีข้อดีที่สำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์โดยเทคนิคอื่น ได้แก่ ใช้สารตัวอย่างปริมาณน้อยในหน่วยมิลลิกรัม เป็นผลให้มีความปลอดภัยสูงในขณะทำการทดลอง ใช้ระยะเวลาดำเนินการทดลองสั้นไม่เกิน 3 ชั่วโมงต่อชิ้นงาน นอกจากนั้นผลการทดลองที่ได้ยังมีความถูกต้อง และแม่นยำสูง จึงสามารถนำมาใช้อธิบายการสลายตัวทางความร้อนของวัตถุอันตรายได้เป็นอย่างดี

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงสนใจที่จะศึกษาอันตรายทางความร้อน และความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์เกรดการค้า ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ที่สามารถเกิดการออกซิไดซ์ได้ ข้อมูลที่ได้จากดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ นำมาคำนวณหาพลังงานกระตุ้นโดยใช้สมการ Kissinger [12] สำหรับประยุกต์ใช้ในการประเมินความเสี่ยง มีประโยชน์เป็นอย่างมากสำหรับนำไปใช้ในการจัดเก็บ การขนส่ง และการใช้งานแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ให้เกิดความปลอดภัย

2. วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

2.1 สารเคมี

แคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ($Ca(OCl)_2$) ความเข้มข้นของคลอรีนร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก เกรดการค้า จัดจำหน่ายโดย บริษัท วิทยาศรม ศรีราชา จำกัด มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว นำมาใช้ประเมินอันตรายทางความร้อน และความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี จากเอกสารข้อมูลความปลอดภัยให้รายละเอียดโดยทั่วไปของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ดังนี้ น้ำหนักโมเลกุลและความหนาแน่นมีค่าเท่ากับ 142.98 กรัมต่อโมล และ 2.35 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ

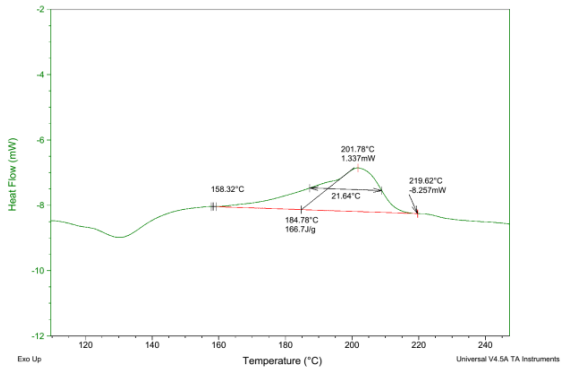
2.2 การวิเคราะห์ทางความร้อนโดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์

นำผงแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก ปริมาณ 2.50 มิลลิกรัม ใส่ลงในถ้วยครูซิเบิลชนิดความดันสูง (High Pressure Crucible) ปิดฝาให้สนิทด้วยชุดอัดถ้วยครูซิเบิล ชั่งหาน้ำหนักที่แน่นอนของสารตัวอย่าง จากนั้นนำไปเข้าเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ (TA Instrument รุ่น Q 2000 ประเทศสหรัฐอเมริกา) ตั้งสภาวะการทดลองจากอุณหภูมิ 303–573 เคลวิน ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ที่อัตราการไหล 50 ไมโครลิตรต่อนาที เปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อนเป็น 4, 6 และ 8 เคลวินต่อนาที จากนั้นประมวลผลหาอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว อุณหภูมิคาดการณ์ของการสลายตัว อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว และความร้อนของปฏิกิริยาใช้โปรแกรม TRIOS ในการวิเคราะห์ข้อมูล

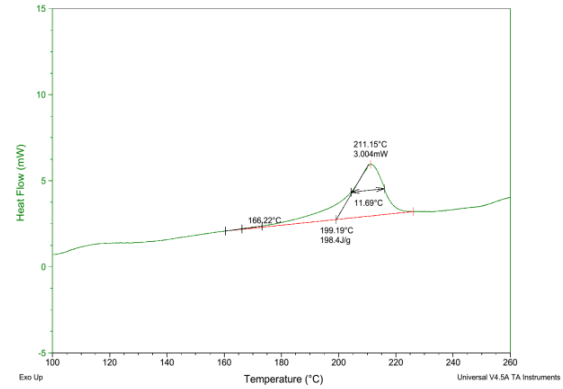
3. ผลการทดลอง

3.1 การสลายตัวทางความร้อน

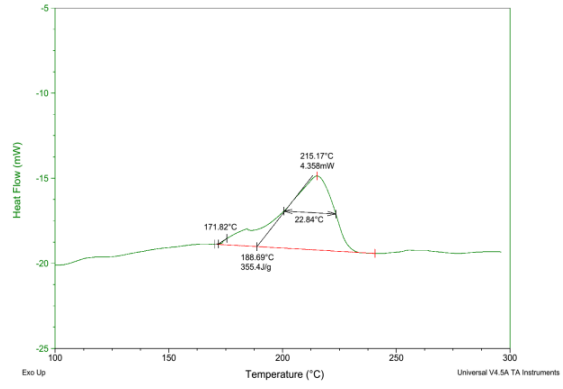
การสลายตัวทางความร้อนของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อนของดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์เป็น 4, 6 และ 8 เคลวินต่อนาที ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ พบว่า อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวมีค่าเท่ากับ 431.47, 439.37 และ 445.97 เคลวิน ตามลำดับ อุณหภูมิคาดการณ์ของการสลายตัว มีค่าเท่ากับ 457.93, 472.34 และ 461.84 เคลวิน ตามลำดับ อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว มีค่าเท่ากับ 474.93, 484.30 และ 488.32 เคลวิน ตามลำดับ การสลายตัวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) มีค่าเท่ากับ 166.7, 198.4 และ 355.4 จูลต่อกรัม ตามลำดับ ในขณะที่ Heat Flow ที่อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว มีค่าความร้อนของปฏิกิริยาการสลายตัวเท่ากับ 1.34, 3.00 และ 4.36 มิลลิวัตต์ ตามลำดับ ข้อมูล



รูปที่ 1 การสลายตัวทางความร้อนของ $Ca(OCl)_2$ ที่ 4 เคลวินต่อนาที



รูปที่ 2 การสลายตัวทางความร้อนของ $Ca(OCl)_2$ ที่ 6 เคลวินต่อนาที



รูปที่ 3 การสลายตัวทางความร้อนของ $Ca(OCl)_2$ ที่ 8 เคลวินต่อนาที

ผลการทดลองทั้งหมดแสดงในตารางที่ 1 การเพิ่มอัตราการให้ความร้อนของดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ มีผลทำให้อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว ความร้อนของปฏิกิริยา และ Heat Flow ที่อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น

ตารางที่ 1 การสลายตัวทางความร้อนของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก

$Ca(OCl)_2$ (% w/w)	Heating Rate (K/min)	T_o (K)	T_s (K)	T_p (K)	ΔH (J/g)	Peak of Power (mW)
65	4	431.47	457.93	474.93	166.7	1.34
	6	439.37	472.34	484.30	198.4	3.00
	8	444.97	461.84	488.32	355.4	4.36

อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวทางความร้อนของสารตัวอย่างมีแนวโน้มเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อนของดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์มีความว่องไว (Sensitivity) ในการตรวจวัดทางความร้อนลดต่ำลง ในขณะเดียวกัน อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัวมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อนของดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากเมื่อสารตัวอย่างได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น ระยะเวลาในการทำให้สารตัวอย่างเย็นตัวลงนั้นมีแนวโน้มที่จะใช้เวลายาวนานขึ้น [13]

การใช้ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์วิเคราะห์อันตรายทางความร้อนของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 4, 6 และ 8 เคลวินต่อนาที พบการสลายตัวทางความร้อนเพียงพีคเดียว อธิบายในรายละเอียดได้ดังนี้ แคลเซียมไฮโปคลอไรท์มีการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลว ที่อุณหภูมิ 373 เคลวิน การใช้ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ตรวจสอบไม่พบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิดังกล่าว อธิบายได้ว่า แคลเซียมไฮโปคลอไรท์มีการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลวเพียง

อย่างเดียว เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจากใช้ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ให้สูงขึ้น เป็นผลทำให้แคลเซียมไฮโปคลอไรท์ได้รับอุณภูมิเพิ่มสูงขึ้นไปด้วย โดยในช่วงอุณหภูมิ 450–470 เคลวิน พบการเปลี่ยนแปลงอยู่หนึ่งพีค ชนิดคายความร้อน เป็นการเปลี่ยนสถานะของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์จากของเหลวไปเป็นก๊าซ อธิบายได้ว่า การสลายตัวของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์เกิดขึ้นเพียงหนึ่งขั้นตอน เนื่องจากการสลายพันธะของไฮโปคลอไรท์ไอออน (Hypochlorite Ion; $Cl\text{-}O^-$) ระหว่างอะตอมของออกซิเจนและอะตอมของคลอรีน [14] โดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์สามารถตรวจวัดอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก ได้ก่อนเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ถึงแม้จะใช้สารตัวอย่างในปริมาณเพียงเล็กน้อย อธิบายได้ว่าดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์เป็นเครื่องมือทางความร้อนที่มีความว่องไวสูงต่อการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิสูง

การวิเคราะห์เบื้องต้นสำหรับสารเคมีที่ได้รับความร้อนเกิดการสลายตัว และเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนมากกว่า 800 จูลต่อกรัม อธิบายได้ว่า สารเคมีนั้นเป็นวัตถุอันตราย [15] ผลการทดลองพบว่า ปฏิกิริยาคายความร้อนจากการสลายตัวของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก มีค่าต่ำกว่า 800 จูลต่อกรัม อธิบายได้ว่าแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก จัดเป็นสารออกซิไดซ์ที่ไม่รุนแรง ดังนั้นการเก็บรักษา การขนส่ง ตลอดจนการใช้งานควรดำเนินการด้วยความระมัดระวัง เพื่อป้องกันไม่ให้แคลเซียมไฮโปคลอไรท์เกิดการสลายตัว งานวิจัยของ Uehara และคณะ [8] ที่ได้วิเคราะห์อันตรายทางความร้อนของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ความเข้มข้นร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก พบว่า มีค่าความร้อนของปฏิกิริยาเท่ากับ 608.1 จูลต่อกรัม

แคลเซียมไฮโปคลอไรท์เมื่อได้รับความร้อนเพิ่มสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 453 เคลวิน เกิดการแตกพันธะเป็นแคลเซียมคลอไรท์ ก๊าซออกซิเจน และคายความร้อนออกมา เขียนได้ดังสมการที่ (1) [8]

$$Ca(OCl)_2 \rightarrow CaCl_2 + O_2 \qquad (1)$$

3.2 พลังงานกระตุ้นของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์

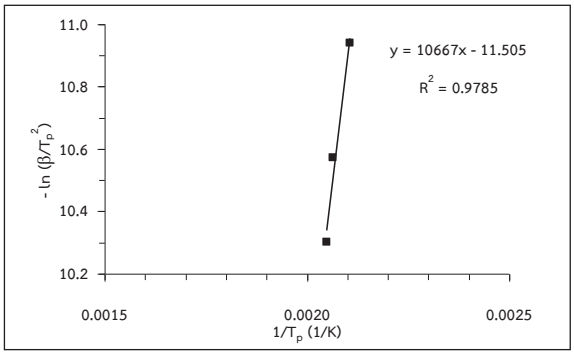
พลังงานกระตุ้น หรือพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy; E_a) นำมาใช้อธิบายในส่วนที่เกี่ยวข้องกับความปลอดภัยทางความร้อนของกระบวนการทางเคมี สามารถอธิบายได้สองแนวทางดังนี้ ประการที่หนึ่ง อธิบายพลังงานน้อยที่สุดสำหรับการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมี โดยวัตถุอันตรายที่มีพลังงานกระตุ้นต่ำ อธิบายได้ว่า สามารถเกิดการสลายตัวได้ง่าย ประการที่สอง อธิบายความว่องไวของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของวัตถุอันตรายที่มีค่าพลังงานกระตุ้นสูง ซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการสลายตัวของสารเคมี [16]

จากผลการทดลองการสลายตัวทางความร้อนของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก โดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อน 4, 6 และ 8 เคลวินต่อนาที สามารถนำมาใช้คำนวณหาพลังงานกระตุ้นตามสมการ Kissinger เขียนได้ดังสมการที่ (2) [12]

$$-ln\frac{\beta}{T_P^2} = \frac{E_a}{RT_P} \qquad (2)$$

เมื่อ β หมายถึง อัตราการให้ความร้อน (เคลวินต่อนาที) T_P หมายถึง อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว (เคลวิน) E_a หมายถึง พลังงานกระตุ้น (จูลต่อโมล) และ R หมายถึง ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน)

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $-ln\,\beta/T_P^2$ กับ $1/T_p$ ได้สมการเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 4 ผลจากค่าความชันของสมการเส้นตรงที่ปรากฏ สามารถนำมาคำนวณหาพลังงานกระตุ้นพบว่า แคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก มีค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 88.7 กิโลจูลต่อโมล ในขณะที่ Gray และ Halliburton [9] ได้รายงานพลังงานกระตุ้นของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ซึ่งมีเลข UN 2880 พบว่ามีค่าเท่ากับ 48.5 กิโลจูลต่อโมล เมื่อเปรียบเทียบพลังงานกระตุ้นของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ของงานวิจัยดังกล่าวข้างต้น อธิบายได้ว่า แคลเซียมไฮโปคลอไรท์ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก จากงานวิจัยนี้มีเลข UN 1748 มีความว่องไว



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

ต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีมากกว่าแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ UN 2880 เนื่องจากมีพลังงานกระตุ้นสูงกว่าเกือบ 2 เท่า นอกจากนั้นยังอาจกล่าวได้อีกว่า การใช้ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์สำหรับวิเคราะห์พลังงานกระตุ้นของสารออกซิไดซ์ สามารถนำมาใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ มีข้อได้เปรียบที่สำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องมือวิเคราะห์ชนิดอื่น ได้แก่ ใช้สารตัวอย่างปริมาณน้อย เป็นผลทำให้ผู้ปฏิบัติงานมีความปลอดภัยสูง ใช้เวลาในการวิเคราะห์สั้น ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายน้อย

ค่าพลังงานกระตุ้นของสารเคมีจำแนกออกเป็นช่วงได้ดังนี้ ค่าพลังงานกระตุ้นน้อยกว่า 40 กิโลจูลต่อโมล จัดเป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการถ่ายโอนมวล (Mass Transfer Reaction) ค่าพลังงานกระตุ้นระหว่าง 40–100 กิโลจูลต่อโมล จัดเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากการสังเคราะห์ (Synthesis Reaction) ค่าพลังงานกระตุ้นระหว่าง 100–160 กิโลจูลต่อโมล จัดเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดการสลายตัว (Decomposition Reaction) และค่าพลังงานกระตุ้นมากกว่า 160 กิโลจูลต่อโมล จัดเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดการเร่งการสลายตัวเอง (Autocatalytic Reaction) [17]

3.3 การประเมินความเสี่ยงอันตรายทางความร้อน

พลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้จากการทดลองโดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ เป็นข้อมูลเทอร์โมจลนพลศาสตร์ (Thermokinetics) ที่มีความสำคัญ เมื่อมีการนำมาใช้งานที่เกี่ยวข้องกับความร้อนในกระบวนการทางเคมี ในการประเมินความเสี่ยงอันตรายทางความร้อนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ [18] และ 1-methyllimidazolium nitrate [19] ได้เป็นอย่างดี

การประเมินความเสี่ยงอันตรายทางความร้อนของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก ในลำดับแรก ให้พิจารณาที่ความรุนแรงจากการสลายตัว (Impact) โดยทำการประเมินจากอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้น (Adiabatic Decomposition Temperature Rise; ΔT_d) ซึ่งเขียนได้ดังสมการที่ (3) ในลำดับที่สอง ให้พิจารณาโอกาสเกิดปฏิกิริยา (Probability) ที่ไม่สามารถควบคุมได้ (Runaway Reaction) ซึ่งเกิดขึ้นจากความผิดพลาดของระบบหล่อเย็นภายในถังปฏิกิริยา โดยทำการประเมินจากเวลาที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแอเดียแบติกเพิ่มสูงขึ้นมากที่สุด (Time-to-maximum Rate; (TMR_d)) เขียนได้ดังสมการที่ (4) [20], [21]

$$\Delta T_d = \frac{\Delta H}{C_P} \tag{3}$$

$$TMR_d = \frac{C_P R T_P^2}{E_a q} \tag{4}$$

เมื่อ ΔT_d หมายถึง อุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้น (เคลวิน) TMR_d หมายถึง เวลาที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแอเดียแบติกเพิ่มสูงขึ้นมากที่สุด (นาที) ΔH หมายถึง ความร้อนของปฏิกิริยา (จูลต่อกรัม) C_P หมายถึง ความจุความร้อนจำเพาะของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ (1.092 จูลต่อกรัม-เคลวิน) และ q หมายถึง Mass Normalized Heat Flow Rate ของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ (0.48 วัตต์ต่อกรัม)

ตารางที่ 2 แสดงการจำแนกความรุนแรงจากการสลายตัวของอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้น โดยพิจารณาว่าหากสารเคมีที่ทำการศึกษา มีการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้นมากกว่าอุณหภูมิ 50 เคลวิน ต้องมีการดำเนินงานต่อเนื่อง เพื่อทำการประเมินโอกาสการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สามารถควบคุมได้ ซึ่งแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 2 การจำแนกความรุนแรงจากการสลายตัว ของอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติก [22]

ΔT_d (K)	ความรุนแรงจากการสลายตัว
> 200	สูง
50–200	ปานกลาง
< 50	ต่ำ

ตารางที่ 3 การจำแนกโอกาสเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแอเดียแบติก [22]

TMR_d (hr)	โอกาสเกิดปฏิกิริยา
< 8	สูง
8–24	ปานกลาง
> 24	ต่ำ

ผลการคำนวณอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้นของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก โดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ที่อัตราการให้ความร้อน 4, 6 และ 8 เคลวินต่อนาที พบว่า มีค่าเท่ากับ 152.7, 181.7 และ 325.5 เคลวิน ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4 ผลดังกล่าวอธิบายได้ว่าที่อัตราการให้ความร้อน 4 และ 6 เคลวินต่อนาที มีความรุนแรงจากการสลายตัวของอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกในระดับปานกลาง ในขณะที่เมื่อเพิ่มอัตราการให้ความร้อนสูงขึ้นเป็น 8 เคลวินต่อนาที มีความรุนแรงจากการสลายตัวของอุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกในระดับสูง จากผลที่ได้ดังกล่าวข้างต้นต้องทำการประเมินความเสี่ยงถึงโอกาสของการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สามารถควบคุมได้ เพื่อหาระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สามารถควบคุมได้ จากผลการคำนวณที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 4, 6 และ 8 เคลวินต่อนาที พบว่า มีค่าระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สามารถควบคุมได้เท่ากับ 48.4, 19.8 และ 13.4 วินาที ตามลำดับ ผลดังกล่าวอธิบายได้ว่าแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก เป็นสารออกซิไดซ์ที่มีความเป็นอันตรายสูง สำหรับการเพิ่มสูงขึ้นของอุณหภูมิภายใต้สภาวะแอเดียแบติก และมีระยะเวลาสั้น สำหรับการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สามารถควบคุมได้

ตารางที่ 4 ความรุนแรงจากการสลายตัว โอกาสเกิดปฏิกิริยา และความหนาแน่นของพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นของ $Ca(OCl)_2$

$Ca(OCl)_2$ (% w/w)	Heating Rate (K/min)	ΔT_d (K)	TMR_d (sec)	IPD W/cm^3
65	4	152.7	48.4	9.1
	6	181.7	19.8	10.8
	8	325.5	13.4	19.4
	เฉลี่ย	**220.0**	**27.2**	**13.1**

3.4 การประเมินความเสี่ยงความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี

การประยุกต์ใช้งานพลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้ จากการทดลองโดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ในอีกแนวทางหนึ่ง ดำเนินการโดยการจำแนกความไม่มีเสถียรภาพ (Instability Rating) ทางความร้อนของสารเคมี สำหรับแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก ความรุนแรงที่มีต่อความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี ประเมินได้จากความหนาแน่นของพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างทันทีทันใด (Instantaneous Power Density; *IPD*) ที่อุณหภูมิ 523 เคลวิน ในขณะที่โอกาสเกิดความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี ประเมินจากระดับความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมี (Reactivity Rating) โดยความหนาแน่นของพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างทันทีทันใด คำนวณจากสมการที่ (5) [23]

$$IPD = \Delta HZ\rho\, e^{-\frac{E_a}{523R}} \tag{5}$$

เมื่อ IPD หมายถึง ความหนาแน่นของพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างทันทีทันใด (วัตต์ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) Z หมายถึง Pre-exponential Factor (ต่อนาที) และ ρ หมายถึงความหนาแน่นของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

โดยค่า Pre-exponential Factor คำนวณได้จากสมการที่ (6) [24]

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

เมื่อนำดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์มาดำเนินงานที่อัตราการให้ความร้อน 4, 6 และ 8 เคลวินต่อนาที คำนวณ Pre-exponential Factor จากสมการที่ (6) พบว่ามีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 10.6×108 ต่อนาที ในขณะที่ผลการคำนวณความหนาแน่นของพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างทันทีทันใดของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก เปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อน 4, 6 และ 8 เคลวินต่อนาที พบว่ามีค่าเท่ากับ 9.1, 10.8 และ 19.4 วัตต์ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ ได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 13.1 วัตต์ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4 นำค่าเฉลี่ยความหนาแน่นของพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างทันทีทันใดที่ได้จำแนกความไม่มีเสถียรภาพทางความร้อน ซึ่งแสดงในตารางที่ 5 พบว่าความไม่มีเสถียรภาพทางความร้อนอยู่ในระดับ 2 และมีความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมีระดับ 2 ดังแสดงในตารางที่ 6 อธิบายลักษณะความความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีได้ว่า แคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก เป็นสารออกซิไดซ์ที่ไม่มีเสถียรภาพ หรือเกิดปฏิกิริยาเคมีที่รุนแรงเมื่ออยู่ภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง การระเบิดอาจเกิดขึ้นได้ ในกรณีที่แคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก สัมผัสกับสารอินทรีย์จำพวกแอลกอฮอล์ ตลอดจนโลหะอัลคาไลน์ หรืออัลคาไลน์เอิร์ธ ดังนั้นการจัดเก็บทำโดยวิธีการแยกบริเวณห้ามสัมผัสกับวัตถุระเบิด สารที่ติดไฟได้ และสารกัดกร่อน ตลอดระยะเวลาการขนส่ง ห้ามใช้แผ่นรองรับแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ที่ทำจากไม้ และการใช้งาน ควรกระทำอย่างระมัดระวัง โดยบุคลากรผู้ผ่านการฝึกอบรม และมีความรู้ทางเคมีเป็นอย่างดี

รูปที่ 5 สัญลักษณ์ความเป็นอันตรายของแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ตามระบบ NFPA [27]

ตารางที่ 5 การจำแนกความไม่มีเสถียรภาพทางความร้อน [25]

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

ในขณะที่สัญลักษณ์ความเป็นอันตรายตามรูปแบบของสมาคมป้องกันอัคคีภัยแห่งชาติ (National Fire Protection Association; NFPA) สำหรับแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ซึ่งผลิตจากบริษัท Santa Cruz Biotechnology ดังแสดงในรูปที่ 5 ที่บริเวณสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน ตำแหน่งทางด้านขวามือให้เป็นสีเหลือง โดยอธิบายถึง ความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี (Instability) สำหรับแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ กำหนดตัวเลขมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีเป็นหมายเลข 2 อธิบายได้ว่าในสภาวะปกติมีความเสถียรปานกลาง หากได้รับความร้อนหรือ

ตารางที่ 6 การจำแนกความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมี [26]

ระดับความเป็นอันตราย	ความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมี
4	วัตถุอันตรายที่สามารถเกิดระเบิดจากการปะทุ หรือเป็นวัตถุระเบิดจากการสลายตัว หรือการทำปฏิกิริยาเคมี ได้ด้วยตัวเอง ที่อุณหภูมิและความดันปกติ
3	วัตถุอันตรายที่สามารถเกิดระเบิดจากการปะทุ ได้ด้วยตัวเอง ในลักษณะวัตถุระเบิด ที่อุณหภูมิและความดันสูง
2	เป็นวัตถุอันตรายที่ไม่มีเสถียรภาพ และสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีที่รุนแรง ที่อุณหภูมิและความดันสูง
1	เป็นวัตถุอันตรายที่มีเสถียรภาพปานกลาง หรือเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ไม่รุนแรง ที่อุณหภูมิและความดันสูง
0	มีเสถียรภาพสูงมาก แม้ถูกทำให้ร้อนจากเปลวไฟ

ความดันที่เพิ่มสูงขึ้น สามารถเปลี่ยนไปเป็นสารเคมีที่มีความเสถียรต่ำได้ นอกจากนั้นสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนตำแหน่งด้านล่างให้เป็นสีขาว อธิบายถึงข้อมูลลักษณะพิเศษ (Special) ปรากฏอักษร OX อธิบายได้ว่าแคลเซียมไฮโปคลอไรท์เป็นสารออกซิไดซ์ บริเวณสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนตำแหน่งด้านซ้ายให้เป็นสีฟ้า อธิบายถึงข้อมูลความเป็นอันตรายต่อสุขภาพ (Healthy) ปรากฏหมายเลข 3 อธิบายได้ว่าแคลเซียมไฮโปคลอไรท์เป็นสารเคมีที่ทำอันตรายต่อสุขภาพได้รุนแรง เนื่องจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำ ได้ผลผลิตเป็นก๊าซคลอรีน (Chlorine GAS; Cl_2) และไอกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid; HCl) [2] ซึ่งเป็นก๊าซพิษที่มีความเป็นอันตรายสูงมาก และสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนตำแหน่งด้านบนให้เป็นสีแดง อธิบายถึงข้อมูลความไวไฟ (Flammability) ปรากฏหมายเลข 0 อธิบายได้ว่าแคลเซียมไฮโปคลอไรท์เป็นสารเคมีที่ไม่ติดไฟ

4. สรุป

ผงแคลเซียมไฮโปคลอไรท์เกรดการค้า ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก วิเคราะห์พลังงานกระตุ้นจากดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์มีค่าเท่ากับ 88.7 กิโลจูลต่อโมล จำแนกอยู่ในกลุ่มปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากการสังเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวภายใต้สภาวะแอเดียแบติกที่เพิ่มสูงขึ้น และเวลาที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแอเดียแบติกเพิ่มสูงขึ้นมากที่สุด มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 220.0 เคลวิน และ 27.2 วินาที ตามลำดับ ดังนั้นจึงมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สามารถควบคุมได้ในระดับสูง ในขณะที่ความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีพบว่า มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 13.1 วัตต์ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมีอยู่ในระดับ 2 ส่งผลให้แคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ความเข้มข้นร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก เป็นสารออกซิไดซ์ที่ไม่มีเสถียรภาพ

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ เลขที่สัญญา 6341104

เอกสารอ้างอิง

[1] Cargo Incident Notification System and International Group of P&I Clubs. (2018, January). Guidelines for the carriage of calcium hypochlorite in containers. Version 3.0. United Kingdom. [Online]. Available: https://www.iims.org.uk/wp-content/uploads/2018/01/120118-calcium-hypochlorite-guidelines-cins-igpi-2018-final-version.pdf

[2] D. M. Bibby and N. B. Milestone, "The decomposition of high grade bleaching power (Calcium hypochlorite)," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 34, no. 8, pp. 423–430, 1984.

[3] K.B. De Paula, I. B. Carlotto, D. F. Marconi, M. B. C. Ferreira, F. S. Grecca, and F. Montagner, "Calcium hypochlorite solutions – An in vitro evaluation of antimicrobial action and pulp dissolution," *European Endodontic Journal*, vol. 4, no. 1, pp. 15–20, 2019.

[4] P. Chanettee, "Treatment of molar endodontic with periapical lesion: A case report," *Region 6-7 Medical Journal*, vol. 27, no. 2–2, pp. 795–800, 2008 (in Thai).

[5] C. Limsuwan, N. Chuchird, and K. Laisutisan, "Efficacy of calcium hypochlorite on the prevalence of microsporidiosis (*Thelohania*) in pond-reared *Litopenaeus vannamei*," *Kasetsart Journal (Natural Science)*, vol. 42, no. 2, pp. 282–288, 2008 (in Thai).

[6] Y. S. Su, D. T. Morrison III, and R. A. Ogle, "Chemical kinetics of calcium hypochlorite decomposition in aqueous solution," *Journal of Chemical Health & Safety*, vol. 16, no. 3, pp. 21–25, 2009.

[7] C. Winder and A. Zarei, "Incompatibilities of chemicals," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 79, no. 1–2, pp. 19–30, 2000.

[8] Y. Uehara, H. Uematsu, and Y. Saito, "Thermal ignition of calcium hypochlorite," *Combustion and Fire*, vol. 32, pp. 85–94, 1978.

[9] B. F. Gray and B. Halliburton, "The thermal decomposition of hydrated calcium hypochlorite UN2880," *Fire Safety Journal*, vol. 35, pp. 223–239, 2000.

[10] M. Wagner, *Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects*. Munich: Hanser Publishers, 2018.

[11] Z. X. Xua, Q. Wanga, and X.-Qi Fu, "Thermal stability and mechanism of decomposition of emulsion explosives in the presence of pyrite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 300, pp. 702–710, 2015.

[12] C. Zheng, D. Li, and M. Ek, "Mechanism and kinetics of thermal degradation of insulation materials developed from cellulose fiber and fire retardants," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 135, pp. 3015–3027, 2019.

[13] J. Lv, 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.

[14] V. J. Clancey, "Fire hazardous of calcium hypochlorite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 83–94, 1975.

[15] *Standard practice for calculation of hazar dous potential figures of merit for thermally unstable materials*, ASTM E1231, 2015.

[16] F. Stoessel, *Thermal Safety of Chemical Processes: Risk Assessment and Process Design*, Basel: Wiley-VCH, 2008.

[17] L. Bou-Diab and H. Fierz, "Autocatalytic decomposition reactions, hazards and detection," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 93, no. 1, pp. 137–146, 2002.

[18] 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, 2019 (in Thai).

[19] S. Y. Wang, A. A. Kossoy, Y. D. Yao, L. P. Chen, and W. H. Chen, "Kinetics-based simulation approach to evaluate thermal hazard of benzaldehyde oxime by DSC teats," *Thermochimica Acta*, vol. 655, pp. 319–325, 2017.

[20] L. Zhang, W. D. Yu, X. H. Pan, J. J. Fang, M. Hua, F. M. Chen, and J. C. Jiang, "Thermal hazard assessment for synthesis of 3-methylpyridine-N-oxide," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 35, pp. 316–320, 2015.

[21] M. Das and C. M. Shu, "A green approach towards adoption of chemical reaction model on 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy) hexane decomposition by differential isoconversional kinetic analysis," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 301, no. 1, pp. 222–232, 2016.

[22] 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.

[23] T. Gołofit, "Thermal behaviour and safety of 1,3,7,9-tetranitrodibenzo-1,3a,4,6a

tetraazapentalen (z-TACOT)," *Thermochimica Acta*, vol. 667, pp. 59-64, 2018.

[24] *Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials. using differential scanning calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa method*, ASTM E698, 2011.

[25] T. C. Hofelich, B. A. Prine, and N. E. Scheffier, "A quantitative approach to determination of NFPA reactivity hazard rating parameters," *Process Safety Progress*, vol. 16, no. 3, pp. 121–125, 1997.

[26] M. Surianarayanan, R. Vijayaraghavan, G. Swaminathan, and P. G. Rao, "Microcalorimetry and its role in thermal hazard quantification," *Current Science*, vol. 80, no. 6, pp. 738–747, 2001.

[27] Santa Cruz Biotechnology. (2018, April). Calcium hypochlorite safety data sheet. Version 1.1. Santa Cruz Biotechnology, Dallas, TX. [Online]. Available: https://datasheets.scbt.com/sds/aghs/en/sc-214653.pdf