การเปรียบเทียบการหาค่าความร้อนแบบกรอสในตัวอย่างชีวมวลระหว่างวิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865

Comparison of gross calorific value in biomass between standard test method ISO 18125 and ASTM D5865

วชิรพันธุ์ พันธุ์กระวี[1*]

Wachirapun Punkrawee[1*]

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เปรียบเทียบค่าความร้อนแบบกรอสที่ทดสอบด้วยวิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865 ของชีวมวล 5 ชนิด ได้แก่ ชานอ้อย (A) ใบอ้อย (B) ไม้ยางพารา (C) แกลบ (D) และกะลามะพร้าว (E) ผลการศึกษาได้ค่าความร้อนแบบกรอสเรียงตามลำดับดังนี้ ไม้ยางพารา > ชานอ้อย > ใบอ้อย > แกลบ > กะลามะพร้าว ร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของทั้ง 2 วิธี มีค่าใกล้เคียงกัน (ASTM ค่าอยู่ระหว่าง 0.07 - 0.21% และ ISO อยู่ระหว่าง 0.08-0.18%) เมื่อเปรียบเทียบค่าความร้อนจากการทดสอบทั้งสองวิธีด้วยวิธีทางสถิติ t-test พบว่า ค่า $t_{cal} < t_{critical}$ แสดงว่า วิธีทดสอบมาตรฐานทั้งสองให้ผลการทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสในตัวอย่างชีวมวลที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ดังนั้น วิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM D5865 สามารถนำมาปรับใช้ในการทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสในตัวอย่างชีวมวลได้

Abstract

In this study, comparison of gross calorific value between ISO 18125 and ASTM D5865 in five types of biomass, including bagasse (A), sugarcane leaf (B), rubber wood (C), rice husk (D) and coconut shell (E), will be conducted. The results of gross calorific value are as follows: rubber wood > bagasse > sugarcane leaf > rice husk > coconut shell. The interval values of percentage relative standard deviation (%RSD) obtained from both methods are similar which are 0.07 - 0.21% and 0.08 - 0.18% for the ASTM D5865 and ISO 18125 method, respectively. For student's t-test, it was found that $t_{cal} < t_{critical}$. Therefore, there is no significant difference between calorific value of biomass sample from both methods at 95% confidence level. Hence, ASTM D5865 method can be applicable to determining gross calorific value in biomass samples.

คำสำคัญ : ค่าความร้อนแบบกรอส ชีวมวล

Keywords : Gross calorific value, Biomass, ISO 18125, ASTM D5865

1. บทนำ (Introduction)

ปัจจุบันประชากรโลกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้ความต้องการด้านพลังงานเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง พลังงานส่วนใหญ่มาจากฟอสซิล (fossil) เช่น น้ำมัน และแก๊สธรรมชาติซึ่งมีปริมาณจำกัด ดังนั้น การใช้พลังงานทางเลือกอื่น ๆ เช่น พลังงานลม พลังงานจากความร้อนใต้พิภพ และพลังงานจากเชื้อเพลิงชีวภาพจึงเป็นการแก้ปัญหาด้านการขาดแคลนพลังงานในอนาคต ประเทศไทยตั้งอยู่ในเขตร้อนชื้นจึงมีความหลากหลายทางชีวภาพสูงโดยเฉพาะมีพืชพันธุ์หลายชนิด ด้วยเหตุนี้พลังงานจาก

[1] *กรมวิทยาศาสตร์บริการ*

[*] *e-mail address : wachirapun@dss.go.th*

เชื้อเพลิงชีวภาพโดยเฉพาะชีวมวลจึงเป็นตัวเลือกที่เหมาะสม ทั้งนี้ควรเลือกวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรมาใช้ เช่น ชานอ้อย แกลบ กะลามะพร้าว เพื่อป้องกันผลกระทบจากการขาดแคลนอาหาร

คุณลักษณะของเชื้อเพลิงชีวมวลต้องใช้วิธีการทดสอบที่เป็นมาตรฐานระดับสากลเพื่อให้ผลการทดสอบมีความน่าเชื่อถือและเป็นที่ยอมรับ โดยเฉพาะการส่งสินค้าออกไปขายยังต่างประเทศที่มีการกำหนดเกณฑ์หรือคุณลักษณะต่าง ๆ เช่น ค่าความร้อนแบบกรอส (gross calorific value) ปริมาณโลหะหนัก ความหนาแน่น แต่วิธีทดสอบมาตรฐานนั้นมีการใช้กันหลากหลายขึ้นกับผู้ใช้ว่าต้องการอ้างอิงมาตรฐานใด เช่น ประเทศสหรัฐอเมริกาจะอ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM (ASTM International) สหภาพยุโรปมักจะอ้างอิงตามมาตรฐานของ DIN (Deutsches Institut für Normung / German Institute for Standardization), ISO (International Organization for Standardization) หรือ ENs (European Standard) ขณะที่เอเชียอ้างอิงตามมาตรฐาน JIS (Japanese Industrial Standards) ดังนั้น การให้บริการวิเคราะห์ ทดสอบของห้องปฏิบัติการควรทำได้ตามมาตรฐานที่หลากหลาย เพื่อตอบสนองต่อความต้องการของผู้ใช้บริการ

คุณลักษณะที่สำคัญสำหรับชีวมวลคือ ค่าความร้อน (calorific value) ซึ่งเป็นพลังงานความร้อนจากการเผาไหม้ต่อหน่วยน้ำหนัก นิยมรายงานในหน่วยจูลต่อกรัม (J/g) แคลอรีต่อกรัม (cal/g) หรือบีทียูต่อปอนด์ (BTU/lb) ค่าความร้อนแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ ค่าความร้อนแบบกรอส (gross calorific value หรือ high heating value) และค่าความร้อนแบบเนท (net calorific value หรือ low heating value) โดยทั่วไปถ้ากล่าวถึงค่าความร้อนมักหมายถึง ค่าความร้อนแบบกรอส ซึ่งสามารถทดสอบด้วยเครื่อง bomb calorimeter องค์ประกอบหลักของชีวมวล ได้แก่ คาร์บอน (C) ออกซิเจน (O) และไฮโดรเจน (H) เมื่อชีวมวลถูกเผาไหม้ภายใต้บรรยากาศของออกซิเจนจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) ดังสมการที่ 1

$$C_xH_yO_z(s) + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad (1)$$

นอกจากคาร์บอน ออกซิเจนและไฮโดรเจนซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักแล้ว ชีวมวลยังมีธาตุไนโตรเจน (N) และกำมะถัน (S) เป็นส่วนประกอบซึ่งจะถูกออกซิไดซ์ (oxidized) ขณะเผาไหม้กลายเป็นกรดไนตริก (HNO_3) และกรดกำมะถัน (H_2SO_4) ที่คายความร้อนให้แก่ระบบโดยจะเรียกรวมว่า acid formation นอกจากนี้ ค่าความร้อนที่เกิดขึ้นอาจมาจากด้าย (cotton fuse) ที่ใช้ในการทดสอบด้วย ดังนั้น เพื่อให้การรายงานค่าความร้อนมีความถูกต้องจึงต้องหักค่าแก้ของค่าความร้อนต่าง ๆ ข้างต้นที่เกิดจากปฏิกิริยาภายใน combustion bomb ก่อนรายงานผลการทดสอบ

วิธีทดสอบมาตรฐานสำหรับการหาค่าความร้อนแบบกรอสมีหลายวิธี เช่น ISO 18125 [1], ISO 1928 [2], ASTM D5865 [3], ASTM E711 [4], AS 1038.5 [5], DIN 51900-2 [6] ปัจจุบันสำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมได้กำหนดมาตรฐาน มอก. 2772-2560 [7] : เชื้อเพลิงชีวมวลแข็งอัดเม็ด เพื่อควบคุมคุณภาพเชื้อเพลิงชีวมวลแข็งที่ได้จากการนำเศษไม้ที่เหลือจากอุตสาหกรรมหรือวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรมาอัดเม็ด มอก. ดังกล่าวอ้างอิงการทดสอบคุณลักษณะของค่าความร้อนโดยวิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM E711 (Standard test method for gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimeter) ซึ่งเป็นวิธีทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสในตัวอย่างเชื้อเพลิงขยะ (Refuse Derived Fuel: RDF) แต่ทว่าวิธีนี้ถูกยกเลิกตั้งแต่เดือนกรกฎาคม พ.ศ. 2554 ในขณะที่วิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM D5865 และ ISO 18125 ปัจจุบันยังคงมีการใช้งานอยู่ ดังนั้น การศึกษานี้จะเปรียบเทียบการหาค่าความร้อนแบบกรอสโดยใช้วิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865 เนื่องจากวิธีมาตรฐานทั้งสองมีหลักการทดสอบค่าความร้อนที่คล้ายกันโดยใช้วิธีคำนวณค่าความร้อนแบบกรอสดังสมการที่ 2 และมีค่า repeatability (ค่าการทวนซ้ำ) และ reproducibility (ค่าการทำซ้ำ) ของวิธีทดสอบตามตารางที่ 1

$$Q_v\,(\text{gross}) = \frac{[(tE_e) - e1 - e2 - e3 - e4]}{m} \quad (2)$$

เมื่อ Q_v(gross) = ค่าความร้อนแบบกรอส (J/g), E_e = heat capacity ของ calorimeter (J/°C), t = อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นหลังการทดสอบ (°C), e1 = acid correction (J), e2 = ค่าความร้อนจากการเผาไหม้จาก cotton fuse (J), e3 = sulfur correction (J), e4 = combustion aid correction (J), m = น้ำหนักตัวอย่าง (g)

ตารางที่ 1 Repeatability (r) และ Reproducibility (R) ของวิธี ISO 18125 และ ASTM D5865

วิธีมาตรฐาน	Repeatability (J/g)	Reproducibility (J/g)
ISO 18125	140	400
ASTM D5865	149	256

วิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 เป็นวิธีที่ใช้ทดสอบค่าความร้อนในตัวอย่างเชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) ส่วนวิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM D5865 เป็นวิธีทดสอบค่าความร้อนของตัวอย่างถ่านหิน (coal) และถ่านโค้ก (coke) โดยทั่วไปถ่านหินและชีวมวลมีองค์ประกอบที่คล้ายกัน ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน แต่ถ่านหินมีปริมาณกำมะถันและไนโตรเจนที่สูงกว่าชีวมวล วิธีทดสอบมาตรฐานทั้งสองจึงมีความแตกต่างกันในการคำนวณค่าแก้ acid correction (e1) และ sulfur correction (e3) โดยวิธี ISO 18125 ใช้การไทเทรตน้ำที่ล้าง combustion bomb หลังการทดสอบด้วยสารละลาย 0.05 M $Ba(OH)_2$ และสารละลาย 0.1 M HCl เพื่อคำนวณค่า e1($e1_{iso}$) และ e3 ($e3_{iso}$) ดังสมการที่ 3 และ 4 ส่วนวิธี ASTM D5865 จะไทเทรตด้วยสารละลาย 0.07 M Na_2CO_3 เพื่อนำมาคำนวณค่า e1($e1_{ASTM}$) และหาปริมาณกำมะถันโดยเติม $BaCl_2$ ให้ตกตะกอนในรูป $BaSO_4$ เพื่อคำนวณค่า e3 ($e3_{ASTM}$) ดังสมการที่ 5 และ 6

$$e1_{iso} = 6.0 \times (20 - V_1) \quad (3)$$

$$e3_{iso} = 15.1 \times (V_1 + v_2 - 20) \quad (4)$$

$$e1_{ASTM} = 4.2 \times V_3 \quad (5)$$

$$e3_{ASTM} = 55.5 \times S \times m \quad (6)$$

$$e1_{iso\ benzoic} = 6.0 \times v_4 \quad (7)$$

เมื่อ V_1 = ปริมาตร 0.05 M $Ba(OH)_2$ ที่ใช้ในการไทเทรต (ml), V_2 = ปริมาตร 0.1 M HCl ที่ใช้ในการไทเทรต (ml) V_3 = ปริมาตร 0.07 M Na_2CO_3 ที่ใช้ในการไทเทรต (ml), S = ร้อยละของกำมะถันในตัวอย่าง (%), m = น้ำหนักตัวอย่าง (g), V_4 = ปริมาตร 0.1 M NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต (ml)

ปัจจุบันมีการใช้วิธีทดสอบมาตรฐานเพื่อหาค่าความร้อนแบบกรอสในงานวิจัย เช่น ใช้วิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM D5865 ในชีวมวลอัดแท่งที่ผสมระหว่างซังข้าวโพดและเปลือกจากลำต้นปาล์ม [8] และชีวมวลจากฟางข้าวโพด [9] และวิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 ในชีวมวลจากขี้เหล็กพังแหร ปอสา สะแกนา [10] และชีวมวลจากอัลมอนด์ [11] ดังนั้น การหาค่าความร้อนแบบกรอสในชีวมวลสามารถใช้วิธีทดสอบมาตรฐานได้ทั้งสองวิธี

กรณีที่ทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสในตัวอย่างที่ไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ เช่น benzoic acid ($C_7H_6O_2$) ซึ่งเป็นสารมาตรฐานที่ใช้ในการทวนสอบค่าความร้อนนั้นจะไม่เกิดกรดกำมะถันขึ้น จึงไม่ต้องคำนวณค่า e3 และค่า e1 ตามวิธี ISO 18125 ($e1_{iso\ benzoic}$) จะใช้สารละลาย 0.1 M NaOH ในการไทเทรตแทนสารละลาย 0.1 HCl ค่าแก้แสดงดังสมการที่ 7 ส่วนวิธี ASTM D5865 ไม่มีการแยกในกรณีของ benzoic acid จึงคำนวณค่า e1($e1_{ASTM}$) ตามสมการที่ 5

เนื่องจากสารละลาย $Ba(OH)_2$ ที่ใช้หาค่าแก้ตามวิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 สามารถตกตะกอนเป็น $BaCO_3$ เมื่อสัมผัสกับอากาศทำให้ความเข้มข้นของ $Ba(OH)_2$ ไม่เสถียร และมีค่าลดลงเมื่อใช้เป็นเวลานานทำให้การหาค่าแก้ (e1, e3) มีโอกาสคลาดเคลื่อนได้ แต่วิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM D5865 ใช้สารละลาย $BaCl_2$ ซึ่งมีความเสถียรที่สูงกว่าสารละลาย $Ba(OH)_2$ ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาความแตกต่างของค่าความร้อนแบบกรอสตามวิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865 เพื่อพิสูจน์ว่า วิธี ASTM D5865 สามารถใช้ทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสในตัวอย่างชีวมวลได้ และเป็นข้อมูลในการเลือกใช้วิธีมาตรฐานที่เหมาะสมในการหาค่าความร้อนของตัวอย่างชีวมวลต่อไป

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1. อุปกรณ์และสารเคมี

2.1.1 Bomb calorimeter ยี่ห้อ LECO รุ่น AC-600

2.1.2 สารละลาย 0.05 M $Ba(OH)_2$, 0.1 M HCl และ 0.1 M NaOH ใช้ในการคำนวณค่าแก้ตามวิธี ISO 18125 ตามสมการที่ 3, 4 และ 7 ตามลำดับ สารละลาย 0.07 M Na_2CO_3 และ 0.05 M $BaCl_2$ ใช้ในการหาคำนวณค่าแก้ตาม ASTM D5865 ตามสมการที่ 5 และ 6 ตามลำดับ

2.1.3 สารมาตรฐาน benzoic acid (LECO 502-892) ค่าความร้อนแบบกรอส 26448 ± 34.75 J/g ใช้ในการทวนสอบ bomb calorimeter ในข้อ 2.3.1 ถ่านหินมาตรฐาน (LECO: part No. 501-001) ใช้ทดสอบตามข้อ 2.3.2

2.1.4 ชีวมวล 5 ชนิด ได้แก่

1. ชานอ้อย (A) 2. ใบอ้อย (B) 3. ไม้ยางพารา (C) 4. แกลบ (D) และ 5. กะลามะพร้าว (E)

2.2 การทดสอบทางสถิติ

2.2.1 เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของค่าความร้อนแบบกรอสของสารมาตรฐาน Benzoic acid จากการทดลองกับค่าที่ระบุตามใบรับรองโดยใช้ t-test แบบ t-test for bias ตามสมการที่ 8

$$t - test = \frac{(X - X_{CRM})}{\frac{SD}{\sqrt{n}}} \quad (8)$$

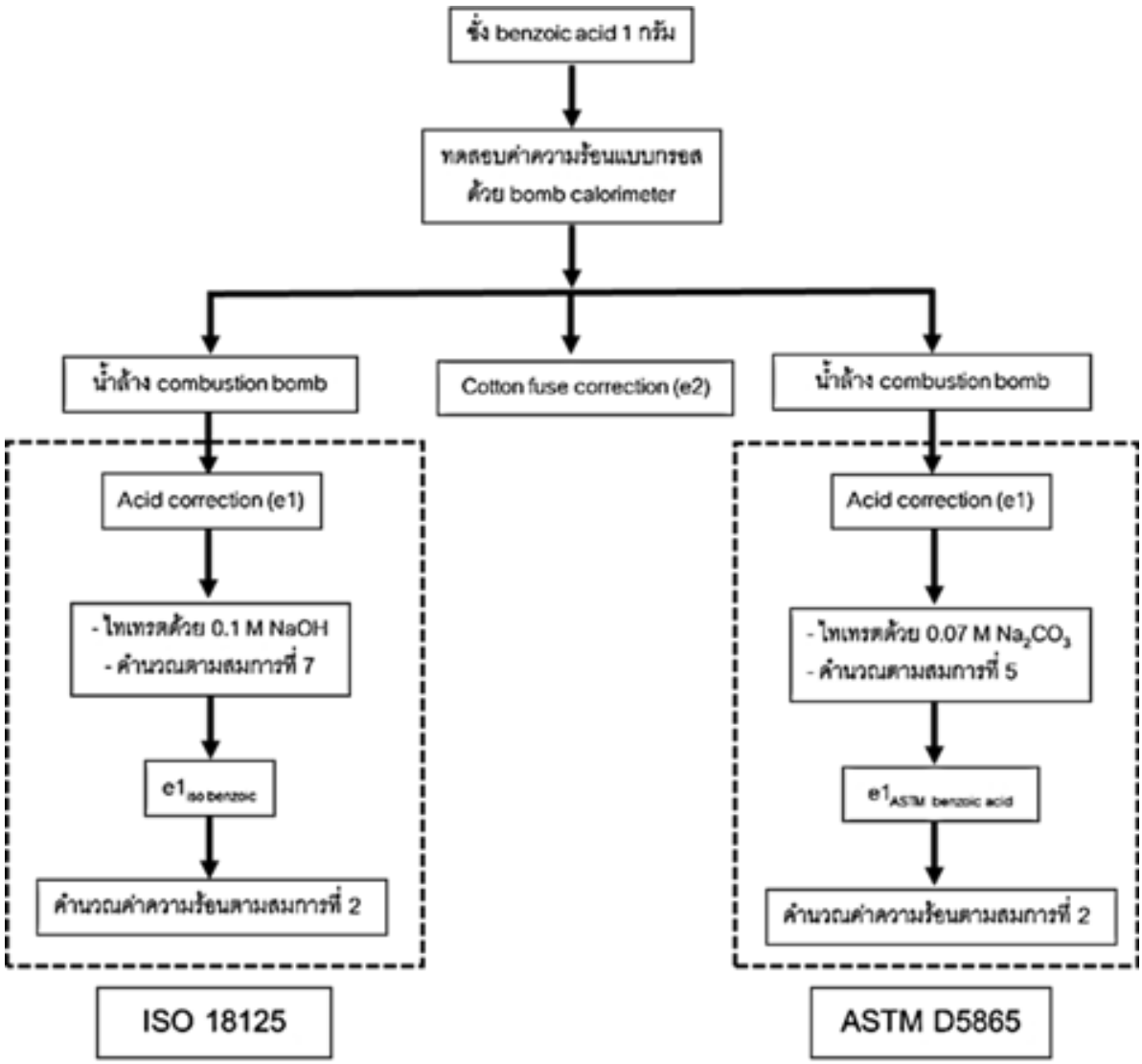
เมื่อ X และ SD = ค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลการทดสอบ, X_{CRM} = ค่าความร้อนของสารมาตรฐาน, n = จำนวนการทดสอบ

2.2.2 เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของค่าความร้อนแบบกรอสที่ทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865 เพื่อให้มั่นใจว่าข้อมูลที่นำมาเปรียบเทียบมีค่าความเที่ยง (precision) ที่ไม่แตกต่างกัน ผู้วิจัยจะใช้สถิติ F-test ในการทดสอบความแปรปรวน (variance, σ^2) ของข้อมูลทั้งสองชุดที่มีความแปรปรวนไม่แตกต่างกัน ($\sigma_1^2 = \sigma_2^2$) จากนั้นเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยโดยใช้วิธีทางสถิติ student t-test แบบ Pooled variance

2.3 วิธีการทดสอบ

2.3.1 ทวนสอบเครื่อง bomb calorimeter โดยทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสของสารมาตรฐาน benzoic acid ตามวิธี ISO 18125 และ ASTM D5865

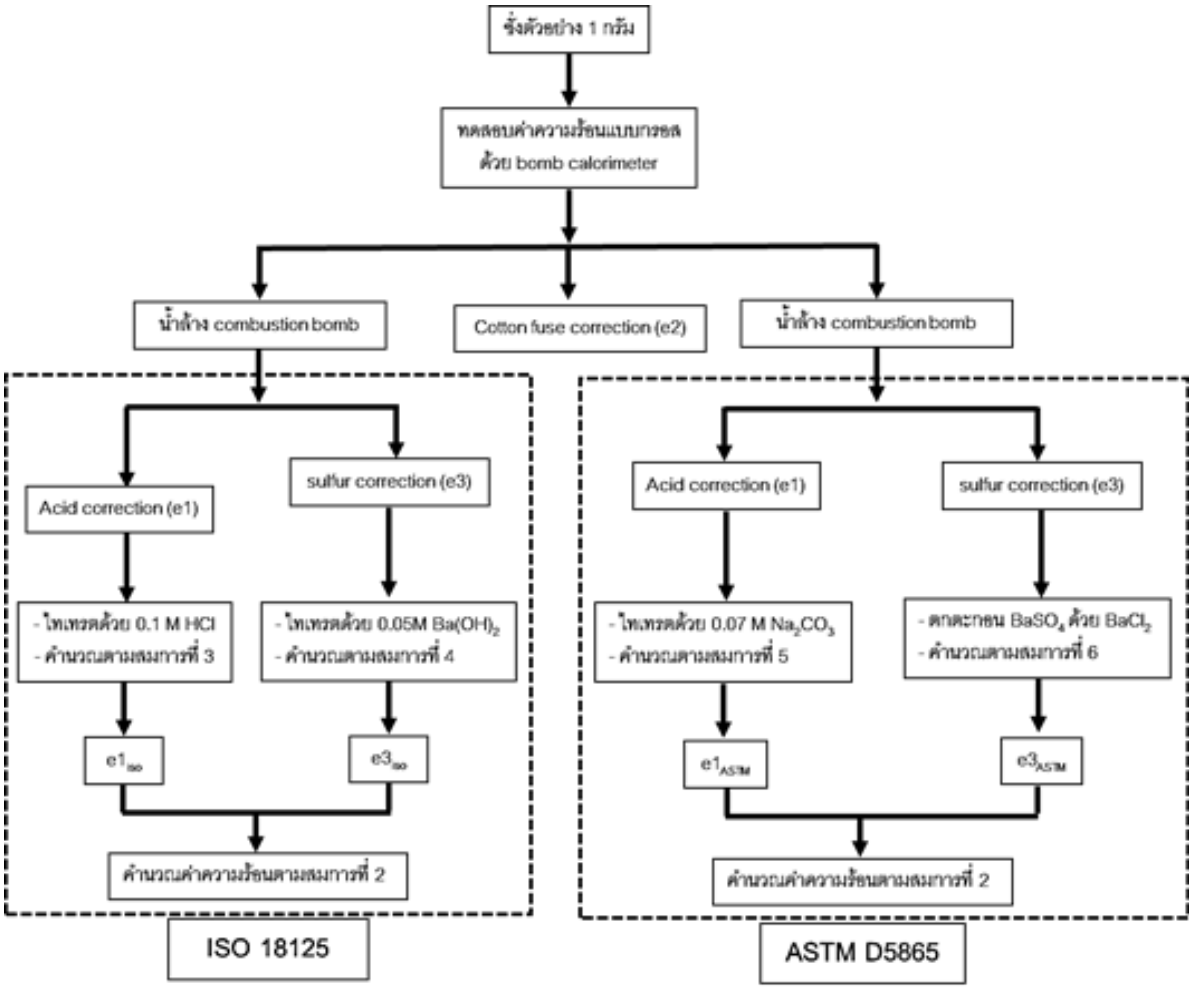
การทดลองนี้เพื่อทดสอบว่า เครื่องมือที่ใช้สามารถใช้ทดสอบได้กับวิธีมาตรฐานทั้งสองและให้ผลการทดสอบที่เป็นไปตามเกณฑ์ที่มาตรฐานกำหนด ขั้นตอนการทดสอบแสดงในผังไหลตามรูปที่ 1 โดยทดสอบค่าความร้อนของสารมาตรฐาน benzoic acid วิธีละ10 ซ้ำ นำค่าความร้อนที่ได้มาทดสอบ outlier ด้วยวิธี Grubb's test จากนั้นทดสอบความโอนเอียง (bias) โดยเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของค่าความร้อนที่ได้จากการทดสอบกับค่าความร้อนตามใบรับรองโดยใช้วิธีทางสถิติในข้อ 2.2.1



รูปที่ 1 : *ผังไหล (flow chart) ของวิธีการทวนสอบค่าความร้อนแบบกรอสของ Benzoic acid*

2.3.2 เปรียบเทียบค่าความร้อนแบบกรอสของสารมาตรฐานถ่านหินที่ทดสอบด้วยวิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865

ชีวมวลและถ่านหินมีองค์ประกอบคล้ายกันแต่ชีวมวล มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneity) น้อยกว่า ผู้วิจัยจึงเลือกใช้สารมาตรฐานถ่านหินเป็นตัวแทนของตัวอย่างที่มีองค์ประกอบใกล้เคียงกับชีวมวลในการเปรียบเทียบค่าความร้อนแบบกรอสที่ทดสอบโดยวิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865 โดยศึกษาความแตกต่างของค่าความร้อนแบบกรอสหลังหักค่าแก้ e1 และ e3 ทั้ง 2 วิธี ๆ ละ 10 ซ้ำโดยใช้ตัวอย่างประมาณ 1 กรัม วิธีการทดสอบแสดงในผังไหลตามรูปที่ 2 เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยโดยใช้วิธีทางสถิติตามข้อ 2.2.2 และทดสอบความเที่ยง โดยเปรียบเทียบส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานกับค่า repeatability ของวิธีตามตารางที่ 1



รูปที่ 2 : *ผังไหล (flow chart) ของวิธีการทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสของตัวอย่างชีวมวล*

2.3.3 เปรียบเทียบค่าความร้อนแบบกรอสที่ทดสอบด้วยวิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865 ในตัวอย่างชีวมวลจำนวน 5 ชนิด

งานวิจัยนี้คัดเลือกตัวอย่างที่เป็นตัวแทนชีวมวลในประเทศไทยจำนวน 5 ชนิดตามข้อ 2.1.4 โดยนำชีวมวลมาผึ่งแห้งบดและอัดให้เป็นเม็ดขนาดประมาณ 1 กรัม ทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสของตัวอย่างทั้งหมดด้วยวิธี ISO 18125 และ ASTM D5865 โดยทดสอบชนิดละ 3 ซ้ำ วิธีการทดสอบแสดงในผังไหลตามรูปที่ 1 เปรียบเทียบค่าความร้อนของทั้งสองวิธีด้วยวิธีทางสถิติตามข้อ 2.2.2 จากนั้นเลือกตัวอย่างชีวมวลที่มีความแตกต่างของค่าความแปรปรวนของข้อมูลมากที่สุดมาทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสตามวิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 และทดสอบซ้ำตามวิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM D5865 โดยเปรียบเทียบค่าความร้อนแบบกรอสด้วยวิธีทางสถิติตามข้อ 2.2.2

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 การทวนสอบเครื่อง bomb calorimeter โดยทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสของสารมาตรฐาน benzoic acid ตามวิธีมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865

ผลการทดสอบแสดงดังตารางที่ 2 ค่าเฉลี่ยของ benzoic acid ที่ทดสอบตามวิธี ASTM D5865 ได้ 26,445 J/g มีค่าใกล้เคียงกับวิธี ISO 18125 ที่ได้ 26,445 J/g ผลการทดสอบทั้งหมดมีค่าอยู่ในช่วงอ้างอิงของ benzoic acid คือ 26,413.3 – 26,482.7 J/g แสดงว่า ผลการทดสอบเป็นไปตามเกณฑ์ เมื่อทดสอบ Bias ตามสมการในข้อที่ 8 พบว่า ค่า $t_{cal} < t_{critical}$ ($t_{critical} = 2.26$) แสดงว่า ค่าความร้อนที่ทดสอบได้จากสองวิธีไม่แตกต่างจากค่าความร้อนของ benzoic acid ตามใบรับรองอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% จากนั้นเปรียบเทียบค่าความร้อนของทั้งสองวิธีโดยทดสอบความแปรปรวนของทั้งสองชุดโดยใช้การทดสอบทางสถิติ F-test พบว่า $F_{cal}(1.12) < F_{critical}(3.18)$ แสดงว่า ข้อมูลทั้งสองชุดมีความแปรปรวนไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% จึงเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยโดยใช้วิธีการทางสถิติ t-test แบบ pooled variance พบว่า $t_{cal}(0.08) < t_{critical}(2.10)$ แสดงว่า ค่าความร้อนของวิธีทดสอบมาตรฐานทั้งสองไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น bomb calorimeter ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีประสิทธิภาพในการหาค่าความร้อนแบบกรอสตามวิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM D5865 และ ISO 18125

ตารางที่ 2 แสดงค่าความร้อนแบบกรอสของสารมาตรฐาน Benzoic acid ที่ทดสอบด้วยวิธี ISO 18125 และ ASTM D5865

No.	Gross calorific value (J/g)	
	ISO 18125	ASTM D5865
1	26452	26449
2	26436	26434
3	26440	26445
4	26449	26441
5	26442	26455
6	26444	26438
7	26451	26443
8	26450	26448

ตารางที่ 2 (ต่อ)

No.	Gross calorific value (J/g)	
	ISO 18125	ASTM D5865
9	26448	26450
10	26438	26445
Mean	**26445**	**26445**
SD	**6**	**6**

3.2 เปรียบเทียบค่าความร้อนแบบกรอสตามวิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865 ของสารมาตรฐานถ่านหิน

จากตารางที่ 3 ค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบสารมาตรฐานถ่านหิน ค่าความร้อนแบบกรอสของ 2 วิธีมีค่าใกล้เคียงกัน (วิธี ASTM ได้ 20,996 J/gและวิธี ISO ได้ 21,009 J/g) ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของทั้งสองวิธีมีค่าต่ำกว่า repeatability (r) ของทั้งสองวิธี แสดงว่า ผลการทดสอบทั้งสองวิธีอยู่ในเกณฑ์การยอมรับตามวิธีมาตรฐาน เมื่อทดสอบความแปรปรวนของทั้งสองชุดโดยใช้การทดสอบทางสถิติ F-test พบว่า $F_{cal}(0.44) < F_{critical}(3.18)$ แสดงว่า ข้อมูลทั้งสองชุดมีความแปรปรวนไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% จึงเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยโดยใช้วิธีการทางสถิติ t-test แบบ pooled variance พบว่า $t_{cal}(1.05) < t_{critical}(2.10)$ แสดงว่า ค่าความร้อนของวิธีทดสอบมาตรฐานทั้งสองไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นการทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสในสารมาตรฐานถ่านหินตามวิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM D5865 และ ISO 18125 ให้ผลการทดสอบที่ไม่แตกต่างกัน

ตารางที่ 3 แสดงค่าความร้อนแบบกรอสของถ่านหินมาตรฐานที่ทดสอบด้วยวิธี ISO 18125 และ ASTM D5865

No.	Gross calorific value (J/g)	
	ISO 18125	ASTM D5865
1	21037	20989
2	21029	20989
3	21048	20973
4	20981	20971

ตารางที่ 3 (ต่อ)

No.	Gross calorific value (J/g)	
	ISO 18125	ASTM D5865
5	20973	20970
6	20956	21009
7	21041	21026
8	20986	21029
9	21034	21008
10	21009	20998
Mean	**21009**	**20996**
SD	**33**	**22**
%RSD	**0.157**	**0.146**

3.3 เปรียบเทียบค่าความร้อนแบบกรอสในตัวอย่างชีวมวลด้วยวิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865

จากตารางที่ 4 ค่าเฉลี่ยของค่าความร้อนแบบกรอสเมื่อทดสอบตามวิธี ASTM D5865 และ ISO 18125 เรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ ไม้ยางพารา > ชานอ้อย > ใบอ้อย > แกลบ > กะลามะพร้าว แสดงว่า ไม้ยางพาราให้ค่าความร้อนสูงสุดและกะลามะพร้าวให้ค่าความร้อนต่ำสุด ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลการทดสอบทุกตัวอย่างน้อยกว่า repeatability ของวิธีทดสอบมาตรฐานทั้ง ASTM และ ISO แสดงว่า ผลการทดสอบอยู่ในช่วงเกณฑ์การยอมรับตามวิธีมาตรฐาน ตารางที่ 5 แสดงค่า F-test และ t-test ของค่าความร้อนแบบกรอสจากตารางที่ 4 เมื่อทดสอบความแปรปรวนของข้อมูลทั้งสองชุดโดยใช้การทดสอบทางสถิติ F-test แต่ละตัวอย่างพบว่า ชีวมวลทั้ง 5 ชนิดมีค่า $F_{cal} < F_{critical}$ แสดงว่า ข้อมูลทั้งสองชุดไม่มีความแตกต่างของความแปรปรวนอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% จึงใช้การทดสอบ t-test แบบ pooled variance พบว่า $t_{cal} < t_{critical}$ แสดงว่า ค่าความร้อนของตัวอย่างชีวมวลทั้ง 5 ชนิดที่ทดสอบด้วยวิธีทดสอบมาตรฐานทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4 เปรียบเทียบค่าความร้อนแบบกรอสที่ทดสอบด้วยวิธีมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865 ของชีวมวล 5 ชนิดได้แก่ ชานอ้อย (A) ใบอ้อย (B) ไม้ยางพารา (C) แกลบ (D) และกะลามะพร้าว (E)

Sample	Gross calorific value (J/g), dry basis											
	ISO 18125						ASTM D5865					
	1	2	3	Mean	SD	%RSD	1	2	3	Mean	SD	%RSD
A	17470	17428	17444	17447	21	0.121	17473	17488	17445	17469	22	0.126
B	16796	16779	16738	16771	30	0.176	16776	16733	16799	16769	34	0.200
C	17722	17742	17785	17750	32	0.181	17707	17731	17713	17717	12	0.070
D	14659	14669	14647	14658	11	0.075	14683	14688	14671	14681	9	0.060
E	14610	14604	14593	14602	9	0.059	14600	14658	14642	14633	30	0.205

ตารางที่ 5 ค่าทางสถิติ F-test และ t-test ของค่าความร้อนแบบกรอสจากตารางที่ 4

sample	F-test	t-test
A	1.07	1.22
B	1.28	0.07
C	0.15	1.64
D	0.63	2.75
E	12.14	1.73

หมายเหตุ : $F_{critical}$ (2,2,0.05) = 19.00 และ $t_{critical}$ (4,0.025) = 2.78

จากตารางที่ 4 ตัวอย่างกะลามะพร้าวมีความแตกต่างของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์สูงสุดในกลุ่มตัวอย่างชีวมวล ($\%RSD_{ASTM}$ = 0.205%, $\%RSD_{ISO}$ = 0.059%) ผู้วิจัยจึงเลือกตัวอย่างนี้เป็นตัวแทนชีวมวลในการทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสตามวิธี ISO 18125 กับค่าความร้อนแบบกรอสตามวิธี ASTM D5865 จากนั้นเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบทั้งสองวิธีด้วยสถิติ t-test ถ้าค่า t-test ผ่าน แสดงว่า ค่าเฉลี่ยของทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น การทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสของตัวอย่างชีวมวลอีก 4 ชนิดโดยวิธี ISO 18125 และ ASTM D5865 ควรมีค่าเฉลี่ยที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเช่นกัน

ตารางที่ 6 เปรียบเทียบค่าความร้อนแบบกรอสของกะลามะพร้าว (E) โดยวิธีมาตรฐาน ISO 18125 กับ ASTM D5865

No.	Gross calorific value (J/g)	
	ISO 18125	ASTM D5865
1	14613	14608
2	14628	14623
3	14626	14616
4	14616	14614
5	14615	14628
6	14623	14626
7	14622	14615
8	14612	14634
9	14620	14614

ตารางที่ 6 (ต่อ)

No.	Gross calorific value (J/g)	
	ISO 18125	ASTM D5865
10	14618	14626
mean	14619	14621
SD	5	8
%RSD	0.037	0.055

จากตารางที่ 6 ค่าเฉลี่ยของค่าความร้อนแบบกรอสของทั้ง 2 วิธีมีค่าใกล้เคียงกัน โดยวิธี ISO ได้ค่าความร้อน 14,619 J/g วิธี ASTM ได้ค่าความร้อน 14,621 J/g และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของค่าความร้อนแบบกรอสของวิธี ASTM มีค่า 0.054% ซึ่งมีค่ามากกว่าที่ทดสอบตามวิธี ISO 18125 ที่ได้ 0.037% เมื่อทดสอบค่าความแปรปรวนด้วย F-test พบว่า $F_{cal}(2.17) < F_{critical}(3.18)$ แสดงว่า ข้อมูลทั้งสองชุดมีความแปรปรวนไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% จึงใช้วิธีทดสอบ t-test แบบ pooled variance พบว่า $t_{cal}(0.40) < t_{critical}(2.10)$ แสดงว่า ค่าความร้อนของวิธีทดสอบมาตรฐาน ISO 18125 และ ASTM D5865 ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

4. สรุป (Conclusion)

การทดสอบค่าความร้อนแบบกรอสตามวิธี ISO 18125 และ ASTM D5865 ของสารมาตรฐานถ่านหินและตัวอย่างชีวมวล เช่น กะลามะพร้าวซึ่งเป็นตัวแทนของชีวมวลที่มีการกระจายของข้อมูลมากที่สุด พบว่า ค่าความร้อนที่ทดสอบได้ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% วิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM D5865 จึงอาจเป็นทางเลือกสำหรับการหาค่าความร้อนแบบกรอส เนื่องจากในการทดสอบค่าแก้จะใช้สารละลาย $BaCl_2$ ซึ่งมีความเสถียรที่สูงกว่าสารละลาย $Ba(OH)_2$ ในการทดสอบ อีกทั้งยังสามารถใช้เป็นข้อมูลในการเลือกใช้วิธีมาตรฐานที่เหมาะสมในการหาค่าความร้อนของตัวอย่างชีวมวลต่อไปในอนาคต อย่างไรก็ตามอาจต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมในตัวอย่างชีวมวลที่หลากหลายเพื่อยืนยันว่าวิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM D5865 สามารถเป็นวิธีทดสอบทางเลือกได้

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยการสนับสนุนด้านเครื่องมือวิเคราะห์ สารเคมีและตัวอย่างชีวมวลจากกลุ่มเชื้อเพลิงและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม กองเคมีภัณฑ์และผลิตภัณฑ์อุปโภค กรมวิทยาศาสตร์บริการ และได้รับการสนับสนุนงบวิจัยจากสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ

6. เอกสารอ้างอิง (References)

[1] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 18125:2017. Solid biofuels – Determination of calorific value*. 2017.

[2] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 1928:2020. Coal and coke – Determination of gross calorific value*. 2020.

[3] ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D5865-19. Standard test method for gross calorific value of coal and coke*. 2019.

[4] ASTM INTERNATIONAL. *ASTM E711-87 (1996). Standard test method for gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimeter.* 1996.

[5] STANDARDS AUSTRALIA. *AS 1038.5-1998. Coal and coke - Analysis and testing gross calorific value.* 1998.

[6] GERMAN INSTITUTE FOR STANDARDIZATION. *DIN 51900-2:2003-05. Determining the gross calorific value of solid and liquid fuels using the isoperibol or static jacket calorimeter and calculation of net calorific value.* 2003-05.

[7] สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. *มอก. 2772-2560. เชื้อเพลิงชีวมวลแข็งอัดเม็ด.* 2560.

[8] KPALO, S.Y., M.F. ZAINUDDIN, L.A. MANAF and A.M. ROSLAN. Production and characterization of hybrid briquettes from corncobs and oil palm trunk bark under a low pressure densification technique. *Sustainability.* 2020, **12**, 2468.

[9] JOSE, G., G. IVAN, A. MARIA and B. JAVIER. Simulation of adiabatic gasification of corn straw using air-steam blends as an oxidizing agent. *Global Journal of Engineering Sciences.* 2019, **1**(3).

[10] BADAN, P., T. THEPCHATRI, E. TANAVAT, M. HARUTHAITHANASAN and K. HARUTHAITHANASAN. Fuel properties of some native tree species for biomass energy in Thailand. *Thai Journal of Agricultural Science.* 2020, **53**(1), 53-57.

[11] MONDRAGON-VALERO, A., B. VELAZQUEZ-MARTI, D. M. SALAZAR and I. LOPEZ-CORTES. Influence of fertilization and rootstocks in the biomass energy characterization of Prunus dulcis (Miller). *Energies*. 2018, **11**(5), 1189.