

การวิเคราะห์ค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์โดยใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี
Evaluation of higher heating value of leucaena leucocephala
using near infrared spectroscopy

นายยุทธภักดิ์ ว่องวีระยุทธ์
นายโรจน์ศักดิ์ ประสานศรี
นางสาววนิษา ภูประกิจ

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเกษตร
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2560

การวิเคราะห์ค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์โดยใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

Evaluation of higher heating value of leucaena leucocephala

using near infrared spectroscopy

นายยุทธภณท์ ว่องวีระยุทธ

นายโรจน์ศักดิ์ ประสานศรี

นางสาววนิษา ภู่ประกิจ

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมเกษตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2560

Evaluation of higher heating value of leucaena leucocephala
using near infrared spectroscopy

Yutthapan Vongverayuth

Rojdsak Prasansri

Wanicha Pooprakit

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
BACHELOR OF ENGINEERING IN AGRICULTURAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2017

หัวข้อปริญญานิพนธ์	การวิเคราะห์ค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์โดยใช้เทคนิค เนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี
นักศึกษาผู้จัดทำ	นายยุทธภัทธ์ ว่องวีระยุทธ์ 57011038 นายโรจน์ศักดิ์ ประสานศรี 57011074 นางสาววนิษา ภู่ประกิจ 57011091
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.วันพุฒิ แซ่ฉั่ว
ปีการศึกษา	2560

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้เป็นการสร้างแบบจำลองด้วยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี สำหรับใช้ในการทำนายค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์โดยจะช่วยลดระยะเวลาในการวิเคราะห์ค่าความร้อนสูงที่โดยปกติจะใช้เวลานาน ในการทดลองใช้กระถินยักษ์ จำนวน 120 ตัวอย่าง นำมาสแกนด้วยเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (near infrared spectroscopy) และสร้างแบบจำลองการทำนายค่าความร้อนสูง ได้ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) เท่ากับ 0.83, ค่ารากที่สองของความผิดพลาดเฉลี่ยยกกำลังสองของการพิสูจน์แบบไขว้ (RMSEP) เท่ากับ 102 J/g, RPD เท่ากับ 2.44 และ Bias เท่ากับ 5.3 J/g คิดเป็น 0.03% ของค่าความร้อนสูงเฉลี่ย ซึ่งค่าความผิดพลาดมีค่าน้อยมากอยู่ในเกณฑ์ที่ดีและหากมีการยอมรับในค่านี้ จะสามารถนำไปใช้แทนวิธีการเดิมซึ่งใช้เวลานาน ประมาณ 47 นาทีต่อตัวอย่าง ให้เหลือเวลาเพียง 2 นาที สำหรับศักยภาพด้านพลังงานจากการเผาไหม้ (combustion) โดยบอมบ์แคลอริมิเตอร์ได้ค่าเฉลี่ยความร้อนสูงจากทั้ง 3 ส่วน คือ 18166.07 ± 233.95 J/g พบว่ามีศักยภาพจากความร้อนเพียงพอเมื่อนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง และศักยภาพด้านพลังงานที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อน (pyrolysis) โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริกซ์ เป็นการวิเคราะห์เชิงประมาณพบว่ากระถินยักษ์มีปริมาณความชื้น 7.69%, ปริมาณคาร์บอนคงตัว 9.39%, ปริมาณไฮโดรเจน 81.74% และปริมาณเถ้า 1.18% พบว่าไฮโดรเจนมีค่าสูงและเถ้ามีปริมาณน้อย จึงทำให้กระถินยักษ์มีศักยภาพดีในการนำไปใช้ประโยชน์ในกระบวนการไพโรไลซิส

Thesis Title	Evaluation of higher heating value of leucaena leucocephala using near infrared spectroscopy		
Authors	Yutthapan	Vongverayuth	57011038
	Rojdsak	Prasansri	57011074
	Wanicha	Poophakit	57011091
Thesis Advisor	Dr.Wanphut Saechua		
Year	2017		

Abstract

This study aimed to generate model using near infrared spectroscopy for evaluation of higher heating values (HHV) of *Leucaena leucocephala* in order to reduce time of HHV analysis. The experiment used 120 samples of *leucaena leucocephala* which were randomly separated into 30% of samples for validation set and 70% of samples for calibration set. The models showed coefficients of determination (R^2) of 0.83, root mean square error of prediction (RMSEP) of 102 J/g, ratio of prediction to deviation (RPD) of 2.44 and bias of 5.3 J/g (0.03% of HHV). The HHV measurement using bomb calorimeter was carried out by dividing of 3 parts; lower, middle and upper trunk. The results of HHV of these 3 parts were 18166.07 ± 233.95 J/g. The evaluation of potential energy by proximate analysis with pyrolysis process using thermogravimetric analyzer showed moisture content of 7.69%, fixed carbon of 9.39%, volatile matter of 81.74% and ash content of 1.18%. These results revealed high volatile matter and very low ash content. As the results, *Leucaena leucocephala* is sufficient for a pyrolysis process.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ช่วยเหลืออย่างดียิ่งจาก ดร.วันพุทธร แซ่ฉั่ว ที่กรุณาให้คำปรึกษาปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่อง ตลอดจนให้ความรู้ เอาใจใส่ ให้คำแนะนำช่วยเหลือ ขอกราบขอบพระคุณอย่างสูง

ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ลุง ป้า น้า อา และเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเกษตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ช่วยเหลือทำการทดลอง และให้กำลังใจเสมอมา

นายยุทธภณัทธ์ ว่องวีระยุทธ 57011038

นายโรจน์ศักดิ์ ประสานศรี 57011074

นางสาววนิชา ภู่ประกิจ 57011091

สารบัญ

หน้าที่

บทคัดย่อภาษาไทย.....	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ii
กิตติกรรมประกาศ.....	iii
สารบัญ.....	iv
สารบัญตาราง.....	Viii
สารบัญรูป.....	ix
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	1
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	1
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ชีวมวล.....	3
2.2 การหาปริมาณความชื้น.....	4
2.3 การแยกสลายด้วยความร้อน.....	5
2.4 สมรรถนะการแยกสลายด้วยความร้อน.....	6
2.5 การไพโรไลซิส.....	7
2.6 การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมตริก.....	8

สารบัญ(ต่อ)

หน้าที่

2.7 ค่าความร้อน.....	8
2.7.1 ค่าความร้อนสูง.....	8
2.7.2 ค่าความร้อนต่ำ.....	8
2.7.3 การวิเคราะห์ค่าความร้อน.....	9
2.8 หลักการทำงาน Thermogravimetry Analyzer (TGA)	11
2.9 หลักการทำงานเครื่อง Bomb Calorimeter	12
2.10 เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	13
2.11 หลักการพื้นฐานของเครื่อง Near Infrared Spectroscopy	14
2.12 การเลือกวิธีการจัดการข้อมูลเบื้องต้น.....	15
2.13 การเลือกจำนวนแฟคเตอร์ที่เหมาะสม	18
2.13.1การสร้างสมการโดยวิธี partial least square Regression (PSL-Regression).....	19
2.13.2 การทำ Validation แบบ Full cross validation.....	22
2.14 ค่าทางสถิติที่ใช้ในการพิจารณาการสร้างสมการ.....	22
2.14.1 สัมประสิทธิ์การพิจารณา.....	22
2.14.2 ค่ารากที่สองของความผิดพลาดเฉลี่ยยกกำลังสองของการพิสูจน์แบบไขว้	23
2.14.3 อัตราส่วนระหว่าง SEP กับ SD.....	23
2.14.4 ความผิดพลาด.....	24
2.14.5 ประโยชน์ของเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	24
2.15 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25

สารบัญ(ต่อ)

หน้าที่

บทที่ 3 การทดลอง

3.1	ขั้นตอนการทดลอง.....	28
3.2	การเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดลอง.....	28
3.3	การทดสอบสมรรถภาพการแยกสลายด้วยความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer.....	30
3.4	การสแกนสเปกตรัมลำต้นกระถินยักษ์ด้วยเครื่อง FT- NIR Spectrometer.....	31
3.5	การวัดค่าความร้อนด้วยเครื่อง Bomb calorimeter.....	32
3.6	การวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	33
3.6.1	การวิเคราะห์ลักษณะสเปกตรัม.....	33
3.6.2	การสร้างสมการในการทำนาย.....	33

บทที่ 4 ผลการทดลอง

4.1	ปริมาณความชื้น.....	35
4.2	ผลการทำ Repeatability และ Reproducibility ของเครื่อง Bomb calorimeter และ NIR.....	35
4.3	ผลค่าความร้อนสูงของชีวมวลโดย Bomb Calorimeter: กรณีศึกษาลำต้นกระถินยักษ์.....	38
4.4	ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบเชิงประมาณ.....	39
4.5	ผลการวิเคราะห์ลักษณะสเปกตรัมของลำต้นกระถินยักษ์โดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	40
4.6	ผลการทำนายค่าความร้อนของลำต้นกระถินยักษ์ด้วยวิธี Partial Least Squares Regression.....	41
4.7	ผลการสร้างสมการทำนายค่าความร้อนสูง.....	42

สารบัญ(ต่อ)

หน้าที่

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลค่าความร้อนสูงของชีวมวลโดย Bomb Calorimete กรณีศึกษาลำต้นกระถินยักษ์...	45
5.2 สรุปผลปริมาณความชื้นของลำต้นกระถินยักษ์.....	45
5.3 สรุปผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบเชิงประมาณ.....	45
5.4 สรุปผลการวิเคราะห์ลักษณะสเปกตรัมของลำต้นกระถินยักษ์โดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	45
5.5 สรุปผลการทำนายค่าความร้อนของลำต้นกระถินยักษ์ด้วยวิธี Partial Least Squares Regression.....	46
5.6 ข้อเสนอแนะ.....	46
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก ผลการวัดค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์.....	47
ภาคผนวก ข ผลการวัดค่าความชื้น.....	54
ภาคผนวก ค กราฟจากกระบวนการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบเชิงประมาณ โดย Thermogravimetric analyzer.....	57
ภาคผนวก ง วิธีการใช้เครื่อง Bomb Calorimeter.....	69
เอกสารอ้างอิง	79

สารบัญตาราง

หน้าที่

ตารางที่ 2.1 การแปลความหมายของค่า R และ R^2	23
ตารางที่ 2.2 การอธิบายผลของค่า RPD และ RER.....	24
ตารางที่ 4.1 ปริมาณความชื้นของลำต้นกระถินยักษ์.....	35
ตารางที่ 4.2 Repeatability ของเครื่อง Bomb calorimeter.....	36
ตารางที่ 4.3 Repeatability ของเครื่อง NIR.....	36
ตารางที่ 4.4 Reproducibility ของเครื่อง Bomb calorimeter.....	37
ตารางที่ 4.5 Reproducibility ของเครื่อง NIR.....	38
ตารางที่ 4.6 ค่าความร้อนของลำต้นกระถินยักษ์.....	38
ตารางที่ 4.7 ค่าทางสถิติของค่าความร้อนที่ใช้สร้างสมการ.....	41
ตารางที่ 4.8 ผลการสร้างสมการและทำนายค่าความร้อนของลำต้นกระถินยักษ์โดยวิธี Partial Least Square Regression.....	42

สารบัญรูป

หน้าที่

รูปที่ 2.1 ลักษณะลำต้นของกระถินยักษ์	4
รูปที่ 2.2 ลักษณะใบของกระถินยักษ์	4
รูปที่ 2.3 ลักษณะดอกของกระถินยักษ์	4
รูปที่ 2.4 ลักษณะของเมล็ดและฝักของกระถินยักษ์.....	4
รูปที่ 2.5 ช่วงการสลายองค์ประกอบทางเคมีในกระบวนการการสลายตัวด้วยความร้อน.....	5
รูปที่ 2.6 ช่วงการสลายองค์ประกอบทางเคมีในกระบวนการการแยกสลายด้วยความร้อน.....	6
รูปที่ 2.7 การพิจารณาความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา.....	7
รูปที่ 2.8 Isoperibol Calorimeter.....	10
รูปที่ 2.9 Adiabatic Calorimeter.....	10
รูปที่ 2.10 เครื่อง Thermogravimetry Analyzer (TGA).....	11
รูปที่ 2.11 เครื่อง Bomb Calorimeter.....	12
รูปที่ 2.12 เครื่อง Near Infrared Spectroscopy.....	14
รูปที่ 2.13 NIR สเปกตรัมของมือคน: วัดแบบการสะท้อนแบบแพร่.....	17
รูปที่ 2.14 ข้อมูลสเปกตรัมและความเข้มข้นในรูปแบบเมทริกซ์.....	20
รูปที่ 2.15 Schematic diagrams for the factorization of the spectral data matrix X.....	20
รูปที่ 3.1 ลำต้นกระถินยักษ์รูปแบบท่อน , แบบเป็นซีก , แบบเป็นเศษไม้เล็กๆ.....	29
รูปที่ 3.2 การใส่ตัวอย่างลงถ้วยครุชชีเบล.....	30
รูปที่ 3.3 การนำถ้วยครุชชีเบลวางลงบนแท่นที่เชื่อมกับเครื่องชั่งน้ำหนักละเอียดภายในเครื่อง Thermogravimetric Analyzer.....	30
รูปที่ 3.4 การเทกระถินยักษ์ลงในถ้วยควอทซ์.....	31

สารบัญรูป(ต่อ)

หน้าที่

รูปที่ 3.5 การสแกนด้วยเครื่อง FT-NIR.....	31
รูปที่ 3.6 ตัวอย่างที่นำมาอัดเม็ด.....	32
รูปที่ 3.7 เครื่อง Pellet press.....	32
รูปที่ 3.8 ตัวอย่างที่ได้หลังจากการอัด.....	32
รูปที่ 4.1 ตัวอย่างกราฟองค์ประกอบเชิงปริมาณของกระถินยักษ์.....	39
รูปที่ 4.2 ตัวอย่างกราฟ First derivative.....	40
รูปที่ 4.3 สเปกตรัมเฉลี่ยของลำต้นกระถินยักษ์.....	41
รูปที่ 4.4 การเปรียบเทียบค่าความร้อนสูงที่ทำนายโดยวิธีเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีกับค่าที่วัด จากวิธีมาตรฐาน.....	42
รูปที่ 4.5 Regression coefficient plot ของสมการค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์.....	43
รูปที่ 4.6 ค่า X-loading weight ของสมการค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์.....	44

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ (นิรนาม. 2560a.)

เนื่องจากในปัจจุบันพลังงานชีวมวลซึ่งเป็นพลังงานทดแทน และยังเป็นพลังงานทางเลือกชนิดหนึ่งที่ได้มาจากวัสดุทางการเกษตร แต่มักจะประสบปัญหาปริมาณวัตถุดิบที่เปลี่ยนแปลงตามฤดูกาลรวมทั้งคุณภาพที่ไม่สม่ำเสมอ ทางภาครัฐจึงหันมาสนับสนุนและให้ความสนใจการปลูกพืชที่เจริญเติบโตเร็ว เพื่อเป็นแหล่งชีวมวลสำหรับผลิตพลังงาน ตลอดจนการวิจัยและพัฒนาที่เกี่ยวข้องกับการผลิตและการใช้ประโยชน์ชีวมวลเพื่อเป็นพลังงานที่ยั่งยืน ปัจจุบันพบชีวมวลที่ทางภาครัฐให้การสนับสนุนเนื่องจากนโยบายรัฐบาลตามแผนพัฒนาพลังงานทดแทนระยะ 15 ปี (ปี 2552-2565) คือพันธุ์ไม้ประเภทกระถินยักษ์ กระถินเทพา และกระถินณรงค์ ซึ่งเป็นไม้ที่ปลูกง่าย แม้เป็นพื้นที่สภาพดินเสื่อมโทรม เติบโตเร็ว ทนต่อสภาพแห้งแล้ง ที่สำคัญเนื้อไม้ให้ค่าความร้อนสูงเหมาะแก่การนำมาทำเป็นชีวมวล ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจในการนำมาวิเคราะห์ศักยภาพด้านพลังงาน ทางคณะผู้จัดทำจึงได้เลือกไม้กระถินยักษ์ในการนำมาศึกษาค่าความร้อนสูง (Higher Heating Value) ของชีวมวลข้างต้นที่จะมีผลต่อการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยใช้การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermo Gravimetric Analysis) การใช้ออมบ์แคลอริมิเตอร์ (Bomb – Calorimeter) โดยเน้นค่าความร้อนจากวิธีเผาไหม้

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อวิเคราะห์ค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์

1.2.2 เพื่อสร้างแบบจำลองทำนายค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์โดยใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

1.2.3 เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงปริมาณของกระถินยักษ์ ได้แก่ ปริมาณความชื้น ปริมาณไอระเหย ปริมาณคาร์บอนคงตัว และปริมาณเถ้าโดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ใช้กระถินพันธุ์ กระถินยักษ์ โดยทำการทดลอง 120 ตัวอย่าง

1.3.2 หาค่าความร้อนสูงและความชื้น

1.3.3 วิเคราะห์องค์ประกอบเชิงปริมาณ (proximately analysis) ได้แก่ ปริมาณความชื้น ปริมาณไอระเหย ปริมาณคาร์บอนคงตัว และปริมาณเถ้า ของกระถินยักษ์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้ค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์ โดยใช้เครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์

1.4.2 ได้แบบจำลองทำนายค่าความร้อน และค่าความชื้นของกระถินยักษ์ โดยใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

1.4.3 สามารถนำเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีที่ใช้ในการทำนายค่าความร้อนสูงและค่าความชื้นให้กับกระถินยักษ์ไปประยุกต์ใช้กับวัสดุชีวมวลชนิดอื่นๆได้

1.4.4 ได้ค่าองค์ประกอบเชิงประมาณ (proximately analysis) ได้แก่ ได้แก่ ปริมาณความชื้น ปริมาณไอระเหย ปริมาณคาร์บอนคงตัว และปริมาณขี้เถ้า ของกระถินยักษ์

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน

ขั้นตอนการดำเนินงาน		พ.ศ.2560					พ.ศ.2561			
		ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.
1	เตรียมวัสดุ									
2	วัดสเปกตรัมด้วยเครื่อง NIR									
3	วัดค่าความร้อนด้วยเครื่อง Bomb Calorimeter									
4	วิเคราะห์องค์ประกอบเชิงประมาณ ด้วยเครื่อง TGA									
5	วิเคราะห์ผล									
6	ทำเล่มปริญญานิพนธ์									

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล (นิรนาม. 2560b.)

ชีวมวล (Biomass) คือ สารอินทรีย์ที่กักเก็บพลังงานจากธรรมชาติโดยสามารถนำมาผลิตพลังงานได้ ซึ่งส่วนมากจะเป็นวัสดุทางการเกษตร วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมแปรรูป ผลผลิตทางการเกษตร และของเสียจากชุมชน เช่น ฟางข้าวส่วนของต้นข้าวที่เหลือหลังการเก็บเกี่ยว ชังข้าวโพดเศษที่เหลือหลังจากกะเทาะเอาเมล็ดข้าวโพดออกแล้ว แกลบวัสดุที่เหลือทิ้งจากกระบวนการสีข้าวเปลือก เศษไม้ที่ได้จากการแปรรูปไม้ยางพาราและไม้ยูคาลิปตัส กะลาปาล์มที่ได้หลังจากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากผลปาล์มสด เป็นต้น ชีวมวล สามารถเปลี่ยนพลังงานได้ เพราะในการเจริญเติบโตของพืชนั้น พืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำแล้วเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงได้ออกมาเป็นแป้งและน้ำตาล แล้วกักเก็บไว้ในส่วนต่างๆของพืช ดังนั้น เมื่อนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิง เราก็จะได้พลังงานออกมา การใช้ประโยชน์จากพลังงานชีวมวลสามารถใช้ได้ทั้งในรูปของพลังงานความร้อน ไอน้ำ หรือผลิตเป็นกระแสไฟฟ้า โดยจะใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวมวล ชนิดใดชนิดหนึ่งทีกล่าวมาข้างต้น หรือหลายชนิดรวมกันก็ได้

เราสามารถนำพลังงานชีวมวลมาใช้งานได้ โดยกระบวนการที่ใช้ความร้อน และกระบวนการชีวภาพ การใช้พลังงานชีวมวลโดยกระบวนการที่ใช้ความร้อน เราจะเห็นได้ทั่วไปในลักษณะของการนำถ่านไม้หรือฟืนมาจุดไฟเพื่อให้เกิดความร้อน สำหรับนำไปใช้หุงต้มอาหารหรือประโยชน์ในด้านอื่นๆ แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นในปัจจุบันคือ การขาดแคลนทรัพยากรป่าไม้ ถ่านและฟืน หาได้ยาก และมีราคาแพงขึ้น ดังนั้น เราจึงต้องจำเป็นพัฒนาการใช้พลังงานจากชีวมวลให้มีประสิทธิภาพสูงสุด และให้เกิดการสูญเสียพลังงานโดยเปล่าประโยชน์ให้น้อยที่สุด

ในปัจจุบันได้มีการนำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น แกลบ ไม้ ชานอ้อย มาใส่เครื่องสับ เพื่อสับให้ละเอียด นำไปตากแดด หรือเข้าตู้อบเพื่อให้ได้ความชื้นที่เหมาะสม นำไปผลิตเป็นชีวมวลโดยการอัดแท่ง ซึ่งแท่งอัดชีวมวลที่ได้นั้นจะมีรูปทรงมากจึงมีพื้นที่ผิวสำหรับการเผาไหม้มาก ทำให้จุดติดไฟได้ง่าย และให้ความร้อนสูง ซึ่งชีวมวลที่เราต้องการศึกษานั้น คือ กระจินยักษ์

กระจินยักษ์ เป็นพืชในวงศ์ Leguminosae-Mimosoideae และมีชื่อวิทยาศาสตร์ว่า *Leucaena leucocephala* (Lam.) de Wit. เป็นพืชตระกูลถั่วและยังเป็นพืชโตเร็ว มีความอดทนต่อสภาพแวดล้อมต่างๆได้ดี แม้ในที่ที่มีความแห้งแล้งหรือพื้นที่มีน้ำท่วมเป็นระยะก็สามารถขึ้นได้ แต่การเจริญเติบโตได้ดีในที่สูงไม่เกิน 500 เมตรจากระดับน้ำทะเลปานกลาง และบริเวณที่มีฝนตกประมาณ 600-1,700 มิลลิเมตร/ปี ขึ้นได้ดีในดินที่เป็นหินปูน สภาพความเป็นกรดความเป็นด่างควรเป็นกลางหรือมี pH ตั้งแต่ 0.5 ขึ้นไป ไม้กระจินยักษ์เป็นไม้ที่มีความหนาแน่นและค่าความร้อนสูง 4145 แคลอรี/กรัม มีลักษณะลำต้นสีเทาปนน้ำตาลแดง (รูปที่ 2.1) ใบย่อยแตกออกจากก้านใบ 3-10 คู่ ใบย่อย 5-20 คู่ รูปขอบใบขนาน ปลายใบแหลมทำมุมกว้าง

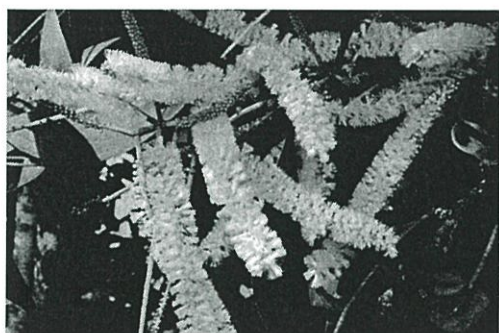
ไม่มีขน (รูปที่ 2.2) ดอกมีสีขาวรวมกันเป็นจุดเมื่อแก่จะมีสีน้ำตาล (รูปที่ 2.3) ช่อดอกหนึ่งๆ จะมีฝักประมาณ 15-20 ฝัก เมล็ดและฝักเกิดเป็นกลุ่มๆ มีลักษณะต่างๆ แบนและตรงมีสีเขียวเข้มและกลายเป็นสีแดงหรือน้ำตาลเมื่อแก่เต็มที่เมล็ดมีเขียวและจะมีสีน้ำตาลเมื่อแก่ รูปร่างแบนรี (รูปที่ 2.4) (นิรนาม. 2560c.)



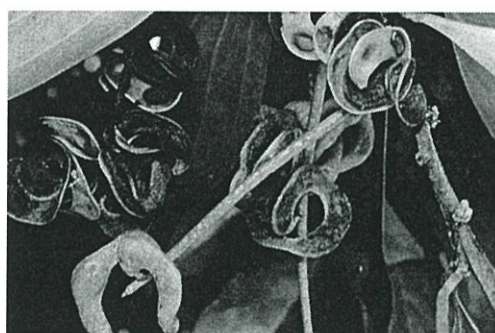
รูปที่ 2.1 ลักษณะลำต้นของกระถินยักษ์



รูปที่ 2.2 ลักษณะใบของกระถินยักษ์



รูปที่ 2.3 ลักษณะดอกของกระถินยักษ์



รูปที่ 2.4 ลักษณะของเมล็ดและฝักของกระถินยักษ์

2.2 การหาปริมาณความชื้น (นิรนาม.2560d.)

นำวัตถุดิบที่ต้องการหาค่าความชื้นมาชั่งน้ำหนักแล้วบันทึกค่าไว้เป็นน้ำหนักของตัวอย่างเริ่มต้น จากนั้นจึงนำมาอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 °C จนกระทั่งน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงจากนั้นบันทึกค่าไว้เป็นน้ำหนักของตัวอย่างแห้งแล้ว โดยแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบ ได้แก่

ความชื้นฐานเปียก (wet basis) เป็นค่าความชื้นที่มักใช้ในการการค้า เป็นค่าที่ใช้บ่งชี้ความชื้นโดยทั่วไปในชีวิตประจำวัน สามารถคำนวณหาได้โดยใช้สูตร

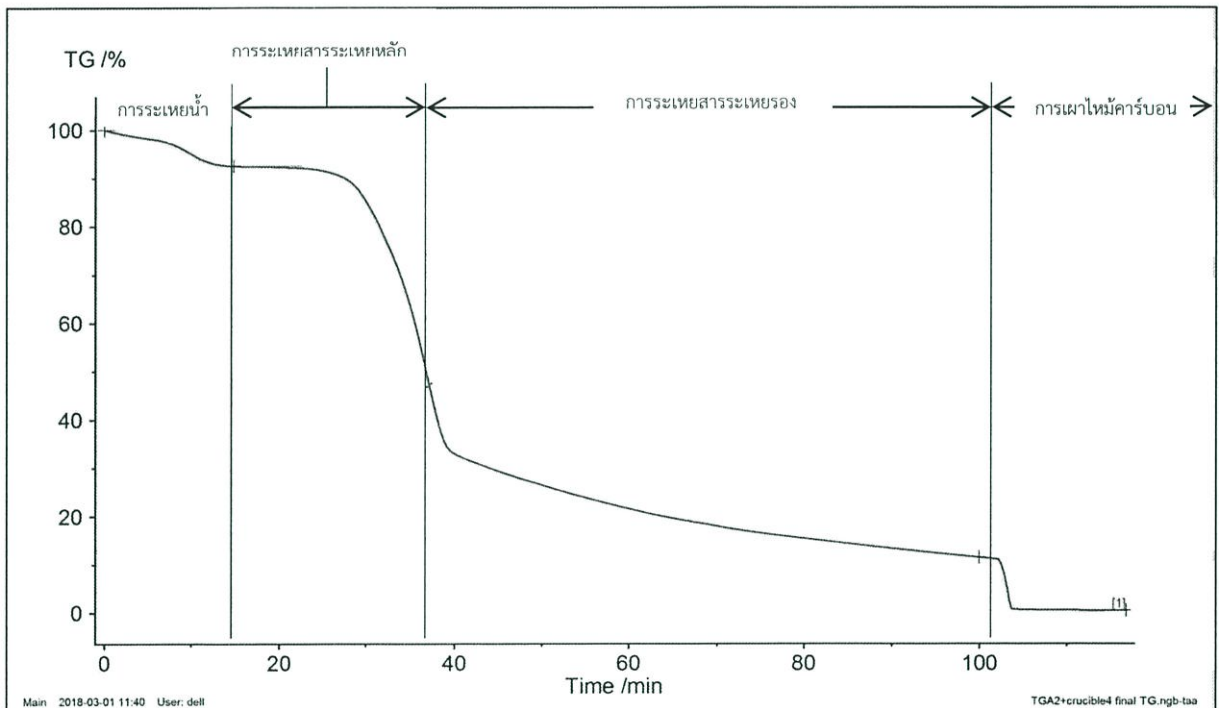
$$\% \text{ความชื้นฐานเปียก} = \left(\frac{\text{น้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้น} - \text{น้ำหนักตัวอย่างแห้ง}}{\text{น้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้น}} \right) \times 100$$

ความชื้นฐานแห้ง (dry basis) เป็นค่าที่นิยมใช้กันในการวิเคราะห์กระบวนการอบแห้ง เพราะช่วยให้คำนวณได้สะดวก เนื่องจากน้ำหนักแห้งของตัวอย่างจะคงที่ สามารถคำนวณหาได้โดยใช้สูตร

%ความชื้นฐานแห้ง = (น้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้น - น้ำหนักตัวอย่างแห้ง) × 100 / น้ำหนักตัวอย่างแห้ง

2.3 การแยกสลายด้วยความร้อน

การแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) คือ การสลายตัวของวัสดุอินทรีย์จากของแข็งเป็นก๊าซเชื้อเพลิงเนื่องจากถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง โดยไม่เกิดการลุกไหม้หรือจุดระเบิด (ไม่อาศัยออกซิเจน) ซึ่งเชื้อเพลิงชีวมวลมีองค์ประกอบทางเคมีหลักๆ อยู่ 3 ชนิด คือ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส ลิกนิน และแร่ ธาตุบางชนิด โดยองค์ประกอบทางเคมีแต่ละชนิดมีการสลายที่อุณหภูมิแตกต่างกัน รวมถึงอัตราการสลายตัวขององค์ประกอบทางเคมีก็มีสัดส่วนแตกต่างกันด้วย โดยขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุ ในกระบวนการการแยกสลายด้วยความร้อนสามารถแบ่งช่วงสลายองค์ประกอบทางเคมีได้ 3 ช่วง (รูปที่ 2.5) ดังนี้

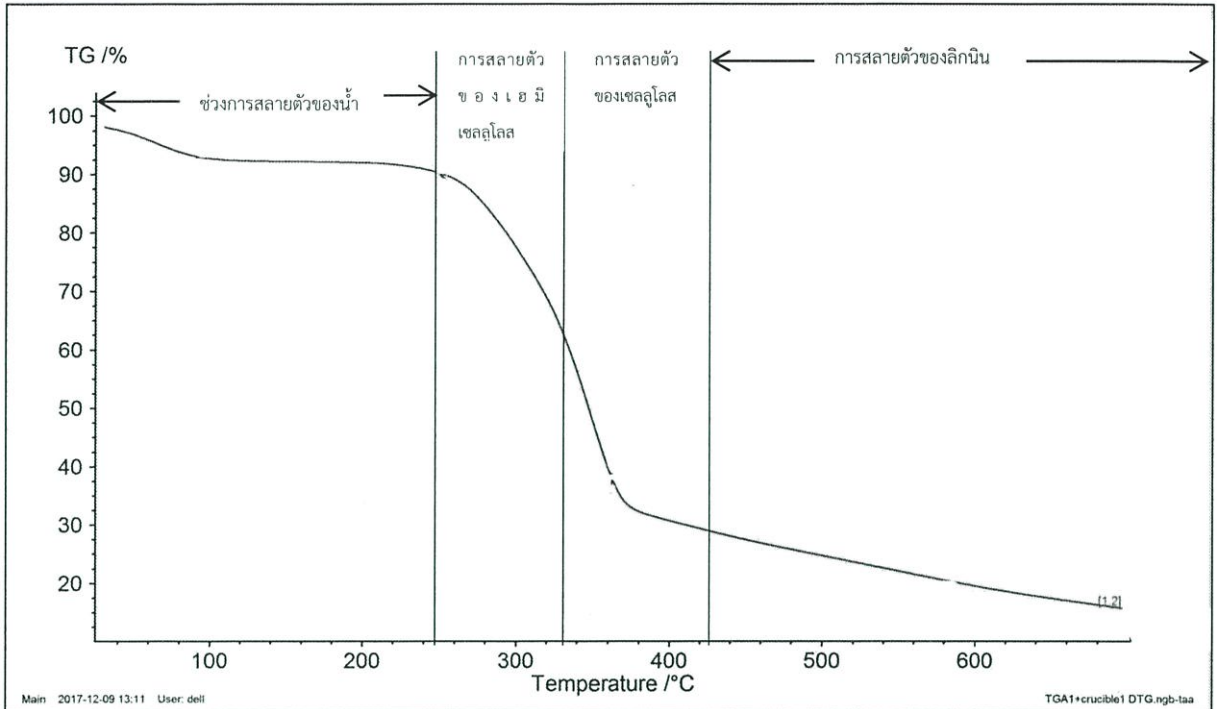


รูปที่ 2.5 ช่วงการสลายองค์ประกอบทางเคมีในกระบวนการการสลายตัวด้วยความร้อน

ช่วงการระเหยของน้ำ คือ ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 32-220 °C (0-19 min) ช่วงการระเหยสารระเหย คือ ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 220 °C เป็นต้นไป สามารถแบ่งออกได้เป็นสองช่วงคือ ช่วงการระเหยสารระเหยหลัก (Main devolatilisation) และช่วงการระเหยสารระเหยรอง (Continuous slight devolatilisation) สารระเหยเหล่านี้เป็นก๊าซเชื้อเพลิง หลังจากได้สารระเหยจากการสลายด้วยความร้อนแล้วสิ่งที่เหลือคือคาร์บอนและเถ้า จากรูปที่ 2.5 ช่วงสุดท้ายจะทำให้เกิดกระบวนการเผาไหม้คาร์บอน คือ ช่วงอุณหภูมิที่ต่อจากช่วงการระเหยสารระเหย (อุณหภูมิที่เริ่มช่วงการเผาไหม้คาร์บอนจะขึ้นอยู่กับจุดวาบไฟของวัสดุ) โดยสามารถแบ่งออกเป็น 2 ช่วงย่อยๆ ได้ดังนี้ ในช่วงแรกจะเกิดการเผาไหม้คาร์บอนอย่างรวดเร็ว และช่วงท้ายจะเป็นการเผา

ไหม้คาร์บอนอย่างช้าๆ สิ่งที่เหลือจากกระบวนการการแยกสลายด้วยความร้อนคือ ชี๊ถั่ว และผลผลิตที่ได้จากกระบวนการการแยกสลายด้วยความร้อนคือ ก๊าซเชื้อเพลิง และคาร์บอนหรือเรียกว่า Char

แต่หากพิจารณาจากบทความวิจัยของ Yang et al, 2006 รายงานไว้ว่ากระบวนการการแยกสลายด้วยความร้อนสามารถแบ่งช่วงสลายองค์ประกอบทางเคมีได้ 4 ช่วง (รูปที่ 2.6) ดังนี้

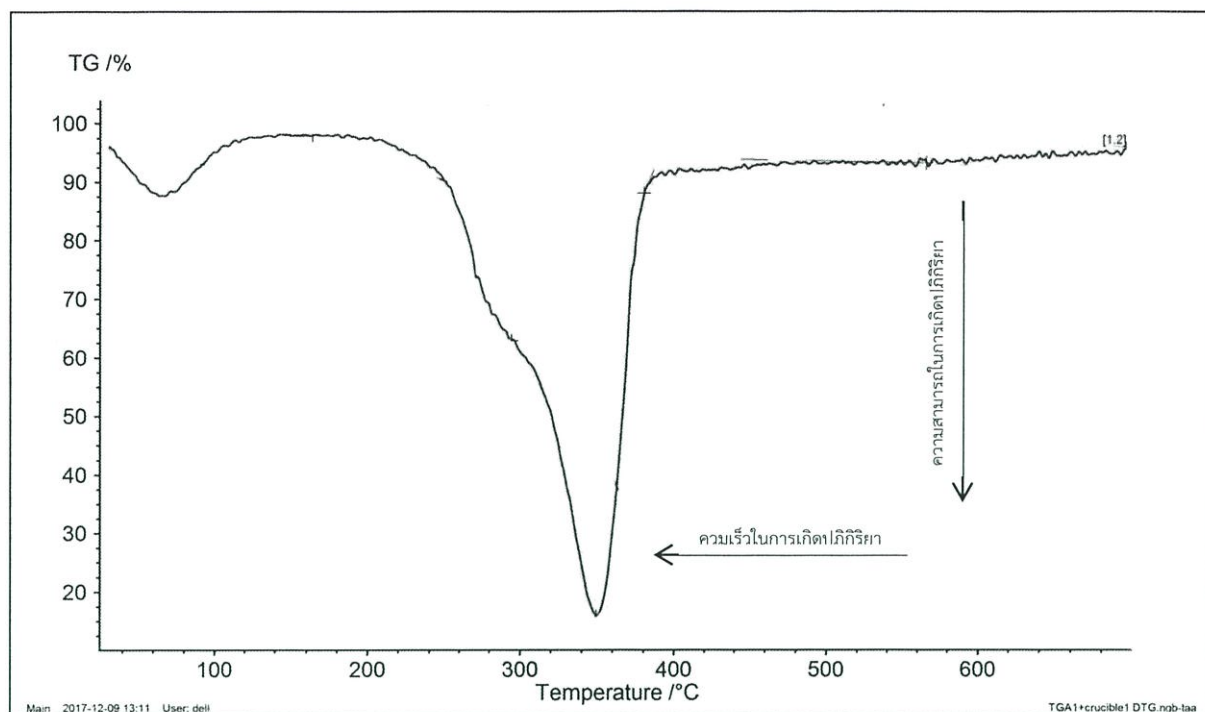


รูปที่ 2.6 ช่วงการสลายองค์ประกอบทางเคมีในกระบวนการการแยกสลายด้วยความร้อน จากบทความวิจัยของ Yung et al

ช่วงการสลายตัวของน้ำ คือ ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 30-220 °C ช่วงการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส คือ ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 220-315 °C ช่วงการสลายตัวของเซลลูโลส คือ ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 315-400 °C และช่วงการสลายตัวของลิกนิน คือ ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 400 °C เป็นต้นไป

2.4 สมรรถนะการแยกสลายด้วยความร้อน

สมรรถนะการแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis performance) คือ ความสามารถในการเกิดกระบวนการการแยกสลายด้วยความร้อน โดยมีองค์ประกอบในการพิจารณาดังนี้ ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา และความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 2.7 การพิจารณาความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา

จากรูปที่ 2.7 แสดงการพิจารณาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา พิจารณาจากอัตราการสลายมวลสูงสุดในกราฟ DTG (%/min) โดยหากมีอัตราการสลายมวลสูงสุดที่ค่าติดลบมากแสดงว่า มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูง และความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา พิจารณาจากอุณหภูมิหรือเวลาในการเกิดอัตราการสลายมวลสูงสุด โดยหากเกิดอัตราการสลายมวลสูงสุดที่อุณหภูมิต่ำหรือเวลาน้อย ($^{\circ}\text{C}$ และ min ตามลำดับ) แสดงว่า มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้เร็ว

2.5 การไพโรไลซิส (กุลนันท์ วิจารณ์กร และ ดร.อมรชัย อารณวิชานพ. 2558)

กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis Process) เป็นกระบวนการที่เปลี่ยนรูปชีวมวลให้มีค่าความร้อนที่สูงขึ้น และเป็นกระบวนการทางเคมีความร้อน ในลักษณะให้ความร้อนที่ช่วงอุณหภูมิมักกลางๆ 500-800 องศาเซลเซียส โดยปราศจากออกซิเจนตลอดกระบวนการ เส้นผ่านศูนย์กลางของชีวมวลทดลองขนาดต่ำกว่า 2 มิลลิเมตร มีอัตราการให้ความร้อนที่สูงผลิตภัณฑ์ที่ได้คือน้ำมันชีวมวล (Bio Oil) ซึ่งประกอบด้วยสารเคมีจากการสลายตัวของเซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) โดยผ่านความร้อนและการทำปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการ

2.6 การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมตริก

การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analysis) คือการศึกษาจลนศาสตร์ของกระบวนการเผาไหม้ หรือกระบวนการการแยกสลายด้วยความร้อน ซึ่งมีการชั่งมวลของชีวมวลเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในกระบวนการการเผาไหม้ หรือกระบวนการการแยกสลายด้วยความร้อน โดยมีระดับอุณหภูมิที่กระทำต่อตัวอย่างชีวมวลที่เปลี่ยนแปลงไป

เมื่อทราบมวลที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาหรืออุณหภูมิ ทำให้ทราบปริมาณผลผลิตในกระบวนการต่างๆ ที่ออกแบบไว้ เช่น ปริมาณน้ำที่ระเหยในช่วงแรกๆ ปริมาณก๊าซจากการแยกสลายด้วยความร้อนในช่วงถัดมา ปริมาณถ่านในช่วงแยกสลายด้วยความร้อน และปริมาณเถ้าที่เหลือจากการเผาไหม้ ปัจจัยที่ใช้ควบคุม ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน (Heating rate) เวลาที่รักษาอุณหภูมิให้คงที่ (Holding Time) และสมบัติของชีวมวล

ข้อระวังคือ ขนาดของชีวมวล ถ้าใช้ขนาดเล็กหรือละเอียดเกินไปจะทำให้เกิดการฟุ้งกระจาย หรือลอยออกจากภาชนะที่บรรจุในเครื่องได้ รวมถึงความชื้นของชีวมวลก็มีผลกระทบเช่นเดียวกัน หากชีวมวลมีความชื้นมากเกินไประบบก็ไม่สามารถทำงานได้ อย่างไรก็ตาม หากชีวมวลมีเนื้อที่ไม่สม่ำเสมอหรือไม่ได้คลุกเคล้าให้เป็นเนื้อเดียวกัน ก็จะได้ผลที่แปรเปลี่ยนไม่แน่นอน

2.7 ค่าความร้อน (นิรนาม.2560f)

ค่าความร้อน (Heating Value) คือ ปริมาณของความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงหนึ่งหน่วย มีหน่วยเป็น kJ/kg หรือ MJ/kg ซึ่งค่าความร้อนแบ่งออกเป็นสองชนิด

2.7.1 ค่าความร้อนสูง (Gross or upper, Higher heating value)

ค่าความร้อนสูง คือ ปริมาณความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงหนึ่งหน่วยจะได้น้ำที่ต่อเมื่อผลผลิตทั้งหมดของการเผาไหม้ถูกทำให้เย็นตัวลงถึงอุณหภูมิก่อนเผาไหม้และไอน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างการเผาไหม้ถูกควบแน่น

ค่าความร้อนสูงวัดด้วยบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (Bomb calorimeter) ซึ่งเป็นการวัดความร้อนที่ปลดปล่อยจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงด้วยออกซิเจน น้ำเป็นผลผลิตของปฏิกิริยาการเผาไหม้ ค่าความร้อนสูงรวมค่าพลังงานที่ปลดปล่อยโดยการควบแน่นของน้ำที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงตอนเริ่มต้นและน้ำที่เกิดจากไฮโดรเจนในเชื้อเพลิง

2.7.2 ค่าความร้อนต่ำ (Net or Lower heating value)

ค่าความร้อนต่ำได้มาจากการลบค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของไอน้ำที่เกิดจากการเผาไหม้ ออกจากค่าความร้อนสูงในทางปฏิบัติการเอาพลังงานที่ปลดปล่อยการควบแน่นของไอน้ำกลับคืนมา เป็นไปได้ค่อนข้างยากสำหรับการเผาไหม้ชีวมวล

ค่าความร้อนสูงของเชื้อเพลิงขึ้นเท่ากับ

HHV(1-MC)

2.1

เมื่อ HHV คือ ค่าความร้อนสูงของชีวมวลแห้ง

MC คือ ปริมาณความชื้นของชีวมวลฐานเปียก (หน่วยเป็นทศนิยม)

ดังนั้น ค่าความร้อนต่ำ (LHV)

$$LHV = HHV(1-MC) - (\lambda)(MC) - (1-MC)(\lambda)\left(\frac{18H}{200}\right)$$

2.2

เมื่อ H คือ ปริมาณไฮโดรเจนในเชื้อเพลิง (หน่วยเป็น % โดยน้ำหนักแห้ง)

λ คือ ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำ

เทอมที่ 2 ของสมการที่ (2.1) คือความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำในเชื้อเพลิง

เทอมที่ 3 ของสมการที่ (2.2) คือพลังงานที่สูญเสียเนื่องจากการสร้างน้ำจากไฮโดรเจนของเชื้อเพลิง

2.7.3 การวิเคราะห์ค่าความร้อน

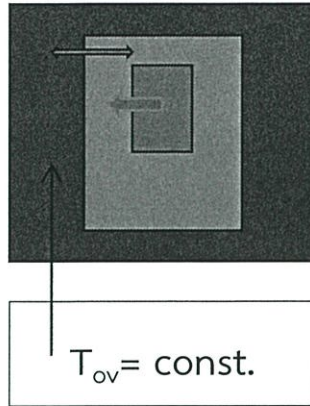
การวิเคราะห์ค่าความร้อนแบบ Bomb calorimeter เป็นการวัดค่าความร้อนด้วยบอมบ์แคลอริมิเตอร์ ซึ่งเป็นการวัดความร้อนที่ปลดปล่อยจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงด้วยออกซิเจน น้ำเป็นผลผลิตของปฏิกิริยาการเผาไหม้ ค่าความร้อนที่ได้จึงเป็นค่าความร้อนสูง ซึ่งค่าความร้อนสูงรวมค่าพลังงานที่ปลดปล่อยโดยการควบแน่นของน้ำที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงตอนเริ่มต้นและน้ำที่เกิดจากไฮโดรเจนในเชื้อเพลิง แต่ในงานวิจัยนี้ ค่าความร้อนที่ได้เป็นค่าความร้อนสูงของชีวมวลที่ผ่านการทำให้แห้งแล้ว ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าความร้อนต่ำ

ซึ่งเคยมีผู้ศึกษามาก่อนเกี่ยวกับการวัดค่าความร้อนของชีวมวลเช่น แกลบโดยใช้วิธี Bomb calorimeter อธิบายว่า ค่าความร้อนของแกลบแตกต่างกันอันเนื่องมาจากความหลากหลายของเงื่อนไขการทดสอบ และพันธุ์ข้าวในการศึกษานี้ค่าความร้อนสูงของแกลบถูกวัดโดยเครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์โดยใช้เม็ดเป็นโซอิกแอซิกเป็นตัวเสริมการเผาไหม้ ซึ่งค่าความร้อนขึ้นกับมวลตัวอย่าง ความดันเกจของออกซิเจน และอัตราส่วนมวลระหว่างเม็ดเป็นโซอิกแอซิกและแกลบ และอีกหนึ่งบทความคือ การประมาณค่าความร้อนของเชื้อเพลิงชีวมวลในประเทศสเปน ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนสูงของชีวมวลสเปน 100 ชนิดกับข้อมูลจากการทดลองแบบ Proximate Analysis พบว่าปริมาณคาร์บอน ออกซิเจน เถ้า และคาร์บอนคงที่เป็นตัวแปรสำคัญและการรวมตัวแปรความสัมพันธ์ในสมการทำให้คำนวณค่าความร้อนได้แม่นยำขึ้น

โดยการวิเคราะห์ค่าความร้อนแบบ Bomb calorimeter แบ่งออกเป็น 3 ประเภท

2.7.3.1 Isoperibol Calorimeter

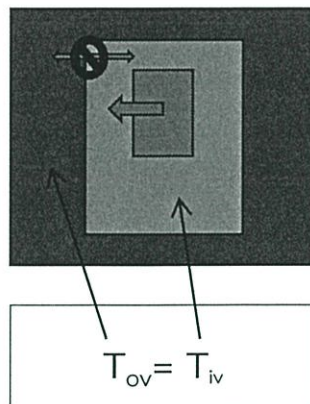
ในการวัดแบบ Isoperibol Calorimeter อุณหภูมิของเวสเซล (Vessel) ด้านนอกจะถูกทำให้คงที่ตลอดการทดลอง ถึงแม้ว่าอุณหภูมิของเวสเซลด้านนอกจะถูกทำให้คงที่แต่ไม่ได้หมายความว่าระบบจะถูกแยกออกอย่างสมบูรณ์ ยังคงมีอุณหภูมิเล็กน้อยแลกเปลี่ยนกันระหว่างเวสเซลด้านในและด้านนอก ควรรักษาอุณหภูมิห้องด้วยเครื่องปรับอากาศที่อุณหภูมิห้องเพื่อทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการทดลองน้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ ปัจจัยการคลาดเคลื่อนเหล่านี้จะถูกคำนวณหักลบหลังจากการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 Isoperibol Calorimeter

2.7.3.2 Adiabatic Calorimeter

ในการวัดแบบ Adiabatic Calorimeter อุณหภูมิของเวสเซลด้านนอกจะมีอุณหภูมิเดียวกับเวสเซลด้านในตลอดการทดลอง จึงทำให้ใกล้เคียงกับการแยกระบบออกจากสิ่งแวดล้อมได้สมบูรณ์ ถึงอย่างไรก็ตามยังต้องรักษาอุณหภูมิห้องด้วยเครื่องปรับอากาศที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการทดลองน้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ไม่มีปัจจัยการคลาดเคลื่อนที่ถูกคำนวณหักลบหลังจากการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 2.9

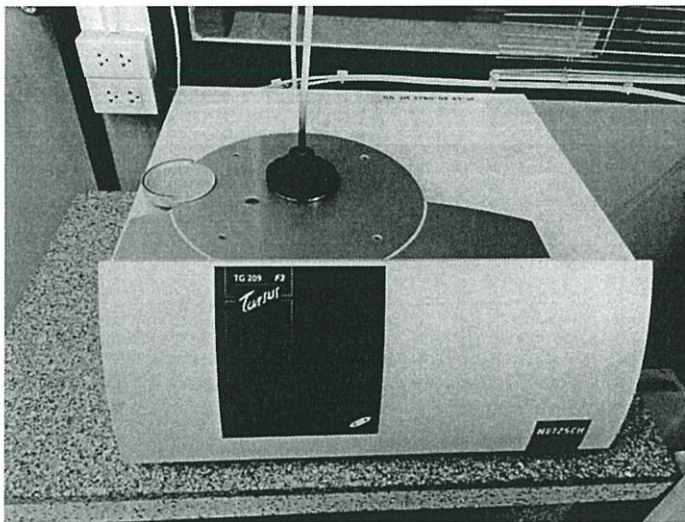


รูปที่ 2.9 Adiabatic Calorimeter

2.7.3.3 Dynamic IKA Calorimeter

ขั้นตอนการวัดนี้ไม่มีหลักการจริง การวัดแบบนี้ถูกออกแบบมาสำหรับความต้องการเพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่เร็วกว่าแต่ยังคงมาตรฐานเหมือนการวัดในสองแบบแรก สรุปคือการวัดแบบ Dynamic IKA Calorimeter เป็นการทอนการวัดให้มีระยะเวลาสั้นลงแต่ยังคงมาตรฐานเหมือนการวัดแบบปกติ

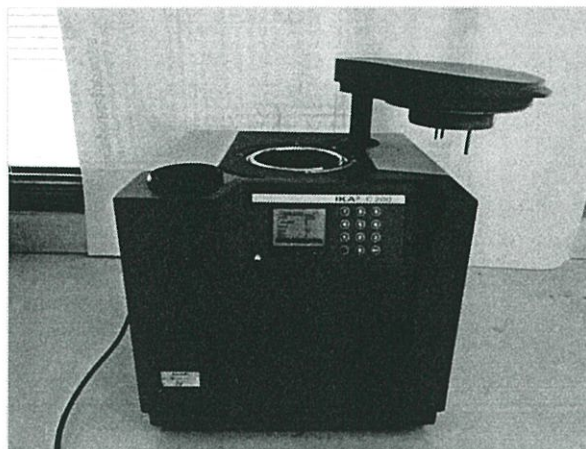
2.8 หลักการทำงาน Thermogravimetry Analyzer (TGA) (รศ.ดร. นคร วรสุวรรณรักษ์. การอบรมเชิงปฏิบัติการ“เทคโนโลยีการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากชีวมวลสำหรับภาคอุตสาหกรรม”ประเภทและคุณสมบัติของชีวมวล.2558.หน้า 8-11)



รูปที่ 2.10 เครื่อง Thermogravimetry Analyzer (TGA)

การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA เป็นการวิเคราะห์น้ำหนักของชีวมวลที่หายไปในระหว่างการสลายตัวทางความร้อน (Pyrolysis) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงประมาณ (proximate analysis) ของชีวมวล ประกอบไปด้วย ปริมาณความชื้น ปริมาณไอรระเหย ปริมาณคาร์บอนคงตัว และปริมาณเถ้า ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน เพื่อป้อน โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

2.9 หลักการทำงานของเครื่อง Bomb Calorimeter



รูปที่ 2.11 เครื่อง Bomb Calorimeter

การทำงานของ Bomb Calorimeter จะใช้หลักการของ direct calorimetry ซึ่งเป็นการวัดปริมาณความร้อนที่ปลดปล่อยออกมาเมื่อการผลาญชีวมวลเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ชีวมวลจะถูกบรรจุใน chamber และ charged ด้วยออกซิเจนภายใต้ความดันสูง (high pressure) จากนั้นให้กระแสไฟฟ้าเคลื่อนผ่าน fuse และทำให้เกิดการจุดระเบิด (ignites) เชื้อเพลิงซึ่งได้แก่ส่วนผสมของชีวมวลและออกซิเจน (biomass-oxygen mixture) เนื่องจาก calorimeter จะถูกหุ้มด้วยฉนวนเพื่อป้องกัน ไม่ให้ความร้อนถ่ายเทออกไปสู่สภาวะแวดล้อม การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของน้ำทำให้ทราบปริมาณความร้อนที่ปลดปล่อยจากชีวมวล

การคำนวณหาปริมาณความร้อนโดยใช้สูตร

$$Q = mC_p\Delta t \quad 2.3$$

Q คือ ปริมาณความร้อน (kJ)

m คือ มวลของสาร (kg)

C_p คือ ความร้อนจำเพาะ (J/kg K)

Δt คือ อุณหภูมิที่เปลี่ยนไป (K)

เนื่องจากการคำนวณปริมาณความร้อนนี้เป็นปริมาณความร้อนที่น้ำได้รับและค่าความร้อนจำเพาะของน้ำมีค่าเป็น 4.187 kJ/kg K

2.10 เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (NIR Spectroscopy) (ปานมนัส ศิริสมบุญ. 2556)

เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Near infrared spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้หลักการอันตรกิริยา (interaction) เมื่อคลื่นอินฟราเรด (ความยาวคลื่นระหว่าง 700-2500 นาโนเมตร) ที่ส่องไปยังวัสดุ เช่น ผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรและอาหาร จะเกิดการสั่นสะเทือนของพันธะทางเคมีอันเนื่องมาจากการยืดและการงอ โดยเฉพาะ O-H, C-H และ N-H จากการดูดซับคลื่น ซึ่งระดับพลังงานจะเปลี่ยนระดับมากกว่า 1 ระดับ (Overtone) หรือสั่นสะเทือนข้ามขั้นแรก (Fundamental vibration) ของพันธะตั้งแต่ 2 พันธะขึ้นไป เป็นผลรวมของการสั่นสะเทือน (Combination vibration) เครื่องมือที่ใช้คือ สเปกโตรมิเตอร์ (Spectrometer) มีแหล่งแสงที่ให้ช่วงคลื่นเนียร์อินฟราเรด

สำหรับการตรวจวัด (Detector) ภายในเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ จะมีส่วนที่ไม่เหมือนกันขึ้นอยู่กับช่วงคลื่นที่ต้องการตรวจวัด เช่น ช่วงคลื่น 350-1100 นาโนเมตร ใช้ Si (Silicon) ช่วงคลื่น 1100-2500 นาโนเมตร ใช้ PbS (Lead Sulphide) หรือ InGaAs (Indium Gallium Arsenide) ช่วงแสงที่มองเห็นได้และช่วงอินฟราเรดย่านใกล้ (400-2600 นาโนเมตร) ใช้ PbS ควบคู่ (Sandwiched) กับ Silicon photodiodes วิธีการจัดการเพื่อการสแกนด้วยสเปกโตรมิเตอร์ ทำได้หลากหลายวิธี เช่น การสะท้อน (Reflectance) วิธีที่ง่ายต่อการจัดวางตัวอย่าง แสงจะส่องไปยังวัสดุแล้วจะแพร่ลงในเนื้อบางส่วนของวัสดุจะสะท้อนกลับมาสู่ตัวตรวจวัด ซึ่งมีแหล่งของแสงส่องและตัวตรวจวัดที่ด้านล่าง อาจเรียกได้ว่า การสะท้อนแบบแพร่ (Diffused reflectance) ปัจจุบันใช้สายไฟออปติคซึ่งมีความสะดวกมากกว่า การวัดจึงเป็นแบบการสะท้อนกลับด้วยหัววัดชนิดไฟเบอร์ออปติค หรือ แบบ Interactance โดยสายไฟเบอร์ออปติคจะเป็นตัวนำคลื่นที่สะท้อนออกมาส่งกลับไปสู่ตัวตรวจวัด ซึ่งอยู่ใกล้เคียง เรียกว่า Interactance-Reflectance และวิธีส่องผ่านคลื่นไปในตัวอย่าง ก่อนรับแสงที่ผ่านออกมาจากวัสดุไปวิเคราะห์ เรียก วิธีส่องผ่าน (Transmittance) วิธีที่นิยมใช้กับของเหลวและสามารถใช้ได้กับวัสดุของแข็งได้บางชนิด เช่น กรณีของผลไม้ นอกจากนี้ยังมีการประยุกต์ใช้วิธีแบบสะท้อนให้เป็นวิธีแบบส่องผ่าน คือ FQA NIR GUN ซึ่งใช้ Gold cup และยังมีการวัดแบบส่องผ่านสะท้อน (Transflectance) การให้คลื่นส่องผ่านวัสดุ ปกติจะใช้ของเหลวโดยของเหลวจะอยู่ในภาชนะทำด้วยอะลูมิเนียมตี้นๆ เมื่อคลื่นกระทบพื้นอะลูมิเนียมจะสะท้อนผ่านวัสดุตัวอย่างขึ้นมาเข้าสู่ตัวตรวจวัด

2.11 หลักการพื้นฐานของเครื่อง Near Infrared Spectroscopy (อาทิตย์ พวงสมบัติ. 2549 อ้างโดย อภิดุลย์ แก้วกับทอง. 2555)



รูปที่ 2.12 เครื่อง Near Infrared Spectroscopy

หลักการของสเปกโทรสโกปี คือ เมื่อลำแสงของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าผ่านเข้าไปยังสารละลายหรือวัสดุ จะมีแสงบางส่วนที่จะถูกดูดกลืน (Absorbed) บางส่วนผ่านทะลุออกไป (Transmitte) บางส่วนเกิดการสะท้อนกลับ (Reflected) บางส่วนเกิดการวาวแสงหรือเรืองแสง (Flourescence or Phosphorescence) และบางส่วนอาจเกิดการกระเจิงแสง (Scattered)

โมเลกุลของสารแต่ละชนิดมีความสัมพันธ์กับช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันเนื่องจากการจัดเรียงโครงสร้างของโมเลกุลต่างกัน นอกจากนั้นในแต่ละโมเลกุลจะสัมพันธ์กับความยาวคลื่นมากกว่า 1 ช่วง เช่น โมเลกุลของน้ำ ที่มีมากในผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร มีความสัมพันธ์กับความยาวคลื่น 4 ช่วง คือ 760, 970, 1450 และ 1940 นาโนเมตร ดังนั้นถ้าทำการทดสอบที่ช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวจะสามารถหาความสัมพันธ์ของน้ำภายในตัวอย่างได้

สเปกโทรสโกปีมีกฎของการดูดกลืนแสงที่สำคัญที่เกี่ยวข้องอยู่ 2 กฎ คือ

1. กฎของแลมเบิร์ต (Lambert's law) กล่าวว่า “เมื่อแสงสีเดียว (monochromatic light) คือ แสงความยาวคลื่นเดียวผ่านตัวกลางเนื้อเดียว (homogeneous) เป็นสัดส่วนของความเข้มแสงที่ถูกตัวกลางดูดกลืนแสงไว้ โดยไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มแสงเริ่มต้น และความเข้มแสงจะถูกแต่ละชั้นของตัวกลางดูดกลืนไว้ในสัดส่วนที่เท่ากัน” (วิชัย ธีวตระกูล และคณะ. 2527 อ้างโดย อภิดุลย์ แก้วกับทอง. 2555)

2. กฎของเบียร์ (Beer's law) กล่าวว่า “เมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นเดียวผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มของแสงที่ถูกตัวกลางดูดกลืนไว้จะแปรโดยตรงกับปริมาณของตัวกลางที่ดูดกลืนแสงนั้น” (วิชัย ธีวระกุล และคณะ. 2527 อ้างโดย อภิดุลย์ แก้วกับทอง. 2555)

ในทางปฏิบัติปริมาณความเข้มข้นของแสงที่ถูกดูดกลืนจะขึ้นอยู่กับทั้งความเข้มข้นของสารละลายและความหนาของสารละลายที่ลำแสงส่องผ่าน จึงต้องรวมกฎทั้งสองเข้าด้วยกันเรียกว่า กฎของเบียร์-แลมเบิร์ต เขียนในรูปสมการได้ดังนี้

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad 2.4$$

เนื่องจาก T(Transmittance) เท่ากับ

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 2.5$$

เพราะฉะนั้น

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc = \log \frac{1}{T} \quad 2.6$$

เมื่อ I = ความเข้มข้นของแสงความยาวคลื่นเดียวที่ส่งผ่านออกมา

ϵ = สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงปกติเปลี่ยนแปลงตามความยาวคลื่น และอุณหภูมิ

I_0 = ความเข้มของแสงก่อนผ่านตัวกลางเมื่อ $b=0$

b = ความหนาของตัวกลางในหน่วยเซนติเมตร

c = ความเข้มข้นของสารในหน่วยโมล/ลิตร

A = ค่าการดูดกลืนแสง

โมเลกุลของสารแต่ละชนิดมีความสัมพันธ์กับช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันเนื่องจากการจัดเรียงโครงสร้างของโมเลกุลต่างกัน นอกจากนั้นในแต่ละโมเลกุลจะสัมพันธ์กับความยาวคลื่นมากกว่า 1 ช่วง เช่น โมเลกุลของน้ำ (H_2O) ที่มีมากในผลิตภัณฑ์อาหาร มีความสัมพันธ์กับความยาวคลื่น 4 ช่วง คือ 760, 970, 1450 และ 1940 นาโนเมตร ดังนั้นถ้าทำการทดสอบในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวจะสามารถหาความสัมพันธ์ของน้ำภายในตัวอย่างได้

2.12 การเลือกวิธีการจัดการข้อมูลเบื้องต้น (Selecting the Data Preprocessing Model Method) (ปานมนัส ศิริสมบุญ และคณะ. 2556 อ้างจาก Jörg-Peter Conzen. 2006)

วิธีการจัดการข้อมูลเบื้องต้นเป็นพารามิเตอร์ของแบบจำลองที่สำคัญ ที่มีจุดประสงค์เพื่อสร้างแบบจำลองของสเปกตรัมในทางที่อัลกอริธึม PLS สามารถให้ความสัมพันธ์ที่ระหว่างสเปกตรัมกับข้อมูลความเข้มข้น

- ไม่มีการจัดการข้อมูลเบื้องต้น: ไม่มีการจัดการข้อมูลเบื้องต้น
- การลบโดยค่าคงที่ (Subtraction of a Constant Offset): สเปกตรัมจะถูกปรับแบบเชิงเส้นเพื่อให้ค่า Y ที่ต่ำสุดมีค่าเท่ากับศูนย์

การใช้งาน: เป็นการกำจัดปัญหาการขยับขึ้นของเบสไลน์ (Baseline Shift) เชิงเส้น สิ่งเหล่านี้เกิดจาก เช่น จากค่าที่แตกต่างกันของการขยายสัญญาณของทีแควเตอร์ (Detector Amplification)

- การลบโดยเส้นตรง (Subtraction of a Straight Line): ในแต่ละช่วงความถี่ที่เลือกไว้เส้นตรงหนึ่งจะถูกพิกเส้นสเปกตรัมโดยใช้วิธี partial least squares (PLS) เส้นตรงเส้นนี้จะถูกลบออกจากสเปกตรัมดังกล่าว

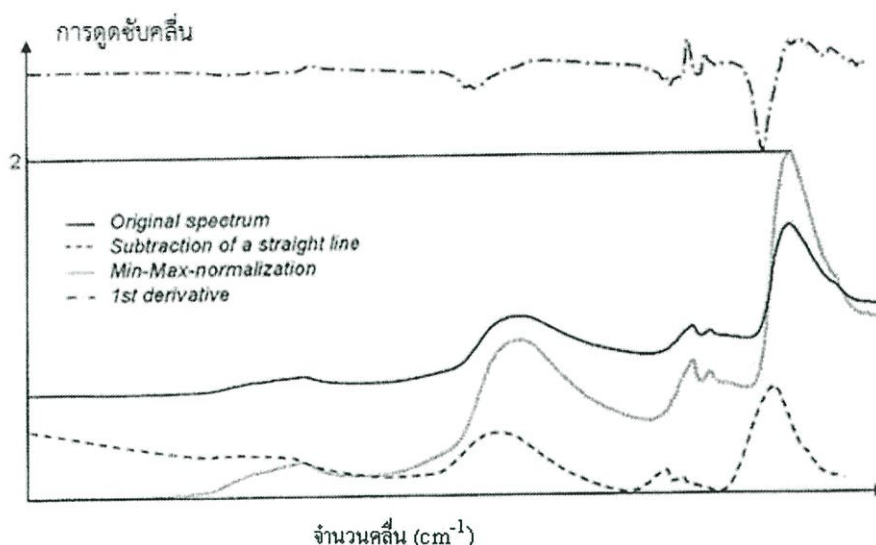
การใช้งาน: กำจัดปัญหาความเอียงเชิงเส้นของการขยับขึ้นของเบสไลน์ (ดูรูปที่ 2.13)

- **Vector Normalization:** ชั้นแรกสเปกตรัมจะถูกหาค่ากลาง จากนั้นผลรวมของค่ายกกำลังสองของค่า Y ทั้งหมดจะถูกคำนวณ และสเปกตรัมใดๆจะถูกหารด้วยค่ารากที่สองของผลรวมนี้ สิ่งนี้เรียกว่า vector norm ของสเปกตรัมที่ได้จะเท่ากับ 1 เสมอ

การใช้งาน: ในหลักการสเปกตรัมจะประกอบด้วยสองส่วนของข้อมูล คือความสูงของแถบการดูดซับและโครงสร้าง หลังจากการนอร์มัลไลเซชัน (Normalization) ข้อมูลความสูงจะหายไป มีเพียงโครงสร้างข้อมูลยังคงอยู่ การนอร์มัลไลเซชัน (Normalization) ถูกใช้เพื่อ เช่น การกำจัดผลกระทบของเส้นทางผ่านเชิงแสง (Optical Path Length) ที่แตกต่างกันในกรณีของการวัดแบบส่องผ่าน ความยาวของเส้นทางผ่านเชิงแสงทำให้ความสูงของสัญญาณเปลี่ยนแปลง แต่โครงสร้างยังเหมือนเดิม ในทำนองเดียวกันการวัดแบบสะท้อนแบบแพร่ จะมีผลกระทบของการรบกวนเนื่องจากความหนาแน่นของวัสดุแตกต่างกันหรือขนาดอนุภาคแตกต่างกัน สิ่งเหล่านี้จะลดลง

- **Min-Max-Normalization** (สำหรับสเปกตรัมการดูดซับ): สเปกตรัมจะถูกขยับเชิงเส้นเพื่อให้ค่า Y ที่ต่ำสุดมีค่าเท่ากับศูนย์ แล้วสเปกตรัมจะถูกขยายเพื่อให้ค่า Y สูงสุดเท่ากับสองหน่วยของการดูดซับคลื่น (รูปที่ 2.13)

การใช้งาน: เทียบกับ Vector Normalization



รูปที่ 2.13 NIR สเปกตรัมของมือคน: วัดแบบการสะท้อนแบบแพร่

- **Multiplicative Scatter Correction:** ขั้นตอนแรก สเปกตรัมเฉลี่ยคำนวณจากทุกๆ สเปกตรัมของชุดข้อมูลคาลิเบรชัน แล้วแต่ละสเปกตรัม $X(i)$ จะถูกแปรเปลี่ยนไปตาม

$$X(i) = u + v \cdot X(i)$$

ค่าสัมประสิทธิ์ u และ v จะถูกเลือกเพื่อให้มีความแตกต่างระหว่างสเปกตรัมที่เปลี่ยนแปลงแล้ว $X(i)$ กับสเปกตรัมเฉลี่ยน้อยที่สุด

การใช้งาน: วิธีการนี้มักจะใช้สำหรับการวัดแบบการสะท้อนแบบแพร่ (Diffuse reflection)

- **อนุพันธ์อันดับหนึ่ง (First Derivative):** คำนวณอนุพันธ์ลำดับที่หนึ่งของสเปกตรัม (รูปที่ 2.13)

การใช้งาน: โดยการคำนวณอนุพันธ์ลำดับที่หนึ่ง สัญญาณที่มีความชันจะถูกเน้นมากกว่าสัญญาณที่ค่อนข้างแบนราบ วิธีนี้จะถูกใช้เน้นลักษณะชัดเจน แต่มีค่าน้อยเมื่อเทียบกับโครงสร้างที่มีแถบการดูดซับคลื่นที่กว้าง การประยุกต์ใช้ที่สำคัญอีกอย่างหนึ่ง คือ การประเมินแถบการดูดซับคลื่นที่กว้างนี้มักจะทำในเทคโนโลยี NIR โดยการคำนวณอนุพันธ์ โครงสร้างเหล่านี้จะมีรูปร่างที่สูงชันขึ้น ซึ่งสามารถได้รับการประเมินได้ง่ายขึ้น

เมื่อใช้อนุพันธ์เป็นการจัดการข้อมูลเบื้องต้น จะต้องคำนึงถึงว่าสัญญาณรบกวนจะถูกจัดการเช่นกัน สิ่งนี้จะซ่อนทับบนสเปกตรัมเป็นสิ่งรบกวนเพิ่มเติม และสามารถทำให้สัญญาณของตัวอย่างเลวลง

- **อนุพันธ์ที่สอง (Second Derivative):** คำนวณอนุพันธ์อันดับสองของสเปกตรัมนั้น

การใช้งาน: เมื่อเทียบกับอนุพันธ์อันดับที่หนึ่ง แม้โครงสร้างที่ราบเรียบมากๆสามารถประเมินได้ ผลการรบกวนของสัญญาณรบกวน ซึ่งโดยทั่วไปมีมากจนทำให้สเปกตรัมถูกวิเคราะห์ในช่วงสเปกตรัมที่จำกัดมากๆ

รูปที่ 2.13 แสดงให้เห็นอิทธิพลของวิธีการจัดการข้อมูลเบื้องต้นแบบต่างๆต่อลักษณะของ NIR-สเปกตรัม (การวัดมือคนด้วยหัววัดไฟเบอร์ออปติก) สเปกตรัมเดิมแสดงให้เห็นการขจัด (Offset) เล็กน้อยของเบสไลน์ เช่นเดียวกับการขยับขึ้น (Drift) การขยับขึ้นนี้สามารถถูกกำจัดโดยการลบออกจากเส้นตรง (Subtraction of a Straight Line) (เส้นประ) และการขจัดถูกกำจัดโดยการ Min-Max Normalization (เส้นจุด) อนุพันธ์อันดับที่หนึ่งของเส้นสเปกตรัมเดิม (เส้นประ-จุด) ถูกขยายเพื่อแสดงให้เห็นและขยับขึ้นสู่ตำแหน่งที่ค่าการดูดซับคลื่นสูง สามารถสังเกตเห็นโครงสร้างที่แหลมขึ้นมาได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมเดิม

วิธีที่เหมาะสมที่สุดขึ้นอยู่กับระบบที่วิเคราะห์ จากประสบการณ์แสดงให้เห็นว่าในหลายกรณี การลบด้วยเส้นตรง การนอมนัลไลเซชันสเปกตรัม หรือการทำอนุพันธ์อันดับที่หนึ่งได้ผลที่ดีที่สุดในการคาลิเบรชัน ในบางกรณีการใช้วิธีการจัดการข้อมูลเบื้องต้น 2 วิธี รวมกันก็ได้ผลดีที่สุดเช่นกัน บ่อยครั้งที่แบบจำลองแบบต่างๆให้ผลได้ดีเท่าเทียมกันซึ่งโดยทั่วไปควรทดสอบดูหลายๆวิธีเปรียบเทียบกัน

2.13 การเลือกจำนวนแฟคเตอร์ที่เหมาะสม (Selecting the Appropriate Number of Factors) (ปานมนัส ศิริสมบุรณ์ และคณะ. 2556 อ้างจาก Jörg-Peter Conzen. 2006)

ใน PLS Regression ข้อมูลสเปกตรัมและข้อมูลความเข้มข้นจะถูกเปลี่ยนแปลงเป็นรูปแบบของเมทริกและลดลงเป็นแฟคเตอร์จำนวนไม่มาก จำนวนแฟคเตอร์ ในแบบจำลองเคโมเมตริกจะถูกเรียกว่า “rank” การหาจำนวน rank มีความสำคัญกับคุณภาพในการวิเคราะห์

การเลือกจำนวนแฟคเตอร์ที่น้อยเกินไปจะนำไปสู่การอธิบายที่ไม่เพียงพอเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงในข้อมูลสเปกตรัมและความเข้มข้น (“under fitting”) มีเพียงความสัมพันธ์เพียงเล็กน้อย ระหว่างสองชุดข้อมูล และผลจากการวิเคราะห์จากแบบจำลองนี้จะไม่เพียงพอ ถ้าเลือกแฟคเตอร์จำนวนมากเกินไปแบบจำลองจะพยายามที่จะคิดรวมแม้การเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดในชุดข้อมูลเช่นสัญญาณรบกวนในสเปกตรัม (“over fitting”) วิธีนี้ข้อมูลสเปกตรัมที่ไม่เกี่ยวข้องกับตัวอย่างจะถูกรวมอยู่ในแบบจำลอง แบบจำลองเหล่านี้จะมีความผิดพลาดของผลการวิเคราะห์ ดังนั้นทุกๆแบบจำลอง PLS มีจำนวนแฟคเตอร์ที่เหมาะสมซึ่งรับประกันว่ามีความผิดพลาดน้อยที่สุดที่เป็นไปได้ในการวิเคราะห์

มีแนวทางหลายอย่างที่น่าไปสู่การหาจำนวนแฟคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับแบบจำลองบางอย่างเป็น ค่าเฉลี่ยของความผิดพลาดของการทำนาย (RMSECV ของการพิสูจน์แบบไขว้หรือ RMSEP ของการพิสูจน์แบบชุดทดสอบ) ต้องมีค่าต่ำสุดจึงจะได้จำนวนแฟคเตอร์ที่เหมาะสม ในทางตรงข้ามค่าของสัมประสิทธิ์ของการพิจารณา R^2 มีค่าสูงสุด ดังนั้นจำนวนแฟคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับแบบจำลองสามารถหาได้อย่างง่ายดาย: ขั้นที่ 1 คำนวณค่า R^2 และค่าความผิดพลาดเฉลี่ยของการทำนาย จากนั้นพล็อตค่าเหล่านี้ โดยให้แกนนอนเป็นจำนวนแฟคเตอร์ จำนวนแฟคเตอร์ที่เหมาะสมเมื่อมีค่าตามที่กล่าวมามีค่าที่เหมาะสม (น้อยสุด) และ/ หรือจะ

ไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อมีจำนวนแฟคเตอร์สูงขึ้น ถ้ามีจำนวนแฟคเตอร์ที่มากและได้ผลการทำนายที่ดีที่สุดเหมือนกับที่มีจำนวนแฟคเตอร์น้อย จะแนะนำให้เลือกแบบจำลองที่มีจำนวนแฟคเตอร์น้อยสุด

ข้อจำกัด: การพิสูจน์วิธีการเป็นไปได้เฉพาะการใช้สเปกตรัมของชุดตัวอย่างที่เป็นอิสระ นั่นคือ สเปกตรัมต้องไม่เป็นส่วนหนึ่งของชุดข้อมูลคาลิเบรชัน ซึ่งถ้าเป็นการพิสูจน์แบบไขว้ตัวอย่างทั้งหมดที่ถูกวัดแต่ละตัวอย่างจะถูกดึงออกจากชุดคาลิเบรชัน “leave-out spectra” ในกรณีของการพิสูจน์แบบชุดทดสอบ ตัวอย่างใหม่จะถูกวัดเพื่อเป็นชุดทดสอบ

2.13.1 การสร้างสมการโดยวิธี partial least square Regression (PSL-Regression)

(ปานมันัส ศิริสมบูรณ์ และคณะ. 2556 อ้างจาก Jörg-Peter Conzen. 2006)

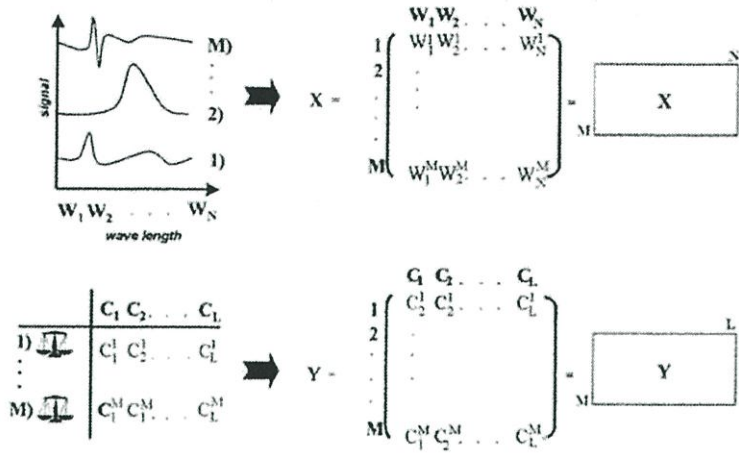
การเปรียบเทียบวิธีการทางเคมีเมทริกที่ใช้ในเคมีวิเคราะห์สามารถพบได้ในอัลกอริธึมของ PLS ถูกสร้างขึ้นเป็นวิธีหนึ่งที่นิยมใช้มากที่สุด ดังนั้นจะอธิบายวิธีนี้เท่านั้น เนื่องจากขอบเขตและความซับซ้อนทางคณิตศาสตร์ของคำอธิบายทั้งหมดจะไม่ได้แสดงไว้

เพื่อที่จะทำ PLS-Regression ของระบบใดๆ ข้อมูลของสเปกตรัมของสารต้องถูกเปรียบเทียบกับข้อมูลความเข้มข้นของสารนั้น การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นทั้งในโครงสร้างข้อมูลทั้งสองต้องได้รับการยอมรับและมีความสัมพันธ์ซึ่งกันและกัน

สำหรับวัตถุประสงค์นี้จำเป็นต้องวัดตัวอย่างจำนวนมาก สำหรับการแสดงผลทางคณิตศาสตร์ของการเปลี่ยนแปลงทั้งในชุดข้อมูลทั้งสองจะต้องเขียนเมทริกซ์ของข้อมูล (ดูรูป 2.14) และไอเกนเวกเตอร์ ของข้อมูลเหล่านั้นจะถูกสร้างขึ้น ไอเกนเวกเตอร์เหล่านี้เรียกว่าแฟคเตอร์หรือองค์ประกอบเบื้องต้น ซึ่งสามารถใช้สำหรับการทำนายความเข้มข้นแทนสเปกตรัมดั้งเดิมเนื่องจากมันมีข้อมูลที่เกี่ยวข้องทั้งหมดของระบบที่ศึกษา

การลดตัวแปรนี้มีประโยชน์อย่างชัดเจน ข้อมูลที่เกี่ยวข้องเชิงการวิเคราะห์จากชุดข้อมูลขนาดใหญ่ได้ถูกบีบอัดเป็นแฟคเตอร์ซึ่งจะถูกใช้สำหรับการคาลิเบรชัน

ในกรณีของคาลิเบรชัน PLS ไอเกนเวกเตอร์จะถูกเก็บโดยเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยแฟคเตอร์แรกบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงหลักของสเปกตรัม มีความสำคัญที่มากที่สุดสำหรับแบบจำลองคาลิเบรชัน และเมื่อจำนวนแฟคเตอร์เพิ่มขึ้นแม้แต่การเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในโครงสร้างข้อมูลก็ถูกบ่งชี้ ซึ่งมีผลสำคัญที่ตามมาของการประเมินสเปกตรัม นั่นคือจำนวนแฟคเตอร์ที่น้อยลงส่วนใหญ่จะบ่งชี้การเปลี่ยนแปลงที่สำคัญของโครงสร้างของสเปกตรัม ขณะที่จำนวนแฟคเตอร์ที่สูงขึ้นส่วนใหญ่จะแสดงถึงส่วนที่เป็นสัญญาณรบกวนของสเปกตรัม



รูปที่ 2.14 ข้อมูลสเปกตรัมและความเข้มข้นในรูปแบบเมทริกซ์ ในตัวอย่างนี้มีตัวอย่างคาลิเบรชัน M ตัวอย่างที่วัดและ - ในขั้นตอนที่สอง - N ความยาวคลื่นทั้งหมดของผลสเปกตรัมจะถูกเขียนในแถว (M,N) เมทริกซ์ เมทริกซ์นี้จะเทียบเท่ากับข้อมูลสเปกตรัมเมทริกซ์ X ในทางเดียวกันค่าองค์ประกอบทั้งหมด L จะเขียนลงไปใน (M,L) เมทริกซ์ของข้อมูลความเข้มข้น (Jörg-Peter Conzen. 2006)

การเลือกจำนวนแฟคเตอร์ที่เหมาะสมเป็นความสำคัญกลางสำหรับคุณภาพของแบบจำลอง PLS ถ้ามีจำนวนแฟคเตอร์น้อยเกินไปโครงสร้างสเปกตรัมจะไม่ถูกรับรู้เพียงพอ Regression ที่เกี่ยวข้องจึงไม่สามารถนำไปสู่ผลการวิเคราะห์ที่น่าพอใจ นั่นคือแบบจำลอง “underfitting” ถ้าจำนวนแฟคเตอร์มีมาก การวิเคราะห์ก็จะไม่ดี เนื่องจากมีสัญญาณรบกวนเชิงสเปกตรัมหลายส่วนมากเกินไป (Overfitting)

ใน PLS Regression ข้อมูลสเปกตรัมเมทริกซ์ X และข้อมูลความเข้มข้นเมทริกซ์ Y ถูกลดลงเหลือเพียง 2-3 แฟคเตอร์ เมทริกซ์ดั้งเดิมจึงแสดงเป็นผลรวมของ A ผลคูณของสิ่งที่เรียกว่า scores vector t_i กับ loading vector p_i หรือ q_i ตามลำดับ

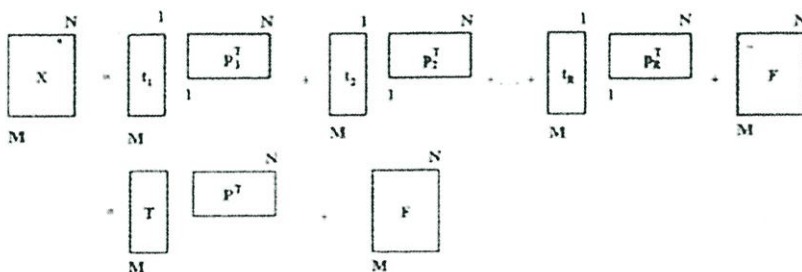
ข้อมูลสเปกตรัม:

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + t_3 p_3^T + \dots + t_R p_R^T + F$$

ข้อมูลความเข้มข้น:

$$Y = t_1 q_1^T + t_2 q_2^T + t_3 q_3^T + \dots + t_R q_R^T + G$$

ในกรณี score และ loading จะแสดงเป็น vector ดูจากรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 Schematic diagrams for the factorization of the spectral data matrix X

ค่า R แสดงถึง จำนวน factor และ T หมายถึง Transpose ของแต่ละ loading vector F และ G คือ เมทริกซ์ของ error (Residual metrics) ของ ข้อมูลสเปกตรัมและข้อมูลความเข้มข้นตามลำดับ ค่าเหล่านี้ สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของข้อมูล ซึ่งไม่ได้คำนึงในการสร้างแฟคเตอร์ (factorization)

โดยทั่วไป จำนวนสำหรับค่าการดูดซับที่ได้จากการวัดจะมากเกินกว่าตัวเลขขององค์ประกอบที่แสดง ให้เห็น ดังนั้นระบบนี้คือ “over-determined” และจึงสามารถไม่เพียงแต่จะสร้างความสัมพันธ์กับจุดของ ข้อมูลสเปกตรัมจุดเดียว (เช่น จุดสูงสุดของการคาลิเบรชันแบบตัวแปรเดียว) แต่ยังมีความสัมพันธ์กับ โครงสร้างข้อมูลสเปกตรัมทั้งหมด ข้อมูลชุดคาลิเบรชันด้วยวิธีนี้มีค่าข้อมูลที่ได้มากกว่าการคาลิเบรชันด้วย วิธีตัวแปรเดียวมาก นอกจากนี้ยังมีความเป็นไปได้ที่จะหาตัวแปรที่ผิดปกติ ในระหว่างการวิเคราะห์และ สามารถตัดสินใจได้ว่าองค์ประกอบของสิ่งรบกวนที่ไม่รู้ค่า ซึ่งไม่มีความสัมพันธ์กับชุดของข้อมูล ทำให้เกิดการ เปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมตรงข้ามกับการคาลิเบรชันแบบตัวแปรเดียว เป็นไปได้ที่จะใช้ข้อมูลเชิงสเปกตรัม ของด้านข้างของพีค ซึ่งสามารถวิเคราะห์สเปกตรัมได้โดยโครงสร้างของสเปกตรัมเอง ด้วยเหตุนี้แถบการดูดซับ ที่ซ้อนทับกัน (overlapping bands) สามารถที่จะแยกออกจากกันได้ในสเปกตรัม ทรายใดที่มีความแปรปรวน ในรูปร่างสเปกตรัมน้อย ในทำนองเดียวกันสามารถรับรู้ถึงโครงสร้างของสเปกตรัมบริเวณที่มีสัญญาณรบกวน มากได้ ซึ่งนำไปสู่การปรับปรุงการทำนายความเข้มข้นสารให้แม่นยำ

ใน PLS Regression เบื้องต้นข้อมูลจะถูกทำให้เป็นองค์ประกอบหลัก (Principal Components) แล้วคำนวณหา scores vectors จากข้อมูลสเปกตรัมและข้อมูลความเข้มข้น ซึ่งวิธีการจะครอบคลุม (Robust) ต่อความไม่ถูกต้องของค่าการวัดค่าอ้างอิงและการวัดค่าตัวอย่าง

ความสำคัญพิเศษของ PLS Regression สำหรับการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมี เกิดจากการสร้าง แฟคเตอร์ (Factorization) ของข้อมูล X และ Y โดยไม่เป็นอิสระต่อกันและเกิดขึ้นพร้อมกัน เมื่อประเมิน สเปกตรัมของการดูดซับสามารถที่จะประมาณว่าการเปลี่ยนแปลงของข้อมูลสเปกตรัมมีต้นกำเนิดจากความ แปรปรวนของความเข้มข้นที่สอดคล้องกัน นั่นหมายความว่า การเปลี่ยนแปลงของข้อมูลสเปกตรัมควรจะ นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงที่สอดคล้องกันของสเปกตรัมเพราะฉะนั้น scores vectors ของเมทริกซ์ของข้อมูล ความเข้มข้นและข้อมูลสเปกตรัมควรจะเหมือนกัน อย่างไรก็ตามในกรณีของตัวอย่างจริง ถ้าเมทริกซ์นั้นถูกลด ขนาดลงโดยวิธีการทางคณิตศาสตร์อย่างบริสุทธิ์ (นั่นคือเป็นอิสระ) ค่าความผิดพลาดในการเตรียมตัวอย่าง และในวิธีอ้างอิงที่ใช้ในการวัดค่าความเข้มข้นและการเกิดดริฟท์ (Drift) ของเครื่องวัดและสัญญาณรบกวนใน สเปกตรัมจะก่อนให้เกิดความแตกต่างของ scores vectors ดังนั้นในวิธี PLS จะสมมุติว่า scores vectors ที่ เหมือนกัน (Identical) สำหรับชุดข้อมูลทั้งสองที่จำนวนแฟคเตอร์ใดๆ ซึ่งจะถูกเลือกเมื่อค่าความคลาดเคลื่อน จากค่าเริ่มต้นมีค่าน้อยที่สุด เป็นการประนีประนอมระหว่างความเหมาะสมของแฟคเตอร์ที่ใช้ในการอธิบาย ตัวอย่างและความสัมพันธ์ที่เพิ่มขึ้นในระหว่างชุดข้อมูล

อัลกอริธึมที่มีชื่อว่า PLS1 เพียงแค่นำค่าความเข้มข้นของเพียงหนึ่งองค์ประกอบทางเคมีมาพิจารณา ข้อมูลอื่นๆ ทั้งหมดจะถูกตีความว่าเป็นสิ่งรบกวน นั่นคือ Y-เมทริกซ์ของข้อมูลความเข้มข้นเป็นเวกเตอร์เดียว ส่วนในอัลกอริธึม PLS2 ความเข้มข้นขององค์ประกอบทุกอย่างในระบบจะถูกนำมาพิจารณาในการคาลิเบรชัน สำหรับการทำนายตัวอย่างใหม่แบบจำลองนี้นำไปสู่การวิเคราะห์องค์ประกอบทุกอย่างในเวลาเดียวกัน ตรง

ข้ามการคาลิเบรชันแบบ PLS1 ข้อมูลทั้งหมดของเมทริกซ์ความเข้มข้นจะถูกนำสัมพันธ์กันกับข้อมูลสเปกตรัมเมทริกซ์ โดยทั่วไปแล้ว การทำนายแบบ PLS2 จะให้ผลลัพธ์ที่ไม่ดีกว่าการทำนายแบบ PLS1 จากเหตุผลดังกล่าวโดยทั่วไปจึงแนะนำให้ใช้อัลกอริธึม PLS1 ในการวิเคราะห์ระบบที่มีหลายองค์ประกอบ อัลกอริธึมแบบนี้ก็สามารถถูกนำมาประยุกต์ใช้อย่างประสบความสำเร็จในทุกองค์ประกอบ ดังนั้นแบบจำลองที่สำหรับทุกองค์ประกอบที่ต้องการจะถูกสร้างขึ้นเช่นเดียวกับแบบอัลกอริธึม PLS2

2.13.2 การทำ Validation แบบ Full cross validation

Full cross validation เป็นการทดสอบภายในกลุ่มตัวอย่าง (internal validation) โดยตัวอย่างที่นำมาทดสอบสมการ คือ ตัวอย่างชุดเดียวกับที่ใช้สร้างสมการทำนายค่าทางเคมี โดยมีขั้นตอนการทดสอบดังนี้ ตัดตัวอย่างที่ 1 ออกจากชุดตัวอย่างที่ใช้สร้างสมการทำนายค่าทางเคมีจากนั้นใช้ตัวอย่างที่เหลือทำการคำนวณหาสมการ เมื่อได้สมการแล้วจึงนำตัวอย่างที่ 1 มาทดสอบสมการ ขั้นต่อไปใส่ตัวอย่างที่ 1 กลับคืนและตัดตัวอย่างที่ 2 ออกจากชุดตัวอย่าง แล้วจึงสร้างสมการทำนายค่าทางเคมี นำสมการที่ได้การทำนายของตัวอย่างที่ 2 ทำขั้นตอนข้างต้นซ้ำจนกระทั่งหาค่าทางเคมีของตัวอย่างครบทั้งชุด ดังนั้นตัวอย่างแต่ละความเข้มข้นจะถูกตัดออกจากชุดตัวอย่างที่ 1 ครั้งเท่ากัน ทำการหาค่า RMSECV (root square error of cross validation)

2.14 ค่าทางสถิติที่ใช้ในการพิจารณาการสร้างสมการ

2.14.1 สัมประสิทธิ์การพิจารณา (Coefficient of determination, R^2)

แสดงสัดส่วนของความแปรปรวนในข้อมูล X ที่สามารถอธิบายโดยความแปรปรวนในข้อมูล Y ค่าของ R^2 จะเป็นบวกเสมอ เช่น ถ้า $R = 0.97$ แล้ว $R^2 = 0.941$ หมายความว่า 94.1% ของความแปรปรวนในข้อมูล X และ 5.9% ของความแปรปรวนในข้อมูล X เกิดขึ้นจากตัวแปรอื่น เช่น การเตรียมตัวอย่าง วิธีการทดลองอ้างอิง และอื่นๆ ค่า R^2 เป็นบวกเสมอโดยไม่คำนึงถึงเครื่องหมายของ R ในทางปฏิบัติ R^2 ให้ข้อมูลมากกว่า R และใช้กันมากกว่า R การแปลความหมายของค่า R และ R^2 แสดงดังตารางที่ 1 R^2 คำนวณได้จากสมการที่ 2.5

$$R^2 = \left[1 - \frac{\sum_1^n (Y_i^{meas} - Y_i^{pred})^2}{\sum_1^n (Y_i^{meas} - \bar{Y})^2} \right] \times 100 \quad 2.7$$

เมื่อ Y^{meas} คือ ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ทางเคมี
 Y^{pred} คือ ค่าที่ได้จากการทำนายด้วย NIRS
 n คือ จำนวนตัวอย่าง

ตารางที่ 2.1 การแปลความหมายของค่า R และ R² (ดัดแปลงจาก Williams. 2007)

R(%)	R ² (%)	ความหมาย
ถึง +/-50	ถึง 25	ไม่สามารถใช้ใน NIR calibration
+/-51-70	26-49	เป็นความสัมพันธ์ที่ไม่ดี ควรหาเหตุผล
+/-71-80	50-64	เหมาะสม สำหรับการคัดเลือก (แบ่งกลุ่ม) อย่างหยาบๆ
+/-81-90	66-81	เหมาะสม สำหรับการคัดเลือก (แบ่งกลุ่ม) และการประมาณค่าอย่างหยาบๆ
+/-91-95	83-90	ใช้ด้วยความระมัดระวังในการประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่ รวมถึงการวิจัย
+/-96-98	92-96	ใช้ในการประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่ รวมถึงการประกันคุณภาพ
+/-99+	98+	ดีเยี่ยม ใช้ได้กับทุกการประยุกต์ใช้

2.14.2 ค่ารากที่สองของความผิดพลาดเฉลี่ยยกกำลังสองของการพิสูจน์แบบไขว้

(root mean squared error of cross validation; RMSECV)

Cross-validation สามารถใช้ตัวอย่างชุดเดียวกันกับที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองเพื่อการทำนายแบบจำลอง (Validation) สิ่งนี้ทำโดยนำตัวอย่างออกหนึ่งตัวอย่างหรือกลุ่มของหลายตัวอย่างจากชุดสร้างแบบจำลองและสร้างแบบจำลองด้วยตัวอย่างที่เหลืออยู่ แล้วทำนายตัวอย่างที่ถูกกำจัดออกไปและบันทึกค่าความผิดพลาด แล้วนำตัวอย่างที่ถูกกำจัดออกไปนั้นกลับมาแล้วนำตัวอย่างอื่นออกไปและทำซ้ำกระบวนการจนกระทั่งตัวอย่างทั้งหมดถูกใช้ในการพัฒนาแบบจำลองและทำนาย จะไม่มีตัวอย่างที่ถูกทำนายถูกใช้ในการพัฒนาแบบจำลองซึ่งได้ใช้ในการทำนาย ถ้าเอาออกเพียงทีละ 1 ตัวอย่าง จะเรียกว่า “Full” หรือ “One-out” cross-validation ถ้านำชุดตัวอย่าง (จำนวนหลายตัวอย่าง) ออกจะเรียกว่า “Segmented” cross-validation ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความแตกต่างระหว่างค่าที่ถูกทำนายโดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและค่าจากการวัดด้วยวิธีอ้างอิงของชุดสร้างแบบจำลอง คือ RMSECV วิธีพิสูจน์นี้เหมาะที่จะใช้กับข้อมูลที่มีจำนวนตัวอย่างน้อยๆ เช่น น้อยกว่า 100 ตัวอย่าง ค่า RMSECV คำนวณได้จากสมการ 2.6

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_1^n (Y_i^{meas} - Y_i^{pred})^2} \quad 2.8$$

2.14.3 อัตราส่วนระหว่าง SEP กับ SD (Ratio of SEP to the SD, RPD)

RPD ย่อมาจาก Ratio of (Standard error of) Prediction (Validation) to (Standard) Deviation แต่เป็นส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) กับอัตราส่วนของค่าความผิดพลาดมาตรฐานการทำนาย (SEP) ของข้อมูลของค่าอ้างอิงของชุดทำนาย ค่า SEP ควรต่ำกว่า SD มากๆ ซึ่งอัตราส่วนควรเท่ากับ 5 หรือ

มากกว่า บางกรณีตัวอย่างมีความสม่ำเสมอมาก ค่า SD จึงไม่สูง ซึ่ง RPD อาจจะไม่สูง ดังนั้น RPD เท่ากับ 2.5-3.0 ก็อาจแสดงถึงการวิเคราะห์ที่แม่นยำถ้า SD มีค่าเพียง 0.4-0.5

ตารางที่ 2.2 การอธิบายผลของค่า RPD และ RER (Williams. 2007)

RPD	RER	ความหมาย	การประยุกต์ใช้
0.0-2.3	ถึง 6	ไม่ดีเลย	ไม่แนะนำ
2.4-3.0	7-12	ไม่ดี	ใช้คัดเลือก (แบ่งกลุ่ม)เบาๆ
3.1-4.9	13-20	พอใช้	ใช้คัดเลือก (แบ่งกลุ่ม) ได้
5.0-6.4	21-30	ดี	ใช้ควบคุมคุณภาพได้
6.5-8.0	31-40	ดีมาก	ใช้ควบคุมกระบวนการได้
8.1+	41+	ดีเยี่ยม	ได้ทุกการประยุกต์ใช้

2.14.4 ความผิดพลาด (Bias)

เมื่อทำนายค่าตัวแปรที่ต้องการของข้อมูลในชุดตัวอย่างทดสอบแบบจำลอง (Validation set) ค่า Bias หมายถึง ความแตกต่างระหว่างค่าจากการวัดด้วยวิธีอ้างอิงและค่าที่ทำนายโดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและเป็นการวัดความแม่นยำโดยรวมของแบบจำลอง (Calibration model) ในโลกความเป็นจริงของทางการค้าและอุตสาหกรรม Bias เป็นหนึ่งในสิ่งที่สำคัญมากในทางสถิติ Bias สามารถเกิดขึ้นได้แม้เมื่อค่าสถิติสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์และ SEP ที่แสดงว่าแบบจำลอง นั้นดีเยี่ยม

2.14.5 ประโยชน์ของเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (NIR)

Osborne et al. (1993) อ้างโดย อภิดุลย์ แก้วกับบทอง (2555) ได้กล่าวว่าเครื่องมือแต่ละประเภทต่างก็มีข้อจำกัดในการใช้งาน แต่เครื่อง NIR มีประโยชน์ และข้อดีมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ทางเคมี หรือการวิเคราะห์ด้วยวิธีอื่น สำหรับการนำเครื่อง NIR ประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอาหารมีประโยชน์มากมาย เช่น

1. ง่ายต่อการเตรียมตัวอย่าง ไม่จำเป็นต้องชั่งตัวอย่างก่อนนำมาวัดค่า
2. ใช้เวลารวดเร็วในการวัด
3. การตรวจสอบเป็นแบบไม่ทำลาย ทำให้ตัวอย่างที่นำมาตรวจสอบสามารถจำหน่ายส่งออก หรือบริโภคต่อได้ เป็นการประหยัดต้นทุนของผลิตภัณฑ์อีกทางหนึ่ง
4. ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้ลดต้นทุนในการดูแลรักษาสภาพแวดล้อม เมื่อเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมี
5. สะดวกต่อการใช้งาน เนื่องจากในการปฏิบัติไม่จำเป็นต้องใช้ผู้ที่มีประสบการณ์ หรือต้องได้รับการฝึกฝนโดยเฉพาะ สามารถปฏิบัติตามคู่มือการใช้งานได้ทันที

6. ไม่จำเป็นต้องใช้สารเคมี และเครื่องแก้ว ทำให้สามารถลดต้นทุนในเรื่องสารเคมี และอุปกรณ์เครื่องแก้ว
7. เป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับนำไปควบคุมคุณภาพในกระบวนการผลิต ซึ่งเป็นประโยชน์ เช่นเดียวกับกับอุตสาหกรรมอื่นที่สามารถประยุกต์ใช้เทคนิคนี้ได้

2.15 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

- Idris, S.S., Rahman, N.A., Ismail, K.(2012) เรื่อง Combustion characteristics of Malaysian oil palm biomass, sub-bituminous coal and their blend via Thermogravimetric analysis (TGA). Bioresource Technology ในการศึกษาค้นคว้านี้ได้ทำศึกษาบทความวิจัยที่เกี่ยวข้อง 2 บทความคือ บทความการวิจัยเรื่องคุณสมบัติในเชิงการเผาไหม้ของชีวมวลจากปาล์มน้ำมันพันธ์มาเลเซีย ถ่านหิน bituminous และส่วนผสมของทั้งสองอย่างโดยวิธี Thermogravimetric อธิบายไว้ว่า ลักษณะของการเผาไหม้ของชีวมวลจากปาล์มน้ำมันมาเลเซีย ซึ่งได้แก่ เปลือกกะลาปาล์ม (PKS), เปลือกผลปาล์ม (PMF), และทลายปาล์มเปล่า (EFB), ถ่านหิน, bituminous และส่วนผสมถ่านหินกับชีวมวล โดยวิธี Thermogravimetric อัตราส่วนผสม 6 ระดับ ระหว่างของผสมชีวมวลกับถ่านหินได้ถูกเตรียมขึ้นแล้วนำไปเผาในออกซิเจนภายใต้สภาวะ Dynamic ตั้งแต่อุณหภูมิ 25-110 °C ที่ A ระดับการให้ความร้อน TGA ได้ถูกแสดงให้เห็นว่า EFB และ PKS มีพีคเพิ่มเติมขึ้นมานอกเหนือจากกระบวนการทำแห้ง คือ ตอนที่ระเหยน้ำการระเหยถูกผลิตออกมาและการเผาไหม้ของถ่านในระหว่างกระบวนการเผาไหม้อุณหภูมิของการจุดระเบิดและการเผาก็ได้ถูกปรับปรุงโดยเปรียบเทียบกับกระบวนการเผาไหม้ถ่านหิน ในการสังเกตไม่มีปฏิกิริยาระหว่างถ่านหินกับชีวมวลในระหว่างมีการเผาไหม้ พลังงานกระตุ้นปรากฏในระหว่างกระบวนการได้ถูกประเมินโดยใช้แบบจำลอง iso-conversional model free kinetics ซึ่งให้ผลว่าพลังงานกระตุ้นสูงสุดในระหว่างการเผาไหม้ คือ PKS ตามด้วย PMF, EFB, ถ่านหิน MB การผสมชีวมวลจากปาล์มน้ำมันลงไปถ่านหินจะลดค่า Apparent activation energy value และจากบทความวิจัยเรื่อง การศึกษาพฤติกรรมทางเคมีความร้อนของถ่านหินมาเลเซียแบบ low rank ชีวมวลจากปาล์มน้ำมันและส่วนผสมของปาล์มระหว่าง Pyrolysis โดยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA) อธิบายไว้ว่า พฤติกรรมของถ่านหินมาเลเซียชื่อ (MB) ชีวมวลจากปาล์มน้ำมันได้แก่ EFB PKS PME และส่วนผสมของถ่านหินกับชีวมวลจากปาล์มระหว่างการ Pyrolysis (คือ การเผาไหม้โดยใช้ออกซิเจน) โดยใช้ TGA ส่วนผสมของชีวมวลจากปาล์มและถ่านหินถูกเตรียมขึ้นที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 6 ระดับ แตกต่างกันและการทดลอง Dynamic conditions โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนในก๊าซเฉื่อยที่ระดับอัตราการให้ความร้อนแตกต่างกัน เพื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 25 °C ถึง 900 °C แสดงผลให้เห็นว่าการสลายเชิงความร้อนของ EFB PMF PKS แสดง 1, 2, 3 profiles ตามลำดับแตกต่างกันอย่างชัดเจน profiles ถึงความร้อนของส่วนผสมถ่านหินกับชีวมวล ปรากฏว่ามีสัมพันธ์กันกับเปอร์เซ็นต์ของชีวมวลที่เติมเข้าไปในส่วนผสม ซึ่งชี้ให้เห็นว่าไม่มีปฏิกิริยาระหว่างถ่านหินกับชีวมวลแบบจำลองปฏิกิริยาลำดับที่ 1 ถูกใช้ในการหาพารามิเตอร์ Kinetics สำหรับการ Pyrolysis ถ่านหินชีวมวลจากปาล์มและส่วนผสมของมัน

- Yaning Zhang and Xiaoyan Gao and Bingxi Li and Haochun Zhang and Baoheng Qi and Yifan Wu. (2015) เรื่อง An expeditious methodology for estimating the energy of woody biomass by means of heating values. การกำหนดปริมาณพลังงานของไม้ชีวมวลเป็นขั้นแรก เพื่อการวิเคราะห์และศึกษาคุณลักษณะของวัสดุ กระบวนการถ่ายเท และการใช้ประโยชน์จากไม้ด้านพลังงานการศึกษาวิธีการแบบรวดเร็วสำหรับการประเมินค่าพลังงานของไม้ชีวมวลนี้อยู่บนพื้นฐานการศึกษา LHV (ค่าความร้อนต่ำ), HHV (ค่าความร้อนสูง) และค่าพลังงานของไม้ชีวมวล 64 ตัวอย่าง ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า LHV และ HHV จากไม้ชีวมวลมีค่าพลังงานที่สูง ความสัมพันธ์แบบ Positive linear ระหว่างค่าพลังงานกับ LHV มี error -2.78% ถึง 1.98% และความสัมพันธ์แบบ Positive linear ระหว่างค่าพลังงานกับ HHV มี error -4.80% ถึง 4.80% ความสัมพันธ์ทั้งสองนี้สามารถนำมาใช้ในการประเมินค่าพลังงานของไม้ชีวมวลได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งทำให้บรรลุวัตถุประสงค์ทางวิศวกรรม

- Jetsada Posom. (2017) เรื่อง Evaluation of lower heating value and elemental composition of bamboo using near infrared spectroscopy. การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของแบบจำลองที่ได้จากการใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเพื่อนำไปประมาณค่าความร้อนต่ำ และองค์ประกอบคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ ออกซิเจน ของไม้ไผ่ Partial least squares regression จะถูกนำมาใช้กับไม้ไผ่ 80 ตัวอย่าง โดยจะสุ่มไม้ไผ่ 64 ตัวอย่าง ใช้สำหรับ calibration และอีก 16 ตัวอย่าง ใช้สำหรับ validation ผลที่ได้คือ ค่าความร้อนต่ำและองค์ประกอบธาตุของไม้ไผ่ไม่ได้ขึ้นอยู่กับขนาดเส้นรอบวงของไม้ไผ่ แบบจำลองแสดงค่าสัมประสิทธิ์การพิจารณาข้อมูลชุด validation และอัตราส่วนความคลาดเคลื่อนมาตรฐานในการทำนายค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าอ้างอิง คือ 0.934,3.96 สำหรับค่าความร้อนต่ำ 0.803,2.31 สำหรับคาร์บอน 0.856,2.65 สำหรับไฮโดรเจน 0.973,6.6 สำหรับไนโตรเจน 0.785,2.19 สำหรับซัลเฟอร์ 0.522,1.46 สำหรับออกซิเจน แบบจำลองของค่าความร้อนต่ำ ไนโตรเจน และไฮโดรเจน มีประสิทธิภาพสูง เหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ แบบจำลองของคาร์บอน ซัลเฟอร์ มีประสิทธิภาพปานกลาง และแบบจำลองของออกซิเจน มีประสิทธิภาพต่ำ ผลที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นการซื้อขายไม้ไผ่เพื่อใช้เป็นชีวมวล

- Saad A. El-Sayed, M.E. Mostafa. (2014) เรื่อง Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG) จลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล 2 ชนิด (ชานอ้อยและก้านฝ้าย) ถูกวิเคราะห์โดยใช้ thermal gravimetric analyzer ภายใต้เงื่อนไข non-isothermal มีขั้นตอนปฏิกิริยาสองขั้นตอนที่แตกต่างกันสำหรับชีวมวลทั้ง 2 ชนิด ซึ่งวิธี Direct Arrhenius plot และวิธี Integral ถูกนำมาใช้เพื่อหาพารามิเตอร์ทางจลศาสตร์ ได้แก่ พลังงานกระตุ้น ปัจจัย pre-exponential และลำดับของปฏิกิริยา กราฟน้ำหนักที่ลดลงแสดงให้เห็นว่า การเผาไหม้แบบ pyrolysis ของชานอ้อยและก้านฝ้าย ส่วนใหญ่จะเกิดในช่วงอุณหภูมิ 200-500 °C พลังงานกระตุ้นของชานอ้อยที่ได้จาก Direct Arrhenius plot อยู่ระหว่าง 43-53.5 kJ/mol ส่วนวิธี

Integral แสดงค่าที่มากขึ้นของพลังงานกระตุ้นคือระหว่าง 77-87.7 kJ/mol พลังงานกระตุ้นของก้านฝ้ายที่ได้จาก Direct Arrhenius plot อยู่ระหว่าง 98.5-100.2 kJ/mol แต่สำหรับวิธี Integral แสดงค่าที่มากขึ้นของพลังงานกระตุ้นอยู่ระหว่าง 72.5-127.8 kJ/mol

บทที่ 3 การทดลอง

3.1 ขั้นตอนการทดลอง

- 3.1.1 การศึกษาเบื้องต้น
- ปริมาณวัสดุทางการเกษตร (กระถินสายพันธ์ กระถินยักษ์)
 - กระบวนการวิเคราะห์ค่าความร้อน
 - การทำงานของ Thermogravimetric Analyzer (TGA)
Near Infrared Spectroscopy (NIR) และ Bomb Calorimeter

3.1.2 วางแผนการทดลอง

3.1.3 หาแหล่งกระถินยักษ์

3.1.4 เตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.1.5 ทำการทดลอง
- นำลำต้นของกระถินยักษ์มาลดขนาดให้เป็นชิ้นเล็กๆ
 - อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
 - วิเคราะห์องค์ประกอบเชิงปริมาณของกระถินยักษ์
โดย Thermogravimetric Analyzer (TGA)
 - สร้างแบบจำลองสำหรับทำนายค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์
โดย Near Infrared Spectroscopy (NIR)
 - วิเคราะห์ค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์โดย Bomb Calorimeter

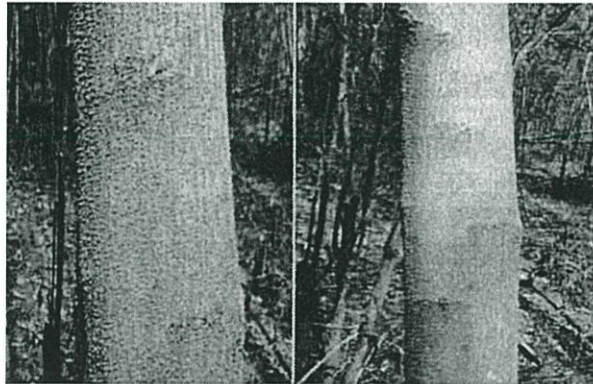
3.1.6 สรุปผลการทดลองและเขียนรายงาน

3.2 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดลอง

งานวิจัยนี้แบ่งเป็น 3 การทดลองคือ การวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงปริมาณของลำต้นกระถินยักษ์ การสร้างแบบจำลองในการทำนายค่าความร้อนสูงและค่าความชื้นของชีวมวลโดยวิธีไม่ทำลายด้วยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และการวิเคราะห์ค่าความร้อนสูงของชีวมวลโดย Bomb calorimeter: กรณีศึกษา ลำต้นกระถินยักษ์

กระถินสายพันธ์ “กระถินยักษ์” ลำต้นสีเทาปนน้ำตาลแดงเก็บเกี่ยวจาก ตำบลหนองน้ำใส อำเภอดงพิกุล จังหวัดสระแก้ว ประเทศไทย (รูปที่ 3.1) ถูกนำมายังห้องปฏิบัติการสมบัติทางกายภาพและวิศวกรรมของผลผลิตทางการเกษตรและอาหาร หลักสูตรวิศวกรรมเกษตร สาขาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ได้ทำการเก็บเกี่ยวมาในรูปแบบเป็นท่อน (รูปที่ 3.1a) หลังจากนั้นนำมาทำการผ่าเป็นชิ้นเล็กๆ (รูปที่ 3.1b) เพื่อนำเข้าเครื่องหั่นย่อยซากพืชปฏิพงค์โดยจะนำเข้าเครื่องหั่นย่อยซากพืชปฏิพงค์ 3 รอบ เพื่อให้ได้ไม้ออกมาเป็นในลักษณะเศษไม้เล็กๆ

(รูปที่ 3.1c) ทำการสร้างแบบจำลองในการทำนายค่าความร้อนสูงและค่าความชื้นของชีวมวลโดยวิธีไม่ทำลายด้วยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีการทดลองนี้ใช้ตัวอย่างลำต้นกระถินยักษ์ 120 ตัวอย่าง ตัวอย่างละ 60 g. แบ่งเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนโคนของลำต้นกระถินยักษ์ต้น 40 ตัวอย่าง ส่วนกลางของลำต้นกระถินยักษ์ 40 ตัวอย่าง และส่วนปลายของลำต้นกระถินยักษ์ 40 ตัวอย่าง ที่ผ่านการอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำการนำตัวอย่างลำต้นของกระถินยักษ์ส่วนที่โดนลำแสงของคลื่นแม่เหล็กจากกาารสแกนโดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี 120 ตัวอย่าง ตัวอย่างละ 1-2 กรัม บดให้เป็นผงแล้วอัดเม็ดเพื่อทำการวิเคราะห์ค่าความร้อนสูงของชีวมวลโดย Bomb calorimeter และสุ่มตัวอย่างลำต้นของกระถินยักษ์มาจำนวน 10 ตัวอย่าง เพื่อวัดองค์ประกอบเชิงประมาณของกระถินยักษ์



รูปที่ 3.1a



รูปที่ 3.1b



รูปที่ 3.1c

รูปที่ 3.1 ลำต้นกระถินยักษ์รูปแบบท่อน (รูปที่ 3.1a), แบบเป็นซีก (รูปที่ 3.1b), แบบเป็นเศษไม้เล็กๆ (รูปที่ 3.1c)

3.3 การทดสอบสมรรถภาพการแยกสลายด้วยความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA)

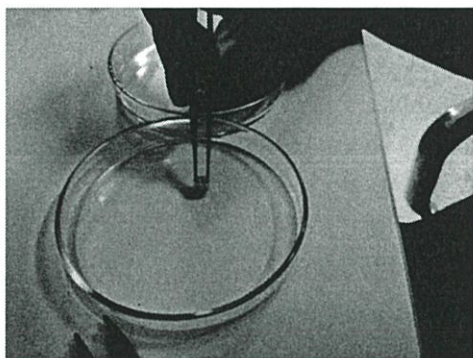
การทดลองใช้วิธีสุ่มตัวอย่างลำต้นกระถินยักษ์ 3 ส่วนตามหัวข้อ 3.2 มา 10 ตัวอย่าง และหลังจากนั้นนำมาวางไว้ในห้องที่ควบคุมอุณหภูมิ (ประมาณ 25 ± 1 องศาเซลเซียส)

อุปกรณ์

1. เครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TG209F3 Tarsus, Netzsch, Germany)
2. ถ้วยครุชชีเบล ชนิดอลูมิเนียมออกไซด์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 6.7 มิลลิเมตร

วิธีการทดลอง

นำตัวอย่างที่นำมาวางไว้ในห้องที่ควบคุมอุณหภูมิ (ประมาณ 25 ± 1) มาตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ให้ได้ขนาดประมาณ 2×2 มิลลิเมตร น้ำหนัก 11-12 กรัม ใส่ลงในถ้วยครุชชีเบล (รูปที่ 3.2) จากนั้นนำถ้วยครุชชีเบลวางลงบนแท่นที่เชื่อมกับเครื่องซึ่งน้ำหนักละเอียดภายในเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (รูปที่ 3.3) แล้วทำการตั้งค่าการทำงาน จากนั้นกดเริ่มการทดลอง



รูปที่ 3.2 การใส่ตัวอย่างลงถ้วยครุชชีเบล



รูปที่ 3.3 การนำถ้วยครุชชีเบลวางลงบนแท่นที่เชื่อมกับเครื่องซึ่งน้ำหนักละเอียดภายในเครื่อง Thermogravimetric Analyzer

3.4 การสแกนสเปกตรัมลำต้นกระถินยักษ์ด้วยเครื่อง FT- NIR Spectrometer

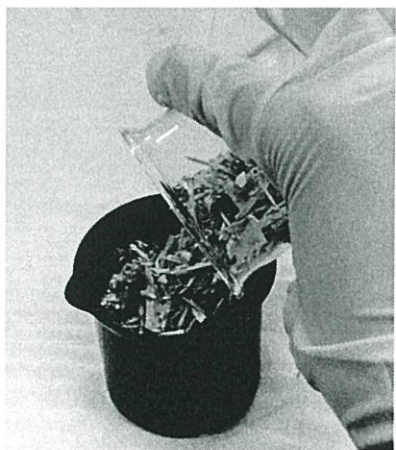
การทดลองใช้ตัวอย่างลำต้นกระถินยักษ์ 3 ส่วนตามหัวข้อ 3.2 และจากนั้นนำมาวางไว้ในห้องที่ควบคุมอุณหภูมิ (ประมาณ 25 ± 1 องศาเซลเซียส)

อุปกรณ์

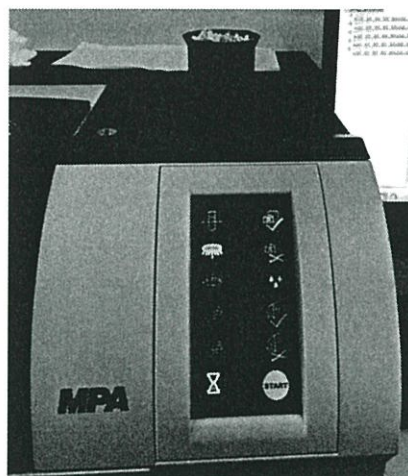
1. เครื่อง FT-NIR Spectrometer (MPA, Bruker, Germany)
2. เครื่องชั่งไฟฟ้า
3. ถ้วยควอทซ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50 มิลลิเมตร

วิธีการทดลอง

การทำนายสมบัติเชิงความร้อน และความชื้นของกระถินยักษ์เตรียมตัวอย่างการทดลองทั้งหมด 120 ตัวอย่าง โดยแบ่งเป็นการทดสอบกับกระถินยักษ์ในส่วนโคนต้นของกระถินยักษ์ 40 ตัวอย่าง ส่วนกลางลำต้นของกระถินยักษ์ 40 ตัวอย่าง และส่วนปลายของลำต้นกระถินยักษ์ 40 ตัวอย่าง โดยแต่ละตัวอย่างต้องทำการตวงให้ได้ปริมาตรตัวอย่างเท่ากัน โดยใช้ช้อนตักแล้วเทลงถ้วยควอทซ์ (รูปที่ 3.4) จากนั้นนำมาสแกนด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer (MPA, Bruker, Germany) (รูปที่ 3.5) ซึ่งมีการวัดแบบ Reflectance ที่ช่วงจำนวนคลื่นระหว่าง $12500-3600\text{ cm}^{-1}$ (ความยาวคลื่น $800-2500\text{ nm}$) สแกนทุกๆ 8 cm^{-1} แล้วนำตัวอย่างมาวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน



รูปที่ 3.4 การเทกระถินยักษ์ลงในถ้วยควอทซ์



รูปที่ 3.5 การสแกนด้วยเครื่อง FT-NIR (MPA, Bruker, Germany)

3.5 การวัดค่าความร้อนด้วยเครื่อง Bomb calorimeter (C200, IKA, Germany)

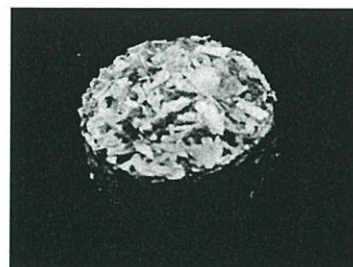
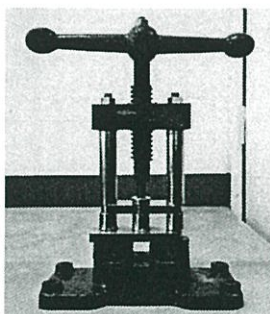
การทดลองใช้ตัวอย่างที่ผ่านการตรวจวัดด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer ทั้ง 3 ส่วน ตามหัวข้อ 3.2 มาอัดให้เป็น pellet

อุปกรณ์

1. เครื่อง Bomb calorimeter (C200, IKA, Germany)
2. เครื่องชั่งไฟฟ้า
3. เครื่องอัดเม็ด (Pellet press)

วิธีการทดลอง

นำตัวอย่างที่ผ่านการตรวจวัดด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer น้ำหนักประมาณ 0.5-1 กรัม ที่มีลักษณะเป็นผง (รูปที่ 3.6) จากนั้นอัดให้เป็น pellet น้ำหนัก 0.5-1 กรัม (รูปที่ 3.8) โดยใช้เครื่อง Pellet press (รูปที่ 3.7) แล้วนำตัวอย่างวางลงใน Crucible แล้วนำ Crucible ใส่ใน Crucible hold แล้วผูกด้ายฝ้าย (Cotton thread) ที่ตำแหน่งศูนย์กลางลวด เมื่อผูกด้ายฝ้ายเสร็จแล้วนำตัวอย่างวางทับปลายทั้งสองของด้ายฝ้ายโดย ขั้นตอนนี้ควรระวังอย่าให้ด้ายถูกตรงบริเวณขอบของ Crucible และต้องให้ตัวอย่างวางบนปลายเส้นด้ายฝ้าย จากนั้นนำ Bomb head ใส่ลงใน Oxygen bomb ปิดฝา เติมออกซิเจนลงใน Vessel โดยการเปิดวาล์วของถังแก๊สออกซิเจน ตั้ง Pressure gauge ไว้ที่ 30 bar จากนั้นกด O₂ Fill Key เครื่องจะทำการเติมออกซิเจนให้อัตโนมัติโดยใช้เวลาประมาณ 30 วินาที จากนั้นนำชุด oxygen bomb วางลงในเครื่อง bomb calorimeter โดยต้องวางลงให้ตรงตำแหน่งพอดี หลังจากนั้นเติมน้ำกลั่นลงในเครื่องโดยให้น้ำกลั่นที่มีอุณหภูมิในช่วง 22-25° องศาเซลเซียส อยู่ในช่วงระดับน้ำที่กำหนด ปรับค่าการวัดเป็นแบบ isoperibol ใส่ค่าน้ำหนักของตัวอย่างแล้วกด Start รอประมาณ 17 นาที เครื่องจะแสดงค่าความร้อน ออกมาในหน่วย J/g



รูปที่ 3.6 ตัวอย่างที่นำมาอัดเม็ด รูปที่ 3.7 เครื่อง Pellet press รูปที่ 3.8 ตัวอย่างที่ได้หลังจากการอัด

3.6 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในการวิเคราะห์ค่าความร้อนสูง จากการทดลองจำเป็นต้องตัดค่าบางส่วนที่มีค่านอกกลุ่ม (Outlier) ออกจากผลการทดลอง ซึ่งอาจเกิดจากตัวอย่างไม่สม่ำเสมอ หรือเกิดจากความผิดพลาดในกระบวนการทดลอง ซึ่งตัวอย่างที่ผ่านการตรวจสอบแล้วนั้นจะต้องมีค่าอยู่ในช่วง $+3$ หากค่าอยู่นอกช่วงดังกล่าวนี้จะต้องตัดออกจากกลุ่มเพราะเกิดจากตัวอย่างผิดปกติ หรือเกิดจากความผิดพลาดในกระบวนการทดลอง

$$\frac{(X_i - \bar{X})}{SD} < \pm 3 \quad 3.1$$

เมื่อ X_i คือค่าที่ได้จากวิธีมาตรฐานแต่ละตัวอย่าง
 \bar{X} คือค่าเฉลี่ย
 SD คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของตัวอย่าง

3.6.1 การวิเคราะห์ลักษณะสเปกตรัม

การวิเคราะห์สเปกตรัมดั้งเดิม (Raw spectrum) จากค่าการดูดซับคลื่นในช่วงจำนวนคลื่นระหว่าง 800-2500 nm ด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer ของลำต้นกระถินยักษ์ จะวิเคราะห์จากแถบการดูดซับคลื่นปรากฏในสเปกตรัม โดยพิจารณาให้สอดคล้องกับองค์ประกอบที่มีในลำต้นกระถินยักษ์

3.6.2 การสร้างสมการในการทำนาย

การสร้างสมการทำนายทำโดยสร้างความสัมพันธ์ระหว่างข้อมูลเชิงแสง (optical data) กับสมบัติเชิงความร้อน ได้แก่ การแพร่ความร้อน การนำความร้อน (ส่วนความร้อนจำเพาะใช้วิธีคำนวณ) ความชื้นและปริมาณน้ำมันที่วัดด้วยวิธีมาตรฐานดั้งเดิม โดยวิธี Partial least squares regression (PLRS) และใช้โปรแกรม OPUS version 7.0.129 ทั้งนี้ใช้ข้อมูลเชิงแสง (สเปกตรัม) ที่ไม่มีการจัดการสเปกตรัมเบื้องต้นหรือที่มีการจัดการสเปกตรัมเบื้องต้นโดยวิธี constant offset elimination, straight line subtraction, vector normalization (SNV), min-max normalization, multiplicative scattering correction, first derivative, second derivative, first derivative + straight line subtraction, first derivative + SNV และ first derivative + MSC จะพิสูจน์แบบจำลองโดยวิธี full cross validation เมื่อได้แบบจำลองจะคัดเลือกแบบจำลองที่ดีที่สุดโดย พิจารณาจากค่า root mean square error of cross validation (RMSECV) ที่ต่ำที่สุด จากนั้นจะบันทึกค่า ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination; R^2), ค่ารากที่สองของความผิดพลาดเฉลี่ยยกกำลังสองของการพิสูจน์แบบไขว้ (root mean squared error of cross validation; RMSECV), ค่าความผิดพลาดเฉลี่ย (bias), และอัตราส่วนระหว่างค่าความผิดพลาดเฉลี่ย

กับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ratio of standard error of validation to standard deviation; RPD) และยัง
บันทึกค่า regression coefficient และ X-loading weight ที่จำนวนคลื่นต่างๆ

บทที่ 4 ผลการทดลอง

4.1 ปริมาณความชื้น

ผลการหาปริมาณความชื้นของลำต้นกระถินยักษ์ทั้ง 3 ส่วน คือ ส่วนโคนลำต้น ส่วนกลางลำต้น และส่วนปลายลำต้น แสดงดังตารางที่ 4.1 ตารางที่

ตารางที่ 4.1 ปริมาณความชื้นของลำต้นกระถินยักษ์

กลุ่ม	ค่าความชื้น %db	
	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
โคนลำต้น	8.6703	0.0923
กลางลำต้น	8.6182	0.7084
ปลายลำต้น	8.3876	0.0343

จะเห็นได้ว่าลำต้นกระถินยักษ์ทั้ง 3 ส่วน คือ ส่วนโคนลำต้น ส่วนกลางลำต้น และส่วนปลายลำต้นมีปริมาณความชื้นเท่ากับ 8.6703 8.6182 และ 8.3876 %db ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าปริมาณความชื้นของลำต้นกระถินยักษ์มีค่าที่แตกต่างกันไม่มากจึงไม่เป็นผลต่อการทดลอง และเนื่องจากข้อมูลปริมาณความชื้นไม่มีความหลากหลายจึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาทำแบบจำลองทำนายค่าความชื้นโดยใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

4.2 ผลการทำ Repeatability และ Reproducibility ของเครื่อง Bomb calorimeter และ NIR

ผลการทำ Repeatability ของเครื่อง Bomb calorimeter และ NIR ของลำต้นกระถินยักษ์ทั้ง 3 ส่วน คือ ส่วนโคนลำต้น ส่วนกลางลำต้น และส่วนปลายลำต้น แสดงดังตารางที่ 4.2 และตารางที่ 4.3 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 Repeatability ของเครื่อง Bomb calorimeter

Repeatability			
ลำดับ	ค่าที่ 1	ค่าที่ 2	Difference
1	18395	18568	173.0
2	18527	18400	127.0
3	18429	18394	35.0
4	18432	18418	14.0
5	18078	18132	54.0
6	17848	17997	149.0
7	17936	18006	70.0
8	18184	18130	54.0
9	18121	17983	138.0
10	18062	18120	58.0
SD Difference			54.6

ตารางที่ 4.3 Repeatability ของเครื่อง NIR

Repeatability		
Wavenumber (cm ⁻¹)	Average	SD
4011.4439	0.6705	0.0008
5191.7341	0.4586	0.0010
6800.1688	0.3114	0.0012
Average SD		0.0010

จากตารางที่ 4.2 และ ตารางที่ 4.3 เป็นผลการทำ Repeatability ของเครื่อง Bomb calorimeter และ NIR เป็นผลการวัดความแม่นยำของเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองวัดได้จากค่า SD จากตารางที่ 4.2 ได้ค่า SD เท่ากับ 54.6 คิดเป็น 0.3% ของค่าเบี่ยงเบนจากค่าวัดจริง และจากตารางที่ 4.3 ได้ค่า SD เท่ากับ 0.0010 ทั้ง 2 มีค่า SD ที่น้อย ดังนั้นผลจากการทำ Repeatability ของเครื่อง Bomb calorimeter และ NIR แสดงให้เห็นว่าเครื่องมือมีความแม่นยำสูงในการวัด

ผลการทำ Reproducibility ของเครื่อง Bomb calorimeter ของลำต้นกระถินยักษ์ทั้ง 3 ส่วน คือ ส่วนโคนลำต้น ส่วนกลางลำต้น และส่วนปลายลำต้น แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 Reproducibility ของเครื่อง Bomb calorimeter

Reproducibility			
ลำดับ	ค่าอ้างอิง	ค่า Unknown	Difference
1	18205	18021	184.0
2	17944	17656	288.0
3	17810	17739	71.0
4	17749.5	17649	100.5
5	17879.5	17638	241.5
6	18005.5	17818	187.5
7	17956.5	17914	42.5
8	17986	17891	95.0
9	17897.5	17814	83.5
10	18003.5	17909	94.5
SD Difference			81.3

จากตารางที่ 4.4 เป็นผลการทำ Reproducibility ของเครื่อง Bomb calorimeter เป็นผลการวัดความแม่นยำของผู้ทดลองที่ทำการทดลองในขั้นตอนนี้วัดได้จากค่า SD จากตารางที่ 4.4 ได้ค่า SD เท่ากับ 81.3 คิดเป็น 0.5% ของค่าเบี่ยงเบนจากค่าวัดจริง จะเห็นได้ว่าผลของค่า SD ที่ได้มีค่าน้อย ดังนั้นผลจากการทำ Reproducibility ของเครื่อง Bomb calorimeter แสดงให้เห็นว่าผู้ทดลองมีความแม่นยำสูงในการทำการทดลอง

ผลการทำ Reproducibility ของเครื่อง NIR ของลำต้นกระถินยักษ์ทั้ง 3 ส่วน คือ ส่วนโคนลำต้น ส่วนกลางลำต้น และส่วนปลายลำต้น แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 Reproducibility ของเครื่อง NIR

Reproducibility		
Wavenumber (cm ⁻¹)	Average	SD
4011.4439	0.7256	0.0318
5191.7341	0.5153	0.0299
6800.1688	0.3626	0.0262
Average SD		0.0292

จากตารางที่ 4.5 เป็นผลการทำ Reproducibility ของเครื่อง NIR เป็นผลการวัดความสม่ำเสมอของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองวัดได้จากค่า SD จากตารางที่ 4.5 ได้ค่า SD เท่ากับ 0.292 จะเห็นได้ว่าผลของค่า SD ที่ได้มีค่าน้อย ดังนั้นผลจากการทำ Reproducibility ของเครื่อง NIR แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่นำมาใช้ในการทดลองมีความแม่นยำสม่ำเสมอ

4.3 ผลค่าความร้อนสูงของชีวมวลโดย Bomb Calorimeter: กรณีศึกษาลำต้นกระถินยักษ์

ผลการหาค่าความร้อนสูงของลำต้นกระถินยักษ์ทั้ง 3 ส่วน คือ ส่วนโคนลำต้น ส่วนกลางลำต้น และส่วนปลายลำต้น แสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าความร้อนของลำต้นกระถินยักษ์

ค่าความร้อน J/g		
กลุ่ม	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
โคนลำต้น	18168.28 ^{NS}	69.62
กลางลำต้น	18182.15 ^{NS}	226.67
ปลายลำต้น	18147.78 ^{NS}	238.28

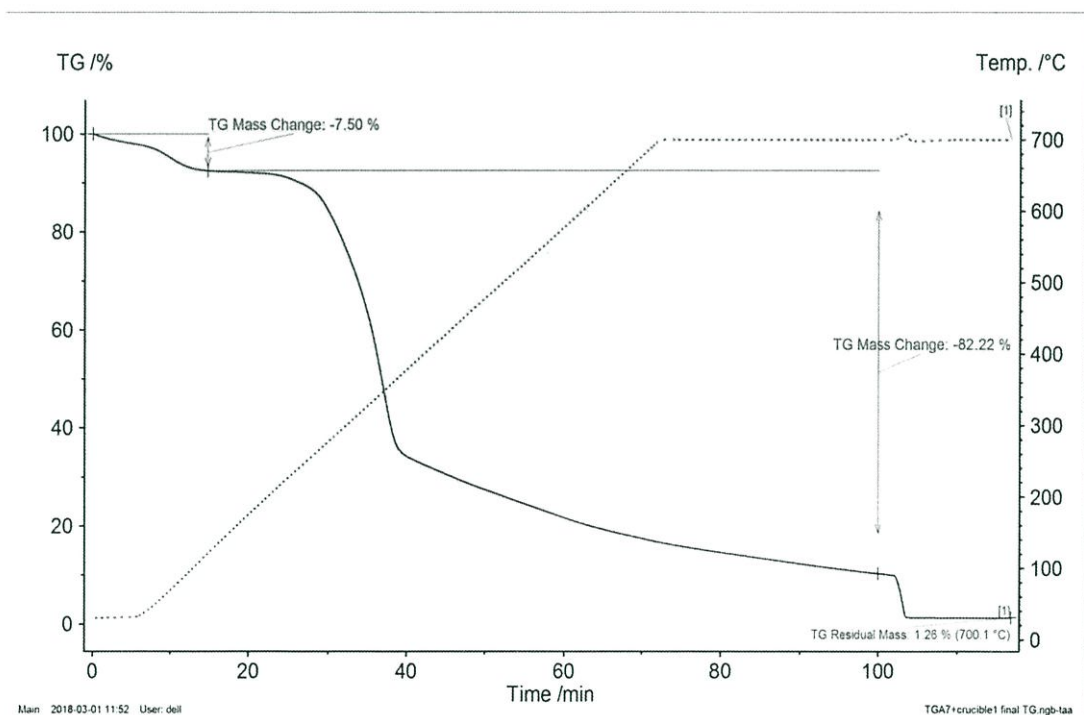
หมายเหตุ ตัวอักษรภาษาอังกฤษ(NS) แสดงถึงค่าที่แตกต่างกันที่ $p > 0.05$

ผลการทดลองการหาค่าความร้อนของลำต้นกระถินยักษ์ทั้ง 3 ส่วน คือ ส่วนโคนลำต้น ส่วนกลางลำต้น และส่วนปลายลำต้นมีค่าเท่ากับ 18168.28, 18182.15 และ 18147.78 J/g ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ในปัจจุบันมีการนำวัสดุทางการเกษตรมาใช้เป็นพลังงานทดแทนกันอยู่ เช่น กะลาปาล์ม แกลบ ฟางข้าว ชังข้าวโพด เป็นต้น ซึ่งมีค่าความร้อนเท่ากับ 16900, 16780, 13520 และ 12330 J/g

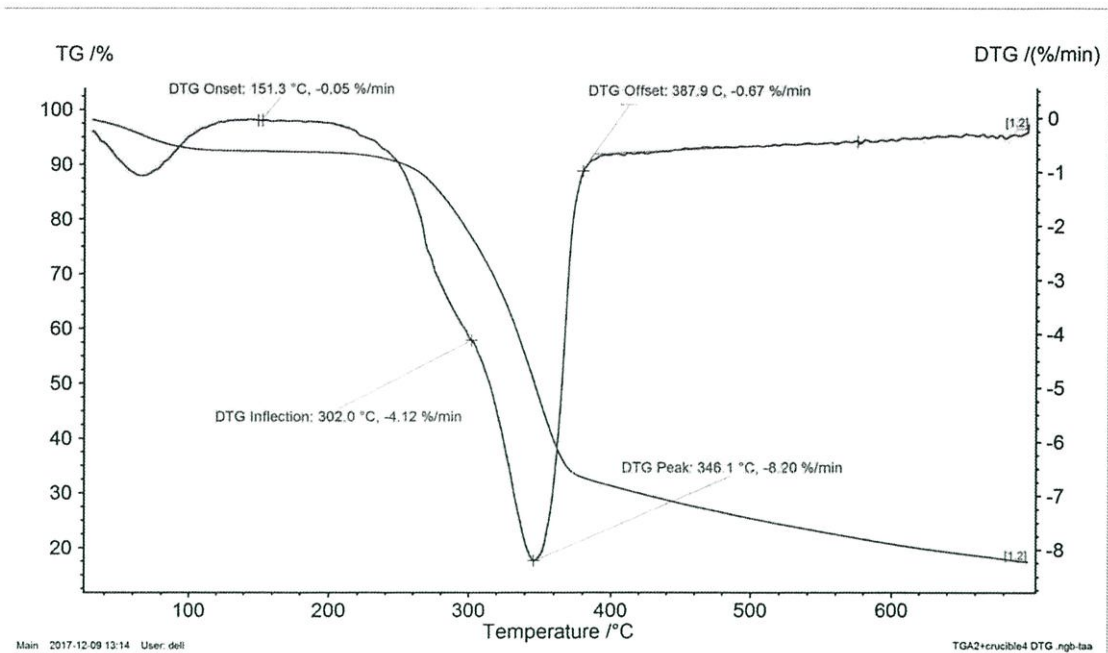
ตามลำดับ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าลำดับกระถินยักษ์มีค่าความร้อนที่สูงกว่าวัสดุชีวมวลดังที่กล่าวไปในข้างต้น ดังนั้นกระถินยักษ์จึงเหมาะสมที่จะนำมาทำเป็นพลังงานทดแทนในการเผาไหม้ (combustion) ได้ เนื่องจากมีค่าความร้อนที่สูง

4. 4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงประมาณ

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงประมาณของกระถินยักษ์ แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่ามีปริมาณความชื้น (moisture content) ร้อยละ 7.69 มีปริมาณคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) ร้อยละ 9.39 มีปริมาณไอระเหย (volatile matter) ร้อยละ 81.74 และมีปริมาณเถ้า (ash) ร้อยละ 1.18 และพบว่าอุณหภูมิที่เอมิเซลลูโลสเริ่มสลายตัว (T_{onset}) 152.63 องศาเซลเซียส อัตราการสลายตัวสูงสุดของเอมิเซลลูโลส (dm/dt_{sh}) 3.91 มิลลิกรัมต่ออนาที อุณหภูมิที่เอมิเซลลูโลสมีการสลายตัวสูงสุด (T_{sh}) 298.00 องศาเซลเซียส อัตราการสลายตัวสูงสุดของเซลลูโลส (dm/dt_{peak}) 8.45 มิลลิกรัมต่ออนาที อุณหภูมิที่เซลลูโลสมีการสลายตัวสูงสุด (T_{peak}) 347.70 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิที่เซลลูโลสไม่มีการสลายตัว (T_{offset}) 386.43 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 ตัวอย่างกราฟองค์ประกอบเชิงประมาณของกระถินยักษ์

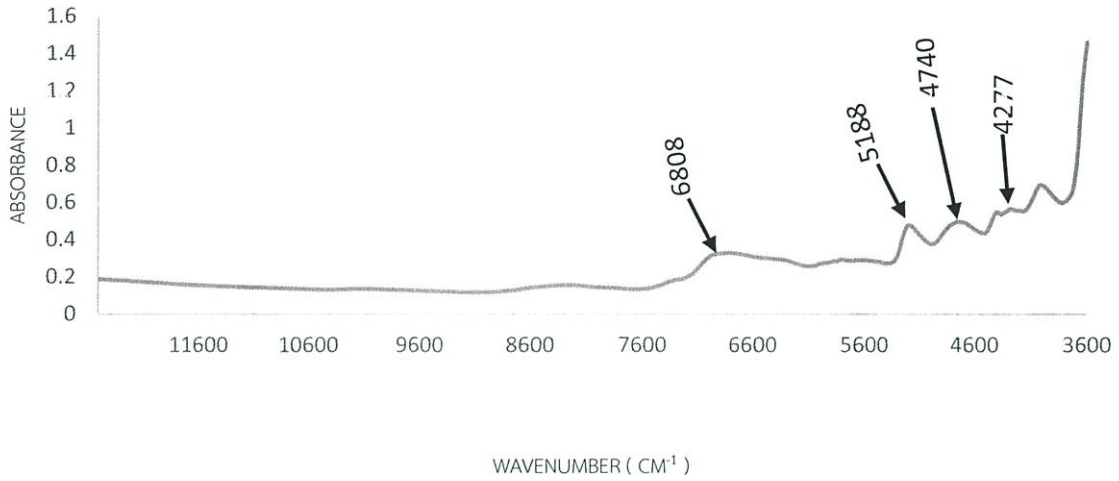


รูปที่ 4.2 ตัวอย่างกราฟ First derivative

4.5 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสเปกตรัมของลำต้นกระถินยักษ์โดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ในการวิเคราะห์สเปกตรัมเฉลี่ยของลำต้นกระถินยักษ์ทั้ง 3 ส่วน คือ ส่วนโคนลำต้น ส่วนกลางลำต้น และส่วนปลายลำต้นที่ได้จากเครื่อง FT-NIR (MPA, Bruker, Germany) ที่ wavenumber ระหว่าง $12500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ($800\text{--}2500\text{ nm}$) แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าพีคที่ 6942 cm^{-1} (1440 nm) เกิดการดูดซับคลื่นของ cellulose พีคที่ 5188 cm^{-1} (1928 nm) เกิดการดูดซับคลื่นของ water พีคที่ 4740 cm^{-1} (2110 nm) เกิดการดูดซับคลื่นของ starch และพีคที่ 4277 cm^{-1} (2338 nm) เกิดการดูดซับคลื่นของ cellulose ตามลำดับ

AVERAGE RAW SPECTRUM



รูปที่ 4.3 สเปกตรัมเฉลี่ยของลำต้นกระถินยักษ์

4.6 ผลการทำนายค่าความร้อนของลำต้นกระถินยักษ์ด้วยวิธี Partial Least Squares Regression

ค่าทางสถิติของค่าความร้อนของลำต้นกระถินยักษ์ที่ใช้สร้างสมการทำนายโดยใช้วิธี Partial Least Squares Regression จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ แสดงดังตารางที่ 4.7 ซึ่งผลการสร้างสมการทำนายค่าความสัมพันธ์ มีรายละเอียดดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.7 ค่าทางสถิติของค่าความร้อนที่ใช้สร้างสมการ

	Heat value				
	N	MAX (J/g)	MIN (J/g)	MEAN (J/g)	SD
Calibration	84	18651.5	17636.5	18179.4	252.1
Validation	36	18614.0	17749.0	18160.4	228.4

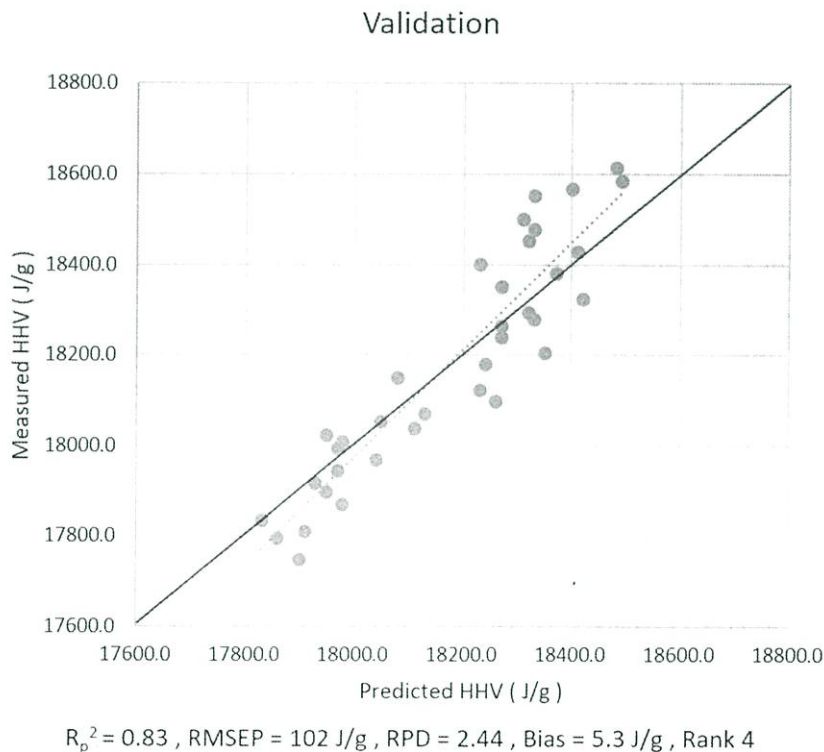
ตารางที่ 4.8 ผลการสร้างสมการและทำนายค่าความร้อนของลำต้นกระถินยักษ์โดยวิธี Partial Least Squares Regression

	Heat value						
	Preprocessing	Rank	R^2	RMSEE(J/g)	RMSEP(J/g)	RPD	Bias(J/g)
Calibration	Second derivative	4	0.79	108	-	2.17	-
Validation	Second derivative	4	0.83	-	2.44	102	5.3

หมายเหตุ : RPD= Ratio of prediction to deviation, Bias= error, SEP= Standard error of Prediction, RMSEE= Root Mean Square Error of Estimation, RMSEP= Root Mean Square Error of Prediction, R^2 = coefficient of determination,

4.7 ผลการสร้างสมการทำนายค่าความร้อนสูง

จากตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.4 ผลการทำนายค่าความร้อนสูงเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้โดยวิธีมาตรฐานโดยมีการจัดการสเปกตรัมเบื้องต้นแบบ Second derivative มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination; R^2) เท่ากับ 0.83, ค่ารากที่สองของความถูกต้องของการทำนายเฉลี่ยยกกำลังสองของการพิสูจน์แบบไขว้ (Root Mean Square Error of Prediction; RMSEP) เท่ากับ 2.44 J/g, Bias เท่ากับ 5.3 J/g

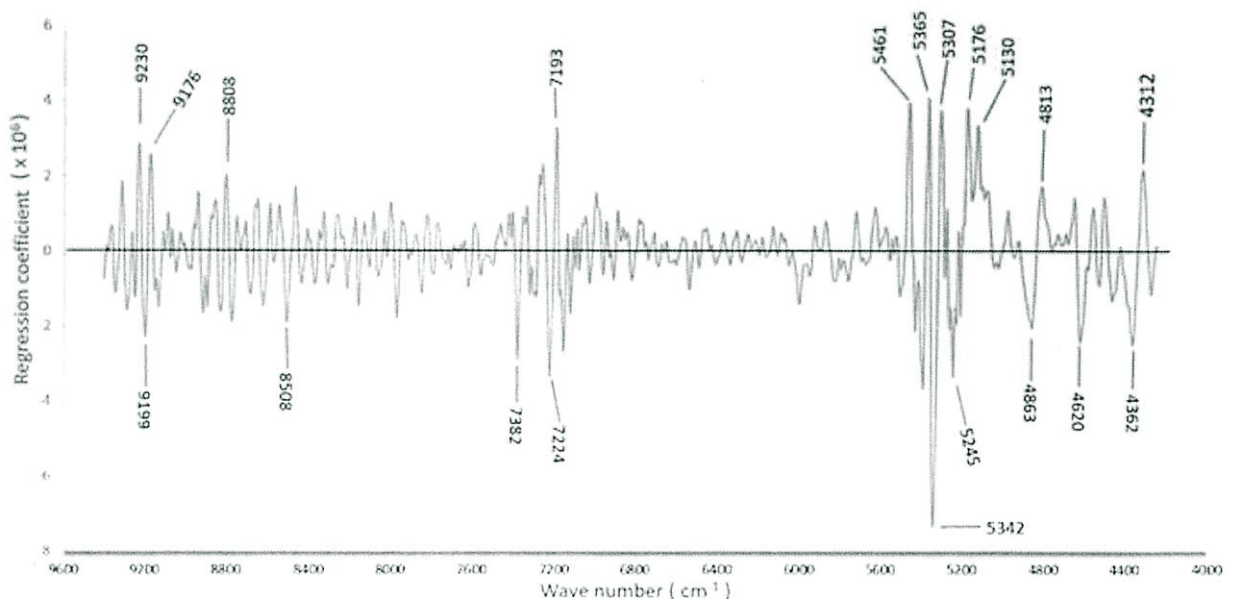


รูปที่ 4.4 การเปรียบเทียบค่าความร้อนสูงที่ทำนายโดยวิธีเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีกับค่าที่วัดจากวิธีมาตรฐาน

ค่า Regression coefficient ถูกใช้เป็นพื้นฐานแรกในการตรวจผลกระทบของความยาวคลื่นต่างๆ (X-variable) ในการทำนายตัวแปรตาม (Y) และค่าสัมบูรณ์ของ Regression coefficient ที่มีค่าสูงชี้ได้ถึง ความสำคัญของอิทธิพลของความยาวคลื่นนั้นต่อโมเดลอย่างมีนัยสำคัญ

M.J. Feria et al (2011) ได้บอกไว้ว่ากระถินยักษ์ประกอบไปด้วย Cellulose 39.4-44.4%, Hemicellulose 28.9-32.9% และ Lignin 18.4-26.0%

จากรูปที่ 4.5 Regression coefficient plot ของค่าความร้อนสูง พบพีคซึ่งมีความสำคัญต่อการ นำไปใช้ในการทำนายค่าความร้อนสูง ได้แก่ 9230 9199 9176 8808 8508 7382 7224 7193 5461 5365 5307 5176 5130 4813 4620 4362 4312 cm^{-1} (1083 1087 1090 1135 1175 1355 1384 1390 1831 1864 1872 1884 1907 1932 1949 2056 2078 2165 2293 2319 nm) จาก Osborne and Fearn (1986) พีคที่ 5461 cm^{-1} (1831 nm) เป็นการดูดซับคลื่นของ cellulose พีคที่ 9230 cm^{-1} (1083 nm) เป็นการดูดซับคลื่นของกลุ่ม Benzene พีคที่ 7224 cm^{-1} (1384nm) เป็นการดูดซับคลื่น ของกลุ่ม Hydrocarbon, Aromatic พีคที่ 5307 cm^{-1} (1884nm) เป็นการดูดซับคลื่นของ Polysaccharide (starch) และพีคที่ 5342 cm^{-1} (1872nm) เป็นการดูดซับคลื่นของ Water and Polyvinyl Alcohol



รูปที่ 4.5 Regression coefficient plot ของสมการค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์

สำหรับค่า X-loading weight plot นั้นถ้าความยาวคลื่นที่มีค่า X-loading weight มากแสดงว่ามีความสำคัญต่อการทำนายตัวแปรตาม รูปที่ 4.6 แสดง X-loading weight ของสมการค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์ซึ่งมี 4 factor (rank) ที่สำคัญสำหรับการทำนายผล

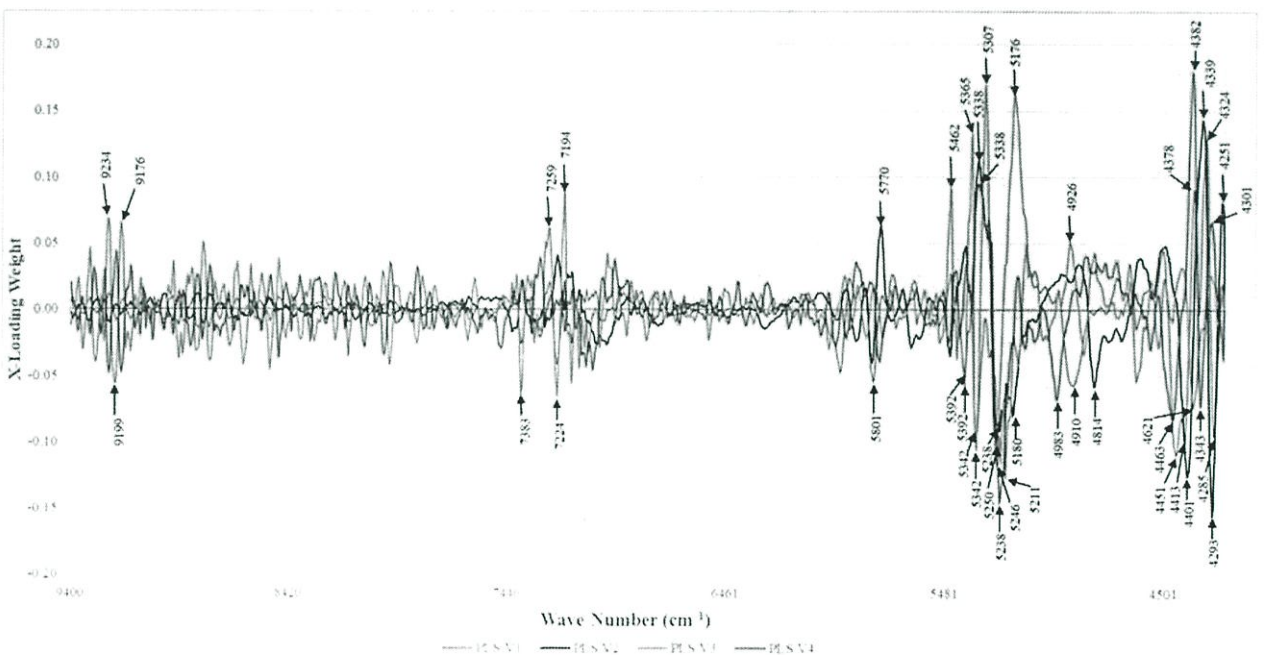
สำหรับ factor 1 พบพีคซึ่งมีความสำคัญต่อสมการที่ wave number เท่ากับ 5801 5392 5342 5250 5176 4910 4451 4413 4378 4324 4285 cm^{-1} (1725 1855 1872 1905 1932 2037 2247 2266 2284 2313 2334 nm)

สำหรับ factor 2 พบพีคซึ่งมีความสำคัญต่อสมการที่ wave number เท่ากับ 5770 5338 5238 5180 4814 4401 4339 4293 4251 cm^{-1} (1733 1873 1908 1931 2077 2272 2305 2329 2352 nm)

สำหรับ factor 3 พบพีคซึ่งมีความสำคัญต่อสมการที่ wave number เท่ากับ 9234 9199 9176 7383 7258 7224 7194 5462 5392 5365 5342 5307 5246 5211 4926 4374 cm^{-1} (1038 1087 1090 1354 1378 1384 1390 1830 1855 1864 1872 1884 1906 1920 2030 2286 nm)

และสำหรับ factor 4 พบพีคซึ่งมีความสำคัญต่อสมการที่ wave number เท่ากับ 5338 5238 4983 4463 4382 4343 4301 cm^{-1} (1873 1908 2007 2242 2282 2303 2325 nm)

จะพบว่าพีคที่ 7194 (1390 nm) คือการดูดซับของ CH_2 พีคที่ 5365 (1864 nm) คือการดูดซับคลื่นของ cellulose พีคที่ 4401 cm^{-1} (2272 nm) starch และพีคที่ 4382 cm^{-1} (2282 nm) คือการดูดซับคลื่นของ amino acid



รูปที่ 4.6 ค่า X-loading weight ของสมการค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลค่าความร้อนสูงของชีวมวลโดย Bomb Calorimeter: กรณีศึกษาลำต้นกระถินยักษ์

สรุปผลค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์ได้ค่าความร้อนสูงเฉลี่ยของกระถินยักษ์จากทั้ง 3 ส่วน คือ ส่วนโคนลำต้น ส่วนกลางลำต้น และส่วนปลายลำต้น ประมาณ 18166.07 J/g เมื่อนำไปเทียบกับชีวมวลชนิดอื่นๆแล้ว พบว่ากระถินยักษ์มีค่าความร้อนที่ค่อนข้างสูง อีกทั้งยังมีการสนับสนุนให้ปลูกไม้โตเร็ว ดังนั้นกระถินยักษ์จึงเหมาะสมที่จะนำมาทำเป็นพลังงานทดแทนในการเผาไหม้ (combustion) ได้เนื่องจากมีค่าความร้อนที่สูง

5.2 สรุปผลปริมาณความชื้นของลำต้นกระถินยักษ์

สรุปผลปริมาณความชื้นของกระถินยักษ์ได้ค่าความชื้นเฉลี่ยของกระถินยักษ์จากทั้ง 3 ส่วน คือ ส่วนโคนลำต้น ส่วนกลางลำต้น และส่วนปลายลำต้น เท่ากับ 8.6703 8.6182 และ 8.3876 %db ตามลำดับ เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับกันแล้วทั้ง 3 ส่วน พบว่ามีปริมาณความชื้นที่แตกต่างกันไม่มากจึงไม่มีผลต่อตัวอย่างและการทดลอง และเนื่องจากปริมาณความชื้นของกระถินยักษ์ทั้งสามส่วนนั้นไม่มีความหลากหลายจึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาทำแบบจำลองทำนายค่าความชื้นได้

5.3 สรุปผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงประมาณ

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงประมาณของกระถินยักษ์นั้น พบว่ากระถินยักษ์มีปริมาณความชื้น (moisture content) ร้อยละ 7.69 มีปริมาณคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) ร้อยละ 9.39 มีปริมาณไอระเหย (volatile matter) ร้อยละ 81.74 ซึ่งถือว่าสูง และปริมาณขี้เถ้าเพียง 1.18 % ซึ่งถือว่าค่อนข้างน้อย นั้นแสดงว่ากระถินยักษ์ค่อนข้างเหมาะในการนำไปใช้ในกระบวนการการไพโรไลซิสในอนาคต

5.4 สรุปผลการวิเคราะห์ลักษณะสเปกตรัมของลำต้นกระถินยักษ์โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

จากการวิเคราะห์สเปกตรัมดั้งเดิม (raw spectrum) ที่เกิดจากการดูดกลืนแสงของลำต้นกระถินยักษ์ในช่วงจำนวนคลื่น 12500-4000 cm^{-1} ความยาวคลื่น 800-2500 nm ด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer (MPA, Bruker, Germany) พบว่า สเปกตรัมดั้งเดิมพบว่าเกิดการดูดซับคลื่นของลำต้นกระถินยักษ์เกิดขึ้นที่ความยาวคลื่น 6942 cm^{-1} (1440 nm) และ 4277 cm^{-1} (2338nm) ซึ่งเป็นพีคที่เกิดการดูดซับคลื่นของ

cellulose ที่ความยาวคลื่น 5188 cm^{-1} (1928 nm) ซึ่งเป็นพีคที่เกิดการดูดซับคลื่นของ water และ 4740 cm^{-1} (2110 nm) ซึ่งเป็นพีคที่เกิดการดูดซับคลื่นของ starch

5.5 สรุปผลการทำนายค่าความร้อนของลำต้นกระถินยักษ์ด้วยวิธี Partial Least Squares Regression

ในการทำนายค่าความร้อนสูงของลำต้นกระถินยักษ์โดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีพบว่า มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination; R^2) เท่ากับ 83 RMSEP เท่ากับ 102 J/g และค่า RPD เท่ากับ 2.44 ซึ่งค่า R^2 (Williams, 2007) ช่วง 50-64% ใช้ได้สำหรับการแบ่งกลุ่มอย่างหยาบ 66-81% ใช้ได้สำหรับการแบ่งกลุ่มและการประมาณค่า 83-90 ควรใช้ด้วยความระมัดระวังในการนำไปประยุกต์ใช้ รวมถึงงานวิจัย สำหรับ RPD ช่วง 2.4-3.0 ใช้สำหรับคัดเลือก (แบ่งกลุ่ม) แบบหยาบๆ อย่างไรก็ตามในการที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานดังกล่าวหากมีการยอมรับค่าความผิดพลาดเฉลี่ย (Bias) ซึ่งมีค่าน้อยคิดเป็น 0.03% ของค่าเฉลี่ย ดังนั้นสามารถนำไปใช้งานได้ แทนวิธีการเดิมซึ่งใช้เวลาค่อนข้างนาน โดยใช้เวลาในการเตรียมตัวอย่างประมาณ 30 นาทีต่อหนึ่งตัวอย่าง และใช้เวลาในการวัดประมาณ 17 นาทีต่อหนึ่งตัวอย่าง หากใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีจะใช้เวลาเพียง 2 นาที

5.6 ข้อเสนอแนะ

ในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและการอัดเม็ด เนื่องจากอุปกรณ์ไม่เพียงพอจึงทำให้ใช้เวลาในส่วนนี้ไปมาก หากมีอุปกรณ์ที่เพียงพออาจจะทำให้ประหยัดเวลาและอาจจะได้จำนวนตัวอย่างที่มากกว่านี้ ทำให้ได้ตัวอย่างมาทำการทดลองเพียง 120 ตัวอย่าง แต่หากมีตัวอย่างมากกว่านี้จะทำให้ข้อมูลที่เรามาทำการสร้างแบบจำลองทำนายค่าความร้อนที่หลากหลายมากกว่านี้ ซึ่งอาจทำให้ผลการทำนายหรือแบบทำนายมีค่าที่แม่นยำและน่าเชื่อถือเพิ่มขึ้นไปอีก

ภาคผนวก ก

ผลการวัดค่าความร้อนสูงของกระถินยักษ์

ตารางที่ ก.1 ผลค่าความร้อนสูงของลำต้นกระถินยักษ์ส่วนโคนต้น

ตัวอย่าง	น้ำหนัก (g.)	ค่าความร้อน (J/g)	หมายเหตุ
1A	0.4697	18210	
	0.5315	18144	
2A	0.5091	18653	
	0.5663	18650	
3A	0.5226	18260	
	0.5423	18290	
4A	0.5619	18034	
	0.5690	18162	
5A	0.5309	18546	
	0.5102	18582	
6A	0.5598	18363	
	0.5486	18225	
7A	0.5265	18576	
	0.5251	18595	
8A	0.5303	18317	
	0.5314	18411	
9A	0.5050	18641	
	0.5152	18487	
10A	0.5199	18026	
	0.4856	18253	
11A	0.5089	18294	
	0.5090	18122	

ตัวอย่าง	น้ำหนัก (g.)	ค่าความร้อน (J/g)	หมายเหตุ
12A	0.5479	18328	
	0.5192	18609	
13A	0.5586	18385	
	0.5276	18246	
14A	0.5462	18194	
	0.5472	18155	
15A	0.5134	18461	
	0.4747	18390	
16A	0.5191	18191	
	0.5339	18346	
17A	0.5012	18448	
	0.5363	18065	
18A	0.5118	18418	
	0.5265	18439	
19A	0.5411	18432	
	0.5575	18418	
20A	0.5097	18435	
	0.5322	18310	

ตารางที่ ก.2 ผลการวัดค่าความร้อนสูงของลำต้นกระถินยักษ์ส่วนกลางลำต้น

ตัวอย่าง	น้ำหนัก (g.)	ค่าความร้อน (J/g)	หมายเหตุ
1B	0.4497	18559	
	0.5378	18669	
2B	0.562	18423	
	0.5539	18484	
3B	0.5460	18190	
	0.5408	18307	
4B	0.5696	18194	
	0.5605	18130	
5B	0.5311	18511	
	0.5279	18595	
6B	0.5565	18528	
	0.5457	18474	
7B	0.5039	18375	
	0.5123	18354	
8B	0.5011	18528	
	0.5167	18446	
9B	0.5593	18057	
	0.4966	18422	
10B	0.4438	17494	
	0.5154	18041	
11B	0.5165	18557	
	0.4335	18538	

ตัวอย่าง	น้ำหนัก (g.)	ค่าความร้อน (J/g)	หมายเหตุ
12B	0.5194	18527	
	0.5222	18400	
13B	0.5392	18402	
	0.5609	17942	
14B	0.5348	18011	
	0.5648	18235	
15B	0.5265	18554	
	0.4978	18256	
16B	0.05137	18359	
	0.5220	18267	
17B	0.5534	18176	
	0.4753	18384	
18B	0.5287	18437	
	0.5082	18471	
19B	0.5220	18444	
	0.5271	18439	
20B	0.5273	18213	
	0.5319	18197	

ตารางที่ ก.3 ผลการวัดค่าความร้อนสูงของลำต้นกระถินยักษ์ส่วนปลายต้น

ตัวอย่าง	น้ำหนัก (g.)	ค่าความร้อน (J/g)	หมายเหตุ
1C	0.4598	18395	
	0.5328	18568	
2C	0.5629	18497	
	0.5182	18585	
3C	0.5363	17948	
	0.5525	18395	
4C	0.5073	18429	
	0.5490	18394	
5C	0.5466	18146	
	0.5081	18490	
6C	0.5070	18171	
	0.5279	18229	
7C	0.5259	18296	
	0.5195	18352	
8C	0.5244	18476	
	0.5281	18083	
9C	0.5309	18333	
	0.5261	18430	
10C	0.4419	18130	
	0.5227	18167	
11C	0.5362	18546	
	0.4996	1858	

ตัวอย่าง	น้ำหนัก (g.)	ค่าความร้อน (J/g)	หมายเหตุ
12C	0.5260	18587	
	0.4926	18593	
13C	0.5452	18416	
	0.5396	18115	
14C	0.4929	18392	
	0.5161	18410	
15C	0.5562	18498	
	0.5235	18458	
16C	0.5444	18311	
	0.523	18394	
17C	0.4804	18218	
	0.5610	18106	
18C	0.5483	18489	
	0.5344	18495	
19C	0.5136	18371	
	0.5003	18255	
20C	0.5051	18202	
	0.5420	18157	

ภาคผนวก ข

ผลการวัดค่าความชื้น

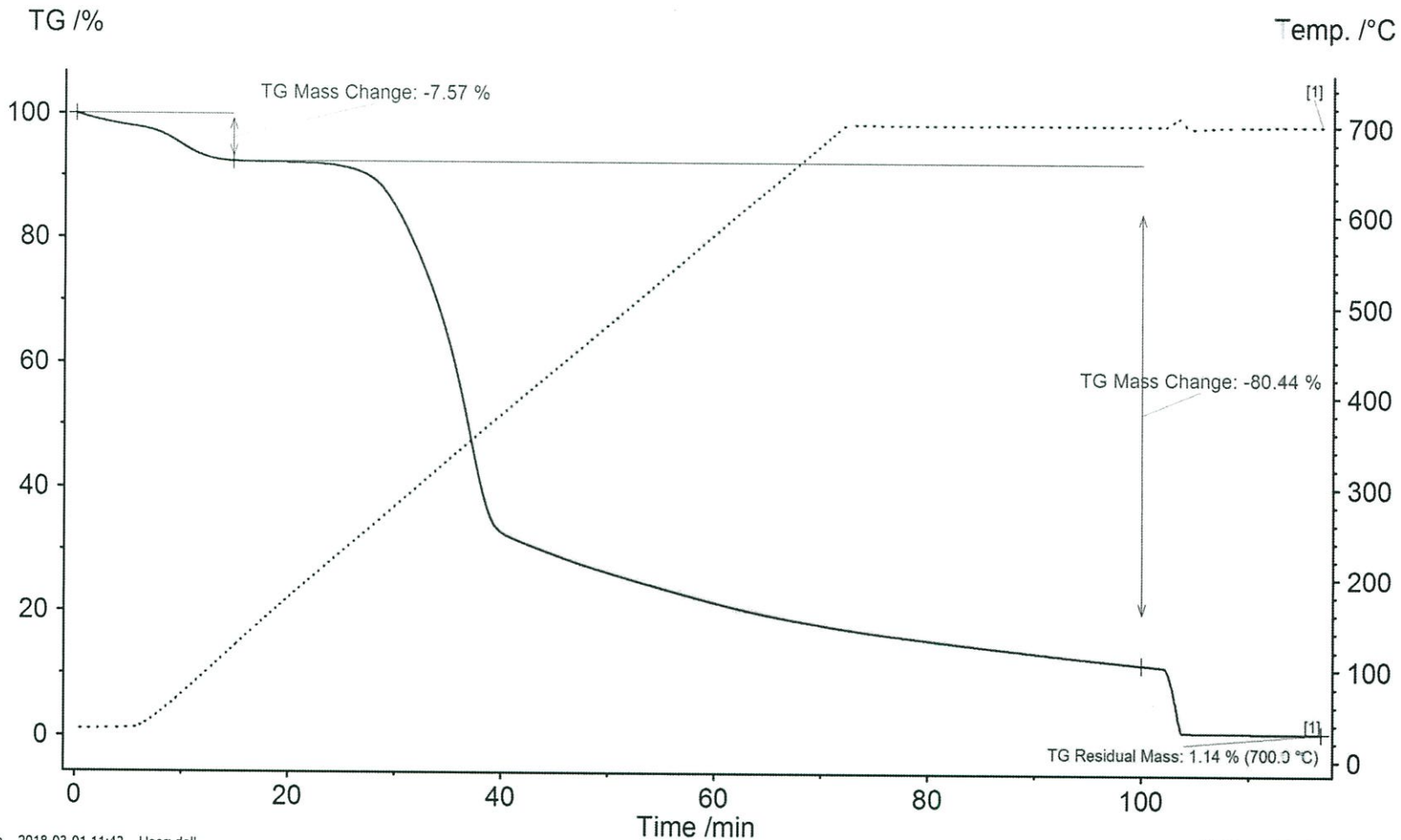
ตารางที่ ข.1

ลำดับ	W can	W can+ sample	W sample	W can+dry sample	W dry sample	Dry basis
1	15.1052	22.6811	7.5759	22.0831	6.9779	8.5699
2	15.8041	24.3422	8.5381	23.655	7.8509	8.7531
3	15.4221	23.2006	7.7785	22.5846	7.1625	8.6003
4	16.2415	23.4792	7.2377	22.901	6.6595	8.6823
5	15.064	22.3351	7.2711	21.755	6.691	8.6699
6	18.1986	26.2164	8.0178	25.5778	7.3792	8.6541
7	15.3272	22.5331	7.2059	21.9652	6.638	8.5553
8	15.2084	22.4932	7.2848	21.9107	6.7023	8.6910
9	15.7115	24.3145	8.603	23.6292	7.9177	8.6553
10	17.6314	26.1222	8.4908	25.4303	7.7989	8.8718
11	15.4075	22.251	6.8435	21.7249	6.3174	8.3278
12	14.7611	22.3181	7.557	21.7382	6.9771	8.3115
13	15.8769	24.2613	8.3844	23.6077	7.7308	8.4545
14	15.2957	22.6229	7.3272	22.0541	6.7584	8.4162
15	15.0276	23.8714	8.8438	23.1808	8.1532	8.4703
16	15.4707	22.4615	6.9908	21.9206	6.4499	8.3862
17	15.063	22.3499	7.2869	21.7871	6.7241	8.3699
18	15.1237	21.759	6.6353	21.2456	6.1219	8.3863
19	15.7714	23.844	8.0726	23.2164	7.445	8.4298
20	17.9956	26.6228	8.6272	25.7939	7.7983	10.6292
21	16.0919	22.3146	6.2227	21.833	5.7411	8.3886
22	17.0531	23.2174	6.1643	22.74	5.6869	8.3947
23	18.0862	24.5466	6.4604	24.0457	5.9595	8.4051
24	17.5783	24.2169	6.6386	23.7042	6.1259	8.3694
25	14.7681	21.5923	6.8242	21.0626	6.2945	8.4153
26	15.1659	21.9821	6.8162	21.4533	6.2874	8.4105
27	15.1396	22.2275	7.0879	21.6812	6.5416	8.3512
28	15.4828	21.7861	6.3033	21.2974	5.8146	8.4047
29	15.713	22.9811	7.2681	22.4164	6.7034	8.4241

ลำดับ	W can	W can+ sample	W sample	W can+dry sample	W dry sample	Dry basis
16	15.4707	22.4615	6.9908	21.9206	6.4499	8.3862
17	15.063	22.3499	7.2869	21.7871	6.7241	8.3699
18	15.1237	21.759	6.6353	21.2456	6.1219	8.3863
19	15.7714	23.844	8.0726	23.2164	7.445	8.4298
20	17.9956	26.6228	8.6272	25.7939	7.7983	10.6292
21	16.0919	22.3146	6.2227	21.833	5.7411	8.3886
22	17.0531	23.2174	6.1643	22.74	5.6869	8.3947
23	18.0862	24.5466	6.4604	24.0457	5.9595	8.4051
24	17.5783	24.2169	6.6386	23.7042	6.1259	8.3694
25	14.7681	21.5923	6.8242	21.0626	6.2945	8.4153
26	15.1659	21.9821	6.8162	21.4533	6.2874	8.4105
27	15.1396	22.2275	7.0879	21.6812	6.5416	8.3512
28	15.4828	21.7861	6.3033	21.2974	5.8146	8.4047
29	15.713	22.9811	7.2681	22.4164	6.7034	8.4241
30	15.267	22.388	7.121	21.8415	6.5745	8.3124

ภาคผนวก ค

กราฟจากกระบวนการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบเชิงปริมาณโดย Thermogravimetric analyzer

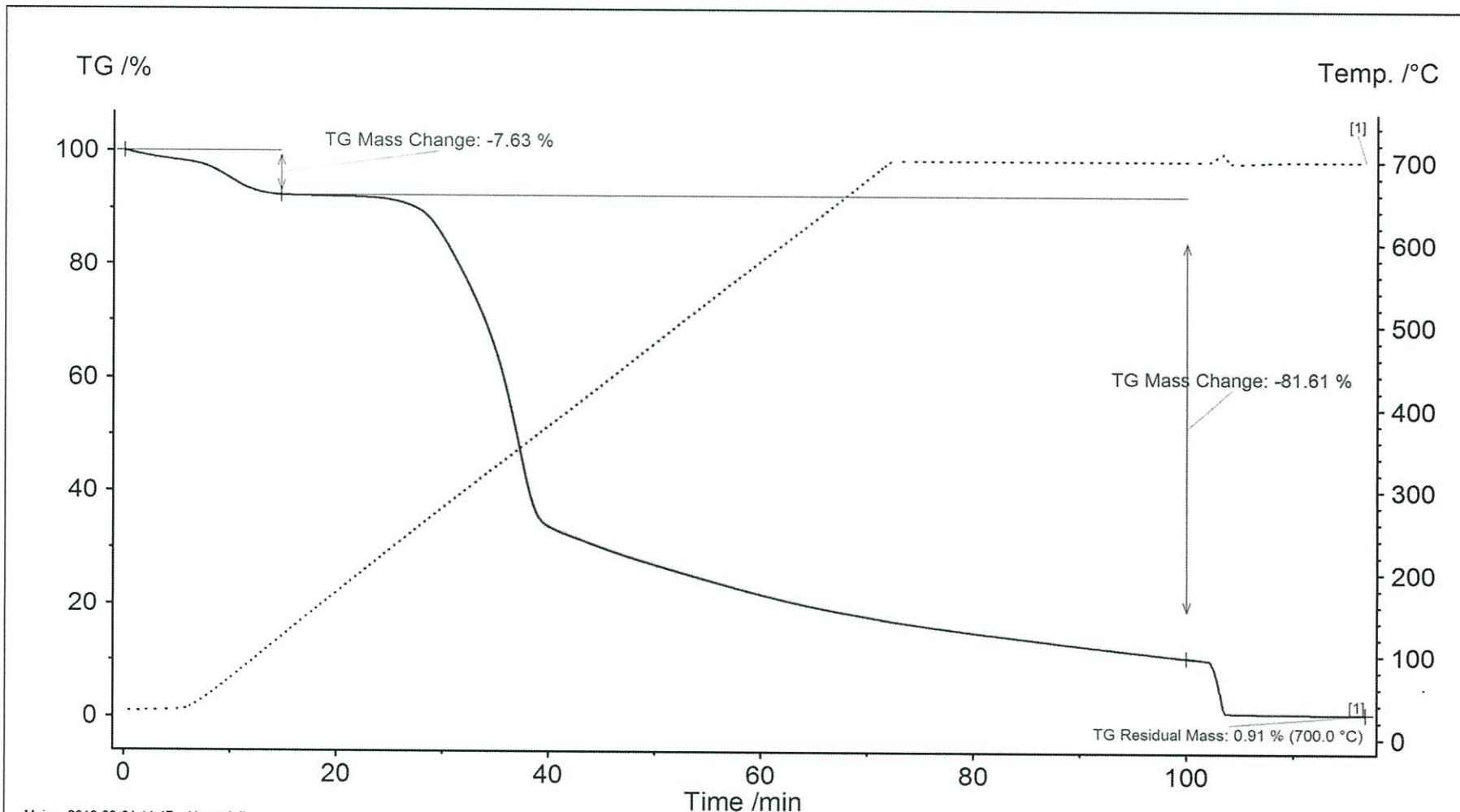


Main 2018-03-01 11:43 User: dell

TGA3+crucible1 final TG.ngb-taa

Instrument : NETZSCH TG 209F3 TGA209F3A-0317-L		File : D:\Leuceana 2017\Project ๓๓๓\2017\real\TGA3+crucible1.ngb-dt6	
Project : 2017	Sample : sample	Sample car./TC : TG 209F3 standard/P	Atmosphere : O2 / N2 / N2
Identity : TGA3+crucible1	Material : Al2O3	Sample mass : 12.7650 mg	Corr/m. range : 120/2000 mg
Date/time : 12/6/2017 6:35:52 PM	Correction file : crucible1.ngb-bt6	Mode/type of meas. : TG/sample with correction	Pre Mment Cycles : 0xVac
Laboratory : Leuceana	Temp. calib. file : Temp.Cal Al2O3_2017.ngb-tt6	Segments : 1-4/4	
Operator : Mild	Range : 32.... 700/0.0....10.0K/min	Crucible : Al2O3	

Created with NETZSCH Proteus software



Main 2018-03-01 11:47 User: dell

TGA4+crucible4 final TG.ngb-taa

Instrument : NETZSCH TG 209F3 TGA209F3A-0317-L		File : D:\Leuceana 2017\Project 2017\real\TGA4+crucible4.ngb-dt6	
Project : 2017	Sample : sample	Sample car./TC : TG 209F3 standard/P	Atmosphere : O2 / N2 / N2
Identity : TGA4+crucible4	Material : Al2O3	Sample mass : 11.9186 mg	Corr/m. range : 120/2000 mg
Date/time : 12/7/2017 11:40:03 AM	Correction file : crucible4.ngb-bt6	Mode/type of meas. : TG/sample with correction	Pre Mment Cycles : 0xVac
Laboratory : Leuceana	Temp. calib. file : Temp.Cal Al2O3_2017.ngb-tt6	Segments : 1-4/4	
Operator : Mild	Range : 32.... 700/0.0....10.0K/min	Crucible : Al2O3	

Created with NETZSCH Proteus software

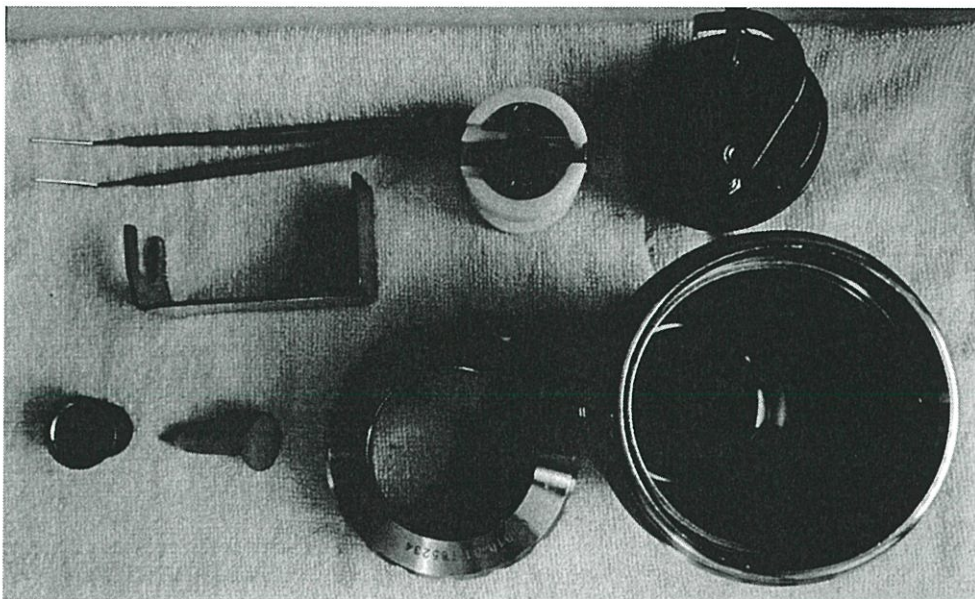
ภาคผนวก ง

วิธีการใช้เครื่อง Bomb Calorimeter

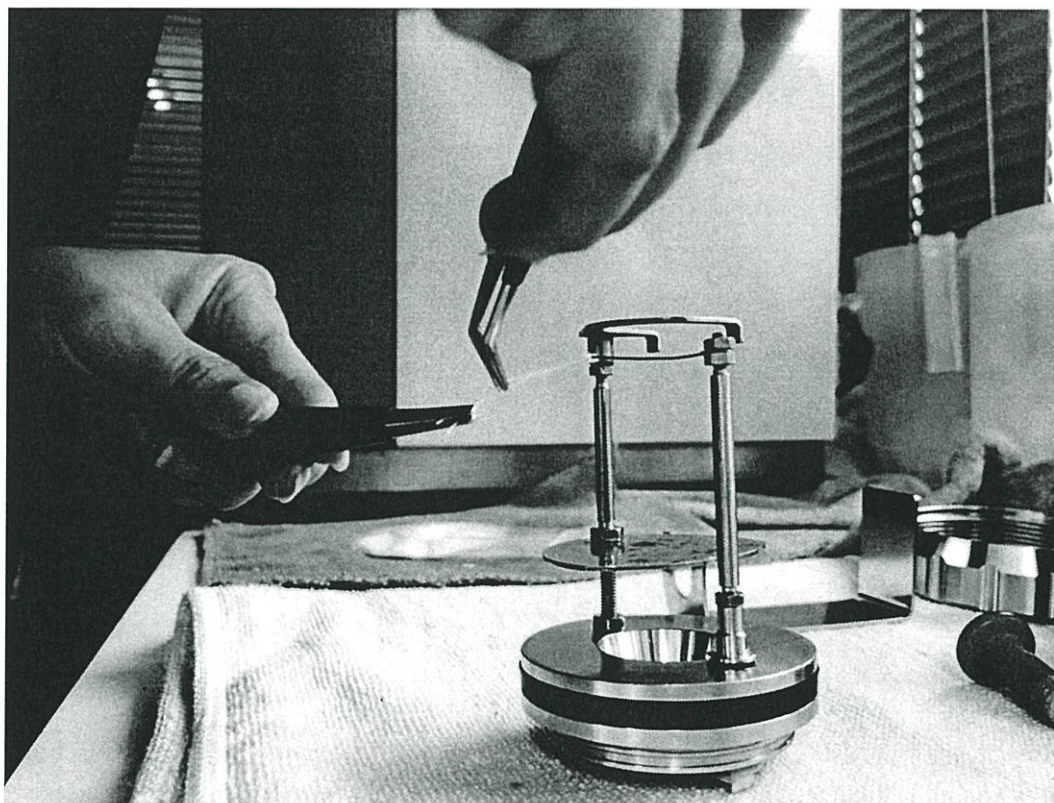
ขั้นตอนการทดลอง

การวัดค่าความร้อนของวัสดุด้วยเครื่อง Bomb Calorimeter system c200

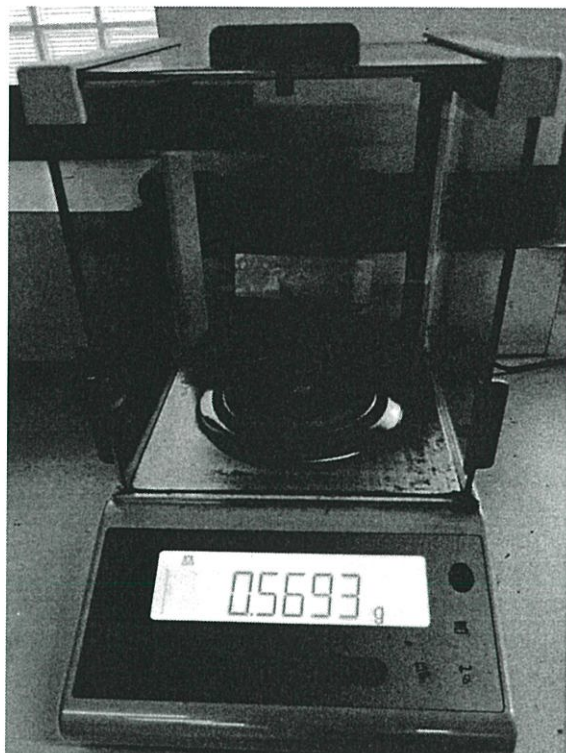
1.เตรียมชุดเวสเซลของ Bomb Calorimeter system c200



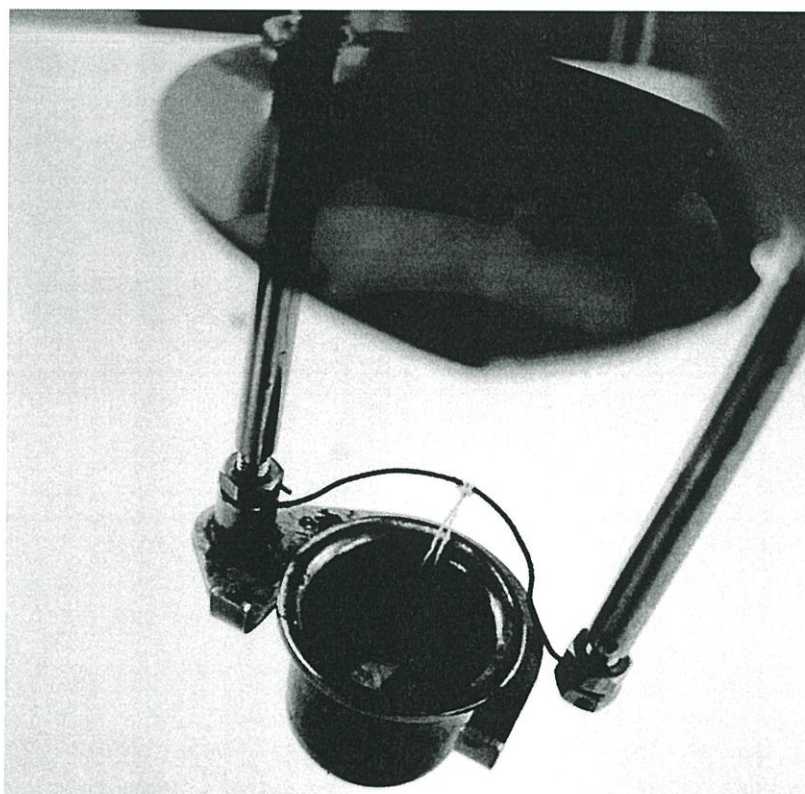
2.นำด้ายฝ้ายผูกกับลวดจุดฉนวน (เพื่อเป็นตัวยึดฉนวนในการเผาไหม้ชีวมวล)



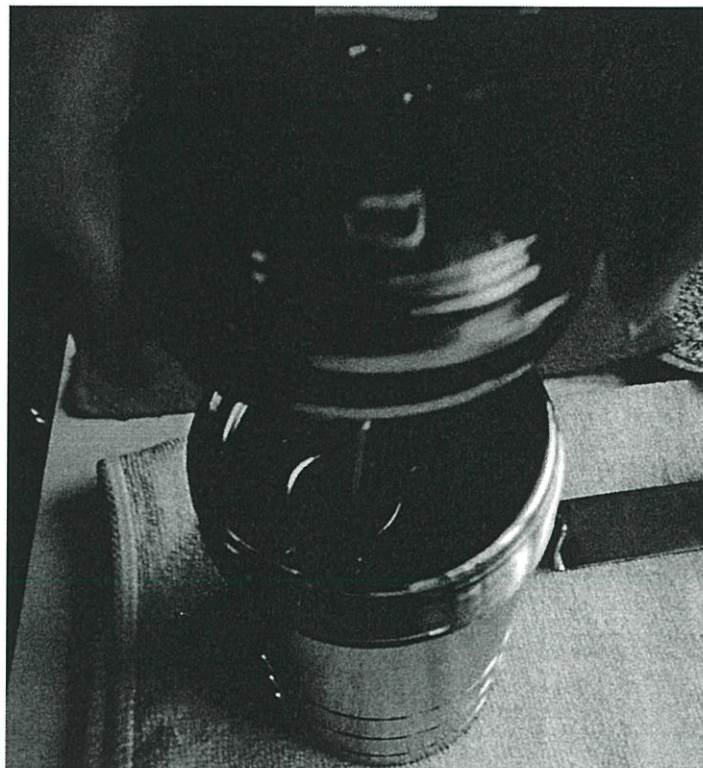
3. ทำการชั่งน้ำหนักวัสดุที่ต้องการวัดค่าความร้อน



4. นำวัสดุที่ต้องการวัดค่าความร้อนใส่ลงในถ้วยของชุด โดยให้วัสดุนั้นวางทับอยู่บนปลายทั้ง 2 ของเส้นด้าย



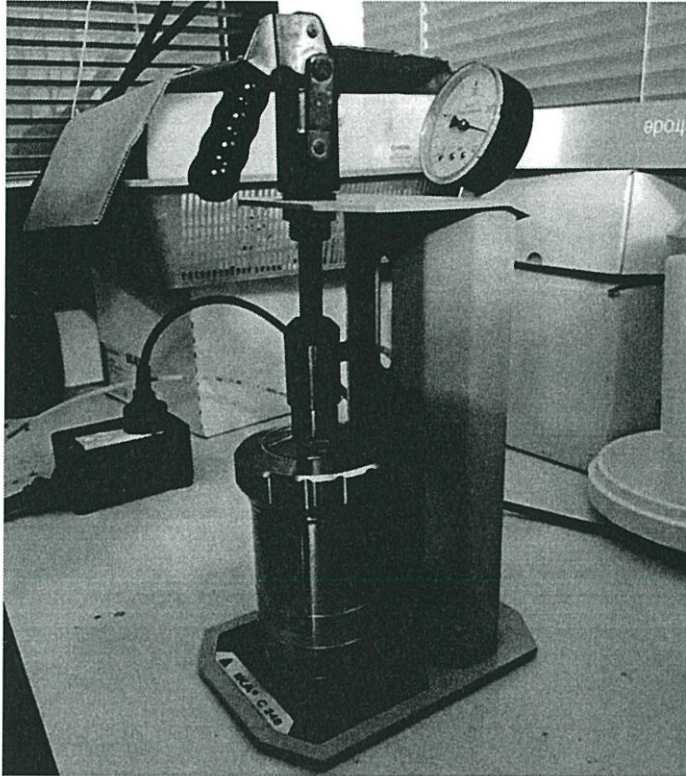
5. นำวัสดุใส่ในเวสเซล



6. ปิดฝาเวสเซลให้เรียบร้อย



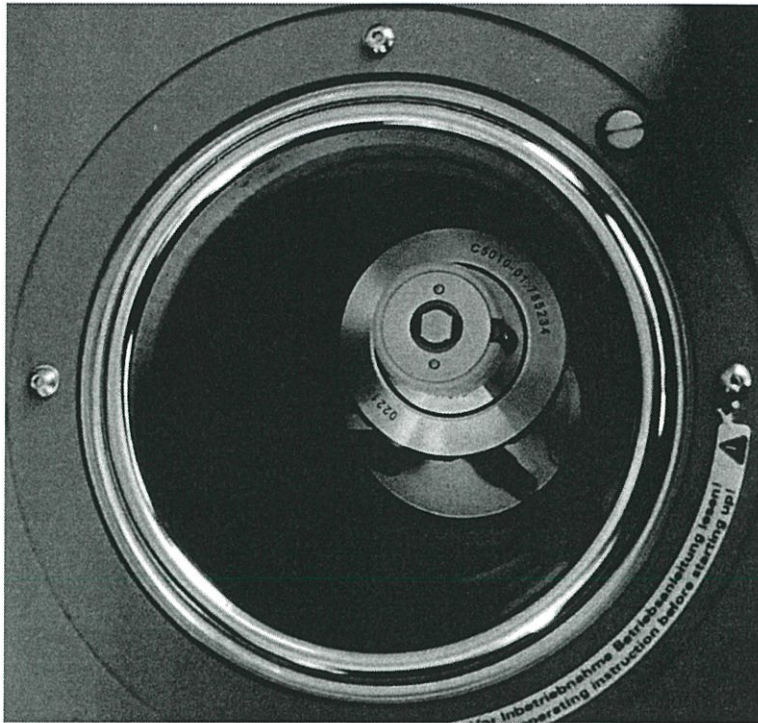
7. นำเวสเซลไปอัดแก๊ส



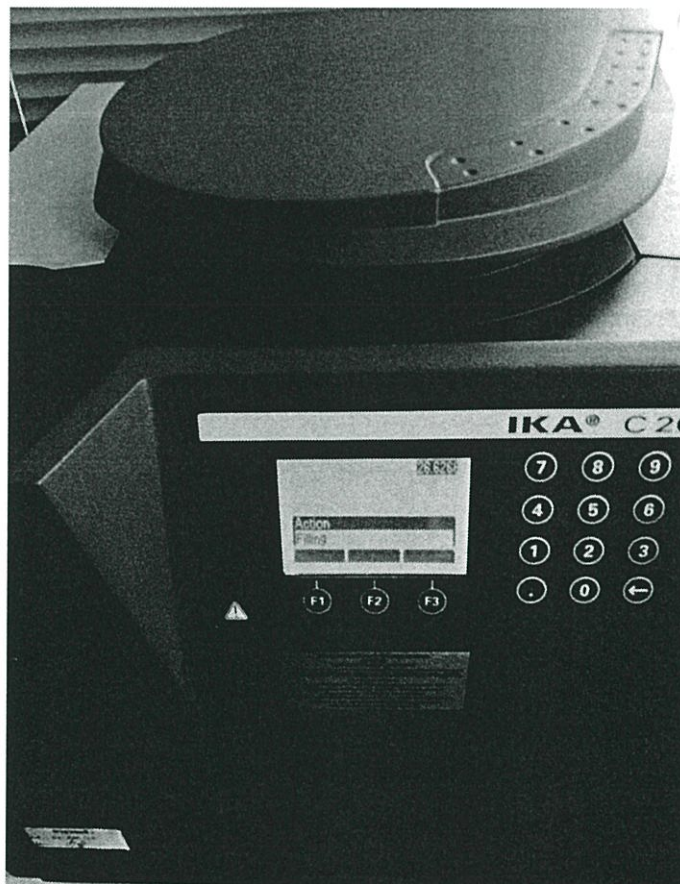
8. ปิดฝาจุดชนวน



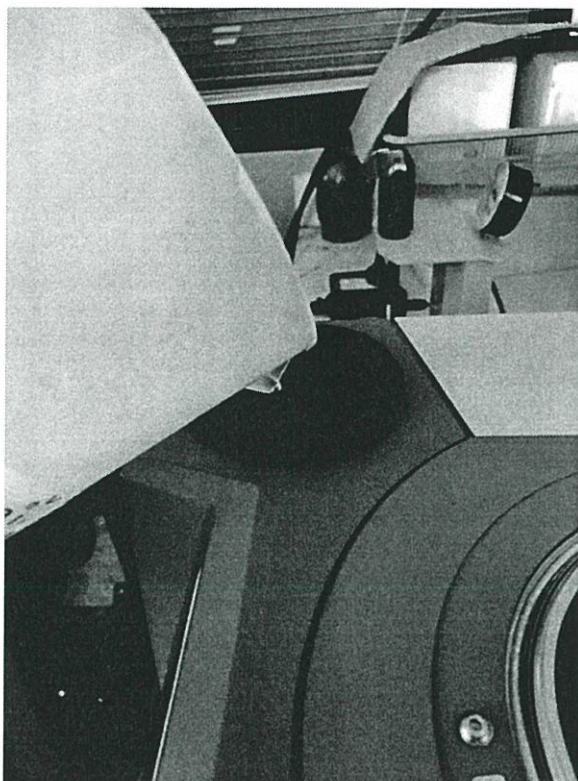
9. นำเวสเซลเข้าเครื่อง Bomb Calorimeter system c200



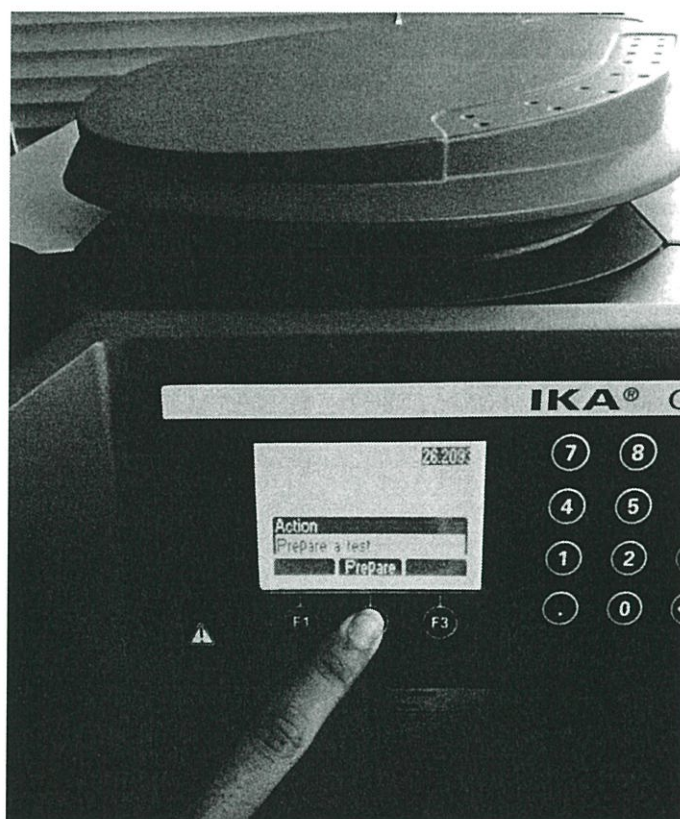
10. ปิดฝาเครื่อง Bomb Calorimeter system c200



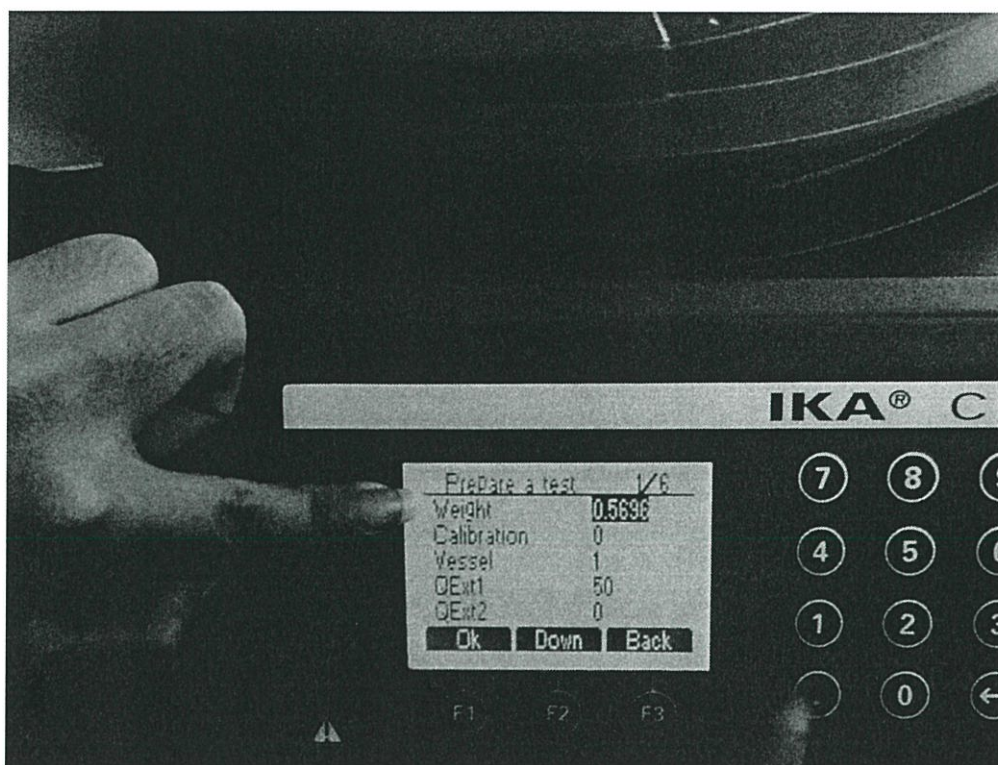
11. นำน้ำที่ได้มีการเติมน้ำคาลิเบลลงไป (ต้องรักษาอุณหภูมิให้ไม่เกิน 25 °C)



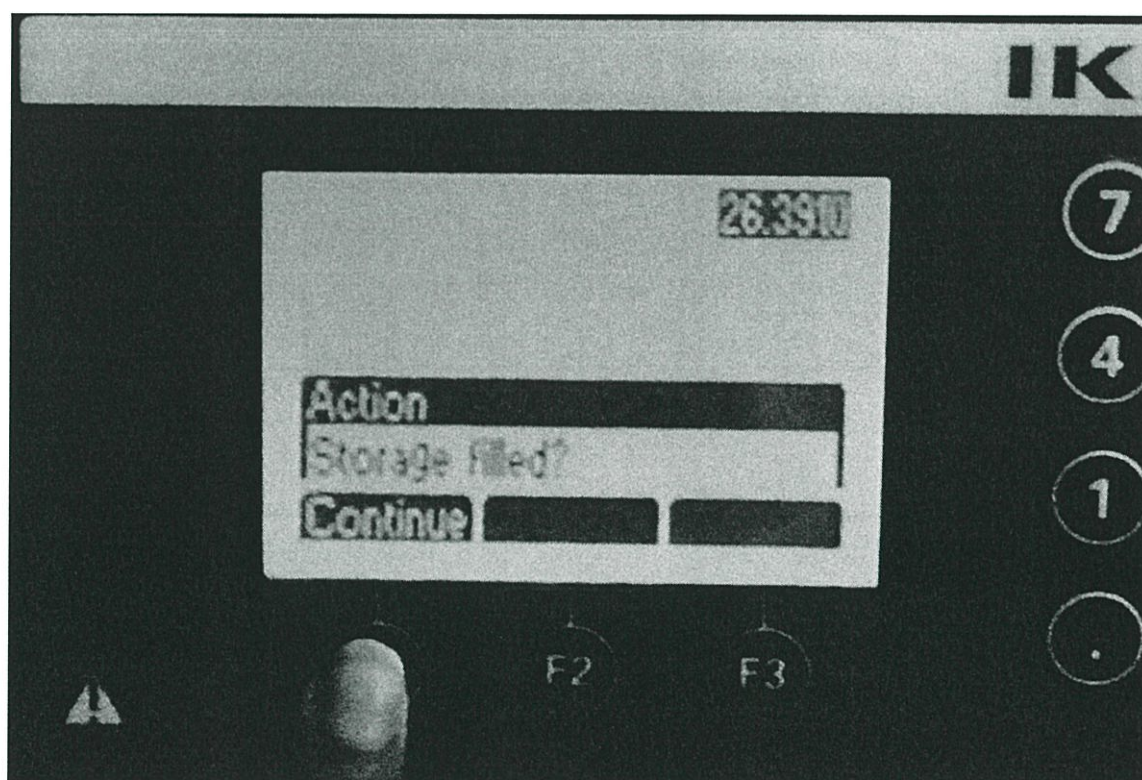
12. กด F2 เพื่อเริ่มการตั้งค่า



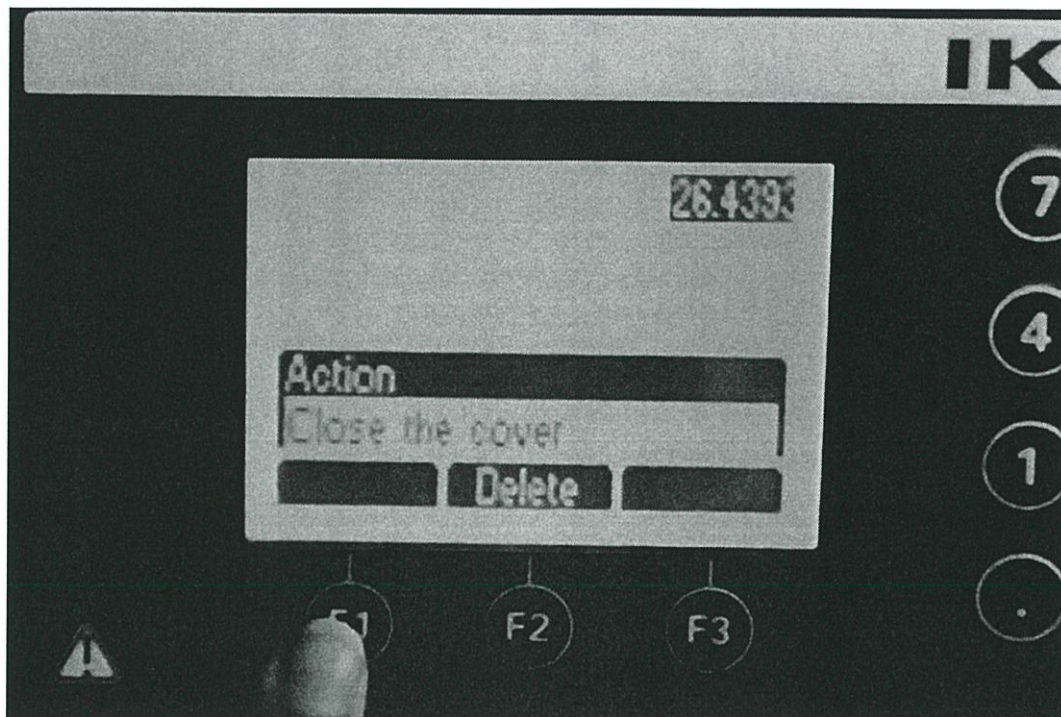
13. ใส่ค่าน้ำหนักของวัสดุที่ต้องการวัดค่าความร้อน ที่เราได้ทำการชั่งน้ำหนักไว้ก่อนหน้าลงในช่อง Weight หลังจากนั้นกำหนดค่าต่างๆเสร็จแล้วกด F1



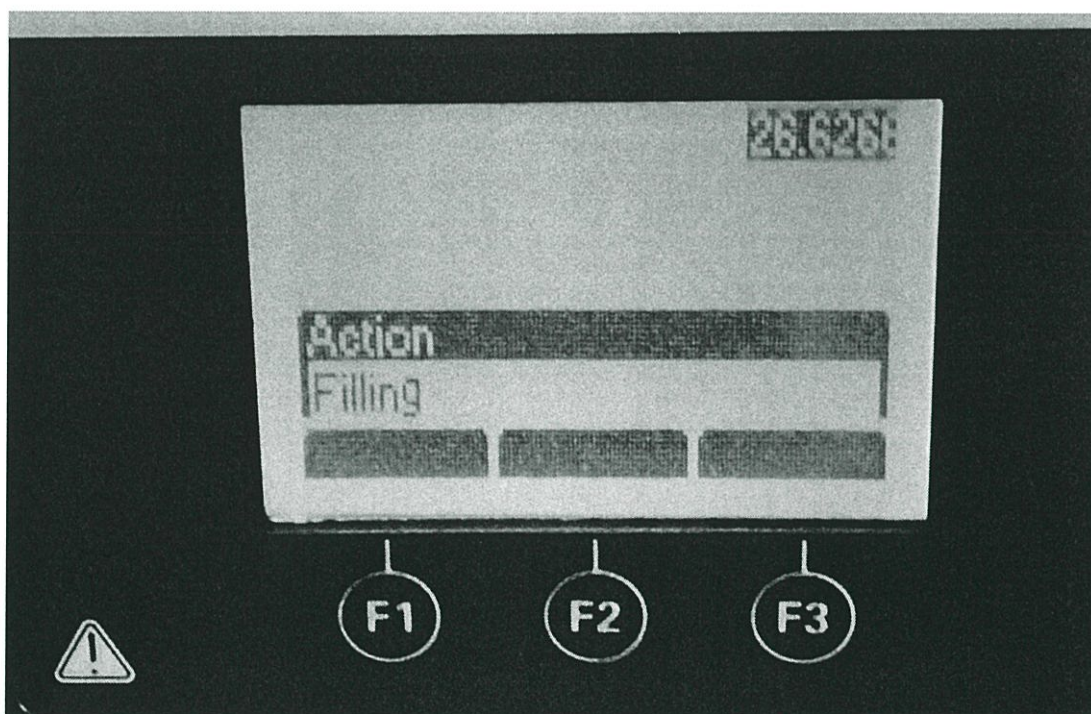
14. เครื่องจะถามว่า Storage filled? ให้กด F1 เพื่อดำเนินการต่อไป



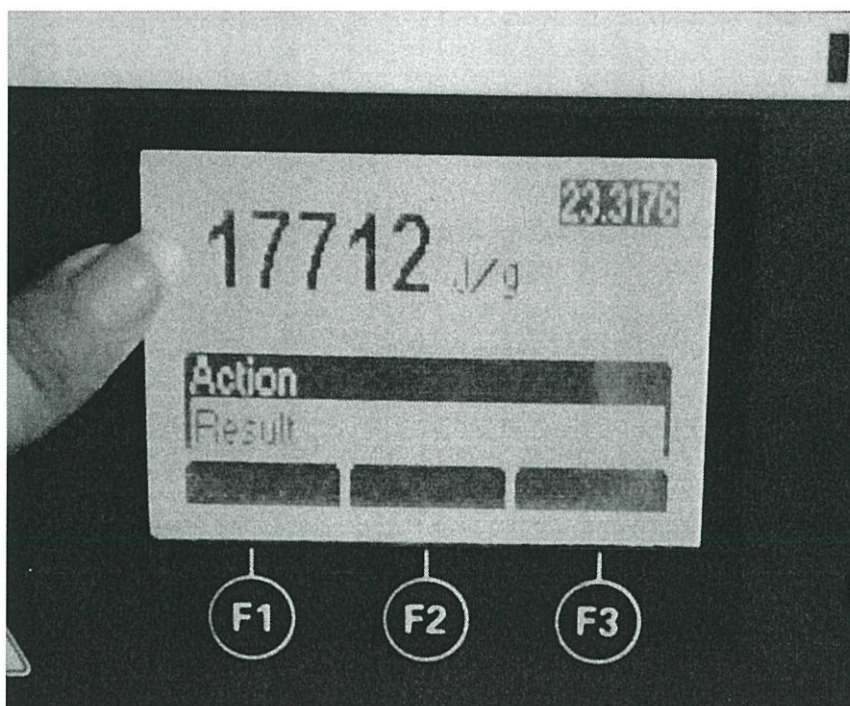
15. จากนั้นเครื่องจะถามอีกว่า Close the cover? ให้กด F1 เพื่อดำเนินการต่อไป



16. จากนั้นเครื่องก็จะ RUN อัตโนมัติ



17. จากนั้นก็รอนเครื่องประมวลผลเสร็จใช้เวลาประมาณ 17 นาที ก็จะได้ค่าความร้อนของวัสดุนั้นๆ ออกมา



เอกสารอ้างอิง

- Aghbashlo, M., Kianmehr, M. H., & Hassan-Beygi, S. R. "Speccific heat and thermal conductivity of berberis fruit (*Berberis vulgaris*)." American Journal of Agricultural and Biological Sciences, 3. 2008. Pp. 330-336
- B.G. Osborne, T. Fearn.(1986). Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis. NEW YORK.Longman Science and Technical, pages 36-40.
- Chueamchaitrakun, P., Chompreeda, P., Haruthaithanasan, V., Suwonsichon, T. and Kasemsamran, S. "Prediction of Pasting and Thermal Properties of Mixed Hom-Mali and Glutinous Rice Flours Using Near Infrared Spectroscopy." Kasetsart J. (Nat. Sci.), 45. 2011. Pp.481-489
- Elfadl, E. et. Al. "Development of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) calibration model for estimation of oil content in a worldwide safflower germplasm collection." International Journal of Plant Production, 4(4). 2010. Pp. 259-270
- J. Posom , P. Sirisomboon.(2017). Evaluation of lower heating value and elemental composition of bamboo using near infrared spectroscopy. Energy, vol. 121, pages 147-158.
- J. Workman, J.R.L. Weyer. (2007). Practical Guide to Interpretive Near-infrared Spectroscopy Taylor and Francis. Boca Raton, pages 240-262.
- Jörg-Peter Conzen. "Multivariate Calibration. A practical guide for developing methods in the quantitative analytical chemistry" Bruker Optik GmbH. 2006. Pp. 116
- M. Morin, S. Pécate. (2017). Kinetic study and modelling of char combustion in TGA in isothermal conditions. Fuel, vol. 203, pages 522-536
- M.J. Feria et al, "Chemical composition of leucaena leucocephala",2011
- Osborne, B.G and Fearn, T. Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis, Longman Scientific & Technical, New York, USA. 1986. Pp. 200

Sirisomboon, P. and Kitchaiya, P. "Physical properties of *Jatropha curcas* L. kernels after heat treatments." *Biosystems Engineering*, 102(2). Pp. 244-250

Sirisomboon, P. and Posom, J. "Thermal properties of *Jatropha curcas* L. kernels a." *Biosystems Engineering*. 2012. Pp. 402-409

Williams, P. 2007. "Near-infrared Technology-Getting the Best Out of Light.." PDK Grain, Nanaimo, Columbia, and Winnipeg, Manitoba, Canada

Yang, J., & Zhao, Y. Y. "Thermal properties of radish and alfalfa seeds." *Journal of Food Process Engineering*, 24. 2001. Pp. 291-313

Yang, W., Siebenmorgen, T. j., Thielen, T. P. H., & Clossen, A. G. "Effect of glass transition on thermal conductivity of rough rice". *Biosystems Engineering*, 84. 2003. Pp. 193-200

Yang, W., Sokhansanj, S., Tang, J., & Winter, P. "Determination of thermal conductivity specific heat and thermal diffusivity of borage seeds". *Biosystems Engineering*, 82. 2002. Pp. 169-176

กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน รายงานพลังงานของประเทศไทย. 2552.

http://www.dede.go.th/dede/index.php?option=com_content&view=article&id=140:-2546-2551-&catid=58&Itemid=68

การส่งเสริมการใช้พลังงานชีวมวลของประเทศไทย. 2556. [Online]. Available:

<http://www.aepd.doe.go.th/?p=11370>. เข้าถึงเมื่อ 20 กันยายน 2530.

ปานมนัส ศิริสมบุรณ์. 2556. เทคโนโลยีเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีสำหรับผลผลิตเกษตรและอาหาร. [Online]. Available: www.nirsresearch.com.

อภิดุล แก้วกับทอง. "การตรวจสอบปริมาณเนื้อเยื่อแห้งของน้ำยางพาราสดและชั้นด้วยวิธีไม่ทำลายโดยเทคนิค Near-infrared spectroscopy" หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต หลักสูตรวิชาวิศวกรรมเกษตร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2555.

<http://www.agrieng.kmitl.ac.th/images/stories/Forms-agricultural/project%20writing%20template.pdf>
<http://www.agrieng.kmitl.ac.th/images/stories/Forms-agricultural/project%20writing%20template.pdf> (วันที่ค้นข้อมูล 12 กันยายน 2560) (นิรนาม a)

<http://www.espthailand.com/article/definition-of-biomass.html>(วันที่ค้นข้อมูล 12 กันยายน 2560) (นิรนาม b)

<http://www.ku.ac.th/e-magazine/jun51/know/know4.htm>(วันที่สืบข้อมูล 12 กันยายน 2560)

<http://www.greencoun.com>(วันที่สืบค้น 14 กันยายน 2560) (นิรนาม c)

<http://www.engineerthailand.com/moisture.html>(วันที่ค้นข้อมูล 11 กันยายน 2560) (นิรนาม d)

(<http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/0830/moisture-content-%E0%B8%84%E0%B8%A7%E0%B8%B2%E0%B8%A1%E0%B8%8A%E0%B8%B7%E0%B9%89%E0%B8%99>) (วันที่ค้นข้อมูล 11 กันยายน 2560) (นิรนาม e)

http://maemohmine.egat.co.th/mining_technology/coal_analysis3.html (วันที่ค้นข้อมูล 11 กันยายน 2560) (นิรนาม f)