

บทที่ 9

การจัดการกับของเสียอย่างมีระบบ : การลดของเสียในกระบวนการทางเคมี (Waste Management : Waste minimization in Chemical Processes)

9. การจัดการกับของเสียอย่างมีระบบ :

การลดของเสียในกระบวนการทางเคมี

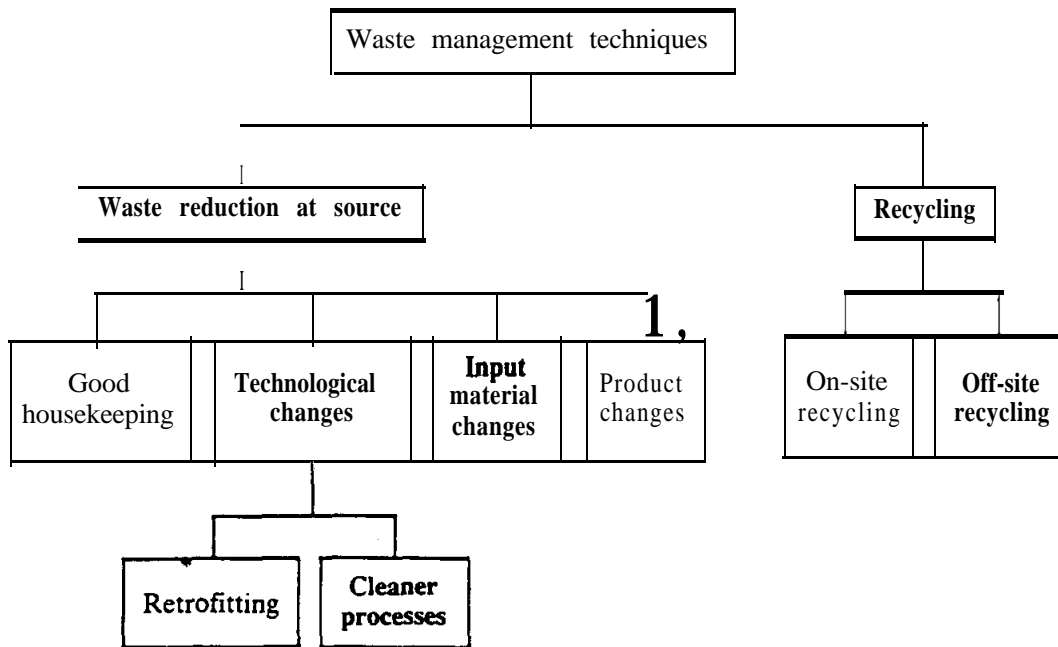
9.1 แนวทางการลดของเสียให้น้อยที่สุด

9.1.1 ทางเลือกในการจัดการกับของเสีย

ในรูปที่ 9.1 แบบแผนของทางเลือกสำหรับการจัดการกับของเสีย ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว มีทางเลือก 2 อย่างที่นิยมในการจัดการกับของเสีย

1. การลดปริมาณของของเสีย (เช่นการลดของของเสียที่แหล่งผลิต)
2. การนำหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่

ด้วยเหตุผลทางเศรษฐกิจและการเมือง ทั้งสองวิธีนี้จะเป็นวิธีที่น่าสนใจมากกว่าวิธีอื่น ๆ อย่างเช่น การบำบัดและการกำจัดของเสีย ในทั้งสองวิธีดังกล่าว วิธีการลดปริมาณของของเสียให้น้อยที่สุดจะน่าสนใจมากกว่าการหมุนเวียนนำกลับมาใช้อีก ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับขั้นตอนต่าง ๆ มากขึ้นในกระบวนการที่จะต้องทำการใช้ของเสียทันทีที่ถูกผลิตขึ้นมา แทนที่จะลดปริมาณของของเสียในตอนเริ่มแรก



รูปที่ 9.1 ทางเลือกสำหรับการจัดการกับของเสีย
คำอธิบายในแผนภาพเฉพาะส่วนที่พิมพ์สีเข้ม

"Good housekeeping" หมายถึงการลดของเสียแบบง่าย ๆ โดยแน่ใจว่าสารเคมีทั้งหมด
ในกระบวนการถูกใช้ทั้งหมดตามกำหนด เช่น ได้มีการป้องกันการรั่ว
ไหลหรือหกเลอะเทอะ

"Technological Changes" หมายถึงการเปลี่ยนแปลงวิธีของกระบวนการที่ใช้ผลิต เช่น
โดยการปรับเปลี่ยนปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการที่เหมาะสม (cleaner
processes)

"Input material Changes" หมายถึง การใช้วัตถุดิบที่แตกต่าง (อาจจะสะอาดกว่า)

"Product Changes" หมายถึงการเปลี่ยนแปลงในรูปแบบที่ลักษณะของผลิตภัณฑ์เพื่อลดของเสียให้น้อยที่สุด เช่น แบตเตอรี่ที่ปราศจากปรอท

นักเคมีจะมีบทบาทอย่างมากในตำแหน่งที่พิมพ์ด้วยหมึกสีเข้มในไดอะแกรม ซึ่งจะได้อธิบายในรายละเอียดต่อไป

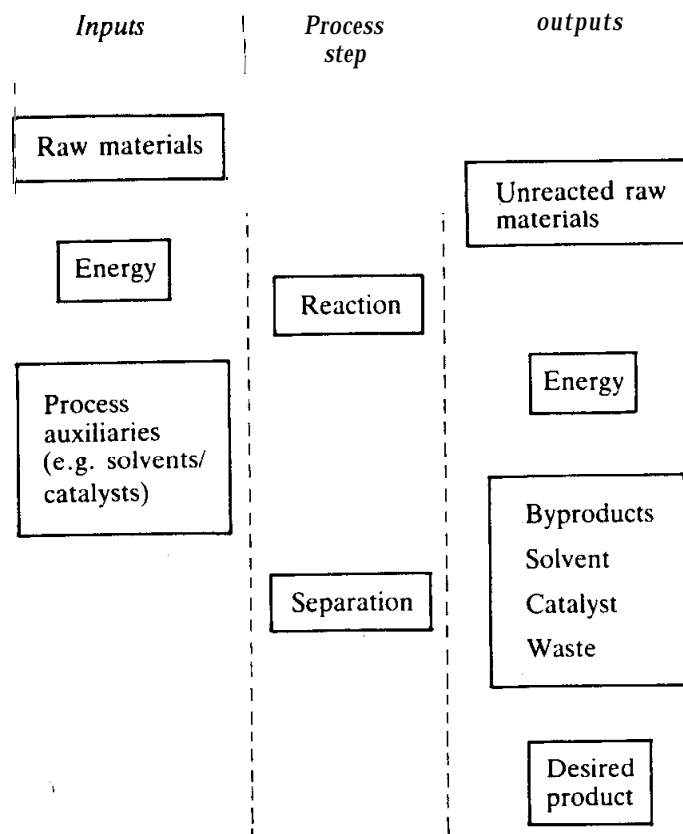
9.1.2 วงจรชีวิตของการวิเคราะห์ (Life-Cycle Analysis, LCA)

มีความสำคัญที่จะต้องพิจารณาการประยุกต์ที่เป็นไปได้กว้างขวางที่สุดของการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ในกระบวนการการเปลี่ยนแปลงในกระบวนการหรือวัตถุดิบอาจจะลดการผลิตของเสียในขั้นตอนหนึ่งในกระบวนการ แต่อาจจะเพิ่มของเสียในขั้นตอนอื่นหรือจากผลิตภัณฑ์สุดท้าย

เทอมที่ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางคือ วงจรชีวิตของการวิเคราะห์ (Life-Cycle Analysis, LCA) ซึ่งทุก ๆ ขั้นตอนในการผลิตของผลิตภัณฑ์ การใช้และการกำจัดถูกนำมาพิจารณาและมีการประเมินโดยรวมของผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ยกตัวอย่างในชีวิตประจำวันของการวิเคราะห์เช่นนี้ ให้พิจารณาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจากการกำจัดผ้าอ้อม ซึ่งอาจจะถูกพิจารณาได้ว่าเป็น "environmentally unfriendly" ที่มีผลิตภัณฑ์ซึ่งก่อให้เกิด (ของเสียที่เป็นพลาสติกที่ไม่สลายตัว โดยประมาณคิดเป็นถึง 20% ของของเสียทั้งหมดที่มาจากบ้านเรือน) ความห่วงใยก็ยิ่งเพิ่มขึ้นเกี่ยวกับการใช้สารฟอกให้ขาว (bleaching agent) สำหรับเยื่อกระดาษในการผลิตผลิตภัณฑ์เหล่านี้ ซึ่งเป็นตัวผลิต dioxins ในตอนแรกทางเลือกคือการใช้ผ้าอ้อมที่ทำด้วยผ้าฝ้ายแบบสมัยก่อนที่สามารถนำมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งดูเหมือนว่าดีต่อสิ่งแวดล้อมมาก

อย่างไรก็ดีวงจรชีวิตของผ้าอ้อมชนิดนี้จะเกี่ยวข้องกับขั้นตอนต่าง ๆ ในการทำความสะอาด ซึ่งจะผลิตน้ำเสียที่มีผงซักฟอกเป็นองค์ประกอบและใช้พลังงานจำนวนมาก ผู้ผลิตผ้าอ้อมชนิดใช้แล้วทิ้งมักจะโต้แย้งว่าผลิตภัณฑ์ของเขาดีกว่า บนฐานของการวิเคราะห์วงจรชีวิต แต่อย่างไรก็ดี การโต้แย้งทั้งหลายเช่นนี้ ปัญหาก็คือ การเปรียบเทียบชนิดของของเสีย (พลาสติกจากผ้าอ้อมชนิดที่ใช้แล้วทิ้ง) กับปัญหาอื่น (ผงซักฟอกที่ใช้ในการทำความสะอาดผ้าอ้อมและการใช้พลังงาน) ซึ่งจะกลายเป็นการตัดสินใจทางด้านการเมืองมากกว่าทางด้านวิทยาศาสตร์

9.2 ทำไมกระบวนการทางเคมีจึงผลิตของเสีย



รูปที่ 9.2 แก้วโครงการกระบวนการผลิตแบบง่าย ๆ

9.2.1 ปริมาณสัมพันธ์การผลิตของของเสีย

ตัวอย่าง



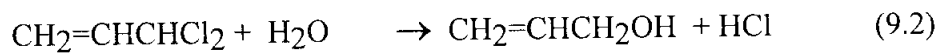
เมื่อ C คือผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ
D คือผลพลอยได้ที่เป็นของเสียจากกระบวนการ

สมการนี้จะเป็นปฏิกิริยาชนิดที่แย่งที่สุดจากจุดการผลิตของของเสีย เนื่องจากมีของเสียถูกผลิตขึ้นมาในปริมาณที่เท่า ๆ กับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ
มีอยู่ 2 คำตอบสำหรับปัญหานี้

1. ใช้กระบวนการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน
2. หาวิธีการใช้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นผลพลอยได้

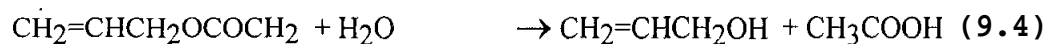
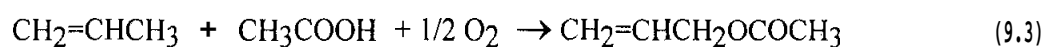
ยกตัวอย่าง การผลิต allyl alcohol

โดยวิธีดั้งเดิม จะผลิต allyl alcohol โดยการใช้น้ำการสลายตัวด้วยด่างของ allyl chloride



ซึ่งจะผลิต HCl เป็นผลพลอยได้ ในปริมาณที่เท่ากับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

กระบวนการที่ดีกว่าในกรณีนี้คือ กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน



จะมีเพียง acetic acid เป็นผลพลอยได้ในขั้นตอนที่ 2 (สมการที่ 9.4) ซึ่งสามารถ นำกลับไปใช้อีกได้ในขั้นตอนที่ 1 (สมการที่ 9.3)

9.2.2 ปฏิกริยาข้างเคียงที่สอง

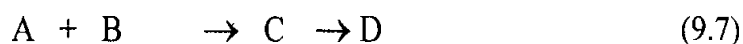
ตัวอย่าง



ในกรณีนี้ เงื่อนไขที่เหมาะสมของปฏิกริยาที่จะให้ค่าความจำเพาะเจาะจงของปฏิกริยามากที่สุดสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ยกตัวอย่างเช่น ปฏิกริยา electrophilic aromatic substitution มักจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นของผสมของไอโซเมอร์ ค่าความจำเพาะเจาะจงของปฏิกริยา สามารถควบคุมได้โดยการเลือกตัวเร่งปฏิกริยาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกริยาที่กำหนดให้

9.2.3 ปฏิกริยาที่เกิดอย่างต่อเนื่อง

ตัวอย่าง

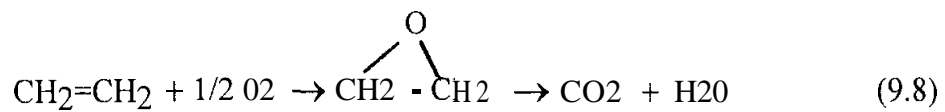


มี 2 แนวทางที่สามารถใช้ในกรณีนี้เพื่อที่จะลดปริมาณของสาร D ที่เกิดขึ้น

1. ปรับเงื่อนไขของปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดการรวมตัวของสาร C แต่จะยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาต่อไปที่จะให้ สาร D

2. ปรับเงื่อนไขที่จะให้สาร C ออกมาจากสาร A และ สาร B น้อย (เพื่อลดโอกาสของการเกิดสาร D ให้น้อยที่สุด) จากนั้นแยกสาร A และสาร B ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาออกแล้วเริ่มปฏิกิริยาอีกครั้งหนึ่ง

ยกตัวอย่าง ethylene oxide ซึ่งถูกผลิตโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของอีทีน



ethylene oxide จะแตกตัวให้ CO_2 และ H_2O ซึ่งสามารถลดลงโดยการเติมตัวหน่วงปฏิกิริยา เช่น ethylene dichloride ซึ่งจะพบว่า ประมาณ 25% ของ ethylene oxide สูญเสียไปโดยการเกิดออกซิเดชัน

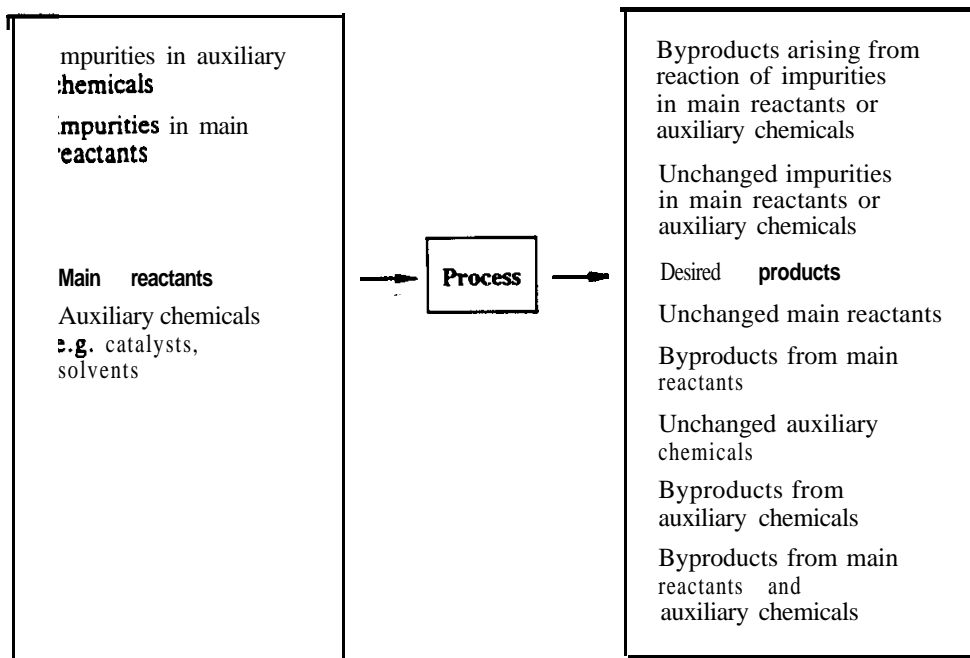
9.2.4 แหล่งอื่นๆ ของของเสียในกระบวนการทางเคมี

1. สิ่งเจือปนในสารตั้งต้นหรือตัวทำละลายที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของปฏิกิริยา
2. ปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ นำไปสู่การปนเปื้อนของผลิตภัณฑ์ที่ในขั้นตอนสุดท้ายด้วยสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ในระหว่างกระบวนการ
3. ตัวทำละลายที่ใช้สำหรับล้างหรือสกัดเอาผลิตภัณฑ์ออกมา
4. กรดหรือเบสที่ใช้สำหรับสารสะเทินผลิตภัณฑ์

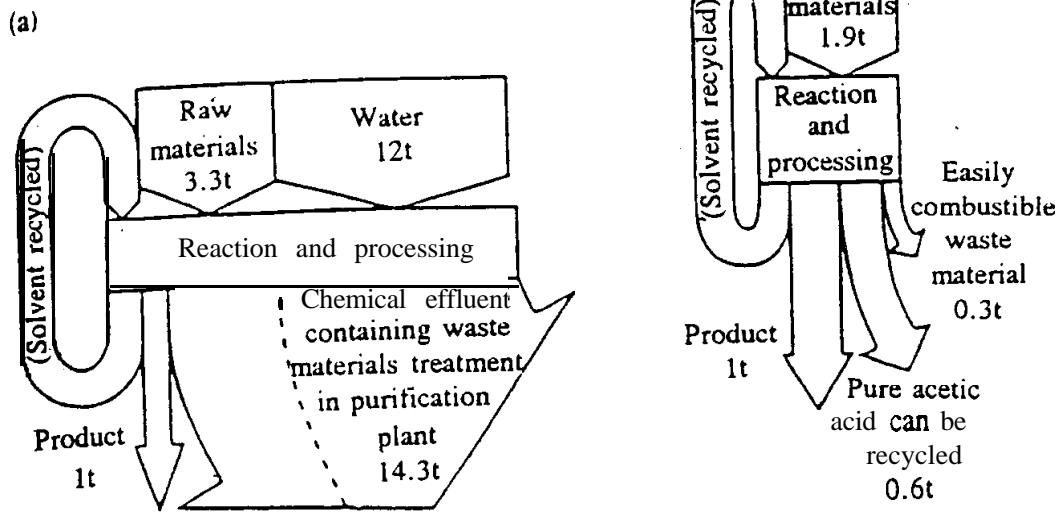
5. ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขั้นตอนสุดท้ายอาจมีการปนเปื้อนและไม่สามารถนำกลับมาใช้ได้อีก

6. ปัจจัยที่ควบคุมการทำงานในโรงงานเคมี ยกตัวอย่างเช่น การทำความสะอาดภาชนะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา การเปลี่ยนเงื่อนไขของปฏิกิริยาเมื่อเริ่มต้นและสิ้นสุด

แหล่งต่าง ๆ เหล่านี้สรุปในรูปแบบที่ 9.3 ผลของการปรับเปลี่ยนกระบวนการทางเคมีเพื่อลดของเสียได้อธิบายไว้ในรูปที่ 9.4 ซึ่งแสดงถึงตัวอย่างจริง ๆ [การสังเคราะห์ สารมัธยันต์ (mide intermediate) โดยบริษัทผลิตยา] ซึ่งพบว่าของเสียได้ลดลงอย่างมาก



รูปที่ 9.3 แหล่งที่มาของการผลิตของเสียในกระบวนการของปฏิกิริยาทั่วไป



รูปที่ 9.4 Flow of raw materials and waste in the chemical synthesis

(a) before modification

(h) after development of a new reaction pathway and installation of appropriate plant

9.3 เศรษฐกิจหรือค่าใช้จ่ายเกี่ยวกับการลดของเสีย

ในโครงการใด ๆ ของการลดของเสียมักจะต้องเสียค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง บริษัทส่วนใหญ่ ที่มีอยู่ก็เพื่อแสวงหากำไร ฉะนั้นบริษัทจะต้องการแน่ใจว่าค่าใช้จ่ายในการลดของเสียในช่วงสั้น ๆ จะสามารถเรียกกลับคืนได้ในเทอมของผลกำไรระยะยาว จะเป็นแนวทางที่ได้รับความสนใจมากกว่า

9.3.1 ค่าใช้จ่ายสำหรับการผลิตของเสีย

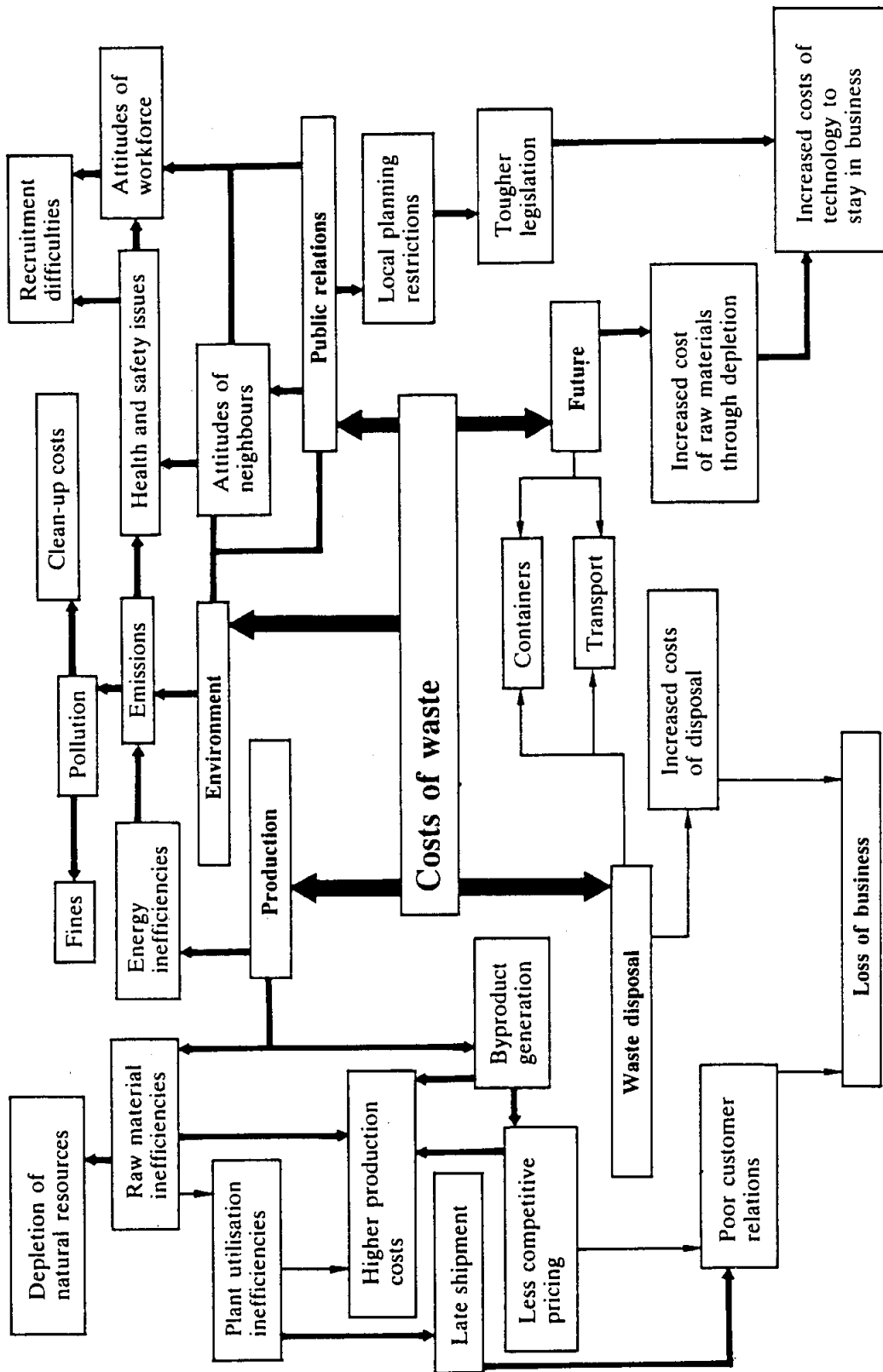
รูปที่ 9.5 แสดงค่าใช้จ่ายที่สัมพันธ์กับการผลิตของของเสีย การลดของเสียควรจะลดค่าใช้จ่ายเหล่านี้ ซึ่งสามารถที่จะสรุปได้ภายใต้หัวข้อต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

9.3.1.1 การกำจัดของเสีย

จะเป็นค่าใช้จ่ายที่ชัดเจนที่สุดที่ต้องเกี่ยวข้องในการผลิตของเสีย และโดยทั่วไปพบว่า มีราคาแพงกว่าเนื่องจากกฎหมายและแรงกดดันของเครื่องอำนวยความสะดวกในการกำจัดของเสียแพงเพิ่มขึ้น

9.3.1.2 การผลิต

การผลิตของเสียในกระบวนการคือ ความไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอในเทอมของค่าใช้ วัสดุดิบ พลังงานและโรงงานที่ใช้ สัดส่วนของสิ่งต่าง ๆ ทั้งหมดเหล่านี้จะถูกใช้อย่างมีประสิทธิภาพในการผลิตสิ่งที่ต้องทิ้งไป



រូបភាព 9.5 costs of waste generation

9.3.1.3 สิ่งแวดล้อม

ผลของการใช้พลังงาน วัสดุโดยไม่มีประสิทธิภาพและการผลิตของเสียเป็นค่าใช้จ่ายในสิ่งแวดล้อมที่มีราคาแพงเนื่องจากการหมดไปของแหล่งวัตถุดิบในธรรมชาติ และมลพิษที่ปล่อยออกมา การเพิ่มค่าใช้จ่ายในลักษณะนี้จะเป็นปริมาณเงินจำนวนมหาศาลเนื่องมาจากหลักการ "Polluter pays" โดยผ่านไปที่ค่าใช้จ่ายในการทำความสะอาดและค่าปรับต่าง ๆ

9.3.1.4 ความสัมพันธ์กับสาธารณสุข

การผลิตของเสีย อาจจะถูกมองได้ว่าเป็น "Environmental unfriendly" อาจจะไปสู่ค่าใช้จ่ายของการลดการขาย การเป็นปฏิปักษ์กับประชาชนในท้องถิ่น ความลำบากในการวางแผนและปัญหาขาดผู้ช่วยเหลือ

9.3.1.5 อนาคต

เนื่องจากวัตถุดิบจากธรรมชาตินับวันก็จะหมดไป (บางสิ่งมีราคาแพงขึ้นและถูกระเบียบข้อบังคับเข้มงวดขึ้น ความล้มเหลวของการลดของเสียกลับกลายเป็นสิ่งที่สิ้นเปลืองมาก สำหรับบริษัทที่ต้องลงทุนมากขึ้นในเทคโนโลยีที่ต้องการเพื่อที่จะเอาชนะปัญหาต่าง ๆ เหล่านี้

9.3.2 ประโยชน์ที่ได้รับจากการลดของเสีย

ประโยชน์ที่ได้รับจากการลดของเสีย ดังอธิบายในรูปที่ 9.6 ซึ่งค่อนข้างชัดเจนว่า ตรงข้ามกับค่าใช้จ่ายที่ได้กล่าวถึงมาแล้ว

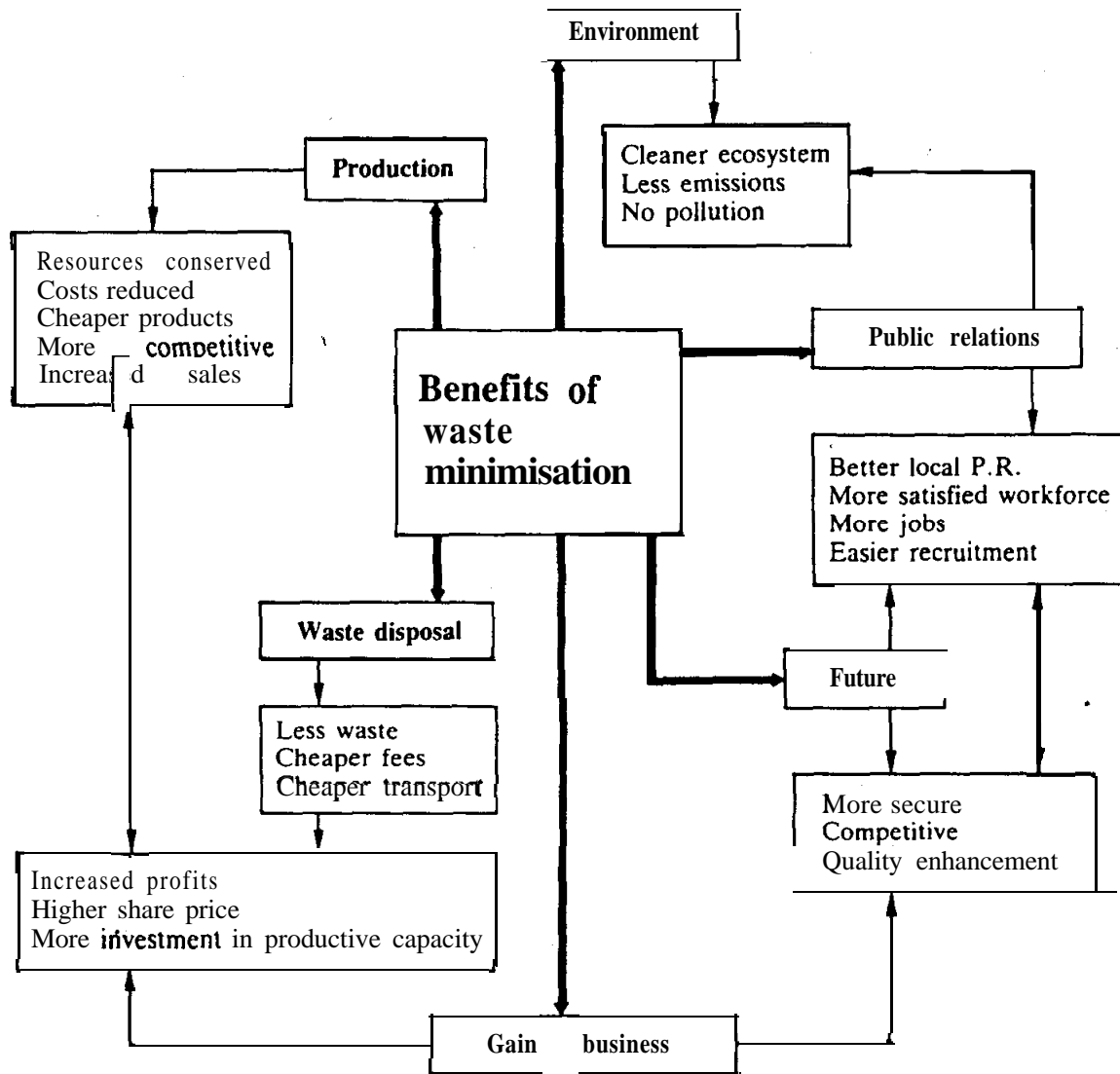
9.4 การลดของเสียที่แหล่งผลิต

ผู้ผลิตสามารถออกแบบและผลิตผลิตภัณฑ์ของตนเองในวิธีที่จะลดปริมาณและความเป็นอันตรายของของเสียที่จะถูกผลิตในกระบวนการ แผนการชนิดนี้ถูกเรียกว่า "source reduction" ในอดีต สิ่งเหล่านี้ได้ถูกละเลยในปัญหาการจัดการกับของเสีย แต่ในปัจจุบันนี้ถูกจัดเป็นส่วนหนึ่งในการลงทุนอย่างมีประสิทธิภาพในหลาย ๆ บริษัท โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อนำค่าใช้จ่ายในการบำบัดและการกำจัดของเสียเพิ่มขึ้น

9.4.1 ตัวอย่างของการลดของเสียที่แหล่งผลิต

1. ได้มีการลดปริมาณของปรอทที่เป็นพิษในเซลล์แบตเตอรี่แห้ง
2. น้ำหนักของกระป๋องอะลูมิเนียมได้ลดลงถึง 35%
3. การใช้ Chlorinated solvent (ในด้านอิเล็กทรอนิกส์, การซักแห้ง จนวนที่ทำด้วยโฟมและการทำความสะอาดทางอุตสาหกรรม) ถูกลดลงโดยการลดการระเหย หรือโดยการใช้สารอื่นที่มีความเป็นพิษน้อยกว่าทดแทน
4. "Dematerialization" หมายถึงการลดขนาดและน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเมื่อมีการปรับปรุงเทคโนโลยีซึ่งนำไปสู่การลดของเสียที่แหล่งผลิต ถ้าหากว่าผลิตภัณฑ์ที่เล็กกว่ามีอายุการใช้งานมากกว่าของเดิม สิ่งหนึ่งที่เป็นแนวโน้มที่เร็วในผลิตภัณฑ์เพื่อการ

บริโภคน้อยลงคือ ผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีคุณภาพและถูกกำจัดเร็วขึ้นเมื่อผลิตภัณฑ์มีราคาถูกลง ยกตัวอย่างเช่น เตาเร็ดที่ใช้ตามบ้านเรือน เดิมใช้การซ่อมแซมใส่อุปกรณ์ทดแทนภายใน ในปัจจุบันมักจะ โยนทิ้งและซื้อใหม่มากกว่านำไปซ่อมแซม



รูปที่ 9.6 ข้อดีของการลดของเสีย (Benefits of waste minimization)

9.4.2 การพิจารณาในแง่การเมือง

ปัญหาอย่างหนึ่งที่ผู้ผลิตเผชิญอยู่ในความพยายามที่จะลดของเสียที่แหล่งผลิต คือ ลูกค้าโดยมากมักจะนิยมผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีประโยชน์ ของเสียที่เป็นพลาสติกจากอาคาร บ้านเรือนจำนวนมากมาจากสิ่งที่ใช้บรรจุ แต่ถ้าลดการบรรจุหีบห่อที่สวยงามก็จะทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่เป็นที่น่าสนใจ ผู้บริโภคต้องการความสะดวก ซึ่งผลที่ตามมาคือมีของเสีย มากเกินความจำเป็น อย่างไรก็ตาม ไรก็ดี ประเทศในทวีปยุโรปส่วนใหญ่ทัศนคติของผู้บริโภคได้ เปลี่ยนไป ในการผลิตผงซักฟอกเพื่อการซักล้างให้เข้มข้นขึ้นในหีบห่อที่เล็กลง ยก ตัวอย่างเช่น ผลที่สิ่งแวดล้อมได้รับจากการลดขนาดของหีบห่อที่บรรจุกลับกลายเป็น จุดขายที่สำคัญในการโฆษณา (อย่างไรก็ดี การลดขนาดของกล่องไม่ได้ลดความเสียหาย อื่น ๆ ที่เนื่องมาจากตัวผลิตภัณฑ์เหล่านี้)

รัฐบาลได้พยายามที่จะเพิ่มแรงกดดันต่อผู้ผลิตและผู้บริโภคในการลดของเสียที่ แหล่งผลิต ยกตัวอย่างเช่น ประเทศต่าง ๆ ในทวีปยุโรปได้มีการทดลองวางแผนให้ผู้ค้า ปลีกรายย่อยรับภาชนะบรรจุกลับคืนจากลูกค้าเพื่อการทำหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ แบบ แผนดังกล่าวก็คือเก็บเงินลูกค้าเพิ่มสำหรับปริมาณของเสียที่ลูกค้าผลิตขึ้น (มากกว่าที่จะ กำหนดราคาตายตัวที่แน่นอน) ซึ่งจะกระตุ้นให้ลูกค้าเลือกผลิตภัณฑ์ที่มีของเสียน้อยกว่า

9.4.3 ทางเลือกสำหรับ CFCs

วิธีหนึ่งของการลดของเสียที่แหล่งผลิตคือการพัฒนาผลิตภัณฑ์ใหม่อย่างสมบูรณ์ เพื่อทดแทนของเก่า ซึ่งทำให้เกิดมลพิษหรือปัญหาของเสีย ตัวอย่างที่สำคัญและการ พัฒนาก็คือทางเลือกใหม่แทนการใช้คลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFCs) และ เฮลอน (halons)

จากการค้นพบความเสียหายของระดับของโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโทสเฟียร์ในปี 1980 ซึ่งมีสาเหตุมาจากสารประกอบที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ เช่น CFCs และเฮลอน ที่มีอยู่เป็นสิ่งที่ทำลายต่อบริษัทผู้ผลิตสารประกอบเหล่านี้ จาก Montreal Protocol ได้มีการตกลงเซนส์สัญญาว่า จะกำจัดการใช้ CFCs และเฮลอน ให้หมดไปในระยะเวลา 2-3 ปี ถ้าผู้ผลิต (Dupont และ ICI) ไม่ต้องการได้รับความเสียหายอย่างรุนแรงต่อธุรกิจ ผู้ผลิตเหล่านี้ต้องทำการพัฒนาทางเลือกใหม่แทน CFCs เพื่อใช้สำหรับสารจำพวกสเปรย์ ตู้เย็น ตัวทำละลาย และน้ำยาดับเพลิง ความตั้งใจที่จะผลิต "drop-in" เข้าแทนที่นั่นคือ สารประกอบที่มีสมบัติทางเคมีและกายภาพคล้ายคลึงและสามารถนำมาใช้แทนที่ CFCs และเฮลอน ได้โดยตรงในการประยุกต์เฉพาะทาง สารประกอบเหล่านี้ควรจะไม่เป็นพิษ ไม่ติดไฟ และไม่ทำปฏิกิริยากับโอโซน ในขณะที่เดียวกันก็มีความเฉื่อยทางเคมีซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญทำให้สาร CFCs และเฮลอน มีประโยชน์

สำหรับทางเลือกบางอย่างเพื่อทดแทน CFCs ดังแสดงในตารางที่ 9.1 จะประกอบด้วยสารประกอบ 2 ประเภทคือ ไฮโดรฟลูออโรคาร์บอน (HFCs) และไฮโดรคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (HCFCs) เหตุผลทางเคมีของความเสถียรของ HCFCs และ HFCs ที่แทนที่ CFCs คือในโครงสร้างมีพันธะ C-H ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ hydroxy radicals ในบรรยากาศชั้นโทรโปสเฟียร์และทำให้มีโอกาสน้อยลงที่จะไปถึงโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโทสเฟียร์ HCFCs ยังมีคลอรีนเป็นองค์ประกอบซึ่งมีผลต่อการทำลายโอโซน แต่จะมีผลน้อยกว่าของ CFCs เนื่องจากมีความเสถียรน้อยกว่าและจะสลายตัวก่อนที่จะเข้าไปสู่ชั้นสตราโทสเฟียร์ และยังจัดเป็นพวกแก๊สเรือนกระจก ใน Montreal Protocol จะยอมให้ใช้ HCFCs แทน CFCs ในช่วงสั้น ๆ คือจนกระทั่งถึงปี 2003

ตารางที่ 9.1 สารทดแทน CFCs

	Hydrofluorocarbons (HFCs)	Hydrochlorofluorocarbons (HCFCs)
C 1 compounds	CH ₂ F ₂ (HFC-32) CHF ₃ (HFC-23)	CHClF ₂ (HCFC-22)
C ₂ compounds	CF ₃ CH ₂ F (HFC-134a) CF ₃ CHF ₂ (HFC-125)	CF ₃ CHCl ₂ (HCFC-123a) CF ₃ CHClF (HCFC-124a) CH ₃ CCl ₂ F (HCFC-141b) CH ₃ CClF ₂ (HCFC-142b)
C ₃ compounds	CF ₃ CHF ₂ CF ₃ (HFC-227ea)	

ดังตัวอย่างสมบัติของ CFC-12 และการแทนที่ HFC-134a จะถูกเปรียบเทียบในตารางที่ 9.2 ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของ CCl₂F₂ (CFC -12) และ CF₃CH₂F (HFC-134a)

ตารางที่ 9.2 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของ CCl₂F₂ (CFC-12) and CF₃CH₂F (HFC-134a)

คุณสมบัติ	CCl ₂ F ₂	CF ₃ CH ₂ F
Molecular weight	120.93	102.03
Boiling point / °C	-29.8	-22.22
Freezing point / °C	-158	-108
Critical temperature / °C	112	101
Critical pressure bar	41.2	40.55
Critical density / kg m ⁻³	559	491.5
Specific heat (liquid) / kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	0.998	1.502

ตารางที่ 9.2 (ต่อ)

คุณสมบัติ	CCl ₂ F ₂	CF ₃ CH ₃ F
Specific heat (vapour) / kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	0.62	0.849
Ozone depletion potential (ODP)	1.0	0.0
Greenhouse warming potential (GWP, CFC-11 =1)	3.0	0.25
Tropospheric lifetime / year	116	15.70

9.5 วิธีการลดของเสียทางเคมี

9.5.1 การใช้ Solid supports

การใช้ Solid supports และตัวเร่งปฏิกิริยาในการดำเนินปฏิกิริยาเคมีได้ประยุกต์มาใช้ได้หลายอย่างในการลดของเสีย

1. ช่วยปรับปรุงความจำเพาะเจาะจงของปฏิกิริยาเคมี ลดปริมาณของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่จัดว่าเป็นของเสีย
2. ให้วิธีในการนำเอารีเอเจนต์กลับคืนมาง่าย ๆ เพื่อการใช้ใหม่หรือนำมาใช้ซ้ำ
3. อาจจะแทนที่ในปฏิกิริยามวลสารสัมพันธ์ ซึ่งอาจมีผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่ง จะมีเฉพาะเพียงผลิตภัณฑ์ที่สนใจเท่านั้นเกิดขึ้น

ชนิดของปฏิกิริยาที่ solid support หรือตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาใช้เรียกว่า ปฏิกิริยาชนิดไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous reaction) ในขณะที่ปฏิกิริยาในเฟสของเหลวแบบดั้งเดิมถูกเรียกว่า ปฏิกิริยาชนิดเนื้อเดียวกัน (homogeneous reaction) แต่เป็นที่น่า

เสียดาย นักเคมีอินทรีย์จะมีความคุ้นเคยกับ homogeneous reaction มากกว่าและโดยมาก มักจะมีความล่งเลที่เจะลอง heterogeneous reactions

ของเแ่งที่เใช้สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใน heterogeneous reaction โดยมากจะ เป็นออกไซด์ของสารอนินทรีย์ เเช่น ซิลิเกต อะลูมินา หรืออะลูมิโนซิลิเกต สารประกอบ พวกนี้ไม่ละลายในตัวทำละลายส่วนใหญ่ อาจแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มดังนี้

1. ของเแ่งอสัณฐาน ซึ่งซิลิเกตหรืออะลูมิเนียมออกไซด์มีการจัดเรียงตัวไม่สม่ำเสมอ ไม่เป็นระเบียบ การเร่งปฏิกิริยาจะเกิดผิวที่ไม่สม่ำเสมอนี้
2. Lamella solid ซึ่งจะมีโครงสร้างเป็นชั้น ๆ การเร่งปฏิกิริยาจะเกิดระหว่างผิวของแต่ละชั้น ยกตัวอย่างรวมถึงดินเหนียวและกราไฟต์
3. ของเแ่งที่เป็นรูพรุน ที่มีโครงสร้างผลึกที่สม่ำเสมอ ภายในหน่วยเซลล์จะจัดเรียงตัวมีรูและช่อง ตำแหน่งเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะอยู่ภายในรู ยกตัวอย่างเช่น Zeolites และ Molecular Sieves

ของเแ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีต่าง ๆ เเช่น

1. Acid-base catalysis

ของเแ่งส่วนใหญ่มักจะประกอบด้วยตำแหน่งที่มีสภาพเป็นกรดหรือเบสบนพื้นผิว หรือในของเแ่งที่อาจจะเร่งปฏิกิริยาของกรด-เบส

2. Shape selective catalysts

รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเแ่ง จะมีอิทธิพลต่อความจำเพาะเจาะจงของปฏิกิริยาโดยจำกัดการจัดเรียงของโมเลกุลสารตั้งต้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาในวิธีเฉพาะแน่นอน

3. Adsorption effects

การดูดซับของโมเลกุลของสารตั้งต้นโดยของแข็งจะมีผลต่อความเข้มข้นของมัน ซึ่งกรณีนี้จะเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา

4. Supported catalysis

ของแข็งอาจจะถูกใช้ใน support catalytic reaction ที่เกี่ยวข้องกับเกลือของโลหะที่ละลายได้ ซึ่งอาจจะถูกดูดซับบนผิวของ solid support

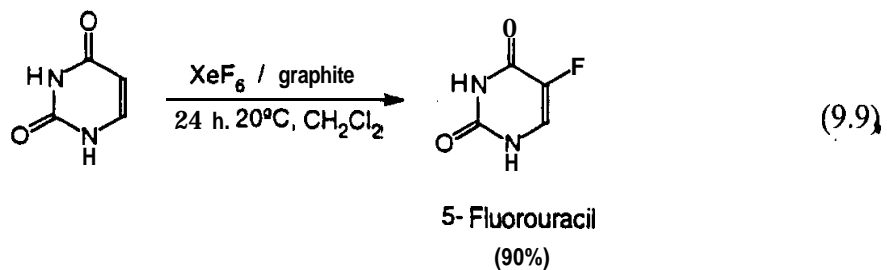
ยกตัวอย่าง

1. ออกซิเดชันของอัลกอฮอล์

ออกซิเดชันของอัลกอฮอล์อาจทำได้โดยใช้โลหะไนเตรทร่วมกับ Solid Support ตัวอย่างเช่น cyclododecanol สามารถถูกออกซิไดส์ไปเป็นคีโตนที่สอดคล้องกัน ได้ถึง 98% โดยใช้คอปเปอร์ไนเตรทบนซิลิกา

2. Fluorination of Uracil

5-Fluorouracil สามารถถูกผลิตโดยใช้ selective fluorination โดยใช้ซินอนเฮกซาฟลูออไรด์บนกราไฟท์



9.5.2 Polymer-supported synthesis

พอลิเมอร์ของสารอินทรีย์อาจใช้เป็นตัว support รีเอเจนต์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีได้ มีข้อดีเหมือนกันในเทอมของการลดของของเสีย เช่นเดียวกับกับสารอินทรีย์ที่เป็นของแข็งที่กล่าวมาแล้ว วิธีการที่พอลิเมอร์ถูกใช้สรุปไว้ในรูปที่ 9.7

9.5.2.1 Polymeric reagents

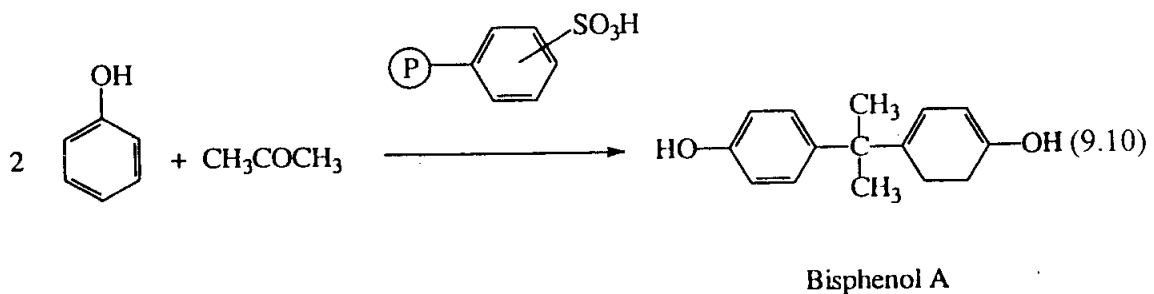
พอลิเมอร์สารอินทรีย์อาจจะประพฤติตัวเป็นรีเอเจนต์ที่เป็นของแข็งด้วยตัวมันเอง ในการทำปฏิกิริยากับสารต่าง ๆ เพื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ ยกตัวอย่างเช่น รูปที่ที่พอลิเมอร์รวมตัวกับสารพิษ (สารหนู โบรอน โครเมียม พรอท ฟอสฟอรัส ซีเลเนียม ซัลเฟอร์ ดีบุก เทลลูเรียม แทเลียม) ได้ถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยาซึ่งจะมีความปลอดภัยกว่าการใช้รีเอเจนต์ที่เป็นพิษในสารละลาย

ข้อเสียของวิธีนี้ก็คือ พอลิเมอร์ถูกใช้หมดไปในปฏิกิริยา ซึ่งทำให้มีราคาแพงยกเว้นเสียแต่ว่าผลกระทบของพอลิเมอร์ที่ได้สามารถถูกเปลี่ยนกลับมาสู่รูปเดิมสำหรับนำมาใช้ใหม่ได้

9.5.2.2 Polymer-supported catalysts

พอลิเมอร์อาจจะเป็นตัวสนับสนุนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง ในการสังเคราะห์ bisphenol A โดยใช้ sulfonic acid resin catalyst



เป็นกระบวนการที่สำคัญมากในทางอุตสาหกรรม สำหรับทางเลือกคือใช้ homogeneous reaction ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลว เช่น p-toluenesulfonic acid หรือ sulfuric acid การใช้ polymer-supported catalyst จะง่ายในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและรีเอเจนต์ที่ไม่ได้ใช้จากผลิตภัณฑ์ ชนิดของวิธีการนี้ยังกำจัดปัญหาเรื่องการกัดกร่อนและความปลอดภัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้กรดแก่ในสารละลาย ซึ่งช่วยทำให้การออกแบบโรงงานง่ายขึ้นมาก และสามารถประยุกต์การใช้ได้อย่างง่ายดายในปฏิกิริยาที่อยู่ในเฟสที่เป็นแก๊สหรือของเหลว

9.5.2.3 Polymeric Protecting Group

พอลิเมอร์อาจจะประพฤติตัวเป็นหมู่ปกป้อง (protecting group) ตัวอย่างเช่น ในการสังเคราะห์เปปไทด์ในเฟสที่เป็นของแข็ง

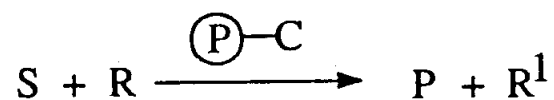
ปัญหาอย่างหนึ่งในการสังเคราะห์เปปไทด์จากกรดอะมิโนที่เป็นองค์ประกอบของมันต้องมีการปกป้องกรดอะมิโนที่ปลายข้างหนึ่ง (ที่มีกลุ่มฟังก์ชันเป็นกรดหรือเอมีน) ในแต่ละขั้นตอนของการสังเคราะห์ และเพื่อแยกผลิตภัณฑ์เปปไทด์ที่ต้องการออกจากกรดอะมิโน ส่วนที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาและจากเปปไทด์ที่มีขนาดเล็กกว่า ในแต่ละขั้นตอน วิธีการใช้เฟสที่เป็นของแข็งสำหรับการสังเคราะห์เปปไทด์ถูกเสนอโดย Merrifield ในปี 1961 ก่อให้เกิดการปฏิวัติเคมีในสาขานี้

ในเทคนิคนี้ กรดอะมิโนจะถูกปกป้องที่ปลายข้างหนึ่ง (โดยมากเป็นเอมีน) โดยการจับด้วยกลุ่มฟังก์ชันที่เหมาะสมใน polymer support จากนั้นกรดอะมิโนจะถูกปล่อยออก และเกิดปฏิกิริยากับกรดอะมิโนที่ถูกปกป้องตัวต่อไปในอนุกรมของเปปไทด์ ในแต่ละขั้นตอน เปปไทด์ที่ต้องการจะจับกับเรซินและสามารถถูกแยกออกจากสารตั้งต้นซึ่งอยู่ในสารละลายเดียวกันได้ง่ายมากโดยการล้าง วิธีที่ง่ายที่จะทำเป็นระบบอัตโนมัติและยอมให้เปปไทด์ขนาดใหญ่ถูกสังเคราะห์ขึ้นได้อย่างง่าย ๆ และมีของเสียน้อย

Polymeric Reagent



Polymer-supported Catalyst



Polymeric Protecting Group

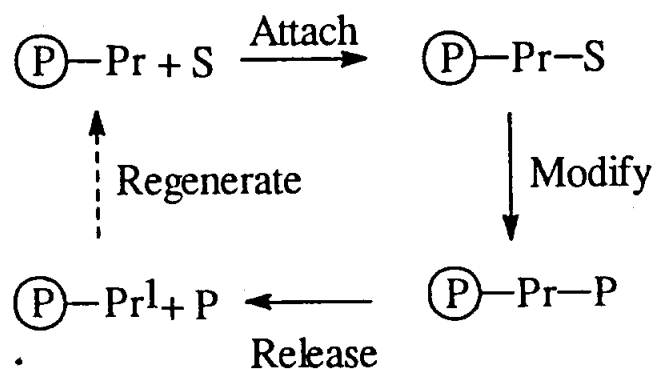
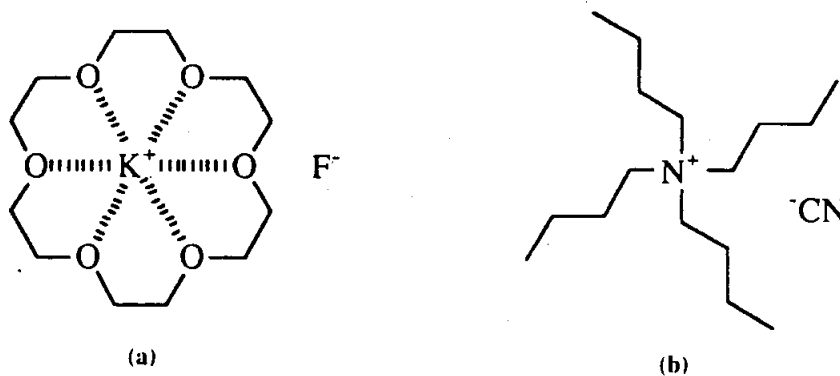


Figure 9.7 Polymer-supported reactive species in organic synthesis. S = substrate; R = reagent; R¹ = by-product; P = product; C = catalyst; Pr = protecting group

9.5.3 Phase Transfer Catalysis

เป็นการยากที่จะดำเนินปฏิกิริยาระหว่างสารต่าง ๆ ที่มีสภาพขั้วต่างกันมาก ในอดีตปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะทำโดยใช้ตัวทำละลายเช่น dimethylsulfoxide (DMSO) หรือ N, N-dimethylformamide (DMF) ซึ่งจะเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับทั้งสารที่มีสภาพขั้วสูงและไม่มี อย่างไรก็ตามก็ใช้ตัวทำละลายเหล่านี้มักมีราคาแพง เป็นพิษและไม่ระเหย (ดังนั้นทำให้ยากในการแยกออกจากผลิตภัณฑ์) ผู้ผลิตมีนโยบายในการดูแลสิ่งแวดล้อมในขณะเดียวกับค่าใช้จ่ายเพื่อลดการใช้ตัวทำละลายเหล่านี้

คำตอบของปัญหานี้คือ การใช้ phase transfer catalyst เพื่อดำเนินปฏิกิริยาชนิดนี้ ซึ่งอาจกำหนดได้ว่าเป็นสารซึ่งเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารต่าง ๆ ที่มีอยู่ในเฟสที่ต่างกัน มีอยู่ 2 ชนิดหลัก ๆ ดังอธิบายได้ง่าย ๆ ในรูปที่ 9.8

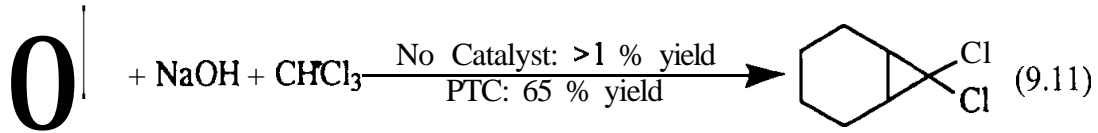


รูปที่ 9.8 โครงสร้างของ (a) 18-crown 6 (KF complex) และ (b) tetrabutylammonium cyanide ชนิดที่ (a) Polydentate complexing agents เช่น crown ether, polyethylene glycols ชนิดที่ (b) Quaternary ammonium or phosphonium salts

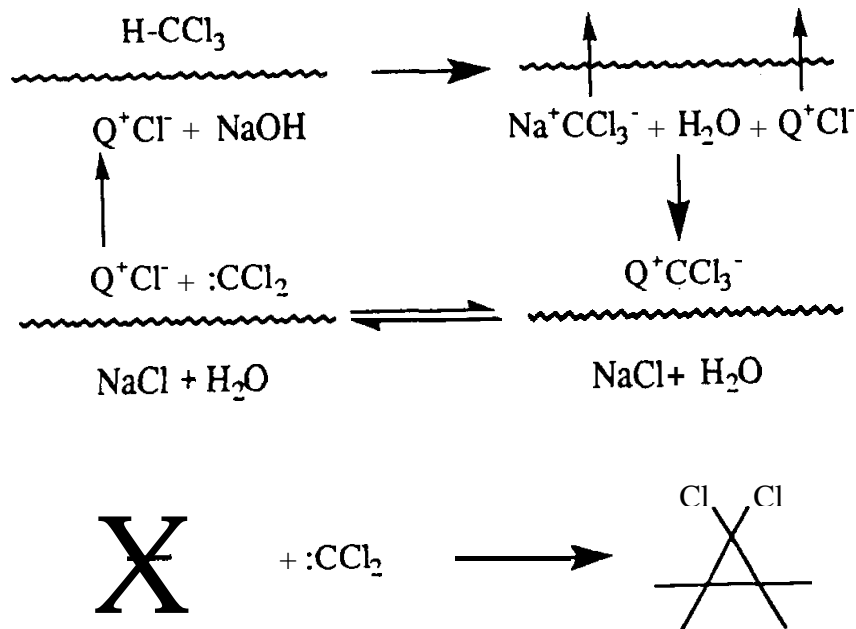
ยกตัวอย่าง

Dichlorocyclopropanation of alkenes

เช่น cyclohexene



ปฏิกิริยาจะดำเนินการผ่านการเกิด dichlorocarbene ในตัวเอง ซึ่งเกิดผลิตภัณฑ์ดังสมการเพื่อที่จะให้เกิด carbene จาก chloroform จะต้องใช้เบสแก่ เช่น potassium t-butoxide และน้ำปริมาณเพียงเล็กน้อยในระบบจึงจะทำให้เกิดการแตกสลายของ carbene โดยการไฮโดรไลซิส ปฏิกิริยานี้จะเกิดได้มีประสิทธิภาพมากขึ้นโดยการใช้ phase transfer catalysis, กลไกของปฏิกิริยานำมาแสดงในรูปที่ 9.9



รูปที่ 9.9 Dichlorocarbene generation and reaction with alkenes

carbene จะถูกปล่อยออกมาในเฟสอินทรีย์ซึ่งอัลคีนจะละลาย ดังนั้นจะมีโอกาสในการเกิดไฮโดรไลซิสได้น้อยมาก อย่างไรก็ตาม เนื่องจากมีเอควิวสเพสอยู่ โซเดียมไฮดรอกไซด์จะถูกใช้เพื่อผลิต carbene แทน Potassium t-butoxide

9.5.4 Hydrogen peroxide in clean processes

9.5.4.1 ทำไมจึงใช้ hydrogen peroxide?

ได้พบว่ามีการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์มากขึ้นในอุตสาหกรรมเคมี เนื่องจาก Hydrogen peroxide มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากกว่าทางเลือกอื่น ๆ เท่าที่ผ่านมา Hydrogen peroxide ถูกใช้มากสำหรับการบำบัดน้ำไฮโดรคาร์บอน แต่กระบวนการต่าง ๆ ได้มีการออกแบบใหม่เพื่อใช้ Hydrogen peroxide ในกระบวนการของมันเองมากขึ้น

ในตารางที่ 9.3 ได้เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของตัวออกซิไดส์ต่าง ๆ สารที่ถูกใช้เป็นตัวออกซิไดส์ที่สำคัญที่สุดในอุตสาหกรรมเคมีคือ คลอรีน อย่างไรก็ตาม เนื่องจากแรงกดดันต่ออุตสาหกรรมให้ลดการใช้คลอรีนด้วยเหตุผลทางสิ่งแวดล้อมดังนี้

1. สิ่งไฮโดรคาร์บอนอินทรีย์ที่ถูกผลิตออกมาจะมีความคงทนในสิ่งแวดล้อม
2. สิ่งไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้จะถูกบำบัดได้ยากโดยกระบวนการบำบัดทางธรรมชาติหรือจัดทำขึ้นมา
3. สิ่งเจือปนพวกสารประกอบฮาโลเจนในผลิตภัณฑ์ (เช่น dioxins) มีความเป็นพิษ
4. สิ่งไฮโดรคาร์บอนอินทรีย์ (โซเดียมคลอไรด์ในน้ำ) อาจเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ

ตารางที่ 9.3 การเปรียบเทียบ oxidising agents ต่างๆ

Oxidant	Oxidising equivalent	Relative cost per oxidising equivalent	Advantages	Disadvantages
oxygen	1.00	1.0	cheap	<ol style="list-style-type: none"> 1. catalysis needed 2. less selective than other oxidants 3. difficult to design plant for gaseous oxidation
chlorine	0.22	1.9	cheap	<ol style="list-style-type: none"> 1. considered environmentally unfriendly 2. difficult to design plant for gaseous oxidation
nitric acid	0.27	2.8	<ol style="list-style-type: none"> 1. cheap 2. easy to use (liquid) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. NO_x compounds in effluents 2. not selective
hydrogen peroxide	0.47	3.8		
peracetic acid	0.21	6.5		
bromine	0.10	9.4		
KMnO ₄	0.15	10.9		<ol style="list-style-type: none"> 1. expensive 2. environmentally undesirable
t-Butyl hydroperoxide	0.18	19.4	<ol style="list-style-type: none"> 1. may be produced in situ 2. produces useful by-product (t-butanol) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. expensive 2. low available oxygen content

Hydrogen peroxide มีข้อที่คิดว่าการคลอรีนหรือตัวออกซิไดส์อื่น ๆ หลายข้อในสิ่งแวดล้อม เป็นของเหลวง่ายต่อการใช้ จะทำการออกซิไดส์ค่อนข้างสะอาด ปราศจากการผลิต ฮาโลเจนเนตหรือผลพลอยได้อื่น ๆ และให้น้ำไฮโดรเจนที่ปลอดภัยกว่าเพราะองค์ ประกอบส่วนใหญ่เป็นน้ำ จะผลิตโดยกระบวนการซึ่งจะเกี่ยวข้องกับ

1. การรีดักชัน anthraquinone เป็น anthraquinol ใช้ไฮโดรเจน
2. การออกซิเดชัน anthraquinol เป็น anthraquinone + Hydrogen peroxide โดยใช้

อากาศ

3. การสกัดเอา Hydrogen peroxide ลงสู่ น้ำและการทำให้บริสุทธิ์

กระบวนการนี้เป็นการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพและมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมต่ำ สารที่ถูกใช้ไปเพียงตัวเดียวคือไฮโดรเจน ซึ่งก็เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการ เคมีอื่น ๆ

9.5.4.2 การใช้ Hydrogen peroxide

โดยหลัก ๆ จะใช้ Hydrogen peroxide ใน

1. การแทนที่ตัวออกซิไดส์ที่เป็นโลหะ เช่น สารประกอบแมงกานีส (Mn, VII) และ โครเมียม (Cr, VI) ซึ่งจะมีปัญหาในการเอากลับคืน การกำจัด และความคงทนต่อ สิ่งแวดล้อม
2. การแทนที่ของฮาโลเจน ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับการเก็บ น้ำเสียและความคงทนต่อสิ่งแวดล้อม
3. การแทนที่หรือการลดการใช้ตัวทำละลาย

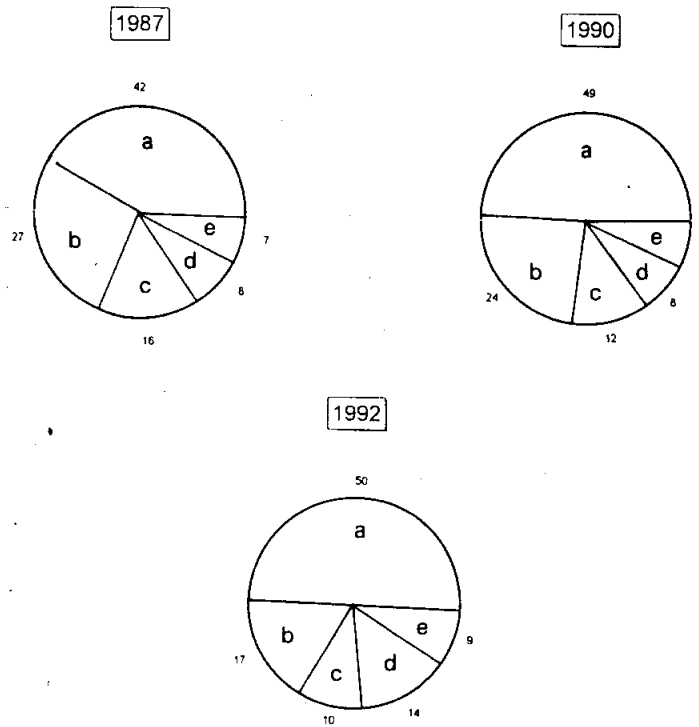
ในตารางที่ 9.4 ได้แสดงการเพิ่มขึ้นของการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในช่วง 1987 ถึง 1992 ตั้งแต่ปี 1992 ตลาดของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ประมาณ 12% ต่อปีกับการเพิ่มขึ้นในการประยุกต์หลัก ๆ ทั้งหมด อุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษจะเป็นผู้ใช้ Hydrogen peroxide มากที่สุด อุตสาหกรรมประเภทนี้ในอดีตจะใช้คลอรีนส่วนใหญ่สำหรับการฟอกสี ซึ่งได้ก่อให้เกิดปัญหาการปนเปื้อนของสารอินทรีย์ที่มีฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบในน้ำทิ้งและผลิตภัณฑ์ที่ "sensitive" เช่น วัสดุที่สัมผัสกับอาหารและผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับสุขภาพ อนามัย

9.5.4.3 Activation Methods

Hydrogen peroxide เป็นตัวออกซิไดส์ที่อ่อน ได้มีวิธีต่าง ๆ มากมายที่จะกระตุ้นมัน นั่นคือการเปลี่ยนมันให้มีกำลังในการออกซิไดส์เพิ่มขึ้น ในตารางที่ 9.5 ได้แสดงความสำคัญบางอย่าง

ตารางที่ 9.4 การผลิตและการประยุกต์ใช้ hydrogen peroxide

Year	1987	1990	1992
Total production (Kt)	680	880	1260
% Breakdown by end use:			
Pulp & Paper	42	49	50
Chemicals	27	24	17
Textiles	16	12	10
Environment	8	8	14
Other / miscellaneous	7	7	8



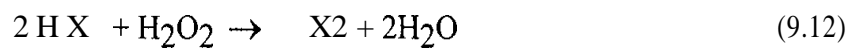
รูปที่ 9.10 การประยุกต์ใช้ Hydrogen peroxide (%) (a) Pulp and paper (b) Chemicals (c) Textiles (d) Environment (e) Other

ตารางที่ 9.5 Activated oxidising species produced from hydrogen peroxide

Oxidising species	Produced by	Properties	Used to oxidise
H ₂ O ₂ (neutral hydrogen peroxide)		weak oxidant electrophilic nucleophilic	electron-rich N or S carbonyl groups
HO ₂ ⁻ (perhydroxyl anion)	action of alkali	strong nucleophile	electron-deficient alkenes and aldehydes
H ₃ O ₂ ⁺ (perhydroxonium cation)	action of strong acid	strong electrophile	phenols
HO [•] (hydroxyl radical)	thermolysis, photolysis, or metal redox	very strong oxidant	water disinfection, effluent treatment
H ₂ SO ₅ (permonosulfuric acid, Caro's acid)	mixture with sulfuric acid		
RCO ₃ H (percarboxylic acids)	acid-catalysed reaction with carboxylic acids		general use for organic oxidations
X ₂ (free halogen)	reaction with halogen acid, HX		see text
activated metal species	action of catalytic metals		see text

จงสังเกต 2 ตัวสุดท้ายในตาราง เนื่องจากครั้งแรกที่เห็นอาจจะคิดว่าเป็นตัวออกซิไดส์ที่นำ hydrogen peroxide มาแทน ในทั้งสองกรณี เป็นการใช้ hydrogen peroxide กับ

ตัวออกซิไดส์อื่น ๆ จะมีข้อดีบางอย่าง ฮาโลเจน (ตัวอื่น ๆ นอกจากฟลูออรีน) อาจถูกผลิตโดยปฏิกิริยา hydrogen peroxide บน กรดฮาโลเจน



ถ้าฮาโลเจนถูกใช้ในปฏิกิริยาการแทนที่ จะมีเพียงครึ่งหนึ่งกลายเป็นผลิตภัณฑ์และอีกครึ่งหนึ่งจะกลายเป็นกรดฮาโลเจนที่เป็นผลพลอยได้



อย่างไรก็ดีถ้าใช้ Hydrogen peroxide HX จะถูกนำกลับคืนมาใช้ในการผลิต X_2 ซึ่งจะมีข้อดี 4 ประการคือ

1. ไม่มีกรดหรือเกลือในน้ำเสียที่ถูกปล่อยออกไป
2. ผลิตภัณฑ์ที่ไวต่อกรดจะไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำเสียที่ถูกปล่อยออกไป
3. ประหยัดค่าใช้จ่าย (โดยเฉพาะอย่างยิ่งโบรมีนและไอโอดีน)
4. ไม่มีความจำเป็นต้องเก็บสะสมฮาโลเจนอิสระ (ถูกผลิตได้เองในปฏิกิริยา)

จากจุดมองทางสิ่งแวดล้อม วิธีการนี้จะเป็นวิธีการที่ดี เพราะทำให้แน่ใจว่าฮาโลเจนทั้งหมดถูกใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ โดยไม่มีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเนื่องจากปริมาณสารสัมพันธ์ในปฏิกิริยา

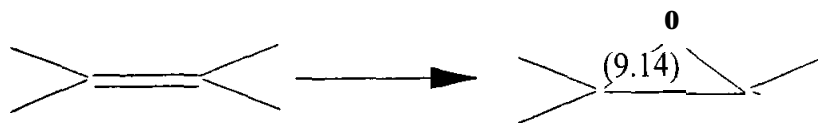
การใช้ Hydrogen peroxide ในการผลิตโลหะที่มีวาเลนซ์สูงในตัวเอง (in situ) เป็นตัวออกซิไดส์ในปฏิกิริยาจะมีข้อดีทางสิ่งแวดล้อมคล้ายคลึงกัน การเกิดออกซิเดชันเกิดโดยใช้ตัว hydrogen peroxide เอง แม้ว่าจะผ่านขั้นตอนการกระตุ้นโลหะ-ออกซิเจน อย่งไรก็

ดี สารประกอบของโลหะจะใช้ในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเร่งปฏิกิริยาจะลดปัญหาการนำโลหะกลับคืนและความเป็นพิษของน้ำเสียที่ถูกปล่อยออกมา

9.5.4.4 การประยุกต์โดยทั่วไป (Typical applications)

1. Epoxidation

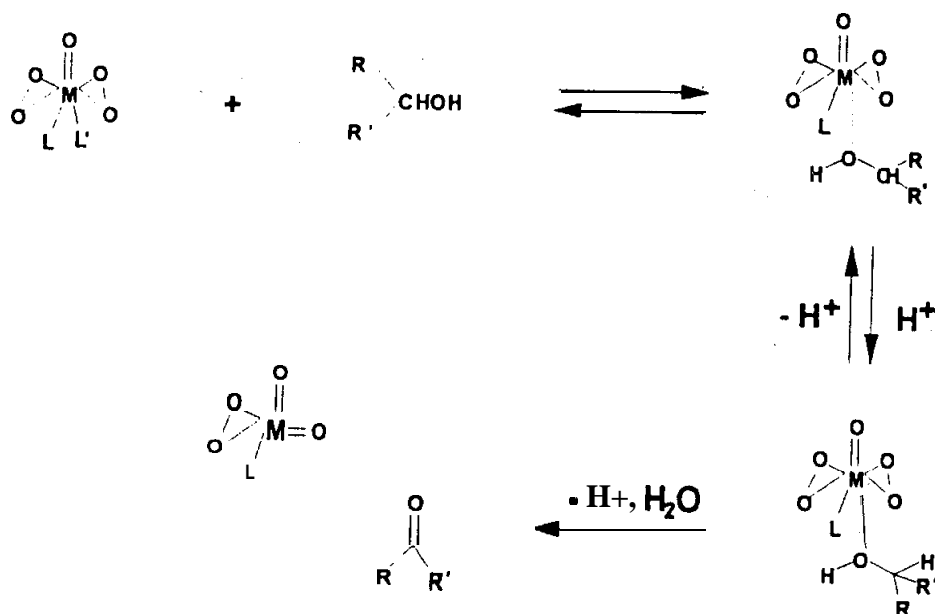
การออกซิเดชันของอัลคีนเพื่อรวมตัวเป็น epoxides เป็นกระบวนการทางอุตสาหกรรมที่สำคัญซึ่งต้องการ Electrophilic oxidising species เพื่อทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ที่มีอิเล็กตรอนมาก Per-acids ถูกผลิตโดยการกระทำของ hydrogen peroxide บนกรดคาร์บอกซิลิก (in situ)



การประยุกต์ใช้เฉพาะคือการผลิต epoxidised soya bean oil (ESBO) ซึ่งทั่วโลกจะมีการผลิตมากกว่า 100,000 ตันต่อปี ESBO จะถูกใช้เป็นตัว stabilizer/plasticizer สำหรับ PVC ใช้ในสารที่สัมผัสกับอาหาร เช่น พวงน้ำดื่ม ดังนั้นจะมีสารอินทรีย์ฮาโลเจนที่เพิ่มจากการออกซิเดชันของคลอรีนที่ไม่ต้องการ ESBO เกือบทั้งหมดในปัจจุบันจะเตรียมจากการใช้ hydrogen peroxide เพื่อรวมตัวเป็น per-formic หรือ per-acetic acids ในกระบวนการเช่นนี้จะผลิตของเสียน้อยมาก กรดคาร์บอกซิลิกที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาสามารถแยกโดยการล้างและนำกลับมาใช้ได้ อีก น้ำมันถั่วเหลืองเองจะทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายสำหรับปฏิกิริยา ดังนั้นจะไม่มีของเสียเป็นตัวทำละลาย

2. Alcohol Oxidation

ในการผลิตคีโตนจำนวนมากจากแอลกอฮอล์ ปกติจะทำโดยการใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดส์ อย่างไรก็ตามในการผลิตจำนวนไม่มากนักเป็นที่ต้องการสำหรับการประยุกต์หลายอย่าง (เช่น กลิ่น รส และกลิ่นหอม สารมัธยันต์ทางเภสัชและเคมีสังเคราะห์) และ hydrogen peroxide จะถูกนำมาแทนที่ของเดิมที่เคยใช้คือ ไดโครเมตหรือเปอร์มังกานेटได้เป็นอย่างดี

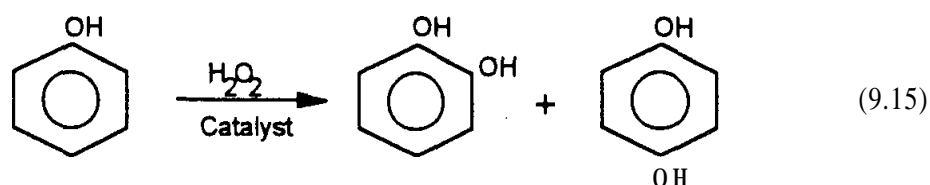


รูปที่ 9.11 Alcohol oxidation with metal-peroxo complexes

รูปที่ 9.11 แสดงให้เห็นถึง tungstates หรือ molybdates ที่ถูกใช้เป็นตัวเร่งในการเกิดออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ทุติยภูมิโดย hydrogen peroxide ปฏิกริยานี้เป็น homogeneous catalysis โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาในปริมาณที่น้อยมากและให้ผลิตภัณฑ์ที่สูงมาก อัลกอ

ฮอส์เองยังใช้เป็นตัวทำละลายด้วย ทางเลือกอื่น ปฏิกิริยานี้สามารถทำในระบบ 2 เฟส โดยการใช้ phase-transfer catalyst

3. Aromatic hydroxylation



Hydroxylation ของ phenol เป็น catechol และ quinol เป็นกระบวนการทางอุตสาหกรรมที่สำคัญ ในปัจจุบันนี้พบว่าผู้ใช้ hydrogen peroxide รายใหญ่ที่สุดก็คือผู้ผลิตสารเคมี ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ ของผสมของกรดซัลฟูริกและกรดฟอสฟอริกหรือทิตเนียมซิลิเคิลไลท์ (มากขึ้นในปัจจุบัน) ตัวสุดท้ายจะดีกว่าเพราะเป็น heterogeneous catalyst

4. การทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ (Product Purification)

เป็นการประยุกต์ใช้ที่สำคัญสำหรับ hydrogen peroxide จะเกี่ยวข้องกับการกำจัดเอาสี กลิ่นหรือสารเคมีที่เจือปนในผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการออกไป ตัวอย่างเช่น สารประกอบซัลเฟอร์ออกจากปิโตรเลียม สิ่งเจือปนที่เป็นคาราเมลออกจากน้ำตาลสิ่งเจือปนในผงซักฟอกและพอลิเมอร์

5. การบำบัดน้ำเสีย (Effluent treatment)

Hydrogen peroxide จะมีประโยชน์มากสำหรับการบำบัดน้ำเสียเมื่อสามารถกำจัดมลพิษออกโดยการออกซิเดชัน เพราะไม่ได้เพิ่มผลิตภัณฑ์ที่ข้างเคียงที่ไปทำลายสิ่งแวดล้อม ยกตัวอย่างเช่น hypochlorite ที่ยังหลงเหลืออยู่ในน้ำทิ้งอาจถูกเปลี่ยนเป็นเกลือที่ไม่มีอันตรายโดยทำปฏิกิริยากับ hydrogen peroxide ไชยาไนต์อาจจะถูกออกซิไดส์เป็น ไชยานาตที่มีอันตรายน้อยลง

6. อุตสาหกรรมผลิตกระดาษ (Paper Production)

ในการผลิตกระดาษจะมีการประยุกต์การใช้ hydrogen peroxide มากที่สุดและมีการเจริญเติบโตเร็วที่สุด การฟอกสีเป็นสิ่งจำเป็นในวิธีการผลิตกระดาษทุกชนิด ไม่ว่าจะเป็นการย่อยกระดาษโดยวิธีทางกายภาพ (mechanical pulping) การใช้ความร้อนและความดันกับเยื่อไม้ การย่อยกระดาษโดยใช้ทางเคมี (chemical pulping) การผลิตกระดาษที่มีคุณภาพสูงโดยใช้สารเคมีย่อยเยื่อไม้ หรือ การย่อยกระดาษเพื่อการนำกลับมาใช้ใหม่ หรือ recycled for pulping การย่อยเยื่อกระดาษที่ใช้แล้วอีกครั้งโดยใช้สารละลายต่าง การฟอกสีเป็นสิ่งจำเป็นในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีความขาวที่ยอมรับได้

การย่อยเยื่อกระดาษโดยวิธีทางกายภาพและเยื่อกระดาษที่นำกลับมาใช้อีกโดยปกติจะทำการฟอกจางสีด้วย hydrogen peroxide อย่างไรก็ดี การย่อยเยื่อกระดาษทางเคมีในวิธีดั้งเดิมคือใช้การบำบัดด้วยแก๊สคลอรีน ตามด้วยการสกัดด้วยด่าง และขั้นตอนของการฟอกสีด้วย hypochlorite หรือ chlorine dioxide ในระยะหลัง ๆ นี้ได้มีแรงกดดันอย่างมากต่ออุตสาหกรรมให้มีการลดปริมาณการใช้ของสารประกอบ organochlorine (โดยเฉพาะอย่างยิ่ง dioxins) ในน้ำทิ้ง สารประกอบ organochlorine เหล่านี้จะเกิดเนื่องมาจากปฏิกิริยาของลิกนินในไม้คุณภาพต่ำที่มีอยู่ในเยื่อกับแก๊สคลอรีน (คลอรีนจะถูกเติมลงไป

เพื่อย่อยสลายลิกนินเหล่านี้เพื่อปรับปรุงคุณภาพของกระดาษ) วิธีการหนึ่งที่จะลดการผลิตสารประกอบ organochlorine คือการลดปริมาณลิกนินในเยื่อ ซึ่งทำได้โดยการปรับปรุงเงื่อนไขของการย่อยไม้ด้วยสารเคมี และในขั้นตอนการออกซิเดชันด้วยแก๊สออกซิเจน แก๊สคลอรีนจะถูกแทนที่ด้วย chlorine dioxide กระบวนการผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเรียกว่า Elemental Chlorine Free (ECF)

กระบวนการฟอกสีที่ปราศจากคลอรีน (Totally Chlorine Free, TCF) ได้รับการพัฒนาส่วนใหญ่เนื่องจากแรงผลักดันจากรัฐบาลในประเทศเยอรมนีและสแกนดิเนเวีย hydrogen peroxide จะมีประสิทธิภาพกับเยื่อบางชนิด แต่ไม่ดีสำหรับเยื่อไม้ที่มีปริมาณลิกนินสูงหรือมีความขาวในตอนเริ่มต้นต่ำมาก อุณหภูมิสูงถึง 120°C และ pH ที่เป็นค่าจะถูกใช้ในการปรับปรุงประสิทธิภาพในการฟอกสี ตัวออกซิไดส์อื่น ๆ เช่น โอโซน และ per-acids จะถูกใช้ในขั้นตอนการฟอกสี

9.5.5 Sonochemistry

9.5.5.1 หลักการ (Principle)

ในปัจจุบัน Ultrasound พบว่าได้นำมาใช้เพิ่มขึ้นในทางเคมี และมีการประยุกต์ใช้จำนวนมาก

1. เพื่อเพิ่มอัตราของปฏิกิริยา
2. เพื่อเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์
3. เพื่อให้กระบวนการง่ายขึ้นและลดการใช้พลังงานของปฏิกิริยาที่รุนแรง
4. เพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา
5. เพื่อเปลี่ยนเส้นทางของการเกิดปฏิกิริยา
6. ใช้ในการเคลือบทางไฟฟ้าและกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีอื่น ๆ

Ultrasound จะทำงาน โดยการสร้างช่องว่างในเฟสของเหลว ในการสร้างนี้ถ้ามีพลังงานเพียงพอในการอัด-ขยายของคลื่นเสียงสำหรับแรงขยายที่จะเอาชนะแรงระหว่างโมเลกุลในของเหลวในระหว่างส่วนที่เป็นแรงของลูกคลื่น ช่องว่างเหล่านี้จะถูกบีบทำลายจะปล่อยพลังงานออกมามากมายในขณะที่ทำการสร้างช่องว่าง จะมีอุณหภูมิสูงถึง 5000°C และความดันสูงถึง 100 atm ในช่องว่างจะประกอบด้วยไอ ซึ่งหลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีต่อในเฟสของเหลวทั้งหมด เมื่อช่องว่างถูกทำลายลง แรงจากของของเหลวที่ส่งเข้ามาจะแข็งแรงพอที่จะทำลายพันธะเคมี ในระบบ heterogeneous แรงที่เกิดจาก ultrasound จะทำให้อนุภาคของของแข็งแตกและเข้ากระทำที่ผิวหน้า

9.5.5.2 การประยุกต์ (Applications)

Sonochemistry ได้พบว่าถูกนำมาประยุกต์ใช้อย่างจำเพาะเจาะจงมากมายในการพิทักษ์สิ่งแวดล้อมและการควบคุมของเสีย

1. การบำบัดน้ำเสีย

Sonications จะมีประสิทธิภาพในการลดการปนเปื้อนของน้ำเสีย โดยอาศัยผลของแมคคานิกส์และการปล่อย reactive hydroxyl radicals

(a) การลดการปนเปื้อนทางด้านชีวภาพ

Ultrasound จะเอาแบคทีเรียออกจากผิวของของแข็ง ดังนั้นจึงมีประโยชน์อย่างมากสำหรับการทำความสะอาดและลดการปนเปื้อน และเป็นไปได้ที่จะไปทำลายเซลล์

แบคทีเรียและฆ่าแบคทีเรียโดยใช้ Ultrasound แต่ต้องการใช้พลังงานที่สูงมาก อย่างไรก็ตามการใช้ Ultrasound อาจจะใช้ร่วมกับการฆ่าแบคทีเรียทางเคมีจะลดปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้

(b) การลดการปนเปื้อนทางเคมี

การบำบัดสารละลายเอเคเวียสด้วย Ultrasonic ให้เกิดผลในการรวมตัวของอนุภาคลิเธียมจากน้ำ ซึ่งจะเข้าทำลายโดยเกิดปฏิกิริยากับมลพิษอินทรีย์ ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย และเป็นไปได้ที่จะใช้ร่วมกับการบำบัดโดยการสลายตัวด้วยแสงหรือไฟฟ้า

2. การนำพอลิเมอร์หมุนเวียนกลับมาใช้อีก

เทคนิคของ ultrasound ในปัจจุบันกำลังถูกใช้ในการนำยางรถยนต์ที่ใช้แล้วกลับมาใช้อีกและพลาสติกชนิด cross-linked การสกัดตัวยาจากพืช จะให้ประสิทธิภาพของการสกัดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ลดของเสียจากตัวทำละลายและพลังงานที่ใช้

9.5.6 เคมีไฟฟ้า (Electrochemistry)

9.5.6.1 บทนำ

จะมีการนำเอาเทคนิคไฟฟ้าเคมีมาประยุกต์ใช้อย่างมากมายในการลดและบำบัดของเสีย เช่น

1. การนำเอาองค์ประกอบที่มีค่ากลับคืน เช่น โลหะจากน้ำเสีย
2. การบำบัดน้ำเสียที่มีสารพิษ เช่น ไซยาไนต์ โครเมียม PCBs

3. การกำจัดแก๊สที่เป็นกรด เช่น SO₂ และ H₂S จากแก๊สเผาไหม้
4. การทำน้ำที่ใช้สารมาเชื้อ เช่น Cl₂, hypochlorite, alkali หรือ ozone ให้บริสุทธิ์
5. การนำเอารีเอเจนต์จากปฏิกิริยารีดอกซ์และ electroplating เช่น ไอออน Cr(IV) และ Ce (IV) กลับคืนมาใช้
6. กระบวนการแยกสำหรับของผสมของของเหลวกับของแข็ง หรือของผสมของของเหลวกับของเหลว
7. การแยกและการนำเอาเกลือกลับมาใช้อีกโดยใช้เชื้อในกระบวนการเคมีไฟฟ้า

ตารางที่ 9.6 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันที่ถูกนำมาใช้ในการบำบัดของเสีย

Waste Substance	Reaction with Oxidant or Reductant
<i>Oxidation of Organics</i>	
Organic matter, {CH ₂ O}	{CH ₂ O} + 2{O} ^a → CO ₂ + H ₂ O
Aldehyde	CH ₃ CHO + {O} → CH ₃ COOH(acid)
<i>Oxidation of Inorganics</i>	
Cyanide	2CN ⁻ + 5OCl ⁻ + H ₂ O → N ₂ + 2HCO ₃ ⁻ + 5 Cl ⁻
Iron(II)	4Fe ²⁺ + O ₂ + 10H ₂ O → 4Fe(OH) ₃ + 8H ⁺
Sulfur dioxide	2SO ₂ + O ₂ + 2H ₂ O → 2H ₂ SO ₄
<i>Reduction of Inorganics</i>	
Chromate	2CrO ₄ ²⁻ + 3SO ₂ + 4H ⁺ → Cr ₂ (SO ₄) ₃ + 2H ₂ O
Permanganate	MnO ₄ ⁻ + 3Fe ²⁺ + 7H ₂ O → MnO ₂ (s) + 3Fe(OH) ₃ (s) + 5H ⁺

^aThe symbol { O } is used to denote a source of oxygen in an oxidizing species.

การประยุกต์บางอย่างได้แสดงรายละเอียดในตารางที่ 9.7 หลักการพิจารณาที่สำคัญที่สุดในเคมีไฟฟ้าคือการออกแบบเซลล์ไฟฟ้าเคมี และงานวิจัยในขณะนี้ส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับการแก้ปัญหาของการออกแบบเซลล์สำหรับการประยุกต์ในการลดของเสีย

ตารางที่ 9.7 Electrochemical effluent treatment processes

	Direct	Indirect	Phase separations and membrane separations
<i>Metals</i>			
Reduction	Electro-deposition of heavy metals and precious metals	Cementation Cu; with Fe Electro-cementation	
Oxidation	Dissolution of scrap	Electro-precipitation	
<i>Liquids</i>			
Oxidation	Phenols, CN	Organics with Ag(II), Co(II)	Electrodialysis, Electro-hydrolysis
Reduction	Chlorinated organics		Electrochemical ion-exchange, Electrosorption
<i>Gases</i>			
Oxidation	SO ₂ , H ₂ S	SO ₂ with Br ₂ Organics, SO ₂ , etc. by Ag (II)	SO ₂ and H ₂ S with eutectic membrane.
Reduction	NO _x , Cl ₂ , SO ₂	SO ₂ with Ti(II)	NO ₂ with eutectic membrane
<i>Solid and particulates</i>	Sulphide oxidation by air	• FeS ₂ Sulphide oxidation	Electroflotation, Electrofiltration, Electro-osmosis, Electrophoresis

9.5.6.2 การบำบัดโลหะ (Treatment of metals)

หนึ่งในชนิดที่ง่ายที่สุดของกระบวนการเคมีไฟฟ้าคือ electrodeposition วิธีนี้ใช้สำหรับการนำเอาไอออนของโลหะกลับคืนจากน้ำเสียในระหว่างกระบวนการและในขั้นตอนสุดท้าย โดยอาศัยแรงดึงดูดของไอออนบวกของโลหะกับขั้วไฟฟ้าลบ (แคโทด) (สมการ 9.16) หลังจากนั้นโลหะสามารถนำกลับคืนโดยชุบออกหรือละลายออกจากขั้วแคโทดสำหรับกระบวนการต่อไป

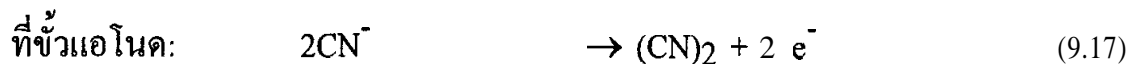


9.5.6.3 การบำบัดสารอนินทรีย์ (Treatment of inorganics)

องค์ประกอบของเสียอื่น ๆ นอกจากโลหะ (เช่นไซยาไนด์) สามารถเอาออกจากสารละลายโดยปฏิกิริยารีดอกซ์โดยตรงหรือโดยอ้อม

1. Direct Oxidation

ยกตัวอย่างเช่น ไซยาไนด์สามารถเอาออกจากสารละลายอัลคาไลโดยการออกซิไดส์โดยตรง เป็นแก๊สไซยาโนเจน หลังจากนั้นจะเกิดการสลายตัวด้วยน้ำต่อเป็นไซยาเนตและเป็นแอมโมเนียมและโซเดียมคาร์บอเนต



2. Indirect oxidation

ยกตัวอย่างเช่น ไชยาไนต์อาจถูกออกซิไดส์โดยอ้อมในกระบวนการขึ้นกับการออกซิไดส์ทางไฟฟ้าเคมีของไฮออนคลอไรด์เป็นไฮโปคลอไรท์ (hypochlorite) จากนั้นไฮโปคลอไรท์ จะออกซิไดส์ไชยาไนต์ต่อ

9.5.6.4 การบำบัดแก๊สที่เป็นของเสีย (Treatment of gaseous effluents)

มีหลายกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการปล่อยแก๊สที่เป็นกรด เช่น ซัลเฟอร์และไนโตรเจนออกไซด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์และไฮโดรเจนคลอไรด์ มลพิษที่เป็นแก๊สเหล่านี้สามารถถูกเปลี่ยนอยู่ในสถานะของเหลว เป็นสารที่อาจมีประโยชน์มากกว่า ซัลเฟอร์ไดออกไซด์สามารถถูกออกซิไดส์เป็นกรดซัลฟูริกหรือรีคิวส์เป็นซัลเฟอร์ คลอรีนไดออกไซด์เป็นไฮออนคลอไรด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์จะถูกออกซิไดส์เป็นซัลเฟอร์ ไนโตรเจนออกไซด์สามารถถูกออกซิไดส์เป็นกรดไนตริก

9.5.6.5 การบำบัดของเสียที่มีสารอินทรีย์ (Treatment of effluents containing organic compounds)

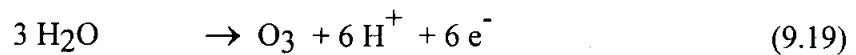
เซลล์ไฟฟ้าเคมีอาจจะใช้ในการสลายสารอินทรีย์โดยตรงหรือโดยอ้อมเพื่อการย่อยสลายทางชีวภาพต่อไป และสุดท้ายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ (แม้ว่าในบางกรณีต้องใช้พลังงานมาก)

1. Direct anodic oxidation

ตัวอย่างเช่น การบำบัดของเสียจากโรงงานผลิตสุราที่มีค่า BOD สูงและมีสีน้ำตาล การออกซิไดส์อัลกอฮอล์ในน้ำเสีย การออกซิไดส์สารละลายน้ำตาล การบำบัดสีย้อม การกำจัดสารลดแรงตึงผิว

2. Indirect anodic oxidation

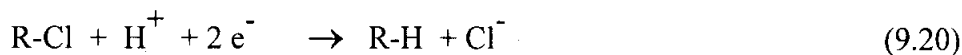
อาจจะเป็นการง่ายกว่าที่จะทำการออกซิไดส์สารอินทรีย์โดยอ้อม โดยการให้ตัวออกซิไดส์ (in situ) ทางไฟฟ้าเคมี ตัวอย่างที่ดีของกรณีนี้ได้แก่ การใช้โอโซน ซึ่งถูกผลิตโดยการสลายตัวของน้ำบริสุทธิ์ด้วยไฟฟ้า



โอโซนเป็นรีเอเจนต์ที่ดีมากที่จะใช้เพราะว่าจะไม่มีการปล่อยสารใดเพิ่มลงในน้ำ โอโซนจะใช้ในการฆ่าเชื้อในน้ำและการออกซิไดส์น้ำเสียจากกระบวนการที่มีสารอินทรีย์ที่เป็นพิษอยู่

3. Direct cathodic reduction

การประยุกต์หลัก ๆ ของการใช้การรีดิวส์ทางไฟฟ้าทางเคมีคือ reductive dehalogenation ของสารประกอบ organochlorine ตัวอย่างเช่น



ได้นำไปประยุกต์ใช้กับน้ำเสียที่มีสารประกอบ เช่น pentachlorophenol และ PCBS อยู่และทำให้ลดความเป็นพิษ และเพิ่มความสามารถในการสลายตัวของน้ำเสียทางชีวภาพ

9.5.6.6 Electrochemical membrane processes

ในกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีบางกระบวนการที่ใช้แผ่นเยื่อ (membrane) จะถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียและการนำกลับคืนมาใช้ใหม่ ที่สำคัญที่สุดก็คือ electro dialysis ในกระบวนการนี้ไอออนจะถูกทำให้เคลื่อนที่ผ่านแผ่นเยื่อที่มีความจำเพาะ (ion-selective membrane) โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไป แผ่นเยื่อที่ใช้ในทางทฤษฎีจะยอมให้เฉพาะแคทไอออนหรือแอนไอออนผ่านเท่านั้น แต่สปีชีร์ที่ไม่มีประจุผ่านไม่ได้ จากการใช้ electro dialysis นี้ สารละลายไอออนิก อาจเข้มข้นขึ้นหรือเจือจาง (หรือถูกกำจัดไอออน ออกไป)

การประยุกต์หลัก ๆ จะรวมถึงการกำจัดเกลือออกจากน้ำ การกำจัดเกลือออกจากสารละลายของสารอินทรีย์ และการเอาสารอินทรีย์กลับคืนในอุตสาหกรรมอาหาร นม เยื่อและกระดาษ)

9.5.6.7 Electrochemical synthesis

กระบวนการเคมีไฟฟ้าสามารถใช้ในการสังเคราะห์สารเคมี โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สารอนินทรีย์ เช่น เกลือของโลหะ ข้อดีของการใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ทางเคมีไฟฟ้าก็คือ จะเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนเท่านั้น และไม่จำเป็นต้องเติมตัวออกซิไดส์หรือรีดิวส์ลงไป ดัง

นั้นปฏิกิริยาเช่นนี้จะเป็น "clean process" เพราะไม่มีของเสียเป็นผลิตภัณฑ์ การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าโดยมากจะให้ผลิตภัณฑ์ในเฟสที่แตกต่างจากสารตั้งต้น ทำให้การแยกทำได้ง่าย ตัวอย่างหลักของวิธีนี้คือ "anodisation" เกลือของโลหะในสารละลายจะอยู่ในเซลล์เคมีไฟฟ้าในขณะที่โลหะจะเกาะอยู่ที่ขั้วแอโนด

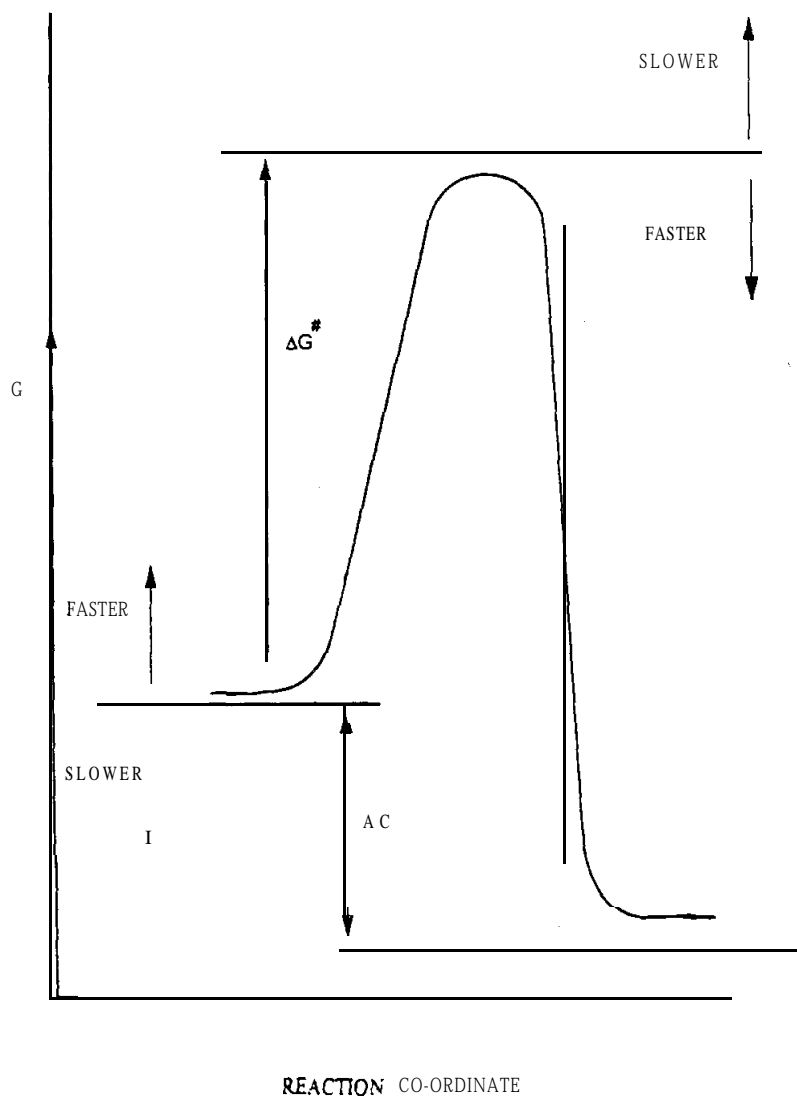
9.5.7 ทางเลือกของตัวทำละลาย (Solvent Selection)

การเลือกตัวทำละลายจะมีความสำคัญต่อการลดของเสียใน 2 วิธีคือ

9.5.7.1 ผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา (Effect on reaction efficiency)

การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาซึ่งจะทำให้มีการสูญเสียพลังงานและรีเอเจนต์น้อยลง ผลของตัวทำละลายที่มีต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเสถียรของสถานะที่กำลังเปลี่ยนแปลง (transition state) ของการ solvation (ดูรูปที่ 9.12) ถ้าตัวทำละลายทำปฏิกิริยากับ transition state ในขั้นตอนที่กำหนดอัตราของปฏิกิริยา พลังงานแอคติเวชันสำหรับปฏิกิริยาจะลดลง ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น การเพิ่มพลังงานแอคติเวชันจะลดอัตราของการเกิดปฏิกิริยา การเลือกตัวทำละลายอาจจะมีอิทธิพลต่อความจำเพาะเจาะจงของปฏิกิริยา โดยการลดพลังงานแอคติเวชันสำหรับวิถีทางเฉพาะของปฏิกิริยา

อันตรกิริยาของ solute-transition state อาจเกี่ยวข้องกับแรงไอออนิก, H-bonding, dipole-dipole, dipole-induced dipole หรือ dispersion ปัจจัยเหล่านี้ถูกกำหนดสำหรับตัวทำละลายโดยทั่วไป การพิจารณาถึงกลไกของปฏิกิริยาจะทำให้การเลือกตัวทำละลายอย่างมีเหตุผล ซึ่งอยู่บนฐานของการละลายของสารตั้งต้นให้มีค่าน้อยที่สุดและให้มีการละลายของ transition state มากที่สุด



รูปที่ 9.12 Solvation of reactants and transition states

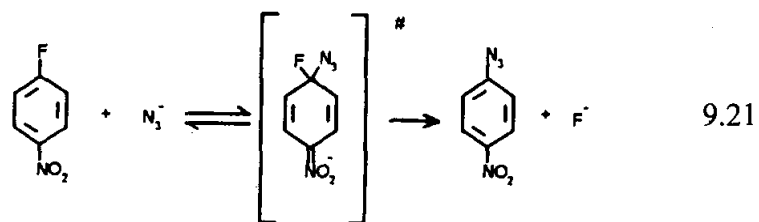
ตารางที่ 9.7 แสดงอัตราเร็วสัมพัทธ์ของ nucleophilic reaction ของ 4-fluoronitrobenzene ด้วยไอออน azide เมื่อพิจารณากลไกของปฏิกิริยา (สมการ 9.21) จะเห็นว่า transition state มีสภาพขั้วต่ำกว่าสารตั้งต้น เนื่องจากประจุลบเคลื่อนที่ได้ (มีการกระจายมากกว่า) ทำเป็นอัตราของปฏิกิริยาจะเร็วที่สุดในตัวทำละลายไม่มีขั้ว ซึ่งตัวทำ

ละลายจะล้อมรอบ nonpolar transition state แต่จะไม่ล้อมรอบ polar azide ion (สารตั้งต้น)

ตารางที่ 9.7 Relative rate constants (25°C) for the reaction of 4-

fluoronitrobenzene with tetra n-butylammonium azide in selected solvents

Solvent	Relative rate
Water	1
Methanol	1.6
Nitromethane	4.5×10^3
Dimethylsulphoxide	13×10^3
Acetone	13.8×10^3
Dimethylformamide	42.5×10^3
Hexamethylphosphotriamide	1900×10^3



9.5.7.2 ความยากง่ายของการนำเอาตัวทำละลายกลับคืน (Ease of solvent recovery)

สิ่งที่ควรพิจารณาอีกประการหนึ่งคือ ในการนำเอาตัวทำละลายที่ใช้สำหรับปฏิกิริยากลับคืนมาใช้ซ้ำมีความง่ายหรือยาก ถ้าหากเป็นไปได้ ควรจะใช้ตัวทำละลายเดียว ถ้าหากว่าจำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายผสมจะเป็นการดีถ้าหากว่าแต่ละชนิดมีจุดเดือด

แตกต่างกันมาก ซึ่งสามารถแยกออกจากกันได้ง่าย โดยการกลั่นในระบบ 2 เฟส ที่ใช้ตัวทำละลายซึ่งไม่ละลายซึ่งกันและกันจะนิยมมากกว่าเพราะง่ายต่อการแยก ถ้ามีสารตั้งต้นเป็นของเหลวอาจจะไม่มีความจำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายเลย

ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้โดยทั่ว ๆ ไปคือ dimethylformamide และ dimethyl sulfoxide จะก่อให้เกิดปัญหาเฉพาะเนื่องจากเป็นตัวทำละลายที่ดีมาก (สารนี้จะยากในการแยกออกจากผลิตภัณฑ์ที่ละลายได้) และไม่ระเหย Dimethyl sulfoxide ไม่เป็นพิษมากแต่ไม่สามารถกำจัดได้ง่ายเพราะอาจจะเปลี่ยนเป็น dimethylsulfide (มีกลิ่นแรงมาก) โดยแบคทีเรียในการบำบัดน้ำเสียแบบดั้งเดิมของโรงงาน

การใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ ยกตัวอย่างเช่น supercritical CO₂, liquid NH₃) จะมีข้อดีเพราะระเหยได้เร็วและง่ายต่อการนำกลับคืนมาใช้ใหม่ จึงเป็นทางเลือกที่ควรนำมาใช้แทนตัวทำละลายอินทรีย์ที่เคยใช้ในอดีต

9.6 การควบคุมการปล่อยของเสีย (Control of Emissions)

การควบคุมมลพิษทางอากาศโดยการลดการปล่อยของเสียออกมาได้เป็นวัตถุประสงค์หลักทางสิ่งแวดล้อมที่จริง ๆ แล้ว ในกรณีนี้จะเกี่ยวข้องกับการปรับปรุงกระบวนการเพื่อลดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอันตราย อย่างไรก็ตามก็ได้มีหลายแหล่งที่มีการนำเอาเทคโนโลยีใหม่ที่เรียกว่า "end of pipe" มามีบทบาทสำคัญในการลดมลพิษที่ถูกปล่อยออกมา

9.6.1 การควบคุมอนุภาคที่ปล่อยออกมาจากแหล่งอุตสาหกรรม

การปล่อยอนุภาคจากแหล่งอุตสาหกรรมจะเป็นชนิดหนึ่งที่ยากที่สุดของการควบคุมมลพิษ อุปกรณ์และเครื่องมือที่มีอยู่ต่อกับปล่องไฟ วิธีการที่ง่ายที่สุดในการกำจัดเอาอนุภาคต่าง ๆ สำหรับวัตถุประสงค์นี้มาจากแก๊สโดยปล่อยให้ตกลงตามแรงดึงดูดของโลก (sedimentation) ซึ่งสามารถทำได้โดยต่อท่อขนาดใหญ่เข้ากับช่องที่แก๊สออกมา วิธีการนี้ไม่มีประสิทธิภาพมากนักสำหรับอนุภาคขนาดเล็ก อย่างไรก็ตาม อนุภาคต่าง ๆ สามารถเอาออกได้โดยใช้แรงเหวี่ยง ถ้ากระแสของอากาศถูกทำให้หมุนโดยใช้ใบพัด อนุภาคจะถูกแรงเหวี่ยงไปข้างหน้าและเก็บออกมาจากผนังของท่อ

การกรองจะเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากในการกำจัดแม้อนุภาคจะมีขนาดเล็ก โดยใช้ผ้ากรอง แต่ที่มีประสิทธิภาพมากกว่าคือวิธี electrostatic precipitation ซึ่งจะอาศัยหลักความจริงที่ว่าอนุภาคของแข็งที่ลอยอยู่ในอากาศสามารถทำให้มีประจุไฟฟ้าสถิตได้ง่าย โดยการผ่านไปในพื้นที่ที่มีสนามไฟฟ้าแรงสูง อนุภาคเหล่านี้จะเกาะอยู่บนขั้วไฟฟ้า

ระบบการควบคุมการปล่อยอนุภาคออกมาเช่นนี้ ได้มีการประยุกต์มาใช้กับรถยนต์ ซึ่งจัดเป็นแหล่งกำเนิดที่สำคัญของอนุภาคต่าง ๆ ในอากาศ เนื่องจากค่าใช้จ่ายและเครื่องมือที่จะนำมาต่อกับท่อไอเสียจะเพิ่มการใช้ น้ำมัน

9.6.2 Control of sulfur dioxide emission from coal-burning power plants

วิธีการต่าง ๆ มากมายที่มีอยู่เพื่อการกำจัดเอาซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกจากแก๊สที่ถูปล่อยออกมาจากการเผาถ่านหินในสถานีผลิตไฟฟ้า

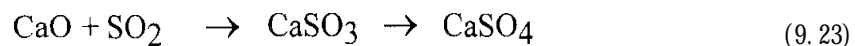
9.6.2. 1 Fuel desulfurisation

ซัลเฟอร์อาจถูกกำจัดออกจากเชื้อเพลิงก่อนใช้ อาจจะใช้วิธีการแยกอนุภาคของ iron pyrites ทางกายภาพหรือโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมี

9.6.2.2 Fluidised-bed combustion

กระบวนการเผาไหม้อาจจะต้องมีการปรับปรุงเพื่อไม่ให้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์เกิดขึ้น ได้รับโดยการใช้รูปที่แบบใหม่ของเทคโนโลยีการเผาไหม้ที่เรียกว่า fluidised-bed combustion ในกระบวนการนี้จะเกี่ยวข้องกับการเผาเม็ดของถ่านหินในกองของหินปูนที่มีอนุภาคขนาดเล็ก กองหินปูนจะถูกควบคุมไว้ในสภาวะคล้ายของไหลโดยการฉีดอากาศ ซึ่งจะช่วยให้ประสิทธิภาพของวิธีการ

ภายใต้เงื่อนไขของการเผาไหม้ หินปูน (calcium carbonate) ถูกเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์ที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ไดออกไซด์เกิดเป็น แคลเซียมซัลไฟด์ จากนั้นจะถูกออกซิไดส์เป็นแคลเซียมซัลเฟต

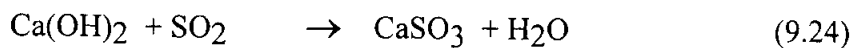


9.6.2.3 Flue gas desulfurization (FGD)

จะมีหลายวิธีการด้วยกันในการขจัดเอาซัลเฟอร์ไดออกไซด์จากอากาศที่ปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ของถ่านหิน

1. "Throw-away" FGD

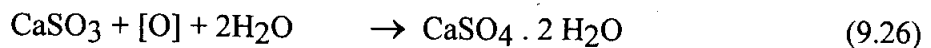
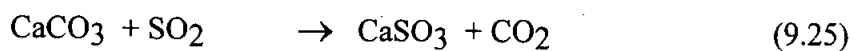
จะทำโดยเกิดปฏิกิริยากับน้ำปูนใส (แคลเซียมไฮดรอกไซด์) เรียกว่ากระบวนการ lime-slurry scrubbing

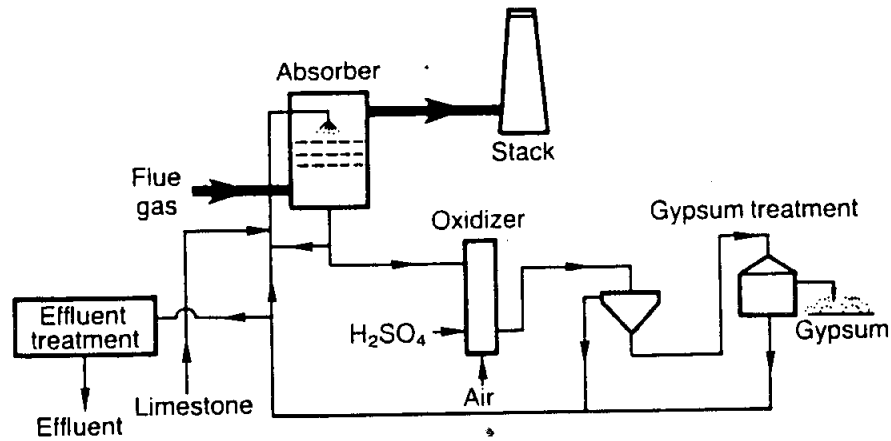


อาจจะใช้หินปูนได้เหมือนกัน แต่จะเกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่าน้ำปูนใส ข้อเสียของวิธีชนิดนี้คือ ต้องการใช้น้ำปูน 200 กิโลกรัมในการกำจัดซัลเฟอร์ที่ถูกปล่อยออกมาจากถ่านหิน 1 ตัน (1000 กิโลกรัม) ซึ่งจะมีการผลิตของเสียออกมามาก ส่วนมากถูกกำจัดโดยการฝังกลบ วิธีการแบบนี้จึงเรียกว่า "throw-away" desulfurization

2. "Once-through" FGD

การวิจัยในเร็ว ๆ นี้ได้มุ่งไปที่กระบวนการสำหรับการเปลี่ยน calcium sulphite ไปเป็น calcium sulfate (Gypsum) ซึ่งนำไปใช้ในทางอุตสาหกรรม





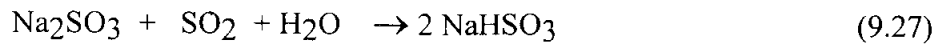
รูปที่ 9.13 แผนผังแสดง Limestone/ gypsum FGD plant

รูปที่ 9.13 แสดงวิธีการทำงานของโรงงาน กระบวนการชนิดนี้จะเรียกว่า "once through" flue-gas desulfurization วิธีนี้จะถูกนำมาใช้สถานีผลิตไฟฟ้ามากมายในหลาย ๆ ประเทศ

3. "Regenerative FGD"

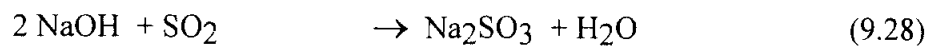
เป็นชนิดของกระบวนการในอุดมคติ ในกระบวนการนี้แก๊สที่ใช้กำจัดซัลเฟอร์สามารถนำมาใช้ใหม่ได้ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์สามารถเก็บได้ในรูปที่สารบริสุทธิ์ ซึ่งสามารถขายแก่การผลิต กรดซัลฟูริกหรือสารเคมีอื่น ๆ

ตัวอย่างของกระบวนการประเภทนี้ได้แก่ Wellman-Lord process จะใช้เอเควียโซเดียมซัลไฟต์ในการดักจับแก๊สที่ออกมาตามปล่องไฟ

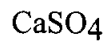


เมื่อของเหลวที่ทำหน้าที่ดักจับอิมตัวด้วย SO_2 โซเดียมซัลไฟต์จะเอากลับคืนมา โดยการระเหยเอาน้ำออกไป SO_2 จะถูกปล่อยออกมาและถูกเก็บไว้

กระบวนการอื่น ๆ ที่จัดอยู่ในประเภทนี้คือ ชนิด double-alkali type ซึ่งจะใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวดักจับ หลังจากนั้นทำการแยกต่อโดยใช้น้ำปูนใส (ซึ่งราคาถูกกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์) และ gypsum จะถูกผลิตออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง



↓



โรงงานผลิตพลังงานไฟฟ้าใหม่ ๆ ในประเทศที่พัฒนาแล้วจะถูกจำกัดอย่างเข้มงวดในการควบคุมการปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ดังนั้นผู้ปฏิบัติงานต้องใช้รูปแบบใดรูปแบบหนึ่งใน 3 แบบข้างบนในการควบคุมปริมาณซัลเฟอร์ในประเทศอังกฤษ ค่าใช้จ่ายเพื่อกระบวนการนี้ทำให้ต้นทุนการผลิตไฟฟ้าจากถ่านหินมีราคาแพงมาก ผู้ผลิตจึงมีการใช้การผลิตกระแสไฟฟ้าจากแก๊สมากกว่า ในประเทศอังกฤษมีแหล่งของแก๊สธรรมชาติมากมาย และการเผาไหม้แก๊สจะให้ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์น้อยกว่าถ่านหิน รัฐบาลจึงบีบบังคับให้บริษัทผู้ผลิตกระแสไฟฟ้าติดตั้ง FGD plant กับสถานีที่ผลิตกำลังไฟฟ้าที่มีอยู่ จึงเป็นกระบวนการที่แพงมาก การวัดเหล่านี้เป็นสิ่งจำเป็น เพราะอังกฤษเช่นเดียวกับประเทศอื่น ๆ ส่วนใหญ่ในยุโรปได้มีข้อตกลงร่วมกันที่จะทำการลดการปล่อยซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกมาให้ได้ 50% ภายในปี 2003

9.6.3 Control of nitrogen oxide emission from power plants

การควบคุมแก๊สเสียที่ปล่อยออกมาจากเครื่องยนต์ขับเคลื่อนจะอธิบายในตอนหลัง (หัวข้อ carbon monoxide) ในที่นี้เราจะพิจารณาเพียงการลดการปล่อยออกไซด์ของไนโตรเจนจากแหล่งกำเนิดที่อยู่กับที่เช่น โรงงานผลิตไฟฟ้า เนื่องจากส่วนใหญ่ NO จะปล่อยออกมาจากอากาศมากกว่าจากตัวเชื้อเพลิงเอง จะได้รับประโยชน์เพียงเล็กน้อยจากความพยายามที่จะลดปริมาณไนโตรเจนในเชื้อเพลิง (ซึ่งก็เป็นการยากมาก) จุด 2 จุดที่เป็นไปได้ในการควบคุมก็คือ เงื่อนไขของกระบวนการเผาไหม้และของเสียที่ปล่อยออกมาตามปล่องไฟ

9.6.3.1 Low-excess air firing

การปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ออกมาจากการเผาถ่านหินเป็นผลเนื่องมาจากการเกิดออกซิเดชันของไนโตรเจนในอากาศโดยออกซิเจนในอากาศ ดังนั้น ถ้าหากลดปริมาณของอากาศในการเผาไหม้ลงปริมาณของไนโตรเจนออกไซด์ ที่จะถูกผลิตก็จะลดลงด้วย ฟังดูก็ง่ายดี เนื่องจากต้องมีอากาศมากพอจึงจะเกิดการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงได้อย่างสมบูรณ์ มิฉะนั้นจะมีการปล่อยไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ได้ถูกเผาออกมา เขม่าและคาร์บอนมอนนอกไซด์จะเพิ่มขึ้น

คำตอบของปัญหานี้คือการใช้กระบวนการเผาไหม้ 2 ขั้นตอน ในขั้นตอนแรกเชื้อเพลิงจะถูกเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงโดยใช้ออกซิเจน 90-95% เพื่อให้เกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งเชื้อเพลิงส่วนใหญ่จะถูกเผาสัดส่วนของเชื้อเพลิงที่ไม่ถูกเผาและคาร์บอนมอนนอกไซด์จะถูกออกซิไดส์อย่างสมบูรณ์ในขั้นตอนที่ 2 ในขั้นตอนนี้จะใช้ ออกซิเจนมากเกินไป แต่ทำที่อุณหภูมิต่ำเพื่อป้องกันการรวมตัวเป็นไนโตรเจนออกไซด์

ในสถานผลิตไฟฟ้าจากแก๊สบางแห่ง ปริมาณไนโตรเจนออกไซด์ ที่ถูกปล่อยออกมาสามารถลดลงได้ถึง 90% โดยใช้กระบวนการประเภทนี้

9.6.3.2 Removal of NO_x from stack gas

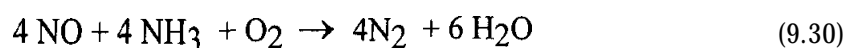
ในการกำจัดออกไซด์ของไนโตรเจนที่ออกมาจากปล่องไฟ จะมีความยุ่งยากมากกว่าการกำจัดซัลเฟอร์มาก เนื่องจาก NO มีการละลายในน้ำต่ำมาก วิธีการบางวิธีที่ใช้เช่น

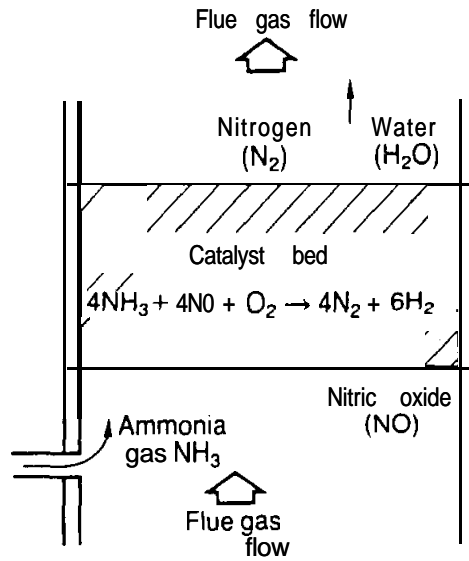
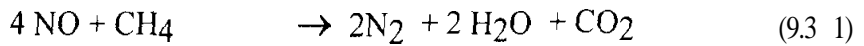
1. Selective non-catalytic reduction (SNCR)

แก๊สที่เป็นตัวรีดิวส์ (เช่น NH_3 หรือ Urea) เมื่อถูกฉีดเข้าไปในแก๊สที่ออกมาเพื่อที่จะไปรีดิวส์ NO เป็น N_2 วิธีนี้จะมีประสิทธิภาพอุณหภูมิต้องอยู่ระหว่าง 1100 K ถึง 1400 K ถ้าอุณหภูมิต่ำเกินไป จะไม่เกิดการรีดิวส์ สารเคมีที่ถูกฉีดเข้าไปจะถูกออกซิไดส์เป็น NO_x ดังนั้นระบบฉีดต้องวางอยู่ในตำแหน่งที่ถูกต้องใกล้ชิดกับส่วนบนของเตาเผาเพื่อให้เกิดกระบวนการนี้

2. Selective Catalytic Reduction (SCR)

การทำงานของกระบวนการนี้อธิบายในรูปที่ 9.14 กระบวนการนี้เกี่ยวข้องกับ การรีดิวส์ NO_x เป็น N_2 เช่นเดียวกัน (ตัวอย่างเช่น ใช้ NH_3 หรือ CH_4 และมีโลหะทรานซิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา)





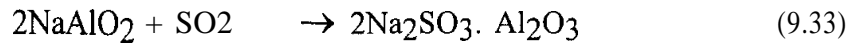
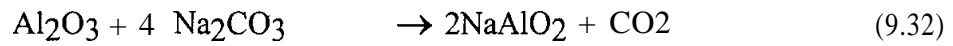
รูปที่ 9.14 Dry flue gas denitrification

สามารถใช้ที่อุณหภูมิต่ำ (600-700 K) ในที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามก็ยังมีปัญหาในทางปฏิบัติบางประการ การออกแบบ catalyst bed ต้องยอมให้อุณหภูมิผ่านซึ่งมันจะไม่กลายเป็นสิ่งปนเปื้อนโดยสารที่เป็นของแข็ง ยังมีโอกาสที่ผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ที่เป็พิษอาจถูกผลิตจากสารอื่น ๆ ที่มีอยู่ในแก๊สที่ถูกปล่อยออกมา เช่น ซัลเฟอร์ไดออกไซด์

3. Combined SO_x/NO_x removal by Absorption

เป็นวิธีการทำที่ยากมาก แต่ความก้าวหน้าของเทคโนโลยีในปัจจุบันทำให้เป็นไปได้ กระบวนการนี้ จะใช้ตัวดูดซับที่เป็นของแข็งซึ่งผลิตได้จากการทำปฏิกิริยาของ

โซเดียมคาร์บอเนตกับอะลูมินา จะให้ NaAlO_2 สารตัวนี้สามารถดูดซับซัลเฟอร์ไดออกไซด์



ตัวดูดซับจะนำกลับไปใช้ได้อีกโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 800 K ในที่มีแก๊สเป็นตัวรีดิวซ์อยู่

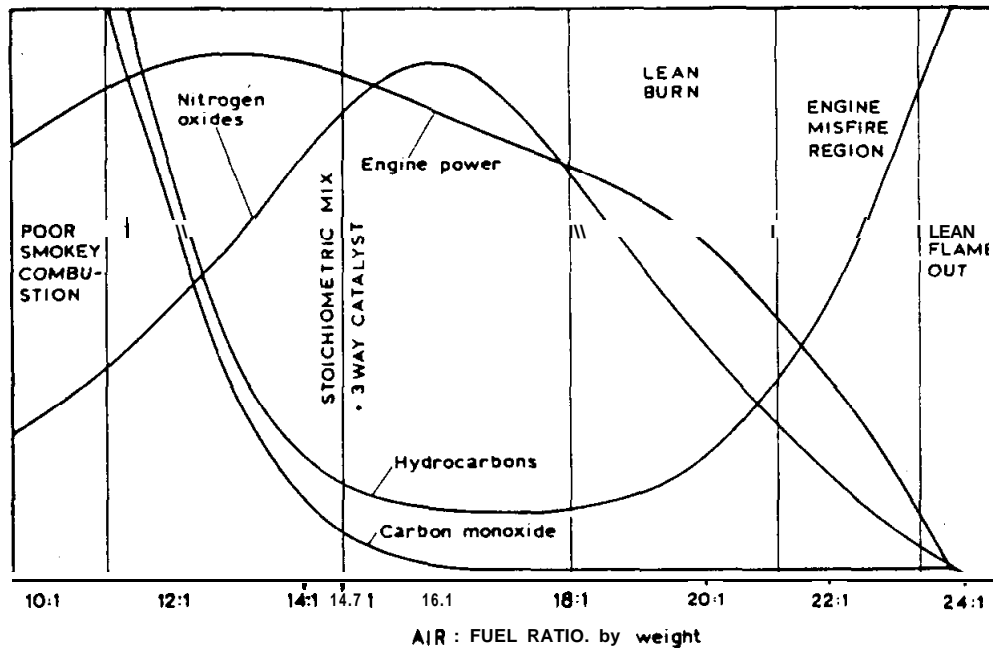
9.6.4 Control of automobile emissions

จะมี 2 วิธีที่จะควบคุมแก๊สที่ถูกปล่อยออกมา รวมถึงคาร์บอนมอนนอกไซด์ ในโตรเจนออกไซด์และไฮโดรคาร์บอนจากเครื่องยนต์ ได้แก่ "Lean-burn" engines และ Catalytic converters

9.6.4.1 "Lean-burn" engines

ถ้าปริมาณอากาศที่ใส่เข้าไปในเครื่องยนต์เพิ่ม ปริมาณของคาร์บอนมอนนอกไซด์ จะลดลงที่อัตราส่วนอากาศต่อเชื้อเพลิง = 16 : 1 (โดยน้ำหนัก) เกือบจะไม่มีคาร์บอนมอนนอกไซด์ถูกปล่อยออกมาเลย คำอธิบายในรูปที่ 9.15 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการใช้อัตราส่วน 16 : 1 จะก่อให้เกิดปัญหาอื่น ๆ กำลังที่เหมาะสมที่จะได้รับที่อัตราส่วนต่ำลงมา (นี่คือเหตุผลของการใช้ในอดีต) ระดับของ NO_x จะมากที่สุดที่อัตราส่วนเป็น

16 : 1 ดังนั้นการใช้ "Lean-burn" technology ไม่ได้พิสูจน์ให้เห็นว่าเป็นคำตอบที่น่าพอใจสำหรับมลพิษเหล่านี้



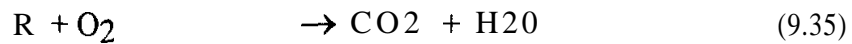
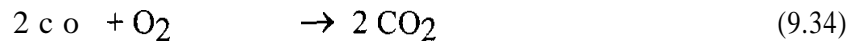
รูปที่ 9.15 Effect of air/fuel ratio on engine operations

9.6.4.2 "Catalytic converters"

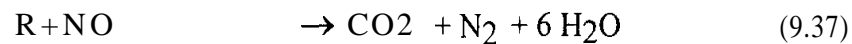
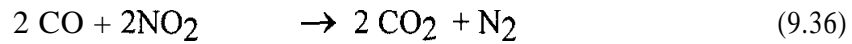
เทคโนโลยีที่ได้รับการยอมรับมากซึ่งให้คำตอบของปัญหาการปล่อย CO ออกจากท่อไอเสียของรถยนต์ ซึ่งทำโดยให้เกิดปฏิกิริยาเคมีบนแก๊สจากท่อไอเสียก่อนที่จะถูกปล่อยออกมา เทคโนโลยีนี้ถูกใช้ครั้งแรกในสหรัฐอเมริกาซึ่งมีการควบคุมการปล่อยของเสียออกมาอย่างเข้มงวดเริ่มมาตั้งแต่ปี 1970 ในเร็ว ๆ นี้รถยนต์รุ่นใหม่ ๆ จากทวีปยุโรปทุกคันถูกบังคับให้ติดตั้ง catalytic converters

ปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นใน catalytic converters สรุปไว้ข้างล่าง

1. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



2. ปฏิกิริยารีดักชัน



จะเห็นได้ว่าในการกำจัด CO, NO_x และ HC(R) ต้องการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ซึ่งเป็นการยากมากที่จะได้รับเงื่อนไขขึ้นอยู่กับอัตราส่วนที่ถูกต้องของเชื้อเพลิงกับอากาศ ในทวีปยุโรปซึ่งมีการควบคุม NO_x ไม่เข้มงวดนัก ตัว converter จะถูกปรับให้เหมาะสมสำหรับการออกซิไดส์ไฮโดรคาร์บอนและ CO เท่านั้น ระบบนี้เดิมใช้ในสหรัฐอเมริกาจนกระทั่งมีการควบคุมการปล่อย NO_x เข้มงวดมากขึ้น ในปี 1981 จะเกี่ยวข้องกับการใช้ secondary air pump เพื่อให้อากาศที่มากเกินไปในแก๊สในท่อไอเสียก่อนที่จะผ่านไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะทรานซิชัน

"Three way" catalysts จะใช้ในการกำจัด CO, HC และ NO_x ในระบบนี้ต้องการการควบคุมอัตราส่วนของเชื้อเพลิงกับอากาศอย่างถูกต้องคือ 14 : 7 : 1 ซึ่งจะต้องใช้ระบบการฉีดเชื้อเพลิงเข้าไป ในนี้จะมีตัว sensor ค่อยติดตามจัดระดับออกซิเจนในแก๊สเสียที่ออกมาจากท่อไอเสีย และทำการปรับอัตราส่วนของผสม ซึ่งวิธีการนี้จะลดปริมาณแก๊สทั้งสามที่ถูกปล่อยออกมาได้ถึง 90% ภายใต้เงื่อนไขการทำงานที่กำหนด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้ในเทคโนโลยีนี้คือ platinum-based การพัฒนาอย่างมากเนื่องจากต้องสามารถทนต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและองค์ประกอบทางเคมีของ

แก๊สเสียที่ถูกปล่อยออกมา และมีความจำเป็นต้องแน่ใจว่า ผลิตภัณฑ์ที่ข้างเคียงที่เป็นพิษ จะไม่เป็นผลมาจากการทำเช่นนี้ และตัวเร่งปฏิกิริยาต้องไม่เป็นพิษโดยตะกั่วและ ฟอสฟอรัส เพราะฉะนั้น เฉพาะรถยนต์ที่ใช้น้ำมันไร้สารตะกั่วจึงจะใช้ได้ดีกับตัว catalytic converters

เพื่อที่จะลดการรั่วไหลของไอของไฮโดรคาร์บอนจากตัวเชื้อเพลิง ต้องปรับปรุง การออกแบบรวมถึงการติดตั้งตัวกรองที่เป็นถ่านและปรับปรุงตัวดูดต่าง ๆ

9.7 Decontamination of polluted soil

ในอดีต ดินที่ปนเปื้อนด้วยมลพิษจะถูกบำบัดเช่นเดียวกับของเสียที่เป็นอันตรายอื่น ๆ โดยจะถูกขุดขึ้นมาอาจจะถูกฝังกลบหรือนำไปเผา เนื่องจากในทางปฏิบัติ ของเสียที่เป็น พิษจากอุตสาหกรรมหรือการทำเหมือง ปกติจะใส่ถังและฝัง ซึ่งอาจจะรั่วออกมาได้หลัง จากเวลาผ่านไประยะหนึ่ง ได้มีพื้นที่ต่าง ๆ มากมายที่มีการปนเปื้อน ทำให้ไม่เหมาะ สมในการปลูกสร้างที่อยู่อาศัยหรือทำฟาร์ม EPA ได้ตรวจสอบพบว่ามีพื้นที่มากกว่า 400,000 แห่ง ในสหรัฐที่มีการปนเปื้อนและมากกว่า 30,000 แห่งต้องการลดการปนเปื้อน อย่างเร่งด่วน

มีลำดับความสำคัญอย่างมากในเทคโนโลยีทางสิ่งแวดล้อมที่จะพัฒนาวิธีการที่ดีกว่า สำหรับการลดการปนเปื้อนของพื้นที่ต่าง ๆ เหล่านี้ ข้อดีของการใช้วิธีการคือสามารถทำ ได้ในพื้นที่ (in situ) โดยไม่ต้องการการนำเอาดินออก

9.7.1 Bioremediation

หนึ่งในกระบวนการ in situ คือ bioremediation จะเติมจุลินทรีย์ลงในดินเพื่อทำการ ย่อยสลาย มลพิษเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ตัวอย่างเช่น ในพื้นที่ที่ปนเปื้อนด้วย

chlorophenols (ใช้รักษาเนื้อไม้) สามารถทำความสะอาดได้โดยใช้แบคทีเรียที่เรียกว่า "Flavobacterium" มีจุลินทรีย์มากกว่า 1000 ชนิดได้ถูกนำมาใช้สำหรับมลพิษชนิดต่าง ๆ พวกนี้จะเจริญเติบโตได้ดีภายใต้เงื่อนไข (แบคทีเรีย รา) ที่มีมลพิษมาก ๆ เพื่อจะได้พัฒนาเชื้อสายพันธุ์ที่สามารถปรับตัวได้กับสิ่งแวดล้อมและสามารถใช้มลพิษเป็นอาหาร สำหรับการ ใช้ bioremediation ที่มีประสิทธิภาพ จะต้องมีการปรับเงื่อนไขในดิน เพื่อกระตุ้นให้แบคทีเรียมีการเจริญเติบโต ความอุดมสมบูรณ์ของดินอาจจะปรับโดยผสมทรายลงไป การเติมอากาศหรือออกซิเจน หรือการขุดอย่างสม่ำเสมอจะช่วยเพิ่มปริมาณออกซิเจน อาจมีการเติมสารอาหารพวกไนโตรเจนหรือฟอสเฟต

กระบวนการ bioremediation ค่อนข้างช้า อาจจะใช้เวลาเป็นปีหรือมากกว่านั้น แต่จะเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมาก และมีประโยชน์โดยเฉพาะอย่างยิ่งในพื้นที่ที่มีขนาดใหญ่ หรือที่ที่หากว่าเอาดินออกไปแล้วจะเกิดความเสียหายต่อสิ่งแวดล้อม หลังจากเกิด วิกฤตการณ์ Exxon Valdez disaster (oil spill) ในอลาสก้า จุลินทรีย์ได้ถูกเติมลงไปเป็นจำนวนมากในพื้นที่ที่ได้รับการปนเปื้อน และได้รับรายงานว่ามีอัตราการสลายตัวของ น้ำมัน โดยทางชีวภาพเพิ่มเป็น 2 เท่า

9.7.2 Chemical decontamination

กระบวนการทางเคมีอาจใช้ในการลดการปนเปื้อนของดิน หลังจากเกิด วิกฤตการณ์ Seveso disaster ซึ่งเกิดจากการปนเปื้อนของ dioxins ในพื้นที่กว้างขวางมาก ได้ทำการลดการปนเปื้อนในดินโดยใช้แสงแดดเท่านั้น ซึ่งทำให้เกิดการสลายตัวของ PCDDs และ PCDFs โดยกระบวนการ dechlorination การเติมน้ำมันที่ไม่เป็นอันตราย (เช่น น้ำมันมะกอก) ได้พบว่าการเพิ่มอัตราการสลายตัวในธรรมชาติด้วยแสง เพราะ น้ำมันเป็นแหล่งให้ไฮโดรเจนสำหรับปฏิกิริยา dechlorination และยังช่วยพา dioxins ขึ้นสู่ผิวน้ำดินซึ่งจะได้สัมผัสกับแสงมากที่สุด

คำถามท้ายบท

1. ทางเลือกต่างๆในการจัดการของเสียได้แก่อะไรบ้าง
2. ของเสียจากกระบวนการทางเคมีเกิดขึ้นได้อย่างไรบ้าง
3. ทางเลือกใหม่สำหรับสาร CFCs คืออะไร
4. Hydrogen Peroxide in Clean Process หมายความว่าอย่างไร
5. Sonochemistry คืออะไร
6. เทคนิคในการเลือกตัวทำละลายมีความสำคัญต่อการลดของเสียอย่างไร
7. การกำจัดซัลเฟอร์ออกจากถ่านหินที่ใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงทำได้อย่างไร
8. Flue Gas Desulphurization (FGD) คืออะไร ได้แก่อะไรบ้าง
9. ข้อดีของการบำบัดของเสีย โดยเฉพาะอย่างยิ่งดินเสียโดยวิธี Bioremediation เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีบำบัดอื่น
10. Catalytic Converters ที่จะนำมาใช้ในการแก้ไขมลพิษจากท่อไอเสียรถยนต์มีกลไกการทำงานอย่างไร

☆☆☆☆☆☆☆☆