

การแยกก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ออกจากฟิวส์ใน
กระบวนการสลายด้วยความร้อน

SEPARATION OF HYDROGEN CHLORIDE GAS FROM
PVC PYROLYSIS

วนิดา เจริญไชย

WANIDA CHAROENCHAI

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2547

ISBN 974-15-1348-8

การแยกก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ออกจากพีวีซีใน
กระบวนการสลายด้วยความร้อน

SEPARATION OF HYDROGEN CHLORIDE GAS FROM
PVC PYROLYSIS

วนิดา เจริญไชย
WANIDA CHAROENCHAI

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2547

ISBN 974-15-1348-8

SEPARATION OF HYDROGEN CHLORIDE GAS FROM
PVC PYROLYSIS

WANIDA CHAROENCHAI

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN PETROCHEMICAL ENGINEERING
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2004

ISBN 974-15-1348-8

COPYRIGHT 2004

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การแยกก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ออกจากพีวีซีในกระบวนการ
การสลายด้วยความร้อน

นักศึกษา

นางสาวนิตา เจริญไชย

รหัสประจำตัว

43061213

ปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา

วิศวกรรมปิโตรเคมี

พ.ศ.

2547

อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์

รศ.ดร. ไพศาล นาคพิพัฒน์

บทคัดย่อ

การศึกษาลักษณะการคายไฮโดรเจนคลอไรด์ ที่เกิดจากการแตกสลายพีวีซีด้วยความร้อนในเตาปฏิกรณ์แบบกะ ภายใต้สภาวะการทำงานที่แตกต่างกันเช่น อุณหภูมิและเวลา พบว่าไฮโดรเจนคลอไรด์เป็นปริมาณสูงถึงร้อยละ 50 โดยน้ำหนักถูกคายออกจากพีวีซีที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 80 นาที โดยที่ยังมีไฮโดรเจนคลอไรด์เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ที่เป็นกากและก๊าซเป็นปริมาณเล็กน้อย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซเพิ่มขึ้นในขณะที่กากมีปริมาณลดลง ได้ทำการศึกษาระบวนการสูญเสียน้ำหนักของพีวีซีขณะเกิดการสลายตัวด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก ผลการทดลองที่ได้เป็นการยืนยันว่าพีวีซีมีการสลายตัวเป็นสองขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกเป็นกระบวนการคายไฮโดรเจนคลอไรด์รวมถึงการดีโพลีเมอร์ไรเซชัน ขั้นตอนที่สองเป็นกระบวนการแตกสลายของส่วนที่เหลือจากขั้นตอนแรกได้เป็น ไฮโดรคาร์บอน โมเลกุลเล็ก กากคาร์บอน ดังนั้นการแยกก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์จึงควรกระทำในขั้นตอนแรกที่อุณหภูมิระหว่าง 280-320 องศาเซลเซียส การแยกก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์โดยใช้คอปเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ พบว่าประสิทธิภาพในการตรึงอะตอมของคลอรีนได้ดีที่สุด

Thesis title	Separation of Hydrogen chloride Gas from PVC Pyrolysis
Student	Miss Wanida Charoenchai
Student ID	43061213
Degree	Master of Engineering
Programme	Petrochemical Engineering
Year	2004
Thesis Advisor	Assoc. Prof. Dr Paisal Nakpipat

ABSTRACT

The characteristics of dehydrochlorination of PVC pyrolysis had been studied in a batch reactor under the different operating conditions such as temperature and time. It was found that hydrogen chloride evolved from PVC is more sensitive to temperature, it may be said that the process was controlled by the chemical reaction because the diffusion controlled the process dependent on temperature and about 50 wt% of PVC could be effectively removed within 80 min. at the temperature of 320°C, with a little chlorine remaining in volatile gas and residue. The yields of volatile gas increased but the yields of tar as well as residue decreased with the increasing of the operating temperatures. The thermal gravimetric technique was used in order to investigate the weight loss of PVC pyrolysis process. The results showed that the PVC pyrolysis was a two-step process. The first step was mainly the dehydrochlorination process, which is accompanied by depolymerization, whose major product is HCl which is about 65% of total weight. The second step in higher temperature was the further cracking process of the rest that produced low molecular hydrocarbons and the remained residue. Separation of hydrogen chloride from PVC by reaction with CuO_2 had effective and we found that CuO_2 can be fixed HCl. The study of thermal degradation of PVC provides important information about the quantity and quality of degradation products, which could be useful in practical waste plastic conversion in chemical energy resources.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รศ.ดร. ไพศาล นาคพิพัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ช่วยให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือและแก้ไขปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นตลอดงานวิจัยให้ลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์ของท่านอาจารย์เป็นอย่างสูง

ผู้วิจัยขอขอบคุณ บริษัท ไทยพลาสติก และเคมีภัณฑ์ จำกัด (มหาชน) ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ วัสดุฟรีซีซี เพื่อการทดลอง

ผู้วิจัยขอขอบคุณเพื่อนๆ และเจ้าหน้าที่ของสถาบันทุกท่านที่ช่วยให้ข้อเสนอแนะ ข้อคิดเห็นต่างๆ งานวิจัยนี้สำเร็จสมบูรณ์

สุดท้ายผู้วิจัยขอขอบพระคุณบัณฑิตวิทยาลัย คณะอาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ บิดามารดาผู้ให้กำเนิดและสมาชิกครอบครัวทุกท่านที่ให้การสนับสนุน และเป็นกำลังใจแก่ผู้วิจัยตลอดมา

คุณค่าและประโยชน์ที่ได้จากวิทยานิพนธ์นี้ ขอมอบให้แก่ผู้ที่มีพระคุณทุกท่าน

วนิดา เจริญไชย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 คุณสมบัติที่สำคัญและการใช้งานพีวีซี.....	3
2.2 การจัดการขยะพีวีซี.....	6
2.3 กระบวนการไพโรไลซิสของพีวีซี.....	14
2.4 การเกิดสารประกอบไดออกซิน.....	34
2.5 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ในกระบวนการไพโรไลซิสพีวีซี.....	38
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	
3.1 อุปกรณ์เครื่องมือที่ใช้ในการไพโรไลซิสพีวีซี.....	40
3.2 อุปกรณ์และสารเคมี.....	41
3.3 อุปกรณ์สำหรับกระบวนการดูดซับไฮโดรเจนคลอไรด์.....	41
3.4 อุปกรณ์สำหรับใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติ.....	42
3.5 วิธีการทดลอง.....	43
3.7 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล.....	46

	หน้า
บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	58
เอกสารอ้างอิง.....	60
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. การคำนวณปริมาณของไฮโดรเจนคลอไรด์.....	65
ภาคผนวก ข. กราฟ TGA ของพีวีซีที่ใช้ในการทดลองและ	
ภาคผนวก ค. ข้อมูลการทดลอง.....	77
ประวัติผู้เขียน.....	80

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ปริมาณของลักษณะของสารที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส พีวีซี ที่สภาวะต่างๆ.....	18
2.3	องค์ประกอบของก๊าซที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิส.....	19
2.4	องค์ประกอบของสาร Aromatic ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส พีวีซี...	20
2.5	สารที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส พีวีซี...	21
2.6	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส พีวีซี ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	30
2.7	ค่า I-TEF ของไอโซเมอร์ชนิดต่างๆ.....	36
2.8	แสดงค่าการละลายในสารละลายชนิดต่างๆที่อุณหภูมิต่างๆ.....	38
2.9	แสดงผลการทดลองการตรึงไฮโดรเจนคลอไรด์ด้วย โลหะออกไซด์ชนิด ต่างๆ.....	39
3.1	อิทธิพลของอุณหภูมิต่อผลิตภัณฑ์พีวีซี.....	47
3.2	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสพีวีซี ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	47
3.3	ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยง ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	51
3.4	การจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ในโลหะออกไซด์แต่ละชนิด.....	55
3.5	ประสิทธิภาพในการจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสพีวีซี 2 กรัมของโลหะออกไซด์แต่ละชนิด.....	56
3.6	ประสิทธิภาพในการจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสพีวีซี 2 กรัมของโลหะออกไซด์ที่ผสมกับ Glass Bead แต่ละชนิด.....	56

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	แผนผังกระบวนการ Thermosplitting Process.....	7
2.2	แผนผัง Closed Loop Salt Cycle Process.....	7
2.3	แผนผังกระบวนการ BSL Incineration Process.....	8
2.4	แผนผัง Solvay Process สำหรับกระบวนการรีไซเคิลขวด.....	10
2.5	แผนผังของกระบวนการรีไซเคิลทางเคมีโดยใช้ความร้อน.....	11
2.6	แผนผัง Linde KCA Process.....	12
2.7	แผนผังกระบวนการ Akzo Nobel steam gasification process.....	13
2.8	แผนผังกระบวนการ NKT process.....	14
2.9	เทอร์โมแกรมของพีวีซีจากการทดลองของ Shibai Ma.....	16
2.10	บริเวณที่มีการแตกตัวของพันธะระหว่างคาร์บอนกับคลอรีนได้ง่าย.....	23
2.11	กลไกการขจัด HCl แบบเรดิคัล.....	24
2.12	การเร่งการขจัด HCl แบบเรดิคัล.....	24
2.13	กลไกการขจัด HCl แบบอ็อกซิก.....	25
2.14	การเร่งการขจัด HCl แบบอ็อกซิก.....	26
2.15	การเกิดการ Cross-link ของ พีวีซี โดยกลไก (Reduction Coupling mechanism).....	27
2.16	การเกิดการ Cross-link ของ พีวีซี โดยกลไก Lewis acid mechanism.....	27
2.17	กลไกการเร่งขจัด HCl โดยซิงค์คลอไรด์.....	29
2.18	อัตราการขจัด HCl ที่สภาวะบรรยากาศต่างๆ.....	31
2.19	กราฟ TGA ในสภาวะที่เป็นไนโตรเจนและสูญญากาศ.....	32
2.20	อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อ HCl yield ของ Shibai Ma.....	33
2.21	Furier Transform infrared spectrum ของผลิตภัณฑ์ที่ก๊าซ ณ เวลาของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน.....	34
2.22	โครงสร้างทางเคมีของ PCDDs และ PCDFs.....	35
2.23	CI-NP graph ของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนและกระบวนการสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SA1(Silica-alumina) และ α -FeOOH ของพลาสติกผสมระหว่าง PP/PVC.....	37

รูปที่	หน้า
2.24	แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาการคายไฮโดรเจนคลอไรด์ของพีวีซีและการจับและการคายก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ของโลหะคลอไรด์..... 39
3.1	รูปแสดงชุดการทดลองการไพโรไลซิส.....41
3.2	แสดงชุดการทดลองการศึกษาการใช้โลหะออกไซด์ในการตรึงไฮโดรเจนคลอไรด์ และคายไฮโดรเจนคลอไรด์..... 45
3.3	การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของพีวีซี ณ อัตราการให้ความร้อน 20 ⁰ C/min.....46
3.4	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ..... 48
3.5	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น..... 48
3.6	พีวีซีก่อนนำเข้าสู่กระบวนการไพโรไลซิส..... 49
3.7	กากคาร์บอนที่เหลือจากกระบวนการไพโรไลซิส..... 50
3.8	XRD Spectrum ของ MgO ก่อนทำปฏิกิริยากับ HCl..... 52
3.9	XRD Spectrum ของ CaO ก่อนทำปฏิกิริยากับ HCl.....53
3.10	XRD Spectrum ของ CuO ก่อนทำปฏิกิริยากับ HCl.....53
3.11	XRD Spectrum ของ MgO หลังทำปฏิกิริยากับ HCl.....54
3.12	XRD Spectrum ของ CaO หลังทำปฏิกิริยากับ HCl.....54
3.13	XRD Spectrum ของ CuO หลังทำปฏิกิริยากับ HCl.....55

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พลาสติกเป็นวัสดุที่มีความโดดเด่นในหลายๆด้าน นำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง ปริมาณการใช้ก็เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ทำให้เกิดปัญหาที่หลีกเลี่ยงไม่ได้คือ ขยะพลาสติก ซึ่งเป็นปัญหากับสิ่งแวดล้อม แนวทางการกำจัดขยะโดยทั่วไปคือ การฝังกลบ การเผาทิ้ง การหลอมพลาสติกแล้วนำกลับมาขึ้นรูปใช้ใหม่และการนำมารีไซเคิลในรูปสารตั้งต้นเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมบางประเภท

แนวทางการกำจัดขยะพลาสติกอีกอย่างหนึ่งคือ การนำพลาสติกใช้แล้วมาสลายตัวด้วยความร้อนซึ่งเป็นการย่อยสลายสารโมเลกุลใหญ่ให้มีขนาดเล็กลง หรือการเปลี่ยนกลับเป็นสารตั้งต้นใหม่ โดยใช้ความร้อน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายพลาสติกด้วยความร้อน สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิง โดยการนำของเหลวที่ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนเป็นสารป้อนกับน้ำมันดิบ ในหน่วยกลั่นน้ำมันดิบ (Crude Distillation) [1] ดังนั้นการนำพลาสติกกลับมาใช้ใหม่ในรูปของสารเริ่มต้น/สารเคมี (Feed stock/Chemical recycling) เป็นทางเลือกช่วยลดปัญหาของขยะพลาสติกได้ และยังมีส่วนช่วยให้มีการใช้ทรัพยากรให้เกิดประโยชน์สูงสุด แนวทางการนำพลาสติกใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ในรูปของสารตั้งต้น ในอุตสาหกรรมเคมีบางประเภท เป็นแนวทางที่น่าสนใจเนื่องจากราคาของสารเคมีมีราคาสูงกว่าราคาของน้ำมันเชื้อเพลิงมาก เป็นการเพิ่มมูลค่า ให้กับพลาสติกที่ใช้แล้วได้คุ้มค่ากว่าการนำไปผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง จากประเภทของพลาสติกที่สามารถนำมารีไซเคิลเป็นสารตั้งต้นได้แก่ พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) พอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) และพีวีซี (Polyvinyl Chloride, PVC) สำหรับพีวีซีเป็นพลาสติกที่เป็นปัญหาต่อการกำจัด เนื่องจากการเผาขยะที่มีพีวีซีเป็นองค์ประกอบจะก่อให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนกับเตาเผาขยะเนื่องจากการกัดกร่อนของก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ [2] นอกจากนั้นก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ยังทำให้เกิดสารพิษที่ก่อให้เกิดสารพิษในกลุ่มสารประกอบไดออกซิน ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งด้วย แต่เนื่องจากการนำพีวีซีมาสลายตัวด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนจะได้ โพลีเอิน (Polyene) และ ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ (Hydrogen Chloride, HCl) [3] ซึ่งเป็นกรดกัดกร่อนอุปกรณ์ ดังนั้นการสลายพลาสติกผสมที่มีพีวีซีเป็นองค์ประกอบด้วยความร้อนจะต้องมีระบบที่สามารถกำจัดกรดไฮโดรเจนคลอไรด์อย่างมีประสิทธิภาพ เช่นกระบวนการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ซึ่งส่วนใหญ่จะทำให้เป็นกลางแล้วทิ้งไป ไม่เหมาะสมในเชิงเศรษฐศาสตร์ [4] โดยทั่วไปการสลายพลาสติกที่มีพีวีซีผสมอยู่ด้วยความร้อน มักจะทำในลักษณะขั้นตอนเดียวโดยทำการสลายตัว ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ การทำเช่นนี้จะ

ก่อให้เกิดสารประกอบคลอรีน และไฮโดรเจนคลอไรด์ กระจายอยู่ในผลิตภัณฑ์ของเหลวผสมและ ก๊าซ ทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีความไม่เสถียร มีความเป็นกรด ออกซิไดซ์ได้ง่ายใน บรรยากาศ เมื่อนำไปใช้งานเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ ทำให้เกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ และ ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศมากมาย[5,6] จึงต้องมีกระบวนการที่มีความซับซ้อนขึ้นในการแยก ไฮโดรเจนคลอไรด์ ออกจากผลิตภัณฑ์ ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ต้นทุนสูง

1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา

- 1.2.1 ศึกษาหาวิธีการแยก หรือดักจับไฮโดรเจนคลอไรด์ จากกระบวนการสลายพลาสติกด้วยความร้อนพีวีซี โดยวิธีการที่เหมาะสม
- 1.2.2 ศึกษาหาวิธีการที่เหมาะสมในการเปลี่ยนก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์กลับมาเป็นของเหลวเพื่อ ใช้งานใหม่
- 1.2.3 เพื่อลดปัญหาการกัดกร่อนอันเนื่องมาจากก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่มีปะปนอยู่ในน้ำมันที่ ได้จากการสลายพลาสติกผสมและเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม

1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษากลไกของกระบวนการไพโรไลซิสของพีวีซี
- 1.3.2 ศึกษาอิทธิพลของตัวแปร เช่น อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสที่มีต่อการ คายก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ของ พีวีซี
- 1.3.3 ศึกษาวิธีการแยกก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ออกจากกระบวนการ ด้วยวิธีการดูดซับด้วยสาร ดูดซับที่เหมาะสม เพื่อสามารถนำกรดไฮโดรคลอริก กลับมาใช้ใหม่ได้อีก
- 1.3.4 ศึกษาคุณสมบัติทางความร้อนของพีวีซีด้วยเครื่องเทอร์โมแกรวิเมตริก (TGA)
- 1.3.5 ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของพีวีซี เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการคาย HCl
- 1.3.6 ศึกษาการแยกก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ด้วยสารดูดซับชนิดต่างๆ

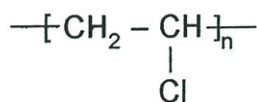
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมได้ทวีความรุนแรงมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งปัญหาสืบเนื่องมาจากปริมาณขยะมูลฝอยจากแหล่งต่างๆ มีความรุนแรงมากขึ้นตามการขยายตัวของจำนวนประชากรที่มีแต่จะสูงขึ้น ก่อให้เกิดปัญหาต่างๆ ส่งผลกระทบต่อเศรษฐกิจ สังคม และสิ่งแวดล้อมตามมา

2.1 คุณสมบัติที่สำคัญและการใช้งานพอลิไวนิลคลอไรด์ [3]

พีวีซีหรือพอลิไวนิลคลอไรด์ เป็นวัสดุสังเคราะห์ที่ประสบความสำเร็จมากที่สุดเท่าที่เคยพัฒนา นอกจากนี้ยังเป็นวัสดุสังเคราะห์ชนิดหนึ่งที่ได้มีการศึกษาค้นคว้ามากที่สุดตลอดเวลาอย่างน้อย 50 ปี จากการศึกษาและวิจัยพบว่าพีวีซีเป็นวัสดุที่มีประโยชน์อย่างมากตลอดอายุการใช้งานของมัน เนื่องจากพีวีซีมีประโยชน์รอบตัวและสามารถนำไปใช้งานได้หลายอย่าง

พีวีซี เป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) จำพวกอะมอร์ฟัส (Amorphous) คือไม่มีอุณหภูมิหลอมตัว (Melting temperature) ที่แน่นอน การที่มีคลอรีนอะตอมในสายโซ่ทำให้มีสมบัติต่างไปจากพอลิเอทิลีน เนื่องจากมีแรงดึงระหว่างโมเลกุลมากขึ้น จึงทำให้มีความแข็งมากขึ้นเพราะเป็นโมเลกุลมีขั้ว อุณหภูมิ T_g ประมาณ 87°C และ T_m ประมาณ 212°C แต่ถ้าใส่พลาสติกไซเซออร์จะทำให้ T_g ลดลงลักษณะการเรียงตัวของคลอรีนมักจะเป็นแบบอะแทกติก ทำให้มีความเป็นผลึกต่ำมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ไม่ติดไฟ ทนต่อสารเคมี ไม่ละลายในตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้วมีสูตรโครงสร้างดังนี้

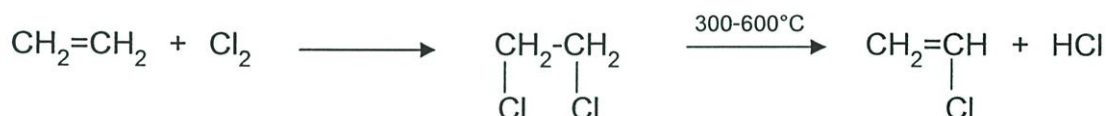


น้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 100,000-200,000 และ $M_n = 45,000-64,000$ ปกติพีวีซีไม่มีสีและในกระบวนการแปรรูปซึ่งปกติใช้อุณหภูมิประมาณ $150-200^{\circ}\text{C}$ อาจทำให้เกิดการขจัดก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ออกไปแล้วได้ โพลีเอิน ดังนั้นจึงมีการเติมสเตบิไลเซอร์ นอกจากนั้นยังมีสารอื่นๆ เช่น พลาสติกไซเซออร์ ฟิลเลอร์ สี และสารหล่อลื่น เป็นต้น ทำให้พีวีซีที่นำไปใช้งานไม่เหมาะกับการทำเป็นภาชนะบรรจุอาหาร เพราะอาจมีสารปนเปื้อนเหล่านั้นหลุดออกมาเป็นอันตรายกับ

ร่างกายได้ สำหรับการใช้งานของพีวีซี นำไปผลิตเป็นท่อน้ำ ฉนวนหุ้มสายไฟ อุปกรณ์ทางการแพทย์ อุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ ฯลฯ เป็นต้น

2.1.1 กระบวนการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์

พีวีซี หรือ พอลิไวนิล คลอไรด์ จัดเป็นพลาสติกประเภทเทอร์โมพลาสติกที่มีความสำคัญชนิดหนึ่งที่ได้ทำการสังเคราะห์ขึ้นมาโดยกรรมวิธีทางเคมี พีวีซีเป็นผลผลิตที่ได้จากน้ำมัน หรือก๊าซธรรมชาติและเกลือ โดยกระบวนการผลิตพีวีซีจะใช้เอทิลีน (Ethylene) จากโรงกลั่นน้ำมันหรือโรงแยกก๊าซธรรมชาติเข้าทำปฏิกิริยาเคมีกับคลอรีน ที่ได้จากเกลือซึ่งได้ผ่านกระบวนการที่เรียกว่า อิเลคโตรไลซิส โดยเซลล์เมมเบรน ซึ่งเป็นกรรมวิธีการผลิตที่ทันสมัยมากที่สุดสำหรับกระบวนการผลิตคลอรีน หลังจากนั้นเราจะได้สารชนิดหนึ่งเรียกว่า ไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพีวีซีต่อไปตามสมการต่อไปนี้



ขั้นตอนที่ 1 การทำให้ไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ บริสุทธิ์ โดยกลั่นไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ ในหอกกลั่น แล้วส่งเข้าสู่ถังเก็บเพื่อรอเข้ากระบวนการผลิตในขั้นต่อไป

ขั้นตอนที่ 2 กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน โดยการเติมน้ำบริสุทธิ์ปราศจากแร่ธาตุต่างๆ ที่เจือปนออก แล้วนำเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เติม Suspension agent ต่อจากนั้นไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ และตัวเร่งปฏิกิริยา จะถูกใส่ในเข้าถังทำปฏิกิริยาพร้อมกัน และสุดท้ายจะเติมสารเติมแต่งเข้าไป จากนั้นผสมให้เข้ากันในเครื่องปฏิกรณ์ ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาภายในถังอย่างสมบูรณ์กลายเป็นผงพีวีซี (PVC Resin) แขนงลอยอยู่ในตัวกลางเสิร์ฟสมบูรณ์ จากนั้นให้ความร้อนเพื่อแยกไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ที่เหลือ ออกจากผลิตภัณฑ์พีวีซีที่แขวนลอยในน้ำในถังปฏิกิริยาซึ่งมีลักษณะคล้ายน้ำแป้งจะถูกถ่ายมาสู่ถังพัก (Slurry Tank) พีวีซีนํ้าจะถูกแยกออกจากผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่อง Decanter และส่งต่อไปอบให้แห้งเป็นผงพีวีซี แล้วจึงบรรจุลงถุงเพื่อรอจำหน่าย หรือส่งไปทำเม็ดพีวีซีคอมพาวด์ (PVC Compound)

2.1.2 คุณสมบัติที่สำคัญของพอลิไวนิลคลอไรด์ [4]

พีวีซี ค่อนข้างเป็นผลึกน้อย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโมเลกุลแบบอะแทกติกที่เกิดขึ้นด้วย จึงมีความใส มีความแข็งและเปราะ การนำพีวีซีไปหลอมให้เป็นรูปร่างต่างๆ จึงเป็นไปได้ลำบาก ดังนั้น

จึงมักนำพีวีซีไปทำเป็นคอมพาวด์ ก่อนโดยการเติมสารเติมแต่งต่างๆ เช่น Plasticizer เพื่อเพิ่มความอ่อนตัวและเพิ่มขีดความสามารถในการทำให้พีวีซีไหลได้ หรือเติม Stabilizer เพื่อป้องกันการสลายตัวของพีวีซี อันเนื่องมาจากแสงหรือความร้อน เป็นต้น เม็ดพลาสติกพีวีซีชนิด Compounding แบ่งออกได้เป็นสองประเภทตามปริมาณการใช้ Plasticizer คือ

1. Rigid PVC เป็นพีวีซีที่มี Plasticizer น้อยกว่า 25 เปอร์เซ็นต์
2. Flexible PVC เป็นพีวีซีที่มี Plasticizer มากกว่า 25 เปอร์เซ็นต์

เมื่อยังไม่มีสารเติมแต่งจะมีคุณสมบัติที่แข็งแต่เปราะแตก และหักง่าย ใสไม่มีสี ส่วนคุณสมบัติอื่นๆ มีดังนี้

1. พีวีซีไม่ติดไฟที่อุณหภูมิสูงแต่จะหลอมตัวเป็นก้อนแข็งโดยไม่ติดไฟ ควันที่ได้มีกลิ่นหอมเล็กน้อยแต่กััดกร่อน
2. ทนต่อก๊าซที่เป็นกรด และด่าง และเคมีภัณฑ์อื่นๆ นอกจากนี้ยังทนต่อน้ำและน้ำมันได้ดีแต่ไม่ทนต่อก๊าซคลอรีน และก๊าซไนตรัส
3. พีวีซีทนต่อการขีดถู เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีและเป็น O₂ barrier ที่ดีด้วย

2.1.3 การนำไปใช้งาน [4]

การใช้งานของพีวีซีมีมากมายหลายประเภท แบ่งตามกรรมวิธีการผลิตได้ดังนี้

1. งานรีดยัด (Extrusion) ใช้ผลิต ท่อน้ำ สายยางที่ใช้ในทางการแพทย์
2. งานฉีด (Injection molding) ใช้ผลิตข้อต่อท่อน้ำ อุตสาหกรรมรถยนต์ รองเท้าพลาสติก เป็นต้น
3. งานเป่า (Blow Molding) ใช้ผลิตขวดน้ำมันพืช ขวดนม ถุง และบรรจุภัณฑ์ เป็นต้น
4. งานอัดรีดด้วยลูกกลิ้ง (Calendering) เช่น ใช้ผลิตหนังเทียม พื้นยาง แผ่นปูกระเบื้องและเคลือบบนหลังคา เป็นต้น

การใช้งานโดยรวมของพีวีซี ถ้าคิดเป็นเปอร์เซ็นต์แล้วสามารถแยกได้เป็น

ท่อและข้อต่อ	30 เปอร์เซ็นต์
ฟิล์มและแผ่น	15 เปอร์เซ็นต์
วัสดุปูพื้น	10 เปอร์เซ็นต์
ฉนวนสายไฟและเคเบิล	5 เปอร์เซ็นต์
อะไหล่รถยนต์	5 เปอร์เซ็นต์

ผลิตภัณฑ์ทั่วไปได้แก่ หนังเทียม สำหรับหุ้มเบาะหรือเก้าอี้ เคลือบกระดาษและผ้า ทำกระเป๋าลือของสตรี รองเท้า เข็มขัด สายเคเบิล ท่อน้ำ ท่อยาง ประตู หน้าต่าง เป็นต้น

2.2 การจัดการขยะพีวีซี

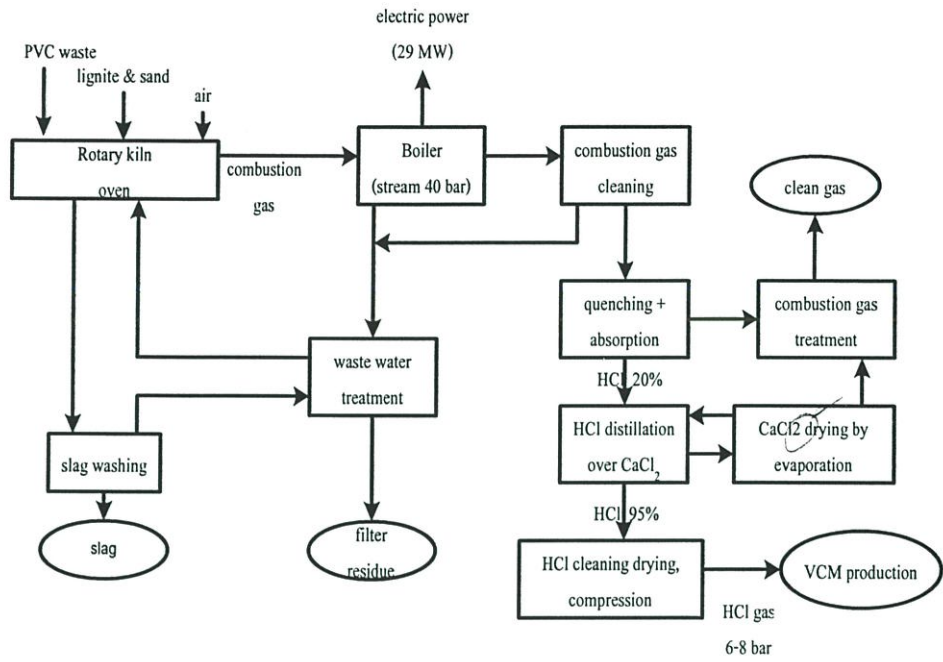
2.2.1 การเผา (Incineration)

การเผาเป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการกำจัดขยะจากพลาสติก ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมในบริเวณนั้นโดยตรงเนื่องจากขยะพลาสติกเหล่านั้นมีพลาสติกมากมายหลายชนิดโดยเฉพาะพีวีซี และพลาสติกที่มีอะตอมของธาตุคลอรีนอยู่ในโมเลกุล เช่น พีวีดีซี (Polyvinylidene chloride) (Ian C. McNeill) [6] พบว่า พีวีซีเมื่อได้รับความร้อนสูงจะทำให้เกิดการปลดปล่อยคลอรีนออกมา และเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนและออกซิเจนที่มีอยู่ เกิดเป็นสารประกอบอินทรีย์คลอรีน (Organic Chlorine Compound) และสารประกอบอนินทรีย์คลอรีน (Inorganic Chlorine Compound) ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง และมีความเป็นพิษสูง ได้แก่ พอลิคลอรีเนตเตต ไดเบนโซไดออกซิน (Polychlorinated dibenzodioxins, PCDDs) และ พอลิคลอรีเนตเตต ไดเบนโซฟูแรน (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs) สารไดออกซินเกิดขึ้นจากการเผาสารประกอบที่มีอะตอมของคลอรีนเป็นองค์ประกอบ ในขยะพลาสติกพบว่าปริมาณของพลาสติกที่มีคลอรีนมีปริมาณเพิ่มขึ้นในทุกปี แต่ก็ไม่ได้ทำให้สาร ไดออกซิน เพิ่มขึ้น เนื่องจากพีวีซีถูกใช้ในทางการแพทย์ และถูกทำลายโดยวิธีการเผาไหม้ พบว่ามี ไดออกซิน เกิดขึ้นใกล้เคียงกับการเผาขยะจากบ้านพักอาศัย (Municipals Waste Solid, MWS) ทั้งนี้เนื่องมาจากสาร ไดออกซิน ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเผา ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของเตาเผา และสภาวะการเผาไหม้มากกว่า ส่วนก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดขึ้นมีคุณสมบัติเป็นกรด ซึ่งอาจสร้างความเสียหายต่ออุปกรณ์ในกระบวนการเผาไหม้ได้ จึงต้องมีการกำจัดออกให้มีปริมาณน้อยลง เช่นการสเปรย์น้ำ จะเป็นการลดปริมาณกรด และยังสามารถนำสารละลายกรดที่ได้ไปใช้ในอุตสาหกรรมอื่นต่อไปได้อีก

นอกจากนี้แล้วยังมีเทคโนโลยีที่สามารถนำก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์กลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นของกระบวนการพอลิเมอไรเซชันด้วยวิธีการต่างๆ ดังที่จะกล่าวต่อไปนี้

- กระบวนการ Thermosplitting

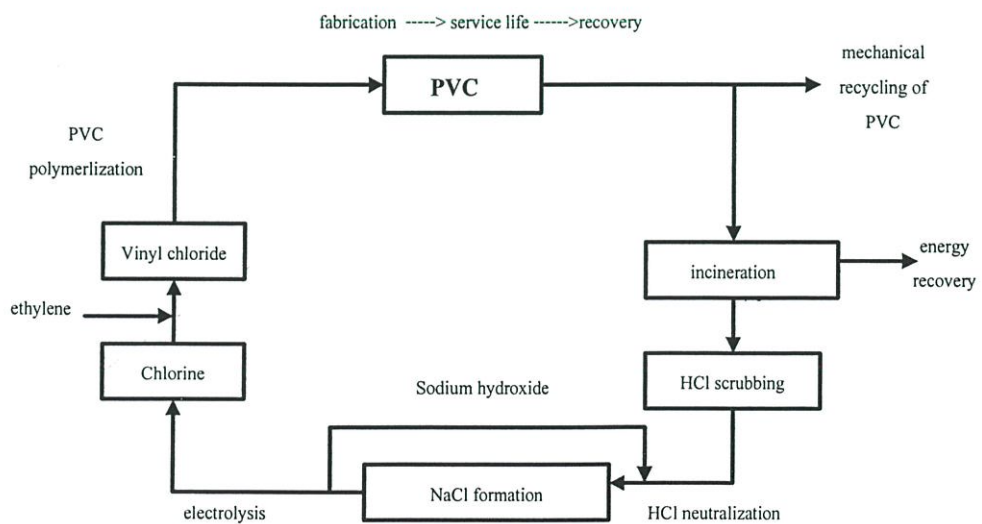
กระบวนการ Thermosplitting เป็นกระบวนการที่มีการนำกรดไฮโดรคลอริก กลับมาใช้ในกระบวนการผลิตวีซีเอ็ม (Vinyl Chloride Monomer, VCM) ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ ที่ใช้ในกระบวนการผลิตพีวีซี โดยเกิดการเผาไหม้ภายในท่อโรตารี ผลิตภัณฑ์หลักคือก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ส่วนพลังงานที่ได้จะถูกนำมาใช้ต่อในกระบวนการผลิต เช่น ใช้ในหม้อไอน้ำ ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์จะถูกทำให้บริสุทธิ์โดยผ่านกระบวนการ Quenching absorption, HCl distillation, Drying และอัดให้มีความดัน 6-8 บาร์ ก่อนที่จะถูกส่งเข้าสู่กระบวนการผลิตไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ และกระบวนการพอลิเมอไรเซชันต่อไป ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนผังกระบวนการ Thermosplitting

- กระบวนการ Closed Loop Salt Cycle

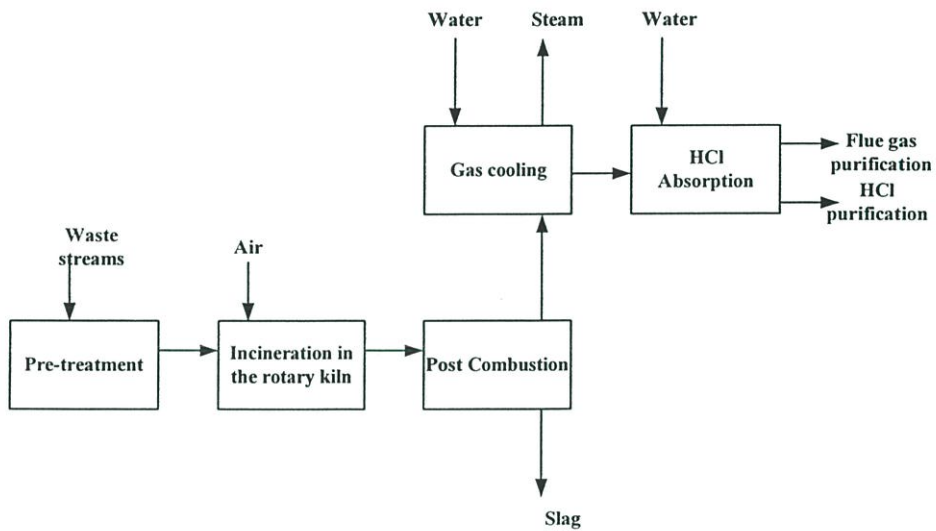
กระบวนการ Closed Loop Salt Cycle เป็นกระบวนการนำ HCl ที่ได้จากการเผาไหม้พีวีซีทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide: NaOH) เกิดปฏิกิริยาเคมีเปลี่ยนเป็นโซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride: NaCl) หลังจากนั้นนำโซเดียมคลอไรด์มาผ่านกระบวนการ Electrolysis ได้ก๊าซคลอรีน เพื่อใช้เตรียมวีซีเอ็ม โดยการทำปฏิกิริยากับเอทิลีนต่อไป ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แผนผังกระบวนการ Closed Loop Salt Cycle

- กระบวนการ BSL incineration

กระบวนการ BSL เริ่มจากการให้ความร้อนพีวีซี ก่อนที่จะนำไปเผาในเตาเผาแบบโรตารี (Rotary kiln) เพื่อเปลี่ยนพลาสติกเหล่านั้นให้เป็นไฮโดรเจนคลอไรด์ และก๊าซอื่นๆ สารตั้งต้น มีอุณหภูมิภายในเตาเผาสูงประมาณ 990-1200 °C จึงสามารถนำความร้อนจากกระบวนการไปใช้ประโยชน์ได้อีกครั้ง ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แผนผังกระบวนการ BSL incineration

ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นก๊าซไอเสีย (Flue gas) และก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ที่มีอุณหภูมิสูง 990-1200°C สามารถนำไปใช้ในการผลิตไอน้ำได้ ส่วนก๊าซผสมจะมีอุณหภูมิลดลงเหลือ 230-300 °C แยกก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ออกจากก๊าซไอเสียทำให้บริสุทธิ์ต่อไป

2.2.2 การฝังกลบ (Disposal by landfilling)

การนำขยะพีวีซีไปกำจัดโดยการฝังดิน มีปริมาณน้อยมากเพียงร้อยละ 1 ของขยะพีวีซีทั้งหมด พีวีซีที่กำจัดโดยการฝังดินส่วนใหญ่เป็นพีวีซีที่มีอายุการใช้งานสั้น เช่นผลิตภัณฑ์จำพวกบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากผลิตภัณฑ์พีวีซีเหล่านี้มีสารเพิ่มเสถียรภาพที่มีองค์ประกอบของโลหะแคลเซียม และดินบุกอยู่ ซึ่งมีอันตรายน้อย ถ้าถูกชะออกมาเมื่อทำการฝังไปนานๆ

ได้มีงานวิจัยจากสถาบันวิจัยของเยอรมัน และสวีเดน [3] พบว่า เมื่อนำพีวีซีไปฝังแล้วจะมีความเข้มข้นของโลหะที่ละลายตัวออกมาจากสารเพิ่มเสถียรภาพอยู่บ้างแต่เมื่อวัดระดับของความเข้มข้นในดินบริเวณนั้นพบว่า มีสารที่เป็นอันตรายอยู่น้อยมากซึ่งเป็นปริมาณที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม

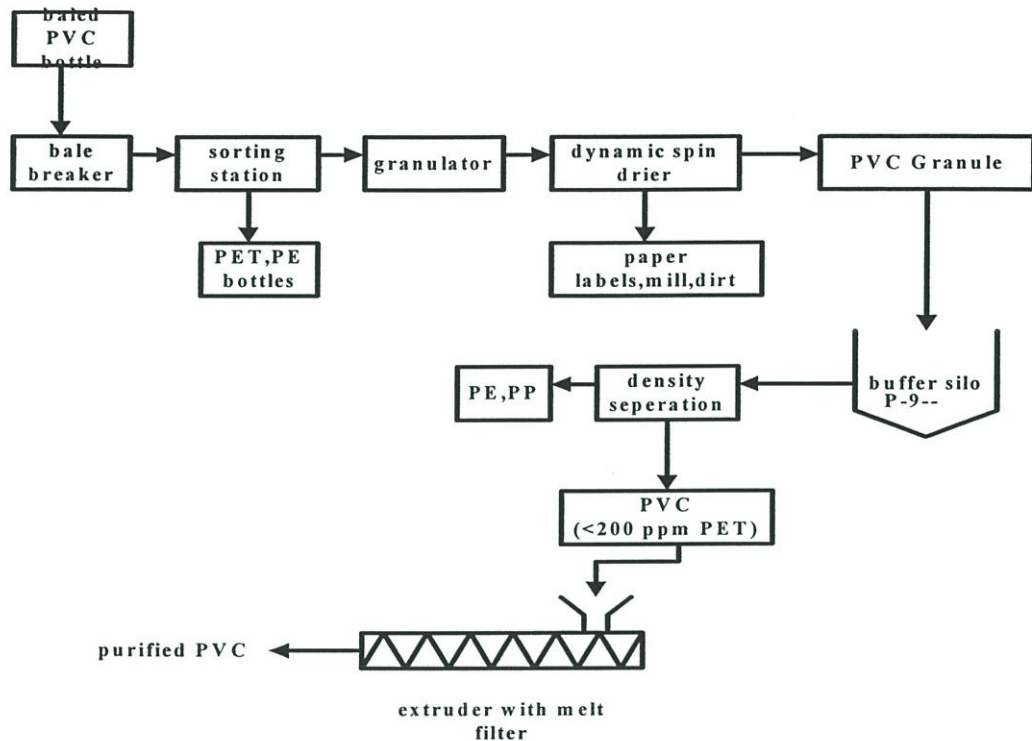
2.2.3 การรีไซเคิลเชิงกล (Mechanical recycling) [1]

กระบวนการนี้เป็นกระบวนการนำพลาสติกที่ใช้แล้วมาหลอมขึ้นรูปใช้ใหม่หรือการไปใช้ซ้ำ อาจใช้พลาสติกใช้แล้วสำหรับการขึ้นรูปใหม่ทั้งหมด หรืออาจนำไปผสมกับพลาสติกใหม่ แล้วจึงขึ้นรูปด้วยความร้อน หลักการที่มีความจำเป็นสำหรับการรีไซเคิลเชิงกล คือจะต้องทำการคัดแยกชนิดของพลาสติกออกจากกัน จึงจะทำให้กระบวนการนี้มีประสิทธิภาพ เนื่องจากพลาสติกแต่ละชนิดมีโครงสร้างที่แตกต่างกันทำให้คุณสมบัติต่างๆของพลาสติกผสม เบี่ยงเบนไปจากเดิม นอกจากนี้พลาสติกที่นำมาขึ้นรูปใหม่จะมีคุณภาพลดลง เป็นการจำกัดจำนวนครั้งในการรีไซเคิล อย่างไรก็ตามได้มีการทำสัญลักษณ์ไว้ที่ผลิตภัณฑ์เหล่านั้น เพื่อความสะดวกในการแยกชนิดของพลาสติกมากขึ้น

นอกจากจะต้องผ่านกระบวนการแยกแล้ว ขยะพลาสติกเหล่านี้จะต้องผ่านกระบวนการล้างทำความสะอาด เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อน แล้วบดให้มีขนาดเล็กลง หรืออัดหลอมและตัดออกมาเป็นเม็ดพลาสติก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะนำไปใช้เกี่ยวกับบรรจุภัณฑ์ที่ไม่สัมผัสกับอาหารโดยตรง เช่น ถุงขยะ ถังขยะ หรือผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในการก่อสร้าง พื้นรองเท้า ภาชนะสำหรับบรรจุน้ำยาเคมี เป็นต้น ตัวอย่างกระบวนการรีไซเคิลเชิงกล

- กระบวนการ Solvay

กระบวนการนี้เริ่มขึ้นโดยการลำเลียงมัดขวดพีวีซีเข้าสู่เครื่องกระจายมัด (Bale breaker) แยกขวด PET ที่ปะปนมาออกโดยใช้เทคนิค XRF (X-ray fluorescence) หรือการแยกด้วยมือ หรือโดยใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultra Violet) เป็นตัวช่วยในการแยก ทั้งนี้เพราะพีวีซี มีความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกับพีอีที ($1.33-1.55 \text{ g/cm}^3$ และ $1.33-1.44 \text{ g/cm}^3$) จึงไม่สามารถใช้วิธีการแยกโดยอาศัยหลักของความแตกต่างของความหนาแน่นได้ ส่วนโลหะจะถูกแยกโดยใช้เครื่องตรวจจับโลหะ ขวดพีวีซีส่วนที่เหลือจะถูกลำเลียงโดยสายพานมาเข้าเครื่องแยกแบบหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) เพื่อแยกวัสดุที่มีน้ำหนักเบาเช่น เศษกระดาษ ฝุ่น ออก หลังจากนั้นจึงผ่านกระบวนการแยกโดยการลอยตัว (Floating) เพื่อแยกเอาขวดพวกพอลิเอทิลีน และพอลิโพรไพลีน ที่อาจปะปนออกก่อนที่จะทำให้แห้ง เมื่อถึงขั้นตอนนี้แล้วจะมีปริมาณของพีวีซีอยู่ประมาณ ร้อยละ 99 และสามารถทำให้บริสุทธิ์มากขึ้นโดยใช้เทคนิคการกรองในขณะที่กำลังหลอมละลาย (Melt filtration) กระบวนการนี้จะมีพีอีทีปนอยู่ไม่เกิน 100 ppm หลังจากนั้นจึงนำไปขึ้นรูปตามต้องการ ดังรูปที่ 2.4

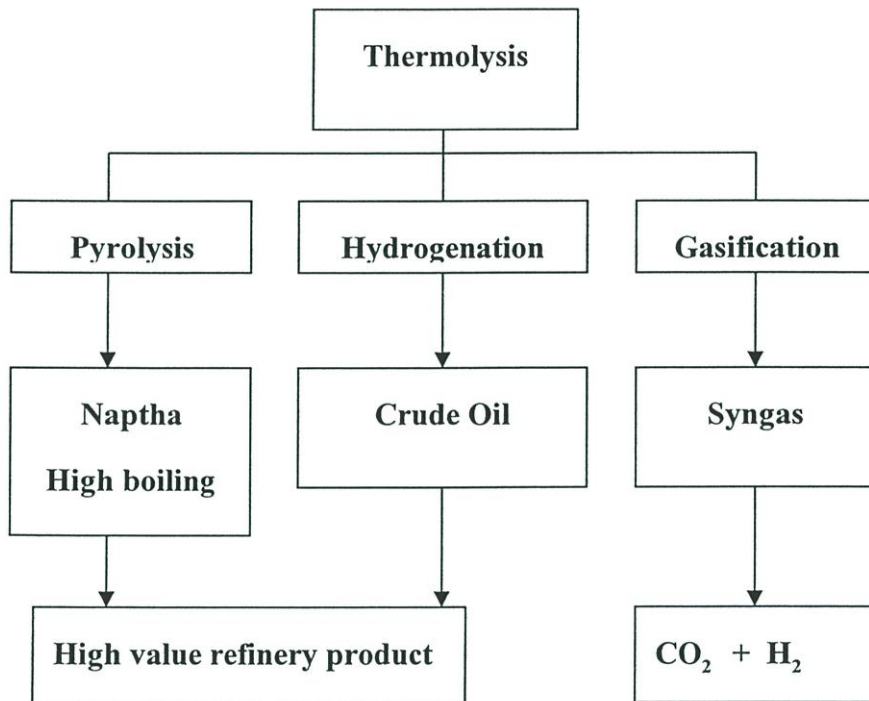


รูปที่ 2.4 แผนผังกระบวนการ Solvay สำหรับกระบวนการรีไซเคิลขวดพลาสติก

2.2.4 การเปลี่ยนเป็นสารตั้งต้น (Feedstock Recycling) [1]

พลาสติกเป็นวัสดุที่มีความโดดเด่นหลายด้านทำให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง ปริมาณการใช้ก็เพิ่มขึ้นเรื่อยๆทำให้เกิดปัญหาตามมาซึ่งหลีกเลี่ยงไม่ได้คือ ขยะพลาสติกซึ่งเป็นปัญหากับสิ่งแวดล้อม การนำมารีไซเคิลในรูปสารตั้งต้นเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมบางประเภท แนวทางการกำจัดขยะพลาสติกอีกอย่างหนึ่งคือการนำพลาสติกใช้แล้วมาสลายตัวด้วยความร้อน ซึ่งเป็นการย่อยสลายสารโมเลกุลใหญ่ให้มีขนาดเล็กลง หรือการเปลี่ยนกลับเป็นสารตั้งต้นใหม่โดยใช้ความร้อน ผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ได้จากการสลายพลาสติกด้วยความร้อนสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิง เนื่องจากพลาสติกเป็นวัสดุที่ผลิตจากน้ำมันจึงยังมีค่าพลังงานสูงอยู่ การนำของเหลวที่ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนเป็นสารป้อนในหน่วยกลั่นน้ำมันดิบ (Crude Distillation) ดังนั้นการนำพลาสติกกลับมาใช้ใหม่ในรูปของสารเริ่มต้นสารเคมีนำกลับมาใช้ใหม่ (Feed stock/ Chemical recycling) เป็นทางเลือกที่ช่วยลดปัญหาของขยะพลาสติกได้ และยังมีส่วนช่วยให้มีการใช้ทรัพยากรให้เกิดประโยชน์สูงสุดแนวทางการนำพลาสติกใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ในรูปของสารตั้งต้นที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคมีบางประเภท เป็นแนวทางที่น่าสนใจเนื่องจากราคาของสารเคมีมีราคาสูงกว่าราคาของน้ำมันเชื้อเพลิงมาก เป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับพลาสติกที่ใช้แล้วได้คุ้มค่ากว่าการนำไปผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง

กระบวนการนี้จัดเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (Thermolysis) ที่สามารถแบ่งตามสภาวะของบรรยากาศ เป็นกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) กระบวนการก๊าซซิฟิเคชัน (Gasification) และกระบวนการไพโรไลซิส โดยกระบวนการไพโรไลซิสจะเป็นกระบวนการภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อยเช่น ไนโตรเจน หรือฮีเลียม ในขณะที่กระบวนการไฮโดรจีเนชันจะกระทำในบรรยากาศก๊าซไฮโดรเจน ส่วนกระบวนการก๊าซซิฟิเคชันจะเป็นรู้อย่างที่เป็นการปล่อยออกซิเจน ซึ่งจากสภาวะที่ต่างกันทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แผนผังของกระบวนการรีไซเคิลทางเคมีโดยใช้ความร้อน

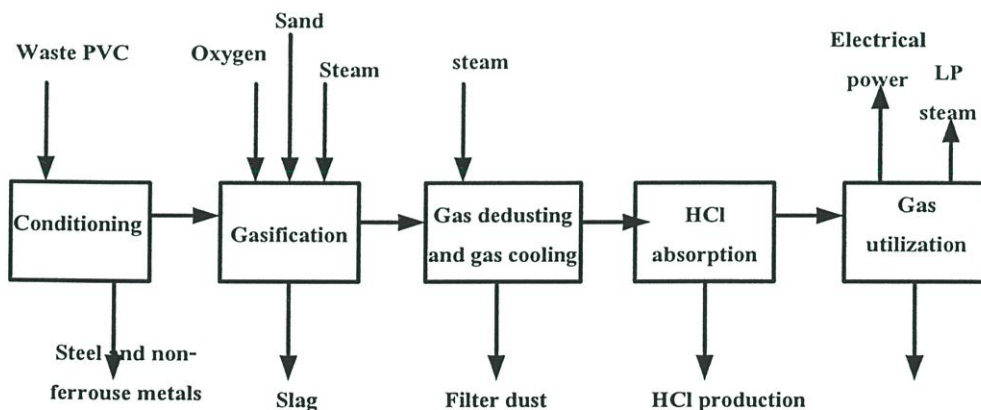
ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าขยะพีวีซี เมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการคายก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ออกมา ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องมีกระบวนการจัดการกับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดขึ้น ซึ่งมีหลักการที่สำคัญได้แก่

- การนำก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ กลับมาใช้ใหม่ในรูปของกรดไฮโดรคลอริก หรือก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์บริสุทธิ์
- การเปลี่ยนแปลงก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ให้เป็นสารประกอบที่มีสมบัติเป็นกลาง เช่น โซเดียมคลอไรด์ และแคลเซียมคลอไรด์

ตัวอย่าง กระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ในรูปของสารตั้งต้นที่สำคัญมีดังนี้

- กระบวนการ Linde KCA [8]

กระบวนการนี้ได้เริ่มต้นขึ้นในปี 1950 ประเทศเยอรมัน โดยเริ่มต้นจากการเป็นกระบวนการก๊าซซิฟิเคชันของถ่านหิน แต่ต่อมาได้ถูกปรับและดัดแปลงมาใช้กับขยะพีวีซีดังรูปที่ 2.6 โดยกระบวนการมีขั้นตอนคือ การบดและแยกโลหะมีปะปนออกก่อนนำเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เดิม แสแลก (Slag) ซึ่งเป็นสารประกอบซิลิเกตหลงในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วให้ความร้อนอยู่ในช่วง 1400-1600°C พร้อมกันนั้นจะป้อนไอน้ำ ออกซิเจนเข้าไปในกระบวนการ ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ ก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน รวมทั้งก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ และแสแลกโดยแสแลกที่ได้ประกอบไปด้วยสารประกอบโลหะซึ่งได้จากสารเติมแต่งที่มีอยู่ในพีวีซีจะถูกแยกออกไป ส่วนก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จะผ่านเข้าสู่กระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยการแยกก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ออกโดยผ่านลงในน้ำได้เป็นกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง ซึ่งกรดไฮโดรคลอริกที่ได้จะถูกทำให้บริสุทธิ์โดยใช้โลหะคลอไรด์ แล้วนำไปกลั่นเพื่อให้ได้ความเข้มข้น และบริสุทธิ์มากขึ้น แล้วนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป ส่วนก๊าซสังเคราะห์ชนิดอื่นจะถูกนำไปเป็นเชื้อเพลิงเพื่อใช้ในกระบวนการ หรือเก็บเพื่อใช้ต่อไป ในกระบวนการผลิตนี้ถ้าทำการผลิตภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมแล้วจะไม่มีสารพวกไดออกซิน หรือ ฟูแรน(Furan) เกิดขึ้นเลย ในปัจจุบันกระบวนการนี้สามารถใช้ในการกำจัดพีวีซี ประมาณ 3 ตันต่อชั่วโมง

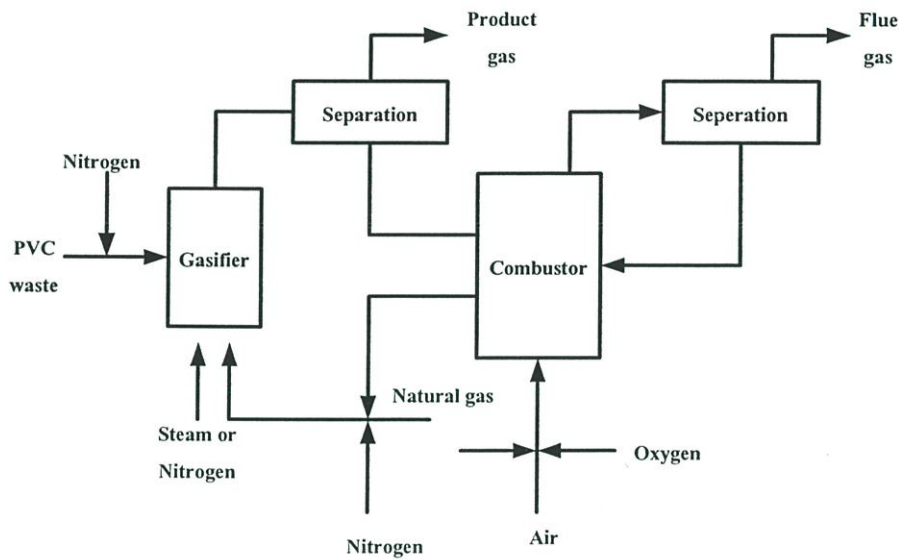


รูปที่ 2.6 แผนผังกระบวนการ Linde KCA [8]

- กระบวนการ Akzo Nobel steam gasification [8]

ในปี 1994 บริษัท Akzo Nobel ได้กำเนิดกระบวนการที่นำผลิตภัณฑ์ใช้แล้วจากพีวีซีเป็นสารตั้งต้น โดยใช้เตาแบบฟลูอิดเบด ขยะพีวีซีที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการเป็นพวกหนังเทียม

และวัสดุப்புพื้นเป็นส่วนใหญ่ ในกระบวนการนี้จะมีเตาอยู่ 2 เตา โดยเตาแรกเป็นเตาสำหรับกระบวนการก๊าซซิฟิเคชัน หรือไพโรไลซิสแบบเร็ว เตาที่สองเป็นเตาสำหรับกระบวนการเผา โดยมีแผนผังของกระบวนการดังรูปที่ 2.7 กระบวนการเริ่มขึ้นเมื่อป้อนพลาสติก ใอน้ำหรือไนโตรเจน เข้าไปในเตาตัวแรก อุณหภูมิของเตาประมาณ 700-900°C ซึ่งจะทำให้พืวีซีเปลี่ยนเป็นก๊าซเชื้อเพลิงและก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ที่ได้จะถูกทำให้เย็นอย่างรวดเร็วแล้วนำไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ต่อไปส่วนกากซึ่งประกอบไปด้วยกากคาร์บอน สารประกอบโลหะจากสารเพิ่มคุณภาพในพลาสติก จะถูกนำไปเผาต่อในเตาที่สองเพื่อนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานในกระบวนการผลิตต่อไป

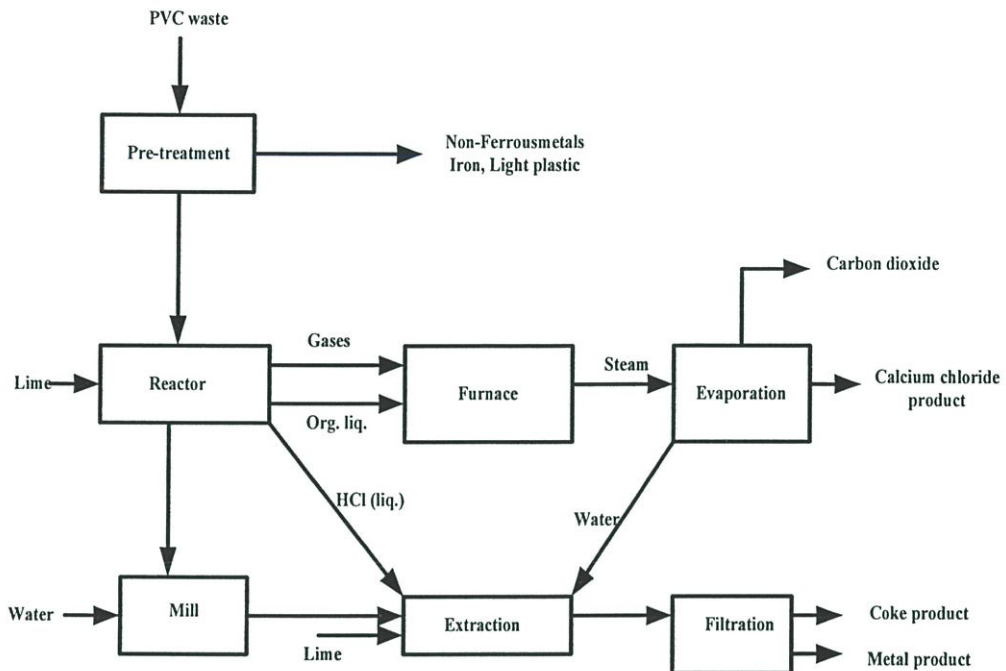


รูปที่ 2.7 แผนผังกระบวนการ Akzo Nobel steam gasification [8]

- กระบวนการ NKT pyrolysis [8]

กระบวนการนี้เริ่มขึ้นในปี 1993 ในห้องทดลองและพัฒนาต่อมาเป็นโรงงานในปี 2000 โดยมีแผนผังของกระบวนการดังรูปที่ 2.8 กระบวนการของ NKT เริ่มจากการแยกสารปนเปื้อนเช่น โลหะ ไม้ ทราช และพลาสติกชนิดอื่นออกจากพืวีซี หลังจากนั้นจึงป้อนขยะพืวีซี และหินปูนลงในเตาปฏิกรณ์ ภายใต้ความดัน 2-3 บาร์ อุณหภูมิไม่เกิน 375 องศาเซลเซียส หินปูนที่ใส่ลงไปจะเข้าทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่คายออกมาจากพืวีซีเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แคลเซียมคลอไรด์ ในขณะที่ส่วนประกอบโลหะที่ใช้เป็นสารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน (Heat stabilizer) จะเข้าทำปฏิกิริยากับหินปูนด้วยเช่นกันและได้ผลิตภัณฑ์เป็นโลหะคลอไรด์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ NKT จะมีทั้ง ก๊าซ ของเหลว และของแข็ง ซึ่งผลิตภัณฑ์ก๊าซที่ได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์จะถูกนำไปละลายในน้ำกลายเป็นกรดไฮโดรคลอริก ส่วนก๊าซอื่นจะถูกนำไปเผาไหม้ก่อนปล่อยออกไปผลิตภัณฑ์ของเหลวจะถูกแยกเป็นสารอินทรีย์และนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป ส่วนผลิตภัณฑ์ของแข็งจะถูกบดล้างสกัด และกรอง

แยกออกเป็นถ่านโค้กและโลหะคลอไรด์ ซึ่งโลหะคลอไรด์โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ตะกั่วคลอไรด์จะถูกทำให้บริสุทธิ์แล้วนำกลับไปใช้ประโยชน์



รูปที่ 2.8 แผนผังกระบวนการ NKT

2.3 กระบวนการไพโรไลซิสของพอลิไวนิลคลอไรด์ [1]

กระบวนการไพโรไลซิส หมายถึง กระบวนการที่ทำให้สารโมเลกุลใหญ่เกิดการแตกตัวโดยใช้ความร้อนในบรรยากาศที่ไม่มีอากาศหรือ ออกซิเจน กลายเป็นสารที่มีโมเลกุลเล็กๆ สำหรับพลาสติกซึ่งเป็นสารที่มีโมเลกุลเป็นสายยาวจะถูกเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วย

1. ผลิตภัณฑ์ก๊าซ ได้แก่ ไฮโดรเจน ไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลต่ำ
2. ผลิตภัณฑ์ของเหลว ได้แก่ โมโนเมอร์ น้ำ ไฮโดรคาร์บอนหนัก สารอินทรีย์ และสารประกอบอื่นๆ
3. ผลิตภัณฑ์ของแข็ง ได้แก่ กากคาร์บอน และซีเถ้า

เมื่อเปรียบเทียบกระบวนการไพโรไลซิสกับกระบวนการเผาแล้วพบว่า ในปริมาณขยะพลาสติกที่เท่ากันจะมีค่าใช้จ่ายในกระบวนการใกล้เคียงกัน แต่กระบวนการไพโรไลซิสให้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าและนำไปใช้ได้กว้างขวางมากกว่าโดยสามารถควบคุมกระบวนการให้มีผลิตภัณฑ์ก๊าซและกากน้อยกว่า 5-10 เท่า นอกจากนี้กระบวนการเผายังจำเป็นต้องมีอุปกรณ์ควบคุมมลภาวะที่เกิดขึ้นจากการเผาและเมื่อเปรียบเทียบกับกรฝังดินซึ่งเป็นวิธีที่เก่าแก่ เป็นวิธีที่ใช้พื้นที่มาก และยังมีเสียงต่อกรยุบตัวของผิวดิน และสูญเสียพลังงานที่มีอยู่อย่างมากในพลาสติก เมื่อเปรียบเทียบโดยรวมแล้วกระบวนการไพโรไลซิสมีข้อดีหลายประการเช่น

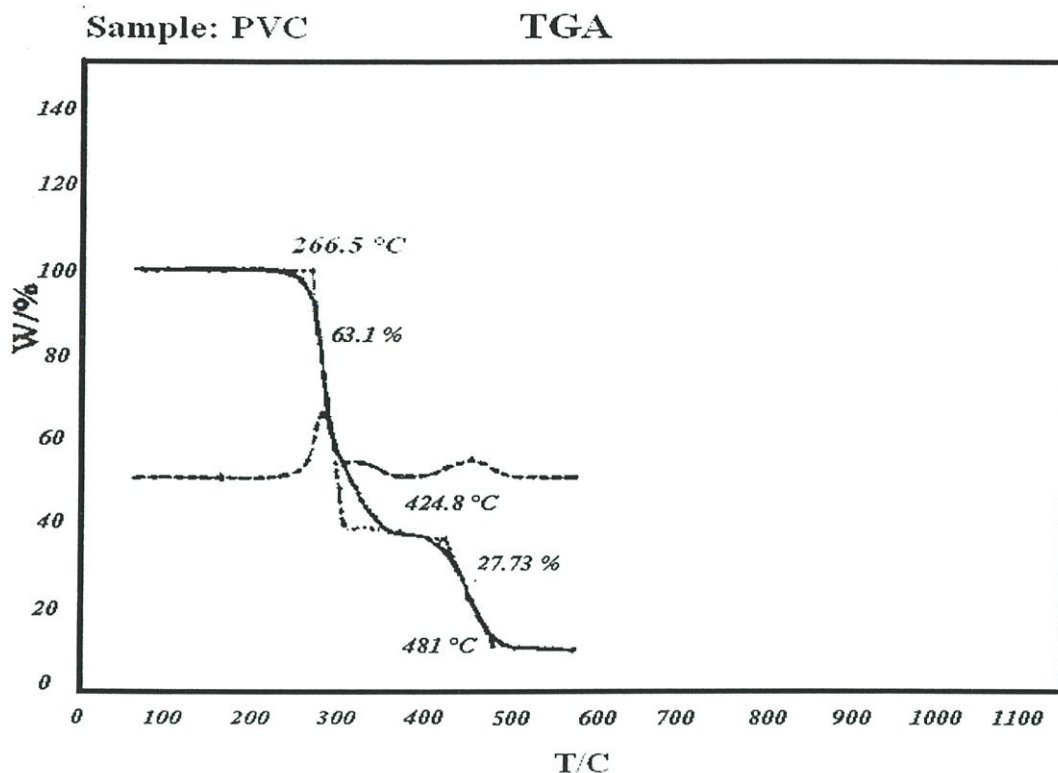
1. มีการใช้พลังงานในกระบวนการค่อนข้างต่ำและสามารถนำผลิตภัณฑ์กลับมาใช้ในกระบวนการได้

2. สามารถใช้ได้กับขยะพลาสติกที่นำไปรีไซเคิลแบบอื่นได้ยาก เช่นยางรถยนต์
3. กระบวนการมีการเกิดออกซิเดชันน้อยมาก จึงสามารถดึงองค์ประกอบที่เป็นโลหะหนักออกมาภายหลังจากไพโรไลซิสแล้ว
4. เนื่องจากเป็นระบบปิดจึงมีความปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อมสูง
5. กระบวนการนี้สามารถลดปริมาตรของขยะพลาสติกได้มากกว่า 90% และกากที่ได้ยังสามารถนำไปใช้เป็นถ่านกัมมันต์ ใช้เป็นสารดูดซับได้ หรือนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งได้
6. ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง หรือก๊าซเชื้อเพลิงได้สะดวกเนื่องจากมีปริมาณของกัมมะถันค่อนข้างต่ำ นอกจากนั้นยังสามารถเปลี่ยนเป็นสารตั้งต้นชนิดอื่นที่มีประโยชน์เป็นการใช้ทรัพยากรให้คุ้มค่าที่สุด ซึ่งนับวันปริมาณของน้ำมันดิบมีแต่จะลดลง

ส่วนข้อเสียที่เป็นปัญหาในของกระบวนการไพโรไลซิสคือ

1. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับชนิดของพลาสติกที่มีในขยะพลาสติกดังนั้นการที่จะกำหนดให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไปตามที่ต้องการจึงเป็นไปได้ยาก
2. ในบางครั้งพลาสติกบางชนิดเมื่อได้รับความร้อนจะทำให้เกิดก๊าซที่มีฤทธิ์กัดกร่อนสร้างความเสียหายให้กับอุปกรณ์ในการผลิตได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง พีวีซี ซึ่งมีปริมาณมากเป็นอันดับต้นๆ
3. การคัดแยกพลาสติกแต่ละชนิดออกจากกันได้นั้น ใช้เทคโนโลยีที่มีราคาสูง เช่นเครื่องแยก พีวีซี และพีอีที่ออกจากกันจะมีราคาที่สูงมาก เนื่องพลาสติกทั้งสองชนิดมีความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกันมาก ทำให้ยากต่อการแยก
4. ปัญหาเกี่ยวกับการฟุ้งกระจายของอนุภาคที่เป็นผงละเอียด ซึ่งจะเกิดขึ้นเนื่องจากการระเหยเป็นไอของเกลือ

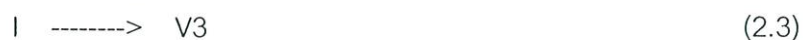
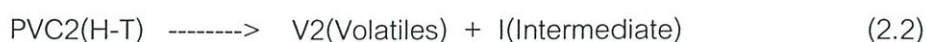
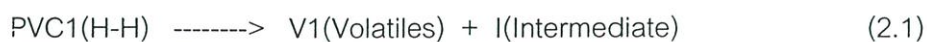
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษากระบวนการสลายตัวทางความร้อนของพีวีซี เช่น จากการศึกษาการสลายตัวของพีวีซีโดยใช้เทคนิคเทอร์โมโมแกรมเมตริก Shibai Ma [37] พบว่า การศึกษาลักษณะของการไพโรไลซิส ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ Fixed bed reactor ภายใต้ความแตกต่างของสภาวะการทำงานเช่น อุณหภูมิ เวลา และ อัตราการให้ความร้อน พบว่า 90% ของคลอรีนที่มีในพีวีซี สามารถดึงออกมาได้ใน 3 ชั่วโมง ในสภาวะ 300°C heating rate 5M/min ส่วนอีก 10% เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ก๊าซและกาก ผลิตภัณฑ์ก๊าซที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของกระบวนการในขณะเดียวกันปริมาณของกากก็ลดลงด้วย เทคนิคเทอร์โมแกรมเมตริก (TGA) ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาหากราฟการสูญเสียน้ำหนักของพีวีซี พบว่าการสลายของพีวีซีถูกแบ่งออกเป็นสองขั้นตอน ดังรูป 2.9



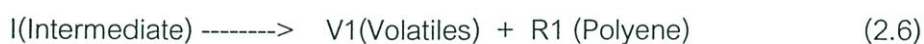
รูปที่ 2.9 เทอร์โมแกรมของพีวีซีจากการทดลองของ Shibai Ma [37]

โดยในขั้นตอนแรกเป็นกระบวนการคายไฮโดรเจนคลอไรด์ (Dehydrochlorination) ใช้พลังงานกระตุ้น 130 กิโลจูลต่อโมล ส่วนขั้นตอนที่สองเป็นการแตกตัวของโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในโมเลกุลของพีวีซีได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบพวกอะโรมาติก และอื่นๆ

ในขณะที่ Wu [9] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนของพีวีซี พบว่าเกิดการสูญเสียน้ำหนักเป็น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกมี 2 ปฏิกิริยาเกิดขึ้นควบคู่กันในขั้นตอนเดียว (Parallel reaction) แต่เนื่องจากพีวีซีมีโครงสร้างที่แตกต่างกันเช่น แบบหัวต่อหัว (H-H) และแบบหัวต่อหาง (H-T) ซึ่งแบบ H-H จะเกิดการแตกตัวก่อน เมื่อมีการแตกตัวจะเกิดก๊าซได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ และไฮโดรคาร์บอน และตัวกลาง (Intermediate, I) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นก็จะเข้าสู่กระบวนการสลายตัวขั้นที่สอง มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแข่งขันกัน 2 ปฏิกิริยา คือปฏิกิริยาการแตก ดังนั้นสารระเหย (Volatile) และการเกิดถาก ดังสมการที่ 2.1-2.4



ส่วนกลไกของ Marcilla [10] มีลักษณะการสลายตัวของพีวีซีแบ่งเป็นสองขั้นตอนเช่นกัน แต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบต่อเนื่องโดยในขั้นตอนแรกจะเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องกัน 2 ปฏิกิริยา ปฏิกิริยาแรกดังสมการที่ 2.5 พีวีซีจะแตกตัวเป็นตัวกลาง(I) และ ไฮโดรเจนคลอไรด์ และเกิดปฏิกิริยาที่ 2 ดังสมการที่ 2.6 ตัวกลางจะแตกตัวได้เป็น Polyene(R1) และสารระเหยได้ Volatiles(V1) ได้แก่ ไฮโดรเจนคลอไรด์ และสารอะโรมาติกที่ไม่มีหมู่แทนที่(Unsubstitute aromatic) เช่นเบนซีน แอนทราซีน และแนฟทาลีน มีบางช่วงที่ปฏิกิริยานี้ซ้อนทับกับการเกิดปฏิกิริยาการคายไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดในช่วงแรก ในขั้นตอนที่สอง(สมการที่ 2.7) พอลิอิน (R1) จะเกิดการสลายตัวกลายเป็นไฮโดรคาร์บอนที่เป็นสารอะโรมาติกที่มีหมู่แทนที่ (Substitute aromatic) เช่น โทลูอิน สไตรีน และกาก เป็นต้น



การศึกษาของ McNeil [11] ได้ทำการทดลองไพโรไลซิสพีวีซีที่สภาวะสูญญากาศพบว่า ในช่วงแรก ที่อุณหภูมิประมาณ 220-320°C เกิดสารไฮโดรเจนคลอไรด์ และไฮโดรคาร์บอนที่เป็นอะโรมาติกที่ไม่มีหมู่แทนที่ (Unsubstitute aromatic hydrocarbon) ได้แก่เบนซีนเป็นส่วนใหญ่ และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึงประมาณ 320-500°C จะเกิดสารไฮโดรคาร์บอนที่เป็นอะโรมาติกที่มีหมู่แทนที่ (Substitute aromatic hydrocarbon) และกากคาร์บอน ซึ่งเมื่อพิจารณาจากกลไกในสมการ 2.5-2.7 จะเห็นว่าเมื่อพีวีซีเกิดการสลายตัวและคายก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์และเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นพอลิอิน(Polyene) ที่มี 2 ลักษณะได้แก่ cis และ tran (สมการที่ 2.8) และจะเกิดการแข่งขันของสองปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นตามมา คือปฏิกิริยาที่จะเปลี่ยนพอลิอินไปเป็น Unsubstitute aromatic hydrocarbon ดังสมการที่ 2.9 และปฏิกิริยาที่จะเปลี่ยนพอลิอินไปเป็น Cross-link polyene ดังสมการที่ 2.10 และสลายต่อไปเป็น alkyl aromatic และกาก ดังสมการที่ 2.11



2.3.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำไพโรไลซิสพีวีซี

เมื่อพิจารณาโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสที่สภาวะต่างๆ เช่น ชนิดและขนาดของเตาทำปฏิกิริยา รวมทั้งชนิดของพีวีซีที่มาจากกระบวนการผลิตที่ต่างกัน จะพบว่า ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสพีวีซี คือ ไฮโดรเจนคลอไรด์ และสารอะโรมาติก เช่น เบนซีน เสมอ โดยเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสดังกล่าวนี้มี 2 เทคนิคที่สำคัญ คือ เทคนิคแรกเป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบแยกสารออก โดยเทคนิคนี้จะทำการแยกสารที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกเป็นก๊าซที่ไม่สามารถควบแน่นได้ ส่วนที่สามเป็นกากของแข็งที่เหลืออยู่ ซึ่งอาจมีปริมาณที่แตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับแต่ละสภาวะที่ใช้ในการทดลองดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ปริมาณของลักษณะของสารที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส PVC ที่สภาวะต่างๆ [24]

Condition	Gas + HCl	Gas	HCl	Liquid	Solid
Atm pressure 430°C	63.30	-	-	4.70	32.10
Fluidized reactor 740°C	-	6.80	56.30	28.10	8.80
Fast pyrolysis 520 °C	-	28.60	56.00	6.30	9.10
Vacuum 520°C	-	6.60	53.00	31.00	9.50
Vacuum 550°C	-	0.34	58.19	32.39	8.53
Fluidized reactor 550°C N ₂	-	3.90	31.70	22.10	13.50
Fixed bed	-	2.50	52.90	31.70	13.80

เมื่อนำแต่ละส่วนไปวิเคราะห์โครงสร้างโดยละเอียดพบว่าส่วนที่เป็นก๊าซได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจน และ สารไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่ C₁-C₅ (ดังตารางที่ 2.2) [12,13] สำหรับของเหลวพบว่าเป็นสารอะโรมาติก ทั้งที่มีหมู่แทนที่และไม่มีหมู่แทนที่ ซึ่งส่วนใหญ่ ได้แก่ เบนซีน โทลูอีน แนพทาซีน (ดังตารางที่ 2.3) นอกจากนี้ยังพบสารอะลิฟาติกบ้าง แต่มีปริมาณเพียงเล็กน้อย ในการทดลองของ Mcneil [14] ได้พยายามหาปริมาณของสารประกอบคลอรีนเนื่องจากสารเหล่านี้จะเป็นพิษต่อร่างกาย และพบว่ามีการประกอบดังกล่าวอยู่ประมาณ 1.75% และมีหลากหลายโครงสร้างดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของก๊าซที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิส [12, 13]


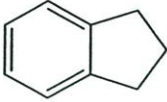
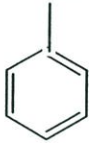
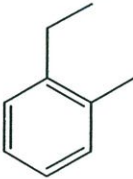
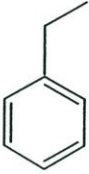
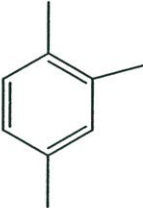
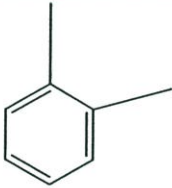
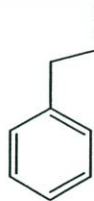
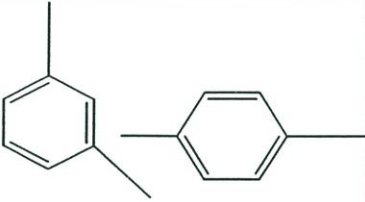
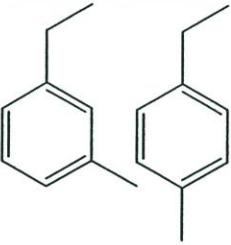
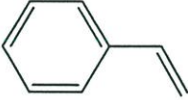
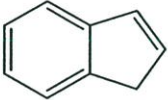
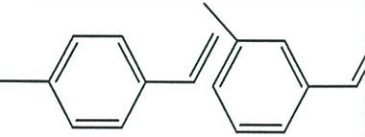
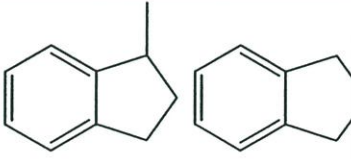
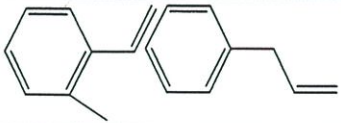
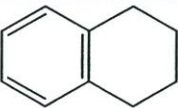
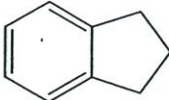
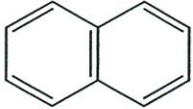
Product	Fixed-bed ^a N ₂ 700°C (%wt)[18]	Vacuum ^b 360°C (%wt)[14]	Vacuum ^b 500°C (%wt)[14]
Hydrogen	0.12	33.22	28.26
Methane	0.77	24.12	20.00
Ethane	0.47	11.27	11.27
Ethene	0.15	16.60	16.60
Propane	0.24	11.70	3.65
Propene	0.19	21.60	3.85
Butane	0.11	5.80	1.49
Butene	0.15	7.26	0.80
Pentane	-	0.55	0.55
Carbon dioxide	-	2.40	2.80
Carbon monoxide	-	0.32	1.38
Hydrogen chloride	52.93	-	-

a. composition of the non- HCl- free pyrolysis gas

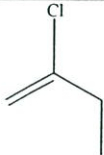
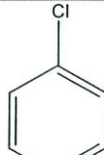
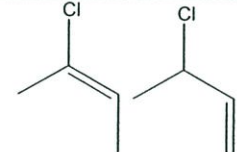
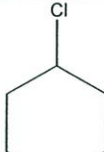
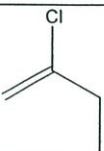
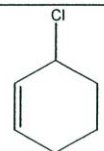


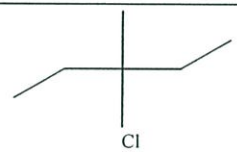
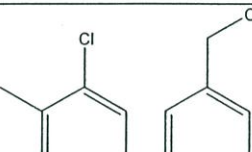
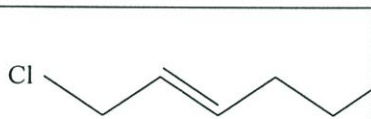
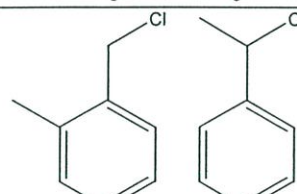
b. composition of the HCl- free pyrolysis gas

เทคนิคที่สองเป็นวิธีวิเคราะห์สารที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิสโดยตรง(On-line) โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ Pyrolysis-GC/MS [15-17] ซึ่งก็พบว่าได้สารที่มีชนิด และปริมาณใกล้เคียงกันกับการวิเคราะห์แบบแยกสารออก (เทคนิคที่ 1)

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของสารอะโรแมติก ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสพีวีซี [18]

No	Product	%	No.	Product	%
1		79.6	10		0.73
2		1.8	11		1.0
3		1.0	12		0.3
4		1.3	13		0.4
5		0.6	14		0.3
6		0.5	15		0.32
7		0.15	16		0.18
8		0.13	17		0.46
9		0.52	18		0.23

ตารางที่ 2.4 สารที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสพีวีซี [18] [ต่อ]

No	Product	%	No	Product	%
19		<0.1	25		0.15
20		<0.1	26		<0.1
21		1.0	27		0.2
22		0.1	28		0.15
23		0.2	29		0.2
24		0.2	30		0.35

2.3.2 กลไกของปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ (Mechanism of dehydrochlorination)

โดยทั่วไปกระบวนการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน (Thermal degradation) ของพอลิเมอร์นั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างพอลิเมอร์ ซึ่งมีลักษณะ 3 รูปแบบใหญ่ๆ [19] คือ

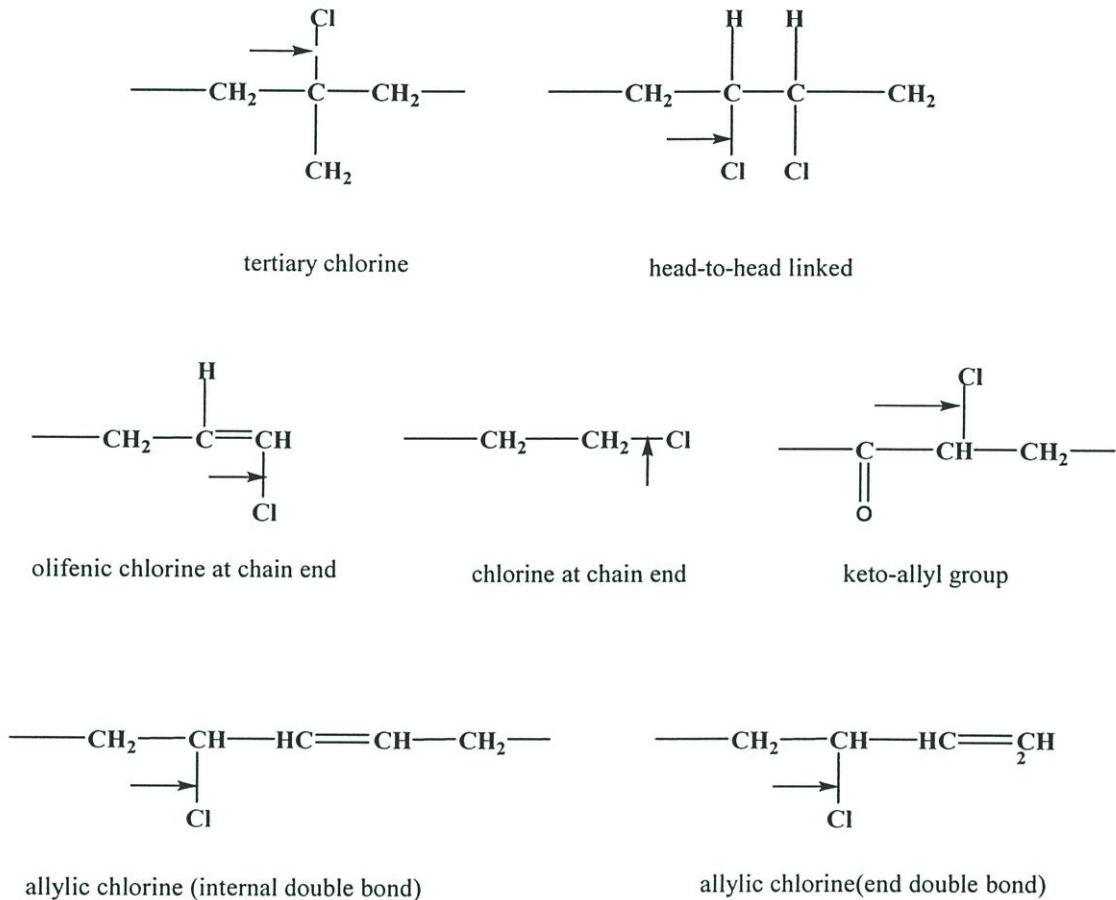
1. การแตกตัวแบบแบ่งแยกเป็นชิ้นส่วนย่อย (Fragmentation) หรือการแตกตัวแบบสุ่ม (Random Scission) ซึ่งเป็นการแตกตัวที่สายโซ่หลัก แต่จะมีความยาวสายโซ่ที่แตกออกมาต่างๆ กัน เช่น การแตกตัวของพอลิเอทิลีน และพอลิโพรพิลีน ไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ที่อุณหภูมิประมาณ 400°C ผลิตภัณฑ์ย่อยเหล่านี้ได้แก่ พวกวาราฟินและโอเลฟิน ตั้งแต่ C₇ ถึง C₁₂ เป็นส่วนใหญ่ โดยที่อุณหภูมิต่ำชิ้นส่วนย่อยๆ ที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวนี้ จะมีน้ำหนัก

โมเลกุลสูงขึ้นและอาจมีการเชื่อมโยง (Cross-linking) กันเกิดขึ้นด้วย แต่ที่อุณหภูมิสูงผลิตภัณฑ์ จะมีโมเลกุลลดลง เช่น ไฮโดรเจน มีเทน โพรเพน

2. ปฏิกริยาการสลายตัวของพอลิเมอร์ (Depolymerization) ซึ่งเป็นการแตกตัวที่ปลายสายโซ่ ให้สารที่เป็นมอนอเมอร์ออกมา พอลิเมอร์ที่มีการแตกตัวแบบนี้ ได้แก่ พอลิเมธิลเมธาไครเลต (PMMA) และ พอลิเตตระฟลูออโรเอธิลีน (PTFE) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง PMMA สามารถย่อยสลายกลายเป็นมอนอเมอร์ได้ค่อนข้างสูง ประมาณ 95% ซึ่งมอนอเมอร์นี้สามารถนำกลับมาสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ได้ใหม่หรืออาจจะใช้เป็นสารที่ใช้เติมเนื้อเพื่อปรับปรุงคุณภาพ (Additive) ในน้ำมันหล่อลื่นที่อุณหภูมิสูงๆ ประมาณ 500-700 °C

3. การแตกตัวแบบขจัดโซ่ด้านข้าง (Side group elimination) เป็นการแตกตัวที่ไม่ได้เกิดที่บริเวณสายโซ่หลักแต่จะแตกตัวที่หมู่ข้างเคียงที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะต่ำกว่าบริเวณอื่น แล้วจะขจัดโมเลกุลเล็กๆ ออกมา เช่น น้ำ หรือไฮโดรเจนคลอไรด์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์

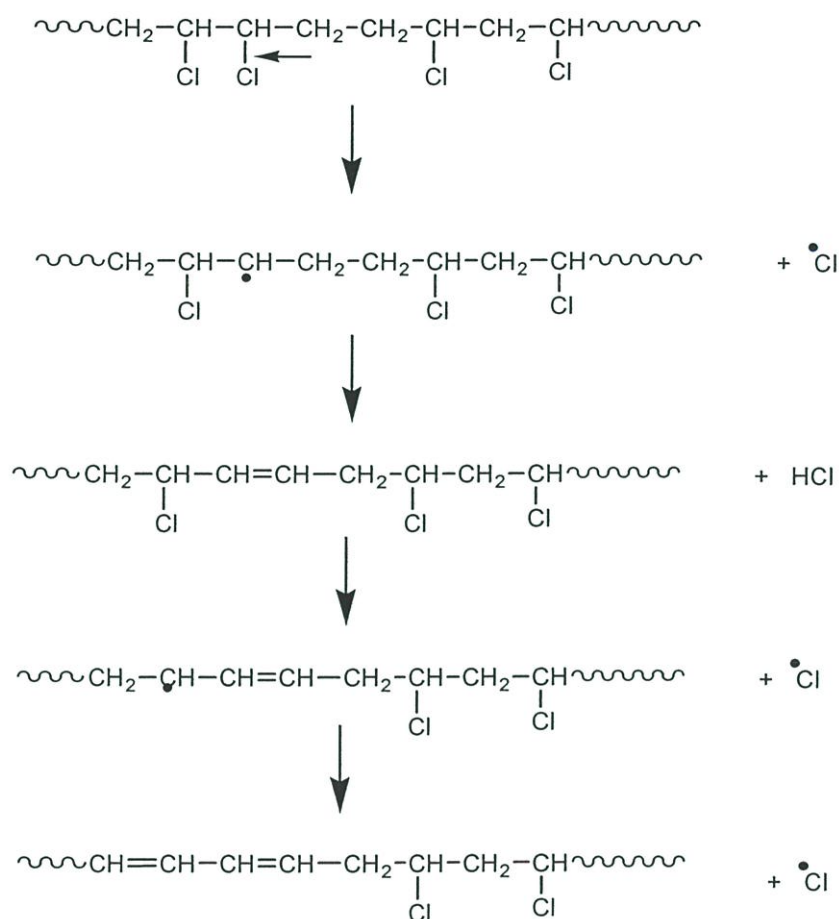
สำหรับพีวีซี เมื่อได้รับความร้อนจะมีการแตกตัวแบบขจัดโซ่ด้านข้าง โดยจะมีการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ออกมา เรียกกระบวนการแตกตัวดังกล่าวว่า Thermal dehydrochlorination ซึ่งเมื่อพิจารณาโครงสร้างของพีวีซี และแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม [20] พบว่า C-Cl มีค่าต่ำสุด ประมาณ 334.4 kJ/mol (ส่วน C-H มีค่าประมาณ 405.5 kJ/mol และ C-C มีค่าประมาณ 347.8 kJ/mol) ดังนั้นเมื่อได้รับความร้อน อะตอมของคลอรีนจะแตกตัว แล้วจะไปรวมตัวกับอะตอมของไฮโดรเจนข้างเคียงกลายเป็นไฮโดรเจนคลอไรด์หลุดออกมา ส่วนสายโซ่หลักก็จะกลายเป็นพันธะคู่แบบสลับกัน (Conjugation) ซึ่งจะยาวขึ้นเรื่อยๆ เมื่อมีการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์มากขึ้นจนกลายเป็น Polyconjugation ที่ถูกเรียกว่า พอลิอิน (Polyene) การเกิดพันธะคู่นี้ทำให้สีของพอลิเมอร์ เกิดการเปลี่ยนสี (Discoloration) เป็นสีคล้ำขึ้นจนเป็นสีน้ำตาลไหม้ เนื่องจากโครงสร้างจะสามารถดูดกลืนแสงในช่วงยูวีและเวสิเบิลได้ นอกจากนี้สมบัติทางกลของชิ้นงานจะลดลง แต่ความสามารถในการนำไฟฟ้ามากขึ้น ดังนั้นในการทดลองหลายๆ การทดลองได้นำเอาความสามารถในการนำไฟฟ้า และความสามารถในการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นตัวบ่งบอกลักษณะของพอลิอินที่เกิดขึ้น [21,15]



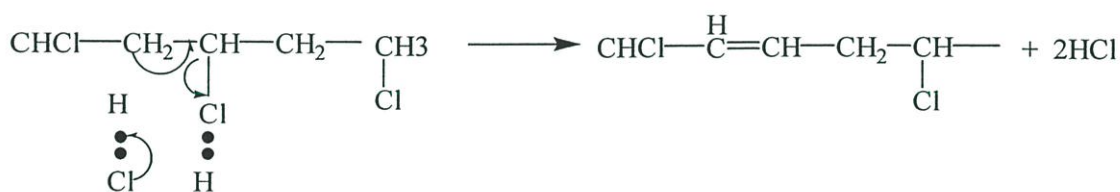
รูปที่ 2.10 บริเวณที่มีการแตกตัวของพันธะระหว่างคาร์บอนกับคลอรีนได้ง่าย [22]

สำหรับกลไกการแตกตัวของ ไฮโดรเจนคลอไรด์ นี้ มีการเสนอกฎ 2 แบบที่สำคัญ คือ กลไกแบบเรดิคัล (Radical chain mechanism) [5,23-24] และกลไกแบบไอออนิก (Ionic mechanism) [21-24]

1. กลไกการแตกตัวแบบเรดิคัลจะเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกเป็นขั้นเริ่มต้น (Initial stage) ที่เกิดการแตกหักของพันธะระหว่างคาร์บอนกับคลอรีนตรงบริเวณที่เป็นจุดอ่อน ดังรูปที่ 2.10 และในขั้นที่ 2 อะตอมของคลอรีนที่เป็นเรดิคัลอิสระจะไปดึงไฮโดรเจนจากอะตอมข้างเคียงให้เกิดเป็นไฮโดรเจนคลอไรด์ส่วนสายโซ่หลักจะเกิดการเปลี่ยนเป็นพันธะคู่สลับกัน (Polyconjugate) ดังรูปที่ 2.11 การเกิดพันธะคู่จะเกิดเป็นแบบต่อเนื่องอย่างเป็นระเบียบ (Zip elimination) จากกลไกการแตกตัวดังกล่าว จะเห็นได้ว่าอาจมีโอกาที่อะตอมของคลอรีนที่เป็นเรดิคัลอิสระจะรวมตัวกันเองเป็นก๊าซคลอรีน แต่ในทางปฏิบัติพบว่าไม่สามารถดักจับได้ซึ่งก็อาจเนื่องมาจากมันเกิดขึ้นเป็นปริมาณน้อย ต่อมามีการค้นพบว่าในช่วงที่สองมีการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ อย่างรวดเร็ว เนื่องจากไฮโดรเจนคลอไรด์ที่หลุดในตอนแรกไปกระตุ้นทำให้เกิดการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์นั่นเอง ดังกลไกรูปที่ 2.12

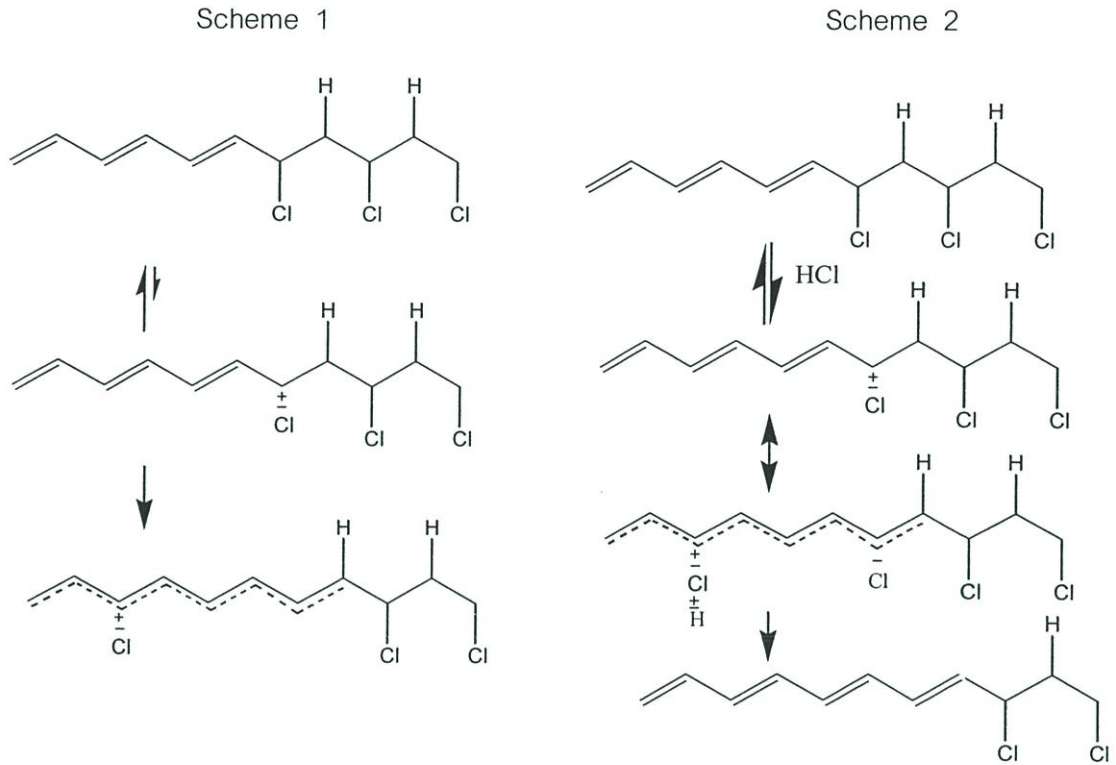


รูปที่ 2.11 กลไกการขจัด HCl แบบเรดิคัล [25]



รูปที่ 2.12 การเร่งการขจัด HCl แบบเรดิคัล [21]

2. กลไกการแตกตัวแบบไอออน จะเกิดโดยเมื่อได้รับความร้อนอะตอมของคลอรีนจะแตกตัวเป็นคลอรีนไอออนลบ และคาร์บอนประจุบวก (Carbonation) บนพอลิเมอร์ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาขจัด H ออกมาเกิดเป็นไฮโดรเจนคลอไรด์ หลังจากนั้นสายโซ่พอลิเมอร์จะรวมกันเป็นพันธะคู่ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นข้างต้นจะเกิดขึ้นพร้อมๆ กัน (Polar concerted) ดังรูปที่ 2.13

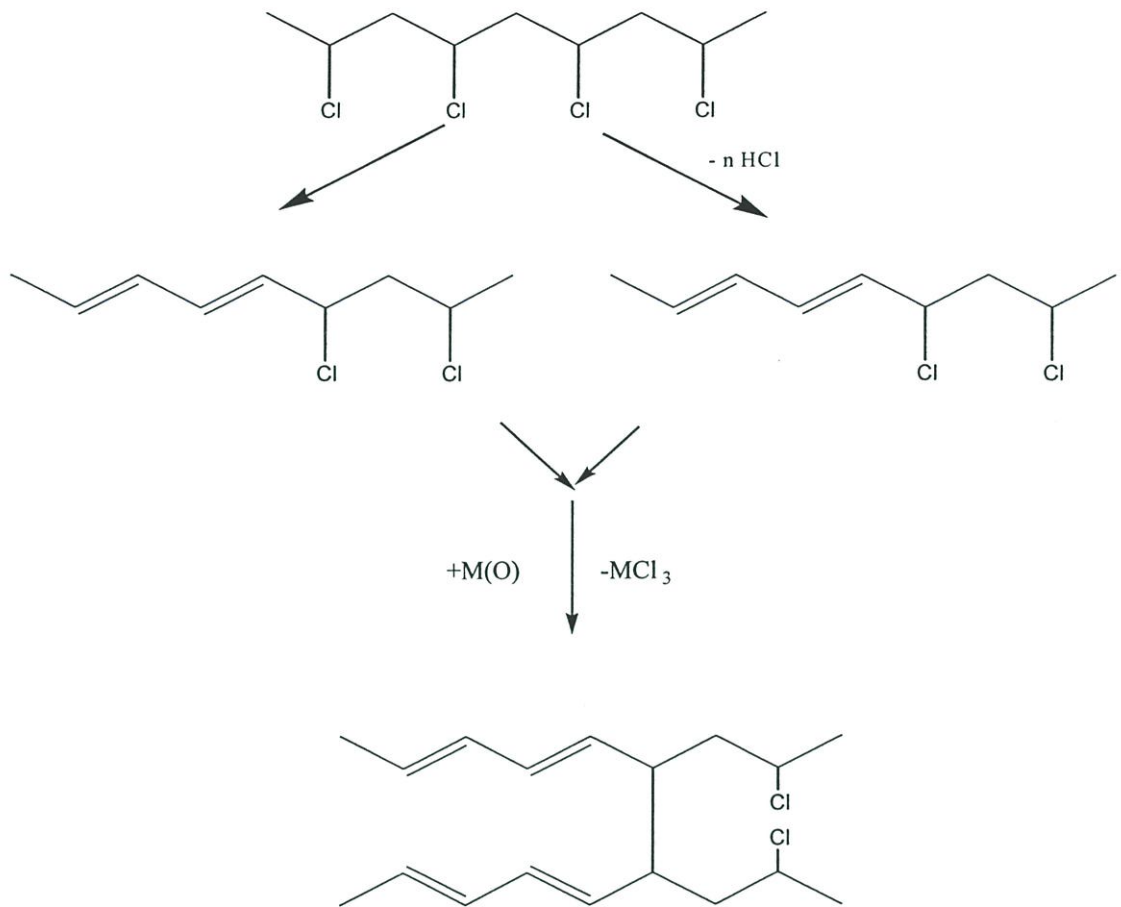


รูปที่ 2.14 การเร่งการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ แบบอิออนิก [28]

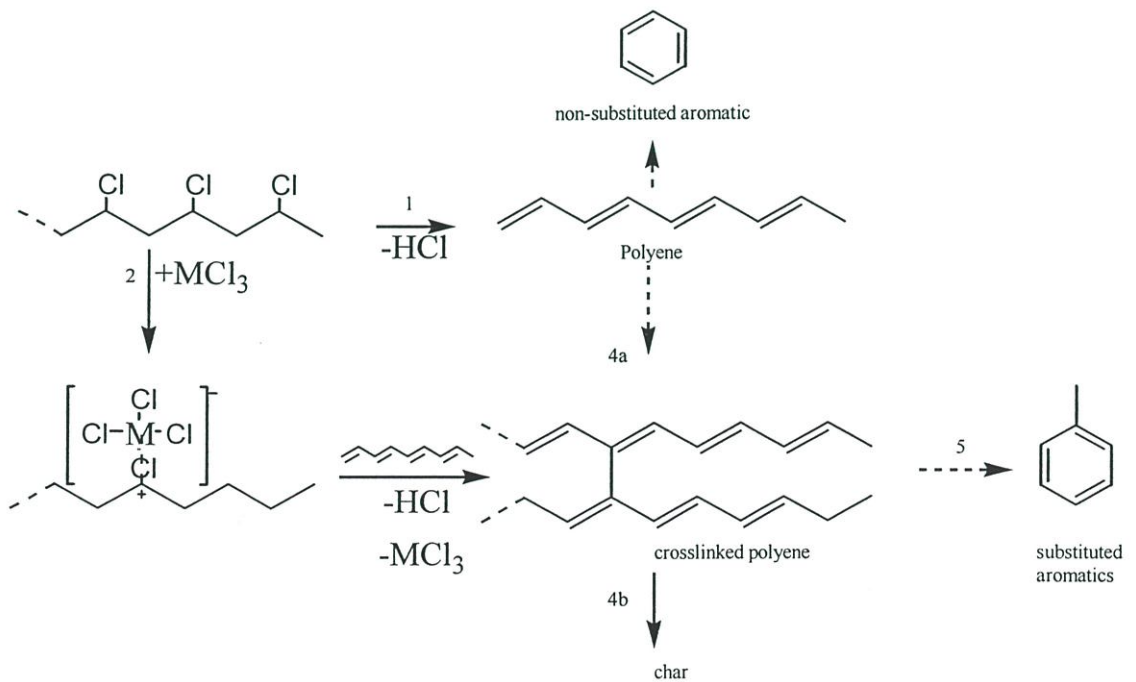
2.3.3 อิทธิพลของสารเคมีที่มีต่อกระบวนการไพโรไลซิส PVC

จากหลายๆ การทดลองที่ได้มีการศึกษาผลกระทบของการเติมสารเคมีลงไปในพีวีซี ก่อนนำไปผ่านกระบวนการทางความร้อน พบว่า เมื่อเติมสารเคมีลงไปจะทำให้ได้ผลผลิตที่ต่างกันทั้งในแง่ของชนิดและปริมาณ

จากการเติมสารประกอบออกไซด์ เช่น TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Al_2O_3 และ MoO_3 [26] ลงไปในกระบวนการไพโรไลซิสของพีวีซี พบว่า จะทำให้ได้สารประกอบที่เป็นอะลิฟาติกและกากเพิ่มขึ้น ส่วนสารประกอบอะโรมาติกรวมทั้งสารประกอบที่มีองค์ประกอบของคลอไรด์จะมีปริมาณลดลง ซึ่งเหตุผลดังกล่าวน่าจะเนื่องมาจากการเกิด tran polyene ซึ่งทำให้เกิดการเชื่อมโยง (Cross link) ขึ้นโดยผ่านกลไกแบบ reductive coupling ดังรูปที่ 2.15 หรือ กลไกกรดลิวอิส (Lewis acid mechanism) เช่นเดียวกับการเติมสารประกอบคลอไรด์ ดังรูปที่ 2.16 ทำให้ได้สารผลผลิตที่เป็นสารอะโรแมติกที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบลดลง



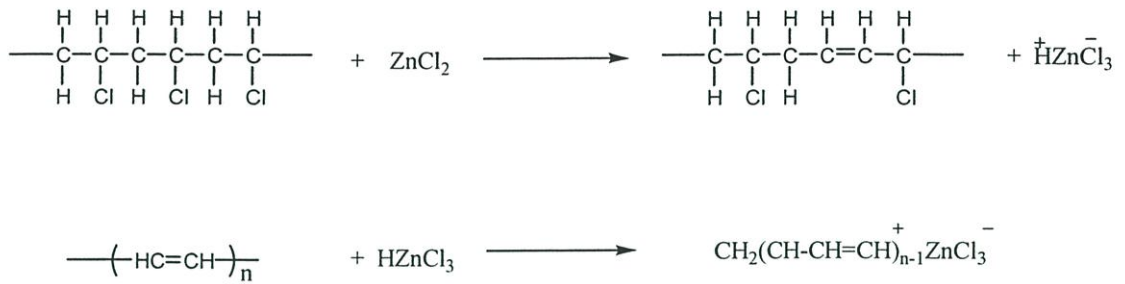
รูปที่ 2.15 การเกิด Cross-link ของ PVC โดย กลไก (reduction coupling mechanism) [27]



รูปที่ 2.16 การเกิดการ cross-link ของ PVC โดยกลไก Lewis acid mechanism [39]

Bryk [64] ได้ศึกษาผลของ metal oxide ที่มีผลผลิตที่เป็นสารอะโรแมติกโดยทำการแบ่งชนิดของ metal oxide เป็นกรด เบส กลาง และทรานซิชัน พบว่าเมื่อผสมกับโลหะออกไซด์ที่เป็นกรด (TiO_2 , MoO_3 , Fe_2O) จะได้ผลผลิตที่เป็นอะลิฟาติก อะโรแมติก และจะได้สารที่มีองค์ประกอบของคลอรีนเพิ่มขึ้น ส่วนกรณีที่เติมโลหะออกไซด์ที่เป็นเบส (CaO , MgO , Ag_2O_3) ผลิตผลที่เป็นอะโรมาติกและสารที่มีองค์ประกอบคลอไรด์ลดลง ส่วนโลหะออกไซด์ที่เป็นกลาง (Amphoteric) จะมีปริมาณของสารผลิตผลอยู่ระหว่างโลหะออกไซด์ที่เป็นกรดและเบส นอกจากนี้ยังพบว่าโลหะออกไซด์บางตัวอาจไปทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสเปลี่ยนเป็นโลหะคลอไรด์ซึ่งจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ปล่อยออกมาลดลง โลหะคลอไรด์เหล่านี้บางตัวจะทำให้เกิดการแตกตัวและขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ เช่น คลอไรด์ของเหล็ก ทองแดง แคลเซียม ซิงค์ เป็นต้น ในขณะที่โลหะคลอไรด์ของหมู่ 1 และ 2 จะดึงดูดคลอไรด์ไว้ ซึ่งผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าโลหะออกไซด์มีผลทั้งที่ทำให้ปฏิกิริยา dehydrochlorination เกิดที่อุณหภูมิสูงขึ้นและต่ำลงขึ้นอยู่กับชนิดความเป็นกรด-เบส และผลที่ได้ยังสอดคล้องกันผลการทดลองของ Gupta [43] ที่พบว่า V_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 และ MoO_3 มีผลทำให้ปฏิกิริยา dehydrochlorination เกิดที่อุณหภูมิสูงขึ้น ขณะที่ SnO_2 , TeO_2 , Sb_2O_3 , Cu_2O , Al_2O_3 และ CuO มีผลทำให้ปฏิกิริยา dehydrochlorination เกิดที่อุณหภูมิต่ำลง

Ballisto [26] และ Blazso [29] ศึกษาบทบาทของสารประกอบโลหะทรานซิชันคลอไรด์ เช่น ZnCl_2 และ SnCl_2 ที่เกิดจาก ZnO และ SnO_2 ต่อกระบวนการไพโรไลซิสพีวีซี พบว่าการเติมสารดังกล่าวทำให้ปริมาณของสารประกอบอะโรมาติกลดลง และเกิดการเร่งปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ ต่อมาภายหลังได้มีนักวิจัยหลายท่าน เช่น Manzoor [30] ได้ศึกษาบทบาทของ ZnCl_2 จากผลิตภัณฑ์ของกระบวนการดังกล่าวโดยตรงโดยการผสม PVC กับ ZnCl_2 พบว่าจะเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ดังรูปที่ 2.17 และผลของ complex นี้ จะทำให้โซ่พอลิอินยาวขึ้น และจะทำให้ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์เกิดขึ้น แต่ในการทดลองของ WuHsun [41] พบว่าถึงแม้ ZnCl_2 จะช่วยเร่งปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการย่อยสลายในช่วงที่สองของ PVC และทำให้ผลิตผลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงลดลง ส่วนการที่ปริมาณของกาก และสารประกอบที่เป็นคลอไรด์ลดลงก็เนื่องมาจากโลหะคลอไรด์ดังกล่าวจะแสดงคุณสมบัติความเป็นกรดลิวอิสเร่งปฏิกิริยาการเกิดเชื่อมโยงขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวก็จะเกิดขึ้นกับพีวีซีที่ผสมกับ FeCl_4 และ FeCl_2 ดังเช่นในการทดลองของ Carty [31] นอกจากโลหะคลอไรด์จะเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะออกไซด์กับไฮโดรเจนคลอไรด์ แล้วยังอาจจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง Iron(III) pyromellitate หรือ Zinc pyromellitate กับไฮโดรเจนคลอไรด์ [32] หรือปฏิกิริยาระหว่าง Calcium stearate และ Zinc stearate กับ ไฮโดรเจนคลอไรด์ [30,33]



รูปที่ 2.17 กลไกการเร่งขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ โดย ซิงค์คลอไรด์ [30]

2.3.4 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อกระบวนการไพโรไลซิส PVC

อุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสพีวีซีเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งมีอิทธิพลต่อปริมาณและอัตราการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ ปริมาณและอัตราการเกิดสารอินทรีย์ รวมทั้งปริมาณและอัตราการเกิดกากของแข็ง

จากการทดลองของ Kaminsky [34] ที่ทำการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ค่า (623 K, 723 K, 773 K, 873 K) โดยมีการเปลี่ยนแปลงเวลาไปเรื่อยๆ จนเกิดสารต่างๆ ได้แก่ ไฮโดรเจนคลอไรด์ สารอินทรีย์ และกาก พบว่า อัตราการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ และอัตราการเกิดสารอินทรีย์ จะมีค่าสูงขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิมากขึ้น ส่วนเมื่อพิจารณาปริมาณของสารเมื่อปลดปล่อยออกมาหมดแล้วพบว่าที่อุณหภูมิสูงจะมีการเกิดก๊าซไฮโดรคาร์บอน $\text{C}_2\text{-C}_4$ และ คาร์บอนที่สูงกว่าอุณหภูมิต่ำ ส่วนปริมาณของของเหลวและของแข็งที่ไม่รวมกากคาร์บอนมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ส่วนปริมาณการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจน

ในการทดลองของ Mirinda[18] ได้ทำการไพโรไลซิสพีวีซีที่อุณหภูมิต่างๆ โดยการให้ความร้อนในอัตราที่เท่ากันจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการแล้วคงที่ไว้ โดยระยะเวลาหนึ่งพบว่า ที่อุณหภูมิต่างกัน (260°C, 360°C และ 520°C) จะทำให้ลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ต่างกันโดยที่อุณหภูมิต่ำจะได้ปริมาณของไฮโดรเจนคลอไรด์ และก๊าซอื่นๆ น้อย แต่จะพบปริมาณกากของแข็งมาก แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะพบปริมาณก๊าซของไฮโดรเจนคลอไรด์ และก๊าซอื่นๆ มากขึ้น ส่วนปริมาณกากและของแข็งจะค่อยๆ ลดลง เมื่อวิเคราะห์ปริมาณคลอรีนที่องค์ประกอบต่างๆ พบว่าจะพบปริมาณคลอรีนในของเหลวมากขึ้น แต่จะพบในกากน้อยลง ดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส PVC ที่อุณหภูมิต่างๆ [14]

Product	260°C	360°C	520°C
Aromatics			
BTX ^a	67.00	70.23	27.32
Napthalene	10.65	12.33	2.73
Substituted aromatics (mainly alkyl aromatics)	17.17	11.52	27.38
Condensed ring aromatics	2.59	2.14	4.26
Other aromatics	0.68	0.82	0.73
Subtotal	94.09(1.47) ^b	97.04(4.85)	62.41(20.21)
Saturated hydrocarbons			
Alkane	0.38	0.30	1.00
Cycloalkanes	0.05	0.15	0.65
Subtotal	0.43(0.01)	0.46(0.03)	1.66(0.72)
Unsaturated hydrocarbons			
Alkene	0.26	0.16	0.67
Cycloalkene	0.06	0.06	0.30
Triene	0.01	0.01	0.02
Diene	0.04	0.11	0.50
Subtotal	0.36(0.001)	0.34(0.01)	1.49(0.3)
Chloorinated hydrocarbons			
Aliphatic	0.48	0.30	0.01
Aromatics	3.76	1.67	0.29
Subtotal	4.27(0.07)	1.97(0.097)	0.31(0.10)
Other ^c	0.89	0.20	34.14
Total	100.00	100.00	100.00

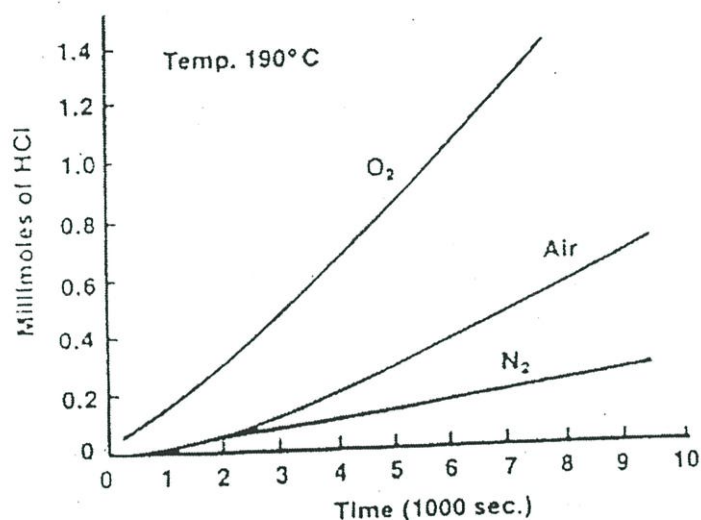
a. BTX includes benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and styrene

b. Calculated by difference

c. Values in paratheses are expressed on the initial polymer basis

2.3.5 อิทธิพลของบรรยากาศที่มีต่อกระบวนการทางความร้อน

จากข้อมูลหลายๆ การทดลอง [21-22, 35] พบว่าสถานะที่เป็น O_2 จะมีอัตราการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ ที่สูงกว่าสถานะที่เป็นไนโตรเจน 4 เท่า และสถานะที่เป็นอากาศจะมีอัตราการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ ที่สูงกว่าสถานะที่เป็นไนโตรเจน 2 เท่า ดังรูปที่ 2.18 แต่อย่างไรก็ตามเมื่อการทดลองโดยใช้ TGA พบว่าสถานะที่เป็นอากาศจะมีลักษณะเส้นกราฟการสลายตัวคล้ายกันกับสถานะที่เป็นไนโตรเจนดังรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 อัตราการขจัด HCl ที่สภาวะบรรยากาศต่างๆ [28]

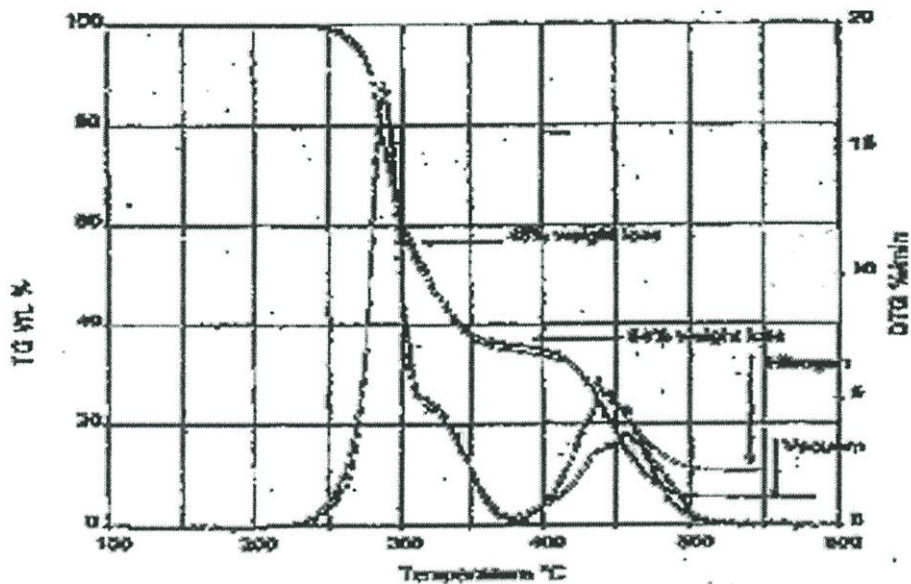
ผลผลิตที่ได้จากสถานะที่เป็นอากาศและออกซิเจนจะมีส่วนของสารประกอบพวกเปอร์ออกไซด์ (Peroxide), คาร์บอนิล (Carbonyl) และไฮดรอกซี (Hydroxy) เช่น Methanol, Ethanol, Acetaldehyde และ acetalene แต่ไม่พบสารอะโรแมติกที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ แต่อย่างไรก็ตามก็จะให้สารอะโรแมติกและสารประกอบที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบมากกว่าในบรรยากาศที่เป็นไนโตรเจน นอกจากนี้ยังพบว่าออกซิเจนทำให้เกิดการแตกตัวที่สายโซ่หลัก (Chain scission) และการเชื่อมโยง (Crosslink) มากกว่าบรรยากาศที่เป็นอากาศและก๊าซเฉื่อย จึงทำให้มีสัดส่วนประกอบของออกซิเจนในส่วนของกากตะกอน

สำหรับกลไกการเกิดการสลายตัวในสถานะที่มีออกซิเจน [24, 28] พบว่า เมื่อมีการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ โครงสร้างพีวีซีจะเปลี่ยนเป็นพอลิอิน หลังจากนั้นออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับพอลิอินทำให้บางส่วนกลายเป็นสารเปอร์ออกไซด์หลังจากนั้นก็เกิดการแตกตัว หรือการเชื่อมโยงต่อไปแต่สิ่งที่ควรระวังเมื่อทำการไพโรไลซิสในสถานะที่มีออกซิเจนคือการเกิดสารที่มีอันตราย เช่น Chloroaromatic ได้แก่ Mono-chlorobenzene chlorotoluene และ Benzyl chloride รวมทั้ง

การเกิด Dioxin เช่น PCDDs (Polychlorinated-dibenzo-p-diozin) และ PCDFs (Polychlorinated dibenzofurans) [50]

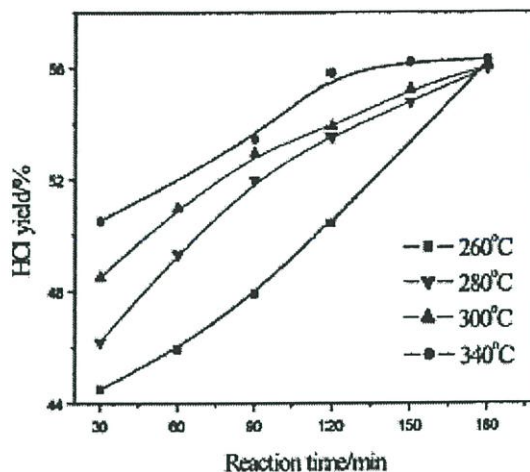
เมื่อเทียบกันระหว่างสภาวะที่เป็นสภาวะอากาศกับสภาวะที่เป็นไนโตรเจน [36] พบว่าในสภาวะที่เป็นบรรยากาศจะมีการเกิดปฏิกิริยาอันดับ 2 (Secondary reaction) เช่นปฏิกิริยาการเกิด Chlorinated hydrocarbon (Vinyl chloride, Methychloride, Chloobenzene, organochlorinated) ที่เกิดจาก ไฮโดรเจนคลอไรด์ ทำปฏิกิริยากับ Pyrolyzates ลดลง รวมทั้งลดปริมาณของสารที่เกิดจากปฏิกิริยาของพอลีอื่นที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา

เมื่อเปรียบเทียบโดยใช้ TGA ดังรูปที่ 2.19 พบว่าสภาวะที่เป็นสภาวะอากาศมีปริมาณกากที่ได้ลดลงซึ่งอาจเนื่องมาจากการเร่งการปลดปล่อยสารในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 360-500°C [36]



รูปที่ 2.19 เทอร์โมแกรมของพิวซี ในสภาวะที่เป็นไนโตรเจนและสภาวะอากาศ [36]

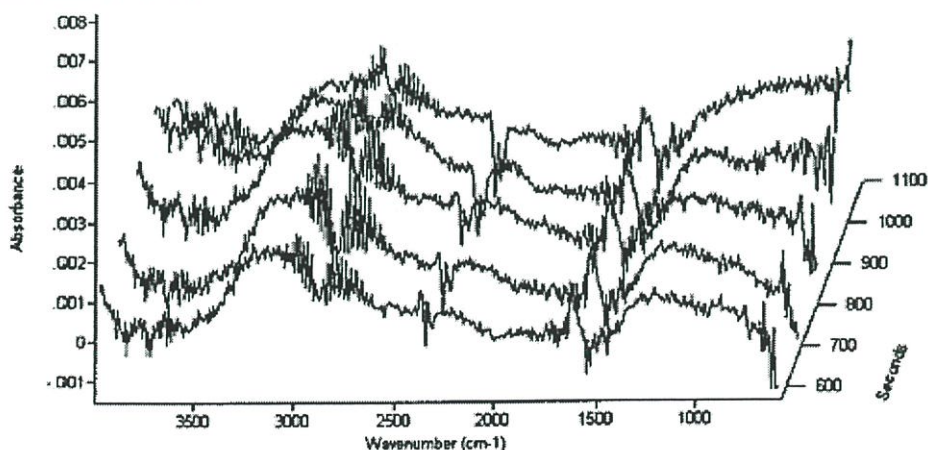
จากการศึกษาของ Shibai Ma [37] พบว่ากระบวนการ Dechlorination ในกระบวนการไพโรไลซิสพิวซี ภายใต้สภาวะที่แตกต่างกันเช่น อุณหภูมิ เวลา และอัตราการให้ความร้อน โดยใช้ Fixed bed reactor พบว่า 90% ของคลอรีนที่มีในพิวซี ถูกทำให้คายออกมามากที่สุดภายในเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C ต่อนาที ที่อุณหภูมิ 300°C โดยที่อีก 10% จะคงอยู่ในก๊าซ และ กาก ผลิตภัณฑ์ก๊าซที่เผาไหม้ได้จะเพิ่มขึ้น ในขณะที่กากมีปริมาณลดลง เมื่ออุณหภูมิการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น รูปแบบที่สำคัญของพิวซี คือการพร้อมที่จะปลดปล่อย ไฮโดรเจนคลอไรด์ โดยมีความสัมพันธ์กับ reaction time ที่อุณหภูมิ 260, 280, 300, และ 340°C ดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อ HCl yield ของ Shibai Ma [37]

จากรูปที่ 2.20 พบได้อย่างชัดเจนว่าผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนคลอไรด์ จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาของการทดลองนั้นสูงขึ้น ค่าการเปลี่ยนของคลอรีนในพีวีซีจะมีมากถึง 80% ในเวลาอันสั้นเพียง 30 นาทีแรก เมื่ออุณหภูมิถึง 260°C และเมื่อใช้เวลาในการทดลองถึง 180 นาที ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนคลอไรด์ จะมีประมาณ 55% ซึ่งถ้าเป็นไปตามทฤษฎีที่มีปริมาณของคลอรีน (56.8%) จะมีผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนคลอไรด์เกิดขึ้นประมาณ 94% ของปริมาณคลอรีนที่มีอยู่ในทางทฤษฎี ซึ่งในความเป็นจริงแล้วไฮโดรเจนคลอไรด์มีความไวต่ออุณหภูมิมาก อาจทำให้กระบวนการนี้ถูกควบคุมไว้โดยปฏิกิริยาเคมี

Bio-Rad Win-IR



570-1100seconds(275-475degree)
Number of Scans: 8
Comment: pyrolysis of shuofaoshuzi 25-1000 25C/min

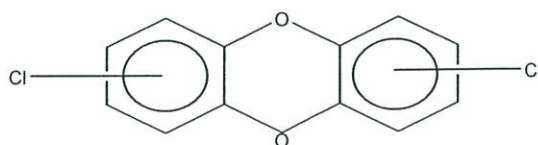
View Mode: SeeThru
01-2-20 12:17 PM Res=8cm-1

รูปที่ 2.21 FTIR Spectrum ของผลิตภัณฑ์ก๊าซ ณ เวลาของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน [37]

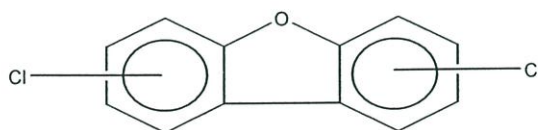
จาก Py-IR spectra (275-475°C) ในรูปที่ 2.21 พีคที่ 2980 cm^{-1} บ่งชี้ว่าผลิตภัณฑ์หลักของการสลายตัวของพีวีซี คือ ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ และมีไฮโดรคาร์บอนเล็กน้อย ได้แก่ มีเทน เอทิลีน อีเทน โพรเพน เมื่อวิเคราะห์ H/C atomic ratio ของน้ำมันที่ได้จากการสลายตัว พบว่าปริมาณคลอรีนที่มีอยู่ลดลงอย่างชัดเจนหลังการเกิดปฏิกิริยา และในกากที่ได้ก็มีคาร์บอนมากกว่าพอลิเมอร์เริ่มต้น เพราะฉะนั้นจึงมี H/C atomic ratio ที่ต่ำ เป็นข้อบ่งชี้ได้ว่า Organic matter จะออกมาที่ 300°C และมีปริมาณ Aromatic มากกว่าพีวีซี C-Cl มีค่าต่ำกว่าพันธะอื่นๆ ในโครงสร้างของพีวีซี และยังขึ้นอยู่กับให้ความร้อนซึ่งมีความโน้มเอียงที่จะทำให้เกิดการแตกตัวเป็นอันดับแรกๆ

2.4 การเกิดสารประกอบไดออกซิน [35]

สารประกอบไดออกซินเป็นกลุ่มสารประเภท Polychlorinated aromatic hydrocarbon ที่มีโครงสร้างทางเคมีที่มีลักษณะพิเศษ คือ ประกอบด้วย 3 วง (Tricyclic member ring) และจัดระเบียบโมเลกุลเป็นแบบ Planar สารไดออกซินในความหมายที่แท้จริงจะรวมถึงสารกลุ่มฟูเรน (Furans) ด้วย โดยกลุ่มสารไดออกซิน และ ฟูเรน มีความแตกต่างที่สูตรโครงสร้างทางเคมี โครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 2.22



PCDDs



PCDFs

รูปที่ 2.22 โครงสร้างทางเคมีของ PCDDs และ PCDFs

โดยที่วงแหวนที่อยู่ตำแหน่งตรงกลางในโมเลกุลของไดออกซินเป็นหกเหลี่ยมที่มีออกซิเจนอยู่ 2 อะตอม ซึ่งเรียกโดยทั่วไปเรียกว่ากลุ่มสาร (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs) ในขณะที่กลุ่มสารฟูเรน มีลักษณะเป็นวงห้าเหลี่ยม และมีออกซิเจนอยู่เพียงหนึ่งอะตอม

ซึ่งเรียกรวมกันว่า (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs) ส่วนที่วงด้านข้างทั้งสองด้านของกลุ่ม PCDDs และ PCDFs จะเปิดโอกาสให้อะตอมคลอรีนหรือโบรมีน สามารถเลือกเกาะอยู่ได้ตั้งแต่ 1-8 อะตอมบนตำแหน่งต่างๆ ได้ ทำให้กลุ่มสารทั้งสองดังกล่าวเกิดเป็นไอโซเมอร์เป็นจำนวนมาก กล่าวคือ PCDDs จะมีสารไอโซเมอร์ไม่น้อยกว่า 75 ไอโซเมอร์ ส่วน PCDFs มีไม่น้อยกว่า 135 ไอโซเมอร์ แหล่งที่มาของ PCDDs และ PCDFs

PCDDs และ PCDFs สามารถเกิดขึ้นได้จากกระบวนการในธรรมชาติและที่มนุษย์สร้างขึ้นโดยตั้งใจและไม่ได้ตั้งใจ แหล่งที่มาที่สำคัญคือการเผาขยะโดยเฉพาะอย่างยิ่งขยะที่มีพลาสติกประเภทพีวีซี จะมีโอกาสเกิดสารกลุ่มไดออกซินได้สูง มีรายงานการพบ PCDDs/PCDFs ที่เกิดจากการเผาขยะจากโรงงานอุตสาหกรรมที่ประเทศสวิสเซอร์แลนด์สูงถึง 0.6 µg/g

ความเป็นพิษของ PCDDs และ PCDFs ถึงแม้ว่าจะประกอบไปด้วยสารที่เป็นไอโซเมอร์จำนวนมากแต่ไอโซเมอร์ที่มีความเป็นพิษมากที่สุดคือ 2, 3, 7, 8- TCDD (2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzoparadiioxin) นอกจากนี้ยังมีไอโซเมอร์อื่นๆ อีกประมาณ 16 ไอโซเมอร์ ที่มีความเป็นพิษเช่นเดียวกันแต่จัดว่าน้อยกว่า 2, 3, 7, 8- TCDD เนื่องจากการประมาณความเป็นพิษแต่ละไอโซเมอร์ไม่สามารถบอกปริมาณการเฉพาะของแต่ละตัวได้จึงได้มีการบอกค่าความเป็นพิษของสารแต่ละไอโซเมอร์ได้ในรูปความสัมพันธ์กับไอโซเมอร์ 2, 3, 7, 8- TCDD โดยให้ถือ 2, 3, 7, 8- TCDD ว่ามีค่าความเป็นพิษสูงสุดมีค่าเท่ากับ 1 ส่วนไอโซเมอร์อื่นที่มีค่าความเป็นพิษต่ำกว่าจะเรียงตามลำดับกันไป ซึ่ง International Toxicity Equivalency Factors (I-TEF) ได้กำหนดค่าความเป็นพิษสำหรับไอโซเมอร์หรือ congener ต่างๆ ดังนี้

ตารางที่ 2.6 ค่า I-TEF ของไอโซเมอร์ชนิดต่างๆ

Congener		I-TEF
2,3,7,8 – tetrachlorodibenzo-p-dioxin	2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-pentachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,7,8-P5TCDD	0.5
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.1
1,2,3,6,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.1
2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran	2,3,7,8-TCDF	1
2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran	2,3,4,7,8-P5CDF	0.5
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofuran	1,2,3,4,7,8-P6CDF	0.1
1,2,3,4,7,8,9-heptachlorodibenzofuran	1,2,3,4,7,8-H7CDF	0.01

นอกจากนี้ The International Agency for Research on Cancer (IARC) ได้จัดสาร 2, 3, 7, 8- TCDD เป็นสารก่อมะเร็ง โดยจัดให้อยู่ในกลุ่มที่ 1 และได้มีการทดลองการศึกษาความเป็นพิษของกลุ่มสารดังกล่าวโดยใช้สัตว์ทดลองหลายชนิด พบว่าความเป็นพิษขึ้นอยู่กับชนิดของสัตว์ด้วย เช่นผลการทดลองใน guinea pigs, mice ได้ค่า LD₅₀ ดังนี้

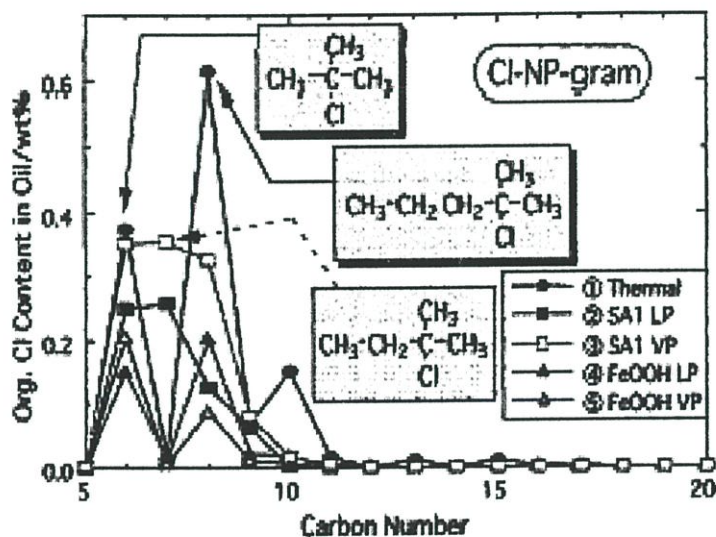
- ค่า LD₅₀ ใน guinea pigs สำหรับสาร 2, 3, 7, 8- TCDD 0.6 mg/kg
- ค่า LD₅₀ ใน mice สำหรับสาร 2, 3, 7, 8- TCDD 300 mg/kg

ผลของ PCDDs และ PCDFs ทำให้เกิดโรค หรือความผิดปกติต่อมนุษย์ดังนี้

- เป็นพิษต่อตัวอ่อนในครรภ์ (Fetotoxicity)
- เกิดความผิดปกติหรือพิการของลูก (Teratogenicity)
- ก่อให้เกิดมะเร็ง (Carcinogenicity)
- เกิดความผิดปกติของไต (Kidney abnormalities)

สาเหตุของการเกิดไดออกซินเกิดขึ้นจากการเผาไหม้ของสารประกอบคลอรีน หรือการเผาไหม้ผลิตภัณฑ์ที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นการนำน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติกที่มีพีซีไปใช้งานก็เป็นเรื่องที่จะต้องคำนึงถึง เนื่องจากการนำน้ำมันไปใช้งานโดยตรงเป็นสาเหตุหนึ่งที่จะทำให้เกิดการสะสมของไดออกซินในบรรยากาศดังที่ได้มีการศึกษาหาในงานวิจัยของ Shiraga Y. และคณะ [5] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการเกิดสารประกอบอินทรีย์คลอรีน และสารประกอบ

อินทรีย์คลอรีนของกระบวนการเผาไหม้พลาสติกที่มีพีวีซีเป็นองค์ประกอบ ภายในเตาแบบเคมีแบบ ที่อุณหภูมิเริ่มต้น 360–430°C ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศ พบว่าสารประกอบอินทรีย์คลอรีนมีจุดเดือดกระจายตัวอยู่ในช่วง 36–174°C ซึ่งเทียบได้กับจุดเดือดของนอร์มอลพาราฟิน (Normal parafin) n-C₆-n-C₁₀ นั้นแสดงว่า สารประกอบอินทรีย์ที่เกิดขึ้นเกิดจากการทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ถูกคายออกมาจากพีวีซี กับ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายของพอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน และพอลิสไตรีน และยังพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Solid acid catalyst มีความเหมาะสมกับกระบวนการสลายพลาสติกที่มีพีวีซีผสมอยู่ และการใช้โลหะออกไซด์เป็นตัวจับคลอรีนในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนของขยะพลาสติกมีส่วนทำให้เกิดสารประกอบอินทรีย์คลอรีนลดลงดังรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.23 CI-NP gram ของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนและกระบวนการสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SA1(Silica-alumina) และ α -FeOOH ของพลาสติกผสมระหว่าง PP/PVC

จากรูปที่ 2.23 แสดงปริมาณของสารประกอบอินทรีย์ในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนและกระบวนการสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SA1(Silica-alumina) และ α -FeOOH ของพลาสติกผสมระหว่าง PP/PVC พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และการใช้โลหะออกไซด์ในวัฏภาคไอ มีผลทำให้เกิดสารประกอบอินทรีย์คลอรีนลดลงอย่างชัดเจน

2.5 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ในกระบวนการไพโรไลซิสพีวีซี

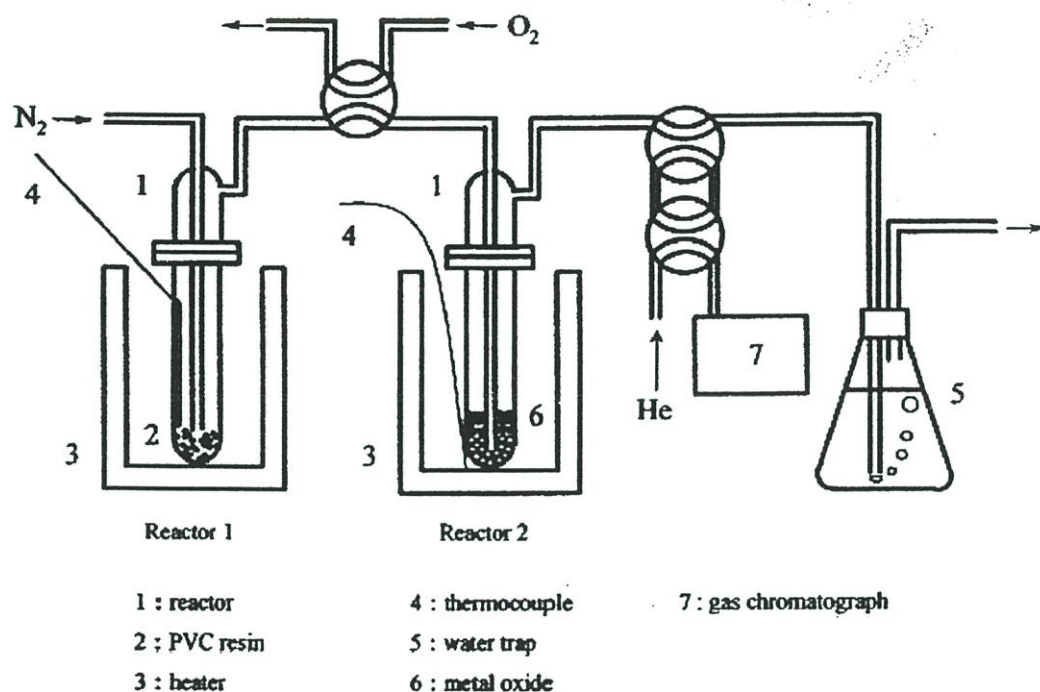
กระบวนการไพโรไลซิสพลาสติกที่มีพีวีซีเป็นองค์ประกอบ มีความจำเป็นอย่างมากที่จะต้องมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีหน่วยกำจัดก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ เพื่อป้องกันการกัดกร่อนอุปกรณ์ต่างๆ ในกระบวนการโดยมากมักจะใช้น้ำเป็นตัวดักจับ เนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์สามารถละลายน้ำได้ดี สามารถดูได้จากค่าการละลายในสารละลายต่างๆ แล้วพบว่าน้ำเป็นตัวทำละลายที่ดีและมีราคาถูก รองลงมาคือ เมทานอล เอทานอล และ เอทิลอีเทอร์ ดังแสดงในตารางแสดงที่ 2.8

ตารางที่ 2.7 แสดงค่าการละลายในสารละลายชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิต่างๆ [2]

ชนิดของตัวทำละลาย	ค่าความสามารถการละลาย ณ ความดันบรรยากาศ ที่ อุณหภูมิต่างๆ (องศาเซลเซียส) (กรัมต่อ 100 กรัม ของสารละลาย)			
	- 10	0	20	30
น้ำ (water)	-	82.3	75.3	67.3
เมทานอล (methanol)	54.6	51.3	47.0	43
เอทานอล (ethanol)	-	45.4	41.0	38.1
เอทิล อีเทอร์(Ethyl Ether)	37.51	35.6	24.9	19.47

ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ กรดไฮโดรคลอริก ที่มีความเข้มข้นต่ำและสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมบางประเภทได้โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนที่ซับซ้อนอื่นเพื่อลดต้นทุน หรือนำกลับไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นเพื่อผลิตเป็นพอลิเมอร์ใหม่ได้ แต่สำหรับหน่วยที่ยังไม่สมบูรณ์แบบ หรือไม่มีหน่วยโพลิเมอร์ไรเซชันจะนำผลิตภัณฑ์ที่ไปกลั่นเพิ่มความบริสุทธิ์เพื่อให้ได้สารละลายที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นเพื่อให้ได้กรดที่คุณภาพตามอุตสาหกรรมต่อไป การทำวิธีนี้อาจจะไม่คุ้มทุนในกรณีที่เป็นในระดับการผลิตเพื่ออุตสาหกรรมนัก เนื่องจากมีค่าใช้จ่ายด้านพลังงานค่อนข้างสูง ในขณะที่ราคาต่อหน่วยของกรดไฮโดรคลอริกที่ได้จากการผลิตโดยตรงมีราคาค่อนข้างต่ำ จึงต้องมีการหาวิธีการแยกด้วยวิธีการอื่นที่เหมาะสมเพื่อนำไปสู่การพัฒนางานด้านวิจัยต่อไป ดังเช่นได้ทำการวิจัยโดยนำโลหะออกไซด์ผสมกับพีวีซี ก่อนที่จะให้ความร้อนเพื่อศึกษาผลของโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ ที่มีต่อการสลายตัวด้วยความร้อนของพีวีซี พบว่าโลหะออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีทำให้อุณหภูมิการสลายตัวลดลง และทำปฏิกิริยาก๊าซไฮโดรคลอไรด์ กลายเป็นเกลือของโลหะตามชนิดของโลหะที่ได้นำมาศึกษานั้นๆ [30-31, 38-42]

การแยกก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ โดยใช้โลหะออกไซด์ต่างๆ [40] ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ จะถูกตรึงไว้ด้วยโลหะออกไซด์ที่อุณหภูมิ 533 ถึง 673 K ไปอยู่ในรูปของโลหะคลอไรด์ และเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 623 ถึง 723 K ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเพื่อให้เกิดการคายคลอไรด์ และกลับมาอยู่ในรูปโลหะออกไซด์ดั้งเดิม ดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 อุปกรณ์ที่ใช้ในศึกษาการคายไฮโดรเจนคลอไรด์ของพีวีซีและการจับและการคายก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ของโลหะคลอไรด์

ตารางที่ 2.8 ผลการทดลองการตรึงไฮโดรเจนคลอไรด์ด้วย โลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ[40]

Metal oxide	Amount of HCl fixed (g)	X-ray structure after HCl fixation
Non	0.525 ^a	-
MgO	0.317	MgO, MgCl ₂ · 4 H ₂ O
BaO	0.15	BaO, BaCl ₂
CaO	0.139	CaO, CaCl ₂ · 4H ₂ O
TiO ₂	0.017	TiO ₂
Cr ₂ O ₃	0.02	Cr ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃	0.047	Fe ₂ O ₃
CO ₃ O ₄	0.361	Co ₃ O ₄ , CoCl ₂ · 2 H ₂ O
CuO	0.358	CuCl ₂ · 2 H ₂ O, CuCl, Cu ₂ OCl ₂
ZnO	0.191	ZnO, unknown

^a Amount of HCl evolved from 1 g of PVC at 533 K for 3 h.

จากผลการทดลองนี้ โลหะออกไซด์ที่นำมาใช้ในการศึกษานี้ได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ แบริยมออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ ทิตเนียมออกไซด์ โครเมียมออกไซด์ เฟอร์รัสออกไซด์ โคบอล ออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และ ซิงค์ออกไซด์ ในบรรดาโลหะออกไซด์ที่สามารถตรึงไฮโดรเจน คลอไรด์ไว้ได้ดีได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ โคบอลออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ โดยมีค่าปริมาณ การตรึงไฮโดรเจนคลอไรด์ได้ใกล้เคียงกันคือ 0.317 0.361 และ 0.358 ตามลำดับ โดยมีกลไกการตรึงไฮโดรเจนคลอไรด์และปลดปล่อยก๊าซคลอรีนดังต่อไปนี้

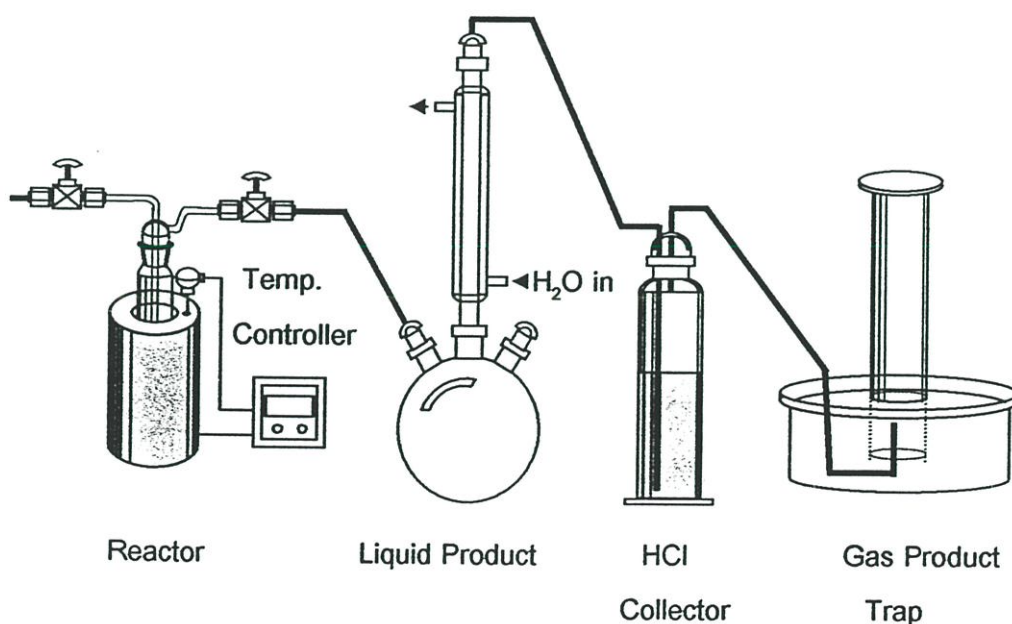


จากสมการ 2.8 เป็นกลไกการตรึงไฮโดรเจนคลอไรด์ และการปลดปล่อยก๊าซคลอรีนของคอปเปอร์ ออกไซด์ สำหรับในกรณีโลหะออกไซด์อื่นๆ ก็จะมีกลไกในลักษณะเดียวกัน

วิธีดำเนินการวิจัย ผลการทดลอง และวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการไพโรไลซิส

1. ถังก๊าซไนโตรเจน ชุดข้อต่อ เครื่องควบคุมความดัน และท่อทองเหลือง
2. ชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน ประกอบด้วย เตาให้ความร้อนแบบวงแหวนขนาดหลอดให้ความร้อน (Coil Ring Furnace) และเครื่องปฏิกรณ์ชนิดแก้วสำหรับบรรจุสาร
3. ชุดควบคุมและอ่านค่าอุณหภูมิประกอบด้วย เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) Yokogawa รุ่น UT320 เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) type K
4. ชุดควบแน่นด้วยน้ำที่อุณหภูมิห้อง (Condenser)



รูปที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไพโรไลซิส

5. ชุดข้อต่อชนิดทนการกัดกร่อน (PTFE) และสายยางต่อเชื่อมอุปกรณ์ชนิดทนการกัดกร่อน (PVC)
6. เครื่องแก้ว เช่น ขวดสำหรับดักจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ โดยมีท่อนำก๊าซที่ตัวกระจายก๊าซติดอยู่ที่ปลายท่อตั้งรูป กระบอกตวงขนาด 250 ml สำหรับกักเก็บก๊าซที่ได้จากการไฟโรไลซิส และบีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร

3.2 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการวิจัยได้แก่

1. พีวีซีได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ไทยพลาสติกและเคมีภัณฑ์ จำกัด(มหาชน)
2. สารประกอบโลหะของ MgO, CaO, CuO ที่ใช้ศึกษาประสิทธิภาพในการจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ เป็นเกรดการค้าทั่วไป (General grade)
3. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ใช้ในการศึกษาการคายไฮโดรเจนคลอไรด์ เป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical grade)

3.3 อุปกรณ์สำหรับกระบวนการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ และแยกสารประกอบคลอไรด์ออกจากโลหะออกไซด์

1. ถังก๊าซไนโตรเจน ถังก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 99.8 เปอร์เซ็นต์ เครื่องควบคุมความดัน และท่อสายยางทนการกัดกร่อน
2. ชุดอุปกรณ์ของตัวดูดซับ (Adsorption Unit) ประกอบไปด้วยเตาปรับปรุงคุณภาพของโลหะออกไซด์ พร้อมด้วยชุดควบคุมอุณหภูมิ และท่อแก้วสำหรับบรรจุสารดูดซับ
3. ชุดขวดดักจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เหลือจากกระบวนการดูดซับภายในบรรจุสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ
4. ชุดเครื่องแก้วเช่น ขวดรูปชมพู่ (Volumetric Flask) ขนาด 250 มิลลิลิตรกระบอกตวงขนาด 250 มิลลิลิตร และบีกเกอร์ขนาด 2000 มิลลิลิตร
5. ตู้อบความร้อน
6. โถดูดความชื้น

3.4 อุปกรณ์สำหรับใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติ

1. Thermogravimetric Analyzer (TGA) Perkin-Elmer รุ่น TGA7
2. X-ray Diffractometer

3.5 วิธีการทดลอง

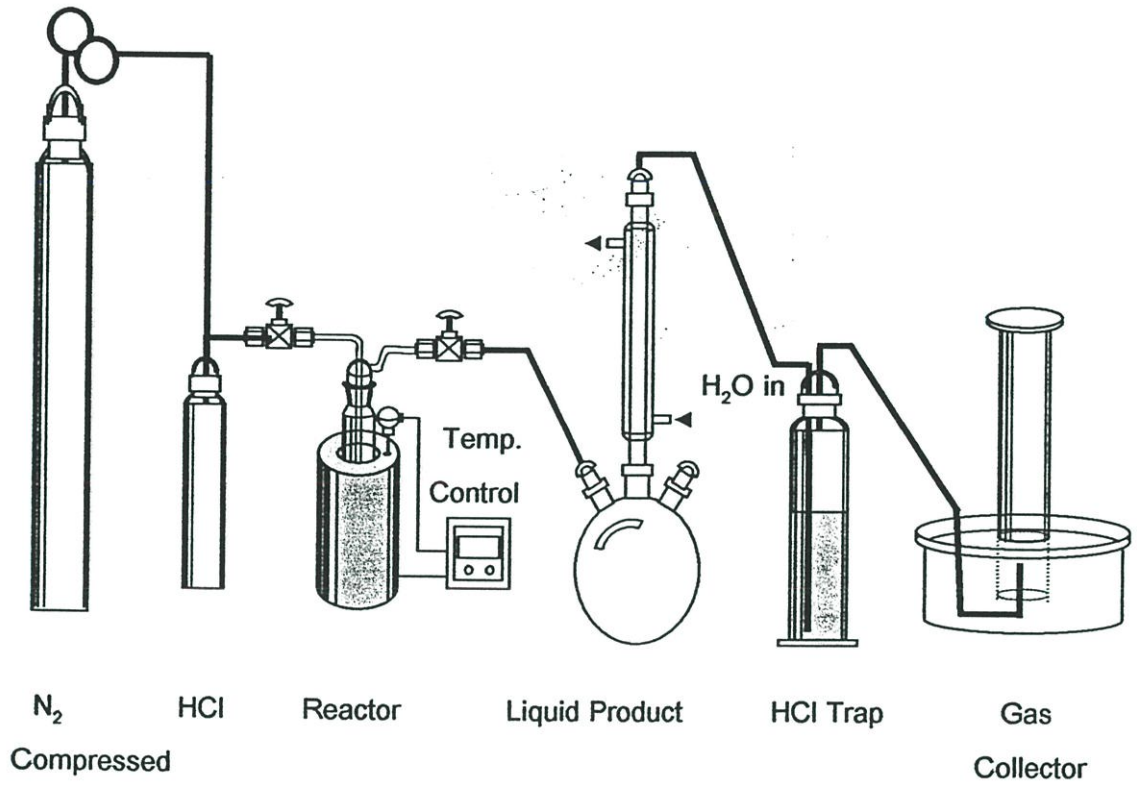
- 3.5.1 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโดยน้ำหนักของพีวีซีด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริกทำได้โดย
1. ชั่งพีวีซี 15-20 มิลลิกรัมใส่ในจานใส่ตัวอย่าง (Platinum Pan) ปิดฝา
 2. ตั้งสภาวะการทำงานของเครื่อง คือ ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ตั้งแต่ 50-700 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 20 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
 3. นำเทอร์โมแกรมที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป
- 3.5.2 ขั้นตอนการไพโรไลซิสพีวีซีในเตา
1. ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1
 2. เทสารตัวอย่างลงในเครื่องปฏิกรณ์จากนั้นปิดส่วนฝาที่มีท่อนำก๊าซ และยึดตัวฝากับเครื่องปฏิกรณ์ด้วยลวดสปริง เพื่อป้องกันความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่อาจสูงเกินไป
 3. เปิดก๊าซไนโตรเจนให้ไหลเข้าสู่ระบบในอัตรา 30 ml/min เพื่อไล่อากาศที่อยู่ในระบบ พร้อมกับตั้งอุณหภูมิของเตาคงไว้ที่ 120°C เพื่อไล่ความชื้นที่มีอยู่ในพีวีซี 60 นาที
 4. ปิดการส่งก๊าซไนโตรเจนแล้วเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการคือ 270°C
 5. ทำการวิเคราะห์หาปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ถูกดักจับไว้ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในแต่ละอุณหภูมิ โดยนำมาไทเทรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร มีเมทิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์
 6. ชั่งน้ำหนักกากที่เกิดขึ้นแล้ววิเคราะห์ผลการทดลอง
 7. ทำการทดลองเช่นเดียวกันจาก 1-6 โดยเปลี่ยนอุณหภูมิในข้อ 4 เป็น 280, 300, 320 และ 340°C ตามลำดับ

สำหรับหลักการทำงานของชุดการทดลองไพโรไลซิสดังรูปที่ 3.1 สามารถสรุปได้ดังนี้คือ เมื่อเปิดให้กระแสไฟเข้าไปในระบบให้ความร้อนของเตาแบบวงแหวนขดลวด เตาจะค่อยๆ มีอุณหภูมิสูงขึ้น จนทำให้พีวีซีตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลง และปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ออกมา จากนั้นก๊าซทั้งหมดผ่านเข้าสู่ชุดควบแน่นโดยน้ำที่อุณหภูมิห้อง ก๊าซที่ไม่ถูกควบแน่นจะผ่านขวดดักจับ ภายในบรรจุสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ส่วนก๊าซที่เหลือจะถูกเก็บไว้ในขวด โดยการแทนที่น้ำเพื่อวัดปริมาตรก่อนปล่อยสู่บรรยากาศออกทางตู้ดูดควันในที่สุด

3.5.3 ขั้นตอนการศึกษาการใช้โลหะออกไซด์ในการดักจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์

1. ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.2
2. ชั่งน้ำหนักของโลหะออกไซด์ และพีวีซี 2 กรัม
3. เปิดก๊าซไนโตรเจนให้ไหลเข้าสู่ระบบในอัตรา 30 ml/min เพื่อไล่อากาศที่อยู่ในระบบเป็นเวลา 60 นาที และตั้งอุณหภูมิภายในเตาไว้ที่ 120°C เพื่อไล่ความชื้นที่มีอยู่ในโลหะออกไซด์ออกไป
4. ปรับตั้งอุณหภูมิภายในเตาไปที่ 300°C
5. เปิดวาล์วของก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน และเปิดให้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวพาก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์เข้าสู่เตาปฏิกรณ์ซึ่งภายในบรรจุโลหะออกไซด์ที่ต้องการศึกษาเอาไว้คือ CuO, CaO, MgO ตามลำดับ
6. นำขวดดักจับก๊าซไฮโดรเจนขาออกไปวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เหลือจากการศึกษาการดูดซับเอาไว้
7. ปิดวาล์วก๊าซไนโตรเจน
8. นำน้ำที่ได้จากขวดดักจับไปวิเคราะห์หาปริมาณก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับโลหะออกไซด์

กล่าวโดยสรุปคือ เมื่อให้ความร้อน เครื่องปฏิกรณ์จะค่อยๆ มีอุณหภูมิสูงขึ้น จนทำให้โลหะออกไซด์ที่เตรียมไว้มีอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการดักจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ และเริ่มปล่อยก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์โดยมีก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวพาเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งภายในบรรจุโลหะออกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์จะถูกดักจับไว้ แต่มีบางส่วนที่ไม่ถูกจับจะผ่านเข้าสู่ขวดดักจับ ซึ่งภายในบรรจุสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ส่วนก๊าซที่เหลือจะถูกเก็บไว้ในขวดโดยการแทนที่น้ำเพื่อวัดปริมาตรก่อนปล่อยสู่บรรยากาศออกทางตู้ดูดควัน

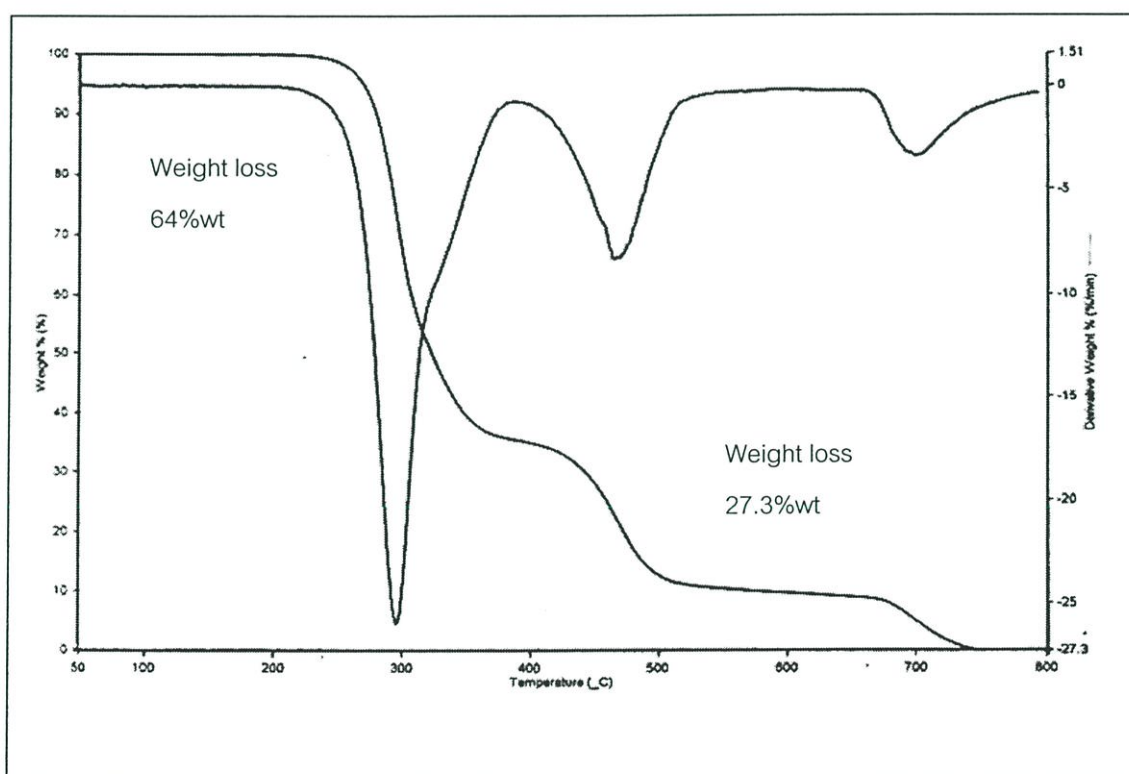


รูปที่ 3.2 ชุดการทดลองการศึกษาการใช้โลหะออกไซด์ในการดักจับไฮโดรเจนคลอไรด์ และคายไฮโดรเจนคลอไรด์

3.6 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.6.1 กระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนของพีวีซี

จากผลการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของพีวีซีด้วย TGA พบว่าเกิดการสลายตัวเป็น 2 ขั้นตอน ดังรูปที่ 3.3 ในขั้นตอนแรกในช่วงอุณหภูมิ 200-340°C เป็นการสูญเสียน้ำหนักของไฮโดรเจนและคลอรีนประมาณ 64 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ก๊าซที่คายออกมาจากโมเลกุลของพีวีซีคือก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ขั้นตอนที่สอง เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 400-500 °C พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักอีก 27 เปอร์เซ็นต์ และอีก 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นของกากแข็ง (carbonaceous residues) เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ ตารางที่ 3.1 แสดงถึงผลการทดลองศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยเลือกที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวเป็นของเหลวคือ ต่ำกว่า 350°C



รูปที่ 3.3 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของพีวีซี อัตราการให้ความร้อน 20 °C/min

และตารางที่ 3.1 เป็นผลการทดลองที่อุณหภูมิต่างๆ กัน 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340 และ 350°C ตามลำดับ ได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นสองส่วนประกอบด้วย ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซและผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในรูปของกากคาร์บอน เมื่อเปรียบเทียบกับดังตารางที่ 3.2 เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

ปริมาณของกากคาร์บอนที่เกิดขึ้นมีปริมาณลดลงอย่างชัดเจน และยังทำให้ เวลาที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์ลดลงคือ ที่ 280°C ใช้เวลามากถึง 200 นาที ลงมาเหลือเพียง 65 นาที ช่วงอุณหภูมิที่ 320-330°C ทำให้เกิดการคายไฮโดรเจนคลอไรด์มากที่สุด อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ในส่วนที่เป็นกากหากเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจนถึงประมาณ 450°C จะทำให้เกิดการแตกสลายของกากที่เหลือได้เป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็ก

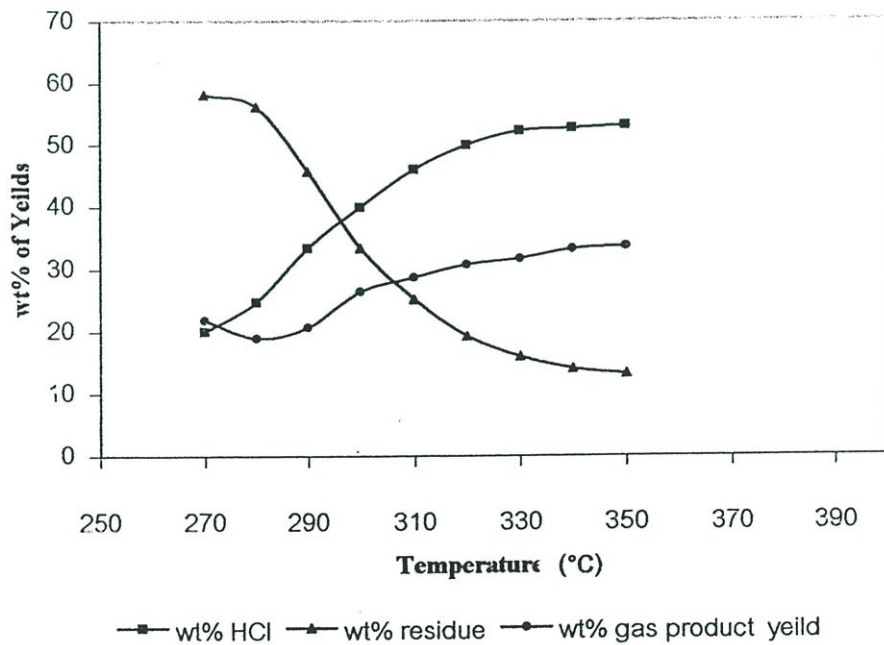
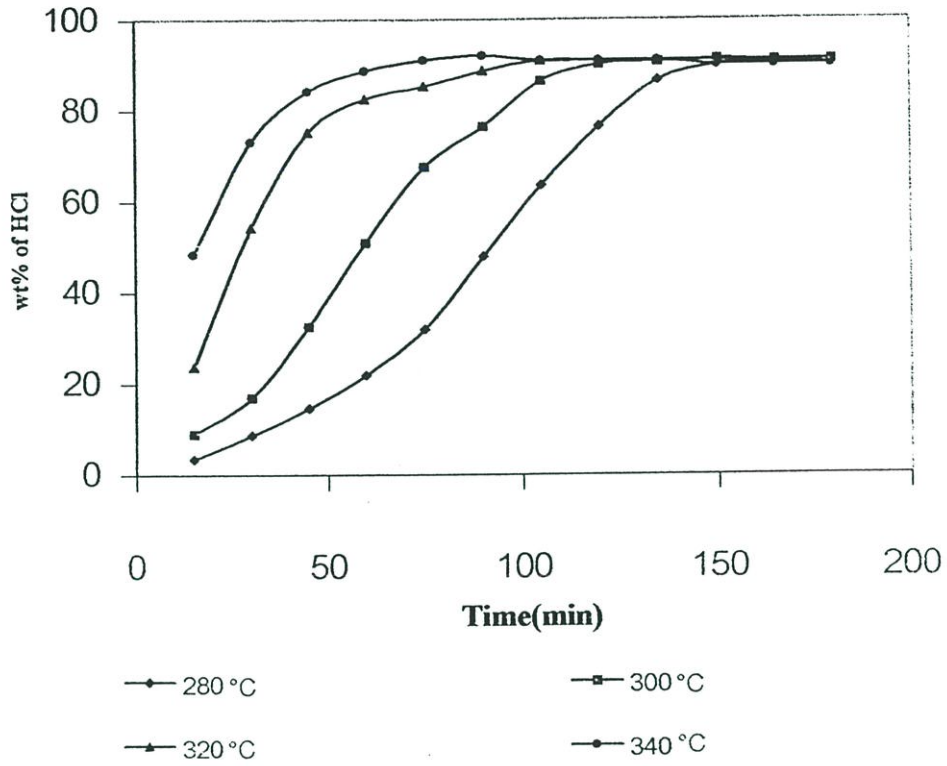
ตารางที่ 3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อผลิตภัณฑ์ของพีวีซี เมื่อเวลา 180 นาที

อุณหภูมิ (°C)	%wt HCl ^a	%wt residue ^b	%wt gas product yield ^c
270	33.59	58.21	8.2
280	36.32	56.21	7.47
290	42.5	45.78	11.72
300	44.51	47.41	8.08
310	46.1	43.88	10.02
320	49.98	43.53	6.49
330	48.41	42.4	9.19
340	46.39	40.37	13.24
350	43.63	40.37	16.00

$$c = 100 - (a+b)$$

ตารางที่ 3.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสพีวีซี 2 กรัม ณ อุณหภูมิต่างๆ เมื่อเวลา 180 นาที

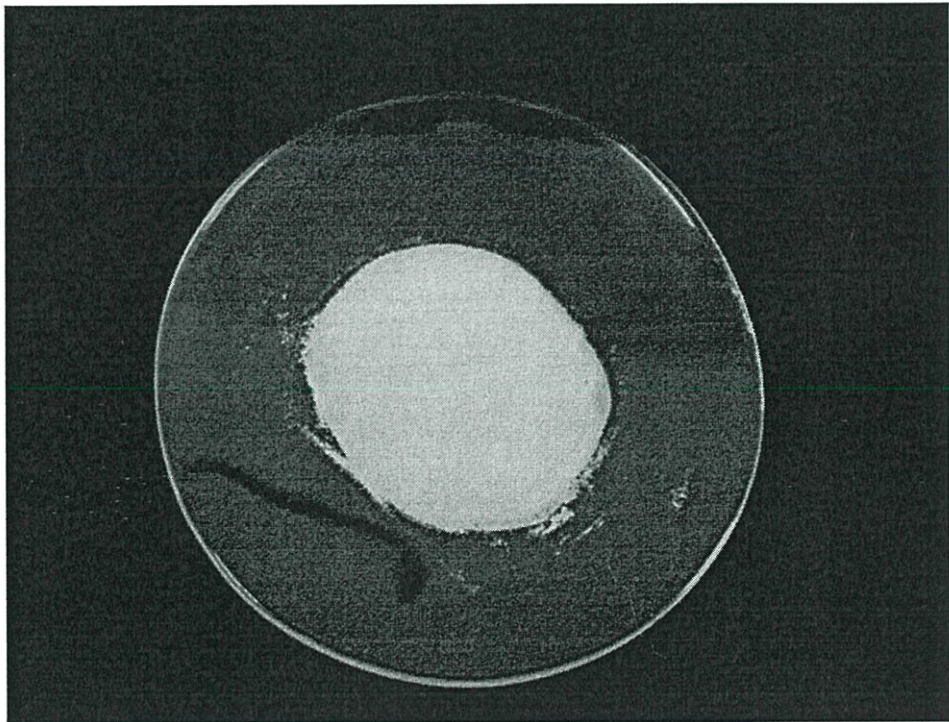
อุณหภูมิ (°C)	ก๊าซ (%)	HCl (%)	กาก (%)	ของเหลว (%)
400	22.5	61.8	11.0	4.7
450	24.2	60.4	10.8	4.6
500	24.8	60.1	10.6	4.5



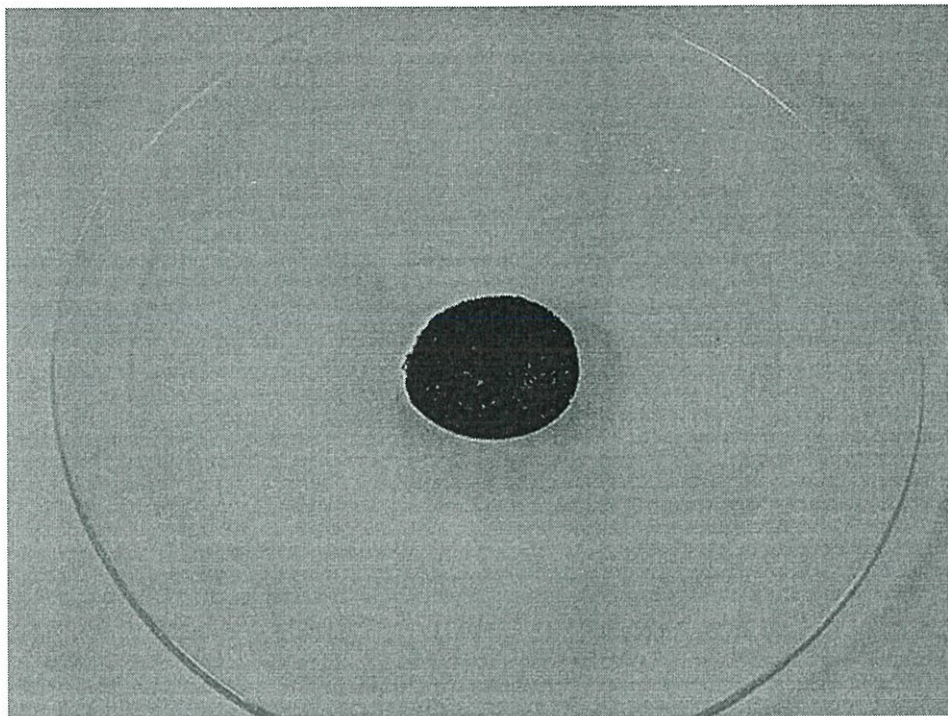
รูปที่ 3.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

ลักษณะการสลายตัวด้วยความร้อนของพีวีซีที่มีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นได้ 3 ส่วนคือผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว ก๊าซ และกากที่เหลือ ดังตารางที่ 3.2 สำหรับไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดขึ้นจะกระจายอยู่ในผลิตภัณฑ์ทั้งสามส่วน โดยส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อพิจารณาจากผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเทอร์โมเกรวิเมตริก เป็นการยืนยันได้อีกทางหนึ่งว่าการสลายตัวของพีวีซีแบ่งออกเป็นสองขั้นตอนอย่างชัดเจน

ดังนั้นหากต้องการแยกไฮโดรเจนคลอไรด์ออกได้มากที่สุด ควรกระทำอยู่ในช่วงของอุณหภูมิของขั้นตอนแรกคือ 280-350 °C เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยากันระหว่างไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นกับไฮโดรเจนคลอไรด์ในขั้นตอนต่อไป โดยได้ทำการทดลองสภาวะอุณหภูมิต่างกัน ดังนี้ 280, 300, 320 และ 340°C สรุปได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพบว่ามีปริมาณไฮโดรเจนคลอไรด์มากขึ้น ในขณะที่เดียวกันผลิตภัณฑ์ที่เป็นกากก็มีปริมาณลดลงด้วย และ ณ อุณหภูมิ 320°C สามารถทำให้เกิดการคายไฮโดรเจนคลอไรด์ดีที่สุดคือ 49.98 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของอะตอมคลอรีนที่มีอยู่ในพีวีซีในทาง ทฤษฎี 56.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่าสามารถดึงคลอรีนออกจากก๊าซผลิตภัณฑ์ได้ถึง 87.98 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 3.6 พีวีซีก่อนทำเข้าสู่กระบวนการไพโรไลซิส



รูปที่ 3.7 กากคาร์บอนที่เหลือจากกระบวนการไฟโรไลซิส

จากรูปที่ 3.4, 3.5 ทำให้เราทราบคุณสมบัติที่สำคัญอย่างของพีวีซีคือ พีวีซีพร้อมที่จะคายก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ร่วมกับเกิดสลายตัวไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีไปจนกระทั่ง ดีกรีการคายไฮโดรเจนคลอไรด์ไม่มากไปกว่า 0.1 เปอร์เซ็นต์ของพีวีซี ที่สลายตัว [15] รูปที่ 3.4 และ 3.5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวมีความสำคัญต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ อย่างมีนัยสำคัญ

การเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวขึ้นจะมีผลิตภัณฑ์ก๊าซมากขึ้น และกากลดลง ส่วนของก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์จะมีปริมาณมากขึ้นในช่วง $270-320^{\circ}\text{C}$ และจะไม่มีเปลี่ยนแปลงมากนัก เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 330°C เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของคลอรีนที่มีอยู่ในพีวีซีทางทฤษฎี (56.8%) เกิดการคายก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ถึงร้อยละ 90 ส่วนอีกร้อยละ 10 เหลือค้างอยู่ในกากที่เหลือจากการเผา

กลไกของการคายไฮโดรเจนคลอไรด์ได้มีการอธิบายไว้ใน [16] ถึงแม้ว่ากลไกที่แท้จริงจะยังอยู่ในขั้นตอนของการศึกษา แต่ก็ปฏิเสธไม่ได้ว่าก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์เป็นผลิตภัณฑ์หลักของการสลายตัวด้วยความร้อน ดังนั้นการแยกก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์จึงสมควรที่จะทำก่อนในช่วงอุณหภูมิแรกๆ ของการสลายตัวซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ดีที่สุดคือในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 320°C เมื่อแยกก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ออกแล้ว จึงค่อยเพิ่มอุณหภูมิการสลายตัวเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าต่อไป

กลไกการสลายตัวด้วยความร้อนของพีวีซี



$$-\frac{d\text{PVC}}{dt} = k_1 \text{PVC}^{n_1} = R_{\text{HCl}} = \frac{d\text{HCl}}{dt}$$

โดยนำค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนคลอไรด์ ที่ได้จากการทดลองไพโรไลซิสพีวีซี มาคำนวณหาค่าคงที่อัตราเร็วการคายไฮโดรเจนคลอไรด์ในแต่ละอุณหภูมิตามแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสลายตัวของพีวีซี จากนั้นจึงนำค่าคงที่อุณหภูมิต่างๆ มาเขียนกราฟอาร์เรเนียส (Arrhenius plot) ระหว่างค่า $\ln k$ กับ $1/T$ โดยอุณหภูมิจะมีผลต่ออัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของฟังก์ชันอุณหภูมิ ตามสามการอาร์เรเนียสคือ

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.3)$$

หรือ

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (3.4)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (1/นาที)

A คือ ค่าคงที่ของอาร์เรเนียส

E คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ กิโลจูลต่อโมล

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซเท่ากับ 8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน

T คือ อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา (เคลวิน)

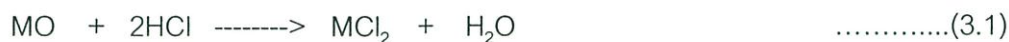
สามารถคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้จากค่าความชันเท่ากับ E/R คือ 188.79 กิโลจูลต่อโมล และค่าคงที่อาร์เรเนียสเท่ากับ 7.054×10^{-2}

ตารางที่ 3.3 ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิต่างๆ

T (Kelvin)	1/T (1/Kelvin)	ln K	K(T)	R ²
553	0.00181	0.187	1.2056	0.9539
573	0.00175	0.107	1.1129	0.9823
593	0.00168	-0.0376	0.9631	0.9872
613	0.00163	-0.0814	0.9218	0.9600

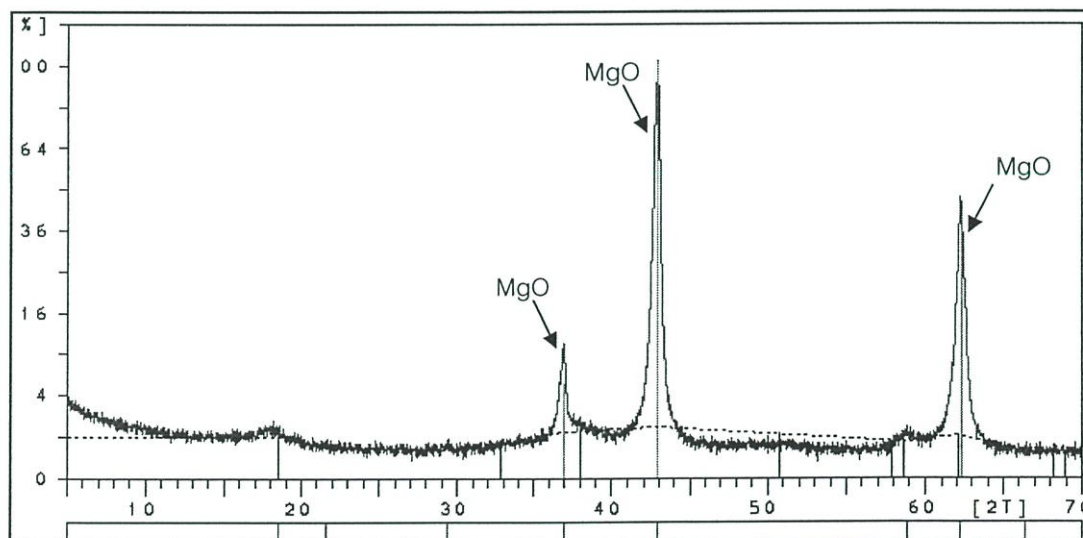
3.6.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการจับ HCl ของโลหะออกไซด์

ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ได้จากการสลายตัวของพีวีซีในเตาปฏิกรณ์แรก จะถูกส่งผ่านเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ที่สองซึ่งภายในบรรจุโลหะออกไซด์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่าง HCl กับ โลหะออกไซด์ ดังสมการ

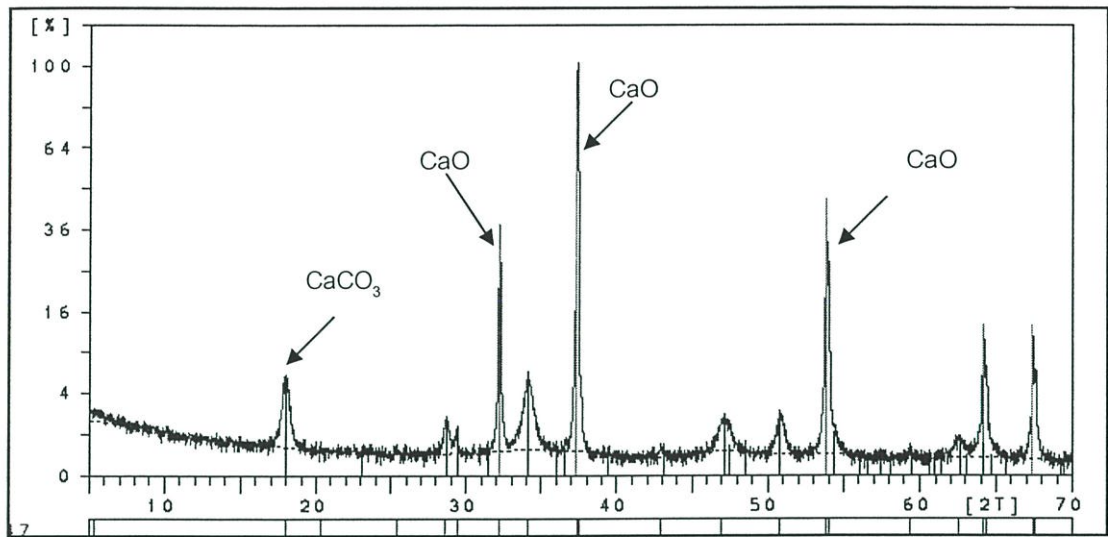


ปริมาณของโลหะออกไซด์ที่ใช้จะคำนวณจากหลักปริมาณมวลสารสัมพันธ์ ตามสมการที่ 4.3 และควบคุมอุณหภูมิที่ 300°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำโลหะออกไซด์ที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างหลังการทำปฏิกิริยากับ HCl และนำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ไปวิเคราะห์หาปริมาณของไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา จากผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่าความสามารถในการจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ของโลหะออกไซด์ จนกระทั่งเข้าสู่สภาวะสมดุล นั้น CuO มีความสามารถจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ไว้ได้มากที่สุด รองลงมาคือ MgO ส่วน CaO นั้นมีความสามารถในการจับ ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ได้น้อยที่สุด

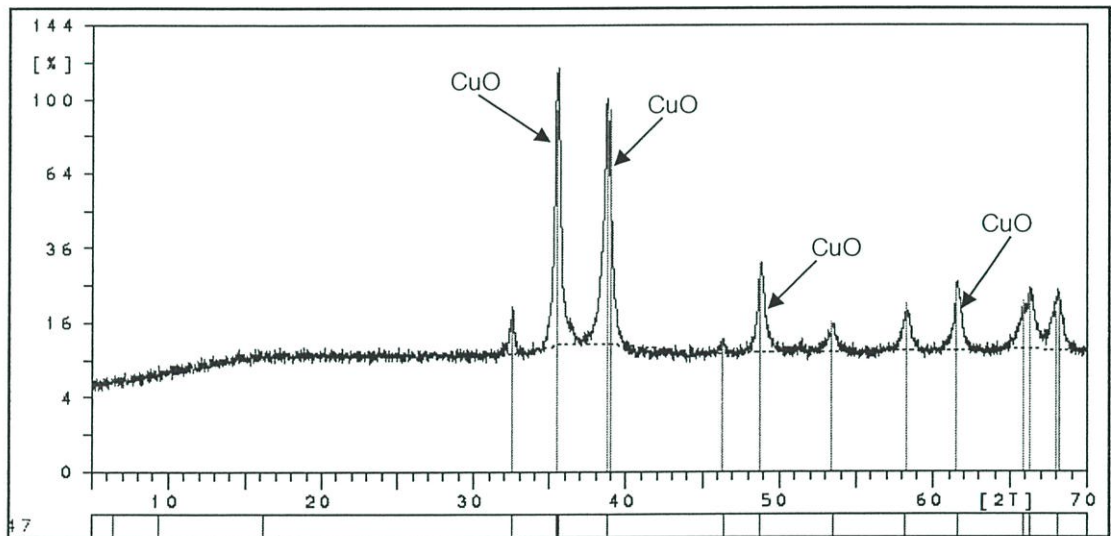
จากการวิเคราะห์โครงสร้างของโลหะออกไซด์ก่อนจับและหลังจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ นั้นรูปที่ 3.8, 3.9 และ 3.10 ตามลำดับ และหลังทำปฏิกิริยากับ HCl แล้วโลหะออกไซด์มีโครงสร้างเปลี่ยนไปดังรูปที่ 3.11, 3.12 และ 3.13 ตามลำดับ



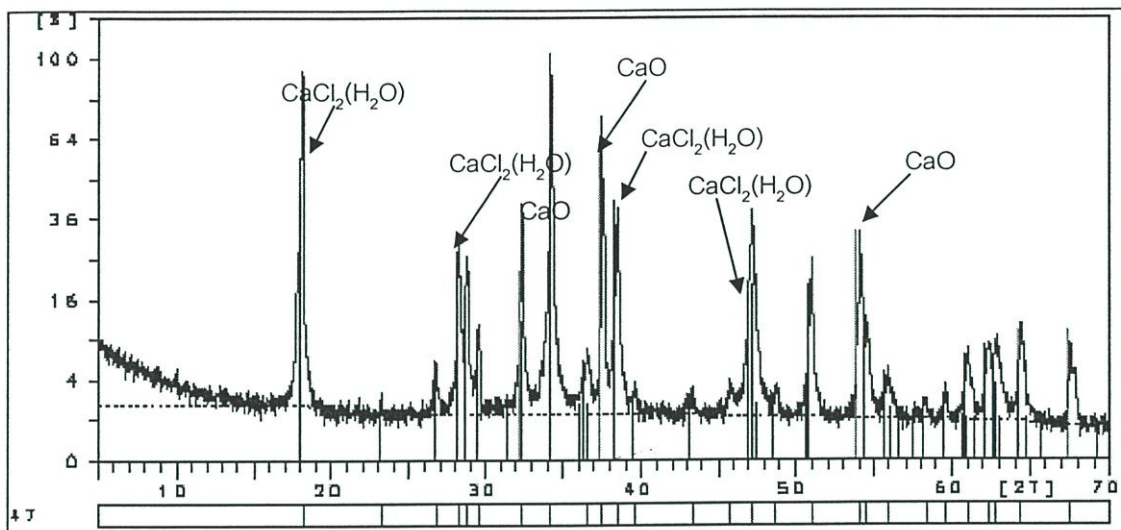
รูปที่ 3.8 XRD Spectrum ของ MgO ก่อนทำปฏิกิริยากับ HCl



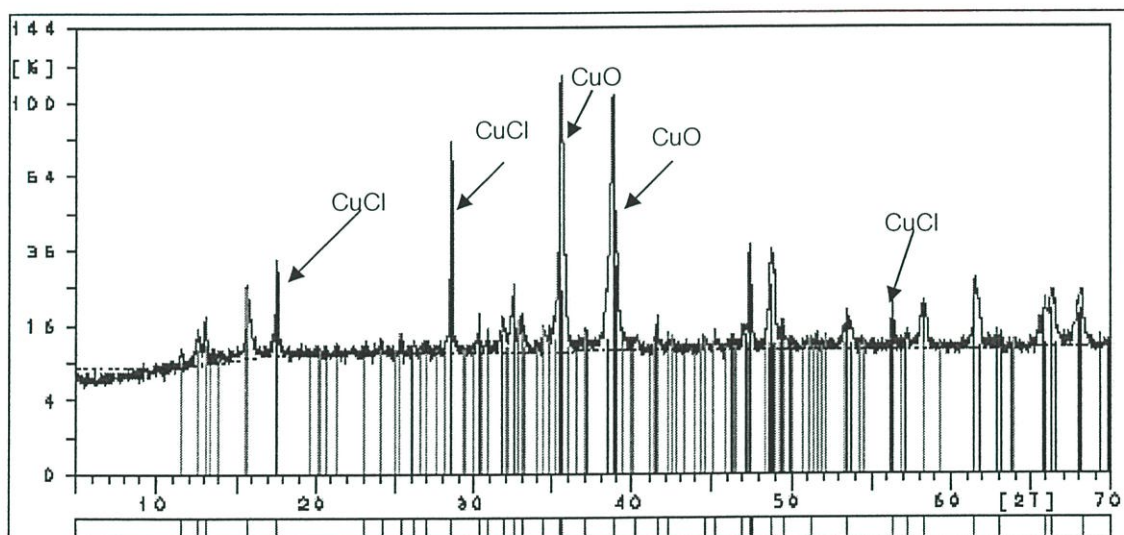
รูปที่ 3.9 XRD Spectrum ของ CaO ก่อนทำปฏิกิริยากับ HCl



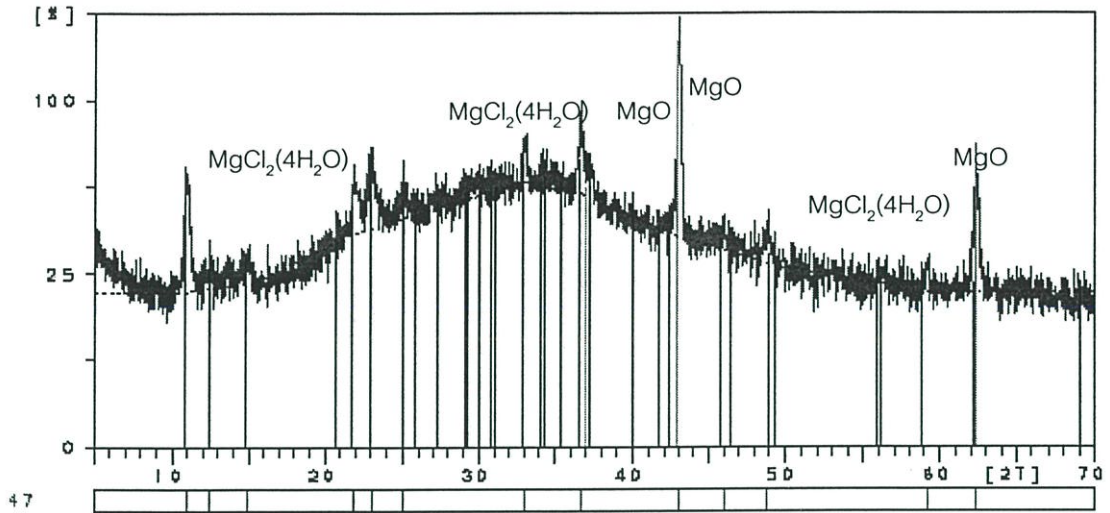
รูปที่ 3.10 XRD Spectrum ของ CuO ก่อนทำปฏิกิริยากับ HCl



รูปที่ 3.11 XRD Spectrum ของ CaO หลังทำปฏิกิริยากับ HCl



รูปที่ 3.12 XRD Spectrum ของ CuO หลังทำปฏิกิริยากับ HCl



รูปที่ 3.13 XRD Spectrum ของ MgO หลังทำปฏิกิริยากับ HCl

ตารางที่ 3.4 การจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ในโลหะออกไซด์แต่ละชนิด

โลหะออกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง	ปริมาณของ HCl ที่ถูกจับไว้ในขวดที่บรรจุน้ำ (กรัม)	โครงสร้างของโลหะออกไซด์หลังจากเกิดปฏิกิริยากับ HCl
Non	0.625	-
MgO	0.252	MgO, MgCl ₂ ·4H ₂ O
CuO	0.199	CuCl ₂ ·2H ₂ O, CuO, Cu ₂ OCl ₂ , CuCl
CaO	0.460	CaO, CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , CaCl ₂ (H ₂ O)

จากตารางที่ 3.3 โลหะออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพในการจับ HCl คือ CuO และมีความเหมาะสมที่จะนำไปพัฒนาให้เป็นตัวจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ในกระบวนการไพโรไลซิสพีวีซี เพื่อนำไปสู่การนำอะตอมของคลอรีนกลับมาเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารที่สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมเช่น การนำกลับมาในรูปของก๊าซคลอรีน โดยการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นประมาณ 500°C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน [40] หรือนำโลหะคลอไรด์ที่เกิดขึ้นไปใช้ประโยชน์โดยตรงเช่น CuCl ถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิต Copper (II) oxychloride การผลิตซิลิโคนโพลีเมอร์ และการผลิตวัลคาไนซ์เอทิลีนโพรพิลีนรับเบอร์ (EPDM) ส่วน Cu(II)Cl นั้นสามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตโพลีเมอร์ที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ เช่น พีวีซี และยังสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอโดยทำให้ผ้าย่อยติดสีได้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังใช้ใน

อุตสาหกรรมซุงสังกะสี ทองแดง เป็นสารให้สีในแก้วและเซรามิก ใช้รักษาเนื้อไม้ให้คงทน ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย เป็นต้น [44]

ตารางที่ 3.5 ประสิทธิภาพในการจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ของโลหะออกไซด์แต่ละชนิดจากการไพโรไลซิสพีวีซี 2 กรัม

โลหะออกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง	ปริมาณของ HCl ที่ถูกดักจับได้ในขวดบรรจุน้ำ (กรัม)	wt% การจับ HCl
Non	1.140	0
MgO	0.5895	48.39
CuO	0.295	74.28
CaO	0.8192	28.18

เมื่อนำโลหะออกไซด์มาทำการทดลองกับการเผาพีวีซี 2 กรัม โดยการอบโลหะออกไซด์และพีวีซี เพื่อไล่ความชื้น ที่อุณหภูมิ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนนำไปบรรจุในเตาปฏิกรณ์ที่ต่อเนื่องกันอยู่ ที่สภาวะอุณหภูมิ 320 และ 380 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงจากนั้นนำ สารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์ไปวิเคราะห์หาปริมาณของ HCl ที่เหลือจากกระบวนการจับ ด้วยวิธีการไทเทรชัน จากตารางที่ 3.3 พบว่าให้ผลการทดลองสอดคล้องกับการทดลองดักจับกับก๊าซ HCl

3.6.5 การพัฒนาระบบการดักจับโดยการผสมโลหะออกไซด์ซึ่งกับตัวกลาง

Glass Bead ถูกนำมาใช้ในการทดลองทั้งนี้เพื่อเพิ่ม Bulk density ของโลหะออกไซด์จากการทดลองพบว่าให้ผลไม่แตกต่างจากการไม่ผสมมากนักดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.6 ประสิทธิภาพในการจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสพีวีซี 2 กรัมของโลหะออกไซด์ที่ผสมกับ Glass Bead ในอัตราส่วน 1 : 1

โลหะออกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง	ปริมาณของ HCl ที่ถูกจับไว้โดยโลหะออกไซด์ (กรัม)	ปริมาณของ HCl ที่ถูกดักจับไว้ในขวดบรรจุน้ำ (กรัม)	wt% การจับ HCl
Non	0	1.140	0
MgO	0.5630	0.577	49.39
CuO	0.8921	0.248	78.28
CaO	0.4044	0.7356	35.48

ทั้งนี้สาเหตุที่ทำให้ผลการทดลองเป็นเช่นนี้อาจสืบเนื่องมาจาก ระบบในการทดลองค่อนข้างเล็ก จนไม่เห็นถึงความแตกต่าง แต่ถ้าในระบบ Pilot Plant Scale แล้วค่า Bulk density ต่อการเกิดปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก นอกจากนั้นน้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยายังทำให้เกิดจากจับตัวกันระหว่าง glass bead กับผลิตภัณฑ์ที่ได้ ทำให้เกิดการอุดตันและยากต่อการนำออกมาระบบและแยกออกจากกันได้ยาก

บทที่ 4

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการทดลองหาประสิทธิภาพของโลหะออกไซด์ในการจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ที่เกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อนของพีวีซีสามารถสรุปผลได้ดังนี้

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพีวีซีโดยใช้เทคนิค TGA พบว่า พีวีซี มีการสลายตัว 2 ขั้นตอนด้วยกันคือ ในขั้นตอนแรกอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 250 – 380°C เกิดการสลายตัวไปร้อยละ 68 ส่วนในขั้นตอนที่สองอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 400-480°C เกิดการสลายตัวไปร้อยละ 28 ส่วนอีกร้อยละ 12 จะเป็นการสลายตัวของกากที่เหลือ

การศึกษาการคายก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ของพีวีซีที่อุณหภูมิ 280 300 320 และ 340°C พบว่าปริมาณของไฮโดรเจนคลอไรด์มีปริมาณที่เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิ และมีปริมาณคงที่ที่อุณหภูมิ 320°C ขึ้นไป ถ้าให้อุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ จะทำให้เกิดการสลายตัวของสารตัวอย่างได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีสีเหลืองเขียว ก๊าซ และ กาก สีเขียวที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวคือ สารประกอบอินทรีย์คลอรีน ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนคลอไรด์กับ กับไฮโดรคาร์บอนได้แก่ เบนซีน โทลูอีน หากมีการนำของเหลวนี้ไปใช้งาน นอกจากจะทำให้เกิดผลเสียกับสิ่งแวดล้อมแล้ว ยังเป็นสาเหตุที่ทำให้อุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้ในกระบวนการการผลิตเกิดการกัดกร่อนเสียหาย ดังนั้นการนำขยะพีวีซีที่มีอยู่มาให้ให้ความร้อนก่อน (Preheat) ก่อนเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่กระบวนการกำจัดขยะที่มีพีวีซีเป็นองค์ประกอบเลือกใช้อย่างแพร่หลายในขณะนี้ และมีการนำไฮโดรเจนคลอไรด์กลับมาใช้ใหม่ในรูปของสารตั้งต้นให้กับอุตสาหกรรมอื่นๆต่อไปเช่น การผลิตไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ (VCM)

การศึกษาการใช้โลหะออกไซด์ชนิดต่างๆจับไฮโดรเจนคลอไรด์ พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ดีกว่า แมกนีเซียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ ดังนั้น การนำคอปเปอร์ออกไซด์จึงมีความเหมาะสมที่จะนำมาพัฒนาให้เป็นตัวจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ในกระบวนการไพโรไลซิสพีวีซี

4.2 ข้อเสนอแนะ

จากการทำงานวิจัย พบว่า อุณหภูมิเป็นตัวแปรที่มีผลต่อการสลายตัวของพีวีซี ดังนั้นจึงต้องใช้มีอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิที่ดี นอกจากนั้นกากที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส มีปริมาณที่

ค่อนข้างมาก และเป็นกากคาร์บอนที่สามารถนำไปประยุกต์ในงานอื่นๆ ได้ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหน่วยอื่นในระบบการไพโรไลซิส หรือปรับปรุงให้สามารถนำไปใช้เป็นสารดูดซับ หรือนำไปใช้งานในการสังเคราะห์วัสดุประกอบอื่นๆ

เอกสารอ้างอิง

1. Scheirs J., Polymer recycling, New York, John Wiley, 1998. pp. 2-268, 219-270, 459-506, 507-536.
2. Foster Dee Snell, Encyclopedia of industrial chemical analysis, John Wiley, Vol. 14, 2000. pp. 389-400.
3. Kirk Othmer, Encyclopedia of chemical technology, New York, John Wiley, Vol. 13, 1995. pp. 13-923.
4. Hard to imagine: a world without PVC, www.scientecmatrix.com
5. Shiraga Y., Uddin M. A., "Boiling-Point Distributions and Dechlorination of Organic Chlorine Compounds in oil Obtained from the Degradation of PVC Mixed Plastic.", Energy Fuel, Vol 13, 1999. pp. 428-432.
6. Uddin M. A., Sakata Y., "Dechlorination of Chlorine Compounds in Poly(vinyl chloride) Mixed Plastics Derive Oil by Solid Sorbents.", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 39, 1999. pp. 1406-1410.
7. กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม, "แผนการศึกษาแนวทางในการลดมลพิษโดยการพัฒนาของเสียและวัสดุเหลือใช้ นำกลับมาใช้ใหม่.", 2541, หน้า 2-1 ถึง 2-33
8. Tukker, A., Simon, L., and Weigersma, S., "Chemical Recycling of Plastic Waste (pvc and other resin).", TNO Report Netherlands, 1999. pp. 1-40.
9. Chao-Hsiung Wu., "Two-Stage Pyrolysis Model of PVC.", The Canadian J. of Chem. Eng. Vol.48, 1994. pp. 644-650.
10. Marcilla A., "Thermogravimetric Kinetic Study of PVC Pyrolysis.", Polymer Degradation and Stability, Vol. 48, 1995. pp. 219-229.
11. Mcneil, I.C., Memetea, L., and Cole, W.J., "Vacuum Pyrolysis of PVC I: Kinetic Study.", Polym Degrad Stab, Vol. 49, 1995. pp. 181-191.
12. Miranda, R., 1999, "Vacuum Pyrolysis of PVC II: Product analysis.", Polym Degrad Stab, Vol. 66, pp. 107-125.

13. Scott, D.S., and Czernik, S.R., "Fast Pyrolysis of Plastic Wastes.", *Energy & Fuel*, Vol. 4, 1990. pp. 407-411.
14. Mcneill Ian C., "A study of products of PVC Thermal Degradation.", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 62, 1995. pp. 145-155.
15. Sakata Y., "Thermal degradation of polyethylene mixed with poly(vinyl chloride) and poly(ethyleneterephtalate).", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.53, 1996. pp. 111-117.
16. Radu Bacaloglu, Michael Fisch, "Degradation and stabilization of poly(vinylchloride). V Reaction mechanism of poly(vinylchloride) degradation.", *Polymer Degradation and Stability* Vol 47, 1995. pp. 445-461.
17. Sakata Y., "Spontaneous Degradation of Municipal Waste Plastics at Low Temperature During the Dechlorination Treatment.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.37, 1998. pp. 2889-2892.
18. Owen, E.D., and Shah, M., "Phase Transfer catalysed Degradation of PVC.", *Polymer Degradation and Stability* Vol 51, 1996. pp. 151-158.
19. Allen, N.S., and Edge, M., *Fundamentals of polymer degradation and stabilization.*, Elsevier Science Publisher. London, 1992.
20. Bryk, M.T., *Degradation of filled polymer*, London and NewYork, Elsevier Applied Science, 1991.
21. Wypych, J., "Polyvinyl Chloride Stabilization, Chapman and Hall, 1986.
22. Leonard, I. and Heiberger, A., "Encyclopedia of PVC of PVC Volume 1: Resin Manufacture and Properties.", 2nd ed., New York, Marcel Dekker, 1986. pp. 339-341.
23. Joseph, C., "Polymeric Materials Encyclopedia.", Boca Raton, CRC Press, Vol. 9, 1996. pp.7042-7048.
24. Birley, A., Haworth, B. and Batchelor, J., "PVC Technology.", New York, Hanser, 1991. pp. 115-129.
25. Bockhorn, H., and Homung A., *Combust.Sci. and Tech.* " Investigation of Kinetics of Thermal Degradation of Commodity Plastic," Vol.116-117, pp129-151.

26. Ballistresi, A., 1980, "Effect of Metal Oxides on the Evaluations of Aromatic Hydrocarbons in the Thermal Decomposition of PVC," J. Polym. Sci., Vol. 18, pp3101-3110.
27. Lingaiah N., Uddin Md.A., "Removal of organic chlorine compounds by catalytic dehydrochlorination for the refinement of municipal waste plastic derived to oil.", Fuel, Vol 80, 2001. pp. 2901-1905.
28. Miranda, R., and Jin Yang, "Vacuum Pyrolysis of PVC I: Kinetic Study," Polym Degrad Stab, Vol. 64, 1999. pp. 127-144.
29. Blazso, M., "Effect of metals, metal oxides and carboxylates on thermal decomposition process of poly(vinyl chloride)," J. Anal. Appl. Pyrol, Vol. 49, 1999. pp.125-143.
30. Manzoor, W., Yousaf, S.M. and Ahmad, Z., " Degradation of PVC : Effect of Zinc chloride on the concentration of polyenes," Polym. Degrad. Stab., Vol. 51, 1996. pp. 295-299.
31. Carty, P., Metcalfe, E., and White S., A Review of the Role of iron containing compound in Char Forming, Polymer, Vol. 33, pp. 2704-2708
32. Brauman, S.K., " Char Formation in PVC." Polym. Degrad. Stab., Vol. 49, pp. 181-191.
33. I. eider. J., 1981, Plastics waste(Recovery of economics value), 1st, New York, Marcel Dekker INC, 1981. pp. 218-264.
34. Kaminsky W., Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas, Polymer Degradation and Stability Vol 51, 1996. pp. 189-197.
35. วิทยา สังข์ทอง, "ไดออกซิน.", แลปทูเดย์, ปีที่ 1, เล่มที่ 4, 2545, หน้า 40-43.
36. Miranda, R., "Vacuum Pyrolysis of Commingled Plastics Containing PVC II: Product analysis," Polym Degrad Stab, Vol. 73, 2001. pp. 47-67.
37. Ma Shibai, Jun Lu, "Study of the low Temperature Pyrolysis of PVC." , Energy Fuel, Vol. 51, 2001. pp. 1212-1217.
38. Li Bin, "A study of thermal degradation and decomposition of rigid poly(vinyl chloride) with metal oxides using thermogravimetry and cone calorimetry.", Polymer Degradation and Stability Vol. 68, 2000. pp. 197-204.

39. อติศักดิ์ จตุรพิริย์, 2544, "การศึกษาหาเทคนิคที่เหมาะสมในการจับไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของพอลิไวนิลคลอไรด์." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานและวัสดุ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2544
40. Horikawa Sanae, "Chlorine gas recovery from polyvinyl chloride." , J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol 51, 1999. pp. 167-179.
41. Wu-Hsun Cheng, Liang, Y.C., "Catalytic Pyrolysis of PVC in the Presence of Metal Chloride," J.Appl.Polm. Sci., Vol.77, 2000. pp. 2464-2471.
42. Dongman, G.J. and Muller, J., "Formation of Aromatics during pyrolysis of PVC in the Presence of metal chlorides, J. Anal.Appl.Pyrol., Vol. 45, 1998. pp.59-74.
43. Gupta M. C.,Viswanath S. G., "Role of Metal Oxides in the Thermal Degradation of poly(vinyl chloride)." , Ind. Eng. Chem. Res., Vol.37, 1998. pp. 2707-2712.
44. H. Wayne Richardson, Encyclopidia of industrial chemical, John Wiley Vol7, 1995. pp.573-575.

ภาคผนวก ก
การคำนวณหาปริมาณของไฮโดรเจนคลอไรด์

ภาคผนวก ก. การคำนวณหาปริมาณของไฮโดรเจนคลอไรด์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

สมการการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนคลอไรด์ กับ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงได้ดังนี้



จากการทดลอง เริ่มจากการเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในขวดวัดปริมาตร หาความเข้มข้นที่แน่นอน โดยนำไปไตเตรทกับสารละลายโบแตสซีเอ็มไฮโดรเจนปลาทาเลตที่ทราบน้ำหนักตัวอย่าง

1. ชั่งน้ำหนัก NaOH ประมาณ 9 กรัม ละลายน้ำในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 ml.
2. ชั่ง KHP 2.139 กับ 7 กรัม ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. นำมาละลายน้ำในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 ml. นำไปเปิดดูจุดสารละลายของ KHP มา 3 ขวด ปริมาณขวดละ 25 ml.
4. หยดฟีนอล์ฟทาลีน 3-4 หยด
5. นำมาไตเตรท NaOH ทำให้สารละลายเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพู แล้วนำค่าเฉลี่ยไปคำนวณหาความเข้มข้นของ NaOH ดังนี้

$$\text{ถ้าค่าเฉลี่ย} = 16 \text{ ml.} \quad \text{KHP MW} = 204.23 \text{ g/mol.}$$

$$\text{ค่าความเข้มข้นที่แท้จริงของ NaOH} = (25/16.00) \times ((2.1397/204.23) \times (1000/100))$$

ดังนั้นในแต่ละการทดลองจะใช้สารละลาย NaOH 250 ml. สามารถคิดเป็น

$$\text{Mol ได้ดังนี้} \quad (0.1637/1000) \times 250 = 0.0409 \text{ mole}$$

ในทำนองเดียวกัน หลังจากที่ผ่านมากระบวนการโพโรไลซิสแล้ว ต้องการคำนวณหาปริมาณของ HCl ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ได้โดยการทำการไทเทรตกลับ กับ กรดไฮโดรคลอริกที่ทราบความเข้มข้น โดยใช้เมทิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์

$$\text{HCl มีความเข้มข้น } 0.30085 \text{ M ใช้ไปเฉลี่ยได้ } 9.05 \text{ ml.}$$

$$\text{มวลโมเลกุล} \quad 36.46 \text{ g/mole}$$

$$\begin{aligned} \text{(g) HCl} &= (0.0409 - ((0.3085 \times 9.05)/100)) \times 36.46 \\ &= 0.498 \end{aligned}$$

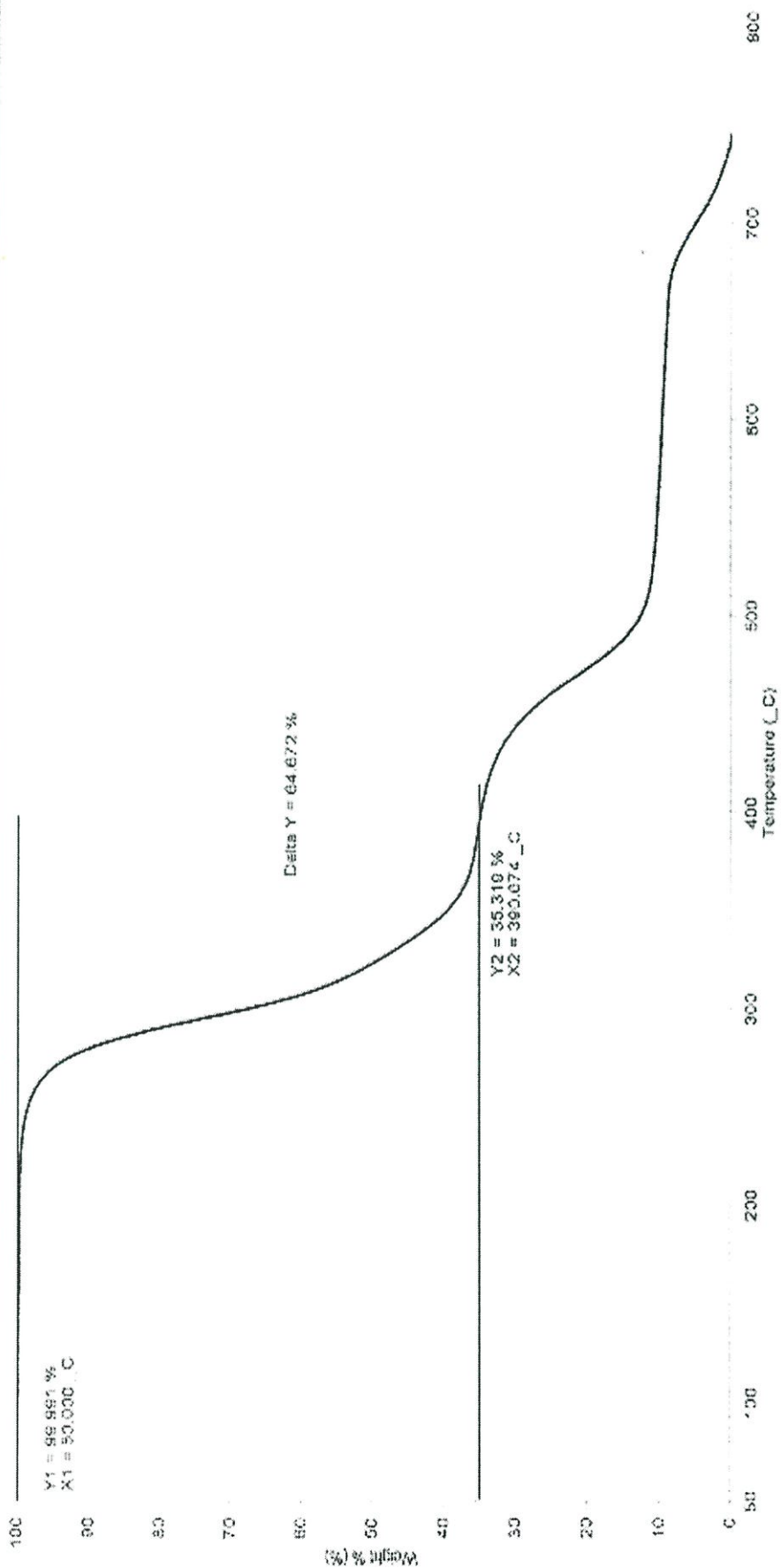
$$\text{(\%wt)HCl} = (0.498/1.6207) \times 100 = 47.51\%$$

การคำนวณหาปริมาณของไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ถูกดักจับไว้โดยโลหะออกไซด์
โดยที่ปริมาณของ HCl ที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสพีวีซี คือ 1.140 กรัม
ปริมาณของ HCl ที่ดักจับไว้ได้โดยโลหะออกไซด์ เท่ากับ 1.140 – ปริมาณของ HCl ที่วิเคราะห์ได้
ในขวด trap

ภาคผนวก ข
กราฟ TGA ของพีวีซี

Filename: D:\EPR\st\Durant\GC\data\un_1pvc.tgc
Data Collected: 4/2/25 10:10:35
Operator ID: busa300
Sample ID: PVCpure
Sample Weight: 4.870 mg
Comment: switched N2 to O2 at 500c

PVCPure.tgc
Line-blended Weight % (%) Step 1

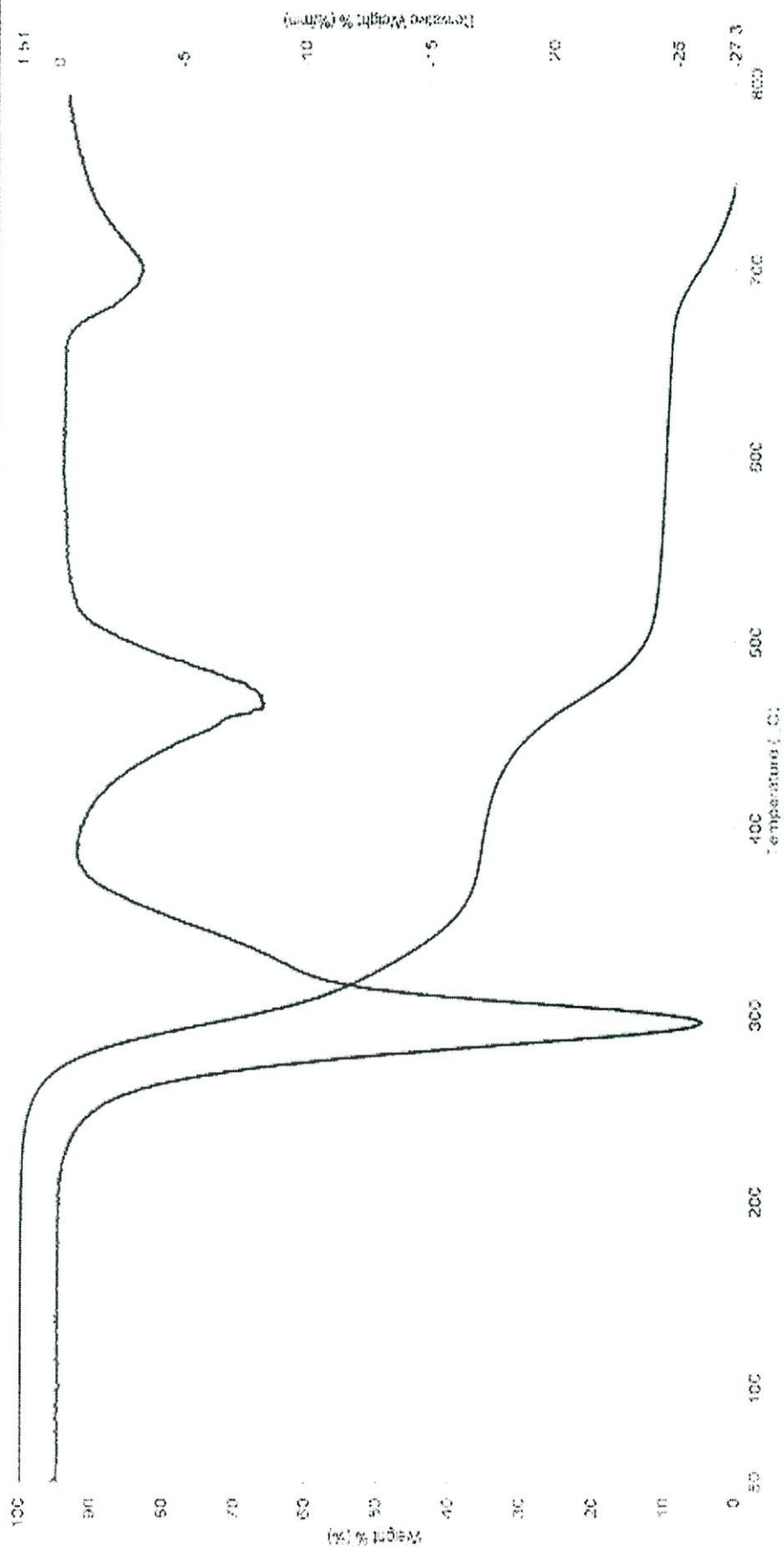


Heat flow from 50.00_C to 800.00_C at 20.00_C/min

4/2/25 10:15:28

File Name: C:\p1\p1\st\stret16\data\16_1\2001.jpc
 Data Collected: 4/24/95 10:10:35
 Operator ID: 03587fn
 Sample ID: 2-VCPure
 Sample Weight: 4.873 mg
 Comment: switched N2 to O2 at 620c

PycPure_wg.tgd
 Unsubtracted_wg.t % (wt) Step: 1
 PycPure_2wt.tgd
 Derivative Unsubtracted Weight % (wt.m⁻¹) Step: 1



1: Heat from 50 0C to 800 0C at 20 0C/Min

4/24/95 10:24:25

ภาคผนวก ค
ข้อมูลการทดลอง

การศึกษากลไกการสลายตัวของพีวีซี



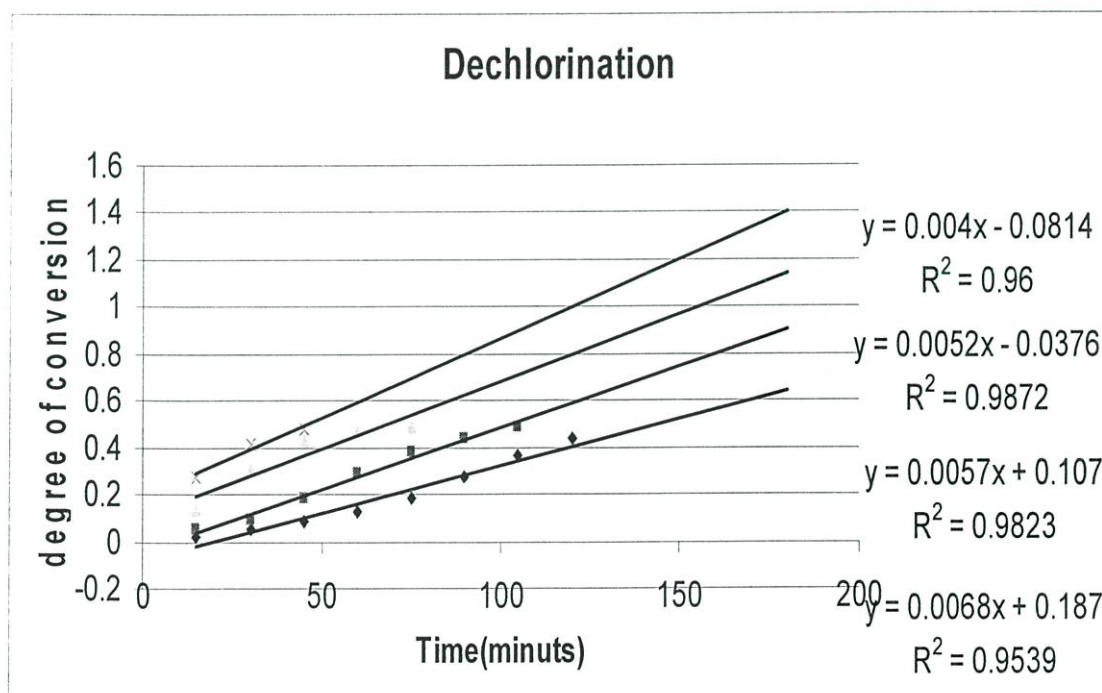
$$\frac{d\text{PVC}}{dt} = -k_1 \text{PVC}^n = R_{\text{HCl}} = \frac{d\text{HCl}}{dt}$$

โดยนำค่าร้อยละการคายไฮโดรเจนคลอไรด์ของพีวีซี ที่ได้จากการทดลอง มาคำนวณหาค่าคงที่อัตราเร็วการคายไฮโดรเจนคลอไรด์ ในแต่ละอุณหภูมิตามแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสลายตัวของพีวีซี จากนั้นจึงนำค่าคงที่อุณหภูมิต่างๆ มาเขียนกราฟอาร์เรเนียส (Arrhenius plot) ระหว่างค่า $\ln k$ กับ $1/T$ โดยอุณหภูมิจะมีผลต่ออัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของฟังก์ชันอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียสคือ

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

หรือ

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

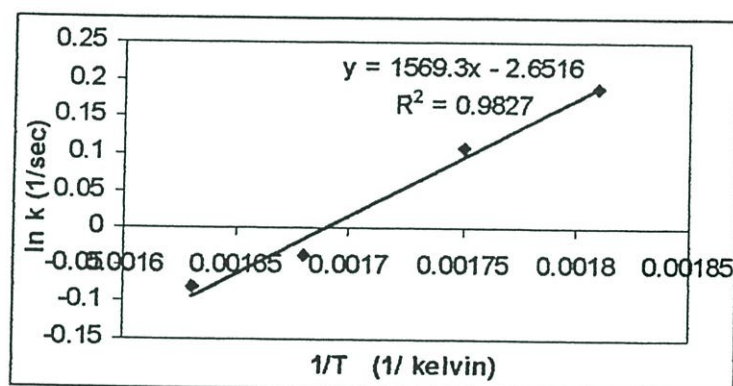


รูปที่ ค.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง degree of conversion กับ เวลา

ตาราง ค.3 สรุปค่าตัวแปรต่างๆ ที่ได้จากการทดลอง

T (Kelvin)	1/T (1/Kelvin)	ln K	K(T)	R ²
553	0.00181	0.187	1.2056	0.9539
573	0.00175	0.107	1.1129	0.9823
593	0.00168	-0.0376	0.9631	0.9872
613	0.00163	-0.0814	0.9218	0.9600

เขียนกราฟระหว่าง ln k กับ 1/T และคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้จากค่าความชันเท่ากับ E/R คือ 188.79 กิโลจูลต่อโมล และค่าคงที่อาร์เรเนียสเท่ากับ 7.054×10^{-2}



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นางสาววนิดา เจริญไทย
วันเดือนปีเกิด	17 เมษายน พ.ศ. 2517
ที่อยู่	96 หมู่บ้านภัทรนิเวศน์ ถ.รัชดาภิเษก แขวงบางซื่อ เขตบางซื่อ กรุงเทพฯ 10800 โทร.02-586-8152
ประวัติการศึกษา	2540 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ประสบการณ์ทำงานและผลงานวิจัย	
พ.ศ. 2540	ตำแหน่ง Supervisor บริษัทสยามเอโกะจำกัด
พ.ศ. 2543	ผลกระทบของโพลีเอทิลีนและโพลีสไตรีนที่มีต่อการสลายตัวด้วยความร้อนของโพลีโพรไพลีน (Effects of Polyethylene and Polystyrene Blending on Pyrolysis of Polypropylene) ในวารสารวิศวกรรมสาร มก. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ฉบับที่ 40 ปีที่ 14
พ.ศ. 2545	Recovery of Hydrogen Chloride from Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride) ในวารสารวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ฉบับเดือนมีนาคม เล่มที่ 11
ปัจจุบัน	ทำงานตำแหน่งตัวแทนฝ่ายขาย แผนก Industrial Specialty Chemical ที่บริษัท F.E. ZUELLIG (BANGKOK) LTD.