

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. แคลเซียมคาร์บอเนต

แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium Carbonate) มีสูตรเคมี CaCO_3 ส่วนประกอบทางเคมีประกอบด้วยแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ร้อยละ 56 โดยน้ำหนัก และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ร้อยละ 44 โดยน้ำหนัก ไม่ละลายน้ำ แคลเซียมคาร์บอเนตที่พบโดยทั่วไป มี 2 เฟส คือ แคลไซต์ (Calcite) ซึ่งเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่เกิดผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 30°C และอะราโกไนต์ (Aragonite) มักจะเกิดผลึกที่อุณหภูมิสูงกว่า 30°C และเป็นองค์ประกอบหลักของเปลือกหอยทะเล [4] นอกจากนี้แคลเซียมคาร์บอเนตยังสามารถพบในเฟสอื่นอีก เช่น ออสติจัน (Amorphous) และวาเทอร์ไรต์ (Vaterite) แต่ทั้งสองเฟสหลังมักไม่พบบ่อย เพราะเป็นเฟสที่มีความเสถียรน้อยกว่า (Metastable phase) เมื่อเทียบกับ แคลไซต์ และ อะราโกไนต์

2.1.1. ลักษณะการเกิดของแคลเซียมคาร์บอเนต แบ่งออกเป็น 3 ลักษณะ คือ

2.1.1.1. หินคาร์บอเนต (Carbonate Rocks)

- หินคาร์บอเนต (Carbonate Rocks) คือหินตามธรรมชาติที่ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติในรูปของแร่ประกอบหิน ซึ่งแบ่งตามลักษณะการเกิดได้ 3 ชนิดคือ

- หินตะกอนคาร์บอเนต (Sedimentary Carbonate Rocks) ได้แก่ หินปูน (Limestone) ซอล์ก (Calk) มาร์ล (Marl) และทราเวอร์ทีน (Travertine)

- หินอัคนีคาร์บอเนต (Igneous Carbonate Rocks) เป็นหินอัคนีที่มีคาร์บอเนตเป็นส่วนประกอบหลัก

- หินแปรคาร์บอเนต (Metamorphic Carbonate Rocks) เป็นหินปูนหรือหินโดโลไมต์ที่มีการจัดเรียงรูปผลึกใหม่ เช่น หินอ่อน (Marble) ซึ่งเกิดจากความร้อนใต้พิภพ

2.1.1.2. แร่แคลไซต์ (Calcite)

แร่แคลไซต์ หรือ แคลสปาร์ (Calspar) เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นเองในธรรมชาติ ผลึกของแคลไซต์มีหลายชนิดทำให้มีชื่อเรียกต่างกัน เช่น ค็อกทูลสปาร์ ไรร์แลนด์สปาร์ เนลเฮดสปาร์ และชาตินสปาร์

2.1.1.3. หินปูนสังเคราะห์ (Precipitated Calcium Carbonate)

หินปูนสังเคราะห์เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผลิตขึ้นจากกรรมวิธีการผลิตโดยตรงหรือผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการผลิตผลิตภัณฑ์อื่นๆ แคลเซียมคาร์บอเนตสังเคราะห์จะมีลักษณะเป็นผงขนาดเล็ก มีขนาดอนุภาค 0.01-15 ไมครอน ซึ่งเรียกในภาษาอังกฤษว่า Precipitated Calcium Carbonate (PCC) หรือ Precipitated Whiting

2.1.2. กรรมวิธีการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนต

การผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตมี 2 วิธี คือ การนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากธรรมชาติมาบดซึ่งเรียกว่า Ground Calcium Carbonate (GCC) และการนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากธรรมชาติมาตกผลึกใหม่เรียกว่า Precipitated Calcium Carbonate (PCC)

2.1.2.1. แคลเซียมคาร์บอเนตชนิดบดจากธรรมชาติ (Ground Calcium Carbonate: GCC)

เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากการบดแคลเซียมคาร์บอเนตธรรมชาติ เช่น หินปูน (Limestone) มีความขาวและความบริสุทธิ์สูง หินอ่อน (Marble) ที่เกิดจากหินปูนแปรสภาพด้วยความร้อนและความดันทำให้เกิดการตกผลึกใหม่ และแร่แคลไซต์ เป็นต้น กรรมวิธีการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตมีหลายขั้นตอน การลดขนาดแร่ (Size Reduction) และการคัดขนาด (Classification) ถือเป็นหัวใจสำคัญของการแต่งแร่ในการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนต โดยมีเป้าหมายเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดอนุภาคต่างๆ ตามที่ตลาดต้องการ คุณสมบัติของแร่เบื้องต้น คือต้องมีองค์ประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) มากกว่าร้อยละ 95 และมีความขาวสว่าง (Brightness) มากกว่าร้อยละ 94

2.1.2.2. แคลเซียมคาร์บอเนตชนิดตกผลึก (Precipitated Calcium Carbonate: PCC)

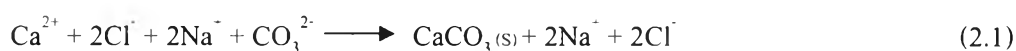
เกิดจากการนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากธรรมชาติมาตกผลึกใหม่ เรียกว่า Precipitated Calcium Carbonate (PCC) เป็นผงขนาดเล็กที่เกิดจากการตกผลึก รูปร่างของผลึกอาจแตกต่างกันตามวิธีการผลิต ผงแคลเซียมคาร์บอเนตมีสีขาว ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส และไม่ละลายน้ำ

สมบัติที่ดีของ PCC คือมีความขาวและความบริสุทธิ์สูงกว่า GCC เพราะมีการตกผลึกกำจัดมลทินออกไปแล้ว และ PCC ยังมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์ดีกว่า เนื่องจากโครงสร้างผลึกแข็งแรงกว่า โครงสร้างและรูปร่างผลึกมีขนาดใกล้เคียงกัน รวมทั้งมีน้ำหนักเบาและเข้ากับเนื้อเยื่อไม้ที่เป็นวัตถุดิบหลักในการทำกระดาษได้ดีกว่า GCC เพราะมีการควบคุมอุณหภูมิและความดันในการตกผลึก

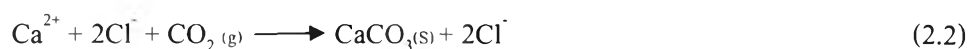
2.1.3. การเกิดตะกอนทางเคมีของแคลเซียมคาร์บอเนต

ปฏิกิริยาการเกิดตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตแบ่งตามสารตั้งต้นของคาร์บอเนตไอออน ได้ 2 ลักษณะดังต่อไปนี้

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายเกลือแคลเซียม เช่น แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) กับสารละลายเกลือคาร์บอเนต เช่น โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายเกลือแคลเซียม เช่น แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) กับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)



2.1.4. สมดุลการละลายของตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต

เมื่อนำสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตในปริมาณสูงกว่าการละลายมาละลายน้ำพบว่าเกิดสถานะสมดุลกันระหว่างกระบวนการละลายหรือการแตกตัวของสารประกอบไปเป็นไอออนที่ละลายอยู่ในน้ำกับกระบวนการรวมตัวของไอออนกลายเป็นสารประกอบหรือของแข็ง ซึ่งอธิบายได้ด้วยปฏิกิริยาเคมีดังต่อไปนี้



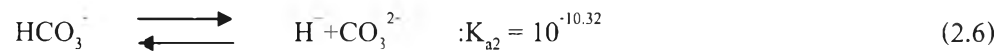
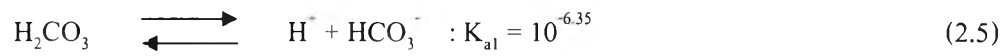
โดยสมการแสดงค่าคงที่สมดุลการละลายของตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตมีดังต่อไปนี้

$$K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.4)$$

เมื่อ $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)$ คือ ค่าคงที่สมดุลการละลายของตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตและมีค่าเท่ากับ $10^{-8.34}$ ที่ 25°C [5]

$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ คือ ความเข้มข้นของแคลเซียมและคาร์บอเนตไอออนที่อยู่ในสารละลายในสถานะสมดุลกับตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต

ซึ่งความเข้มข้นของคาร์บอเนตไอออน ที่สมดุลอยู่ในสารละลายจะสามารถคำนวณได้จากสมดุลการแตกตัวของกรดคาร์บอนิกดังต่อไปนี้ [5]



เมื่อ K_{a1} , K_{a2} คือค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดคาร์บอนิกครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 ที่ 25°C ตามลำดับโดยที่

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (2.7)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (2.8)$$

ซึ่งผลรวมของความเข้มข้นของไอออนแต่ละชนิดในสมดุลจะเท่ากับ C_T และมีสมการดังนี้

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.9)$$

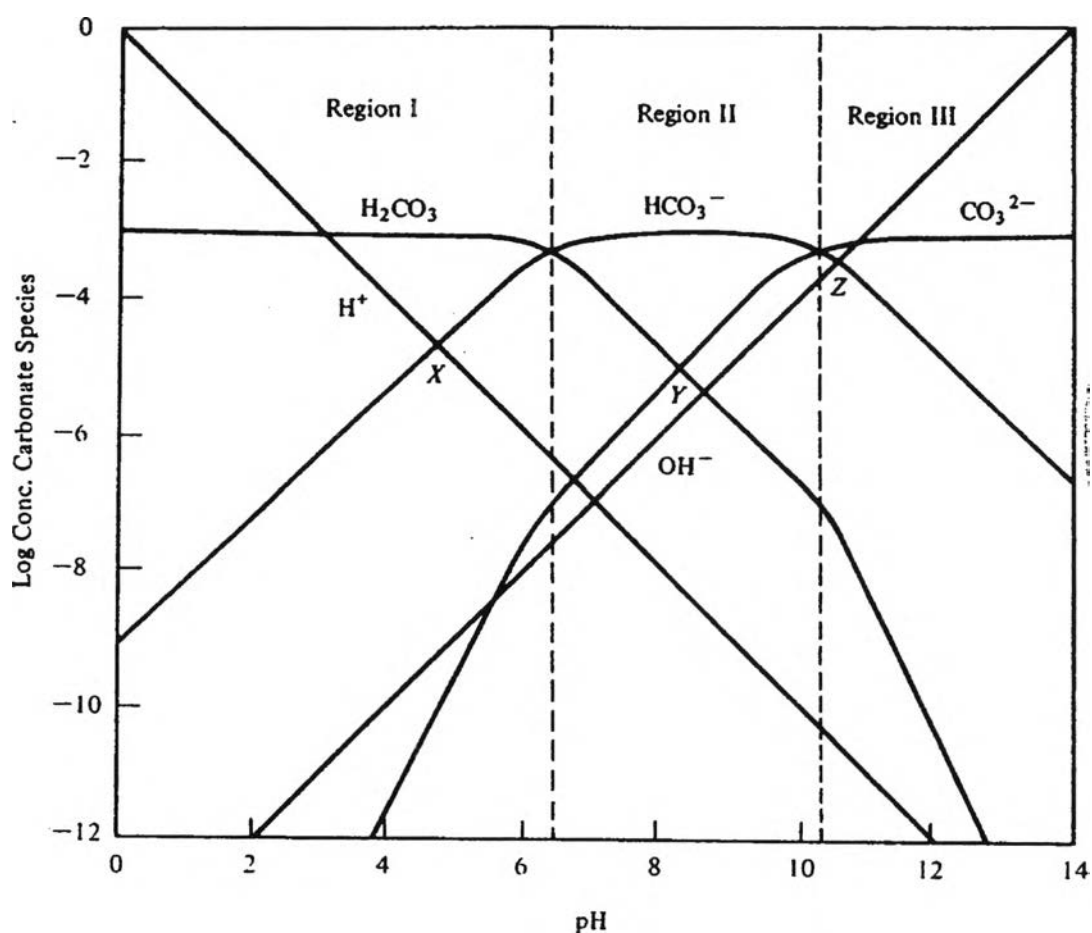
จากสมการที่ 2.7, 2.8 และ 2.9 จะสามารถคำนวณความเข้มข้นของไอออนแต่ละชนิดในสมดุลการแตกตัวของกรดคาร์บอนิกได้ว่า

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{C_T [\text{H}^+]^2}{([\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2})} \quad (2.10)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_{a1} [\text{H}^+]}{([\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2})} \quad (2.11)$$

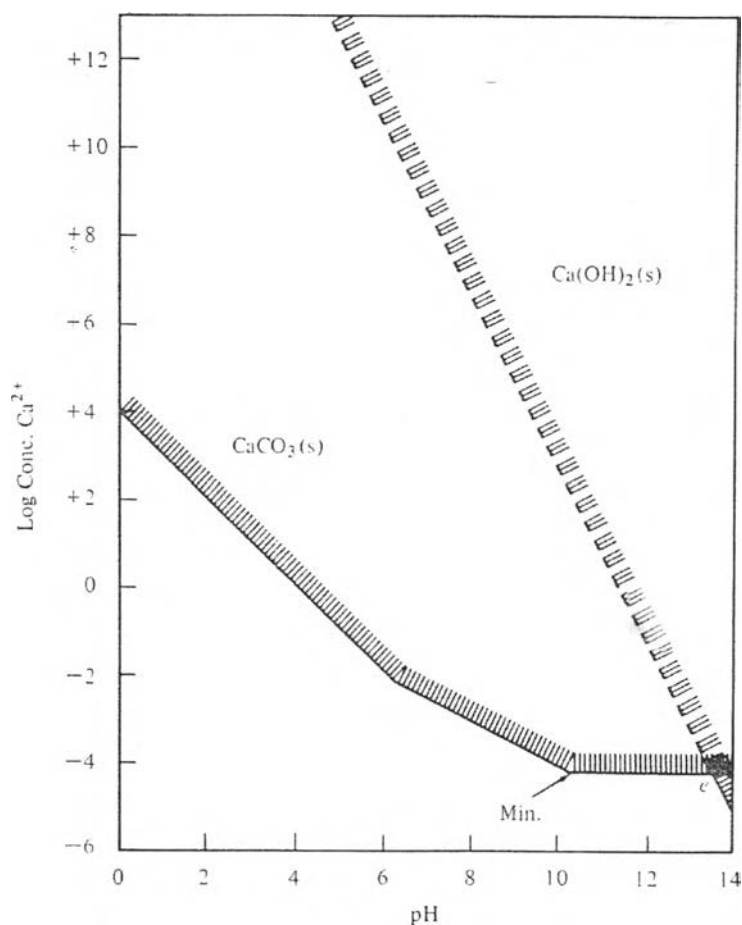
$$[CO_3^{2-}] = \frac{C_T K_{a1} K_{a2}}{([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2})} \quad (2.12)$$

จากสมการดังกล่าวพบว่าความเข้มข้นของไอออนแต่ละชนิดจะเปลี่ยนแปลงตามค่า pH ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงได้ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ความเข้มข้นของไอออนแต่ละชนิดในสมดุลการแตกตัวของกรดคาร์บอนิกที่เปลี่ยนแปลงตามค่า pH [6]

จากรูปที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าเมื่อ pH ของสารละลายสูงขึ้น จะส่งผลให้ปริมาณคาร์บอเนตไอออนในสารละลายเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณของแคลเซียมไอออนที่สมดุลอยู่ในสารละลายลดลง ปริมาณของแคลเซียมไอออนที่อยู่ในสารละลายในสภาวะสมดุลกับตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตที่เปลี่ยนแปลงตามค่า pH แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ความเข้มข้นของแคลเซียมไอออนที่อยู่ในสารละลายในสภาวะสมดุลกับตะกอน แคลเซียมคาร์บอเนตที่เปลี่ยนแปลงตามค่า pH [6]

นอกจากนี้รูปที่ 2.2 ยังแสดงเส้นกราฟของสมดุลการละลายของตะกอนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งจากรูปที่ 2.2 พบว่าแคลเซียมไอออนจะตกตะกอนในรูปของแคลเซียมคาร์บอเนตในช่วงที่ค่า pH ต่ำกว่า 13.6 แต่เมื่อ pH มากกว่า 13.6 แคลเซียมไอออนจะตกตะกอนในรูปของแคลเซียมไฮดรอกไซด์แทน

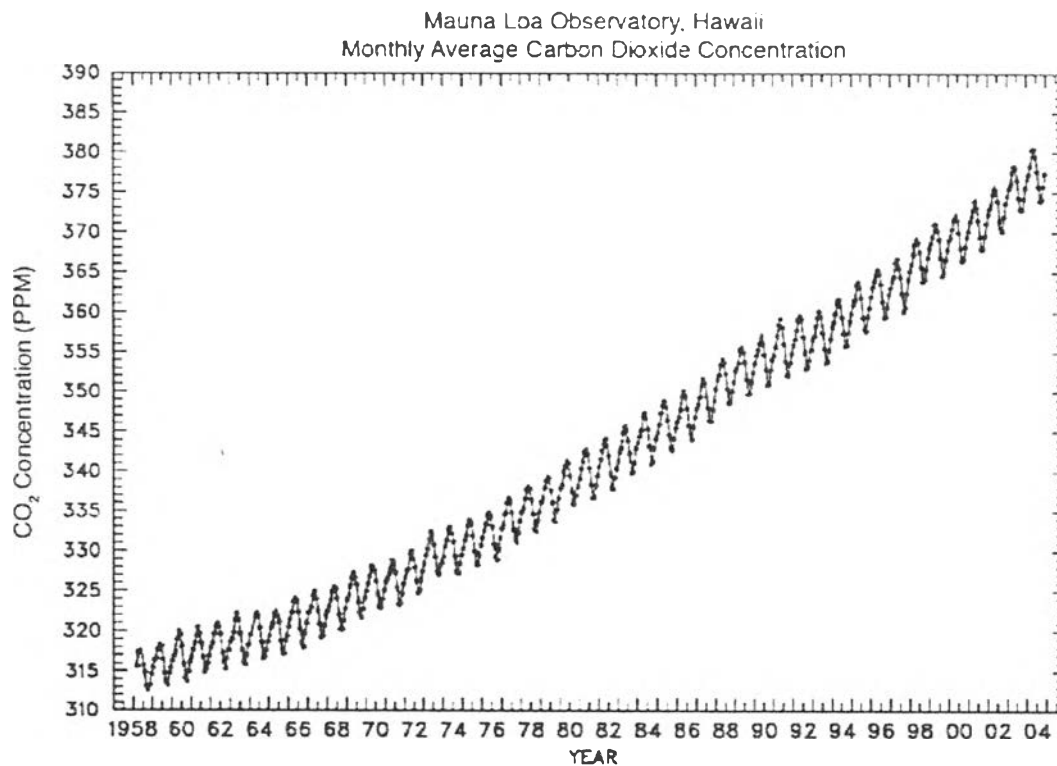
2.2. องค์ประกอบของอากาศ

อากาศในชั้นบรรยากาศนั้นสามารถแบ่งองค์ประกอบได้เป็นสองส่วน คือ องค์ประกอบหลักที่ประกอบด้วยแก๊ส N_2 และ แก๊ส O_2 และองค์ประกอบย่อยที่ประกอบด้วยแก๊สชนิดต่างๆ และไอน้ำ อากาศมีมวลโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 28.97 สำหรับปริมาตร 22.4 ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (Standards Temperature and Pressure) [7] ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบของอากาศ [7]

องค์ประกอบของอากาศ	มวลโมเลกุล	สัดส่วนโดยปริมาตร
N ₂	28.01	78%
O ₂	32	21%
Ar	39.95	0.93%
H ₂ O	18.02	0.5%
CO ₂	44.01	380 ppm
Ne	20.18	19 ppm
He	4	5.2 ppm

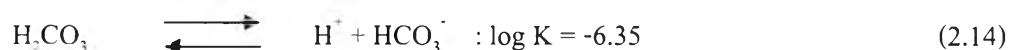
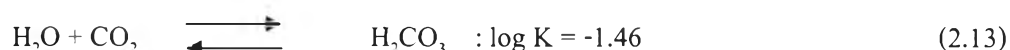
ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศมีปริมาณอยู่ระหว่าง 350-400 ppm [7]-[9] ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์มีการเพิ่มมากขึ้นทุกปีดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศระหว่างปี 1958-2004 [7]

2.3. ระบบแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

ในการทดลองที่เป็นระบบเปิดปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศสามารถละลายน้ำได้ ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลาย ในกรณีน้ำกลั่นบริสุทธิ์ก็สามารถเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศได้ดังสมการ [10]



เมื่อแทนค่า K ของแต่ละสมการแล้วจัดรูปใหม่จะได้

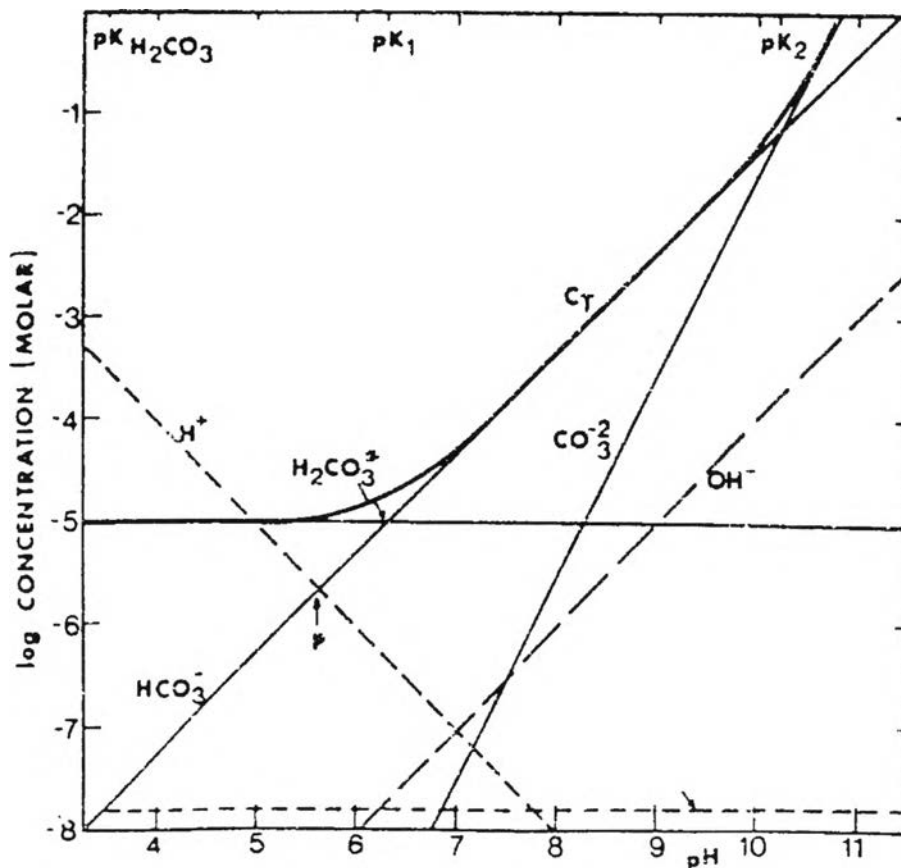
$$-\log (\text{H}_2\text{CO}_3) = 1.46 - \log P(\text{CO}_2) \quad (2.17)$$

$$-\log (\text{HCO}_3^-) = 7.81 - \log P(\text{CO}_2) - \text{pH} \quad (2.18)$$

$$-\log (\text{CO}_3^{2-}) = 18.14 - \log P(\text{CO}_2) - 2\text{pH} \quad (2.19)$$

$$-\log (\text{OH}^-) = 14 - \text{pH} \quad (2.20)$$

เมื่อคิดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศให้เท่ากับ 0.0003 บรรยากาศ และกำหนดค่า pH ต่างๆ กันแล้วก็จะทราบค่า log ของแอ็คติวิตี้ของไอออนชนิดต่างๆ ได้ จากนั้นนำมาเขียนกราฟจะได้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- กับ pH ที่ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.0003 บรรยากาศ

จากรูปที่ 2.4 จะเห็นได้ว่าช่วง pH ต่ำกว่า 8 ลงมา ปริมาณ CO_3^{2-} และ OH^- มีน้อยมากเมื่อเทียบกับ HCO_3^- ดังนั้นในการหาค่า pH ของน้ำกลั่นที่อยู่ในระบบเปิด จึงมีค่าเท่ากับ

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] \quad (2.21)$$

เมื่อแทนค่าความเข้มข้นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศเท่ากับ 0.0003 บรรยากาศในสมการที่ 2.21 จะได้ $[\text{H}^+]^2 = 10^{-11.33}$ นั่นคือมีค่า pH เท่ากับ 5.56

2.4. การเกิดปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์แคลเซียมคาร์บอเนต

โดยทั่วไปแคลเซียมคาร์บอเนตไม่ละลายในน้ำ แต่เมื่อมีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นเป็นแคลเซียมไบคาร์บอเนต ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) ที่มีความสามารถในการ

ละลายน้ำได้ดี กลายเป็นแคลเซียมไอออน (Ca^{2-}) และไบคาร์บอเนตไอออน (HCO_3^-) ซึ่งเกิดขึ้นที่ pH ต่ำกว่า 8.6 ดังสมการที่ 2.22 [11], [12]



2.5. ปัจจัยที่มีผลต่อค่าคงที่ของการตกตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต

2.5.1. อุณหภูมิ

ค่าคงที่สมดุลของการละลาย (K_{sp}) ของตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตขึ้นอยู่กับอุณหภูมิโดยมีความสัมพันธ์ดังนี้ [13]

$$pK_{sp}(\text{CaCO}_3) = 0.01183T + 8.03 \quad (2.23)$$

เมื่อ $pK_{sp} = -\log [K_{sp}]$

T คือ อุณหภูมิในหน่วย °C

จากสมการ 2.23 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่า pK_{sp} ของตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีค่าเพิ่มขึ้น หรือค่า K_{sp} มีค่าลดลงซึ่งหมายความว่าตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีความสามารถในการละลายลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

2.5.2. ความเข้มข้นของไอออนที่อยู่ในสารละลาย

โดยทั่วไปในสมการสมดุลเคมีมักจะกำหนดให้สารละลายเป็นสารละลายอุดมคติ (Ideal solution) แต่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนสูง อนุภาคในสารละลายจะมีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงไปจากสารละลายอุดมคติ โดยเมื่อความเข้มข้นของไอออนในสารละลายเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้แรงดึงดูดทางไฟฟ้าระหว่างไอออนในสารละลายเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งผลดังกล่าวจะทำให้ค่ากัมมันตภาพ (activity) ของไอออนมีค่าน้อยกว่าค่าความเข้มข้นของไอออนที่อยู่ในสารละลาย โดยค่ากัมมันตภาพจะถูกลดลงด้วยแฟกเตอร์ที่เรียกว่าสัมประสิทธิ์กัมมันตภาพ (activity coefficient) ซึ่งมีสมการดังนี้

$$(i) = f_i [i] \quad (2.24)$$

เมื่อ (i) คือ ค่ากัมมันตภาพของไอออน

[i] คือ ค่าความเข้มข้นของ ไอออน i

f_i คือ ค่าสัมประสิทธิ์กัมมันตภาพของไอออน i

พารามิเตอร์ที่ใช้บอกถึงความเข้มข้นประจุไฟฟ้าในสารละลายคือค่าความแรงไอออน (Ionic strength) ซึ่งมีสมการดังนี้

$$\text{Ionic strength} = I = 1/2 \sum (c_i z_i)^2 \quad (2.25)$$

เมื่อ c_i คือ ความเข้มข้นของไอออน i ในสารละลาย (โมลาร์)

z_i คือ ประจุไฟฟ้าของไอออน i ในสารละลาย

ในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์กัมมันตภาพ (f_i) ของไอออนประจุไฟฟ้าเท่ากับ Z ในสารละลายที่มีค่าความแรงไอออนเท่ากับ i จะสามารถคำนวณได้จาก Davies Equation ซึ่งมีสมการดังนี้ [13]

$$\log f_i = -0.5Z^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.2\mu \right) \quad \text{เมื่อ } I < 0.5 \text{ โมลาร์} \quad (2.26)$$

ดังนั้นจากสมการแสดงค่าคงที่สมดุลการละลายของตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต(สมการ 2.4) จะสามารถเขียนสมการดังกล่าวโดยคำนึงถึงผลของความแรงไอออนได้ว่า

$$K_{sp}(CaCO_3) = (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) \quad (2.27)$$

$$= f_D[Ca^{2+}] * f_D[CO_3^{2-}] \quad (2.28)$$

เมื่อ f_D คือสัมประสิทธิ์กัมมันตภาพของไอออนที่มีประจุ +2 ถึง -2

2.6. กระบวนการเกิดผลึก

กระบวนการเกิดผลึกเป็นกระบวนการเกิดอนุภาคของแข็งจากสารละลายที่เป็นของเหลว โดยที่ตัวถูกละลายภายในของเหลวถูกทำให้มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจนถึงจุดหนึ่งที่ความเข้มข้นของตัวถูกละลายมีค่ามากกว่าค่าการละลายของตัวเอง ตัวถูกละลายก็จะตกผลึกออกจากสารละลายเกิดเป็นอนุภาคของแข็งขึ้น กระบวนการเกิดผลึกจะประกอบด้วยขั้นตอนพื้นฐาน 2 ขั้นตอนคือ การเกิดนิวเคลียสผลึกหรือที่เรียกว่า nucleation และการเพิ่มขนาดผลึกหรือที่เรียกว่า crystal growth โดยกระบวนการเกิดนิวเคลียสผลึกใหม่จะเกิดขึ้นก่อน จากนั้นกระบวนการเพิ่มขนาดของผลึกจึงเกิดตามมา ปัจจัยสำคัญในการผลึกคั้นทั้งสองขั้นตอนก็คือค่าความอิ่มตัวยิ่งยวด

2.6.1. ค่าความอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation)

ค่าความอิ่มตัวยิ่งยวดของสารละลายจะเป็นค่าที่แสดงความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของตัวถูกละลายในสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดที่ผลึกเกิดขึ้นกับสารละลายอิ่มตัวที่อยู่ในสภาวะสมดุลกับผลึก

2.6.2. การเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation)

การเกิดผลึกนิวเคลียสของอนุภาคของแข็งในสารละลายสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

2.6.2.1. การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบปฐมภูมิ (Primary Nucleation)

การเกิดนิวเคลียสแบบปฐมภูมิ หมายถึงการเกิดอนุภาคใหม่ในสารละลายที่ไม่มีอนุภาคของของแข็งอยู่และเป็นผลจากความอิ่มตัวยิ่งยวดเพียงอย่างเดียว ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบเนื้อเดียวกัน (Homogeneous nucleation) เป็นการเกิดนิวเคลียสผลึกภายใต้สภาวะที่ไม่ได้รับอิทธิพลจากสิ่งแวดล้อม เช่น ผงัษณะหรืออนุภาคของแข็งของสารอื่น อีกประเภทหนึ่งคือ การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous nucleation) เป็นการเกิดนิวเคลียสผลึกที่ได้รับอิทธิพลจากสิ่งแวดล้อมซึ่งอาจมีผลเร่งให้อัตราการเกิดนิวเคลียสเร็วขึ้น

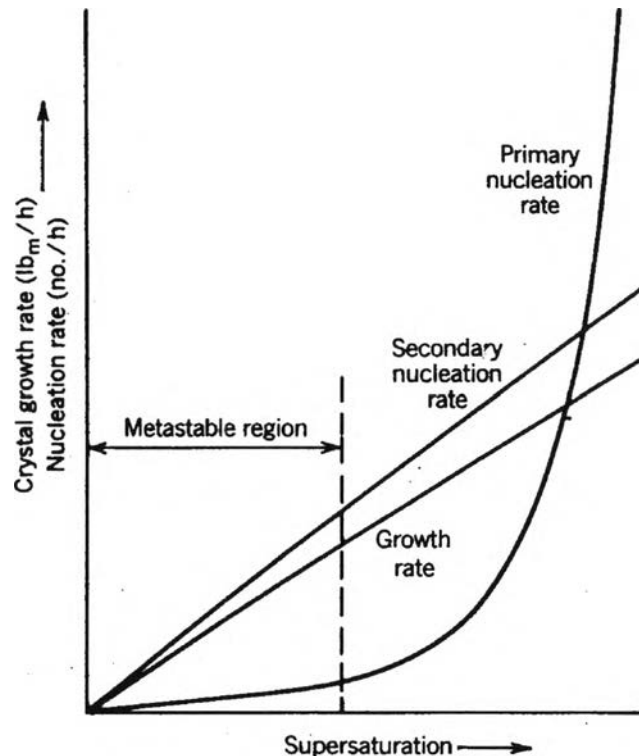
2.6.2.2. การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบทุติยภูมิ (Secondary Nucleation)

การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบนี้เกิดขึ้นจากผลึกเดิมที่มีอยู่แล้ว โดยเกิดจากการชนกันระหว่างผลึกกับผลึกด้วยกันเองหรือระหว่างผลึกกับผนังของภาชนะหรือใบพัดซึ่งทำให้นิวเคลียสบนผิวของผลึกที่กำลังเพิ่มขนาดหลุดออกแล้วไปรวมตัวกันเป็นผลึกใหม่ขึ้นมา เราเรียกการเกิดนิวเคลียสของผลึกแบบนี้ได้อีกอย่างว่า contact nucleation หรือ collision breeding

2.6.3. อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกและการเพิ่มขนาดของผลึก

2.6.3.1. อัตราการเกิดนิวเคลียสของผลึก (Nucleation Rate)

อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกเป็นผลรวมของอัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกแบบปฐมภูมิ และการเกิดนิวเคลียสผลึกแบบทุติยภูมิ โดยทั้งสองแบบจะขึ้นกับค่าความอิ่มตัวยิ่งยวดดังรูปที่ 2.5 จากรูปจะเห็นได้ว่าการเกิดนิวเคลียสผลึกแบบปฐมภูมิเป็นกระบวนการที่ต้องการค่าความอิ่มตัวยิ่งยวดสูงและอัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกจะเป็นฟังก์ชันเลขชี้กำลัง (exponential function) กับค่าความอิ่มตัวยิ่งยวด ซึ่งจะทำให้เมื่อความอิ่มตัวยิ่งยวดเพิ่มขึ้น อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกจะเปลี่ยนไปอย่างมาก ส่วนการเกิดนิวเคลียสผลึกแบบทุติยภูมิจะมีอิทธิพลที่เด่นชัดในช่วงที่ค่าความอิ่มตัวยิ่งยวดมีค่าต่ำเนื่องจากอัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกดังกล่าวเป็นฟังก์ชันเชิงเส้น (linear function) กับค่าความอิ่มตัวยิ่งยวด นอกจากนี้อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกแบบทุติยภูมิหรือ contact nucleation ยังขึ้นกับพลังงานที่เกิดจากการชนกันของผลึกซึ่งจะขึ้นอยู่กับมวลของผลึกที่ชนกันและความเร็วรอบของใบพัด [14]



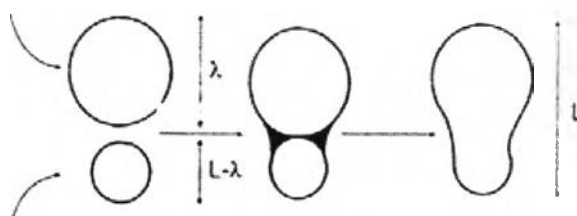
รูปที่ 2.5 ผลกระทบของค่าความอิ่มตัวยิ่งยวดที่มีต่ออัตราการเกิดนิวเคลียส และอัตราการเพิ่มขนาดของผลึก [14]

2.6.3.2. อัตราการเพิ่มขนาดของผลึก (Growth Rate)

การเพิ่มขนาดผลึกเป็นกระบวนการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของตัวถูกละลายจากสารละลายไปยังพื้นผิวที่กำลังเพิ่มขนาดผลึก โดยวิธีการแพร่ผ่านของเหลว และเมื่อโมเลกุลของตัวถูกละลายเคลื่อนที่ถึงผิวของผลึก เกิดการจัดเรียงตัวกันบนผิวของผลึก ซึ่งทั้งสองขั้นตอนจะเกิดขึ้นในสารละลายที่มีความอิ่มตัวยังยวดยอนนั้น ผลกระทบของความอิ่มตัวยังยวดยอนต่ออัตราการเพิ่มขนาดของผลึกแสดงไว้ในรูปที่ 2.5

2.6.4. กระบวนการรวมตัวกันของผลึก

โดยทั่วไปอนุภาคที่เกิดขึ้นในกระบวนการเกิดผลึกมักจะไม่อยู่เป็นอนุภาคเดี่ยวๆ แต่มักรวมตัวกันเป็นผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นหรือที่เรียกว่า “agglomeration” ซึ่งเกิดจากการที่ผลึกเคลื่อนที่เข้ามาชนกันแล้วเกิดการเชื่อมกันระหว่างผลึก (crystalline bridge) ดังรูปที่ 2.6 ซึ่งกระบวนการรวมตัวกันนี้ขึ้นอยู่กับความถี่ของการชนกันของผลึกและความสามารถในการเชื่อมผลึกเข้าด้วยกัน ทั้งนี้กระบวนการรวมตัวกันระหว่างผลึกจะเกิดขึ้นในสารละลายที่มีความอิ่มตัวยังยวดยอนนั้น



รูปที่ 2.6 รูปแบบการรวมตัวกันของผลึก

2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.7.1. Han และคณะ, 2004 [15]

มีการศึกษาผลของอัตราการพ่นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และสัดส่วนของ คาร์บอนไดออกไซด์ที่มีผลต่อ เฟส และลักษณะผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตโดยกระบวนการพ่นฟองแก๊ส โดยเตรียมสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ 0.05 M ผสมกับแอมโมเนีย และพ่นแก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับแก๊สไนโตรเจน (N_2) ที่อุณหภูมิ 25°C โดยจุดสิ้นสุดปฏิกิริยาจากการที่ pH ไม่เปลี่ยนแปลง และสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

- ผลของอัตราการพ่นแก๊ส

จากการทดลอง Han และคณะ พบว่าอัตราการพ่นแก๊สต่ำทำให้ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์น้อยลงทำให้เกิดอนุภาครูปทรงกลม และเมื่อความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น อนุภาคทรงกลมของวาเทอร์ไรต์เปลี่ยนไปเป็นแคลไซต์ นั่นคืออัตราการพ่นแก๊สมีผลต่อ เฟส และยังมีผลต่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอีกด้วย ที่อัตราการพ่นแก๊สต่ำใช้เวลานาน เนื่องจากต้องใช้เวลาานเพื่อให้ปริมาณ คาร์บอนไดออกไซด์ เพียงพอ แต่อย่างไรก็ตาม ที่อัตราการพ่นแก๊สสูงกว่า 2 ลิตรต่อ นาที เวลาที่ใช้ไม่แตกต่างกันเนื่องจากความสามารถในการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ และที่จุดสิ้นสุดปฏิกิริยา pH ไม่แตกต่างกันในอัตราพ่นแก๊สที่ต่างกัน

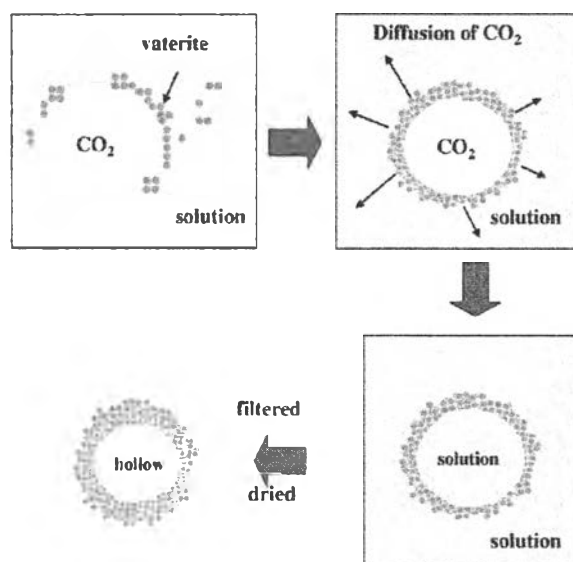
- ผลของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สที่พ่น

Han และคณะ ได้ทำการเปลี่ยนปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมที่พ่น จาก 33.3 vol% เป็น 66.6 vol% พบว่าได้อนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นรูปทรงกลม

2.7.2. Hadiko และคณะ, 2005 [16]

Hadiko และคณะ ได้ทดลองสังเคราะห์อนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตกลวงด้วยการใช้ฟองแก๊สเป็นแม่แบบ โดยการผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงในสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.05 โมล/ลิตร ผสมกับสารละลายแอมโมเนีย และควบคุมขนาดฟองแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้ได้ขนาดเท่ากับ 10 ไมครอน พ่นแก๊สด้วยอัตราเร็ว 3 l/min เป็นเวลา 10 นาที กวนสารละลายอยู่ตลอดเวลา ปฏิกิริยาสิ้นสุดเมื่อ pH มีค่าคงที่ ไม่เปลี่ยนแปลง

Hadiko พบว่ามีการเกิดผลึกสองแบบคือ รอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) และทรงกลม (Spherical) จากตัวอย่างที่ควบคุม pH สุกท้ายเท่ากับ 9.8 และเกิดอนุภาคทรงกลมกลวงเนื่องจากการที่วาเทอร์ไรต์เข้าจับที่ผิวของฟองแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แพร่ออกมา ทำให้เกิดเป็นลักษณะกลวงข้างใน ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แบบจำลองการเกิดแคลเซียมคาร์บอเนตกลวงโดยใช้ฟองแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแม่แบบ

2.7.3. Han และคณะ, 2005 [17]

Han และคณะ, 2005 ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อ เฟส และรูปร่างผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตโดยกระบวนการฟองแก๊ส โดยศึกษาปัจจัยของความเข้มข้นสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ อัตราการฟองแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการฟองแก๊ส และผลจากอัตราการกวนที่ความเร็วรอบต่างๆ โดยสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

- ผลของความเข้มข้นของสารละลายแคลเซียมคลอไรด์

ที่ความเข้มข้น 0.001 M พบอนุภาคทรงกลมขนาด 1-2 ไมครอน แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นพบผลึกแคลเซียมคาร์บอเนตชนิด rhombohedral เพิ่มขึ้นร่วมกับอนุภาคทรงกลม และเมื่อความเข้มข้นของสารละลายแคลเซียมคลอไรด์เท่ากับ 0.3 M ไม่พบอนุภาคทรงกลม คงเหลือแต่ผลึก rhombohedral เนื่องจากอนุภาคทรงกลมของวาเทอร์ไรต์ จะพบที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ำ เมื่อความเข้มข้นของแคลเซียมคลอไรด์เพิ่มขึ้น ทำให้ความเข้มข้นของแคลเซียมไอออนเพิ่ม และสัดส่วนระหว่างแคลเซียมไอออนต่อคาร์บอเนตไอออนเพิ่มขึ้น จึงเกิดผลึกแคลไซด์เพิ่มขึ้น

- ผลของอัตราการฟองแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

เมื่ออัตราการฟองแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงทำให้ความสามารถในการละลายของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แตกต่างกัน เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะของผลึกและเฟส เมื่ออัตราการฟองแก๊สเพิ่มขึ้น ความสามารถในการละลายของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้นทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนและคาร์บอเนตไอออนเพิ่มมากขึ้น เกิดเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Super saturation) นำไปสู่การเกิดนิวเคลียสผลึกและเกิดการตกผลึกอย่างรวดเร็ว ทำให้

จัดขบวนการเปลี่ยนเฟสจากวาเทอร์ไรต์ไปเป็นแคลไซต์ จึงพบอนุภาคทรงกลมเป็นเฟสหลักเมื่อใช้อัตราการพ่นแก๊สสูงๆ ในทางกลับกันเมื่ออัตราการพ่นแก๊สต่ำๆ จะทำให้วาเทอร์ไรต์เปลี่ยนเป็นแคลไซต์

- ผลของอุณหภูมิ

ลักษณะผลึกของ แคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างอุณหภูมิ 25 °C และ 60°C ที่อุณหภูมิ 25°C พบอนุภาคทรงกลม เมื่อทำการตรวจสอบด้วย XRD พบผลึกวาเทอร์ไรต์และแคลไซต์ และที่อุณหภูมิ 60°C พบผลึกรูปเข็มของผลึกอะราโกไนต์ โดยการเกิดอะราโกไนต์อาจเกิดได้ 2 ลักษณะคือ เกิดจากผลึกอะราโกไนต์ที่มาจากผลึกรูปเข็มที่โตในแนวแกน C และอีกรูปแบบ คือ เกิดจากการรวมตัวของผลึกแคลไซต์ขนาดเล็ก

- เวลาที่ใช้ในการพ่นแก๊สและอัตราการกววน

Han และคณะ พบว่าเวลาที่ใช้ไม่มีผลมากนักต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างผลึกและความเร็วรอบในการกววนไม่แสดงผลที่แตกต่างกัน

2.7.4. Feng และคณะ, 2006 [18]

Feng และคณะ ได้ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เกิดจากกระบวนการตกผลึก โดยศึกษาผลของขนาดฟองแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อุณหภูมิ อัตราการพ่นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ ความสัมพันธ์ระหว่าง pH และขนาดอนุภาค โดยใช้สารตั้งต้นคือ สารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งมีผลการทดลองดังต่อไปนี้

- ผลของขนาดฟองแก๊ส

ปฏิกิริยาคาร์บอเนชันเกิดเร็วขึ้นเมื่อพ่นฟองแก๊สให้มีขนาดเล็กลงเนื่องจากการที่ขนาดฟองเล็กลงทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างฟองกับสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ส่งผลต่อขนาดอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้ และขนาดฟองที่เล็กกว่าทำให้ได้การกระจายขนาดอนุภาคในช่วงที่แคบกว่าเมื่อพ่นฟองแก๊สที่ขนาดใหญ่กว่า

- ผลของอัตราการพ่นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มอัตราการพ่นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จาก 3.5 ลิตร/นาที่ เป็น 4 ลิตร/นาที่ ลงในสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีการเติมเทอร์พินอล (Terpineol) อัตราการพ่นแก๊สไม่มีผลกับสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีการเติม EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) แต่อัตราการพ่นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงในสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีการเติม EDTA ที่อุณหภูมิ 80°C มีผลให้ขนาดอนุภาคลดลงเมื่ออัตราการพ่นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 3.5 ลิตร/นาที่ เป็น 4 ลิตร/นาที่

- **ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดคาร์บอนเนชัน**

อุณหภูมิมีผลต่อขนาดอนุภาค แต่ผลของอุณหภูมิอาจเปลี่ยนแปลงไปตามสารตัวเติม (เทอร์พีนอลและ EDTA) นั่นคือ ผลของตัวเติมมีผลมากกว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยในการเติมเทอร์พีนอล ขนาดอนุภาคเฉลี่ยลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ในการเติม EDTA นั้นผลของอุณหภูมิที่เพิ่มเป็น 80°C เกิดผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

- **ผลของความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์**

ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 100% และ 25% ในแก๊สที่พ่นทำให้ขนาดอนุภาคมีความแตกต่างกันน้อยมาก

- **ความสัมพันธ์ระหว่าง pH และขนาดอนุภาค**

ที่ pH สูง อนุภาคเฉลี่ยมีขนาดเล็ก อันเป็นผลของ pH ที่มีต่อการเกิดนิวเคลียสผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนต ตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตจะเกิดมากขึ้นที่ pH สูง

จากงานวิจัยต่างๆ ที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าการเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตโดยการพ่นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หรือ แก๊สผสมของคาร์บอนไดออกไซด์กับแก๊สไนโตรเจนเพื่อให้เกิดการตกตะกอน แต่ยังไม่มีการเปรียบเทียบผลของการพ่นอากาศซึ่งมีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นส่วนผสมในงานวิจัยนี้จึงทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการพ่นอากาศและแก๊สผสมที่มีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นส่วนประกอบ