บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

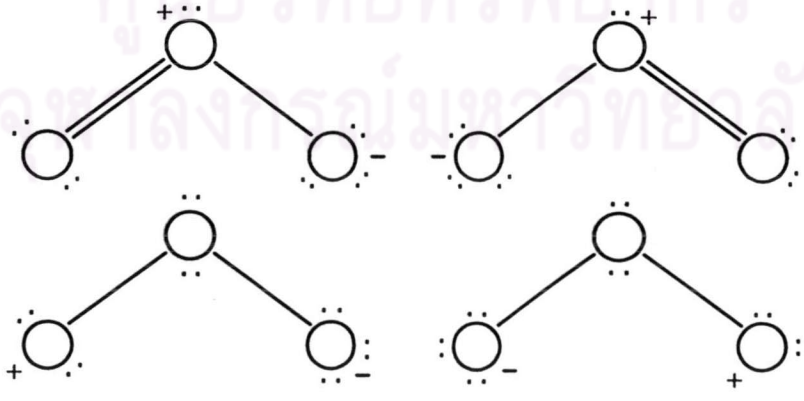
2.1 โอโซน

2.1.1 คุณลักษณะของโอโซน

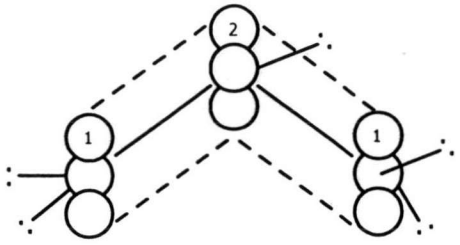
โอโซนคือก๊าซสีน้ำเงินอ่อนที่ประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจนสามอะตอมต่อเชื่อมกัน โดยมีมุมระหว่างพันธะทั้งสองข้าง 116 องศา 49 ลิปดา พันธะระหว่างอะตอมออกซิเจนมีความยาว 1.278 อังสตรอม และแสดงคุณสมบัติมีขั้วอ่อนๆ

รูปที่ 2.1 *โมเลกุลโอโซน*

อะตอมออกซิเจนสามอะตอมภายในโมเลกุลโอโซนจะมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า เรโซแนนซ์ (resonance) ดังรูปที่ 2.2 และสามารถเขียนภาพแสดงโครงสร้างโมเลกุลอย่างง่ายได้ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.2 *ปรากฏการณ์เรโซแนนซ์ภายในโมเลกุลโอโซน*



รูปที่ 2.3 *โครงสร้างอย่างง่ายของโมเลกุลโอโซน*

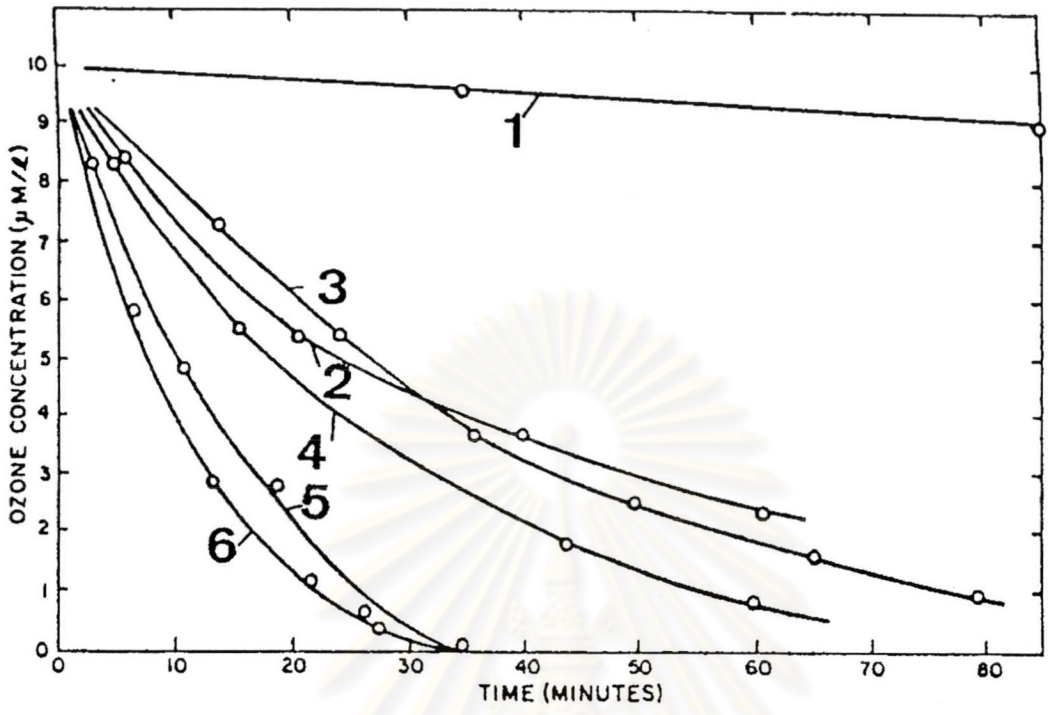
จากโครงสร้างโมเลกุลของโอโซนแสดงให้เห็นถึงความไม่มีเสถียรภาพ ดังจะเห็นได้จากค่าพลังงานการก่อเกิด (Energy of formation) ของโอโซนมีค่า 38.86 กิโลแคลอรีต่อโมลเทียบกับก๊าซออกซิเจนที่มีค่าเท่ากับศูนย์ โดยที่อุณหภูมิห้องโมเลกุลโอโซนสองโมเลกุลสามารถทำปฏิกิริยากันเองเกิดเป็นก๊าซออกซิเจน

โอโซนเป็นสารที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์ได้ดี เนื่องจากมีค่าอิเล็กโตรเนกาทีฟออกซิเดชันโพเทนเชียล (electronegative oxidation potential) ที่สูงมาก โอโซนจึงสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารอื่นๆได้มากมาย ไม่ว่าจะเป็นกลุ่มฟังก์ชันของสารอินทรีย์เช่น โอเลฟินิก (olefinic) อะซิทิลเลนิก (acetylenic) พันธะคู่หรือพันธะสามระหว่างอะตอมคาร์บอน พันธะระหว่างคาร์บอนกับไนโตรเจน พันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจนในโมเลกุลอัลกอฮอล์ (alcohols) อีเทอร์ (ethers) อัลดีไฮด์ (aldehydes) เอมีน (amines) หรือโมเลกุลของสารจำพวกซัลไฟด์ (sulfides) ซัลโฟไซด์ (sulfoxides) ฟอสไฟด์ (phosphines) ฟอสไฟท์ (phosphites) รวมถึงพันธะระหว่างคาร์บอนกับโลหะต่างๆ

โอโซนบริสุทธิ์มีจุดหลอมเหลวที่ –192.5±0.4 องศาเซลเซียส และมีจุดเดือดที่ –111.9±0.3 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดโอโซนจะควบแน่นเป็นของเหลวสีน้ำเงินเข้มที่มีคุณสมบัติระเบิดได้ง่าย ของผสมระหว่างโอโซนกับออกซิเจนทั้งในสภาวะของเหลวและก๊าซที่มีความเข้มข้นของโอโซนมากกว่าร้อยละ 20 มีคุณสมบัติระเบิดได้เช่นเดียวกันหากได้รับพลังงานกระตุ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยา การกระแทก ประกายไฟฟ้า หรือการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างกะทันหัน

2.1.2 เสถียรภาพของโอโซน

โอโซนในสถานะก๊าซจะมีครึ่งชีวิต (half life) ค่อนข้างนาน กล่าวคือประมาณ 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่อละลายอยู่ในของเหลวเวลาครึ่งชีวิตจะสั้นลงอย่างมาก มีการทดลองพบว่าโอโซนที่ละลายในน้ำกลั่นมีเวลาครึ่งชีวิตเพียงประมาณ 20 นาทีเท่านั้น และเมื่อความบริสุทธิ์ของน้ำลดลง เวลาครึ่งชีวิตของโอโซนที่ละลายอยู่ในน้ำจะยิ่งสั้นลง



รูปที่ 2.4 *อัตราการสลายตัวของโอโซนในน้ำชนิดต่างๆที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส [Rice และคณะ, 1986] (1 = น้ำกลั่นสองครั้ง (double-distilled water), 2 = น้ำกลั่น (distilled water), 3 = น้ำประปา (tap water), 4 = น้ำผิวดินที่มีความกระด้างต่ำ (low hardness groundwater), 5 = น้ำกรองจากทะเลสาบ Zurich (filtered water from Lake Zurich), 6 = น้ำกรองจากแม่น้ำ Bodensee (filtered water from the Bodensee))*

จากรูปจะเห็นได้ว่าเวลาครึ่งชีวิตของโอโซนที่ละลายอยู่ในน้ำมีค่าอยู่ในช่วงต่ำกว่า 10 นาทีในน้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติไปจนมากกว่า 1 ชั่วโมงในน้ำกลั่นสองครั้ง และจากคุณสมบัติความไม่เสถียรของโอโซนดังกล่าวมาแล้ว จึงทำให้ไม่สามารถผลิตโอโซนเก็บไว้เป็นเวลานานได้ จำเป็นต้องทำการผลิตและนำมาใช้งานในทันที

2.1.3 การผลิตโอโซน

โอโซนเกิดจากการแยกตัวแล้วกลับมารวมตัวกันใหม่อีกครั้งของโมเลกุลออกซิเจน แต่ปฏิกิริยาดังกล่าวไม่สามารถเกิดได้เองในสภาวะปกติ อีกทั้งโมเลกุลโอโซนมีคุณสมบัติสลายตัวได้ง่าย

$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3 \qquad 2.1$$

พลังงานสุทธิที่ใช้ในการก่อตัวเกิดเป็นโอโซนมีค่า 142.3 กิโลจูลต่อโมล โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังสมการ

$$O_2 + energy \rightarrow O^\circ + O^\circ \qquad 2.2$$

$$O^\circ + O_2 \rightarrow O_3 \qquad 2.3$$

กระบวนการผลิตโอโซนมีหลายวิธีโดยสามารถแบ่งตามหลักการที่ใช้ได้ดังนี้

2.1.3.1 การทำปฏิกิริยาโฟโตเคมิคอล (Photochemical Reactions)

การผลิตโอโซนด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาโฟโตเคมิคอล (Photochemical) เป็นการเลียนแบบการแผ่รังสีอัลตราไวโอเลตจากดวงอาทิตย์มายังโลก ซึ่งก่อให้เกิดโอโซนในชั้นบรรยากาศ โดยใช้คุณสมบัติของแสงอัลตราไวโอเลตที่ความยาวคลื่น 185 นาโนเมตรจะทำให้เกิดโอโซน ขณะที่แสงอัลตราไวโอเลตที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตรจะทำลายโอโซนดังสมการที่ 2.4 และการผลิตโอโซนโดยวิธีนี้พบว่าประสิทธิภาพสูงสุดของเครื่องผลิตที่ใช้หลักการนี้จะอยู่ในช่วง 16-20 กรัมโอโซนต่อกิโลวัตต์ชั่วโมง

$$3O_2 \underset{254nm}{\overset{185nm}{\rightleftarrows}} 2O_3 \qquad 2.4$$

2.1.3.2 วิธีเรดิโอเคมิคอล (Radiochemical Generation หรือ Cold Plasma)

วิธีเรดิโอเคมิคอลเป็นการนำโมเลกุลออกซิเจนไปผ่านนิวตรอนที่มีพลังงานสูงเช่น รังสีแกมมาหรือรังสีเบตา ซึ่งจะทำให้โมเลกุลออกซิเจนรวมตัวกันเกิดเป็นโอโซน ด้วยวิธีการนี้จำเป็น

ต้องใช้อุปกรณ์ที่ค่อนข้างสลับซับซ้อนและต้องใช้ออกซิเจนที่อยู่ในรูปของเหลว โดยเครื่องผลิตที่ใช้หลักการนี้จะมีประสิทธิภาพสูงสุดของเครื่องผลิตอยู่ในช่วง 30-40 กรัมโอโซนต่อกิโลวัตต์ชั่วโมง

2.1.3.3 **วิธีอิเล็กโตรไลติก** (Electrolytic Generation **หรือ** Corona discharge)

วิธีอิเล็กโตรไลติกเป็นการผลิตโอโซนโดยการใช้ประจุไฟฟ้าเหนี่ยวนำให้โมเลกุลก๊าซออกซิเจนเกิดการแตกตัว ซึ่งมีหลักการคล้ายกับการเกิดโอโซนตามธรรมชาติภายหลังการเกิดฟ้าแลบ โดยจะปล่อยไฟฟ้ากระแสตรงไปยังขั้วไฟฟ้า และให้ก๊าซเคลื่อนที่ผ่านขั้วไฟฟ้าทั้งสอง วิธีการนี้ค่อนข้างง่ายและมีประสิทธิภาพพอสมควร

ตารางที่ 2.1 *คุณลักษณะเด่นและด้อยของกระบวนการผลิตโอโซนวิธีต่างๆ*

วิธี	คุณลักษณะเด่น	คุณลักษณะด้อย
Photochemical Reactions	- ต้นทุนการผลิตต่ำ - การควบคุมสภาวะการผลิตทำได้ง่าย	- ความเข้มข้นของโอโซนที่ผลิตได้มีค่าไม่สูงนัก - ความเข้มข้นของโอโซนที่ผลิตได้ขึ้นกับอัตราการป้อนก๊าซ ไม่สามารถควบคุมความเข้มข้นได้อย่างอิสระ - หลอดไฟจะเสื่อมสภาพตามเวลาที่ใช้และต้องเปลี่ยนตามระยะเวลาที่กำหนด (โดยทั่วไปประมาณ 10,000 ชั่วโมง)
Radiochemical Generation	- ความเข้มข้นของโอโซนที่ผลิตได้มีค่าค่อนข้างสูง - การควบคุมสภาวะการผลิตทำได้ง่าย - ไม่ต้องเปลี่ยนหลอดไฟ	- ความเข้มข้นของโอโซนที่ผลิตได้ขึ้นกับอัตราการป้อนออกซิเจน ไม่สามารถควบคุมความเข้มข้นได้อย่างอิสระ - ต้นทุนการผลิตปานกลาง
Electrolytic Generation	- ต้นทุนการผลิตค่อนข้างต่ำ - การควบคุมสภาวะการผลิตทำได้ง่าย	- ความเข้มข้นของโอโซนที่ผลิตได้มีค่าค่อนข้างต่ำ - ต้องการการบำรุงรักษา

2.1.4 **การใช้ประโยชน์จากโอโซน**

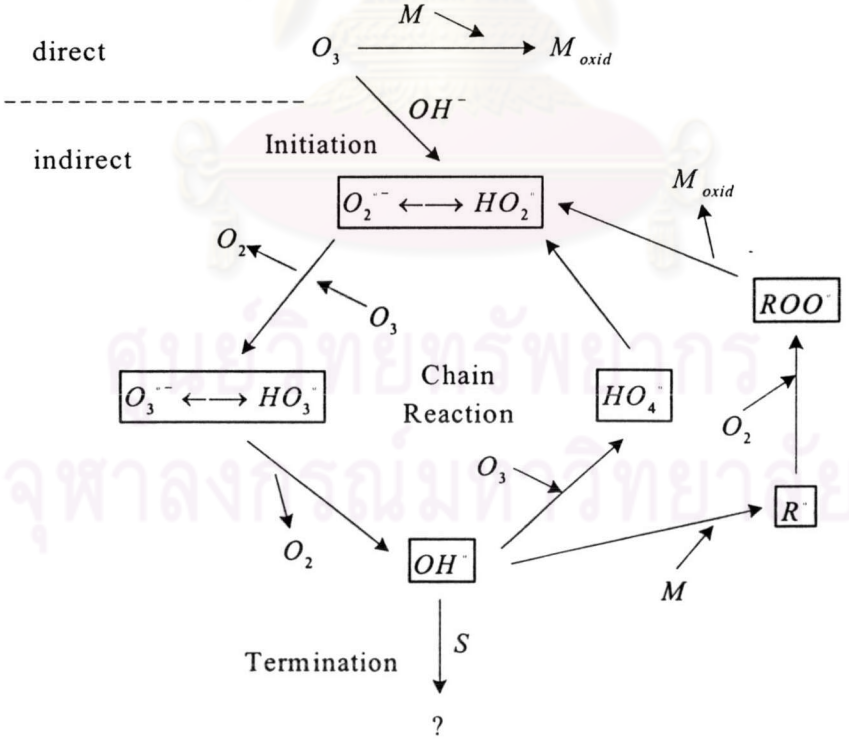
โอโซนเป็นสารออกซิไดส์ที่ดี จึงนำไปใช้ในวัตถุประสงค์ต่างๆ เช่น การกำจัดสี กลิ่น รส ลดความขุ่น และกำจัดสารอินทรีย์ นอกจากนั้นสามารถนำไปใช้กำจัดเชื้อโรคได้อย่างมีประสิทธิภาพโดยไม่ต้องใช้สารเคมีอื่นๆช่วย เช่น ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำดื่ม ใช้ฆ่าเชื้อในสระว่ายน้ำ เป็นต้น ซึ่ง

การนำโอโซนไปใช้งานนี้พบตั้งแต่ปี 1906 โดยได้มีการศึกษาผลของโอโซนที่มีต่อระบบการย่อยอาหารของปลาหลายชนิด และมีการนำโอโซนมาใช้ในอุตสาหกรรมการเลี้ยงปลาที่มีการนำน้ำกลับมาใช้ใหม่

2.1.5 ปฏิกิริยาที่เกี่ยวเนื่องกับโอโซน

โอโซนเป็นสารที่มีความสามารถในการออกซิไดส์สูงมากทำให้โมเลกุลโอโซนที่ละลายอยู่ในน้ำมีความไม่เสถียรอย่างยิ่ง โอโซนส่วนหนึ่งจะทำปฏิกิริยากับสารที่อยู่ในน้ำ และอีกส่วนหนึ่งจะสลายตัว การสลายตัวของโอโซนเป็นปฏิกิริยาต่อเนื่องที่มีความซับซ้อนซึ่งก่อให้เกิดสารประกอบอีกหลายชนิด การสลายตัวอาจเกิดขึ้นจากสารที่อยู่ในน้ำ เช่น ไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxide ions) หรือการถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเลต [Gottschalk และคณะ, 2000]

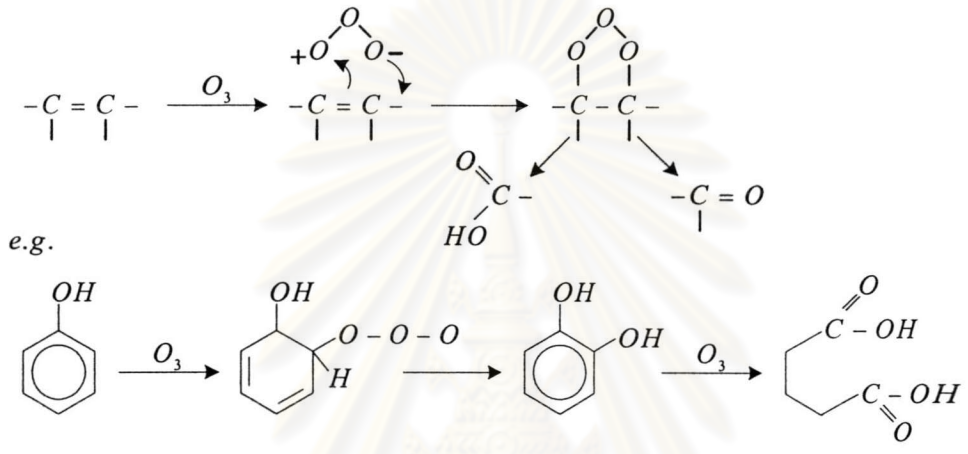
กลไกการเข้าทำปฏิกิริยาของโอโซนสามารถแบ่งได้สองลักษณะได้แก่ การทำปฏิกิริยาทางตรงของโอโซนกับสารประกอบต่างๆและการทำปฏิกิริยาทางอ้อมโดยโอโซนจะก่อให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคอล (hydroxyl radicals) ที่สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบต่างๆได้ซึ่งภาพรวมของการทำปฏิกิริยาทั้งทางตรงและทางอ้อมสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 *กลไกการเข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบต่างๆของโอโซน [Gottschalk และคณะ, 2000] (S: ตัวยับยั้งปฏิกิริยา, R: ผลิตภัณฑ์, M: โมเลกุลสารอินทรีย์ขนาดเล็ก)*

2.1.5.1 **ปฏิกิริยาทางตรง** (direct reaction)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันทางตรงระหว่างสารประกอบอินทรีย์กับโอโซนเป็นปฏิกิริยาที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำ โดยมีค่าคงที่ของปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 1.0-10^3 $M^{-1}s^{-1}$ โมเลกุลโอโซนจะเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะที่มีความไม่อิ่มตัว (unsaturated bond) โดยใช้โครงสร้างโมเลกุลที่แสดงความเป็นขั้วเหนี่ยวนำพันธะดังกล่าว ซึ่งสามารถแสดงเป็นสมการได้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 *ปฏิกิริยาทางตรงของโอโซน [Gottschalk และคณะ, 2000]*

2.1.5.2 **ปฏิกิริยาทางอ้อม** (indirect reaction)

ปฏิกิริยาทางอ้อมเกิดจากการสลายตัวของโอโซนที่ก่อให้เกิดสารที่มีความสามารถในการออกซิไดส์สูงเช่น ไฮดรอกซิลแรดิคอล (hydroxyl radicals, HO°) ซึ่งมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว (k = 10^8-10^{10} $M^{-1}s^{-1}$) กลไกการเข้าทำปฏิกิริยาของแรดิคอลมีความซับซ้อนและถูกรบกวนได้ง่ายจากสารอื่นๆ ทั้งนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็นสามส่วนดังนี้

Initiation step

ปฏิกิริยาระหว่างโอโซนกับไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxide ions) ทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนแรดิคอล (superoxide anion radical, $O_2^{\circ -}$) และไฮโดรเปอร์-โรซิลแรดิคอล (hydroperoxyl radical, HO_2°)

$$O_3 + OH^- \longrightarrow O_2^{\circ -} + HO_2^{\circ} \qquad k_I = 70\ M^{-1}s^{-1} \qquad 2.5$$

ไฮโดรเปอร์โรซิลแรดิคอลอยู่ในสมดุลกรดเบสดังสมการที่ 2.6

$$HO_2^{\circ} \rightleftharpoons O_2^{\circ-} + H^+ \qquad pK_a = 4.8 \qquad 2.6$$

Radical Chain

ซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนแรดิคอล($O_2^{\circ-}$)จะทำปฏิกิริยากับโอโซนได้โอโซนไนด์-แอนไอออนแรดิคอล($O_3^{\circ-}$) ซึ่งจะสลายตัวในทันทีดังสมการที่ 2.7-2.9

$$O_3 + O_2^{\circ-} \longrightarrow O_3^{\circ-} + O_2 \qquad k_2 = 1.6*10^9\ M^{-1}s^{-1} \qquad 2.7$$

$$HO_3^{\circ} \rightleftharpoons O_3^{\circ-} + H^+ \qquad pK_a = 6.2 \qquad 2.8$$

$$HO_3^{\circ} \longrightarrow OH^{\circ} + O_2 \qquad k_3 = 1.1*10^8\ M^{-1}s^{-1} \qquad 2.9$$

OH° สามารถทำปฏิกิริยากับโอโซนดังสมการที่ 2.10

$$OH^{\circ} + O_3 \longrightarrow HO_4^{\circ} \qquad k_4 = 2.0*10^9\ M^{-1}s^{-1} \qquad 2.10$$

$$HO_4^{\circ} \longrightarrow O_2 + HO_2^{\circ} \qquad k_5 = 2.8*10^4\ s^{-1} \qquad 2.11$$

OH_4° จะสลายตัวได้เป็นออกซิเจนและไฮโดรเปอร์โรซิลแรดิคอลซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ใหม่ดังสมการที่ 2.5 ทำให้เกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ โดยมีโมเลกุลสารอินทรีย์อื่นๆทำหน้าที่ส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยา (promoter) และหมู่ฟังก์ชันบางส่วนจะทำปฏิกิริยากับ OH° ได้แรดิคอลของสารอินทรีย์ (organic radical, R°) ดังสมการที่ 2.12

$$H_2R + OH^{\circ} \longrightarrow HR^{\circ} + H_2O \qquad 2.12$$

ถ้ามีออกซิเจนในระบบจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาลูกโซ่อีกครั้ง ดังสมการที่ 2.13 ถึง 2.15

$$HR^{\circ} + O_2 \longrightarrow HRO_2^{\circ} \qquad 2.13$$

$$HRO_2^{\circ} \longrightarrow R + HO_2^{\circ} \qquad 2.14$$

$$HRO_2^{\circ} \longrightarrow RO + OH^{\circ} \qquad 2.15$$

Termination Step

โมเลกุลสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์บางตัวสามารถทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิล-แรดิคอล (hydroxyl radical, OH°) ได้สารที่มีคุณสมบัติเป็นตัวยับยั้งปฏิกิริยาลูกโซ่ เช่น ไบคาร์บอเนต (bicarbonate) และคาร์บอเนต (carbonate)

การเข้าทำปฏิกิริยาของไบคาร์บอเนตและคาร์บอเนตจะเพิ่มช่วงอายุ (life time) ของโอโซนเพราะไบคาร์บอเนตและคาร์บอเนตจะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลแรดิคอลทำให้ปริมาณไฮดรอกซิลแรดิคอลที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับโอโซนดังสมการที่ 2.10 ลดลง ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.16 และ 2.17

$$OH^{\circ} + CO_3^{2-} \longrightarrow OH^- + CO_3^{\circ-} \qquad k_6 = 4.2*10^8\ M^{-1}s^{-1} \qquad 2.16$$

$$OH^{\circ} + HCO_3^- \longrightarrow OH^- + HCO_3^{\circ} \qquad k_7 = 1.5*10^7\ M^{-1}s^{-1} \qquad 2.17$$

ปฏิกิริยาลูกโซ่อาจถูกยับยั้งโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างแรดิคอลสองโมเลกุล เช่น

$$OH^{\circ} + HO_2^{\circ} \longrightarrow O_2 + H_2O \qquad k_8 = 3.7*10^{10}\ M^{-1}s^{-1} \qquad 2.18$$

ในแหล่งน้ำตามธรรมชาติ อัตราการสลายตัวของโอโซนขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ความเป็นกรดด่าง อุณหภูมิ ปริมาณสารอินทรีย์ รวมถึงความเข้มข้นของไบคาร์บอเนต (bicarbonate) และคาร์บอเนต (carbonate) นอกจากนี้ยังมีโมเลกุลสารอีกหลายตัวที่ทำหน้าที่เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ตัวส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยา และตัวยับยั้งปฏิกิริยา ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 *ตัวอย่างตัวเริ่มปฏิกิริยา ตัวส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยา และตัวยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาสลายตัวของโอโซนในน้ำ [Staehelin และ Hoigné, 1983]*

ตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator)	ตัวส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยา (promoter)	ตัวยับยั้งปฏิกิริยา (scavenger)
OH^- H_2O_2 / HO_2^- Fe^{2+}	Human acid Aryl-R Primary and secondary alcohols	HCO_3^- / CO_3^{2-} PO_3^{4-} human acid alkyl-R tert-butyl alcohol (TBA)

2.1.6 ข้อจำกัดและอุปสรรคในการใช้งานโอโซน

ข้อจำกัดที่สำคัญของการใช้งานโอโซนคือ ต้องทำการผลิตโอโซนเพื่อนำมาใช้งานในทันที ไม่สามารถผลิตเพื่อเก็บไว้ใช้งานในระยะเวลานาน ทั้งนี้เพราะโอโซนจะสลายตัว ดังนั้นการนำโอโซนมาใช้งานจึงต้องพิจารณาปัจจัยที่ส่งผลต่อการสลายตัวของโอโซนดังต่อไปนี้

ก. โอโซนจะมีอัตราการสลายตัวเร็วขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นจึงควรใช้ก๊าซเย็นป้อนเข้าระบบเพื่อช่วยควบคุมระบบไม่ให้มีอุณหภูมิสูงเมื่อเกิดปฏิกิริยา

ข. โอโซนสามารถสลายตัวได้ด้วยสาเหตุหลายประการ เช่น เมื่อโมเลกุลโอโซนชนกันเอง โมเลกุลโอโซนชนกับอะตอมออกซิเจน หรือโมเลกุลโอโซนถูกชนด้วยอิเล็กตรอน ดังนั้นในการผลิตโอโซนด้วยวิธีอิเล็กโตรไลติกจึงต้องจำกัดพลังงานที่ให้กับขั้วไฟฟ้า ซึ่งส่งผลให้ค่าความเข้มข้นของโอโซนที่ผลิตได้มีค่าจำกัด

ค. เนื่องจากโอโซนเป็นสารที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สูงมาก จึงอาจออกซิไดซ์กับสารใดๆที่อยู่ในระบบ ดังนั้นจึงต้องพิจารณาเลือกใช้วัสดุที่มีความสามารถทนต่อการถูกออกซิไดซ์ได้ดี

ง. ก๊าซไนโตรเจนสามารถทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนพลังงานสูงเกิดเป็นออกไซด์ของไนโตรเจน ดังนั้นเพื่อให้ได้โอโซนความเข้มข้นสูง จึงควรใช้ก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์ป้อนให้กับเครื่องผลิตโอโซน

2.1.7 การตรวจวัดโอโซน

การวัดปริมาณโอโซนเป็นสิ่งจำเป็นในการศึกษาลักษณะการถ่ายเทโอโซน วิธีการวัดปริมาณโอโซนมีหลายวิธีได้แก่

2.1.7.1 วิธีไอโอโดเมตริก (Iodometric method)

วิธีไอโอโดเมตริกเป็นวิธีวิเคราะห์หาความเข้มข้นของโอโซนที่สามารถหาปริมาณโอโซนได้ทั้งในวัฏภาคก๊าซและของเหลว วิธีวิเคราะห์นี้ทำปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลวโดยการใช้สารละลายเป็นตัวดูดซึมและทำปฏิกิริยา โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างโอโซนกับสารละลายโปแทสเซียม-ไอโอไดด์ (potassium iodide, *KI*) ดังนั้นในการวัดปริมาณโอโซนในก๊าซจะต้องผ่านก๊าซตัวอย่างที่ต้องการวัดลงในสารละลายโปแทสเซียมไอโอไดด์ และการวัดปริมาณโอโซนในของเหลวเป็นการนำของเหลวตัวอย่างผสมกับสารละลายโปแทสเซียมไอโอไดด์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถแสดงได้

ดังสมการที่ 2.19 โดยไอโอไดด์ (I^-) ที่อยู่ในสารละลายโปแทสเซียมไอโอไดด์จะถูกออกซิไดส์โดยโอโซนได้เป็นไอโอดีน (I_2)

$$2KI + O_3 + H_2O \longrightarrow I_2 + O_2 + 2KOH \qquad 2.19$$

ปริมาณโอโซนสามารถหาได้โดยเทียบจากปริมาณสารที่ทำปฏิกิริยาในสารละลายซึ่งแบ่งเป็นสองวิธี ได้แก่

ก. แอบซอปไทโอเมตรี (Absorptiometry)

วิธีนี้จะวัดปริมาณไอโอไดด์ที่เหลือในสารละลายเพื่อนำไปเทียบหาปริมาณโอโซนในก๊าซตัวอย่างที่ถูกทำปฏิกิริยา

ข. คอโลเมตรี (Coulometry)

วิธีนี้จะวัดปริมาณไอโอดีนที่เกิดขึ้นซึ่งเป็นสัดส่วนกับโอโซนที่ถูกดูดซึมและทำปฏิกิริยาในสารละลาย โดยการไทเทรตทันทีด้วยสารละลายโซเดียมไทโอซัล-เฟต ($Na_2S_2O_3$) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการที่ 2.20 ซึ่งความเข้มข้นของโอโซนสามารถคำนวณได้จากปริมาณโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไป [APHA., 1989]

$$3I_2 + 6S_2O_3^{2-} \longrightarrow 6I^- + 3S_4O_6^{2-} \qquad 2.20$$

2.1.7.2 วิธีการวัดปริมาณแสงอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet photometric method)

โอโซนมีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นอัลตราไวโอเลต โดยความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนสูงสุดคือ 254 นาโนเมตร ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตรจะลดลงเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นโอโซนตามกฎของ Lambert-Beer ดังสมการ

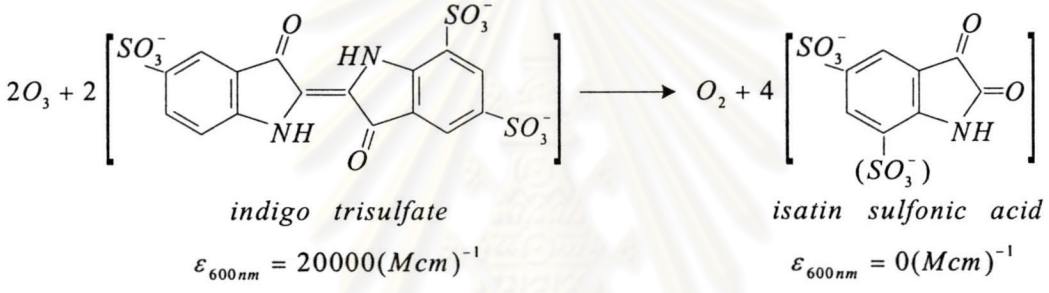
$$I_1 = I_0 10^{\varepsilon c(M) l} \qquad 2.21$$

การวัดปริมาณโอโซนด้วยวิธีการวัดปริมาณแสงอัลตราไวโอเลตนี้สามารถหาปริมาณโอโซนได้ทั้งในวัฏภาคก๊าซและของเหลว โดยความเข้มข้นสูงสุดที่สามารถวัดได้ด้วยวิธีนี้คือ 150 มิลลิกรัมต่อลิตรสำหรับการหาความเข้มข้นในของเหลว และ 600 มิลลิกรัมต่อลิตรสำหรับการหาความเข้มข้นในก๊าซ

2.1.7.3 **วิธีอินดิโก** (Indigo method)

วิธีอินดิโกเป็นวิธีวิเคราะห์หาความเข้มข้นของโอโซนที่ละลายอยู่ในน้ำโดยอาศัยหลักการว่าในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด โอโซนจะทำให้สีของสารละลายอินดิโกไทรซัลเฟต (indigo trisulfate) จางลง โดยสีที่หายไปสามารถวัดได้ในรูปค่าการดูดกลืน (absorbance) ซึ่งจะมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของโอโซน

โมเลกุลของอินดิโกไทรซัลเฟตประกอบด้วยพันธะคู่ของคาร์บอนเพียงพันธะเดียวที่สามารถทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับโอโซนดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 *ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอินดิโกไทรซัลเฟตด้วยโอโซน [Rice และคณะ, 1986]*

การวิเคราะห์ปริมาณโอโซนด้วยวิธีนี้ควรทำการวัดภายในเวลาหกชั่วโมงนับจากเริ่มเกิดปฏิกิริยา เพราะโมเลกุลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกไซด์ของสารอินทรีย์สามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายอินดิโกได้ในอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยากับโอโซนมาก

2.1.7.4 **วิธีเคมิลูมิเนสเซนซ์** (Chemiluminescence Method)

วิธีเคมิลูมิเนสเซนซ์เป็นวิธีวิเคราะห์หาความเข้มข้นของโอโซนที่ละลายอยู่ในน้ำโดยอาศัยหลักการว่ามีสารบางชนิดที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับโอโซนและเมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะให้แสงสว่างเกิดขึ้น โดยค่าความเข้มแสงที่เกิดขึ้นจะแปรผันตรงกับปริมาณโอโซนในสารละลายตัวอย่าง ตัวอย่างสารเคมีที่สามารถนำมาใช้วิเคราะห์ด้วยวิธีนี้แสดงในตารางที่ 2.3 โดยเรียงตามลำดับความเข้มแสงที่เกิดขึ้นเมื่อทำปฏิกิริยากับโอโซน

ตารางที่ 2.3 *สารเคมีที่นำมาใช้วิเคราะห์หาปริมาณโอโซนด้วยวิธีเคมิลูมิเนสเซนซ์*

1.	Benzoflavin
2.	Acridine Yellow
3.	Indigotrisulfate
4.	Fluorescein
5.	Eosin Y
6.	Rhodamin B
7.	Chromotropic acid

2.1.7.5 วิธีการใช้เยื่อแผ่น (Membrane Ozone Electrode Method)

วิธีการใช้เยื่อแผ่นเป็นวิธีวิเคราะห์หาความเข้มข้นของโอโซนในน้ำโดยอาศัยหลักการว่าโอโซนที่อยู่ในน้ำจะแพร่ผ่านเยื่อแผ่นแล้วเกิดปฏิกิริยา ขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้ประกอบด้วยทองเป็นขั้วคาโทด (cathode) เงินเป็นขั้วอาโนด (anode) และสารละลายซิลเวอร์โบรไมด์ ($AgBr$) โปแทสเซียมซัลเฟต (K_2SO_4) หรือโปแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) โดยมีเทฟลอน (teflon) เป็นเยื่อแผ่น ทั้งนี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วคาโทดและอาโนดแสดงดังสมการที่ 2.22 และ 2.23

คาโทด: $$O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_2 + H_2O \qquad (2.22)$$

อาโนด: $$4Ag \longrightarrow 2Ag^+ + 2e^- \qquad (2.23)$$

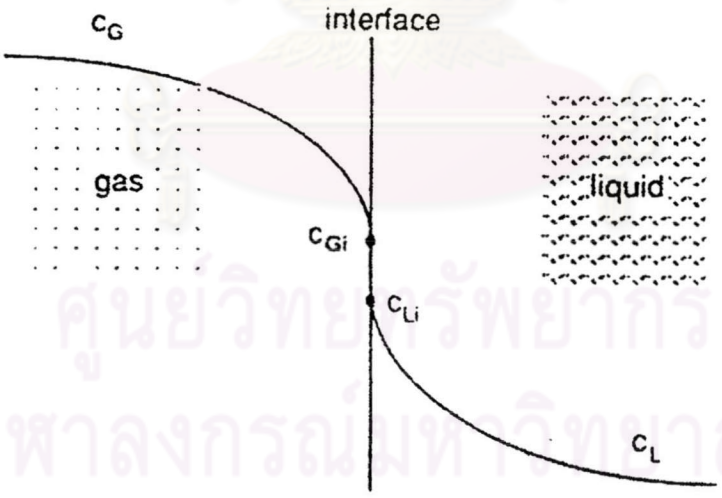
เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นจะมีกระแสไฟฟ้าไหลซึ่งค่ากระแสไฟฟ้านี้จะเป็นสัดส่วนกับค่าความเข้มข้นของโอโซนในสารละลาย วิธีการนี้มักใช้กรณีต้องการวัดค่าอย่างต่อเนื่อง

2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายเทมวลสารระหว่างวัฏภาค

2.2.1 ทฤษฎีฟิล์ม

โอโซนที่ผลิตจากเครื่องผลิตโดยทั่วไปอยู่ในรูปของส่วนผสมในอากาศหรือในก๊าซออกซิเจนในกรณีต้องการความเข้มข้นสูง ในการนำก๊าซโอโซนที่ผลิตได้ไปใช้กำจัดมลพิษทางน้ำจำเป็นต้องทำให้โอโซนอยู่ในรูปของเหลวซึ่งโดยทั่วไปนิยมนำก๊าซโอโซนมาสัมผัสกับน้ำเพื่อให้โอโซนละลายลงในน้ำ ดังนั้นการถ่ายเทมวลสารจากวัฏภาคก๊าซไปยังวัฏภาคของเหลวและตัวแปรที่เกี่ยวข้องจึงเป็นปัจจัยที่ควรคำนึงถึงในการพิจารณาประสิทธิภาพของระบบที่ใช้โอโซน

การถ่ายเทมวลสารระหว่างวัฏภาคเป็นการส่งผ่านมวลสารจากวัฏภาคหนึ่งไปยังอีกวัฏภาคหนึ่งผ่านผิวสัมผัส ขณะเกิดการถ่ายเทมวลสารจะมีความต้านทานการถ่ายเท (resistance) เกิดขึ้น ความต้านทานดังกล่าวทำให้ความเข้มข้นของสารจะค่อยๆลดลงจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ เช่น ในปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลสารจากวัฏภาคก๊าซไปยังวัฏภาคของเหลว ความเข้มข้นของสารในวัฏภาคก๊าซจะค่อยๆลดลงเมื่อเข้าใกล้ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาค ก่อให้เกิดชั้นของความเข้มข้น (concentration gradient) บริเวณใกล้ผิวสัมผัสในแต่ละวัฏภาคดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 *ชั้นของความเข้มข้นบริเวณใกล้ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคก๊าซกับวัฏภาคของเหลว*
[Gottschalk และคณะ, 2000]

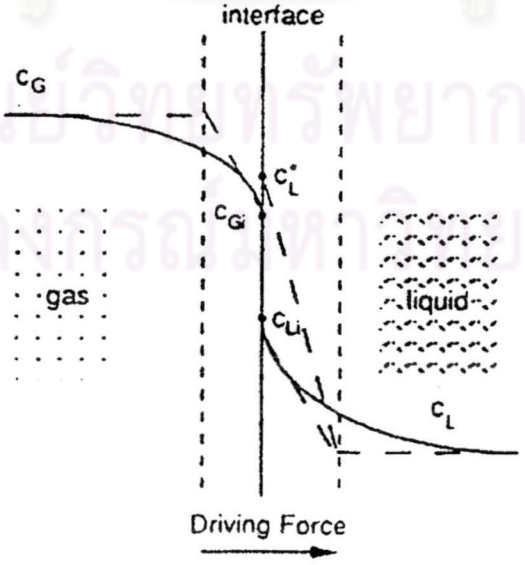
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ความต้านทานการถ่ายเทมวลสารในแต่ละวัฏภาคประกอบด้วยสองส่วน ได้แก่ ความต้านทานการแพร่ในชั้นการไหลแบบราบเรียบ (laminar) และความต้านทานในส่วนของสารละลาย (bulk fluid) จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่าค่าความต้านทานในสารละลายมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับความต้านทานในชั้นการไหลแบบราบเรียบ โดยกฎการแพร่ของฟิกค์ (Fick's law of diffusion) เป็นทฤษฎีพื้นฐานที่ใช้ในการพัฒนาทฤษฎีอื่นๆเพื่ออธิบายปรากฏการณ์ถ่ายเทมวลผ่านชั้นการการไหลแบบราบเรียบดังกล่าว [Gottschalk และคณะ, 2000]

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์ถ่ายเทมวลมีความหลากหลายทั้งสมมุติฐานและสภาวะขอบเขต (boundary condition) แต่ส่วนใหญ่จะทำนายว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในชั้นการไหล (k, film mass transfer coefficient) แปรผันตามค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (D, molecular diffusion coefficient) ยกกำลัง n โดย n มีค่าอยู่ในช่วง 0.5 ถึง 1 ขึ้นกับความปั่นป่วนของของไหลในระบบ [Gottschalk และคณะ, 2000] ดังสมการ

$$k \propto D^n \qquad 2.24$$

ค่า n ในสมการที่ 2.24 ขึ้นกับความปั่นป่วนของของไหล โดยมีผู้เสนอทฤษฎีเพื่อใช้อธิบายว่าในสภาวะที่มีความปั่นป่วนสูงค่า n จะมีค่าเข้าใกล้ 0.5 (surface renewal หรือ penetration theory) แต่ถ้าระบบมีความราบเรียบค่า n จะเข้าใกล้ 1.0 ซึ่งกรณีค่า n เท่ากับ 1 (ทฤษฎีฟิล์ม, film theory) [Gottschalk และคณะ, 2000] ดังนั้นการเลือกค่า n เพื่อนำมาใช้ทำนายค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลจะขึ้นกับความปั่นป่วนของระบบการไหล



รูปที่ 2.9 *ทฤษฎีฟิล์ม [Lewis และ Whitman, 1924 อ้างถึงใน Gottschalk และคณะ, 2000]*

ทฤษฎีฟิล์ม (film theory) เป็นทฤษฎีที่นิยมใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลสารในวัฏภาคที่เกิดขึ้นบริเวณใกล้ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคภายใต้ปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลสารระหว่างวัฏภาค โดยทฤษฎีนี้ตั้งอยู่บนสมมุติฐานว่า ที่บริเวณใกล้ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคจะมีพื้นผิวบางๆ (ต่อไปนี้จะเรียกพื้นผิวนี้ว่าแผ่นฟิล์ม) ซึ่งอัตราการถ่ายเทมวลจะถูกควบคุมโดยอัตราการแพร่ผ่านแผ่นฟิล์มดังกล่าวนี้โดยอัตราการถ่ายเทมวลต่อหน่วยพื้นที่ (N, mass transfer flux) ขึ้นกับค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (k) และค่าความแตกต่างของความเข้มข้นในฟิล์มดังสมการ

$$N = k_G(C_G - C_{Gi}) = k_L(C_{Li} - C_L) \qquad 2.25$$

โดยความเข้มข้นของสารที่แพร่ในแต่ละวัฏภาคบริเวณใกล้ผิวสัมผัส (C_{Li}, C_{Gi}) จะมีค่าไม่เท่ากัน แต่จะมีความสัมพันธ์กันตามกฎสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ (laws of thermodynamic equilibrium)

ทั้งนี้ค่า k_L และ k_G มักมีหน่วยที่ไม่สอดคล้องกัน เพราะ k_G จะมีหน่วยสอดคล้องกับความเข้มข้นในวัฏภาคก๊าซ ส่วน k_L จะมีหน่วยสอดคล้องกับความเข้มข้นในเฟสของเหลว แต่สามารถหาค่าอัตราการถ่ายเทมวลของสาร A ผ่านแผ่นฟิล์มเหล่านี้ได้จากการให้อัตราการถ่ายเทมวลผ่านแผ่นฟิล์มก๊าซเท่ากับอัตราการถ่ายเทมวลผ่านแผ่นฟิล์มของเหลว

$$N_A = k_G(P_{AG} - P_{Ai}) = k_L(C_{Ai} - C_{AL}) \qquad 2.28$$

หรือ

$$N_A = k_G(C_G - C_{Gi}) = k_L(C_{Li} - C_L) \qquad 2.29$$

เมื่อได้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลสาร (k_L และ k_G) แล้ว เราจะสามารถคำนวณหาค่าอัตราการถ่ายเทมวล (Q) ได้จากผลคูณระหว่างค่าอัตราการถ่ายเทมวลต่อหน่วยพื้นที่ (N) และปริมาณพื้นผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคก๊าซและของเหลว (A) ดังนี้

$$Q = NA \qquad 2.30$$

เนื่องจากในการทดลองเป็นการถ่ายเทมวลจากฟองก๊าซไปยังของเหลว ซึ่งการวัดพื้นที่ผิวสัมผัสทำได้ค่อนข้างลำบาก ดังนั้นจึงนิยมใช้ค่าอัตราการถ่ายเทมวลต่อหน่วยปริมาตรแทนอัตราการถ่ายเทมวลต่อหน่วยพื้นที่นั่นคือ

$$N = k_L(C_{Li} - C_L)\frac{A}{V} \qquad 2.31$$

โดย V แทนปริมาตรภายในระบบ และเรียกค่าพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (A/V) ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (a) นั่นคือ

$$N = k_L a(C_{Li} - C_L) \qquad 2.32$$

หรือ

$$Q = k_L a(C_{Li} - C_L)V \qquad 2.33$$

ซึ่งในการพิจารณาประสิทธิภาพในการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาคส่วนใหญ่จะไม่พิจารณาในรูป k_L หรือ a ที่แยกออกจากกัน เพราะการหาค่าทั้งสองนี้ค่อนข้างทำได้ยากและมีความน่าเชื่อถือต่ำ แต่จะพิจารณาค่าทั้งสองนี้พร้อมกัน และเรียกตัวแปรนี้ว่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลรวมระหว่างก๊าซกับของเหลวต่อหน่วยปริมาตร (overall volumetric gas-liquid mass transfer coefficient, $k_L a$)

โดยทั่วไปไม่สามารถหาค่าความเข้มข้นของสารในแต่ละวัฏภาคที่ผิวสัมผัส (C_{Gi} และ C_{Li}) ได้ ดังนั้นในการคำนวณจึงใช้ค่าความเข้มข้นของสารในของเหลวที่จุดสมดุลกับความเข้มข้นของสารในก๊าซ (C_L^*) ดังสมการที่ 2.34 ซึ่งค่าความเข้มข้นของสารในของเหลวที่จุดสมดุลกับความเข้มข้นของสารในก๊าซหาได้จากสมดุลระหว่างวัฏภาคตามกฎของเฮนรีในหัวข้อ 2.2.2

$$Q = k_L a(C_L^* - C_L)V \qquad 2.34$$

2.2.2 สมดุลระหว่างวัฏภาคตามกฎของเฮนรี

สำหรับสารละลายเจือจาง (dilute liquid solution) **สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นในวัฏภาคก๊าซและวัฏภาคของเหลวที่ผิวสัมผัส ณ สภาวะสมดุลได้ด้วยกฎของเฮนรี**

กฎของเฮนรีกล่าวว่า ที่อุณหภูมิคงที่ น้ำหนักของก๊าซใดๆที่จะละลายลงไปในของเหลวปริมาตรหนึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับแรงดันไอ (partial pressure) ของก๊าซเหนือของเหลวนั้น ซึ่งแสดงได้ดังสมการ

$$Y = HX \qquad 2.35$$

โดย Y = แรงดันไอ (partial pressure)ของก๊าซเหนือของเหลว (มิลลิเมตรปรอท)

X = ความเข้มข้นของก๊าซในของเหลวที่สภาวะสมดุล (โมลก๊าซต่อโมลก๊าซและของเหลว)

H = ค่าคงที่ของเฮนรี ซึ่งมีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ (มิลลิเมตรปรอทต่อสัดส่วนโมล)

จากกฎของเฮนรีสามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของก๊าซเหนือของเหลวกับความเข้มข้นของก๊าซที่ละลายอยู่ในของเหลว โดยค่าคงที่ของเฮนรีที่น้อยแสดงถึงว่าก๊าซนั้นละลายลงไปในของเหลวได้มากและตัวแปรทั้งสามตัวดังกล่าวสามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของความเข้มข้นได้ดังนี้

$$C = HC^{*} \qquad 2.36$$

เมื่อ C = ความเข้มข้นของก๊าซเหนือของเหลวที่สภาวะสมดุลกับก๊าซที่ละลายอยู่ในของเหลว

C^{*} = ความเข้มข้นของก๊าซที่ละลายอยู่ในของเหลวที่สภาวะสมดุลกับก๊าซเหนือของเหลว

H = ค่าคงที่ของเฮนรี ((มิลลิกรัมก๊าซต่อลิตรก๊าซ)/(มิลลิกรัมก๊าซต่อลิตรของเหลว))

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับระบบการไหลของของไหล 2 วัฏภาคในท่อแนวระนาบ

รูปแบบการไหล (Flow pattern)

ลักษณะการไหลของระบบของไหล 2 วัฏภาค สามารถจำแนกได้จากลักษณะของผิวสัมผัสที่แบ่งวัฏภาคทั้งสองออกจากกัน ในระบบการไหลที่มีก๊าซกับของเหลว รูปแบบของผิวสัมผัสมีความหลากหลายมาก โดยทั่วไปผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคดังกล่าวโดยทั่วไปจะมีลักษณะโค้งเนื่องจากผลกระทบของแรงตึงผิว ดังเห็นได้จากหยดน้ำหรือฟองก๊าซที่มีรูปร่างเป็นทรงกลม และยิ่งหยดน้ำหรือฟองก๊าซนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้นเท่าใด รูปร่างของผิวสัมผัสก็จะเปลี่ยนแปลงไปจากทรงกลมมากยิ่งขึ้น

การจำแนกลักษณะการไหลด้วยการแบ่งตามรูปแบบการกระจายตัวของลักษณะผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคสามารถเรียกได้ง่ายๆว่า รูปแบบการไหล (flow regime หรือ flow pattern) ในระบบการไหลของของไหลในแนวระนาบจะมีความซับซ้อนมากกว่าการไหลในแนวตั้งฉาก เนื่องจากแรงดึงดูดของโลกที่กระทำในทิศตั้งฉากกับการไหล รูปแบบการไหลหลักที่เกิดขึ้นภายในระบบสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.11 ซึ่งรูปแบบการไหลแบบต่างๆสามารถอธิบายได้ดังนี้

1. Bubble flow

   การไหลโดยมีฟองอากาศขนาดเล็กไหลไปตามกระแสการไหลในตำแหน่งด้านบนของท่อ

2. Plug flow

   การไหลโดยฟองอากาศขนาดใหญ่กว่ากรณี bubble flow โดยฟองอากาศจะมีลักษณะคล้ายลูกกระสุน (bullet shape) เคลื่อนที่ไปตามกระแสการไหลในช่วงด้านบนของท่อ

3. Stratified flow

   การไหลที่วัฏภาคของเหลวและก๊าซในระบบแยกจากกันอย่างสมบูรณ์ด้วยแรงโน้มถ่วงของโลก โดยของเหลวไหลในตำแหน่งด้านล่างของท่อ และก๊าซไหลในส่วนบนของท่อ บริเวณรอยต่อระหว่างวัฏภาคทั้งสองเป็นเส้นตรง

4. Wavy flow

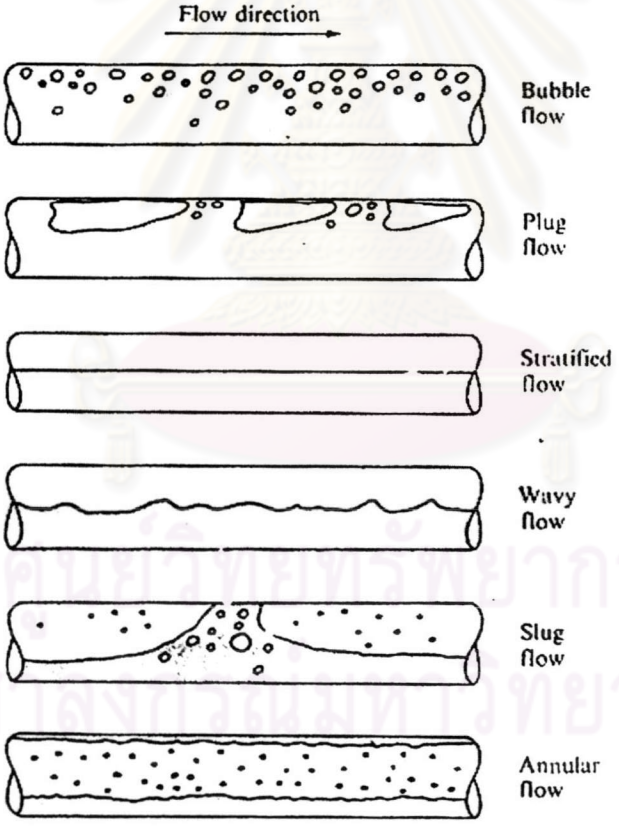
   ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นต่อเนื่องจาก Stratified flow หลังจากการเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซให้มากขึ้น วัฏภาคก๊าซกับวัฏภาคของเหลวแยกกันอย่างชัดเจนและบริเวณพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคจะมีลักษณะเป็นคลื่น

5. Slug flow

รูปแบบการไหลที่ต่อเนื่องจาก wavy flow คือการไหลที่มีลักษณะเป็นคลื่นบริเวณผิวสัมผัสเช่นเดียวกัน แต่คลื่นจะมีขนาดใหญ่กว่าจนของเหลวบริเวณส่วนยอดของคลื่นสามารถสัมผัสกับท่อส่วนบน และจะพบฟองก๊าซขนาดเล็กกระจายในบริเวณยอดคลื่นที่เกิดขึ้น

6. Annular flow

ปรากฏการณ์ที่เกิดในท่อเมื่ออัตราการไหลของก๊าซสูงมากเมื่อเทียบกับอัตราการไหลของของเหลว ทำให้ของเหลวไหลอยู่บริเวณผนังท่อเป็นแผ่นฟิล์มโดยมีก๊าซไหลอยู่ตรงกลาง ส่วนมากเกิดจากการหยดของเหลวลงในกระแสการไหลก๊าซ ทั้งนี้ฟิล์มของเหลวบริเวณด้านล่างของท่อจะมีความหนามากกว่าฟิล์มทางด้านบน เนื่องมาจากผลกระทบจากแรงดึงดูดของโลก



รูปที่ 2.10 *รูปแบบการไหลของการไหลในท่อแนวระนาบสำหรับระบบ 2 วัฏภาค [Butterworth และ Hewitt, 1977]*

นอกจากรูปแบบการไหลหลักทั้ง 6 รูปแบบในรูปที่ 2.10 แล้ว ยังมีรูปแบบการไหลที่อยู่ในช่วงการเปลี่ยนแปลงของรูปแบบการไหลหลัก ซึ่งจะกล่าวถึงต่อไปในส่วนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.4.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโอโซน

ประสิทธิภาพหรืออัตราการทำปฏิกิริยาโดยรวมของโอโซนขึ้นกับการถ่ายเทโอโซนจากวัฏภาคก๊าซไปยังวัฏภาคของเหลว การสลายตัวของโอโซนในวัฏภาคของเหลว และอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโอโซนกับองค์ประกอบที่ต้องการทำการออกซิเดชัน ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องศึกษาผลกระทบของปัจจัยแต่ละรูปแบบที่มีต่อประสิทธิภาพดังกล่าว รวมถึงผลกระทบของตัวแปรในการปฏิบัติการที่มีต่อประสิทธิภาพนี้

การศึกษาถึงอัตราการสลายตัวของโอโซนในน้ำในระยะแรกส่วนใหญ่เป็นการศึกษาจลศาสตร์ของการทำปฏิกิริยาและการสลายตัวของโอโซนในน้ำ ไม่ว่าจะเป็นการสลายตัวด้วยตัวโอโซนเอง หรือการสลายตัวเนื่องจากสารอื่นๆที่อยู่ในน้ำ ต่อมาได้เริ่มมีการศึกษาถึงกลไกการทำปฏิกิริยาของโอโซนกับสารเคมีต่างๆ ที่ละลายอยู่ในน้ำ เช่น ฟีนอล ไซยาไนด์ และสารอินทรีย์ อย่างไรก็ตามการนำโอโซนมาใช้ก็ยังพบอุปสรรคเนื่องมาจากประสิทธิภาพในการใช้งานที่ค่อนข้างต่ำ

เพื่อพัฒนาการใช้โอโซนให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น งานวิจัยในช่วงเวลาถัดมามุ่งเน้นศึกษาพัฒนาวิธีการวัดปริมาณโอโซน กลไกการดูดซับของโอโซนในน้ำ รวมถึงความสามารถในการละลายน้ำของโอโซน การศึกษาพัฒนาวิธีการวัดปริมาณโอโซนทำให้สามารถวัดปริมาณโอโซนได้แม่นยำยิ่งขึ้น [Shechter, 1973; Bader และ Hoigné, 1981] นำมาซึ่งความสะดวกในการศึกษาวิเคราะห์กลไกการดูดซับของโอโซนในน้ำของนักวิจัยในเวลาถัดมาซึ่งมีการศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับของโอโซนในน้ำเป็นจำนวนมาก ดังตารางที่ 2.4 อย่างไรก็ดีจะพบว่ามีความแตกต่างกันในแต่ละงานวิจัยเนื่องมาจากระบบการใช้งานที่หลากหลาย

การศึกษาความสามารถในการละลายของโอโซนในน้ำ ทำให้ทราบถึงค่าคงที่ของเฮนรี ซึ่ง Venosa และ Opatken (1983) ได้เปรียบเทียบค่าความสามารถในการละลายในน้ำของออกซิเจนกับโอโซนที่อุณหภูมิ 0,10, 20 และ 30 เซลเซียส ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.4 *งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับของโอโซนในน้ำ [Sotelo และคณะ, 1989]*

ผู้ทำการศึกษา	ปีที่ทำการศึกษา	ความเป็นกรดด่าง	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)
Kawamura	1932	-	0-60
Briner and Perrottet	1939	-	3.5-19.8
Rawson	1953	-	9.6-39
Stumm	1958	-	5-25
Mailfert	1970	-	0-60
Li	1977	2.2-7.1	25
Nebel	1981	-	0-50
Roth and Sullivan	1981	0.65-10.2	3.5-60
Caprio และคณะ	1982	-	0.5-41
Morris	1988	7	0-60

ตารางที่ 2.5 *ความสามารถในการละลายน้ำของออกซิเจนและโอโซนตามกฎของเฮนรี [Venosa และ Opatken, 1983 อ้างถึงใน Rice และคณะ, 1986]*

ก๊าซ	อุณหภูมิ (เซลเซียส)	H (มก.ก๊าซต่อล. อากาศ)/(มก.ก๊าซต่อล.น้ำ)	Y (มก.ก๊าซต่อลิตรอากาศ)	X (มก.ก๊าซต่อลิตรน้ำ)
ออกซิเจน (อากาศ)	0	20.4	299	14.6
	10	25.4	289	11.4
	20	29.9	279	9.3
	30	34.2	270	7.9
โอโซน (ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)	0	1.56	12.9	8.3
	10	1.86	12.5	6.7
	20	2.59	12.1	4.7
	30	3.80	11.7	3.1

ค่าคงที่ของเฮนรีเป็นค่าที่ขึ้นกับอุณหภูมิเพียงอย่างเดียว ไม่ขึ้นกับความเข้มข้น เพราะฉะนั้นค่าคงที่ของเฮนรีสำหรับก๊าซออกซิเจนไม่ว่าจะมีความเข้มข้นร้อยละ 21 (ในอากาศ) ดังใน

ตารางหรือออกซิเจนบริสุทธิ์ก็จะมีค่าเท่ากัน ดังนั้นจากตารางที่ 2.5 จึงทำให้ทราบว่าโอโซนมีความสามารถในการละลายในน้ำได้ดีกว่าออกซิเจนมากกว่า 10 เท่า ที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน

ในปี 1989 Sotelo และคณะได้ทำการศึกษาการดูดซับของโอโซนในน้ำภายในถังกวนภายใต้อิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อสมดุลของโอโซนระหว่างวัฏภาคก๊าซกับวัฏภาคของเหลว อันได้แก่ อุณหภูมิ ค่าความเป็นไอออนิก (ionic strength) ความเป็นกรดด่าง อัตราการไหลของก๊าซ โดยอยู่บนสมมุติฐานที่ว่ามีความต้านทานการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาคอยู่เฉพาะที่ฟิล์มของเหลวใกล้ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคเท่านั้น จากการศึกษาพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและเมื่อน้ำมีความเป็นด่างมากขึ้น (pH สูงขึ้น) ความเข้มข้นของโอโซนในน้ำจะลดลง เนื่องจากการเพิ่มความเป็นด่าง และอุณหภูมิจะทำให้อัตราการสลายตัวของโอโซนเร็วขึ้น ในการศึกษานี้พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปความเข้มข้นของโอโซนในน้ำจะมีค่าคงที่ซึ่งค่านี้จะมีค่าน้อยกว่าปริมาณที่โอโซนสามารถละลายได้สูงสุดในน้ำ เนื่องจากผลของการสลายตัวของโอโซนที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดการดูดซับ ความเข้มข้นดังกล่าวนี้จะเรียกว่าความเข้มข้นที่สภาวะคงที่ (steady state) และการศึกษานี้ทำให้ได้มาซึ่งค่าคงที่ของเฮนรีที่สภาวะการดำเนินการต่างๆ [Sotelo และคณะ,1989]

จากค่าคงที่ของเฮนรี สามารถนำไปสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อทำนายประสิทธิภาพของการถ่ายเทมวลของโอโซนจากวัฏภาคก๊าซไปยังวัฏภาคของเหลวในถังปฏิกรณ์แนวตั้ง โดยตั้งอยู่บนสมมุติฐานที่ว่าการไหลเป็นแบบ plug flow ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคเป็นไปตามกฎของเฮนรี และอัตราการสลายตัวของโอโซนเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง จากการศึกษาดังกล่าวพบว่าแบบจำลองที่ได้สามารถใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพของการถ่ายเทโอโซนกับความเข้มข้นของโอโซนในก๊าซได้เป็นอย่างดี [Morioka และคณะ, 1997] นอกจากนี้ยังมีการนำแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ไปออกแบบระบบการบำบัดสารอินทรีย์ในน้ำด้วยถังปฏิกรณ์แนวตั้งที่มีการให้โอโซนในส่วนล่าง โดยเน้นศึกษาผลของความเร็วก๊าซและความเข้มข้นของโอโซนในก๊าซ ภายใต้สมมุติฐานที่ว่าของเหลวมีการผสมกันอย่างสมบูรณ์ พบว่าแบบจำลองที่สร้างขึ้นสามารถอธิบายระบบบำบัดน้ำเสียที่มีเมธานอลเป็นส่วนประกอบได้ดี ซึ่งสามารถนำไปสู่การใช้จำลองและขยายขนาดระบบบำบัดน้ำเสียที่มีสารอินทรีย์อื่นๆเป็นส่วนผสม [Chang และ Chian, 1981]

การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แสดงแผนผังความเข้มข้นของโอโซนในถังสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในแนวตั้ง (bubble column) ในรูปของตัวแปรพื้นฐาน เช่น อัตราการไหลของน้ำ ความเข้มข้นของโอโซนในก๊าซเริ่มต้น เวลา เป็นต้น ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างแบบจำลองที่เป็น ideal reactors ได้แก่ plug flow และ perfect mixed กับ axial dispersion ด้วยการทำสมดุลมวลโดยสมมุติให้ก๊าซที่ไหลเป็นเนื้อเดียวกัน ภายในถังสัมผัสอยู่ที่สภาวะคงตัว (steady state) ค่า k_La คงที่ตลอดถังสัมผัส พบว่าแบบจำลองแบบ axial dispersion ให้ผลการคำนวณใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุด [Le Sauze และคณะ, 1993]

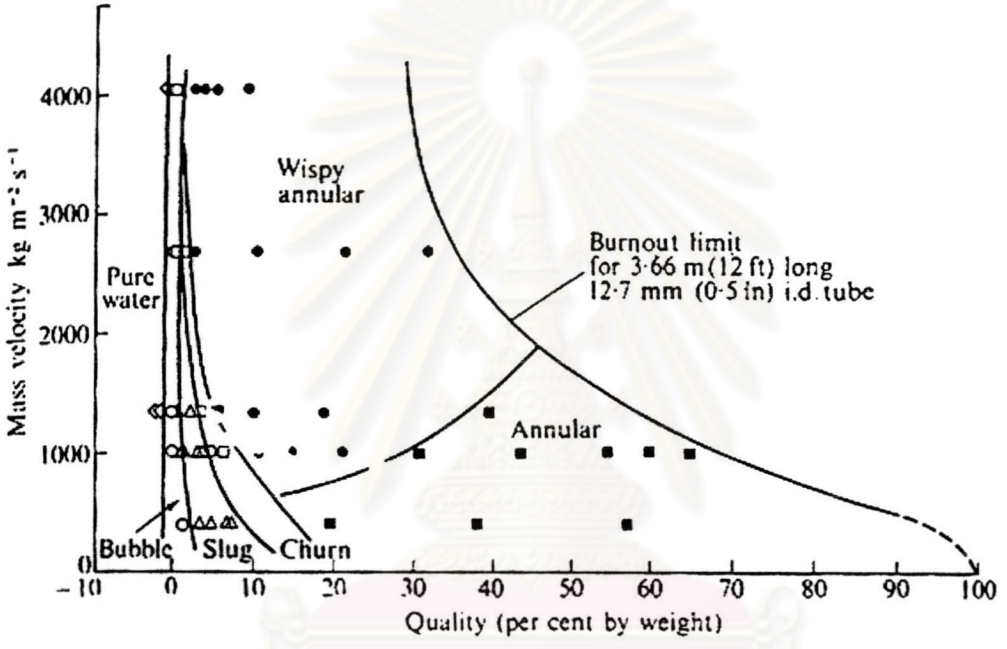
นอกจากนี้ยังมีการศึกษาลักษณะของการแพร่ของโอโซนในถังสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในแนวตั้งที่ต่อกันหลายถัง ที่มีการไหลของก๊าซและของเหลวไปในทางเดียวกัน (cocurrent) และสวนทางกัน (countercurrent) โดยสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เป็นตัวแทนของแผนผังความเข้มข้นของโอโซนในถัง ภายใต้เงื่อนไขว่าถังสัมผัสเป็นถังแบบ axial dispersion และมีการสลายตัวของโอโซน พบว่าแบบจำลองที่ได้สามารถอธิบายแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นได้ แต่ยังต้องมีการพัฒนาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรเพื่อให้ทำนายผลได้ใกล้เคียงความเป็นจริงยิ่งขึ้นต่อไป [Zhou และคณะ, 1994] ซึ่งต่อมาได้รับการปรับปรุงแบบจำลองดังกล่าวและทำการทดลองกับน้ำเสียจริงโดยใช้ 2D laser particle dynamics analyzer มาช่วยในการสังเกตผลการทดลอง [Zhou และ Smith, 2000]

ในปี 1997 Hsu และ Huang ได้ศึกษาการถ่ายเทโอโซนในถังปฏิกรณ์แบบ Gas-inducing โดยได้ศึกษาตัวแปรด้านขนาดของระบบเช่น ขนาดของใบปั่นกวน ความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางของ draft tube เพื่อออกแบบถังปฏิกรณ์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพในการถ่ายเทมวลที่ดี [Hsu และ Huang, 1997] และได้มีการนำแบบจำลองดังกล่าวไปสร้างถังปฏิกรณ์จริงในปี 2002 ซึ่งได้ทำการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อการถ่ายเทโอโซนลงในน้ำในถังปฏิกรณ์แบบ Gas-inducing ที่สร้างขึ้นใหม่นี้เช่น ความเร็วในการปั่นกวน ระดับน้ำ อุณหภูมิ และความเร็วของก๊าซในระบบกึ่งกะ (semibatch) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลมีค่าสูงขึ้นเมื่อความเร็วในการปั่นกวน ความเร็วของก๊าซสูงขึ้น และลดลงเมื่อระดับน้ำสูงขึ้น [Hsu และคณะ, 2002]

เมื่อปี 2003 ที่ผ่านมา Farines และคณะได้ทำการศึกษาการถ่ายเทโอโซนจากก๊าซสู่น้ำในถังปฏิกรณ์แบบ packed bed ที่มีซิลิกาเจลอยู่ภายใน พบว่าการเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซและความสูงของ bed ส่งผลให้ความเข้มข้นของโอโซนที่สภาวะคงตัว (steady state) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลรวมมีค่าสูงขึ้น ส่วนการเพิ่มอัตราการไหลของของเหลวส่งผลในทางตรงกันข้าม [Farines และคณะ, 2003]

2.4.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับรูปแบบการไหลของของไหล 2 วัฏภาคในท่อแนวระนาบ

การจำแนกรูปแบบการไหลของระบบของไหล 2 วัฏภาคในท่อแนวระนาบสามารถอธิบายให้เข้าใจในพฤติกรรมของของไหลในระบบได้ง่ายด้วยการเขียนกราฟระหว่างตัวแปรต่างๆ เช่น ความเร็ว อัตราการไหล เป็นต้น ซึ่งในช่วงแรกนิยมเขียนกราฟระหว่างตัวแปรเพียงสองตัว เช่น อัตราการไหลของมวล (mass velocity) กับสัดส่วนมวลของก๊าซต่อของเหลว (mass fraction) ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.11 *รูปแบบการไหลของการไหลในท่อแนวระนาบสำหรับระบบไอน้ำ-น้ำที่ความดัน 75 บาร์ [Bennett, Hewitt, Kearsey, Keeys, และ Lacey, 1965 อ้างถึงใน Butterworth และ Hewitt, 1977]*

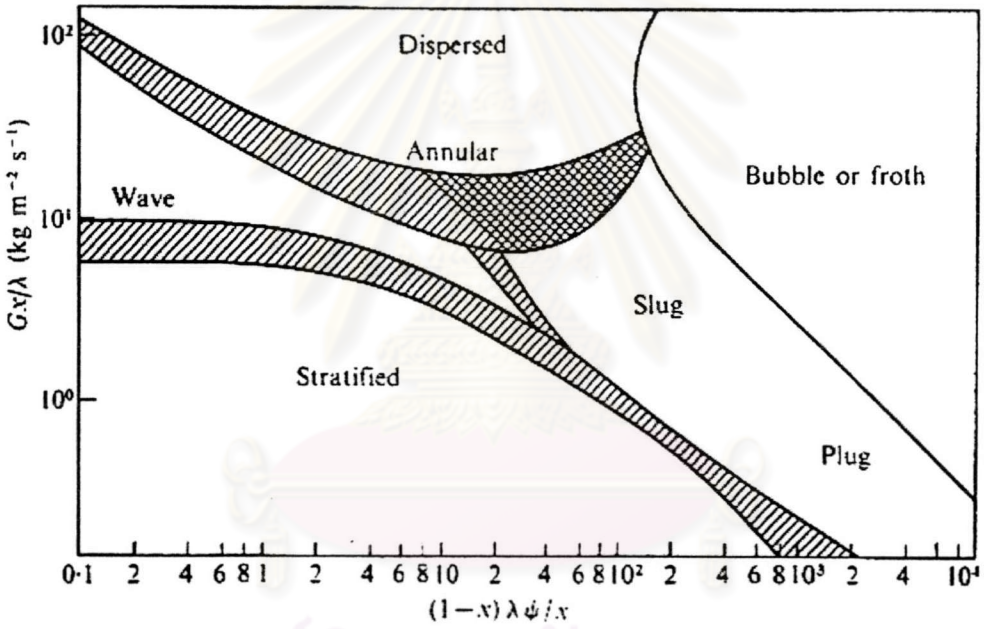
การเขียนกราฟระหว่างตัวแปรเพียงสองตัวดังรูปที่ 2.11 ไม่สามารถจำแนกรูปแบบการไหลได้อย่างชัดเจน จึงมีความพยายามศึกษาหาความสัมพันธ์ในรูปแบบตัวแปรไร้หน่วยที่สามารถนำมาเขียนกราฟเพื่ออธิบายรูปแบบการไหลได้ง่ายขึ้น ตัวอย่างเช่น Baker (1958) Scott (1963) Schicht (1969) Taitel กับ Duckler (1976) เป็นต้น โดยผู้ศึกษาแต่ละท่านได้สร้างแผนผังแสดงรูปแบบการไหลโดยใช้ตัวแปรไร้หน่วยต่างๆกัน และผู้ที่ทำการศึกษาคนแรกที่ได้รับการยอมรับคือ Baker

ในปี 1958 Baker ได้เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{Gx}{\lambda}$ กับ $(1-x)\frac{\lambda\varphi}{x}$ ได้ดังรูปที่ 2.12 โดย G คือ *mass flux*, x คือ *mass fraction* และ λ กับ φ มีค่าดังสมการ

$$\lambda = \left(\frac{\rho_G}{\rho_A}\right)\left(\frac{\rho_L}{\rho_W}\right)^{1/2} \qquad 2.32$$

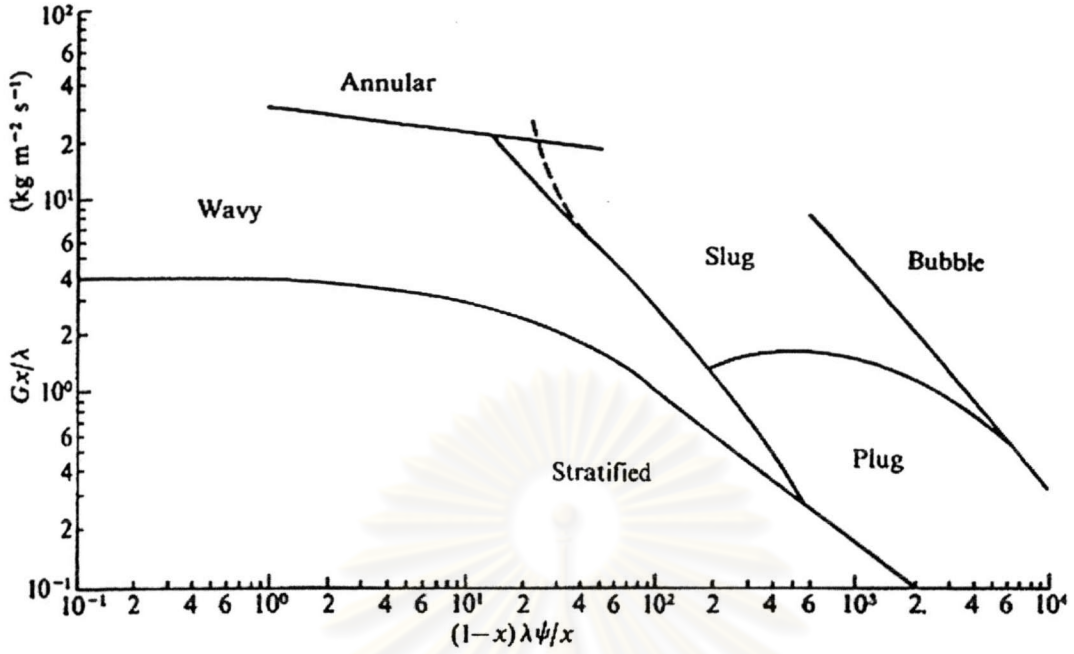
$$\varphi = \frac{\sigma_W}{\sigma_L}\left[\frac{\mu_L}{\mu_W}\left(\frac{\rho_W}{\rho_L}\right)^2\right]^{1/3} \qquad 2.33$$

ดังนั้นสำหรับระบบที่ประกอบด้วยอากาศกับน้ำ ค่า λ กับ φ จะมีค่าเท่ากับ 1



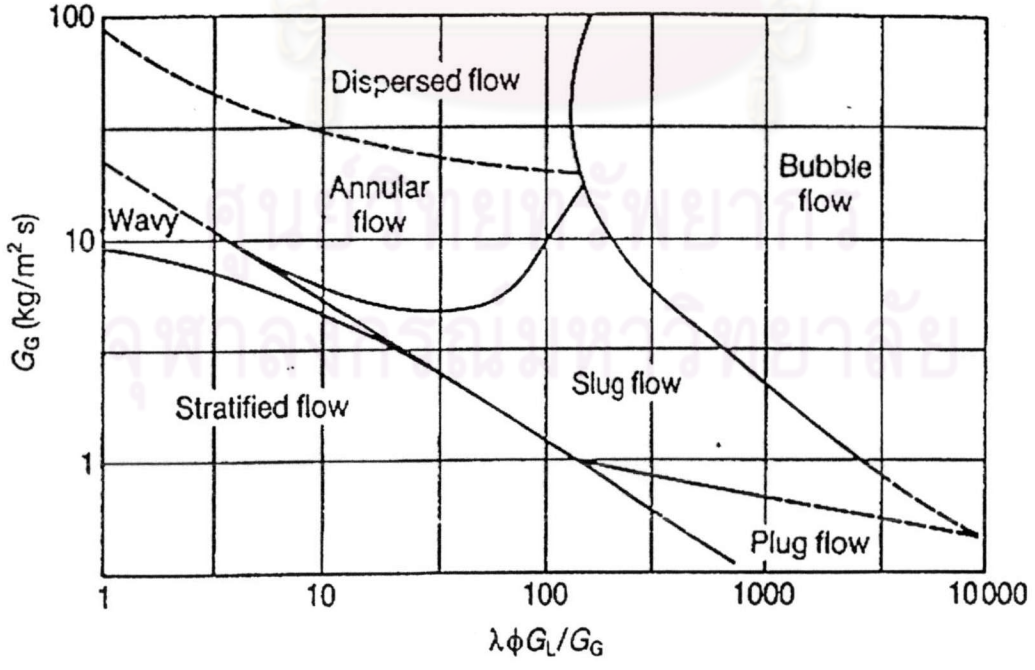
รูปที่ 2.12 *แผนผังแสดงรูปแบบการไหลตามการศึกษาของ Baker (1958) ซึ่งได้รับการปรับปรุงโดย Scott (1963) [Butterworth และ Hewitt, 1977]*

หลังจากนั้นในปี 1963 Scott ได้ทำการปรับปรุงกราฟของ Baker ได้ดังรูปที่ 2.12 และในปี 1969 Schicht ยังได้ศึกษารูปแบบการไหลสำหรับ 2 วัฏภาคของการไหลแนวระนาบเช่นเดียวกัน ได้ผลการศึกษาดังรูปที่ 2.13 ซึ่งพบว่าสามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้ดีขึ้น



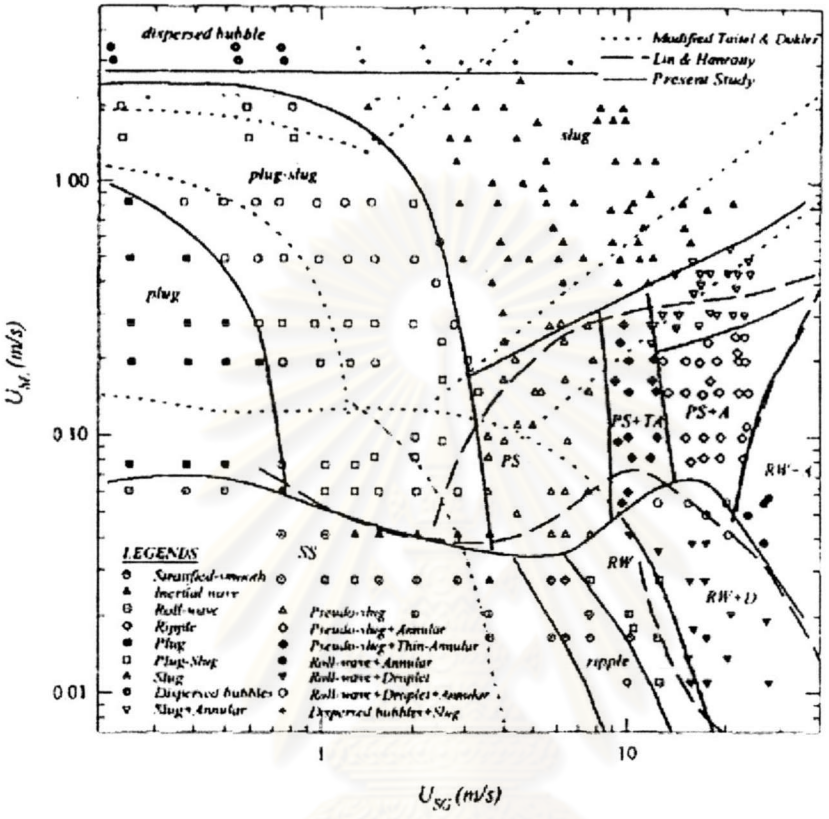
รูปที่ 2.13 *แผนผังแสดงรูปแบบการไหลตามการศึกษาของ Schicht (1969) [Butterworth และ Hewitt, 1977]*

ในปี 1976 Taitel และ Duckler ได้พัฒนากราฟแสดงรูปแบบการไหลโดยใช้ตัวแปรไร้หน่วย 5 ตัวกับระบบของไหลอากาศและน้ำที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสได้กราฟแสดงรูปแบบการไหลดังรูปที่ 2.14

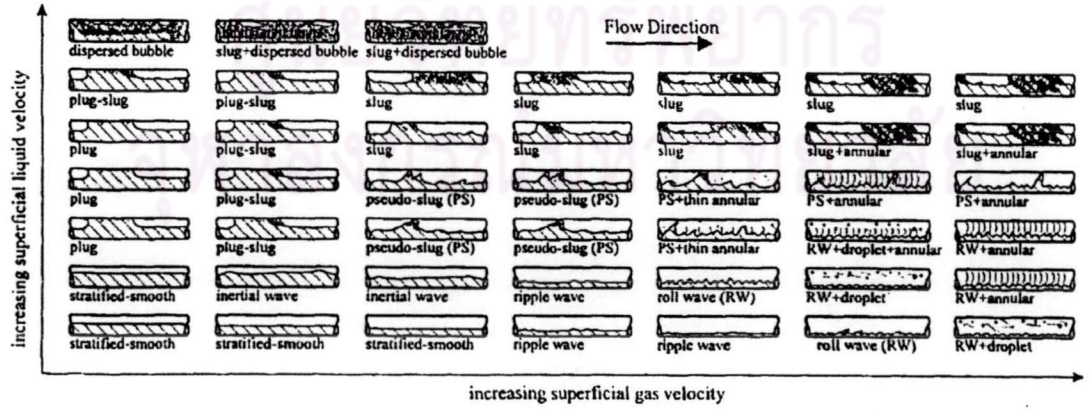


รูปที่ 2.14 *แผนผังแสดงรูปแบบการไหลตามการศึกษาของ Taitel และ Duckler (1976) [Darby, 2001]*

การวิจัยในช่วงหลังได้มีการนำอุปกรณ์ที่สามารถถ่ายภาพรูปแบบการไหลด้วยความเร็วสูงยิ่งขึ้นมาใช้ ทำให้การจำแนกรูปแบบการไหลทำได้แม่นยำยิ่งขึ้น เช่น Wong และ Yau ได้ใช้กล้องถ่ายภาพเคลื่อนไหวความเร็วสูงมาใช้ ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 2.15 และ 2.16



รูปที่ 2.15 *แผนผังแสดงขอบเขตรูปแบบการไหลตามการศึกษาของ Wong และ Yau [Wong และ Yau, 1997]*



รูปที่ 2.16 *ภาพแสดงลักษณะของรูปแบบการไหลตามการศึกษาของ Wong และ Yau [Wong และ Yau, 1997]*

นอกจากรูปแบบการไหลหลักทั้ง 6 รูปแบบในรูปที่ 2.10 แล้วจะพบว่ามีรูปแบบการไหลที่อยู่ในช่วงเปลี่ยนแปลงระหว่างรูปแบบการไหลหลัก โดยผู้วิจัยแต่ละท่านเรียกชื่อรูปแบบการไหลในช่วงเปลี่ยนแปลงนี้แตกต่างกันไป เช่น รูปแบบการไหลแบบ plug-slug [Wong และ Yau, 1997] และรูปแบบการไหลแบบ slug-wavy [Zürcher และคณะ, 2002] ซึ่งเป็นรูปแบบการไหลที่เกิดขึ้นในช่วงที่ plug กำลังเปลี่ยนแปลงเป็น slug และ slug กำลังเปลี่ยนแปลงไปเป็น wavy ตามลำดับ

เนื่องจากรูปแบบการไหลที่หลากหลายและตัวแปรที่เกี่ยวข้องจำนวนมากทำให้มีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาปรากฏการณ์การการไหลของของไหล 2 วัฏภาค โดยแยกพิจารณาแยกตามรูปแบบการไหล ตัวอย่างเช่น การศึกษาปรากฏการณ์การไหลแบบ slug เริ่มต้นจาก Dukler and Hubbard ในปี 1975 โดยได้สร้างแบบจำลองเพื่ออธิบายรูปแบบการไหล จากนั้นแบบจำลองดังกล่าวถูกปรับปรุงและขยายช่วงการใช้งานจากนักวิจัยหลายท่าน เช่น Nicholson และคณะในปี 1978 Fabre และคณะในปี 1983 Bornea และ Brauner ในปี 1985 Andreussi และ Bendiksen ในปี 1989 Andreussi และคณะในปี 1993 Moalem และคณะในปี 1991 เป็นต้น จนครอบคลุมช่วงการไหลเกือบทั้งหมด ซึ่งแบบจำลองดังกล่าวสามารถใช้อธิบายความเร็วเฉลี่ยของของเหลว ความดัน ความยาวและความถี่ของ slug แต่ก็มีตัวแปรบางตัวที่ยังไม่ได้คำนึงถึงเช่น void fraction ซึ่ง Sharma และคณะได้ทำการศึกษาในปี 1998 [Sharma และคณะ, 1998]

นอกจากงานวิจัยที่ศึกษาปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในแต่ละรูปแบบการไหลแล้ว ยังมีงานวิจัยจำนวนหนึ่งที่ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่างๆเพื่อสร้างแบบจำลองที่ใช้อธิบายรูปแบบการไหล ซึ่งในปี 1983 Rouhani และ Sohal ได้รวบรวมและเปรียบเทียบกราฟแผนผังรวมถึงแบบจำลองของงานวิจัยในอดีต ทั้งนี้แบบจำลองที่ได้รับความนิยมมากที่สุดคือแบบจำลองที่ Taitel และ Dukler พัฒนาขึ้นในปี 1976 โดยพบว่ามีงานวิจัยจำนวนมากนำแบบจำลองดังกล่าวมาใช้และปรับปรุงความแม่นยำในการทำนายผล [Abdul-Majeed, 1996; Akbar และ Ghiaasiaan , 2003] รวมถึงมีการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอื่นๆที่เกี่ยวข้องที่ Taitel และ Dukler ยังไม่ได้คำนึงถึง เช่น friction factor [Spedding, 1997]

งานวิจัยในช่วงหลังส่วนใหญ่เป็นการศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์โดยหาแนวทางในการทำนายผลที่ให้ค่าแม่นยำใกล้เคียงกับผลการทดลองจริงมากที่สุด [Lun และคณะ, 1996] โดยได้มีการปรับปรุงแบบจำลองของงานวิจัยที่ผ่านมาควบคู่กับการศึกษาข้อมูลผลการทดลองจำนวนมากด้วยการใช้วิธีวิเคราะห์ทางสถิติ [Tribbe และ Müller-Steinhagen, 2000]