

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

پروردگارا:

به من توانی عطا کن تا به آنچه مرا از دانش بخشیده‌ای شکرگزار باشم و به آنان که زوایای تاریک اندیشه‌ام را با آموزگاری خویش روشن نموده اند اجر فراوان ده و مرا شایستگی عطا فرما تا در بازمانده حیات خویش سزاوار دانشی فزونتر از جانب تو باشم و عنایتی کن تا آموخته‌هایم بی سود نباشد و بتوانم به یاری علمی که مرا داده‌ای بنده‌ای شایسته برای تو و یآوری توانا برای بندگان تو باشم



دانشکده علوم
گروه شیمی کاربردی

مطالعه‌ی ترمودینامیکی سیستم‌های سه‌جزئی حلال آلی + نمک + آب

استاد راهنما:

دکتر حمایت شکاری

استاد مشاور:

دکتر یعقوب منصوری

توسط:

صفرعلی جعفری

اسفند ۱۳۸۸

تقدیم به :

- آخرین ذخیره خداوند در زمین
- پدر و مادرگرامی و فداکارم، عزیزانی که بهترین برایم هستند و بهترین را برایم خواستند
- همسرمهربانم که با صبر و شکیبایی خویش پیمودن این راه دشوار را بر من آسان نمود و ستاره آسمان زندگی مشترکمان سارا
- خواهران و برادرانم ، گنجینه‌های اخلاق و معرفت

و با تشکر فراوان از :

- آقای دکتر حمایت شکاری که امر راهنمایی این پایان نامه را تقبل نموده و مشکلات اینجانب را با سعه صدر و دلسوزی تحمل نمودند که در طول این دوره همواره مرا از راهنماییهای ارزنده خود در زمینه‌های علمی و اخلاقی بهره‌مند نمودند
- آقای دکتر یعقوب منصوری استاد مشاور این پایان‌نامه که نهایت همکاری و مساعدت را با اینجانب داشتند
- آقایان دکتر عزیز حبیبی ینگجه و دکتر محمد خدادادی مقدم اعضای هیأت داوران این پایان‌نامه
- آقای دکتر رحمت صادقی به خاطر راهنمایی‌های به جا و ارزنده
- کلیه اساتید و کارکنان محترم گروه شیمی دانشگاه محقق اردبیلی
- مسئولین محترم آزمایشگاه شیمی؛ آقای سعادت‌تی و آقای نظمی
- کلیه دانشجویان تحصیلات تکمیلی دانشکده شیمی

نام خانوادگی دانشجو: جعفری	نام: صفرعلی
عنوان پایان نامه: مطالعه‌ی ترمودینامیکی سیستم‌های سه‌جزئی حلال آلی + نمک + آب	
استاد راهنما: دکتر حمایت شکاری	استاد مشاور: دکتر یعقوب منصوری
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: شیمی فیزیک دانشگاه: محقق اردبیلی	
دانشکده: علوم	تاریخ فارغ التحصیل: ۱۳۸۸/۱۲/۲۵
تعداد صفحه: ۱۳۳	
کلید واژه‌ها: سیستم‌های دوفازی آبی، تعادلات مایع-مایع، اثرات نمک‌زدایی، حجم مولی ظاهری، حلال‌های آلی، نمک‌ها	
<p>چکیده: تعادلات فازی مایع-مایع برای سیستم‌های سه‌تایی حلال آلی + نمک + آب در دمای ۲۹۸/۱۵K و فشار اتمسفری بررسی شده‌اند. حلال‌های آلی مورد استفاده شامل استون‌نیتریل، ۱-متیل-۲-پروپانول، اتانول، ۲-پروپانول، ۱-پروپانول، ۲-متیل-۲-پروپانول و ۲-پروپانول بود و نمک‌های مورد استفاده شامل دی‌آمونیم هیدروژن سیترات، دی‌سدیم هیدروژن سیترات، دی‌پتاسیم اگزالات، دی‌سدیم تارترات، سدیم تیوسولفات، سدیم سولفیت، پتاسیم کربنات و سدیم کربنات بودند. داده‌های منحنی باینودال و خطوط رابط در دمای ۲۹۸/۱۵K برای تمام سیستم‌ها اندازه‌گیری گردیده‌اند. داده‌های تجربی منحنی‌های باینودال به نحو رضایت‌بخشی در دو معادله‌ی غیر خطی سه‌پارامتری و داده‌های خطوط رابط در سه معادله‌ی اتمرتوبیاس، بن‌کرافت و ستسچینواصلاح شده برآزش شده‌اند. بررسی اثر نوع حلال آلی روی دیاگرام فازی نشان می‌دهد که با افزایش قطبیت حلال آلی مساحت ناحیه تک‌فازی افزایش می‌یابد. بررسی اثر نوع نمک روی دیاگرام فازی نشان می‌دهد که با کاهش شعاع کاتیون و یا شعاع آنیون قدرت نمک‌زدایی افزایش می‌یابد و مساحت ناحیه تک‌فازی کاهش می‌یابد. همچنین تاثیر دما روی نقطه‌ابری برحسب کسر مولی حلال آلی در گستره‌ی دمای ۲۹۳/۱۵K تا ۳۲۸/۱۵ K برای اغلب سیستم‌ها مطالعه گردیده است. نتایج حاصل از این بررسی نشان می‌دهد که با افزایش دما، غلظت حلال آلی مورد نیاز برای جداسازی فاز معمولاً کاهش می‌یابد. جهت تایید نتایج حاصل از بررسی‌های تعادل‌های فازی مایع-مایع سیستم‌های مطالعه شده، خواص حجمی سیستم‌های سه‌تایی الکل + دی‌آمونیم هیدروژن سیترات + آب در دماهای مختلف بررسی شده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که حجم مولی ظاهری دی‌آمونیم هیدروژن سیترات در سیستم حلال مخلوط بیشتر از آب خالص می‌باشد و با افزایش طول زنجیر و کاهش قطبیت الکل حجم مولی ظاهری دی‌آمونیم هیدروژن سیترات افزایش می‌یابد.</p>	

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه و بررسی منابع

۱-۱-۱	تاریخچه و اهمیت مطالعه سیستم‌های دوفازی آبی	۱
۱-۱-۲	الکل‌ها	۵
۱-۱-۳	نمک‌ها	۵
۱-۱-۴	استونیتریل	۵
۱-۱-۵	(۱-متیل - ۲- پیرولیدون)	۶
۱-۲	تعاریف و نمودار فاز	۶
۱-۳	ساز و کار جداسازی فاز	۹
۱-۴	تکنیک‌های تعیین نقاط جداسازی فاز و رسم منحنی باینودال	۱۰
۱-۴-۱	نقطه‌ابری	۱۰
۱-۴-۲	ویسکومتری	۱۰
۱-۴-۳	پراکندگی پرتولیزر	۱۱
۱-۴-۴	انکسار سنجی	۱۱
۱-۴-۵	پراکندگی نوترونی	۱۱
۱-۵	بررسی عوامل موثر بر روی نمودار فاز	۱۲
۱-۵-۱	اثر نوع و غلظت الکل	۱۳
۱-۵-۲	اثر نوع و غلظت نمک	۱۴
۱-۵-۳	اثر دما روی نمودار فاز	۱۶
۱-۵-۴	اثر pH روی نمودار فاز	۱۹
۱-۶	حجم سنجی	۲۰
۱-۶-۱	محاسبه حجم مولی ظاهری	۲۰
۱-۶-۲	محاسبه حجم مولی ظاهری در رقت بی‌نهایت	۲۱
۱-۷	مدل‌سازی جداسازی فاز در سیستم‌های دوفازی	۲۲
۱-۷-۱	معادلات تجربی برای برازش داده‌های باینودال	۲۵
۱-۷-۱-۱	معادله تجربی مرچاک	۲۵

- ۲۵-۱-۷-۲- معادله تجربی میستری
- ۲۶-۱-۷-۲- معادلات تجربی برای برازش داده‌های خطوط رابط
- ۲۷-۱-۸- هدف از این کار تحقیقاتی

فصل دوم: مواد و روش تحقیق

- ۲۸-۱-۲- مواد به کار برده شده
- ۲۸-۲- تجهیزات بکار برده شده
- ۲۹-۲-۳- اندازه گیریهای نورسنجی شعله‌ای
- ۳۱-۲-۴- اندازه گیری ضریب شکست
- ۳۲-۲-۴-۱- متغیرهایی که بر اندازه گیری ضریب شکست
- ۳۳-۲-۴-۲- کار بردهای شکست سنجی
- ۳۳-۲-۴-۳- دستگاه‌های اندازه گیری ضریب شکست
- ۳۴-۲-۵- اندازه گیری دانسیته
- ۳۵-۲-۶- وسایل و روش رسم منحنی باینودال
- ۳۶-۲-۷- وسایل و روش رسم خطوط رابط
- ۳۶-۲-۸- آنالیز کمی فازها
- ۳۷-۲-۸-۱- روش آنالیز نمک دی‌آمونیم هیدروژن سیترات
- ۳۸-۲-۸-۲- روش آنالیز نمک‌های سدیم و پتاسیم
- ۳۸-۲-۸-۳- روش آنالیز نمک دی‌پتاسیم اگزالات و
- ۴۱-۲-۸-۴- روش آنالیز نمک سدیم و پتاسیم کربنات و
- ۴۳-۲-۸-۵- روش آنالیز نمک سدیم تیوسولفات به روش یدومتری
- ۴۵-۲-۸-۶- روش آنالیز الکل موجود در فازها
- ۴۵-۲-۸-۶-۱- روش آنالیز کمی حلال آلی موجود در فازها

فصل سوم : نتایج و بحث

- ۴۸-۳-۱- تعادل مایع-مایع
- ۷۰-۳-۲- بحث بر روی نتایج حاصل از مقایسه‌ی منحنی‌های باینودال
- ۸۰-۳-۳- تاثیر دما بر روی منحنی باینودال و نقطه جداسازی فاز
- ۸۱-۳-۴- تاثیر نوع آنیون بر روی منحنی باینودال

۸۴	۳-۵- تاثیر نوع کاتیون بر روی منحنی باینودال
۱۰۱	۳-۶- تاثیر نوع الکترولیت بر روی خطوط رابط
۱۰۲	۳-۷- تاثیر نوع کاتیون بر روی خطوط رابط
۱۰۴	۳-۸- تاثیر نوع آنیون بر روی خطوط رابط
۱۰۵	۳-۹- نتایج برازش داده‌های منحنی باینودال
۱۰۸	۳-۱۰- نتایج برازش داده‌های خطوط رابط
۱۱۴	۳-۱۱- نتایج حاصل از خواص حجم سنجی
۱۲۳	۳-۱۲- نتیجه‌گیری کلی
۱۲۴	۳-۱۳- پیشنهادات
۱۲۵	فهرست منابع

فهرست تصاویر

- ۷۰-۱-۱): نمودار فازمستطیلی برای یک سیستم دوفازی الکل + نمک + آب ۷۰
- ۱۲-۱-۲): مقادیر شعاع چرخش ظاهری (R_g) /۷/۱ وزنی PEG-3400 ۱۲
- ۱۴-۱-۳): مقایسه منحنیهای باینودال برای سیستمهای الکل (۱) + پتاسیم سترات (۲) ۱۴
- ۱۵-۱-۴): مقایسه کارایی نمک زدایی برای آب + ۱- بوتانول ۱۵
- ۱۶-۱-۵): نمودار فاز برای محلول های آبی پلی اتیلن اکسید ۱۶
- ۱۷-۱-۶): باینودالهای الکلهای آلیفاتیک (۱) + سزیم سولفات (۲) + آب (۳) ۱۷
- ۱۸-۱-۷): منحنیهای باینودال برای سیستم PEG (P) + ۱۸
- ۳۰-۱-۲): نمایی از نورسنج شعله ای ۳۰
- ۳۴-۲-۲): شمای داخلی دستگاه اندازه گیری ضریب شکست ۳۴
- ۳-۲-۳): مقایسه ی روش تبخیری و نورسنجی شعله ای برای آنالیز نمک موجود در فاز بالای سیستم
- ۳۹-۲-۲): متیل-۲- پروپانول (۱) + دی پتاسیم اگزالات (۲) + آب (۳) ۳۹
- ۴-۲-۴): مقایسه ی روش تبخیری و نورسنجی شعله ای برای آنالیز نمک موجود در فاز پایین سیستم
- ۴۰-۲-۲): متیل-۲- پروپانول (۱) + دی پتاسیم اگزالات (۲) + آب (۳) ۴۰
- ۵-۲-۵): مقایسه ی روش تبخیری و نورسنجی شعله ای برای آنالیز نمک موجود در فاز پایین سیستم
- ۴۰-۲-۲): متیل-۲- پروپانول (۱) + دی سدیم تارترات (۲) + آب (۳) ۴۰
- ۶-۲-۶): مقایسه ی روش تبخیری و نورسنجی شعله ای برای آنالیز نمک موجود در فاز بالای سیستم
- ۴۱-۲-۲): متیل-۲- پروپانول (۱) + دی سدیم تارترات (۲) + آب (۳) ۴۱
- ۷-۲-۷): مقایسه ی روش حجم سنجی و نورسنجی شعله ای برای آنالیز نمک موجود در فاز پایین سیستم
- ۴۲-۱-۱): متیل-۲- پیرو لیدون (۱) + سدیم کربنات (۲) + آب (۳) ۴۲
- ۸-۲-۸): مقایسه ی روش حجم سنجی و نورسنجی شعله ای برای آنالیز نمک موجود در فاز بالای سیستم
- ۴۲-۱-۱): متیل-۲- پیرو لیدون (۱) + سدیم کربنات (۲) + آب (۳) ۴۲
- ۹-۲-۹): مقایسه ی روش یدومتری و نورسنجی شعله ای برای آنالیز نمک موجود در فاز بالای سیستم
- ۴۴-۲-۲): متیل-۲- پروپانول (۱) + سدیم تیو سولفات (۲) + آب (۳) ۴۴
- ۱۰-۲-۱۰): مقایسه ی روش یدومتری و نورسنجی شعله ای برای آنالیز نمک موجود در فاز پایین سیستم
- ۴۴-۲-۲): متیل-۲- پروپانول (۱) + سدیم تیو سولفات (۲) + آب (۳) ۴۴
- ۱-۳-۱): مقایسه منحنیهای باینودال برای سیستمهای الکل (۱) + دی آمونیم هیدروژن سترات (۲) + آب (۳) ۶۶

- (۲-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + دی‌سدیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳) ۶۶
- (۳-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + سدیم تیوسولفات (۲) + آب (۳) ۶۷
- (۴-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + دی‌سدیم تارترات (۲) + آب (۳) ۶۷
- (۵-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + سدیم سولفیت (۲) + آب (۳) ۶۸
- (۶-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + سدیم کربنات (۲) + آب (۳) ۶۸
- (۷-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + دی‌پتاسیم اگزالات (۲) + آب (۳) ۶۹
- (۸-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال برای سیستم‌های حلال آلی (۱) + نمک (۲) + آب (۳) ۶۹
- (۹-۳): منحنی‌های باینودال سیستم اتانول (۱) + دی‌آمونیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳) ۷۵
- (۱۰-۳): منحنی‌های باینودال سیستم ۲- پروپانول (۱) + دی‌آمونیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳) ۷۵
- (۱۱-۳): منحنی‌های باینودال سیستم ۱- پروپانول (۱) + دی‌آمونیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳) ۷۵
- (۱۲-۳): منحنی‌های باینودال سیستم ۲- متیل -۲- پروپانول (۱) + دی‌آمونیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳) ۷۶
- (۱۳-۳): منحنی‌های باینودال سیستم ۲- بوتانول (۱) + دی‌آمونیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳) ۷۶
- (۱۴-۳): تاثیر دما روی نقطه‌ابری، بر حسب کسر مولی الکل در حضور محلول آبی دی‌آمونیم هیدروژن سیترات. ۷۷
- (۱۵-۳): تاثیر دما روی نقطه‌ابری، بر حسب کسر مولی الکل در حضور محلول آبی سدیم تیوسولفات ۷۷
- (۱۶-۳): تاثیر دما روی نقطه‌ابری، بر حسب کسر مولی الکل در حضور محلول آبی دی‌سدیم تارترات ۷۷
- (۱۷-۳): تاثیر دما روی نقطه‌ابری، بر حسب کسر مولی الکل در حضور محلول آبی سدیم سولفیت. ۷۸
- (۱۸-۳): تاثیر دما روی نقطه‌ابری، بر حسب کسر مولی الکل در حضور محلول آبی سدیم کربنات. ۷۸
- (۱۹-۳): تاثیر دما روی نقطه‌ابری، بر حسب کسر مولی الکل در حضور محلول آبی دی‌پتاسیم اگزالات. ۷۹
- (۲۰-۳): تاثیر دما روی نقطه‌ابری، بر حسب کسر مولی حلال آلی در حضور محلول آبی نمک. ۷۹
- (۲۱-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال سیستم‌های اتانول (۱) + نمک (۲) + آب (۳) ۸۲
- (۲۲-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال سیستم‌های ۲- پروپانول (۱) + نمک (۲) + آب (۳) ۸۲
- (۲۳-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال سیستم‌های ۱- پروپانول (۱) + نمک (۲) + آب (۳) در دمای ۸۳
- (۲۴-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال سیستم‌های ۲- متیل -۲- پروپانول (۱) + نمک (۲) + آب (۳) ۸۳
- (۲۵-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال سیستم‌های الکل (۱) + نمک (۲) + آب (۳) ۸۵
- (۲۶-۳): منحنی باینودال و خطوط رابط، برای سیستم‌های الکل (۱) + دی‌آمونیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳) ۹۴
- (۲۷-۳): منحنی باینودال و خطوط رابط، برای سیستم‌های الکل (۱) + دی‌سدیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳) ۹۵
- (۲۸-۳): منحنی باینودال و خطوط رابط، برای سیستم‌های الکل (۱) + سدیم تیوسولفات (۲) + آب (۳) ۹۶

- ۹۷... (۳) آب + (۲) تارتارات سدیم + (۱) الکل کل (۲۹-۳): منحنی باینودال و خطوط رابط، برای سیستم‌های الکل کل (۱) + دی‌سدیم تارتارات (۲) + آب (۳)
- ۹۸... (۳) آب + (۲) سولفیت سدیم + (۱) الکل کل (۳۰-۳): منحنی باینودال و خطوط رابط، برای سیستم‌های الکل کل (۱) + سدیم سولفیت (۲) + آب (۳)
- ۹۹... (۳) آب + (۲) کربنات سدیم + (۱) الکل کل (۳۱-۳): منحنی باینودال و خطوط رابط، برای سیستم‌های الکل کل (۱) + سدیم کربنات (۲) + آب (۳)
- ۱۰۰... (۳) آب + (۲) پتاسیم اگزالات + (۱) الکل کل (۳۲-۳): منحنی باینودال و خطوط رابط، برای سیستم‌های الکل کل (۱) + دی‌پتاسیم اگزالات (۲) + آب (۳)
- ۱۰۱... (۳) آب + (۲) نمک + (۱) حلال آلی (۳۳-۳): منحنی باینودال و خطوط رابط، برای سیستم‌های حلال آلی (۱) + نمک (۲) + آب (۳)
- ۱۰۲... (۳) آب + (۲) تیوسولفات سدیم + (۱) الکل کل (۳۴-۳): مقایسه‌ی خطوط رابط برای سیستم الکل کل (۱) + سدیم تیوسولفات (۲) + آب (۳)
- (۳۵-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال و خطوط رابط برای سیستم ۲-متیل-۲-پروپانول (۱)
- ۱۰۳... و (۳) آب + (۲) سیترات + دی‌آمونیم هیدروژن سیترات (۳) و (۲) آب + (۳) پروپانول (۱)
- (۳۶-۳): مقایسه منحنی‌های باینودال و خطوط رابط برای سیستم ۱-پروپانول (۱)
- ۱۰۴... (۳) آب + (۲) سیترات + دی‌سدیم هیدروژن سیترات (۳) و (۲) آب + (۳) پروپانول (۱)
- (۳۷-۳): وابستگی حجم مولی ظاهری دی‌آمونیم هیدروژن سیترات به صورت تابعی از جذر مولالیته‌ی دی‌آمونیم هیدروژن سیترات در دمای $298/15K$
- ۱۲۰... (۳۸-۳): () وابستگی حجم مولی ظاهری دی‌آمونیم هیدروژن سیترات به صورت تابعی از جذر مولالیته‌ی دی‌آمونیم هیدروژن سیترات در دمای $308/15K$

فهرست جداول

- ۴۶ (۱-۲): پارامترهای معادله (۲-۶) برای سیستم‌های بررسی شده
- (۱-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + دی آمونیم هیدروژن سترات (۲)
- ۴۹ + آب (۳) بر حسب درصد وزنی
- (۲-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + دی آمونیم هیدروژن سترات (۲)
- ۵۰ + آب (۳) بر حسب درصد کسر مولی
- (۳-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + دی آمونیم هیدروژن سترات (۲)
- ۵۱ + آب (۳) بر حسب درصد کسر مولی
- (۴-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + دی سدیم هیدروژن سترات (۲)
- ۵۲ + آب (۳) بر حسب درصد وزنی
- (۵-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + دی سدیم هیدروژن سترات (۲)
- ۵۳ + آب (۳) بر حسب درصد کسر مولی
- (۶-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + سدیم تیوسولفات (۲) + آب (۳) بر حسب درصد وزنی
- (۷-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + سدیم تیوسولفات (۲)
- ۵۵ + آب (۳) بر حسب درصد کسر مولی
- (۸-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + دی سدیم تارترات (۲) + آب (۳) بر حسب درصد وزنی
- (۹-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + دی سدیم تارترات (۲)
- ۵۷ + آب (۳) بر حسب درصد کسر مولی
- (۱۰-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + سدیم سولفیت (۲) + آب (۳) بر حسب درصد وزنی
- (۱۱-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + سدیم سولفیت (۲)
- ۵۹ + آب (۳) بر حسب درصد کسر مولی
- (۱۲-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + سدیم کربنات (۲) + آب (۳) بر حسب درصد کسر وزنی
- (۱۳-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + سدیم کربنات (۲)
- ۶۱ + آب (۳) بر حسب درصد کسر مولی
- (۱۴-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + دی پتاسیم اگزالات (۲)
- ۶۲ + آب (۳) بر حسب درصد کسر وزنی
- (۱۵-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های الکل (۱) + دی پتاسیم اگزالات (۲)

- ۶۳ + آب (۳) بر حسب درصد کسر مولی
- ۶۴ (۱۶-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های حلال آلی (۱) + نمک (۲) + آب (۳) بر حسب درصد کسر وزنی ..
- ۶۵ (۱۷-۳): داده‌های منحنی باینودال برای سیستم‌های حلال آلی (۱) + نمک (۲) + آب (۳) بر حسب درصد کسر مولی ..
- ۷۲ (۱۸-۳): داده‌های نقطه‌ابری برای سیستم‌های الکلی (۱) + دی‌آمونیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳)
- ۷۲ (۱۹-۳): داده‌های نقطه‌ابری برای سیستم‌های الکلی (۱) + سدیم تیوسولفات (۲) + آب (۳)
- ۷۳ (۲۰-۳): داده‌های نقطه‌ابری برای سیستم‌های الکلی (۱) + دی‌سدیم تارترات (۲) + آب (۳)
- ۷۳ (۲۱-۳): داده‌های نقطه‌ابری برای سیستم‌های الکلی (۱) + سدیم سولفیت (۲) + آب (۳)
- ۷۳ (۲۲-۳): داده‌های نقطه‌ابری برای سیستم‌های الکلی (۱) + سدیم کربنات (۲) + آب (۳)
- ۷۴ (۲۳-۳): داده‌های نقطه‌ابری برای سیستم‌های الکلی (۱) + دی‌پتاسیم اگزالات (۲) + آب (۳)
- ۷۴ (۲۴-۳): داده‌های نقطه‌ابری برای سیستم‌های حلال آلی (۱) + نمک (۲) + آب (۳)
- ۸۶ (۲۵-۳): داده‌های خطوط ارتباطی برای سیستم الکلی (۱) + دی‌سدیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳)
- ۸۷ (۲۶-۳): داده‌های خطوط ارتباطی برای سیستم اتانول (۱) + دی‌آمونیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳)
- ۸۸ (۲۷-۳): داده‌های خطوط ارتباطی برای سیستم الکلی (۱) + سدیم تیوسولفات (۲) + آب (۳)
- ۸۹ (۲۸-۳): داده‌های خطوط ارتباطی برای سیستم الکلی (۱) + دی‌سدیم تارترات (۲) + آب (۳)
- ۹۰ (۲۹-۳): داده‌های خطوط ارتباطی برای سیستم الکلی (۱) + سدیم سولفیت (۲) + آب (۳)
- ۹۱ (۳۰-۳): داده‌های خطوط ارتباطی برای سیستم الکلی (۱) + سدیم کربنات (۲) + آب (۳)
- ۹۲ (۳۱-۳): داده‌های خطوط ارتباطی برای سیستم الکلی (۱) + دی‌پتاسیم اگزالات (۲) + آب (۳)
- ۹۳ (۳۲-۳): داده‌های خطوط ارتباطی برای سیستم حلال آلی (۱) + نمک (۲) + آب (۳)
- ۱۰۶ (۳۳-۳): پارامترهای معادله (۱-۳۰) به همراه انحراف استاندارد، برای سیستم‌های الکلی (۱) + نمک (۲) + آب (۳) ..
- ۱۰۷ (۳۴-۳): پارامترهای معادله (۱-۳۱) به همراه انحراف استاندارد، برای سیستم‌های الکلی (۱) + نمک (۲) + آب (۳) ..
- (۳۵-۳): پارامترهای معادلات اتمر-تویاس (۱-۳۲) و بن کرافت (۱-۳۳) به همراه انحراف استاندارد،
- ۱۰۹ برای سیستم‌های الکلی (۱) + دی‌آمونیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳)
- (۳۶-۳): پارامترهای معادلات اتمر-تویاس (۱-۳۲) و بن کرافت (۱-۳۳) به همراه انحراف استاندارد،
- ۱۰۹ برای سیستم‌های الکلی (۱) + دی‌سدیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳)
- (۳۷-۳): پارامترهای معادلات اتمر-تویاس (۱-۳۲) و بن کرافت (۱-۳۳) به همراه انحراف استاندارد،
- ۱۱۰ برای سیستم‌های الکلی (۱) + سدیم تیوسولفات (۲) + آب (۳)
- (۳۸-۳): پارامترهای معادلات اتمر-تویاس (۱-۳۲) و بن کرافت (۱-۳۳) به همراه انحراف استاندارد،

- ۱۱۰ برای سیستم‌های الکلی (۱) + دی‌سدیم تارترات (۲) + آب (۳). (۳۹-۳): پارامترهای معادلات اتمر-تویاس (۳۲-۱) و بن‌کرافت (۳۳-۱) به همراه انحراف استاندارد،
- ۱۱۰ برای سیستم‌های الکلی (۱) + سدیم سولفیت (۲) + آب (۳). (۴۰-۳): پارامترهای معادلات اتمر-تویاس (۳۲-۱) و بن‌کرافت (۳۳-۱) به همراه انحراف استاندارد،
- ۱۱۱ برای سیستم‌های الکلی (۱) + سدیم کربنات (۲) + آب (۳) (۴۱-۳): پارامترهای معادلات اتمر-تویاس (۳۲-۱) و بن‌کرافت (۳۳-۱) به همراه انحراف استاندارد،
- ۱۱۱ برای سیستم‌های الکلی (۱) + دی‌پتاسیم اگزالات (۲) + آب (۳). (۴۲-۳): پارامترهای معادلات اتمر-تویاس (۳۲-۱) و بن‌کرافت (۳۳-۱) به همراه انحراف استاندارد،
- ۱۱۱ برای سیستم‌های حلال آلی (۱) + نمک (۲) + آب (۳). (۴۳-۳) ارامترهای معادله ستسچینو اصلاح شده (۳۴-۱) به همراه انحراف استاندارد
- ۱۱۲ برای سیستم‌های الکلی (۱) + دی‌آمونیم هیدروژن سیترات (۲) + آب (۳) (۴۴-۳): پارامترهای معادله ستسچینو اصلاح شده (۳۴-۱) به همراه انحراف استاندارد
- ۱۱۲ برای سیستم‌های الکلی (۱) + دی‌سدیم تارترات (۲) + آب (۳). (۴۵-۳): پارامترهای معادله ستسچینو اصلاح شده (۳۴-۱) به همراه انحراف استاندارد
- ۱۱۲ برای سیستم‌های الکلی (۱) + سدیم تیوسولفات (۲) + آب (۳). (۴۶-۳): پارامترهای معادله ستسچینو اصلاح شده (۳۴-۱) به همراه انحراف استاندارد
- ۱۱۳ برای سیستم‌های الکلی (۱) + دی‌سدیم تارترات (۲) + آب (۳). (۴۷-۳): پارامترهای معادله ستسچینو اصلاح شده (۳۴-۱) به همراه انحراف استاندارد
- ۱۱۳ برای سیستم‌های الکلی (۱) + سدیم سولفیت (۲) + آب (۳). (۴۸-۳): پارامترهای معادله ستسچینو اصلاح شده (۳۴-۱) به همراه انحراف استاندارد
- ۱۱۳ برای سیستم‌های الکلی (۱) + سدیم کربنات (۲) + آب (۳). (۴۹-۳): پارامترهای معادله ستسچینو اصلاح شده (۳۴-۱) به همراه انحراف استاندارد
- ۱۱۴ برای سیستم‌های الکلی (۱) + دی‌پتاسیم اگزالات (۲) + آب (۳). (۵۰-۳): پارامترهای معادله ستسچینو اصلاح شده (۳۴-۱) به همراه انحراف استاندارد
- ۱۱۴ برای سیستم‌های حلال آلی (۱) + نمک (۲) + آب (۳).
- ۱۱۵ (۵۱-۳): مقادیر تجربی دانسیته (d) و حجم‌های مولی ظاهری (V_{ϕ}) دی‌آمونیم هیدروژن سیترات در آب و .
- ۱۱۸... (۵۲-۳): ضرایب معادله‌ی ردلیچ مایر به همراه انحراف استاندارد، برای محلول آبی دی‌آمونیم هیدروژن سیترات .

(۳-۵۳): پارامترهای معادله ی ماسون وانحراف استاندارد برای سیستم الكل + دی آمونیم هیدروژن سیترات + آب. . . . ۱۱۹



فصل اول
مقدمه

۱-۱- تاریخچه و اهمیت مطالعه سیستم‌های دوفازی آبی

سیستم‌های دوفازی آبی^۱ برای نخستین بار، توسط بیجرینک^۲، در منابع علمی پیش از سال ۱۸۹۶ معرفی شده‌اند. او مشاهده کرد که از اختلاط مقادیر مناسبی آب، آگار و ژلاتین، محلول کدوری حاصل می‌شود که در نهایت به جدایی فاز می‌انجامد و فاز بالا غنی از ژلاتین و فاز پایین غنی از آگار می‌باشد [۱]. اما توجه بیشتر به این سیستم‌های دوفازی آبی از زمانی آغاز شد که آلبرتسون سوئدی^۳ در سال ۱۹۸۶ پیشنهاد کرد که اگر سیستم‌های دوفازی آبی متشکل از پلیمر به کار برده شوند، امکان استفاده از تکنیک توزیع، جهت جداسازی مواد بیولوژیکی وجود دارد [۲]. پس از آن کولا^۴ و همکارانش روش-هایی برای جداسازی و خالص‌سازی پروتئین‌ها توسط سیستم‌های دوفازی آبی گزارش کردند و سینتیک جداسازی فاز برای این سیستم‌ها را ارائه کرده و استخراج پروتئین‌های مخلوط شده از این سیستم‌ها را توسعه دادند. در سال ۱۹۹۱ کولا، جهت جداسازی نمک از فاز پایین اینگونه سیستم‌ها از الکل‌های زنجیر کوتاه استفاده کرد [۳]. از این رو در این کار تحقیقاتی بیشتر سیستم‌های دوفازی آبی-آلی متشکل از الکل‌های زنجیر کوتاه و نمک بررسی شده و در قسمتی از کار تحقیقاتی به جای الکل از دو حلال استونیتریل و ۱-متیل-۲-پیرولیدون استفاده شده که به برخی از ویژگی‌ها و کاربرد این مواد در قسمت بعدی اشاره شده است.

صنایع و فرآیندهای طبیعی زیادی، به اطلاعات تعادل فاز محلول‌های الکترولیت نیاز دارند، به عنوان مثال فرآیندهای تجزیه‌ای در سیستم‌های بیوشیمی، فرآیندهای رسوب‌گذاری^۵ و کریستالیزاسیون^۶ در سیستم‌های زمین‌گرمایی، گل حفاری، شیرین کردن آب، کنترل آلودگی آب، اثرات نمک‌زدایی^۷ و

1- Aqueous Biphasic Systems (ABS)
5- Precipitation

2- Biejerinck
6- Crystalization

3- Albertsson
7- Salting Out

4- Kula

نمک‌فزونی^۱ در استخراج و تقطیر، تولید گاز طبیعی از سفره‌های آب زیرزمینی (جائیکه گاز طبیعی با آب نمک در حال تعادل است) [۴].

اصولاً سیستم‌های دو فاز آبی زمانی تشکیل می‌شوند که مواد افزودنی به آب از لحاظ ساختاری متفاوت باشند مانند (پلی‌اتیلن گلیکول PEG و دکسترن DX) یا (پلی‌اتیلن گلیکول و پتاسیم فسفات). تشکیل سیستم‌های دو فاز آبی، تنها به حل شونده‌هایی نظیر پلیمرهای آب دوست محدود نمی‌شود، بلکه الکل‌های آلیفاتیک، خصوصاً از نوع زنجیر کوتاه و مواد فعال سطحی ممکن است با نمک‌ها تشکیل سیستم دو فاز دهند [۶۵]. اخیراً سیستم‌های دو فاز آبی که تنها شامل دو نمک هستند، گزارش شده است [۷].

استفاده از سیستم‌های دو فاز آبی شامل دو پلیمر یا یک پلیمر و یک نمک یک روش بسیار مفید و قوی برای جداسازی و خالص‌سازی پروتئین‌ها، آمینواسیدها و دیگر مواد بیولوژیکی شناخته شده است و نسبت به هم دارای مزیت‌هایی هستند. به عنوان مثال، سیستم دو فاز آبی پلیمر-نمک دارای زمان جدا-سازی کمتری نسبت به سیستم دو فاز آبی پلیمر-پلیمر می‌باشد که دلیل آن اختلاف دانسیته بین دو فاز و ویسکوزیته کم آنها می‌باشد و از مزایای سیستم دو فاز آبی پلیمر-پلیمر این است که توزیع بیومولکول‌ها در آنها انتخابی‌تر می‌باشد. به عنوان مثال برای بالا بردن کارایی استخراج و خالص‌سازی، می‌توان روی پلیمر گروه‌های مناسبی را پیوند زد و تمایل آنها را نسبت به یک بیومولکول افزایش داد و یا می‌توان به جای پلیمر از کوپلیمر استفاده کرد [۸-۱۳]. یکی دیگر از ویژگی‌های مهم سیستم‌های دو فاز آبی شامل دو پلیمر این است که توزیع بیومولکول‌ها با تغییر pH، قدرت یونی یا نوع نمک، تغییر می‌کند، بنابراین جهت جلوگیری از تقلیب پروتئین‌ها و حفظ pH، ممکن است مقدار کمی نمک به سیستم اضافه شود [۴]. از آنجا که ترکیب دو فاز آبی یکسان نیست، نمک بین دو فاز پلیمر به صورت نابرابر توزیع می‌شود. تفاوت در غلظت نمک، سبب تفاوت در پتانسیل الکتریکی بین دو فاز می‌شود. این تفاوت می‌تواند روی توزیع بیومولکول‌های باردار شده از قبیل پروتئین‌ها تاثیر زیادی بگذارد. به دلیل اینکه بار سطحی شبکه پروتئین وابسته به pH است، تغییر اندکی در pH محلول می‌تواند تغییر قابل ملاحظه‌ای در توزیع

رفتار پروتئین‌ها نتیجه دهد

اخیراً سیستم‌های دوفازی آبی متشکل از یک کوپلیمر و نمک سدیم سولفات برای استخراج یون‌های فلزی نظیر کادمیم که از جمله کاتیون‌های سنگین می‌باشد مورد استفاده قرار گرفته است [۱۴]، این یون‌های فلزی چنانچه در آب وجود داشته باشند و از طریق آب جذب بدن شوند به پروتئین‌های بدن متصل شده و مانع اعمال زیستی و بهداشتی آنها می‌شوند و در نتیجه به کبد و کلیه‌ها آسیب جدی وارد می‌شود. از این رو استفاده از این تکنیک برای حذف اینگونه یون‌ها از آب ضروری به نظر می‌رسد. استفاده از سیستم‌های دوفازی آبی جهت خالص‌سازی در مقایسه با روش‌های مرسوم مانند فیلتراسیون، سانتریفوژ، الکتروفورز، رسوب‌گیری مرحله‌ای و غیره دارای مزایای زیادی می‌باشد که در ذیل به آنها اشاره شده است:

۱- سادگی و مقروم به صرفه بودن فرآیند و وسایل مورد نیاز در هر مقیاس [۱۷-۱۵] (چه آزمایشگاهی و چه صنعتی)

۲- ظرفیت بالای سیستم

۳- درصد بالای محصول و خلوص بالا

۴- قابلیت سازگاری زیاد با مواد بیولوژیکی و پایین بودن کشش سطحی بین دو فاز، در نتیجه حضور آب به عنوان اصلی‌ترین سازه در فازها (۹۰٪-۷۵٪ وزنی) که از متلاشی شدن بیومولکول‌ها به هنگام توزیع بین فازها که اغلب در سیستم‌های نا آبی مشاهده می‌شود، ممانعت به عمل می‌آورد

۵- چند منظوره بودن تکنیک [۱۸].

برای فرآیندهای صنعتی، جهت کاهش هزینه‌های موجود (صرفه جویی در مواد شیمیایی و همچنین کاهش آلودگی محیط) نمک‌های مورد استفاده در این سیستم‌ها را بازیابی کرده و دوباره مورد استفاده قرار می‌دهند. طبق بررسی‌های انجام شده در این مورد [۱۹] مشخص شده است که روش‌های معمول (مانند فیلتراسیون و حرارت دادن) برای جداسازی نمک در این سیستم‌ها دارای مشکلات زیادی است، اما روشی برای استخراج نمک‌ها و بازگرداندن آنها به فرآیند در این سیستم‌ها توسط کولا و همکارانش توسعه یافته است، که در آن از یک الکل آلیفاتیک برای ایجاد یک سیستم دوفازی استفاده می‌

شود، به این ترتیب که نمک موجود در فاز پایین به فاز بالا که در واقع فاز الکلی می باشد وارد می شود و بعد از جدا کردن الکل آن نمک به فرآیند بازگردانده می شود، در این فرآیند سه یا چهار مرحله استخراج متقابل^۱ انجام می شود و به این ترتیب تا ۹۵٪ از نمک را می توان استخراج کرد [۳]. به همین دلیل محققین زیادی در زمینه استخراج مایع- مایع به وسیله الکلها مطالعه و تحقیق می کنند.

چنانچه در سیستمهای دوفازی آبی شامل پلیمر- پلیمر یا پلیمر- نمک به جای پلیمر از یک حلال آلی نظیر الکلهای زنجیر کوتاه استفاده شود امکان تشکیل دوفاز وجود دارد که یکی فاز غنی از حلال آلی و دیگری فاز غنی از آب می باشد و از این رو این سیستمهای دوفازی را سیستمهای دوفازی آبی- آلی می گویند، حال چنانچه از اتانول به عنوان حلال آلی در اینگونه سیستمها استفاده شود امکان تشکیل دو فاز آبی وجود دارد و اینگونه سیستمها را سیستمهای دوفازی آبی غیر پلیمری می نامند [۲۰]، زیرا درصد آب در هر دو فاز بالاست. سیستمهای دوفازی آبی- آلی دارای کاربردهایی به شرح ذیل می باشد:

۱- استخراج مایعات به ویژه اسیدهای آلی و الکلها [۲۱]

۲- حذف ترکیبات آلی از آب در فرآیندهای تصفیهی آب [۲۲]

۳- تبلور استخراجی نمکها [۲۳]

۴- بازیابی نمکهای به کار برده شده در امر جداسازی احتمالی زیست مولکولها با سیستمهای دوفازی آبی [۳]

۵- توسعه و بررسی کارآیی مدل‌های ترمودینامیکی و غیره [۲۴].

در سالهای اخیر برخی گروه‌های پژوهشی توجه خود را به سیستمهای دوفازی متشکل از الکل و آب و نمک معطوف داشته‌اند [۳۰-۲۵]. علیرغم کاربرد فراوان این سیستمها، بررسی منابع نشان می دهند که خواص ترمودینامیکی و فیزیکوشیمیایی این سیستمها به طور سیستماتیک بررسی نشده است و فقط بعضی مطالعات پراکنده در این زمینه صورت گرفته است و نیاز به مطالعات گسترده و سیستماتیک در این زمینه وجود دارد.