

Pyrolysis Kinetics of Expanded Polystyrene and Polystyrene Wastes

Hadis Mousavi¹, Ali Afshar Ebrahimi^{2,*} and Alireza Madi²

1. Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P. O. Box 14115-143, Tehran, Iran
2. Faculty of Petrochemicals, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P. O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 2 August 2021, accepted: 21 December 2022

ABSTRACT

Hypothesis: The increasing production of non-degradable polymer wastes such as polystyrene (PS) and expandable polystyrene (EPS) is known as one of the most important environmental issues. Pyrolysis is one of the strategic and suitable methods for recycling of non-degradable polymeric wastes to fuels and useful chemicals. Therefore, investigation of pyrolysis kinetic of polystyrene waste, especially for available materials in Iran, is an essential issue for their use in industries. Obtaining the polystyrene pyrolysis kinetic can be used in designing industrial reactors and where it has economic credibility, styrene monomers can be produced in an industrial scale from polystyrene wastes.

Methods: Polystyrene (PS) and expandable polystyrene (EPS) samples that are available in Iran were collected, and their TGA analysis was performed in a nitrogen atmosphere in the temperature range of 25 to 600°C, at heating rates of 5, 10, 15, and 20 K/min, and sample mass changes were measured. The activation energy of pyrolysis was estimated by the Coats Redfern (CR), Ozawa Flynn Wall (OFW), Kissinger Akahira Sunose (KAS), Augis Bennetis (AB) and Vyazovkin methods.

Findings: The Vyazovkin model can predict the experimental data better than the other models, and therefore this model was used to estimate the activation energy. The activation energies of PS and EPS were calculated in the range of 158-201 kJ/mole and 182-195 kJ/mole, respectively. Furthermore, the pre-exponential factors of PS and EPS were estimated by Vyazovkin approach as 3.08×10^{12} and 1.05×10^{15} , respectively. The results of kinetic analysis of polystyrene (PS) and expandable polystyrene (EPS) pyrolysis of samples in Iran can help simulate waste recycling processes and consequently reduce the environmental problems.

Keywords:

pyrolysis,
kinetics,
polystyrene,
expanded polystyrene,
activation energy

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: A.Afshar@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Mousavi H., Afshar Ebrahimi A., and Madi A., Pyrolysis Kinetics of Expanded Polystyrene and Polystyrene Wastes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 469-483, 2022.

سینتیک تخریب گرمایی ضایعات پلی استیرن و پلی استیرن انبساط یافته

حدیث موسوی^۱، علی افشار ابراهیمی^{۲*}، علیرضا مادی^۲

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۴۳
 ۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۴۰۰/۵/۱۱، پذیرش: ۱۴۰۰/۹/۳۰

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و چهارم، شماره ۵،

صفحه ۴۸۳-۴۶۹، ۱۴۰۰

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2021.2930.2082

چکیده

فرضیه: تولید فزاینده زباله های پلیمری تخریب ناپذیر مانند پلی استیرن (PS) و پلی استیرن انبساط یافته (EPS) به عنوان یکی از مهم ترین مشکلات زیست محیطی شناخته می شود. فناوری تخریب گرمایی یکی از روش های مناسب و راهبردی برای تبدیل زباله های پلیمری تخریب ناپذیر به مواد شیمیایی یا سوخت است. بنابراین، بررسی سینتیک تخریب ضایعات پلی استیرن به ویژه نمونه های موجود در ایران برای کاربرد در صنایع داخل کشور موضوعی ضروری است. به دست آوردن سینتیک تخریب گرمایی پلی استیرن می تواند در طراحی واکنشگاه های (راکتورها) صنعتی به کار گرفته شود و در صورت وجود توجیه اقتصادی وارد فاز سرمایه گذاری صنعتی و تولید مونومرهای استیرن از ضایعات پلی استیرن شود.

روش ها: آزمون گرما وزن سنجی تخریب گرمایی دو نمونه پلی استیرن (PS) و پلی استیرن انبساط یافته (EPS) از ظروف یک بار مصرف موجود در بازار ایران، در جو نیتروژن در محدوده دمایی ۲۵°C تا ۶۰۰°C با سرعت های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰°C/min بررسی و مقدار کاهش جرم آن ها اندازه گیری شد. انرژی فعال سازی داده های تجربی با استفاده از مدل های مختلف سینتیکی Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)، Ozawa-Flynn-Wal (OFW)، Coats-Redfern (CR) و Augis-Bennetis (AB) تخمین زده شد.

یافته ها: مدل Vyazovkin بهتر از سایر مدل ها داده های تجربی را پیش بینی کرد و این مدل به منظور تعیین انرژی فعال سازی انتخاب شد. انرژی فعال سازی برای نمونه های PS و EPS با استفاده از مدل Vyazovkin، به ترتیب در محدوده ۱۵۸ kJ/mol تا ۲۰۱ kJ/mol و ۱۸۲ kJ/mol تا ۱۹۵ kJ/mol به دست آمد. همچنین، ضریب پیش نمایی برای نمونه های PS و EPS با استفاده از مدل Vyazovkin به ترتیب $۱۰^{۱۲} \times ۳/۰۸$ و $۱۰^{۱۵} \times ۱/۰۵$ محاسبه شد. نتایج بررسی سینتیک تخریب گرمایی نمونه های PS و EPS داخل کشور می تواند با کمک به مدل سازی فرایند بازیافت این ضایعات در ایران، به رفع مشکلات زیست محیطی مرتبط با آن کمک کند.

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

A.Afshar@ippi.ac.ir

واژه های کلیدی

تخریب گرمایی،

سینتیک،

پلی استیرن،

پلی استیرن انبساط یافته،

انرژی فعال سازی

مقدمه

پلی استیرن پلیمری هیدروکربنی آروماتیک بوده که از مونومرهای استیرن تشکیل شده است. این پلیمر، پلاستیکی ارزان و پرمصرف است که بخش عمده ضایعات پلاستیکی شهری و صنعتی را تشکیل می دهد [۱]. از پلی استیرن معمولاً در محصولات غذایی یکبار مصرف و بسته بندی محافظ مواد غذایی برای استفاده روزانه استفاده می شود. همچنین پلی استیرن انبساط یافته (EPS) ماده ای با خواص عایق گرمایی عالی، هزینه نصب کم و مقاوم به رطوبت و نیز سبک است که به طور گسترده برای کاهش مصرف انرژی در سامانه های عایق بندی ساختمانی استفاده می شود [۲]. هنگامی که پلی استیرن در شرایط کنترل نشده ذخیره می شود، به دلیل داشتن ماهیت تجزیه ناپذیر، تهدیدی جدی برای محیط زیست، بهداشت و ایمنی عمومی به شمار می آید [۳]. بنابراین، دفع ایمن زباله های پلی استیرنی یکی از مسائلی بوده که مورد توجه گروه های پژوهشی مختلف در سراسر جهان قرار گرفته است. بدین منظور، روش های متعددی برای بازیافت زباله های پلی استیرنی مطرح شده است که متداول ترین آن ها بازیافت فیزیکی از راه اختلاط با مواد نو و بازیابی مواد شیمیایی با اصلاح این پلاستیک هاست [۴، ۵].

یکی دیگر از روش های متداول که بدین هدف به کار گرفته می شود، سوزاندن گرمایی است. بازیافت زباله های پلی استیرنی با روش تخریب گرمایی راه حل سودمندی برای حل مشکل حذف این زباله به شمار می آید و استفاده دوباره از محصولات آن برتری های زیست محیطی شایان توجهی دارد [۴، ۵]. فرایند تخریب گرمایی شامل گرمادهی پلاستیک در دمای $300-900^{\circ}\text{C}$ در نبود اکسیژن است که در آن زنجیرهای بلند پلیمری تخریب شده و به محصولات گازی و مایع با وزن مولکولی کم تبدیل می شوند. در تخریب گرمایی پلی استیرن، مونومرهای استیرن و اجزای اشباع شده و اشباع نشده متنوع دیگری تولید می شوند. در واقع، نفت، گاز و زغال سه محصول جانبی اصلی فرایند تخریب گرمایی هستند. این محصولات در صنایع تولیدی و پالایش بسیار کاربرد دارند. محصول نفتی مایع تولید شده بدون هیچ فراوری ثانویه ای، کاربردهای بسیاری از جمله در کوره ها، توربین ها، دیگ های بخار و موتورهای دیزلی دارد [۶]. تخریب گرمایی پلی استیرن به طور معمول در دماهای زیاد در نبود یا وجود کاتالیزگرهای مناسب انجام می شود. تخریب پلی استیرن در دمای بیش از دمای بحرانی، استیرن یا محصولات مشابه آن را با سازوکار گسست انتهایی زنجیر تولید می کند. در حالی که تخریب در دمای کم به تشکیل اولیگومرهای با وزن مولکولی کم با سازوکار گسست تصادفی منجر می شود [۷-۹]. تخریب گرمایی پلی استیرن در نبود

کاتالیزگر در دمای 500°C موجب تولید استیرن و ترکیبات مشابه استیرن همراه با تشکیل کک می شود که گرانروی مخلوط واکنش را افزایش می دهد و در نتیجه به کاهش ضریب انتقال گرما منجر می شود [۱۰، ۱۱]. بررسی ها نشان داد، در دماهای کمتر از 500°C ، مونومرهای استیرن، محصول اصلی فرایند تخریب گرمایی هستند. در حالی که در دماهای بیش از 500°C ، اولیگومرها بیشتر تجزیه شده و محصولات گازی با وزن مولکولی کم، شامل تولوئن، بنزن و نیز مقدار شایان توجهی پسماند گرانرو و جزئی واپلمیر شده شامل دیمر، تریمر، تترامر و سایر اولیگومرهای استیرن را تشکیل می دهند [۱۲]. تخریب ساختار پلی استیرن با فرایند زنجیری رادیکالی رخ می دهد که شامل سه مرحله آغاز، انتشار و پایانش است. از آنجا که اکثر این واکنش ها شامل گسست پیوند C-C هستند، پایداری گرمایی پلی استیرن به استحکام پیوندهای C-C وابسته است. واکنش های آغاز می توانند با گسست تصادفی یا گسست انتهای زنجیر پیوند C-C اتفاق بیفتند که به تولید رادیکال ها منجر می شوند. واکنش های انتشار شامل توالی واکنش های ربایش هیدروژن (H-abstraction)، تجزیه β یا واکنش زیب گشا هستند. رادیکال های آزاد با پلی استیرن واکنش می دهند تا زنجیرهای رادیکالی کوتاه تری ایجاد کنند. بنابراین، سرعت مرحله انتشار به غلظت موقعیت های رادیکال های آزاد وابسته است. مرحله پایانش با باز ترکیب دو زنجیر رادیکالی یا بدون تشکیل یک انتهای اشباع نشده اتفاق می افتد.

با بررسی سینتیک تخریب گرمایی پلی استیرن امکان طراحی واکنشگاه های صنعتی برای تولید مونومر استیرن از ضایعات فراهم می شود. همچنین، به دلیل اشتعال پذیری EPS به کاررفته در صنایع ساختمانی، بررسی سینتیک تخریب گرمایی می تواند پایه محکمی برای درک رفتار گرمایی EPS پیش از سوختن ایجاد کند. در بررسی سینتیک تخریب گرمایی مواد جامد مختلف، دو روش شامل برازش با مدل (model fitting method) و روش های بدون مدل (model free methods) توسعه یافته است. [۱۳-۱۶]. روش های برازش با مدل، روش های اولیه و بسیار معروف استفاده شده در بررسی سینتیک مواد حالت جامد هستند. در این روش، ابتدا سازوکار واکنش فرض می شود و برای داده های گرماوزن سنجی (TGA) به کار می رود. سپس، بر اساس کیفیت رگرسیون برازش، مناسب ترین مدل واکنش انتخاب می شود [۱۷]. بنابراین، روش های برازش با مدل بیشتر در واکنش های حالت جامد برای محاسبه انرژی فعال سازی واکنش (E_a) و ضریب پیش نمای (A) از منحنی TGA به کار گرفته می شوند. در حالی که در روش های بدون مدل هیچ مدل واکنشی فرض نشده است. اطلاعات سینتیک از معادله های ریاضی فرمول شده استنباط

کرده است.

بر اساس مطالعات و اطلاع نویسندگان مقاله حاضر، تاکنون مطالعه‌ای درباره سینتیک تخریب گرمایی ضایعات پلی استیرن موجود در داخل کشور انجام نشده است. هدف از این پژوهش، محاسبه پارامترهای سینتیکی برای دستیابی به شرایط سینتیکی بهینه در تخریب گرمایی ضایعات پلی استیرن و پلی استیرن انبساط یافته مصرفی در ایران به منظور تولید مواد ارزشمند است. بدین منظور، در پژوهش حاضر سینتیک‌های مربوط برای اولین بار با استفاده از مدل‌های مناسب سینتیکی محاسبه شدند و برای تعیین انرژی فعال‌سازی واکنش تخریب گرمایی پلی استیرن از چهار مدل استفاده شد.

تجربی

مواد

پلی استیرن (PS) پلیمری سنتزی هیدروکربنی آلی با فرمول کلی $(C_8H_8)_n$ است. پلی استیرن انبساط یافته (EPS) نیز پلیمری آلی متشکل از ۹۸٪ هوا و ۲٪ PS است. دو نمونه PS (به صورت لیوان یکبار مصرف) و EPS (به صورت ظروف یکبار مصرف) از محصولات پتروشیمی تبریز تهیه شدند. به منظور زدایش هر نوع آلودگی و مواد اضافی روی سطح محصولات، نمونه‌ها با آب و صابون به طور کامل شست‌وشو و خشک شدند. از این دو محصول برای بررسی در آزمون‌های گرمایی استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

گرماوزن سنجی

گرماوزن سنجی (TGA) پلی استیرن و پلی استیرن انبساط یافته به منظور بررسی سینتیک تخریب گرمایی این دو ماده انجام شد. گرماوزن سنج مدل TG 209 ساخت شرکت Netzsch برای بررسی سینتیک تخریب به کار گرفته شد. ۱۰ mg از نمونه درون ظرف آلومینایی از دمای ۲۵°C تا ۶۰۰°C با سرعت‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰°C/min تحت نیتروژن گرمادهی شده و مقدار کاهش دما اندازه‌گیری شد. به طور کلی، محاسبات سینتیک برای تجزیه یک ماده در سرعت‌های پذیرفته شده ۵، ۱۰ و ۱۵ K/min انجام می‌شود. بنابراین، در پژوهش حاضر نیز این سرعت‌ها مبنای آزمایش‌ها قرار گرفت [۲۸، ۲۹]. داده‌های کاهش دما برای محاسبه پارامترهای سینتیکی با استفاده از مدل‌های (Ozawa-Flynn-Wal (OFW)، Coats-Redfern (CR)، Augis-Bennetis (AB)، Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

می‌شود و پارامترهای سینتیکی بدون پیشنهاد سازوکار واکنش محاسبه می‌شوند [۱۸]. روش تبدیل بدون مدل برای تحلیل به تعدادی منحنی سینتیکی نیاز دارد و پارامترهای سینتیکی در درجه تبدیل یکسان از منحنی‌های به دست آمده در سرعت‌های مختلف گرمادهی محاسبه می‌شوند. تغییر در وزن نمونه و جریان حجم گاز بی‌اثر در مقدارهای مختلف گرمادهی ممکن است، به خطا منجر شود [۱۹-۲۲]. معمولاً روش‌های بدون مدل در مقایسه با روش‌های بر پایه مدل به عنوان روش‌های دقیق‌تر و واقعی‌تری برای مدل‌سازی سینتیک ناهم‌دمای مواد جامد توصیه شده‌اند [۲۳]. بررسی سینتیکی تخریب گرمایی پلی استیرن در چند دهه گذشته با روش‌های گزارش شده در مراجع مختلف مطالعه شده که در ادامه برخی از آن‌ها آورده شده است.

Peterson و همکاران [۲۴] برای محاسبه انرژی فعال‌سازی حاصل از تخریب گرمایی و گرما اکسایشی پلی استیرن، از روش‌های هم‌تبدیل بدون مدل استفاده کردند. انرژی فعال‌سازی با وجود گاز بی‌اثر برای پلی استیرن ۲۰۰ kJ/mol محاسبه شد، در حالی که با وجود هوا مقدار ۱۲۵ kJ/mol به دست آمد. Kwak و همکاران [۲۵] تخریب گرمایی پلی استیرن را در محدوده دمایی ۳۷۰°C تا ۴۲۰°C مطالعه کردند و دریافتند، با ادامه واکنش، مقدار گزینشی‌پذیری برای تریمرها، دیمرها و مونومرهای استیرن کاهش می‌یابد. با وجود این، ایزوپروپیل بنزن، اتیل بنزن و تولوئن به دلیل مشکل در تخریب رادیکال‌های فنیلی حلقه‌های بنزن روند معکوسی را دنبال می‌کنند. فرایند تخریب انجام شده با سینتیک مرتبه اول با انرژی فعال‌سازی ۱۵۷ kJ/mol مطابقت داشت. Aboulkas و همکاران [۱۹] انرژی فعال‌سازی پلی استیرن را به کمک روش Ozawa-Flynn-Wall با سرعت‌های گرمادهی ۲، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰°C/min در محدوده دمایی ۶۰۰°C تا ۹۰۰°C تعیین کردند. مقدار انرژی فعال‌سازی ۱۶۹ kJ/mol به دست آمد.

Singh و Singh [۲۶] سینتیک تخریب پلی استیرن را با تعدادی کاتالیزگر بررسی کردند. مقادیر E_a تعیین شده در سرعت‌های گرمادهی ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰°C/min به ترتیب ۳۶۱/۳، ۳۶۰/۸، ۳۵۹ و ۳۶۱ kJ/mol معین شد. نتایج بررسی‌های سینتیکی با روش‌های مشابه یا مختلف درباره ترکیبی یکسان، تنوع گسترده‌ای در پارامترهای سینتیکی را نشان می‌دهد [۱۹]. پلی استیرن نیز با ساختار و افزودنی‌های مختلف رفتار گرمایی متفاوتی نشان می‌دهد. بنابراین، بررسی سینتیک تخریب ضایعات پلی استیرن بر اساس ترکیبات پلی استیرنی رایج در ایران برای طراحی واکنشگاه‌های داخلی ضروری است. عبدالمهدی مقدم [۲۷] در مطالعه‌ای باز یافت مونومر استیرن از تخریب گرمایی نمونه‌های پلی استیرن موجود در ایران را در مجاورت کاتالیزگرها بررسی کرده و شرایط بهینه واکنش را با روش تجربی تعیین

با گرفتن انتگرال از دو سمت معادله (۶) و معرفی تابع انتگرالی $g(\alpha)$ ، معادله (۷) به دست می آید:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_i}^T \exp\left(-\frac{E_\alpha}{dT}\right) dT \approx \frac{AE}{\beta R} P(x) \quad (7)$$

تعدادی از پژوهشگران، تابع $f(\alpha)$ را به شکل معادله (۸) بیان کرده اند:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

در این معادله، n مرتبه واکنش است و با جایگزینی معادله (۸) در معادله (۶)، معادله (۹) به دست می آید که بیانی از سرعت واکنش است:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} (1 - \alpha)^n e^{-E/RT} \quad (9)$$

در پژوهش حاضر، تمرکز بر مدل های Coats-Redfern (CR)، Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)، Ozawa-Flynn-Wal (OFW) و Augis-Bennetis (AB) است که معادله های آن در **جدول ۱** آمده است. در مدل Vyazovkin از معادله (۱۰) برای بیان $f(\alpha)$ استفاده شده است که تقریب بهتری را ارائه می دهد:

$$f(\alpha) = \alpha^m \times (1 - \alpha)^n \times [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (10)$$

در معادله Vyazovkin، $x = E/RT$ و $p(x)$ با تقریب ارائه شده توسط Yang و Steinberg در معادله قرار داده شده است [۳۰]:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} \approx \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (11)$$

نتایج و بحث

گرمایزن سنجی

از نتایج TGA و DTG برای بررسی کاهش وزن استفاده شد. **شکل ۱** منحنی های کاهش وزن پلی استیرن (PS) و پلی استیرن انبساط یافته (EPS) در سرعت های گرمایی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ تا $20^\circ\text{C}/\text{min}$ را نشان می دهد. بر اساس آزمون DTG تخریب گرمایی PS، در محدوده 500°C - 360°C است و پیکها در محدوده 445°C - 405°C قرار دارند.

Friedman و Kissinger به دست آمد. داده های تجربی به کمک مدل های نام برده با نرم افزار Matlab برازش شدند.

مدل های سینتیکی

TGA روش گرمایی دقیقی برای اندازه گیری تغییرات وزن است که قابلیت کنترل جو، سرعت گرمادهی، دما و وزن نمونه را دارد. بنابراین، روشی سریع و دقیق برای تعیین سینتیک تخریب گرمایی است. به طور کلی، سینتیک تخریب گرمایی جامدات را می توان با استفاده از معادله های (۱) و (۲) بیان کرد:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{m_i - m_\alpha}{m_i - m_f} \quad (2)$$

در این معادله، da/dt سرعت تبدیل واکنش دهنده، T دمای مطلق و α درصد تبدیل واکنش دهنده را نشان می دهد. همچنین m_i ، m_f و m_α به ترتیب وزن های واقعی، ابتدایی و نهایی نمونه را پس از تخریب گرمایی نشان می دهند. ثابت سرعت k بر اساس معادله آرنیوس، به شکل معادله (۳) بیان می شود:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (3)$$

در این معادله، k ثابت سرعت، A ضریب پیش نمای، E انرژی فعال سازی، R ثابت گازها و T دمای مطلق است. با جایگزینی معادله (۳) در معادله (۱)، معادله (۴) به دست می آید:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{-E/RT} \quad (4)$$

در این معادله، $f(\alpha)$ تابع وابسته به سازوکار واکنش است. برای فرایند ناهم دما، معادله (۵) می تواند به کار گرفته شود:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (5)$$

در این معادله، da/dT سرعت واکنش ناهم دما و da/dt سرعت واکنش هم دماست. همچنین، $dt/dT = 1/\beta$ است. با جایگزینی معادله (۵) در معادله (۴)، معادله (۶) به دست می آید:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{dT}\right) \quad (6)$$

جدول ۱- مدل‌های سینتیک استفاده شده برای بررسی تخریب گرمایی پلی استیرن (PS) و پلی استیرن انبساط یافته (EPS).

Table 1. Kinetic models used to investigate pyrolysis of polystyrene (PS) and expanded polystyrene (EPS).

Model	Equation	Ref.
CR	$\ln \left[\frac{(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \right] - \frac{E}{RT}$	31
OFW	$\ln(\beta_i) = \ln \left(\frac{A_\alpha E}{Rg(\alpha)} \right) - 5.331 - 1.052 - \frac{E}{RT}$	32
KAS	$\ln \left[\frac{\beta_i}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{A_\alpha E}{Eg(\alpha)} \right) - \frac{E}{RT}$	33
AB	$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_p - T_0} \right) = - \frac{E}{RT} + \ln A$	34
Vyazovkin	$\Omega(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_i}, I(E_\alpha, T_\alpha) = \int_0^{T_\alpha} \exp \left(- \frac{E_\alpha}{RT} \right) dT = \frac{E_\alpha}{R} P(x)$	35

با استفاده از مدل‌های مختلف به کار گرفته می‌شوند. با استفاده از آزمایش‌های ناهم‌دما در سرعت‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰°C/min انرژی فعال‌سازی (E_α) و ضریب پیش‌نمایی (A) برای مدل‌های CR، OFW، KAS، AB و Vyazovkin محاسبه شدند که نتایج آن در ادامه آمده است.

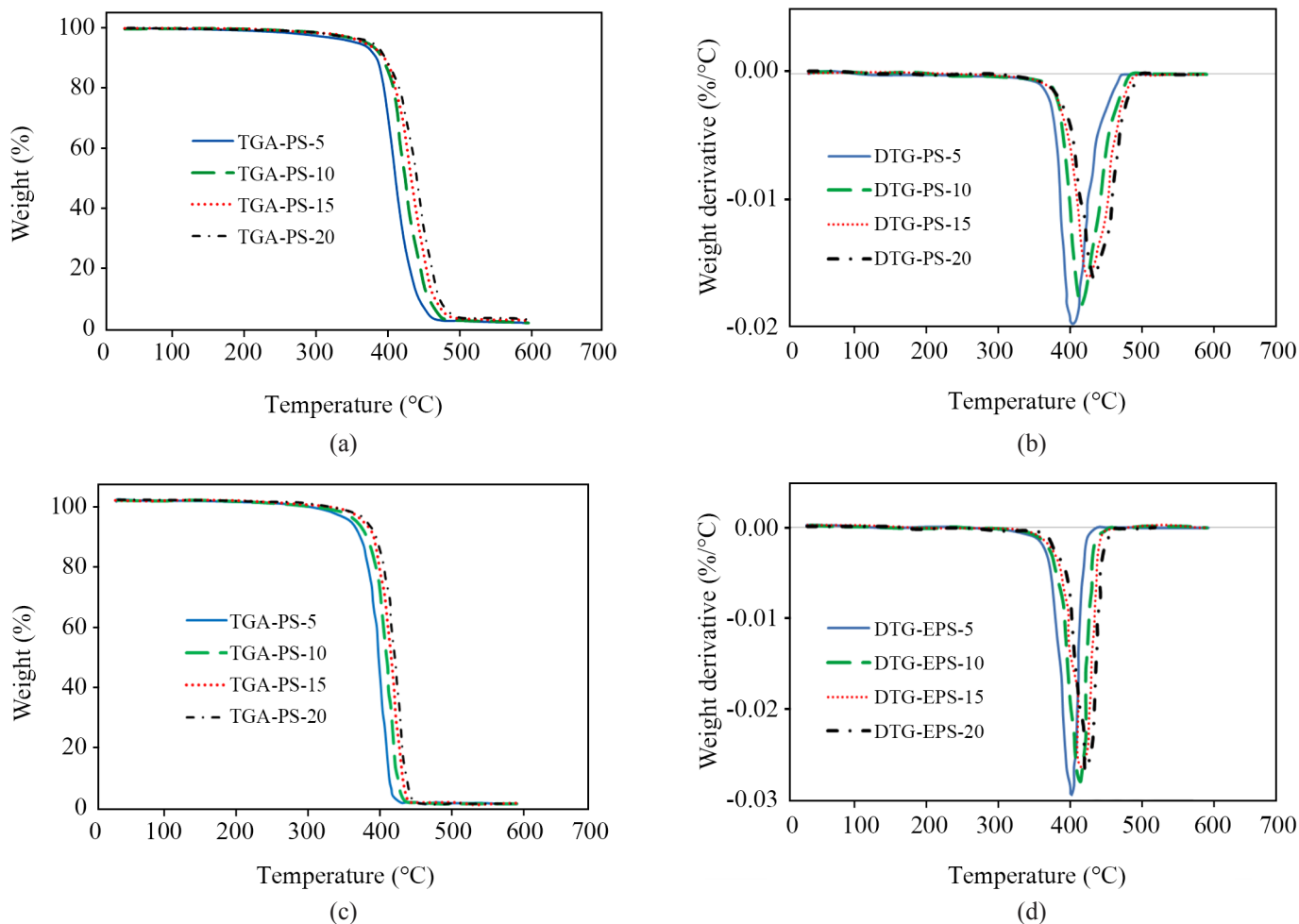
مدل Coats-Redfern (CR)

داده‌های آزمون گرم‌اوزن‌سنجی برای تعیین پارامترهای سینتیکی با استفاده از مدل‌های مختلف به کار گرفته می‌شوند. با استفاده از آزمایش‌های ناهم‌دما در سرعت‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰°C انرژی فعال‌سازی (E_α) و ضریب پیش‌نمایی (A) برای مدل‌های CR، OFW، KAS و AB به دست آمد. شکل ۲ نمودارهای $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ بر حسب $T/1000$ را در درجه تبدیل‌های مختلف و جدول ۲، E_α ، A و ضریب تشخیص (R^2) حاصل از برازش این نمودارها با مدل CR را نشان می‌دهد. E_α و A به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ این نمودارها به دست آمدند. مقادیر E_α برای تخریب PS در محدوده ۱۷۰ kJ/mol تا ۱۷۹ kJ/mol است. هر تغییری در E_α ممکن است، به دلیل تغییری در ترکیب نمونه و نیز وجود برخی از افزودنی‌ها باشد. انرژی فعال‌سازی در تبدیل ۰/۲ و ۰/۳ بیشترین مقدار است و افزایش در انرژی فعال‌سازی با افزایش درجه تبدیل به‌طور خطی و معمول نیست و اشاره به این نکته دارد که هیچ شکست تدریجی در پیوندهای پلی‌استیرن وجود ندارد. مقادیر E_α برای تخریب EPS در محدوده ۱۶۲ kJ/mol تا ۱۷۵ kJ/mol است. E_α برای نمونه EPS در تبدیل کمتر از ۰/۵ بیشتر از نمونه PS و با پیشرفت بیشتر تخریب در

همچنین، تخریب گرمایی EPS در محدوده ۳۴۰-۴۶۰°C است و پیک‌ها در محدوده ۴۳۵-۴۰۵°C قرار دارند. تخریب گرمایی برای EPS در مراجع در محدوده ۵۰۰-۲۷۷°C گزارش شده است [۳۶، ۳۷]. نشان داده شده است، هنگامی که EPS در معرض دماهای زیاد قرار می‌گیرد، دانه‌های پلیمری در دماهای حدود ۱۲۰-۱۱۰°C فروپاشیده می‌شوند. سپس، دانه‌های فروپاشیده در محدوده ۱۶۰°C ذوب می‌شوند. بنابراین، نمونه‌های پلی‌استیرن انبساط یافته با وجود آنکه در دمای محیط به دلیل حبس گازها در میان دانه‌های آن‌ها رسانندگی گرمایی کمتری دارند، در دماهای زیاد تخریب گرمایی آن‌ها نزدیک به نمونه پلی‌استیرن است [۳۸]. برای هر دو نمونه با افزایش سرعت گرمادهی، پیک‌ها به سمت راست و دماهای بیشتر جابه‌جا می‌شوند. اما، مقدار پیک‌ها کاهش می‌یابد. با افزایش سرعت گرمادهی از ۵°C تا ۲۰°C مقدار دمای شروع تخریب در نمونه پلی‌استیرن از ۳۶۱°C به ۳۷۴°C و در نمونه پلی‌استیرن انبساط یافته از ۳۳۶°C به ۳۵۹°C افزایش می‌یابد. افزون بر این، شکل ۱ نشان می‌دهد، تخریب هر دو نمونه در یک مرحله اتفاق می‌افتد و نشانی از تبخیر آب در مراحل ابتدای نیست. تخریب به دلیل گسست در زنجیرهای پلیمر است [۳۹]. منحنی‌های TGA با افزایش سرعت گرمایی به دماهای بیشتر جابه‌جا می‌شوند، زیرا با سرعت گرمادهی بیشتر تعادل گرمایی به‌آهستگی به دست می‌آید و چنین منحنی‌هایی به سمت دماهای بیشتر جابه‌جا می‌شوند. این پدیده را می‌توان به سرعت نفوذ کم گرما نسبت داد.

مدل‌سازی سینتیک تخریب گرمایی با داده‌های گرم‌اوزن‌سنجی

داده‌های آزمون گرم‌اوزن‌سنجی برای تعیین پارامترهای سینتیکی



شکل ۱- منحنی های TGA و DTG در سرعت های گرمایی مختلف برای نمونه های متفاوت: (a) پلی استیرن و (b) پلی استیرن انبساط یافته.
Fig. 1. TGA and DTG curves at different thermal rates for various samples: (a) polystyrene and (b) expanded polystyrene.

مدل OFW برازش شدند (شکل ۳). پارامترهای سینتیکی و ضریب تشخیص حاصل از برازش داده های تجربی با مدل OFW در جدول ۲ آمده اند. مقادیر E_a برای تخریب PS در محدوده ۱۱۲ kJ/mol تا ۱۶۲ kJ/mol و برای تخریب EPS در محدوده ۱۰۸ kJ/mol تا ۱۶۷ kJ/mol است. A برای نمونه PS در محدوده $۲/۲۳ \times 10^2$ تا $۱/۲۹ \times 10^8$ و برای نمونه EPS در محدوده $۶/۱۸ \times 10^2$ تا $۱/۴۹ \times 10^8$ است. مقادیر E_a و A به دست آمده کمتر از مقادیر حاصل از مدل CR است. R^2 از مدل OFW برای هر دو نمونه کمتر از مقدار آن از مدل CR است. این موضوع حاکی از آن است که داده های تجربی با مدل CR بهتر برازش شده اند.

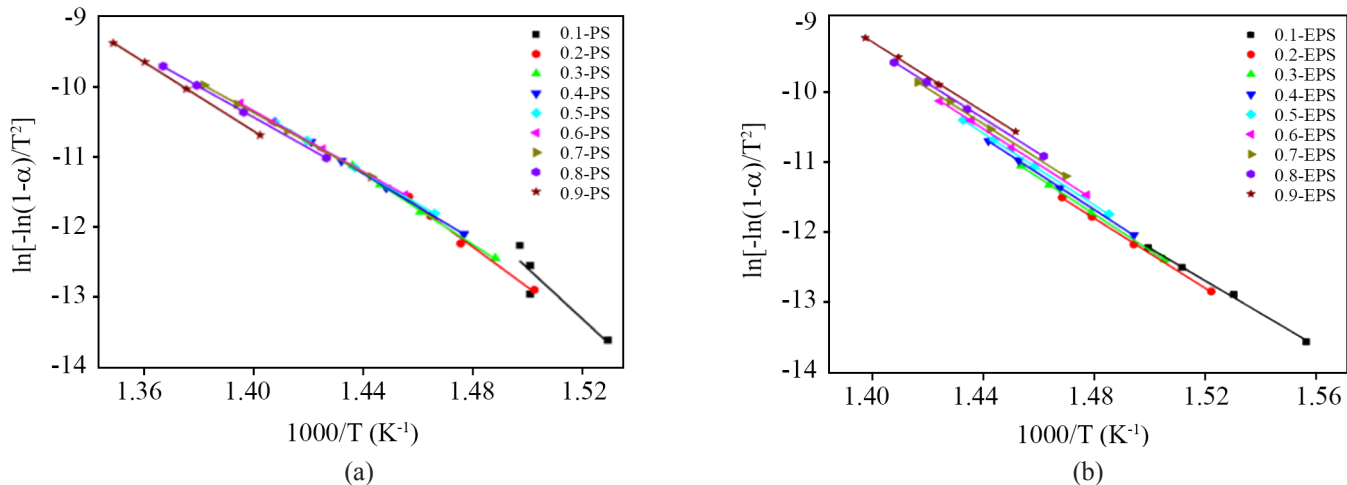
مدل Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

با استفاده از مدل KAS نمودارهای نشان داده شده در شکل ۵ با رسم $\ln(\beta/T^2)$ برحسب T/1000 در درجه تبدیل های ۰/۱ تا ۰/۹ به دست

تبدیل های بیش از ۰/۶ این مقادیر تقریباً با هم برابر می شوند. گسست ممکن است، در دماهای یکسان یا متفاوت اتفاق بیفتد. همچنین، جدول ۲ ضریب پیش نمایی تعیین شده برای PS و EPS در تبدیل های مختلف را نشان می دهد. مقدار ضریب پیش نمایی با تغییر درجه تبدیل تغییر می کند. ضریب پیش نمایی تعیین شده با استفاده از این مدل برای نمونه PS در محدوده $۱/۸۴ \times 10^9$ تا $۶/۷۱ \times 10^9$ و برای نمونه EPS در محدوده $۲/۵۵ \times 10^9$ تا $۷/۹۶ \times 10^9$ است. تغییر در E_a و مقادیر A را می توان به تغییر در سازوکار واکنش در دماهای مختلف و نیز واکنش های فاز جامد نسبت داد. به جز نمونه PS در درجه تبدیل ۰/۱، R^2 برای سایر نمونه ها و درجه های تبدیل بیش از ۰/۹۲ است، یعنی اینکه داده های تجربی به خوبی با این مدل برازش شده اند.

مدل Ozawa-Flynn-Wal (OFW)

برای مطالعه مقایسه ای تخریب PS و EPS، داده های تجربی با



شکل ۲- برازش داده‌های تجربی با مدل CR در درجه‌های تبدیل مختلف برای نمونه‌های متفاوت: (a) PS و (b) EPS.

Fig. 2. Fitting experimental data with CR model in different degrees of conversion for various samples: (a) PS and (b) EPS.

مدل Vyazovkin

آزمون TGA برای دو نمونه PS و EPS در $\beta_1 \approx 10$ ، $\beta_1 \approx 15$ و $\beta_4 \approx 20$ K/min انجام شد. دلیل استفاده از نماد \approx خطای دستگاه است. مدل‌سازی سینتیکی تخریب گرمایی PS و EPS با مدل Vyazovkin انجام شد و بر اساس داده‌های به‌دست‌آمده از این مدل‌سازی، سرعت واکنش تخریب گرمایی برای دو نمونه PS (معادله (۱۲)) و EPS (معادله (۱۳)) در محدوده دمایی 25°C تا 600°C به‌شکل زیر می‌تواند نوشته شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 308.49 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-1.69 \times 10^5}{RT}\right) \alpha^{0.3} (1-\alpha)^{1.38} \quad (12)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 104.493 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-1.92 \times 10^5}{RT}\right) \alpha^{0.7} (1-\alpha)^{1.14} \quad (13)$$

تغییرات سرعت واکنش $(d\alpha/dt)$ با α در شکل ۶ و تغییرات E_a در شکل ۷ نشان داده شده است. در شکل ۶ محل پیک برای PS و EPS به‌ترتیب در α برابر 0.48 و 0.6 قرار دارد. A برای PS و EPS به‌ترتیب 3.08×10^{12} و 1.05×10^{15} است. مقادیر E_a برای تخریب PS در محدوده 158 kJ/mol تا 201 kJ/mol و برای تخریب EPS در محدوده 182 kJ/mol تا 195 kJ/mol است. میانگین مقادیر E_a برای تخریب PS و EPS به‌ترتیب $169/3$ و $192/2$ kJ/mol است. Vyazovkin و همکاران [۱۸] اشاره کردند، اگر اختلاف میان حداکثر و حداقل مقادیر E_a با میانگین E_a کمتر از $20-30\%$ باشد، آنگاه E_a مستقل از α است. اختلاف میان حداکثر و حداقل E_a با میانگین برای PS به‌ترتیب $6/67$ و $18/7$ و برای EPS به‌ترتیب $5/3$ و $1/5$ است که همگی کمتر از 20% هستند. بنابراین، تخریب گرمایی PS و EPS

آمدند. پارامترهای سینتیکی و ضریب تشخیص حاصل از برازش داده‌های تجربی با مدل KAS در جدول ۲ آمده‌اند. مقادیر E_a برای تخریب PS در محدوده 121 kJ/mol تا 157 kJ/mol و برای تخریب EPS در محدوده 86 kJ/mol تا 153 kJ/mol است. A برای PS در محدوده 1.18×10^2 تا 1.53×10^4 و برای EPS در محدوده $2/82 \times 10^4$ تا $1/58 \times 10^4$ است. مقادیر E_a و A به‌دست‌آمده از مدل KAS کمتر از مقادیر به‌دست‌آمده از هر دو مدل CR و OFW است. R^2 به‌دست‌آمده از مدل KAS برای هر دو نمونه کمتر از مقادیر حاصل از مدل PS و CR است. انرژی فعال‌سازی برای EPS اندکی بیش از PS بوده که نشان می‌دهد، EPS کمی مقاوم‌تر از PS است [۴۰].

مدل Augis-Bennetis (AB)

با رسم $\ln(\beta/T-T_0)$ برحسب $T/1000$ برای تخریب گرمایی PS و EPS و برازش داده‌ها با مدل AB، نمودارهایی به‌دست آمد که در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. پارامترهای سینتیکی و ضریب تشخیص حاصل از برازش داده‌های تجربی با مدل KAS در جدول ۲ درج شده‌اند. مقادیر E_a برای تخریب PS در محدوده 131 kJ/mol تا 143 kJ/mol و برای تخریب EPS در محدوده 145 kJ/mol تا 155 kJ/mol است. A برای PS در محدوده $1/51 \times 10^9$ تا $1/12 \times 10^{11}$ و برای EPS در محدوده $2/39 \times 10^{10}$ تا $5/45 \times 10^{10}$ است. مقادیر E_a به‌دست‌آمده کمتر از مقادیر به‌دست‌آمده از هر دو مدل CR است. R^2 از مدل AB برای هر دو نمونه در حدود مقدار حاصل از مدل CR و OFW بیشتر است.

جدول ۲- پارامترهای محاسبه شده مدل‌های مختلف بر اساس برازش داده‌های تجربی برای نمونه‌های PS و EPS.

Table 2. Calculated parameters of different models based on fitting with experimental data for PS and EPS samples.

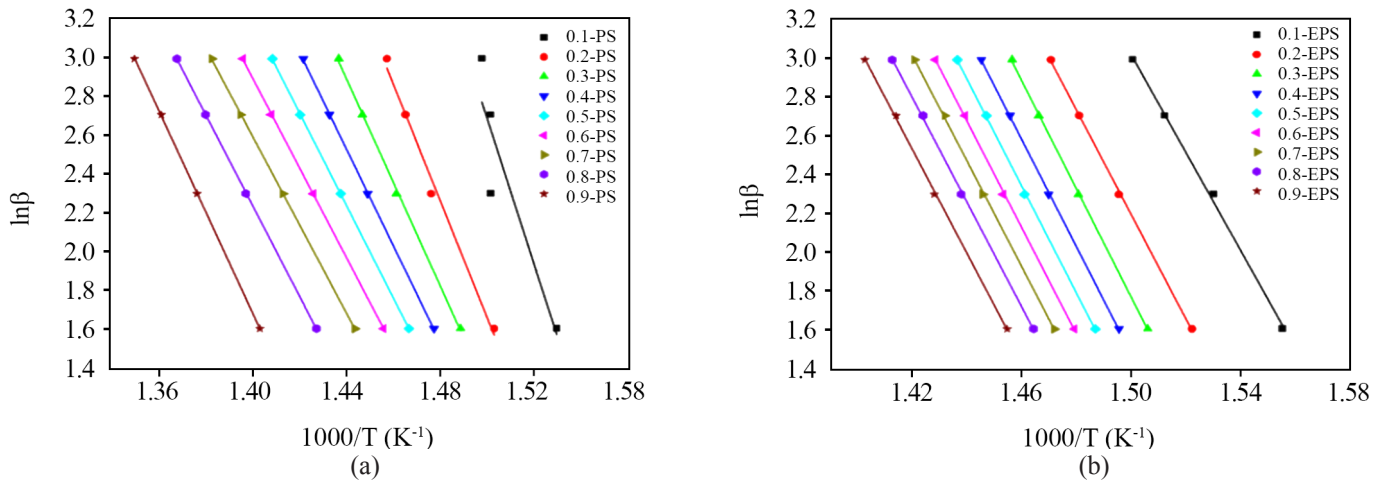
Model	Mater	Parameter	Conversion								
			0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
CR	PS	E_a (kJ/mol)	173	179	178	175	173	170	171	174	175
		A (s^{-1})	2.10×10^9	6.71×10^9	6.35×10^9	4.12×10^9	2.89×10^9	1.84×10^9	2.20×10^9	3.46×10^9	3.81×10^9
		R^2	0.68	0.92	0.97	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	0.98
	EPS	E_a (kJ/mol)	173	175	175	170	162	172	174	173	169
		A (s^{-1})	3.30×10^9	5.39×10^9	6.23×10^9	2.55×10^9	7.39×10^9	4.82×10^9	7.96×10^9	7.10×10^9	3.96×10^9
		R^2	0.98	0.97	0.96	0.95	0.94	0.96	0.97	0.97	0.97
OFW	PS	E_a (kJ/mol)	112	140	119	122	121	162	121	133	114
		A (s^{-1})	6.88×10^2	1.29×10^8	1.89×10^3	2.30×10^3	2.10×10^3	3.91×10^6	1.30×10^3	4.73×10^3	2.23×10^2
		R^2	0.50	0.79	0.78	0.83	0.85	0.97	0.87	0.90	0.77
	EPS	E_a (kJ/mol)	167	108	146	130	118	115	116	160	127
		A (s^{-1})	1.49×10^8	6.18×10^2	1.42×10^6	1.81×10^4	1.01×10^3	8.63×10^2	8.55×10^2	1.35×10^6	2.63×10^3
		R^2	0.96	0.73	0.86	0.81	0.77	0.76	0.76	0.92	0.82
KAS	PS	E_a (kJ/mol)	133	121	139	155	149	150	145	149	157
		A (s^{-1})	1.18×10^2	6.46×10^3	1.53×10^8	1.39×10^8	1.50×10^8	1.48×10^8	1.37×10^8	1.38×10^8	1.39×10^8
		R^2	0.58	0.75	0.88	0.95	0.96	0.97	0.96	0.96	0.94
	EPS	E_a (kJ/mol)	86	137	143	137	136	138	153	139	140
		A (s^{-1})	2.82×10^4	1.58×10^8	3.91×10^7	1.35×10^8	2.47×10^7	2.48×10^7	1.48×10^8	1.53×10^8	1.36×10^8
		R^2	0.68	0.87	0.87	0.86	0.86	0.87	0.92	0.88	0.89
AB	PS	E_a (kJ/mol)	131	139	138	137	135	136	134	137	143
		A (s^{-1})	4.13×10^9	1.12×10^{10}	6.69×10^9	4.61×10^9	2.82×10^9	2.62×10^9	1.51×10^9	1.85×10^9	3.67×10^9
		R^2	0.71	0.93	0.96	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	0.98
	EPS	E_a (kJ/mol)	145	147	149	151	151	151	153	149	155
		A (s^{-1})	5.23×10^{10}	4.44×10^{10}	5.36×10^{10}	5.45×10^{10}	5.37×10^{10}	4.02×10^{10}	5.23×10^{10}	2.39×10^{10}	5.23×10^{10}
		R^2	0.91	0.89	0.88	0.89	0.89	0.89	0.90	0.89	0.91

شد. شایان ذکر است، سینتیک تخریب گرمایی نمونه EPS متفاوت از نمونه PS است. در میان هر یک از دانه‌های PS که در الگوی اسفنج EPS آن وجود دارند، ممکن است، تفاوت شایان توجهی در خواص فیزیکی و شیمیایی مانند چگالی و ترکیب گاز به‌دام‌افتاده در سلول وجود داشته باشد. زیرا ممکن است، برخی دانه‌های PS که اسفنج را تشکیل می‌دهند، در معرض شرایط محیطی متفاوتی قرار گرفته و سنتز شده باشند. به دلیل این ناهمگنی در الگوی اسفنج، رفتار تخریب گرمایی دانه‌های PS و در نتیجه اسفنج EPS تشکیل شده از آن، نمی‌تواند بر اساس PS پایه یا داده‌های موجود در آزمایش‌های قبلی تفسیر شود [۱۲]. وابستگی انرژی فعال‌سازی به‌دست‌آمده از مدل‌های

در جو نیتروژن، واکنش تک‌مرحله‌ای است [۳۹]. در مقایسه مدل‌های قبلی نشان داده شده بود، مدل CR به دلیل مقدار R^2 بیش از ۰/۹۲ بیشترین برازش را برای تخریب گرمایی نمونه‌های PS و EPS داشته است. مقدار R^2 در مدل‌سازی فرایند تخریب گرمایی مزبور، بیش از ۰/۹۳ به‌دست آمده است. این نتیجه نشان می‌دهد، مدل Vyazovkin بهتر از سایر مدل‌های بررسی‌شده، قابلیت پیش‌بینی رفتار تخریب گرمایی PS و EPS را دارد.

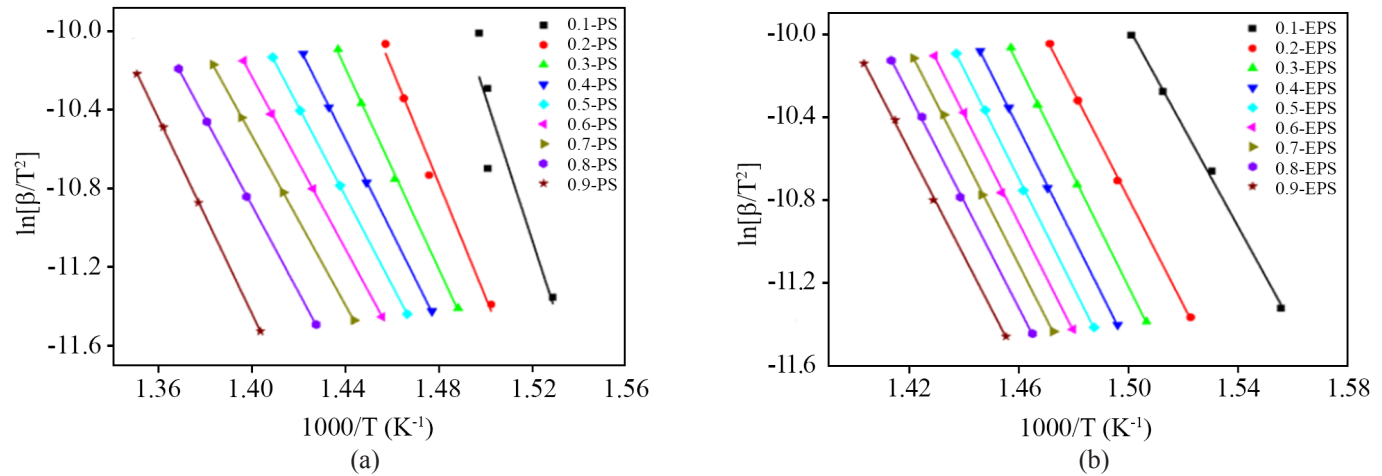
مطالعه مقایسه‌ای سینتیک

در این پژوهش، سینتیک تخریب گرمایی دو نمونه PS و EPS بررسی



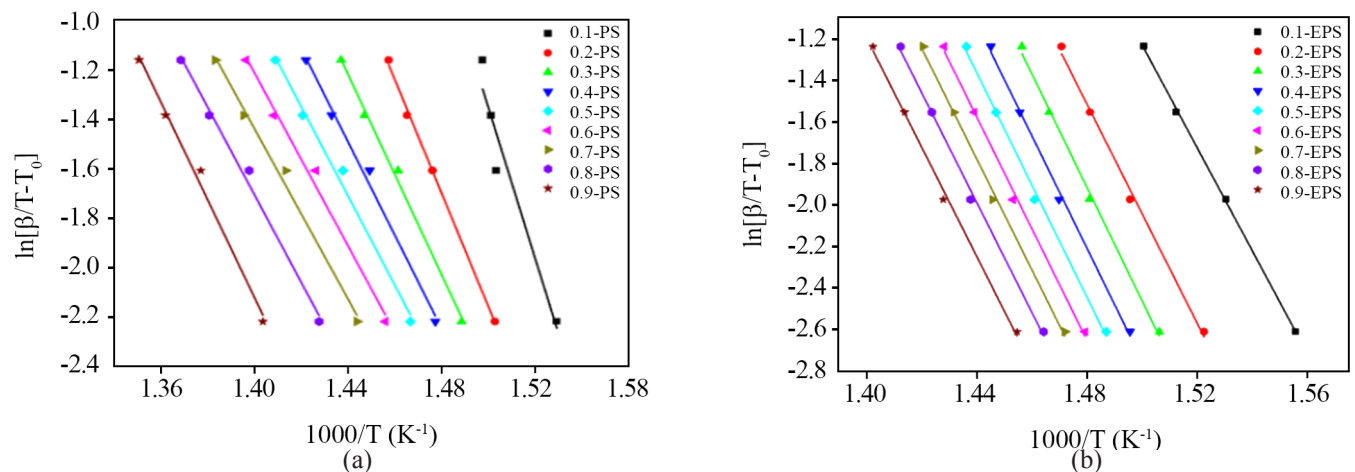
شکل ۳- برازش داده‌های تجربی با مدل OFW در درجه‌های تبدیل مختلف برای نمونه‌های متفاوت: PS (a) و EPS (b).

Fig. 3. Fitting experimental data with OFW model in different degrees of conversion for various samples: (a) PS and (b) EPS.



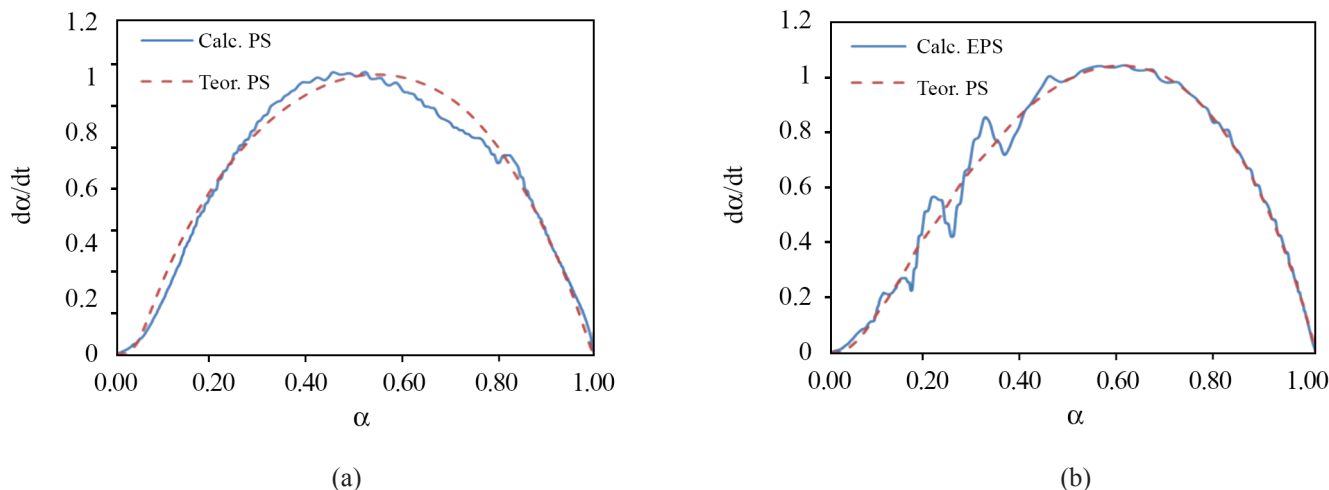
شکل ۴- برازش داده‌های تجربی با مدل KAS در درجه‌های تبدیل مختلف برای نمونه‌های متفاوت: PS (a) و EPS (b).

Fig. 4. Fitting experimental data with KAS model in different degrees of conversion for various samples: (a) PS and (b) EPS.



شکل ۵- برازش داده‌های تجربی با مدل AB در درجه‌های تبدیل مختلف برای نمونه‌های متفاوت: PS (a) و EPS (b).

Fig. 5. Fitting experimental data with AB model in different degrees of conversion for various samples: (a) PS and (b) EPS.



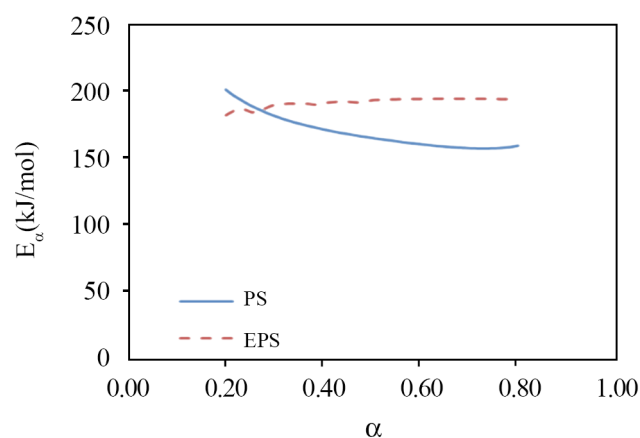
شکل ۶- سرعت واکنش (da/dt) برحسب α در تخریب گرمایی PS و EPS بر اساس مدل Vyazovkin.

Fig. 6. Reaction rate (da/dt) versus α for PS and EPS pyrolysis based on Vyazovkin model.

به دست آمده از مدل Vyazovkin برای EPS در همه درجه‌های تبدیل تقریباً ثابت و بیش از سایر مدل‌هاست. انرژی فعال‌سازی به دست آمده از مدل CR برای هر دو نمونه از سایر مدل‌ها (به جز مدل Vyazovkin) بیشتر و تقریباً ثابت است. انرژی فعال‌سازی حاصل از مدل OFW برای هر دو نمونه در بیشتر درجه‌های تبدیل از سایر مدل‌ها کمتر است و بیشترین نوسان را دارد. انرژی فعال‌سازی حاصل از مدل AB در نمونه PS در درجه‌های تبدیل مختلف تقریباً یکسان بوده، اما در نمونه EPS با شیب کمی در حال افزایش است. انرژی فعال‌سازی حاصل از مدل KAS در نمونه PS در درجه‌های تبدیل مختلف نوسان بیشتری نسبت به انرژی فعال‌سازی در نمونه EPS دارد. بررسی داده‌های گرماوزن‌سنجی با مدل‌های مختلف بینش بیشتری نسبت به استفاده از یک مدل برای تعیین مقدار واقعی انرژی فعال‌سازی می‌دهد. در نهایت، اگر چه انرژی فعال‌سازی حاصل از مدل‌های مختلف اختلاف شایان توجهی را نشان دادند، اما با توجه به اینکه داده‌های تجربی با مدل Vyazovkin بیشترین برازش را داشتند، این مدل به منظور تعیین انرژی فعال‌سازی انتخاب شد. همچنین مدل Vyazovkin نسبت به سایر مدل‌ها که تقریبی هستند، پیش‌بینی دقیق‌تری نسبت به واکنش تخریب گرمایی PS و EPS دارد. در همه مدل‌ها تغییراتی در انرژی فعال‌سازی با درجه تبدیل دیده می‌شود که روند تقریباً یکسانی دارند. در درجه تبدیل ۰/۲-۰، تغییرات انرژی فعال‌سازی بیشتر است، زیرا مقدار کمی از مولکول‌های استیرن تخریب گرمایی شده و از زنجیر اصلی رها می‌شوند. در درجه تبدیل ۰/۷۵-۰/۲، تغییرات انرژی فعال‌سازی مدل‌های مختلف روند تقریباً مشابهی دارد. با افزایش درجه تبدیل، انرژی فعال‌سازی به طور

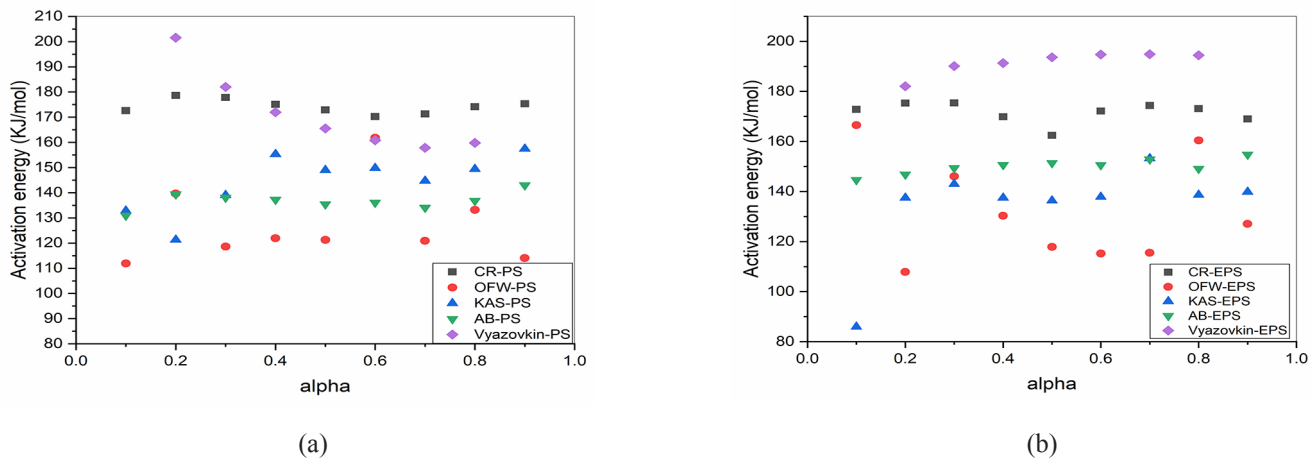
مختلف به درجه تبدیل برای PS و EPS در شکل ۶ نشان داده شده است. مقدار E_a محاسبه شده با روش‌های مختلف، به دلیل استفاده از تقریب‌های متفاوت با یکدیگر متفاوت است [۴۱]. تفاوت در مقادیر محاسبه شده E_a با روش‌های مختلف در نتایج بررسی سینتیک تخریب گرمایی PS و EPS توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۳۶، ۴۱، ۴۲].

انرژی فعال‌سازی به دست آمده از مدل Vyazovkin برای PS در درجه‌های کم بیش از سایر مدل‌هاست و با افزایش درجه تبدیل مقداری کاهش می‌یابد و سپس ثابت می‌شود. انرژی فعال‌سازی



شکل ۷- انرژی فعال‌سازی (E_a) برحسب α در تخریب گرمایی PS و EPS بر اساس مدل Vyazovkin.

Fig. 7. Activation energy (E_a) versus α for PS and EPS pyrolysis based on Vyazovkin model.



شکل ۸- انرژی فعال‌سازی به‌دست‌آمده از مدل‌های CR, OFW, KAS, AB, و Vyazovkin در نمونه‌های (a) PS و (b) EPS. Fig. 8. Activation energy obtained from CR, OFW, KAS, AB and Vyazovkin models from (a) PS and (b) EPS samples.

ثابت شد. انرژی فعال‌سازی به‌دست‌آمده از مدل CR برای هر دو نمونه از سایر مدل‌ها (به‌جز Vyazovkin) بیشتر و با افزایش تبدیل تقریباً ثابت بود. انرژی فعال‌سازی به‌دست‌آمده از مدل OFW برای هر دو نمونه در بیشتر درجه‌های تبدیل از سایر مدل‌ها کمتر بود و بیشترین نوسان را داشت. انرژی فعال‌سازی به‌دست‌آمده از مدل AB برای PS در درجه‌های تبدیل مختلف تقریباً یکسان بوده اما در نمونه EPS با شیب کمی در حال افزایش بود. انرژی فعال‌سازی حاصل از مدل KAS برای نمونه PS در درجه‌های تبدیل مختلف نوسان بیشتری نسبت به انرژی فعال‌سازی در نمونه EPS داشت. در نهایت، اگرچه انرژی فعال‌سازی حاصل از مدل‌های مختلف اختلاف شایان توجهی را نشان دادند، اما با توجه به اینکه داده‌های تجربی با مدل Vyazovkin بیشترین برازش را داشتند، این مدل به‌منظور تعیین انرژی فعال‌سازی انتخاب شد. انرژی فعال‌سازی با استفاده از مدل Vyazovkin برای نمونه PS از ۱۵۸ kJ/mol تا ۲۰۱ kJ/mol و برای تخریب EPS از ۱۸۲ kJ/mol تا ۱۹۵ kJ/mol، در تبدیل‌های مختلف تغییر می‌کرد. ضریب پیش‌نمایی برای PS و EPS با استفاده از مدل Vyazovkin به ترتیب $۳/۰۸ \times ۱۰^{۱۲}$ و $۱/۰۵ \times ۱۰^{۱۵}$ محاسبه شد. نتایج آزمون تخریب گرمایی می‌تواند مبنایی برای طراحی واکنشگاه‌های تبدیل ضایعات پلی‌استیرنی به مونومر استیرن قرار گیرد و در نتیجه به حفظ پایداری محیط‌زیست کمک کند.

تقریباً خطی کاهش می‌یابد که این مرحله منطبق بر تخریب گرمایی پیکره اصلی پلی‌استیرن است. در درجه تبدیل بیش از ۰/۷۵، مقدار انرژی فعال‌سازی با افزایش درجه تبدیل به‌سرعت افزایش می‌یابد. در این مرحله، طی این مقدار، کاهش جرم به‌طور عمده به‌وسیله باقی‌مانده پلی‌استیرن تشکیل می‌شود که به‌سختی می‌توان آن را به‌طور مداوم تخریب گرمایی کرد و همین موضوع به افزایش سریع انرژی فعال‌سازی منجر می‌شود [۴۰].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مشخصات تخریب گرمایی دو نمونه پلی‌استیرن و پلی‌استیرن انبساط‌یافته موجود در بازار ایران در جو نیتروژن در محدوده دمایی ۲۵°C تا ۶۰۰°C با سرعت‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و $۲۰^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بررسی شدند. با استفاده از نتایج آزمون TGA پارامترهای سینتیکی با استفاده از مدل‌های متداول CR, OFW, KAS, AB و Vyazovkin محاسبه شدند. بر اساس داده‌های به‌دست‌آمده، انرژی فعال‌سازی حاصل از مدل Vyazovkin برای EPS از سایر مدل‌ها بیشتر و با افزایش تبدیل تقریباً ثابت بود، در حالی که برای PS در درجه‌های تبدیل کمتر با افزایش درجه تبدیل کاهش یافت و سپس

علائم اختصاری

m_a	وزن واقعی	Polystyrene, PS	پلی استیرن
m_f	وزن نهایی	Expanded polystyrene, EPS	پلی استیرن انبساط یافته
A	ضریب پیش‌نمایی	Thermogravimetric analysis, TGA	آزمون گرماوزن‌سنجی
E_a	انرژی فعال‌سازی	Derivative of the TGA, DTA	مشتق گرماوزن‌سنجی
R	ثابت گازها	CR	Coats-Redfern
T	دمای کلوین	OFW	Ozawa-Flynn-Wall
N	مرتبه واکنش	KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
da/dT	تغییرات تبدیل نسبت به دما	AB	Augis-Bennetis
dt/dT	عکس تغییرات دما نسبت به زمان	α	درجه تبدیل
$g(\alpha)$	تابعی برحسب تبدیل	da/dt	تغییرات تبدیل نسبت به زمان
T_0	دمای آغاز پیک در منحنی DTG	k (T)	ثابت آرنیوس
T_p	دمای پیک در منحنی DTG	f (α)	تابعی نسبت به تبدیل
		m_i	وزن اولیه

مراجع

- Maharana T., Negi Y.S., and Mohanty B., Review Article: Recycling of Polystyrene, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **46**, 729-736, 2007.
- Raps D., Hossieny N., Park C.B., and Altstädt V., Past and Present Developments in Polymer Bead Foams and Bead Foaming Technology, *Polymer*, **56**, 5-19, 2015.
- Petrella A., Di Mundo R., and Notarnicola M., Recycled Expanded Polystyrene as Lightweight Aggregate for Environmentally Sustainable Cement Conglomerates, *Materials*, **13**, 2020.
- Nisar J., Ali G., Shah A., Iqbal M., Khan R.A., Sirajuddin F., Anwar R. Ullah, and Akhter M.S., Fuel Production from Waste Polystyrene via Pyrolysis: Kinetics and Products Distribution, *Waste Manag.*, **88**, 236-247, 2019.
- Kumar A., Dash S.K., Ahamed M.S., and Lingfa P., *Study on Conversion Techniques of Alternative Fuels from Waste Plastics*, Ghosh S.K. (Ed.) Energy Recovery Processes from Wastes, Springer Singapore, Singapore, 213-224, 2020.
- Maafa I.M., Pyrolysis of Polystyrene Waste: A Review, *Polymers*, **13**, 225, 2021.
- Ohta M., Oshima S., Osawa N., Iwasa T., and Nakamura T., Formation of PCDDs and PCDFs during the Combustion of Polyvinylidene Chloride and Other Polymers in the Presence of HCl, *Chemosphere*, **54**, 1521-1531, 2004.
- Murata K., Hirano Y., Sakata Y., and Uddin M.A., Basic Study on a Continuous Flow Reactor for Thermal Degradation of Polymers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **65**, 71-90, 2002.
- Karagöz S., Karayildirim T., Uçar S., Yuksel M., and Yanik J., Liquefaction of Municipal Waste Plastics in VGO over Acidic and Non-Acidic Catalysts, *Fuel*, **82**, 415-423, 2003.
- Ojha D.K. and Vinu R., Resource Recovery via Catalytic Fast Pyrolysis of Polystyrene Using Zeolites, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **113**, 349-359, 2015.
- Marczewski M., Kamińska E., Marczevska H., Godek M., Rokicki G., and Sokołowski J., Catalytic Decomposition of Polystyrene. The Role of Acid and Basic Active Centers, *Appl. Catal. B*, **129**, 236-246, 2013.
- Kannan P., Biernacki J.J., and Visco D.P., A Review of Physical and Kinetic Models of Thermal Degradation of Expanded Polystyrene Foam and Their Application to the Lost Foam Casting Process, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 162-171, 2007.
- Hurley M.J., Gottuk D.T., Hall (Jr) J.R., Harada K., Kuligowski E.D., Puchovsky M., Watts (Jr) J.M., and Wiczorek C.J., *SFPE*

- Handbook Fire Protection Engineering*, Springer, Chapt. 4, 2015.
14. Šimon P., Isoconversional Methods, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **76**, 123, 2004.
 15. Zhang Z., Wang C., Huang G., Liu H., Yang S., and Zhang A., Thermal Degradation Behaviors and Reaction Mechanism of Carbon Fibre-Epoxy Composite from Hydrogen Tank by TG-FTIR, *J. Hazard. Mater.*, **357**, 73-80, 2018.
 16. Yang L., Pang Q., He Z., Xu T., Yang S., and Wang Y., Nonisothermal Thermogravimetric Kinetic Investigations on Combustion Behaviors of Concomitant Biomass from Urban Plants, *Energy Fuels*, **33**, 12527-12537, 2019.
 17. Amer M., Nour M., Ahmed M., El-Sharkawy I., Ookawara S., Nada S., and Elwardany A., Kinetics and Physical Analyses for Pyrolyzed Egyptian Agricultural and Woody Biomasses: Effect of Microwave Drying, *Biomass Convers. Biorefin.*, **11**, 2855-2868, 2021.
 18. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., and Shirrazuoli N., ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data, *Thermochim. Acta*, **520**, 1-19, 2011.
 19. Aboulkas A., El Harfi K., and El Bouadili A., Thermal Degradation Behaviors of Polyethylene and Polypropylene. Part I: Pyrolysis Kinetics and Mechanisms, *Energy Convers. Manag.*, **51**, 1363-1369, 2010.
 20. Khawam A. and Flanagan D.R., Complementary Use of Model-Free and Modelistic Methods in the Analysis of Solid-State Kinetics, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10073-10080, 2005.
 21. Opfermann J.R., Kaisersberger E., and Flammersheim H.J., Model-free Analysis of Thermoanalytical Data-Advantages and Limitations, *Thermochim. Acta*, **391**, 119-127, 2002.
 22. Zhou D., Schmitt E.A., Zhang G.G., Law D., Vyazovkin S., Wight C.A., Grant D.J.W., Crystallization Kinetics of Amorphous Nifedipine Studied by Model-Fitting and Model-Free Approaches, *J. Pharm. Sci.*, **92**, 1779-1792, 2003.
 23. Mahmood H., Shakeel A., Abdullah A., Khan M.I., and Moniruzzaman M., A Comparative Study on Suitability of Model-Free and Model-Fitting Kinetic Methods to Non-Isothermal Degradation of Lignocellulosic Materials, *Polymers*, **13**, 2504, 2021.
 24. Peterson J.D., Vyazovkin S., and Wight C.A., Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene), *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 775-784, 2001.
 25. Kwak H., Shin H.Y., Bae S.Y., Kumazawa H., Characteristics and Kinetics of Degradation of Polystyrene in Supercritical Water, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 695-700, 2006.
 26. Singh K.K.K. and Singh S.P., Kinetic Model and Analysis for Pyrolysis of Waste Polystyrene Over Laumontite, *Int. J. Eng. Res.*, **02**, 2013.
 27. Moghaddam M.R.A., Styrene Monomer Recovering from Thermal Degradation of Polystyrene, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **20**, 73-78, 2007.
 28. Menczel J.D. and Prime R.B., *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, Chapt. 3, 2009.
 29. Drozin D., Sozykin S., Ivanova N., Olenchikova T., Krupnova T., Krupina N., and Avdin V., Kinetic Calculation: Software Tool for Determining the Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition Process Using the Vyazovkin Method, *Software X*, **11**, 100359, 2020.
 30. Yang R.T. and Steinberg M., Differential Thermal Analysis and Reaction Kinetics for *n*th-Order Reaction, *Anal. Chem.*, **49**, 998-1001, 1977.
 31. Coats A.W. and Redfern J.P., Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, *Nature*, **201**, 68-69, 1964.
 32. Ozawa T., A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881-1886, 1965.
 33. Flynn J.H. and Wall L.A., A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **4**, 323-328, 1966.
 34. Chrissafis K., Kinetics of Thermal Degradation of Polymers, *Therm. Anal. Calorim.*, **95**, 273-283, 2009.
 35. Vyazovkin S., Advanced Isoconversional Method, *J. Thermal. Anal.*, **49**, 1493-1499, 1997.
 36. Zhang W., Zhang J., Ding Y., He Q., Lu K., and Chen H., Pyrolysis Kinetics and Reaction Mechanism of Expandable Polystyrene by Multiple Kinetics Methods, *J. Clean. Prod.*, **285**, 125042, 2021.
 37. Chauhan R.S., Gopinath S., Razdan P., Delattre C., Nirmala G.S., and Natarajan R., Thermal Decomposition of Expanded Polystyrene in a Pebble Bed Reactor to Get Higher Liquid Fraction Yield at Low Temperatures, *Waste Manag.*, **28**, 2140-2145, 2008.
 38. Mehta S., Biederman S., and Shivkumar S., Thermal Degradation of Foamed Polystyrene, *J. Mater. Sci.*, **30**, 2944-2949, 1995.
 39. Jun H.-C., Oh S.C., Lee H.P., and Kim H.T., A Kinetic Analysis of the Thermal-Oxidative Decomposition of Expandable

- Polystyrene, *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 761-766, 2006.
40. Jiang L., Yang X.-R., Gao X., Xu Q., Das O., Sun J.-H., Kuzman M.K., Pyrolytic Kinetics of Polystyrene Particle in Nitrogen Atmosphere: Particle Size Effects and Application of Distributed Activation Energy Method, *Polymers*, **12**, 2020.
41. Chen R., Li Q., Xu X., and Zhang D., Pyrolysis Kinetics and Reaction Mechanism of Representative Non-charring Polymer Waste with Micron Particle Size, *Energy Convers. Manag.*, **198**, 111923, 2019.
42. Chen R., Li Q., Zhang Y., Xu X., and Zhang D., Pyrolysis Kinetics and Mechanism of Typical Industrial Non-tyre Rubber Wastes by Peak-Differentiating Analysis and Multi Kinetics Methods, *Fuel*, **235**, 1224-1237, 2019.