

廢棄物類

陰極射線管廢面板玻璃與廢觸媒燒製濕度自調節綠色材料於室內濕度之控制

林凱隆*、林雅雯**、李韋皞***、張文軒****

摘 要

本研究係回收再利用廢觸媒以不同比例 (0~40%) 取代陰極射線管 (Cathod Ray Tube, CRT) 廢面板玻璃，以燒結溫度為 620-710℃ 以燒製濕度自調節綠色材料，並藉由巨微觀檢測濕度自調節綠色材料是否符合 CNS 之試驗規範，輔以精密儀器探討微觀結構等變化。結果顯示，當廢觸媒取代量為 40% 之濕度自調節綠色材料於相對濕度為 95% 時，其平衡含水率有上升之趨勢。當燒結溫度為 710℃ 時，廢觸媒取代量為 20% 之濕度自調節綠色材料可符合 CNS 3298 陶質壁磚之抗彎試驗規範。綜合研究結果顯示，未來回收再可利用 CRT 廢面板玻璃添加量為 80% 製備濕度自調節綠色材料，可達到環境保護與經濟發展兼籌並重，並符合環保署零廢棄、零掩埋、資源化之永續發展目標。

【關鍵字】陰極射線管廢玻璃、廢觸媒、燒結、調濕建材、綠色材料

* 國立宜蘭大學環境工程學系

特聘教授

** 國立台北科技大學資源工程研究所

博士生

*** 國立台北科技大學資源工程研究所

助理教授

**** 國立宜蘭大學環境工程學系

碩士

一、前言

近年來，隨著科技越來越進步，消費者對於產品越來越要求，其中電腦、電器、電子產品已成為訊息傳播及對外溝通之網絡。在早期傳統電視機及電腦螢幕大多使用陰極射線管 (Cathod Ray Tube, CRT) 顯示器，如今平面顯示器已逐漸取代傳統陰極射線管顯示器，進而產生廢電視機螢幕。根據 109 年環保署廢棄物管理統計廢電視機回收量為 28,280 公噸 (行政院環保署，2021)。而根據文獻指出面板玻璃所占的比例約有 52%，故約有 14,706 公噸 CRT 廢面板玻璃尚待處理。另外，國內石化煉油廠在煉製石油過程中，於加氫脫硫處理程序所使用之觸媒，經長期使用後會喪失其原本催化效果便會予以棄置。根據全國事業廢棄物申報統計資料顯示，廢觸媒申報量為 20,520 公噸亟待處置 (行政院環保署，2021)。由於事業廢棄物的數量龐大，組成分亦日趨複雜，將造成嚴重的環境負荷。若能將 CRT 廢面板玻璃及廢觸媒等事業廢棄物，有效的資源化再利用，不僅可以減少對環境上的負荷，並可構築一完整資源之生命週期，以達成妥善處理事業廢棄物之目的。

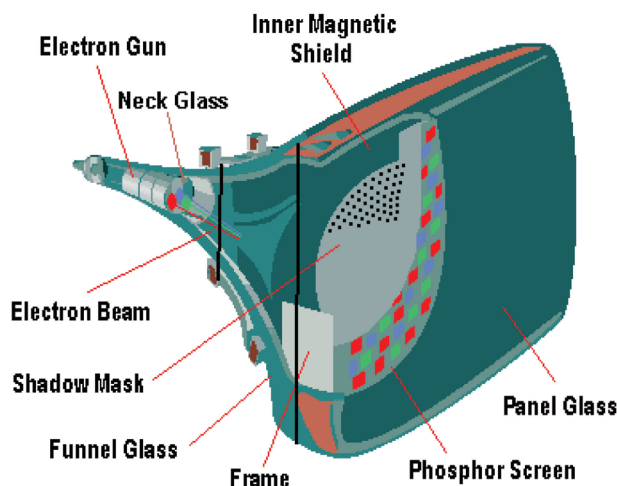
此外，台灣地區屬季風型海島性氣候，在夏天高溫多濕，尤以夏季為甚，高溫高濕易引起悶熱感，且易造成室內霉菌急速繁殖，形成一種不衛生的空間環境進而影響居住者之身心健康。一般而言，在高濕的環境 (相對濕度達 70% 以上) 會造成活動的遲鈍，而太乾燥的環境下 (相對濕度 40% 以下) 則會引起鼻黏膜的疼痛，尤其是空氣中之菌類孢子的生存會受室內濕度的影響 (Xie et al., 2017; He et al., 2021)。根據文獻記載，人體最舒適的相對濕度範圍為 40-70% (Yuk et al., 2021)。因此，如何將室內相對濕度控制在此舒適範圍，不僅對人體健康有益，亦可減緩建築物內之材料老化與劣化。而一般住宅內部居住環境可利用冷暖氣機、除濕機械設備進行調節，但機械馬達的運轉不但會造成熱氣之排出，更會使得外部環境惡化。若能在建築結構上將調濕材料應用於建築材料，不僅可以改善室內相對濕度，從而有利於舒適生活和人體健康，同時正確地進行建築調濕材料，能有效的減少除濕機械設備的能源消耗 (Jansen et al., 2020)。故自動調節空氣相對濕度之調濕材料之研發即顯得相當重要。

近幾年廢棄物材料資源化已成為世界各國主要發展的方向，而將廢棄物轉換成有用之物質，以減少對環境生態之衝擊，達到自然資源保育之目的，並提升工業經營之效率。在現今環保意識日愈提升及全球資源日益匱乏之趨勢下，廢棄物資源化再利用之推廣，應可營造工業良好潔淨之形象，並使環境保護與經濟發展得以相輔相成。故本研究係研發陰極射線管顯示器產業之廢面板玻璃添加廢觸媒廢棄物燒製濕度自調節綠色材料之特性，濕度自調節綠色材料之來源包括 CRT 廢面板玻璃和廢觸媒等。主要利用 CRT 廢面板玻璃添加廢觸媒於製坯燒結技術經燒結緻密化程序，使資源再生材料具有極大之微孔及吸附、調濕、催化或轉化等特性，進而應用於營建材料，使其具能調節濕度、吸收臭氣、隔音、隔熱及轉化污染物之自淨作用。

二、CRT 廢面板玻璃與廢觸媒之來源與資源化技術

2.1 CRT 廢面板玻璃之來源及特性

圖 1 為 CRT 組成。主要分為電子槍 (Gun)、偏向線圈 (Yoke)、錐管玻璃 (Funnel)、面板玻璃 (Panel)、蔭罩 (Musk) 及螢光粉 (Fluorescent)。表 1 為某廠商所提供 CRT 之材料組成。



(資料來源：台灣某公司, 2001)

圖 1 CRT 內部之構造

表 1 CRT 顯示器材料組成

物件名	重量	組成
玻璃	5.2 kg	0.4 kg BaO、0.4 kg PbO、99 g SrO、19 g Sb ₂ O ₃ 及 SiO ₂ 等一般玻璃成分
金屬	0.7 kg	主要為鐵、其他為鎳、鉻、鋁
螢光物質	0.9 g	ZnS、Y ₂ O ₃ 、Eu
偏向單元	0.7 kg	0.315 kg 的 Cu、0.315 kg 的金屬陶瓷複合材料及 0.07 g 的塑膠

資料來源：台灣某公司，2001。

2.2 CRT 廢面板玻璃之資源化再利用技術

一般 CRT 玻璃於拆解過程中，會產生出面板玻璃、錐管玻璃、頸部玻璃等廢玻璃，面板玻璃可進行回收再利用。目前國內面板玻璃資源化再利用技術可分為 4 類：

1. 面板玻璃回到原料中使用

面板玻璃回用至原製程中，為所有資源化方式中最符合經濟效益，係因製造業者可節省購買原料費用，因此可順利解決廢面板玻璃的問題。但隨著 CRT 已逐漸被 LCD 所取代，面板玻璃產量亦相對降低，此時有大量之 CRT 廢棄玻璃，廢面板玻璃呈現供過於求的現象。

2. 應用於建築材料

(1) 面（地）磚製作

面（地）磚胚體的成份以黏土、石英及長石為主，玻璃可替代長石及石英作為面磚胚土。若將玻璃應用於面（地）磚坯體，由於玻璃韌度較大，須配合旋鎚碎礦機、球磨機等設備進行粉碎(約325 mesh)。王文生等人進行廢玻璃應用於地(壁)磚製造的試驗，結果顯示玻璃料添加比例過高，會導致試體變形；且燒結溫度隨著添加比例增加而降低，導致燒結溫度愈高吸水率愈低的現象(王文生，1999)。

(2) 景觀石的製作

景觀石為玻璃粒料和環氧樹脂混合所製備，該產品因玻璃之光澤而增加美觀。日本已成功地将碎玻璃磨成粉末而添加在磁磚、塊磚中或用來製造輕質粒料。目前已有工廠引用此技術製造上述產品；另外，將回收玻璃熔化再作成人工大理石及景觀石，如日本廣島縣、岩手縣及宮城縣等。

3. 應用於混凝土工程

由於玻璃之化學組成主要以 SiO_2 、 CaO 、 Na_2O 及 MgO 為主，與水泥相近，玻璃密度約 2.5 g/cm^3 與混凝土密度 2.4 g/cm^3 相近，玻璃抗壓強度約 39-88 MPa 與混凝土抗壓強度 30-80 MPa 相近，詳見表 2 之玻璃粒料混凝土與混凝土相關物性比較所示。王文生等人指出，進行廢玻璃替砂石粒料應用於混凝土製作的研究結果，發現玻璃所製備之混凝土較天然河砂所製備之混凝土為佳。因此，面板玻璃取代河石或河砂應用於混凝土工程 (王文生，1999)。

表 2 玻璃粒料混凝土與混凝土物性比較

項目	玻璃粒料混凝土	一般混凝土
密度	2.5 g/cm^3	2.4 g/cm^3
抗壓強度	39-88 MPa	30-80 MPa
彈性係數	65 Gpa	25 Gpa
熱膨脹係數	$6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
熱傳導係數	3 W/m.k	3 W/m.k

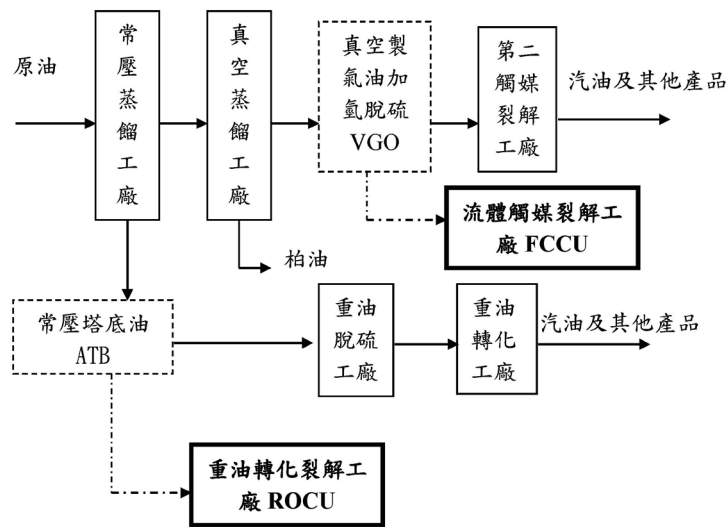
資料來源：王文生，1999。

4. 其他玻璃製品

目前國內進行回收再製之玻璃，大都回收同類型玻璃如飲料玻璃瓶再製，一般而言，良好的玻璃製品之碎玻璃添加量很少超過 40%，係因熔製碎玻璃時，產生許多氣泡滲入而停留於玻璃中，而氣泡會影響玻璃之物性，如無法耐高壓等問題，故有添加比例的限制 (關家倫，2001)。

2.3 廢觸媒之來源及特性

觸媒應用於原油之裂解 (Catalytic Cracking) 時，由於沸石之活性太大，在實際應用上通常會與矽石 (SiO₂) 和礬土 (Al₂O₃) 混合使用，可提高對熱或毒化之抵抗能力，且具有更佳的選擇性，以提高汽油之產率 (胡興中，1998)。由於石油中之重金屬如鈮 (V)、鎳 (Ni)、鉻 (Cr)、鐵 (Fe) 及鋅 (Zn) 等存在，在裂解時，石油內所含的重金屬會附著在觸媒表面上，造成觸媒活性降低及積碳增加等現象。觸媒應用於精煉或石化製程中，隨著使用時間的增加會失去活性，而普遍造成觸媒失活的原因有積碳、燒結及毒化。其中最主要的原因為積碳的形成；第二個為在裂解及再生的高溫環境下，觸媒的活性相結構被破壞分散，即為活性燒結；第三種原因則是受到製程中使用的化學物質及重金屬污染，吸附於觸媒表面活性位點上，稱為毒化 (Arslano lu and Yara , 2021)。觸媒裂解工廠之進料流程如圖 2 所示。



(資料來源：陳宗輝，1999；台灣中油股份有限公司，2021)

圖 2 觸媒裂解工廠之種類與進料流程

2.4 廢觸媒之資源化再利用技術

目前廢觸媒之資源化技術需視各類觸媒之成份而定，但資源化回收之技術，大致皆遵循冶金方法加以回收，主要以乾式冶煉法、濕式冶煉法及乾式合併法等 3 種為主。

根據文獻上記載 FCC 廢觸媒處理方法可分為掩埋法 (Landfill)、再生法 (Re-Generation) 及再利用法 (Re-Use)。掩埋法由於掩埋場地難覓及環保問題難以獲得解決，不適合在台灣繼續使用。而目前再生法所使用之最重要方法為 Demet 程序 (為使一般讀者易懂或易於查詢，專有名詞第一次出現時，請協助補充本名詞中文或英文全名)。根據資料顯示，Demet 程序可降低廢觸媒產量至原先的 1/5；此法雖可處理大部分之 FCC 廢觸媒，但剩餘廢觸媒仍需以其它方法加以處理。燒結製磚方式因可產生化性極安定之燒結物外，所耗能源較熔融法少，燒結磚體之穩定性亦較水泥固化法為佳，並兼具資源回收之利，可回收再利用作為紅磚等營建材料，因此備受矚目，成為一極具潛力之技術。一般而言，燒結製磚是在低於熔融的溫度下進行，廢觸媒所含之 SiO_2 、 Al_2O_3 及 CaO 等氧化物，在燒結製磚過程中伴隨熱分解及固相反應，產生玻璃化、收縮、緻密化及再結晶等作用，使粉體粒子間相互結合固化，增加燒結體強度。本研究針對廢觸媒資源化之資源化技術彙整如表 3。

表 3 廢觸媒資源化技術彙整

技術名稱	原理流程	特點
充作瀝青混凝土填充料	利用瀝青混凝土之多項多成分結構，於常溫下添加允許量	1. 增加瀝青混凝土抗壓強度 2. 增加抗浸水剝落能力 3. 降低瀝青混凝土成本
燒結製磚	利用廢觸媒與陶瓷建材及耐火材料組成相近之原因	1. 可添加至陶瓷原料中 2-40% 2. 可降低陶瓷製造成本
替代水泥原料	將廢觸媒取代水泥原料	1. 產品工作性及抗壓強度提升 2. 增加水泥耐久性及磨耗強度
回收貴重金屬鈇、鉬	以濕式法回收氧化鈇及三氧化鉬等鈇、鉬貴金屬	1. 可回收貴重金屬鈇、鉬元素 2. 乾式冶金處理程序有污染空氣之虞，需投入污染防制設備 3. 濕式冶金處理程序較複雜，需有高度技術
色料合成技術	利用鈇鉬系廢觸媒經發色處理獲得藍色釉料	在 1,250°C 溫度下仍能呈現穩定且均勻色澤

資料來源：陳宗恩，2007；張仁杰，2011；張文軒，2015。

三、調濕材料之原理與應用

3.1 調濕材料之原理

調濕材料係指不需藉由任何耗費能源和機械設備，利用材料毛細現象之吸放濕性能，感應室內空氣溫濕度的變化，而自動調節空氣相對濕度的材料。當環境濕度較潮濕時，會吸收環境中的水分並儲存在調濕材料內，如環境相對濕度較低時，調濕材料會將水分釋放至空氣中，以達到控制濕度的目的 (王傳勻，2019)。調濕材料吸放濕行為如圖 3 所示，水蒸氣的吸收和釋放是由介質中的分壓力 (P_s) 及環境中的水蒸氣分壓力 (P_a) 來決定。當 $P_s < P_a$ 時，則會進行吸濕反應；當 $P_s > P_a$ 時，則會進行放濕反應；若 $P_s = P_a$ 時，則達到平衡狀態。調濕材料的反應機制，如圖 4 所示，吸濕情況下材料內部的移動 ($P_s < P_a$)；放濕情況下材料內部的移動 ($P_s > P_a$)。

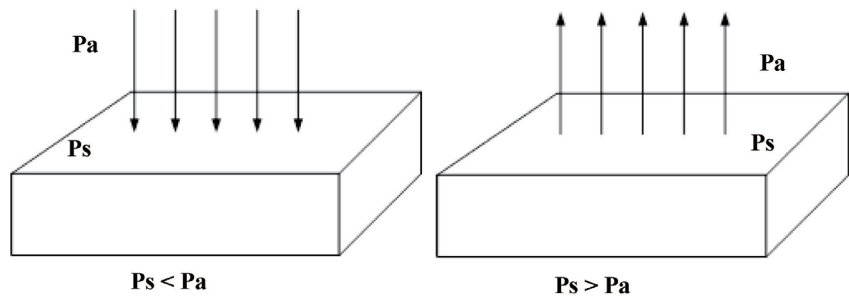


圖 3 調濕材料之吸放濕行為 (資料來源：本研究繪製，2021)

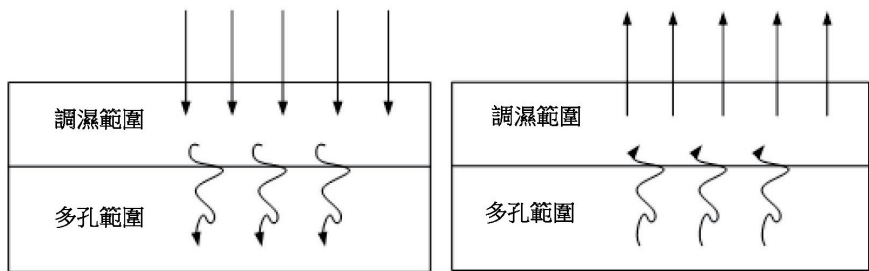


圖 4 調濕材料之反應機制 (資料來源：本研究繪製，2021)

調濕材料的調濕原理可以由吸放濕曲線來說明，圖 5 表示。當環境相對濕度大於 φ_2 值（調濕材料進行吸濕後環境相對濕度）時，平衡含濕量會急速增加，調濕材料將吸收環境中的水分，以阻止環境相對濕度的上升；當環境中相對濕度低於 φ_1 值（調濕材料進行放濕前環境相對濕度）時，平衡含濕量會急速降低，調濕材料所放出水分子於空氣中增加濕度，阻止環境相對濕度持續下降，因此，只要調濕材料的含濕量在 $d_{\min} \sim d_{\max}$ 之間，環境相對濕度就會保持在 $\varphi_1 \sim \varphi_2$ 之間。若吸放濕曲線間的遲滯環寬度小， $\varphi_1 \sim \varphi_2$ 間斜率大，則可以作為建材中使環境相對濕度穩定在相當狹小的範圍內。調濕原理的吸放濕曲線可按照 JIS A 1475 建築材料的平衡含水率測定方法，於相對濕度 10%、30%、55%、75%、85% 及 95% 的吸放濕過程，測定多孔調濕材料多功能之不同相對濕度下的平衡含水率，以描述調濕材料之吸放濕性能。

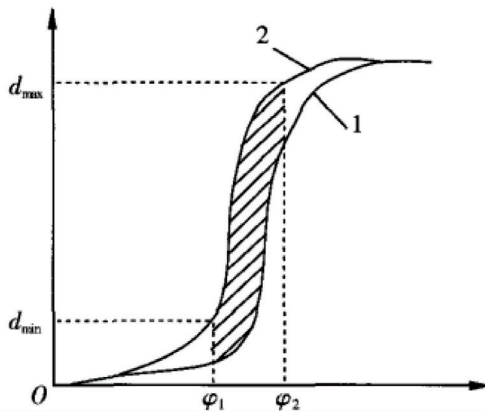


圖 5 調濕材料之吸放濕曲線（資料來源：孫學峰，2006）

3.2 調濕材料之國內外相關研究

國內目前製備陶瓷調濕材料之研究並不多，大部分學者都是利用天然調濕材料混合無機性調濕材料或將粉末狀調濕材料打入水泥或石膏中，藉以探討其調濕性能。製備多孔陶瓷調濕材料之困難性，即燒結後之調濕材料雖具有高強度，但受到緻密化影響，將使孔隙受到破壞，進而減少孔洞吸附，故如何在高調濕性能與高強度之間達到平衡點，係為製作調濕陶瓷考慮要因。

Kurimoto 等人利用不同炭化溫度 (400-900℃)，以不同配比之木炭原料製備調濕材料進行調濕性能之研究 (Kurimoto et al., 2004)。如圖 6 所示，炭化溫度和炭化材料隨著配比、形狀及溫度變化影響調濕性效果，在密閉空間內調濕材料配比為 2-3 g/L 之操作條件下則擁有最好之調濕效能。

然而，日本和台灣均為海島型國家，由於早晚溫差大，造成濕度波動差距大，導致住宅因相對濕度差距大而形成結露現象。日本學者大畑敬利用木質材料和無機物質材料混合配製調濕材料。其研究係將木質纖維依照不同截面積、厚度來測試調濕性能 (大畑敬，2012)。由分析結果證實調濕材料依不同厚度影響吸放濕之性能，當厚度增加則吸放濕性能上升；當吸濕量達飽和狀態時，則有放濕之現象。

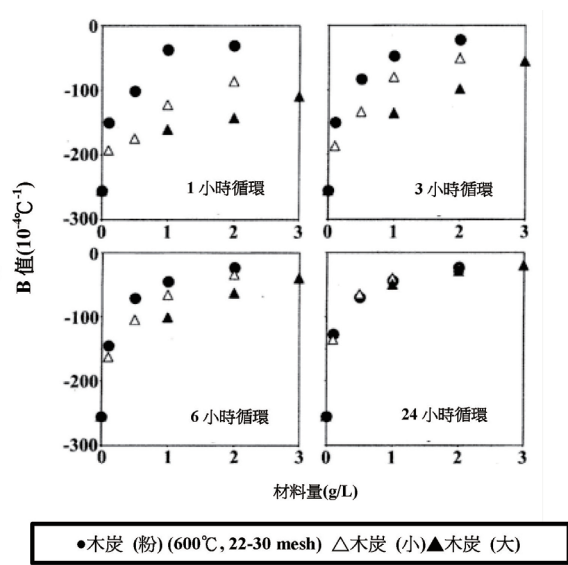


圖 6 不同木炭配比的吸放濕性能指標 (資料來源：Kurimoto et al., 2004)

3.3 調濕材料於建築上之熱能管理及應用

調濕材料在建築物上之應用如圖 7 所示。建築結構、材料、門、空調系統、冰箱和家用電腦是能源消耗之主要來源，因此，在建築上需提升調濕材料之應用率。調濕材料可分為無機類、有機類和金屬類。首先，調濕材料之應用需符合建築工程對熱能管理、燒結溫度及接近人體舒適溫度之標準 (Khudhair et al., 2004)。選擇調濕材料時，

對室內熱能管理之標準如下：(一) 低成本；(二) 高潛熱、高比熱及良好的熱傳導係數；(三) 製備過程中體積收縮小；(四) 穩定性、無毒性、不可燃和非爆炸性；(五) 隨著當地氣候條件而改變。在進行建築物之室內熱能管理時，調濕材料與建築材料所應用方法，是將調濕材料鋪設於地板或牆壁上。

調濕材料鋪設於室內中，具有儲熱及調濕功能且符合節能和環保之觀念。Otaka and Nagata 等人 (2005) 文獻提出利用輕質土製備調濕材料，應用於屋頂、天花板、樓板、牆壁、門和窗簾來控制室內之溫度及濕度 (Otaka and Nagata., 2005)。

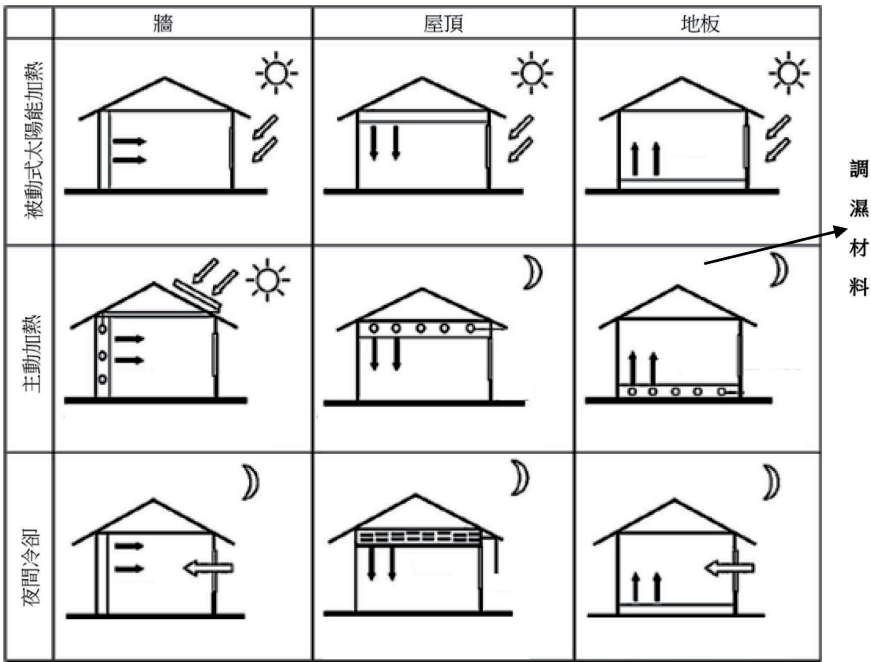


圖 7 室內調濕材料之裝設 (Khudhair et al., 2004)

四、實驗材料與方法

本研究係以 CRT 廢面板玻璃經前處理後，以廢觸媒粉體依不同比例 (0~40%) 混合取代部分 CRT 廢面板玻璃的成分製作樣品，並且在製程控制上改變半乾式加壓成形法，以成形壓力 (50 kgf/cm²) 及燒結溫度 (620~710 °C)，以最適化燒製條件燒製濕度自調節綠色材料並進行物化特性分析，藉以判定其作為濕度自調節綠色材料之可適

性，並建立功能性濕度自調節綠色材料之功能性參數及其檢測分析方法與環境調濕優化性能測試。對於調濕優化性功能研究，主要針對製程條件 (Processing)，微觀結構 (Microstructure) 以及孔洞性質 (Properties)。微結構性質包括孔洞內比表面積、孔容積、孔徑大小分佈，以及表面反應性質。本研究之試驗項目包括抗彎試驗、BET 及 X 光繞射分析，以及調濕性能等項目分析。調濕優化性能則是測定濕度自調節綠色材料之不同環境相對濕度下之 48 小時於中濕域 (相對濕度 53~75%) 之吸放濕量。完成濕度自調節綠色材料之調濕特性分析，建立本土化綠色多孔環境調濕材料資源化之背景資料，期能將 CRT 廢面板玻璃和廢觸媒應用於營建工程中，以達更有效的資源利用。CRT 廢面板玻璃與廢觸媒燒製濕度自調節綠色材料之照片如圖 8 所示。

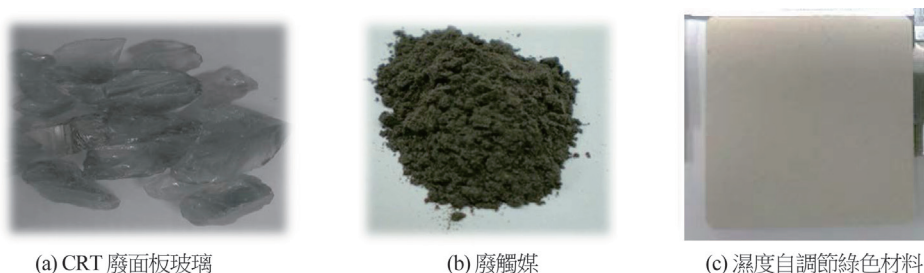


圖 8 CRT 廢面板玻璃與廢觸媒燒製濕度自調節綠色材料之照片

五、結果與討論

5.1 基本材料特性分析

CRT 廢面板玻璃及廢觸媒之物理性質如表 4 所示。根據環檢所公告 NIEA R208.03C 標準方法，測得 CRT 廢面板玻璃之 pH 為 10.80，其本身所含金屬元素較多，故溶於水中屬於鹼性物質；而廢觸媒之 pH 為 7.76，於製程中其金屬與酸性物質混合後所產生，故廢觸媒為中性物質。另外，CRT 廢面板玻璃和廢觸媒之比重分別為 1.58 和 1.41。而 CRT 廢面板玻璃之粒徑分佈主要於 44~177 μm ，占整體之 96.13%。

表 4 材料之基本物理特性

樣品	pH	比重	水分 (%)	密度 (g/cm ³)	燒失量 (%)
CRT 廢面板玻璃	10.80	1.58	0.11	1.04	-
廢觸媒	7.76	1.41	1.30	2.00	0.50

材料之化學組成分析其結果如表 5 所示。CRT 廢面板玻璃主要成分為 SiO_2 及 Na_2O ，而 K_2O 所占百分比為 7.40%， Na_2O 及 K_2O 常扮演著助熔劑的角色，如比較鹼金屬族與鹼土金屬族之助熔效果；廢觸媒主要成分為 SiO_2 (43.40%) 及 Al_2O_3 (51.50%)，可見廢觸媒之化學成分以 Al_2O_3 為主，而 Al_2O_3 為高熔點且耐熱性的物質，在燒結過程中可增加物質的黏滯性。而重金屬總量分析結果如表 6 所示，CRT 廢面板玻璃之重金屬總量 Pb 和 Zn 含量分別為 240 mg/kg 和 150 mg/kg，並含有 Cr 為 88.33 mg/kg，其來源應為面板玻璃進行組裝中所需要的材料；廢觸媒之重金屬總量中之 Ni 及 Zn 含量分別為 953.33 mg/kg 和 68.33 mg/kg。TCLP 重金屬溶出結果顯示，廢棄物中主要以 Pb、Zn 及 Ni 為主。CRT 廢面板玻璃之 Pb 溶出量為 3.73 mg/L，Zn 溶出量為 1 mg/L；廢觸媒之 Ni 溶出量為 2.06 mg/L，而 Zn 溶出量為 0.12 mg/L。由上述可知，CRT 廢面板玻璃及廢觸媒之溶出值均符合法規值，具資源化再利用之潛力。

表 5 原料之化學組成

樣品	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	SO_3	K_2O
CRT 廢面板玻璃 (%)	63.20	1.52	0.21	0.85	8.60	0.20	7.40
廢觸媒 (%)	43.40	51.50	0.80	0.53	-	0.32	0.13

表 6 原材料之重金屬總量及溶出試驗結果

樣品	Pb	Cr**	Cu*	Zn	Cd***	Ni***
總量 (mg/kg)						
CRT 廢面板玻璃	240.00	88.33	20.00	150.00	N.D.	40.00
廢觸媒	N.D.	N.D.	23.33	68.33	N.D.	953.33
TCLP (mg/L)						
CRT 廢面板玻璃	3.73	N.D.	N.D.	1.00	N.D.	N.D.
廢觸媒	N.D.	N.D.	N.D.	0.12	N.D.	2.06
法規標準	5.00	5.00	15.00	—	1.00	—

*Cu 之偵測極限 <0.020 mg/Kg ;**Cr 之偵測極限 <0.016 mg/Kg
Cd 之偵測極限 <0.014 mg/Kg ;Ni 之偵測極限 <0.014 mg/Kg

5.2 濕度自調節綠色材料之機械特性

圖 9 為濕度自調節綠色材料之孔隙率變化。從圖中可知，當燒結溫度為 620℃ 時，廢觸媒添加量為 10~40% 之濕度自調節綠色材料，其孔隙率分別為 42.37%、45.24%、49.48% 和 52.67%；當燒結溫度為 710℃ 時，CRT 廢面板玻璃添加廢觸媒為 10%~40% 之濕度自調節綠色材料，其孔隙率分別為 20.88%、33.15%、40.68% 和 46.69%。當燒結溫度增加時，濕度自調節綠色材料表面及內部形成頸部成長，造成孔隙率下降，係由於廢觸媒主要成分為 Al₂O₃，且熔點溫度較高，於燒結過程中降低燒結驅動力，難以形成緻密化現象，具有大量之孔洞存在，故孔隙率有上升之現象。

圖 10 為濕度自調節綠色材料之吸水率變化。由圖中可知，當燒結溫度為 620℃ 時，廢觸媒添加量為 10~40% 之濕度自調節綠色材料，其吸水率分別為 21.54%、23.47%、26.57% 及 29%；當燒結溫度為 710℃ 時，廢觸媒添加量為 10~40% 之濕度自調節綠色材料，其吸水率分別為 8.98%、15.77%、20.93% 及 25.47%。由此可知，當燒結溫度上升時，使顆粒內晶粒開始成長形成孔隙通道，並藉由燒結驅動力使晶粒間孔洞結構縮小 (Soltani et al., 2013)，形成緻密化之濕度自調節綠色材料，故吸水率隨燒結溫度上升而有下降之現象。

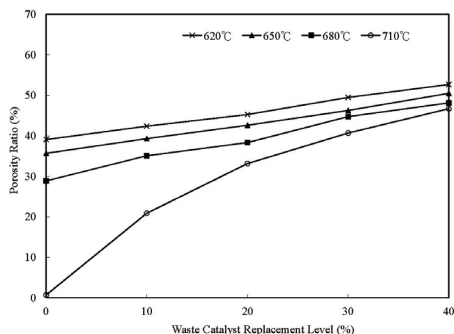


圖 9 濕度自調節綠色材料之孔隙率

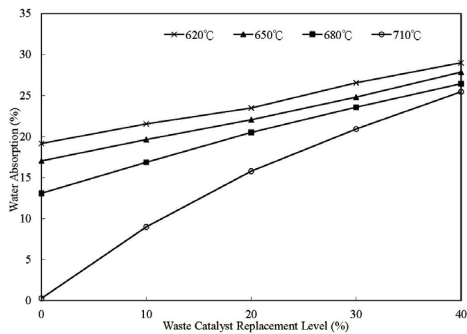


圖 10 濕度自調節綠色材料之吸水率

圖 11 為濕度自調節綠色材料之抗彎強度變化。由圖中可知，當燒結溫度為 620℃ 時，廢觸媒添加量為 10~40% 之濕度自調節綠色材料，其抗彎強度分別為 2.19 kgf/cm²、1.8 kgf/cm²、1.25 kgf/cm²、0.63 kgf/cm²；當燒結溫度 710℃ 時，廢觸媒添加量為 10%~30% 之濕度自調節綠色材料，其抗彎強度分別為 174.69 kgf/cm²、95.11 kgf/cm²、38.03 kgf/cm²，當燒結溫度為 710℃ 時，其內部孔隙通道進行封閉，形成緻密化之濕度自調節綠色材料；另外，廢觸媒本身含有水分，根據 Itinoche 等人 (2006) 指出材料中含有水分使抗彎強度下降 (Itinoche at el, 2006)，故廢觸媒添加量為 40% 之濕度自調節綠色材料，其抗彎強度明顯下降至 7.97 kgf/cm²。

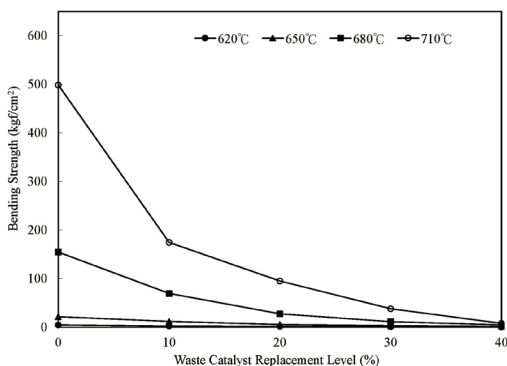


圖 11 濕度自調節綠色材料之抗彎強度

5.3 濕度自調節綠色材料之 X-ray 晶相繞射分析

圖 12 為濕度自調節綠色材料晶相種類之變化情形。圖中所示，當燒結溫度為 620~710℃時，CRT 廢面板玻璃為低結晶相，並根據 Fernandes et al. 等人 (2013) 指出結晶相形成和結晶程度與燒結溫度有相互關係，為濕度自調節綠色材料與結構變化之重要因素；另外，該燒結作用顯示無結晶相或石英相，表示濕度自調節綠色材料為低結晶化 (Fernandes et al., 2013)。由圖中顯示，當燒結溫度為 620~710℃時，CRT 廢面板玻璃廢觸媒添加量為 10~20% 之濕度自調節綠色材料，分別於 2θ 為 16°、37°、46°及 67°顯示 Al₂O₃ 之繞射峰；另外，當燒結溫度為 620~710℃時，CRT 廢面板玻璃添加廢觸媒為 30-40% 之濕度自調節綠色材料分別於 2θ 為 6°、10°、12°、20°、24°及 27°顯示 SiO₂ 之繞射峰。

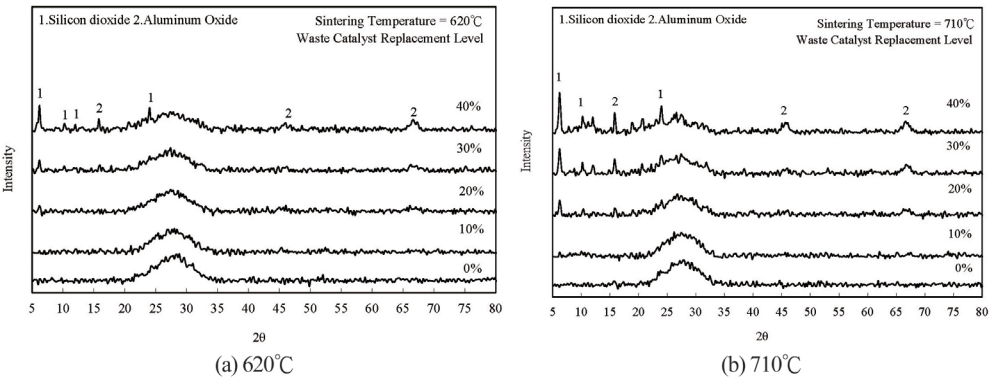


圖 12 濕度自調節綠色材料之 XRD 圖譜

5.4 濕度自調節綠色材料之孔洞特性

圖 13 為濕度自調節綠色材料之氮氣吸脫附曲線。由圖中顯示，當燒結溫度為 620℃時 (圖 12(a))，廢觸媒添加量為 10~40% 之濕度自調節綠色材料，氮氣等溫吸脫附曲線於相對壓力為 0.8 時，其吸附量分別為 2.4 cm³/g STP、3.5 cm³/g STP、11 cm³/g STP 及 14.3 cm³/g STP；當燒結溫度 710℃時 (圖 12(b))，廢觸媒添加量為 10~40% 時，其吸附量分別為 3 cm³/g STP、8.66 cm³/g STP、13.7 cm³/g STP 及 16.2 cm³/g STP。由上述可知，吸附量隨燒結溫度增加而有下降之現象，係因 SiO₂ 形成玻璃化物質以

黏滯流填補孔洞，故吸附量低。另外，由於廢觸媒主要成分為 SiO_2 與 Al_2O_3 ，並根據 Maeda and Ishida 等人 (2009) 文獻指出 Al_2O_3 屬於中孔之結構，且中孔吸附能較大造成吸附含量增加 (Maeda and Ishida, 2009)，故吸附量隨廢觸媒添加量增加而有增加之現象。另外，根據 IUPAC 的報告中顯示，本研究濕度自調節綠色材料之氮氣等溫吸脫附曲線產生的遲滯環線像是屬於 H3 類型，H3 類型在中高 P/P_0 時，沒有任何吸附的限制，且具有較寬的遲滯環，此種遲滯現象通常出現在以平板排列造成的狹縫形狀的孔隙結構 (Ma et al., 2021)。

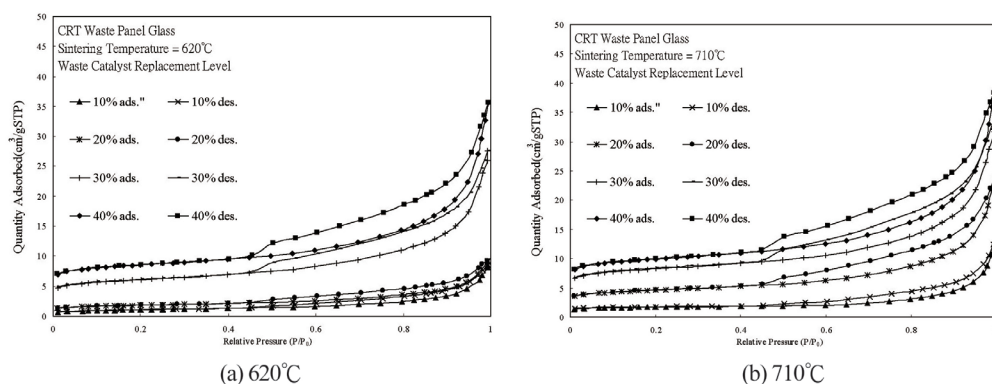


圖 13 濕度自調節綠色材料之氮氣等溫吸脫附曲線

圖 14 為濕度自調節綠色材料之孔徑大小與孔容積分佈曲線。當燒結溫度為 620°C 時，廢觸媒添加量為 10%~40% 之濕度自調節綠色材料，其孔容積隨廢觸媒添加量之增加而明顯上升，係因廢觸媒為多孔之結構，故孔容積隨廢觸媒添加量增加而明顯上升；當燒結溫度為 710°C 時，廢觸媒添加量為 10%~40% 之濕度自調節綠色材料，其孔容積有收縮之趨勢，係因矽酸鹽類經黏滯流機制形成玻璃化物質填補孔隙，故孔容積有明顯縮小之趨勢。綜合上述可知，濕度自調節綠色材料在吸脫附過程中，在不同相對壓力下的吸附量與孔徑大小的不同以及孔容積，產生的結果與氮氣等溫吸脫附曲線結果相符合。另外，由孔洞特性分析結果顯示，當燒結溫度為 710°C 時，添加廢觸媒為 40% 之濕度自調節綠色材料，其濕度自調節綠色材料之比表面積和孔容積分別下降為 $31.94 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.0512 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。由結果顯示，燒結溫度達 710°C 時，CRT 廢面板玻璃之 SiO_2 和 Na_2O 成份於燒結過程中，熔融形成矽酸鹽玻璃化物質並填滿其內部孔隙

結構，使比表面積和孔容積下降，來降低吸附性能。另外，當燒結溫度為 710℃ 時，廢觸媒添加量為 10~40% 之濕度自調節綠色材料，其比表面積分別為 5.4 m²/g、15.22 m²/g、6.72 m²/g 和 2 31.94 m²/g，孔容積分別為 0.0179 cm³/g、0.0426 cm³/g、0.0343 cm³/g 和 0.0512 cm³/g。由上述可知，廢觸媒之比表面積和孔容積較高，故隨廢觸媒添加量增加，其比表面積和孔容積有增加之現象。

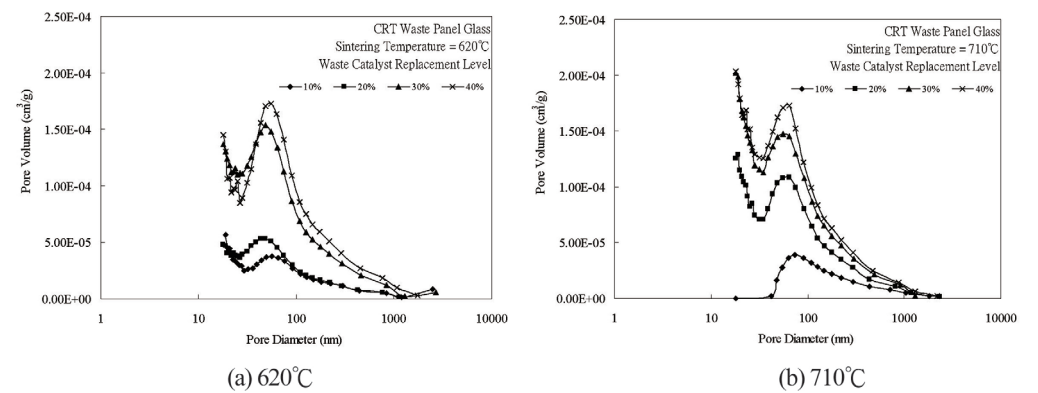


圖 14 濕度自調節綠色材料之孔徑大小分佈與孔容積分佈曲線

5.5 濕度自調節綠色材料之調濕性能

根據日本工業規範 JIS A 1470 之濕度應答法的實驗步驟，測試濕度自調節綠色材料在相對濕度 53~75% 和 75~53% 的吸放濕速率；先將濕度自調節綠色材料放入相對濕度 53% 的環境下達到飽和，再將相對濕度調至 75% 下進行吸濕過程，並於 24 小時連續監測其濕度自調節綠色材料之重量變化，其置入相對濕度 53% 下進行放濕過程，24 小時連續量測濕度自調節綠色材料之重量變化，最後求得單位面積於不同時間下的水蒸氣吸脫附曲線。圖 15 為濕度自調節綠色材料之 48 小時連續吸放濕試驗結果。由圖中可知，當燒結溫度提高為 710℃ 時，廢觸媒添加量為 10~40% 之濕度自調節綠色材料，24 小時之吸濕量降低至 31.12~120.24 g/m² 之間，係因燒結溫度為 710℃ 時，CRT 廢面板玻璃所含之 SiO₂ 經熔融形成玻璃晶相，藉由顆粒間以原子擴散方式，其表面能往內部自由能移動達到化學位能平衡，使玻璃相物質填補濕度自調節綠色材料內部孔洞，形成緻密化之濕度自調節綠色材料，故吸濕量明顯下降。另外，濕度自調

節綠色材料之吸放濕量會隨廢觸媒添加量增加而有所提升，係因廢觸媒成分為 Al_2O_3 其熔點溫度較高，無法形成燒結作用使濕度自調節綠色材料內孔隙較多。故於各燒結溫度下，濕度自調節綠色材料之 48 小時吸放濕量隨廢觸媒添加量增加而增加。

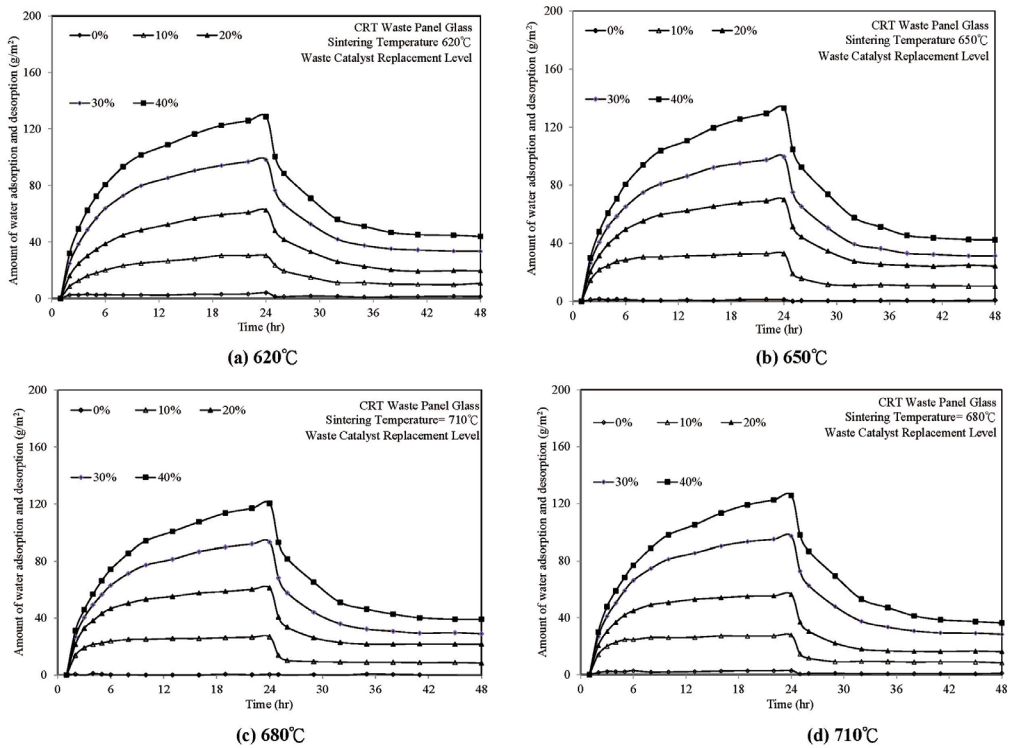


圖 15 濕度自調節綠色材料之 48 小時吸連續放濕試驗

5.6 環境及經濟效益評估

人類發展過程中，對環境的損害，除了排放大量溫室氣體，造成空氣污染及增強溫室效應外，所衍生之廢棄物問題亦不容忽視。廢棄物處理方式不論是焚化、掩埋或堆置，對空氣、水及土壤等所潛藏的污染，更影響到人類健康福祉；全球資源有限，若可從資源回收著手，使資源循環利用除可減輕環境污染問題，亦可減少垃圾運輸、焚化或掩埋等垃圾處理成本。表 7 為燒製濕度自調節綠色材料之成本評估。由表中得知，利用陰極射線管 (CRT) 顯示器產業之廢面板玻璃製備濕度自調節綠色材料可減輕

CRT 廢面板玻璃與廢觸媒之處置成本 (5,000~6,000 元 / 噸)，亦可降低對環境之負荷，並可創造有價商品 (3,000~6,000 元 /m²)，達成環保署零廢棄之資材化之目標。相信未來在產、官、學界共同推廣下，兼具節能、環保等優點的濕度自調節綠色材料應用在建築工程尚將是可被預期的。

表 7 濕度自調節綠色材料之成本評估

項目	成本費用
CRT 廢面板玻璃	-6,000~7,000 元 / 噸
廢觸媒	-2,000~3,000 元 / 噸
日本市售調濕建材	2,130~2,995 元 /m ²
台灣進口調濕材料	3,000~6,000 元 /m ²
本研究調濕建材	148~194 元 /m ²

六、結論

本研究利用 CRT 廢面板玻璃做為基底材料，添加不同取代量 (0~40%) 之廢觸媒，並改變不同燒結溫度 (620℃ ~710℃) 等操作條件，將 CRT 廢面板玻璃和廢觸媒共同燒製濕度自調節綠色材料，並建立濕度自調節綠色材料之巨微觀分析。其分析結果如下：

- (一) 經 TCLP 溶出試驗結果顯示，CRT 廢面板玻璃及廢觸媒皆符合重金屬溶出量法規標準，故 CRT 廢面板玻璃及廢觸媒皆具資源化之潛力。
- (二) 當燒結溫度為 680℃ 至 710℃ 時，CRT 廢面板玻璃燒結體皆形成液相燒結，並於燒結過程中金屬熔化形成液相燒結其填滿顆粒間之孔隙，形成緻密化之濕度自調節綠色材料，故濕度自調節綠色材料有較高之抗彎強度。
- (三) 當燒結溫度於 710℃ 時，CRT 廢面板玻璃添加廢觸媒之濕度自調節綠色材料於低取代量為 10~20% 時，濕度自調節綠色材料有良好之機械特性。
- (四) 當燒結溫度 710℃，廢觸媒添加量為 10~40% 時，其吸附量分別為 3 cm³/g STP、8.66 cm³/g STP、13.7 cm³/g STP 及 16.2 cm³/g STP，顯示吸附量隨燒結溫度增加而有下降之現象，係因 SiO₂ 形成玻璃化物質以黏滯流填補孔洞。

- (五) 當燒結溫度為 710°C 時，添加廢觸媒為 40% 之濕度自調節綠色材料，其濕度自調節綠色材料之比表面積和孔容積分別下降為 $31.94\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.0512\text{ cm}^3/\text{g}$ ，顯示廢觸媒之比表面積和孔容積較高，故隨廢觸媒添加量增加，其比表面積和孔容積有增加之現象。
- (六) 當燒結溫度提高為 710°C 時，廢觸媒添加量為 10~40% 之濕度自調節綠色材料，24 小時之吸濕量介於 $31.12\text{--}120.24\text{ g/m}^2$ ，係因燒結溫度為 710°C 時，CRT 廢面板玻璃所含之 SiO_2 經熔融形成玻璃晶相，藉由顆粒間以原子擴散方式，其表面能往內部自由能移動達到化學位能平衡，使玻璃相物質填補濕度自調節綠色材料內部孔洞，形成緻密化之濕度自調節綠色材料。
- (七) 綜合上述分析結果得知，濕度自調節綠色材料之吸放濕量會隨廢觸媒添加量增加而有所提升，係因廢觸媒成分為 Al_2O_3 其熔點溫度較高，無法形成燒結作用使濕度自調節綠色材料內孔隙較多。故於各燒結溫度下，濕度自調節綠色材料之 48 小時吸放濕量隨廢觸媒添加量增加而增加，致使濕度自調節綠色材料能保持良好之水蒸氣吸附特性。
- (八) 利用陰極射線管 (CRT) 顯示器產業之廢面板玻璃製備濕度自調節綠色材料可減輕 CRT 廢面板玻璃與廢觸媒之處置成本 ($5,000\text{--}6,000$ 元 / 噸)，亦可降低對環境之負荷，並可創造有價商品 ($3,000\text{--}6,000$ 元 / m^2)。
- (九) 本研究以 CRT 廢面板玻璃及廢觸媒進行 100% 廢棄物作為調濕材料，減少台灣進口調濕材料之費用，並低於日本市售調濕材料之售價，亦可 100% 回收再利用產業廢棄物，已達零廢棄、零掩埋資源化再利用之目標。

七、建議

- (一) CRT 廢錐管玻璃在進行燒結過程中，需要加裝空氣污染防治設備，將氧化鉛氣體進行捕捉與處理。
- (二) 廢觸媒若能進行再生處理，可能會使材料之比表面積提升，還會增加燒結體之調濕能力。

參考文獻

- 大畑敬・河村進 (2012)，各種建築材料の基本的吸放湿性能の評価，島根県産業技術センター研究報告，第 48 号。
- 王文生，廢玻璃容器資源化暨再生技術應用之研究，1999。
- 王傳勻 (2019)，珪藻土塗層調濕性能之研究，國立臺灣海洋大學河海工程學系，碩士論文。
- 王愷懃 (2010)，廢電子電器物品循環利用與物料供應系統之研究，國立台北科技大學環境工程與管理研究所，碩士論文。
- 台灣中油股份有限公司，加氫脫硫製程，<https://www.cpc.com.tw/cp.aspx?n=146>，2021。
- 行政院環保署 (2021)，<http://www.epa.gov.tw/mp.asp?mp=epa>。
- 林南西 (2013)，加氫脫硫廢觸媒中有價金屬鎳、鈳、鉬浸出之研究，國立成功大學資源工程學系碩博士班，碩士論文。
- 胡興中，觸媒原理與應用，高立圖書有限公司 (1998)。
- 張仁杰 (2011)，廢玻璃混合廢棄多孔材料燒製環保觸媒對環境調濕性能之研究，國立宜蘭大學環境工程研究所，碩士論文。
- 張仁杰，廢玻璃混合廢棄多孔材料燒製多孔陶瓷對環境調濕性能之研究，宜蘭大學環境工程研究所，碩士論文，2011。
- 陳宗恩，再生廢觸媒吸附染料之特性研究，義守大學土木與生態工程學系，碩士論文，2006。
- 陳宗輝，石油工業廢觸媒資源化之研究，雲林科技大學環境與安全工程技術研究所，碩士論文，1999。
- 黃俊傑 (2011)，廢觸媒再生與活化技術之研究，弘光科技大學環境工程研究所，碩士論文。
- 蔡宗勳 (2005)，都市垃圾焚化飛灰燒結之研究，國立中興大學環境工程研究所，碩士論文。

簡尚弘 (2009)，強塑劑及磁化水對廢觸媒自充填混凝土工程性質之影響，國立雲林科技大學營建工程系碩士班，碩士論文。

關家倫，映像管玻璃資源化途徑之探討及展望，第三屆台灣環境資源永續發展研討會，2001。

Álvarez-Ayuso E., Querol X., Plana F., Alastuey A., Moreno N., Izquierdo M., Barra M. (2008). Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-) combustion fly ashes, *Journal of hazardous materials*, 154: p 175-183.

Arslano lu H., Yara A. (2021). Recovery of molybdenum, cobalt and nickel from spent hydrodesulphurization catalyst through oxidizing roast followed by sodium persulfate leaching, *SM&T*, 28: e00286.

Chen M., Zhu L., Zhang Y., Zou J., Tang H. (2017). Cobalt particles encapsulated and nitrogen-doped bamboo-like carbon nanotubes as a catalytic and adsorptive bifunctional material for efficient removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5: p 5322-5330.

Fernandes H.R., Andreola F., Barbieri L., Lancellotti I., Pascual M.J., Ferreira, J.M. (2013). The use of egg shells to produce Cathode Ray Tube (CRT) glass foams, *Ceramics international*, 39: p 9071-9078.

He X., Zhang H., Qiu L., Mao Z., Shi C. (2021). Hygrothermal performance of temperature-humidity controlling materials with different compositions, *Energy Build*, 236, 110792.

Itinoche K.M., Özcan M., Bottino M.A., Oyafuso D. (2006). Effect of mechanical cycling on the flexural strength of densely sintered ceramics, *Dental Materials*, 22: p 1029-103.

Jansen K.M.B., Zhang M.F., Ernst L.J., Vu D.K., Weiss L. (2020). Effect of temperature and humidity on moisture diffusion in an epoxy moulding compound material, *Microelectron Reliab*, 107: 113596.

- Khan A.M., Fatima N., Hussain MS., & Yasmeen K. (2016). Biodiesel production from green seaweed *Ulva fasciata* catalyzed by novel waste catalysts from Pakistan Steel Industry, *Chinese journal of chemical engineering*, 24(8): p 1080-1086.
- Khudhair A.M., Farid M.M. (2004). A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials, *Energy Conversion and Management*, 45 (2): p 263-275.
- Kurimoto Y., Kano K., Sawabe O. (2004). Porosity and pore structures of sugi (*Cryptomeria japonica*) wood pyrolyzed under different temperatures and atmospheres, *Journal of the Japan Wood Research Society*, Volume 50.
- Ma K., Cui H., Zhou A., Wu H., Dong X., Zu F., Yi J., Wang R., Xu, Q. (2021). Mesoporous hydroxyapatite: Synthesis in molecular self-assembly and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater*, 111164.
- Maeda H., Ishida E.H. (2009). Water vapor adsorption and desorption of mesoporous materials derived from metakaolinite by hydrothermal treatment, *Ceramics International*, 35: p 987-990.
- Otaka T., Nagata K. (2006). Performances of thermal energy storage unit using light weight soil for a green roof building air-conditioning system, In: *Proceedings of the 3rd Asian conference on refrigeration and air-conditioning*, p 753–756.
- Pant D., Pooja S. (2013). Chemical modification of waste glass from cathode ray tubes (CRTs) as low cost adsorbent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3): p 226-232.
- Rajesh S., Jantunen H., Letz M., Pichler-Willhelm S. (2011). Low Temperature Sintering and Dielectric Properties of Alumina-Filled Glass Composites for LTCC Applications, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 9: p 52-59.

- Soltani N., Pech-Canul M.I., Bahrami A. (2013). Effect of 10 Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite particle amount and sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of Al/(10Ce-TZP/Al₂O₃) nanocomposites, *Materials & Design*, 50: p 85-91.
- Xie H.H., Gong G.C., Wu Y. (2017), Investigations of equilibrium moisture content with Kelvin modification and dimensional analysis method for composite hygroscopic material, *Constr Build Mater*, 139: p 101-113.
- Yuk H., Yang S., Kim Y.U., Yun B.Y., Wi S., Kim S. (2021). Analysis of the influence of moisture and temperature control according to the combination of porous sediment and MPCM, *J Ind Eng Chem*, 97: p 390-401.

