



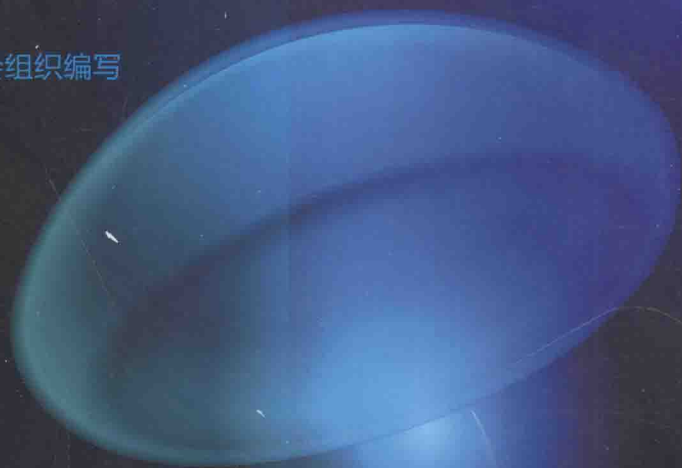
国家发展改革委/联合国开发计划署/全球环境基金

中国逐步淘汰白炽灯、加快推广节能灯项目

NDRC/UNDP/GEF Phasing-out of Incandescent Lamps & Energy Saving Lamps Promotion Project(PIESLAMP)

低汞 荧光灯 技术

中国照明电器协会组织编写



Low mercury content
fluorescent lamp technology

低汞荧光灯技术

中国照明电器协会组织编写

顾 问：陈燕生 刘升平 吕 芳

主要编写人员：（按姓氏笔画为序）

万 婧 何志明 秦碧芳 路绍泉

参加编写人员：（按姓氏笔画为序）

万齐章 王 卓 邓雪梅 汤广成

陈 吟 黄文锁 蔡浚枢

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

低汞荧光灯技术/中国照明电器协会组织编写. —北京: 中国轻工业出版社, 2014. 1

ISBN 978-7-5019-9489-2

I. ①低… II. ①中… III. ①荧光灯 IV. ①TM923.321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 249942 号

责任编辑: 王 淳 责任终审: 孟寿萱 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 宋振全 责任校对: 吴大鹏 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 北京君升印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2014 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 720 × 1000 1/16 印张: 9.25

字 数: 181 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-9489-2 定价: 23.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

131175K5X101HBW

前 言

荧光灯属于气体放电光源，目前仍然是广泛使用的电光源产品。

由于荧光灯的发光原理是利用低气压汞蒸气在放电过程中辐射紫外线，从而使荧光粉发出强光，因此荧光灯不可避免地需要注入少量汞。

众所周知，汞是有毒有害的重金属元素，因此在荧光灯生产过程中要在保证产品质量的前提下，尽量减少灯管中汞的注入量。这就是本书要谈到的主题“荧光灯低汞技术”。

由于汞在常温状态下呈液态，因此，在荧光灯生产过程中液态汞蒸发的汞蒸气对环境易造成污染。另外，汞在液态也不利于注汞量的精确控制，故在低汞技术中广泛采用固态汞。

降低荧光灯汞含量是国际光源行业的一个趋势，无论是欧盟的ROHS指令，还是UNEP的“国际汞公约”均对荧光灯中的汞含量给出明确的要求。我国相关的产品标准中也对荧光灯汞含量给出明确要求。

近年来我国在荧光灯低汞技术方面有很多创新，一些技术指标已处于国际领先水平。相信本书的出版一定会对我国荧光灯低汞技术的普及和推广起到积极作用。

《低汞荧光灯技术》一书是在国家发改委、联合国开发计划署、全球环境基金合作开展的“中国逐步淘汰白炽灯、加快推广节能灯(PILES LAMP)”项目支持下完成的。

感谢为此书撰稿的各位专家。

目 录

第 1 章 荧光灯的低汞趋势	1
1.1 汞在荧光灯中的作用	1
1.1.1 汞的物理化学性质	1
1.1.2 低压汞放电	4
1.1.3 最佳汞蒸气压	6
1.2 荧光灯的耗汞机理	8
1.3 荧光灯产品的低汞化趋势	9
第 2 章 低汞荧光灯材料及选择	13
2.1 含汞材料	13
2.1.1 含汞材料的分类	13
2.1.2 固汞的主要性能	15
2.1.3 固汞的优缺点	19
2.2 含汞材料的选择	20
2.2.1 汞迁移及光效分析	20
2.2.2 固汞光衰	24
2.2.3 光通上升特性	27
2.2.4 裸露式荧光灯含汞材料及选择	29
2.2.5 自带罩式荧光灯含汞材料的选择	39
2.3 其他材料	47
2.3.1 辅助汞齐	47
2.3.2 保护膜	48

第3章 荧光灯低汞生产工艺	51
3.1 荧光灯生产工艺流程	51
3.1.1 明管成形	51
3.1.2 清洗烘干	53
3.1.3 涂保护膜	54
3.1.4 配粉	54
3.1.5 涂粉	55
3.1.6 擦粉	55
3.1.7 烤管	56
3.1.8 制芯柱	56
3.1.9 绷丝	57
3.1.10 封口	58
3.1.11 排气	58
3.1.12 老炼	60
3.1.13 检验	60
3.1.14 包装入库	61
3.2 低汞化工艺要点	61
3.2.1 明管成形的工艺要点	62
3.2.2 清洗烘干的工艺要点	62
3.2.3 预涂保护膜的工艺要点	62
3.2.4 配粉的工艺要点	63
3.2.5 荧光粉涂敷的工艺要点	63
3.2.6 烤管的工艺要点	64
3.2.7 绷丝的工艺要点	65
3.2.8 排气的工艺要点	66
3.2.9 其他工艺要点	67

3.3	清洁生产技术	68
3.3.1	生产现场的汞污染控制	69
3.3.2	防护措施	70
3.3.3	回收处理	71
第4章	汞分析测试技术	75
4.1	汞分析测试的方法	75
4.1.1	冷蒸气原子吸收光谱法 (CV - AAS)	75
4.1.2	EDTA 滴定法	86
4.1.3	其他分析方法	89
4.2	汞分析测试的质量控制	92
4.2.1	空白实验	93
4.2.2	加标回收实验	94
4.2.3	质控样	95
4.2.4	重复性实验	96
4.2.5	标准曲线确认	96
4.3	含汞原材料的检测	97
4.3.1	检测控制原理	97
4.3.2	检测控制实例	99
4.4	整灯含汞量的检测	100
4.4.1	样品制备方法	101
4.4.2	样品消解方法	104
4.5	汞消耗的检测分析	105
4.5.1	样品冷端制备	107
4.5.2	样品消解	108
4.5.3	汞消耗测试及结果计算	110

4.6 含汞废液的处理	110
4.6.1 含汞废液处理要求	110
4.6.2 含汞废液处理方法	112
附录	117
政策类	117
标准/法规类	127
参考文献	139

第 1 章 荧光灯的低汞趋势

1.1 汞在荧光灯中的作用

1.1.1 汞的物理化学性质

1.1.1.1 汞的物理性质

汞是唯一在常温下呈液态的金属，具有银白色的金属光泽，故又称“水银”。在金属中，汞的熔点、沸点和汽化热最低，这说明汞内部键的结合力很弱。因此，汞是极易蒸发的物质。

汞的第一激发电位为 4.86V，电离电位为 10.42V，比惰性气体和普通气体低，容易导电，因此常被用作放电灯中的放电发光物质。在室温下，汞蒸气压低，这就有利于含汞放电灯的室温启动；在高温下，汞蒸气压很高，这就有利于汞蒸气作为放电灯中缓冲气体的缓冲作用，因此在一些放电灯中，汞有着其他元素所不能替代的作用。

汞的主要物理性质见表 1.1 所示。

表 1.1 汞的主要物理性质

性质名称	数值
密度/ (kg/cm ³) (20℃)	13.55 × 10 ³
熔点/℃	-38.77
沸点/℃	356.9

续表

性质名称	数值
汽化热/ (J/kg)	3.3×10^5
比热容/ [J/ (kg · K)] (20℃)	1.4×10^2
体膨胀系数/ (1/K)	1820×10^{-7}
热传导率/ [W/ (m · K)] (20℃)	11.3
电阻率/ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	95.78
电阻温度系数/ (0 ~ 300℃)	0.91×10^{-3}

汞在不同温度下的饱和蒸气压见表 1.2 所示。

表 1.2 汞在不同温度下的饱和蒸气压

温度/℃	蒸气压/Pa	温度/℃	蒸气压/Pa
0	2.47×10^{-2}	48	1.464
20	0.160	50	1.689
24	0.225	60	3.365
26	0.267	80	11.840
30	0.369	100	36.386
40	0.811	200	2.305×10^3
42	0.942	400	2.099×10^5
44	1.093	600	22.87 大气压
46	1.266	800	103.31 大气压

1.1.1.2 汞的化学性质

汞是一种化学元素，化学符号是 Hg，原子序数是 80。它是一种很重且呈银白色的液态过渡金属。汞有七种稳定的同位素，其中最丰富的是 Hg-202 (26.86%)，寿命比较长的放射性同位素有 Hg-194 (半衰期 444 年) 和 Hg-203 (半衰期 46.612 天)，其他放射性同位素的半衰

期均小于一天。该金属同样有恒定的体积膨胀系数，其金属活跃性低于锌和镉，且不能从酸溶液中置换出氢。通常的汞化合物中，它的化合价是+1或者+2。很少有+3价的汞化物存在。

汞的内聚力很强，在空气中稳定。溶于硝酸和热浓硫酸，但与稀硫酸、盐酸、碱都不起作用。能溶解许多金属。具有强烈的亲硫性和亲铜性，即在常态下，很容易与硫和铜的单质化合并生成稳定化合物，因此在实验室通常会用硫单质去处理撒漏的水银。

我国古代将“合金”称为“齐”，汞与其他金属组成的汞合金又叫汞齐。很多金属能溶于汞形成汞齐，形成汞齐的难易程度，与金属在汞中的溶解度有关。一般说来，与汞性质相近的金属易于溶解。元素周期表中的同族元素，随原子序数的增加，在汞中的溶解度也增加。铊在汞中的溶解度最大，18℃时为42.8%。铁在汞中的溶解度最小，18℃时为 $1.0 \times 10^{-17}\%$ ，因此常用铁制作盛汞容器。铁是最典型的不能形成汞齐的金属，除此之外，几乎所有的金属都能形成汞齐。传统的“混汞法”即利用形成汞齐的方法从矿石中提取金。工业中常用汞作阴极，通过电解，形成汞齐，以制取烧碱或提纯金属。汞齐还可用作牙科金属材料。实验发现在电弧中惰性气体可以与汞蒸气反应，这些化合物（ HgNe 、 HgAr 、 HgKr 和 HgXe ）以范德华力相连。

汞极易形成合金，如与碱金属、碱土金属等形成合金： $\text{Hg} + \text{Na} = \text{Hg}(\text{Na})$ ；与氧化性酸反应： $8\text{HNO}_3 + 2\text{Hg} = 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ ；与强氧化剂作用： $\text{Hg} + \text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2$ 、 $\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS}$ 。

汞的无机化合物如硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 、升汞 (HgCl_2) 、甘汞 (Hg_2Cl_2) 、溴化汞 (HgBr_2) 、砷酸汞 (HgAsO_4) 、硫化汞 (HgS) 、硫酸汞 (HgSO_4) 、氧化汞 (HgO) 、氰化汞 $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ 等，用于催化剂、颜料、涂料等；此外，雷汞 $[\text{Hg}(\text{CNO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 用于制造雷管；

甘汞 (HgCl) 有时还在医学中被应用；氯化汞 (HgCl₂) 是一种腐蚀性极强的剧毒物品；雷酸汞经常被用在爆炸品中；硫化汞，又名朱砂，是一种很高质素的颜料，常用于印泥。

1.1.1.3 汞原子的能级图

汞原子外层电子所处的能级分布如图 1.1 所示

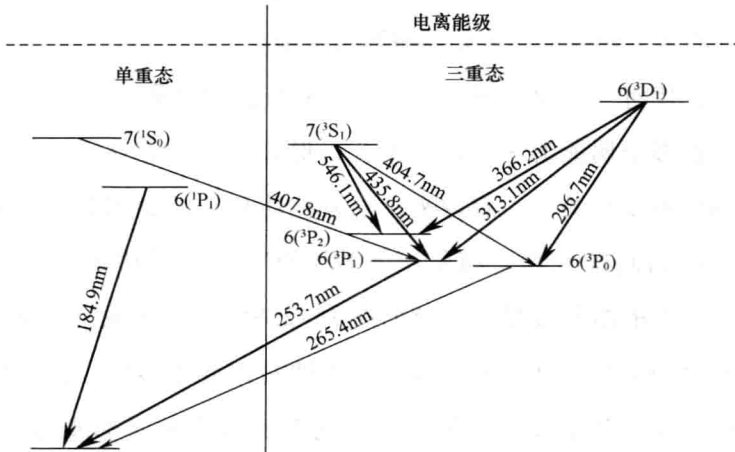


图 1.1 汞原子外层电子所处的能级分布

1.1.2 低压汞放电

当气体原子受到外界因素作用时最外层的价电子吸收能量，从平时所处的基态跃迁到较高的激发态，这个过程称为激发。这种被激发的原子称为受激原子，当一个基态原子或受激原子吸收能量从基态或激发态升到能级更高的状态时，价电子有可能从受束缚状态变成自由电子。这个原子就成为带正电荷的离子，这个过程称之为电离。气体放电是指电流通过气体媒质时所发生的放电过程。放电既有原子的激发，也有原子的电离。放电包括三级式的过程，自由电子被外电场加

速，运动的电子与气体原子碰撞，电子的动能转交给原子，原子受激，受激的原子返回基态时，所吸收的能量以辐射光子的形式释放出来。

低压汞放电灯中汞蒸气为放电气体，汞原子被激发到较低的能级，如 6^3P_1 和 6^1P_1 的机会较多。处于这两个激发态的原子在返回基态时，产生波长为253.7nm和185.0nm的共振辐射。

图1.2为低压汞放电灯结构及放电机理示意图。灯在交流电场作用下，两端的电极交替为阴、阳极，阴极发射的电子在电场作用下向阳极方向运动，加速的电子与汞原子碰撞产生激发和电离，受激的汞原子回到基态，辐射出光子 $h\nu$ ，光子 $h\nu$ 经过若干个汞原子吸收转换后激发荧光粉发出可见光。电离产生的自由电子与其他原子碰撞，激发和电离不断地在灯中进行。

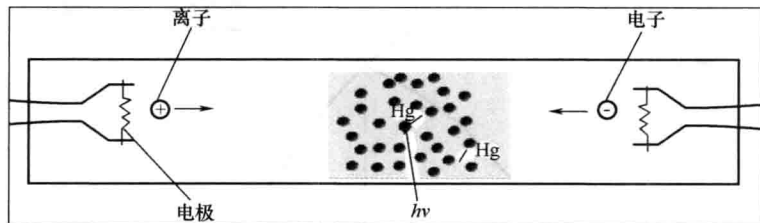


图1.2 低压汞放电灯结构及放电机理示意图

低压汞放电灯中电能转化为253.7nm紫外光能的能量转换效率一般为40%~50%，电能转化为185.0nm紫外光能的能量转换效率一般为6%~10%。由于低压汞放电中253.7nm紫外转换效率高，由此设计253.7nm激发产生可见光的荧光粉，从而制造出荧光灯，用于照明。汞蒸气是低压放电中单一谱线能量转换效率高的放电气体，尽管汞蒸气有毒，仍一直沿用至今。

1.1.3 最佳汞蒸气压

低气压汞放电管内，汞原子被激发产生 253.7nm 紫外辐射，汞原子辐射出的 253.7nm 紫外线照射在邻近的基态汞原子上，产生共振吸收。当汞原子浓度较低时，随着汞原子浓度的增加，253.7nm 紫外辐射增加。当汞原子浓度较高时，随着汞原子浓度的增加，产生共振吸收的汞原子可能和其他电子、原子发生碰撞，不能重新辐射出 253.7nm 的紫外光子，从而导致 253.7nm 紫外转换效率降低，发光效率降低。灯内存在一最佳汞原子浓度，对应的最佳汞蒸气压以 p_0 表示，当灯内汞蒸气压为 p_0 时，253.7nm 紫外转换效率最高，灯的发光效率最高（见图 1.3）。

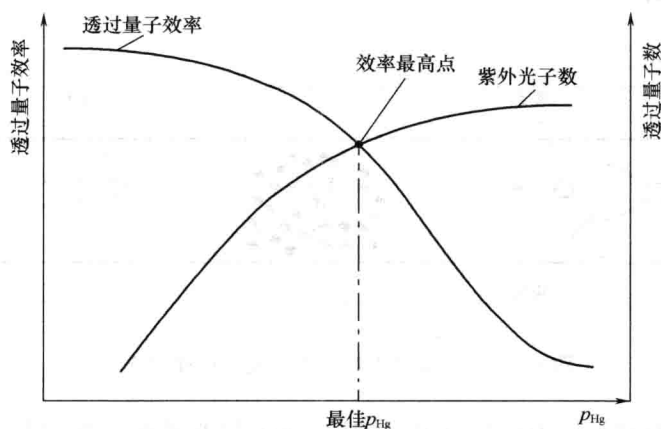


图 1.3 最佳汞蒸气压 p_{Hg}

管径、管电流密度不同，灯内需要的 p_0 值不同。一般的规律：管径越细， p_0 值越大。

资料介绍： $\Phi 38\text{mm}$ （T12）低压汞灯， $p_0 \approx 0.8\text{Pa}$ ，试验测得： $\Phi 12\text{mm}$ 节能灯（T4），灯电流为 170mA 时， $p_0 \approx 1.2\text{Pa}$ ； $\Phi 8\text{mm}$ 节能灯（T2），灯电流为 100mA 时， $p_0 \approx 1.7\text{Pa}$ 。

液汞在不同管径灯中相对光输出随固汞温度变化特性如图 1.4 所示。

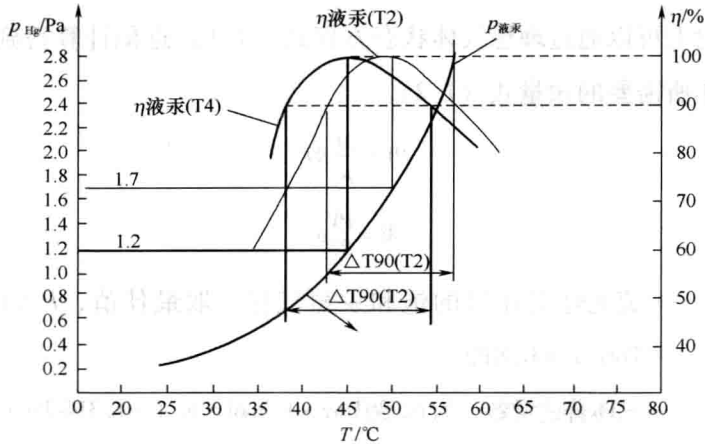


图 1.4 液汞在不同管径灯中相对光输出随固汞温度变化的特性

固汞 Bi - In - 3.5 在不同管径灯中相对光输出随固汞温度变化特性如图 1.5 所示。

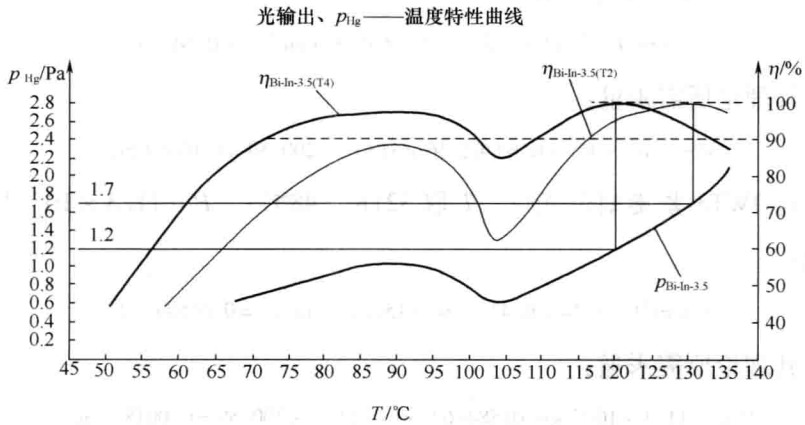


图 1.5 固汞 Bi - In - 3.5 在不同管径灯中相对光输出随固汞温度变化特性

1.2 荧光灯的耗汞机理

理论上可以通过理想气体状态方程式 (1.1) 近似计算得到荧光灯正常工作所需要的汞量式 (1.2)。

$$PV = \frac{M}{\mu}RT \quad (1.1)$$

$$M = \frac{PV}{RT}\mu \quad (1.2)$$

式中： P ——荧光灯工作时的饱和汞蒸气压，取最佳值， $P = 6 \times 10^{-3}$ Torr (≈ 0.8 Pa)

R ——气体普适常数，为 62.36 Torr · L/mol · K (≈ 8.314 kPa · L/mol · K)

V ——荧光灯管体积，L

T ——荧光灯工作温度，取 313K (40°C)

μ ——汞的原子量，200.59

36WT8 荧光灯的体积：

$$V = \pi r^2 L = 3.14 \times 1.3^2 \times 120 = 636.8 \text{ (cm}^3\text{)} = 0.64 \text{ (L)}$$

其理论所需汞量：

$$M = (6 \times 10^{-3} \times 0.64 / 62.36 \times 313) \times 200.59 = 0.039 \text{ (mg)}$$

对 9WT3 紧凑型荧光灯， T 取 321K (48°C)， $P = 11.3 \times 10^{-3}$ Torr，体积：

$$V = \pi r^2 L = 3.14 \times 0.41^2 \times 30 = 15.84 \text{ (cm}^3\text{)} = 0.01584 \text{ (L)}$$

其理论所需汞量：

$$M = (11.3 \times 10^{-3} \times 0.01584 / 62.36 \times 321) \times 200.59 = 0.0018 \text{ (mg)}$$

实际上，灯管在燃点过程中，会出现不同程度的汞消耗，因此放入灯管中的汞量要远远大于上述理论计算的量。

灯管在燃点过程中消耗汞主要有以下几个方面：

1) 灯管在燃点过程中, 玻管中钠离子、钾离子、钙离子等向玻管内壁扩散, 与汞结合形成汞齐, 既降低了灯的光输出, 也消耗了部分汞。

2) 氧与汞反应, 生成氧化汞或氧化亚汞, 消耗部分汞。

灯管内的杂质气体本身为氧气或分解产生氧, 杂质气体包括:

①排气时残留的空气中含氧气、水蒸气、二氧化碳、一氧化碳;

②荧光粉涂层中的有机物分解不彻底, 再次分解产生氧气、水蒸气、二氧化碳、一氧化碳;

③熔融吸附在玻璃内的氧气、二氧化碳, 灯燃点时逐步扩散到灯内;

④电子粉分解不足残留的碳酸盐再次分解释放二氧化碳。

3) 电子发射物质含钡, 钡蒸发或溅射在玻璃管内壁与汞反应生成汞齐, 分别有以下化合物: Ba_2Hg 、 $BaHg_2$ 、 $BaHg$ 、 $BaHg_4$ 、 Ba_2Hg_9 、 $BaHg_6$ 、 $BaHg_{11}$ 、 $BaHg_{13}$ 。一份质量的钡会消耗若干份质量的汞。

1.3 荧光灯产品的低汞化趋势

汞是有毒有害的重金属元素, 汞对人和动物有害, 它可通过呼吸和消化道吸入、皮肤吸收、皮肤和眼睛接触侵入体, 并可在体内积累, 破坏中枢神经组织, 对口、黏膜和牙齿有不利影响, 长时间暴露在高浓度汞环境中可导致脑损伤和死亡。长期接触可产生慢性中毒, 早期出现头痛、头晕、乏力、记忆减退等神经衰弱综合症, 并有口腔炎。严重者可有明显的性格改变, 汞毒性震颤及四肢共济失调等中毒性脑病表现, 可伴有肾脏损害。环境中任何形态的汞均可在一定条件下转化成剧毒的甲基汞, 甲基汞是一种经常在河流或湖泊中被发现的很危险的污染物, 甲基汞对人类的危害比原来预想的要严重得多。