

上海某锂离子电池隔离膜自动化生产线职业病危害因素调查

商懿

摘要: [目的] 分析锂离子电池隔离膜(湿法)生产过程中存在职业危害因素的种类、产生环节、危害程度及防护措施的防护效果。[方法] 以上海某锂离子电池隔离膜生产企业的生产线为调查对象,进行现场职业卫生调查、职业病危害因素检测、接触毒物危害程度分析;根据职业卫生防护设施的设计不足,提出整改措施,并对整改前后的职业病危害因素对比分析。[结果] 锂离子电池隔离膜(湿法)生产过程中主要存在噪声、高温、石蜡烟、二氯甲烷、聚乙烯粉尘等职业病危害因素,最重要的关键控制点为二氯甲烷萃取间,采取增设局部排风、补充新风、调整气流压差等改善措施,二氯甲烷最高浓度降至整改之前的百分之一。[结论] 采取针对性的卫生防护措施,可明显降低该企业生产工人职业病危害因素的暴露强度,防护措施效果明显。

关键词: 锂离子电池隔离膜生产; 职业病危害; 关键控制点; 防护措施

Investigation on Occupational Hazards in a Lithium Ion Battery Isolation Membrane Automated Production Line in Shanghai SHANG Yi (Occupational Health and Safety Assessment Department, Shanghai Research Institute of Building Sciences (Group) Co., Ltd., Shanghai 200032, China) • The author declares he has no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To analyze the types, generation links, and damage degrees of the occupational hazards in lithium ion battery isolation membrane (wet) production, as well as the effects of protective measures. [Methods] A lithium ion battery isolation membrane production line of one factory in Shanghai was selected to carry out occupational health investigation, occupational hazard monitoring, and hazard assessment. According to the design deficiencies of occupational protective facilities, suggestions on corrective measures were put forward. The occupational hazards were compared and analyzed before and after the correction. [Results] The occupational hazards existing in the production included noise, high temperature, paraffin wax fume, dichloromethane, and polyethylene dust. Dichloromethane extraction workshop was the critical control point. After installing local exhaust ventilation, fresh air inlet, and airflow differential adjustment, the highest concentration of dichloromethane was reduced to 1% of the concentration before corrective actions. [Conclusion] Taking corresponding health protective measures can distinctly reduce the exposure intensity of occupational hazards, indicating great protective effects.

Key Words: lithium ion battery isolation membrane production; occupational hazard; critical control point; protective measure

锂离子电池因具有能量密度高、循环寿命长和电压高等优异的性能而快速发展,目前已经广泛应用于手机、便携式电脑、照相机、摄像机等电子产品。锂离子电池由正负极、电解质和隔离膜组成,此隔离膜是一种经特殊成型的高分子薄膜,具微孔结构,可让锂离子自由通过,而电子不能通过。隔膜作为锂离子电池的关键配件,因其工艺技术要求高,以往以进口为主,近年来利用聚烯烃隔离膜的拉伸成孔机理,制备

隔离膜的成套工艺在我国起步并快速发展,而伴随产生的职业危害风险也较高。研究锂离子电池隔离膜生产企业的职业病危害因素及防护措施控制关键点,对积极改善其作业环境,防止急性职业中毒事故发生,具有重要的现实意义。

1 对象与方法

1.1 对象

选择上海市某锂离子电池隔离膜生产企业的一条新建锂离子电池隔离膜自动化生产线为调查对象。

1.2 方法

对生产工艺流程、主要原辅材料、生产设备工艺布局、职业卫生防护措施、应急救援设施、职业卫生

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2016.15383

[作者简介] 商懿(1979—),男,学士,主管医师;研究方向:劳动防护工程技术及评定;E-mail: shangyi@jktac.com

[作者单位] 上海市建筑科学研究院(集团)有限公司职业健康安全评价部,上海 200032

管理及个人防护措施等方面进行现场调查。于2012年8月对生产过程中产生的职业病危害因素、新风量、控制风速进行检测,检测方法按照GBZ 159—2004《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》、GBZ/T 189—2007《工作场所物理因素测量》、GBZ/T 160—2007《工作场所空气有毒物质测定》等国家标准进行。根据检测结果确定关键控制点,采用GBZ 230—2010《职业性接触毒物危害程度分级》对关键危害因素进行职业危害程度分析,采用GBZ/T 229.2—2012《工作场所职业病危害作业分级 第2部分:化学物》对关键控制点进行定量分析。运用机械通风计算等方法,提出整改措施,于2012年11月对超标作业点危害因素再次进行检测,并将改造前后检测结果进行对比分析。

2 结果

2.1 现场职业卫生调查

2.1.1 生产工艺流程 本次调查的湿法生产工艺的成膜原理是利用热致相分离,将增塑剂与聚烯烃树脂混合,加热熔融形成均匀的混合物,然后降温发生固-液相分离,压制成膜片,再将膜片加热至接近熔点温度,双向拉伸,用易挥发的二氯甲烷将增塑剂从薄膜中萃取出来,从而制得相互贯通的亚微米尺寸的微孔膜材料^[1]。主要生产流程包括投料配料、预混合、熔融挤出、膜片成型、双向拉伸、一次切边、萃取洗涤、烘干、二次拉伸、切边、收卷及分切等,以及二氯甲烷冷凝回收工艺。该公司采用全自动生产设备,选用分散控制(DCS)系统对整个工厂进行管理和控制,各生产工序由机器按照设定好的程序完成,操作人员在控制室内监控,定期现场巡检,仅投料配料为人工作业。

2.1.2 主要原辅材料 包括高密度聚乙烯、石蜡油、二氯甲烷(萃取剂、可回收循环利用)、2,6-二叔丁基-4-氨基苯酚(受阻酚)/亚磷酸酯类抗氧化剂等。

2.1.3 主要生产设备及布局 包括粉料混合器、双螺杆挤出机及熔体管道、三层T型模头、薄膜流延设备、纵向拉伸机、横向拉伸机、薄膜萃取装置、薄膜热定型设备、薄膜分切机、石蜡油预热装置、萃取剂回收装置及其他辅助设施,设置单独的现场控制室,产生高温的干燥线采取密闭隔热、通风、降温等措施;萃取间为密闭式房间,与其他作业区域分隔,散发有毒有害气体的设备所排出的尾气以及由局部排气装置排出的有害气体,均通过净化处理设备后排出。

2.1.4 厂房及流水线通风条件 整条流水线自东向西

布置,东部的上料、挤出、成型、拉伸、干燥流水线布置于封闭式的厂房内,主要依靠屋面可开启的天窗自然通风,室内对外开口面积与厂房底面积的比约为4%;厂房内中部单独设全密闭式的萃取间,保持负压,压差为-10~-15 Pa;厂房内南侧单独设置控制室,设分体式空调;厂房内西部是分切、收卷区域,分隔为独立空间,属于10万级洁净车间,采用一套组合式洁净空调机组;厂房内东南角设石蜡油预热系统间(密闭式房间),依靠顶部全室机械排风措施,上送上排,管道至屋顶高空排放。

整条流水线因生产工艺的需要采用多种不同的通风方式。分切、收卷等洁净区域经检测总新风量为10409.47 m³/h,净化空调机组的新风量占总送风量的15%,人均新风量为195.2 m³/h。现场控制室增加新风机后,经检测总新风量为338 m³/h,人均新风量为169 m³/h,符合GBZ1—2010《工业企业设计卫生标准》。但制膜上料、挤出、成型、拉伸、干燥流水线布置区域主要依靠自然通风,四周墙体无窗,仅设天窗,其室内对外开口面积未达到底面积的5%,存在自然通风条件不良的问题^[2]。

2.1.5 应急救援措施 该公司制定了紧急应变准备与响应程序,生产现场设有14 m²的急救室,配有防护器具柜,柜内配置自吸过滤式全面罩、空气呼吸器、氧气袋、急救药箱设施。应急撤离通道指示标记明显,萃取场所半径15 m范围内设有紧急冲淋及洗眼设施。

2.1.6 职业卫生管理措施 该公司综合办公室设兼职职业卫生管理人员,建立了职业卫生管理制度;在工作场所设置了职业病危害警示标识和中文警示说明;定期组织公司员工职业健康检查,2012年投产至今未发现职业病患者。

2.1.7 主要职业病危害因素接触情况 表1可见,该生产线主要接触职业病危害因素的岗位为粉料混合投料、石蜡油预热及加料、制膜主生产线、制膜萃取、二氯甲烷回收及二氯甲烷罐区;所接触的主要危险因素是聚乙烯粉尘、受阻酚、亚磷酸酯、石蜡烟、高温及噪声;除粉料混合投料岗位外,设备均为自动化全密闭和半密闭,作业方式均为自动化巡检。

2.1.8 职业病危害因素防护措施 ①防噪措施:设备平衡安装,减振,建筑隔声。②防尘措施:粉料混合器为密闭式自动化,粉料加料采用泵自动抽入料槽,加料时加密闭盖。③防毒措施:挤出机上方设局部吸风,检测控制风速平均值为0.63 m/s;萃取间内设上

表1 某锂离子电池隔膜自动化生产线职业病危害因素及其接触情况

接触岗位	危害因素名称	设备状况	作业方式	接触频次
粉料混合投料	聚乙烯粉尘、受阻酚、亚磷酸酯	敞开式	手工	每班1~2次投料；每次约30 min
石蜡油预热及加料	石蜡烟、高温	自动化全密闭	自动化	每班3~4次巡检；每次约10 min
制膜主生产线(含横向拉伸、挤出、干燥)	高温、石蜡烟、二氯甲烷、噪声	自动化半密闭	自动化	每班5~6次巡检；每次约20 min
制膜萃取	二氯甲烷	自动化半密闭	自动化	每班3~4次巡检；每次约10 min
二氯甲烷回收	二氯甲烷	自动化全密闭	自动化	每班3~4次巡检；每次约10 min
二氯甲烷罐区	二氯甲烷	自动化全密闭	自动化	每班3~4次巡检；每次约10 min

送上排及侧排的全室机械通风，该房间保持负压，二氯甲烷自动加料，尾气由管道送至回收装置处理，萃取设备的上方设强制局部排风；一次横向拉伸设备、二次横向拉伸设备设局部送风、局部排风，上送上排。

2.1.9 个人防护措施 根据工作岗位的不同，配备相应的防护用品，包括防护手套、防护眼镜、防毒口罩、耳塞等。该企业为进入萃取间的员工配备自吸过滤式全面罩，过滤件为1级防护有机气体或蒸气的普通过滤件(P-A-1)，选择的过滤件可以防护二氯甲烷，自吸过滤式全面罩的防护因素(APF)为100^[3]，若面罩与工人脸部适合，工人对二氯甲烷的预期暴露浓度($C_{\text{预期暴露}}$)= $C_{\text{实测}}/\text{APF}$ ，式中 $C_{\text{实测}}$ 为作业场所二氯甲烷实测质量浓度，2 152.4 mg/m³；APF：100，计算得 $C_{\text{预期暴露}}$ 为22mg/m³，低于国家职业卫生标准限值。

2.2 职业病危害因素检测

2.2.1 噪声 本次评价噪声检测分切、成型收卷、萃取、一次横向拉伸、二次横向拉伸、挤出机6个现场作业点，实测噪声在71.6~82.1 dB(A)，控制室噪声为65.5 dB(A)，噪声8 h等效连续A声级计算结果为72.5 dB(A)，生产区域现场噪声最强处为萃取间，主要由排风机产生。

2.2.2 粉尘 本次评价粉尘检测2个作业点，混料间称量搅拌操作位聚乙烯粉尘浓度在0.9~1.2 mg/m³、真空上料操作位聚乙烯粉尘浓度在0.5~0.8 mg/m³，岗位时间加权平均浓度为0.09~0.1 mg/m³，均符合《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素》的限值要求。

2.2.3 高温 挤出机操作位湿球黑球温度(WBGT)平均为31.3℃，干燥作业位WBGT平均为31.2℃，石蜡油预热系统巡检位WBGT平均值为30.5℃，劳动强度分级均为Ⅰ级(控制、查看设备、巡检作业)，高温WBGT值符合《工作场所有害因素职业接触限值 第2部分：物理因素》的限值要求。

2.2.4 化学有害因素 制膜生产线主要化学有害因素

包括石蜡烟、二氯甲烷，本次评价检测一次横向拉伸巡检位、挤出机操作位、石蜡油预热系统巡检位的石蜡烟质量浓度均<0.05 mg/m³，但各岗位二氯甲烷的浓度相差较大。见表2。

表2 某锂离子电池隔膜自动化生产线二氯甲烷测定结果(n=54)

作业点	浓度范围 (mg/m ³)	C _{TWA} (mg/m ³)	PC-TWA (mg/m ³)	结果判定
萃取间	<16.5~2 152.4	2.8~93.1	200	不合格
干燥	<16.5~45.2			合格
一次横向拉伸	<16.5~46.6			合格
二次横向拉伸	<16.5			合格
尾气回收精馏装置	<16.5			合格
现场控制室	<16.5			合格

[注] C_{TWA}：时间加权平均浓度；PC-TWA：时间加权平均容许浓度；最大超限倍数1.5。

2.2.5 整改措施 根据现场检测的结果，对不符合卫生要求的作业场所采取下列措施：①全室通风量核算： $L=M/S_a$ ，式中 L —有毒有害物质所需的换气量，m³/h； M —有毒有害物质的散发量，m³/h； S_a —有毒有害物质的职业接触限值，mg/m³。通过物料平衡计算进料减去回收，约6.8 kg/h，可通过挥发气体排出。算得全室通风量约为34 000 m³/h，上部排风机23 400 m³/h(风压550 Pa)，两侧低位排风量均为4 500 m³/h(风压280 Pa)，增加一侧低位侧排的风量至6 500 m³/h(风压280 Pa)，换气次数大于20次/h；②在薄膜出口处增设局部排风，排风接至尾气精馏回收装置^[4]，循环再利用；③设备上部送冷风，可冷却设备及补充新风；④调整设计合理的气流组织及压差控制；⑤现场控制室内除保留分体式空调外，加装送新风装置，按人均新风量大于30 m³/h设计送风机风量，并保持现场控制室相对正压。

2.2.6 整改前后对比分析 整改前后各作业点空气中二氯甲烷浓度对比结果详见表3。二氯甲烷最高浓度是整改之前的百分之一。有毒作业分级指数^[5] $G=W_D \times$

$W_B \times W_L$, 式中 G —分级指数; W_D —化学物的危害程度级别的权重数; W_B —工作场所空气中化学物职业接触比值的权重数; W_L —劳动者体力劳动强度的权重数。整改前 $G=W_D \times W_B \times W_L=2 \times 7 \times 1.0=14$, 整改后 $G=0$ 。整改前后萃取间的有毒作业分级指数见表4。

表3 某锂离子电池隔离膜自动化生产线整改前后作业点空气中二氯甲烷浓度(mg/m^3 , $n=9$)

检测作业点	整改前	整改后
萃取间	<16.5~2152.4	<16.5
干燥	<16.5~45.2	<16.5
一次横向拉伸	<16.5~46.6	<16.5

表4 改造前后萃取间有毒作业分级指数对比

项目	有毒作业分级指数	危害分级	风险程度
整改前	14	Ⅱ级(中度危害作业)	在此作业条件下,很可能引起劳动者的健康损害
整改后	0	0级(相对无害作业)	安全作业

2.3 职业性接触毒物危害程度

根据作业场所职业病危害因素检测结果,该生产线主要的职业病危害因素是二氯甲烷,经查阅文献[6],得出其相关毒性特性(表5),推算职业性接触二氯甲烷的危害指数= $\sum_{i=1}^n(k_i \cdot F_i)=42$,式中 k —分项指标权重系数; F —分项指标积分值。职业危害程度分级为中度危害(Ⅲ级)[7]。

表5 职业性接触二氯甲烷危害指数

指标	数据[6]	危害分值	权重系数
急性吸入 LC_{50}			
蒸汽(mg/m^3)	88000, 0.5h	0	5
急性经口 LD_{50} (mg/kg)	1600~2000	1	—
急性经皮 LD_{50} (mg/kg)	经无损皮肤吸收较少	0	1
刺激与腐蚀性	中等刺激作用	2	2
致敏性	无	0	2
生殖毒性	动物生殖毒性明确但无人类生殖毒性资料	2	3
致癌性	ⅡB(可能人类致癌物)	2	4
实际危害后果与预后	可引起不可逆损害	3	5
扩散性(常温或工业使用时状态)	无色、透明、易挥发、具有芳香味液体,沸点39.8℃	3	3
蓄积性(或生物半减期)	在体内转化为一氧化碳而使血中碳氧血红蛋白增高,无蓄积	0	1

3 讨论

锂离子电池隔离膜自动化生产线存在的主要职业病危害因素为聚乙烯粉尘、石蜡油、二氯甲烷、高

温、噪声。结合现场调查及检测数据得出,聚乙烯粉尘、石蜡油、高温、噪声的危害程度均较低,易控制在职业卫生接触限值范围内,危害程度较大且最难控制的职业病危害因素为二氯甲烷。

毒物危害指数是影响毒物危害程度各项指标的综合加权分值,可综合反映职业性接触毒物对劳动者健康危害程度的可能性;危害程度分级是综合分析影响毒物危害程度的指标得出的分级标准,可客观、综合反映二氯甲烷的危害特性,指导相关作业场所做好风险管理[8],并可为工作场所职业病危害作业分级中化学物危害程度级别提供依据。

该工艺使用二氯甲烷作为萃取剂,而二氯甲烷对健康的危害甚大,2003年上海市某彩印公司曾发生7名女工二氯甲烷急性中毒[9],现场二氯甲烷水平为3500~4000 mg/m^3 ;2009年浙江省临海市某药厂曾发生3名工作人员二氯甲烷急性中毒[10],2名死亡,现场二氯甲烷水平为5900~6000 mg/m^3 。虽然锂离子电池隔离膜生产线自动化程度较高,但因其生产工艺特点,存在一些职业卫生防护方面的难点。该厂职业病危害防护的关键控制点为萃取间,以及干燥、一次横向拉伸等相近的后续工序设备。萃取间为隔离膜生产线中二氯甲烷的来源,萃取槽为半密闭式,薄膜进出口处可泄漏出二氯甲烷,最高水平可达2152.4 mg/m^3 ,随着干燥、一次横向拉伸等后续工序的展开,二氯甲烷浓度逐步降低。由于二氯甲烷密度大于空气密度,易沉积在低位空间,萃取间内全室机械通风措施中有上送上排、低位侧排方式,但排风口位置设置不合理,低位侧排的排风量过小,气流组织不合理,此为第一次检测结果超标的主要原因。在采取一些改善措施,如增加换气通风量、调整气流组织及压差控制、设备上送冷风、薄膜出口处增设局部排风等措施后,萃取间二氯甲烷的浓度达到卫生标准限值的要求。

为达到职业卫生防护要求,针对锂离子电池隔离膜生产项目特点提出:①由于生产厂房要求一定的洁净度,厂房设计侧墙一般不设外窗,所以自然通风条件较差,可考虑设上部气楼,有利于自然通风以及石蜡油熔化时产生的带有热量的石蜡烟向上排出。②注意保持薄膜萃取间密闭化,保持负压状态,房间内设计低位(距地面约20cm处)侧排风[11],薄膜出口处设置局部吸风,尽量回收利用处理,薄膜萃取间设置二氯甲烷检测报警装置。③多数厂房内控制室采取分体式空调,无新风进入,除工人缺少新鲜空气

外,还可能发生生产现场的有毒有害热蒸气渗入控制室,故控制室应考虑补充新风,并保持微正压。④对于巡检岗位配备的过滤式全面罩或正压式空气呼吸器等应急防护用品,应注意定期维护、检查其防护效果或定期更换,确保应急之用。

在职业病防治工作中,职业健康监护是非常重要的二级预防,能起到早期发现的作用。现行GBZ 188—2014《职业健康监护技术规范》中未将二氯甲烷列入,对于此类暂无明确职业健康监护目标疾病的危害因素,根据开展职业健康监护的职业病危害因素的界定原则也无法确定的毒物,是否需要开展职业健康监护,是否进行上岗前、在岗期间和离岗时的强制性职业健康检查,值得进一步研究。

锂离子电池隔离膜生产线的现场实测噪声强度在71.6~82.1 dB(A),噪声8 h等效连续A声级低于80 dB(A),若将8 h/d或40 h/w噪声暴露等效声级 ≥ 80 dB(A)的作业^[12]定义为噪声作业,此类作业岗位是否可以不进行噪声听力检查?但目前引起听力下降的原因太多,如长时间使用内置型耳机听音乐、交通噪声、休闲娱乐(游戏厅、迪厅)的强噪声等影响^[13],此类岗位是否应作上岗前、离岗时的噪声相关职业健康检查,也是应该探讨的问题。

由于本次研究对象仅为一条锂离子电池隔离膜生产线,尚待今后能有更多对象、更多的数据资料积累,以使得研究结果更具科学性。

•作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献

- [1] 刘会会,柳邦威.锂电池隔膜生产技术现状与研究进展[J].绝缘材料,2014,47(6): 1-5.

- [2] 中华人民共和国卫生部.有机溶剂作业场所个人职业病防护用品使用规范:GBZT 195—2007[S].北京:人民卫生出版社,2008.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.呼吸防护用品的选择、使用与维护:GB/T 18664—2002[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [4] 中华人民共和国卫生部.工作场所职业病危害作业分级 第2部分:化学物:GBZ/T 229.2—2012[S].北京:人民卫生出版社,2012.
- [5] 孙世栋,刘莉.废二氯甲烷回收工艺的研究[J].环境科学与管理,2006,31(1): 52.
- [6] 卢伟,吴世达,黄顺根.工作场所有害因素危害特性实用手册[M].北京:化学工业出版社,2008: 78-79.
- [7] 中华人民共和国卫生部.职业性接触毒物危害程度分级:GBZ 230—2010[S].北京:人民卫生出版社,2010.
- [8] 徐海娟,李来玉,黄汉林,等.《职业性接触毒物危害程度分级》解读[J].中国卫生标准管理,2010,01(4): 59-63.
- [9] 施健,孙强,朱旭.一起二氯甲烷急性职业中毒的调查[J].职业与健康,2005,21(1): 24-25.
- [10] 尹灵富,顾卫新,尹月英,等.一起二氯甲烷急性职业中毒事件调查[J].浙江预防医学,2012,24(1): 51-52.
- [11] 侯文胜,张丽芳,辛颖,等.河北省某树脂生产企业职业病危害因素调查与分析[J].职业与健康,2014,30(24): 3516-3518.
- [12] 中华人民共和国卫生部.职业卫生名词术语:GBZ/T 224—2010[S].北京:人民卫生出版社,2010.
- [13] 白璐.噪声作业岗前体检人员听力状况分析[J].职业与健康,2014,30(24): 3510-3512.

(收稿日期:2015-06-10)

(英文编辑:汪源;编辑:洪琪;校对:王晓宇)