



主编 金玫华

铅酸蓄电池企业的 职业性铅危害与防治



复旦大学出版社

铅酸蓄电池企业的职业性 铅危害与防治

名誉主编 顾志伟
主 编 金玫华
副 主 编 张 鹏
主 审 金锡鹏
编 者 (按姓氏笔画排列)
宁丽丰 卢瑜芬 刘 弢
张 鹏 张传会 张湘江
金玫华 董亚波

復旦大學出版社

图书在版编目(CIP)数据

铅酸蓄电池企业的职业性铅危害与防治/金玫华主编. —上海:

复旦大学出版社, 2011. 12

ISBN 978-7-309-08601-0

I. 铅… II. 金… III. ①铅蓄电池-铅中毒-预防(卫生)

②铅蓄电池-污染防治 IV. ①R598.1 ②X773

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 240074 号

铅酸蓄电池企业的职业性铅危害与防治

金玫华 主编

责任编辑/贺 琦

复旦大学出版社有限公司出版发行

上海市国权路 579 号 邮编:200433

网址:fupnet@fudanpress.com <http://www.fudanpress.com>

门市零售:86-21-65642857 团体订购:86-21-65118853

外埠邮购:86-21-65109143

常熟市华顺印刷有限公司

开本 850×1168 1/32 印张 3.25 字数 78 千

2011 年 12 月第 1 版第 1 次印刷

ISBN 978-7-309-08601-0/R·1237

定价:21.00 元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社有限公司发行部调换。

版权所有 侵权必究

前 言

随着铅酸蓄电池生产的不断发展,与铅危害有关的职业卫生问题日趋增多。全国多个省份先后发生铅污染或铅中毒事件,涉及的中毒人数渐渐增加,影响范围也越来越广。不仅有企业劳动者群体铅中毒的事件,更有普通群众甚至儿童为主要受害对象的事件发生,企业劳动者和人民群众的身体健康受到威胁。同时,这些事件也在一定程度上影响了当地的社会经济发展和社会稳定,铅危害的防治备受社会关注。因此,让社会大众正确认识铅的作用与危害,全面提高涉铅作业劳动者的自我防护意识和能力,并帮助铅酸蓄电池企业进行科学防控铅污染与铅中毒,已成为职业卫生工作者义不容辞的责任和义务。

近年来,我国铅酸蓄电池产业发展迅速,年增长速度超过30%。铅酸蓄电池在发达国家和发展中国家的使用范围很广泛。2009年,各主要发达国家陆续推出了本国的新兴产业发展战略,其中发展新能源及电动汽车产业已成为全球的



共识。蓄电池作为能量转换与储存的关键部件,在新能源产业的发展中占据着越来越重要的地位。随着国际市场需求的不断增加,中国成了世界上最大的铅酸蓄电池生产国和出口国之一,产量约占世界总量的 $1/3$,在国际市场上具有举足轻重的地位。2005~2010 年,中国铅酸蓄电池产量年复合增长 16.8%,销售额复合增长 34.8%;其中起动用铅酸蓄电池出口额年复合增长 12.0%,其他铅酸蓄电池出口额年复合增长 17.7%。由于中国电动助力车保有量较大,且每辆车所需的铅酸蓄电池较多,因此,在铅酸蓄电池应用市场处于主导地位。此外,汽车用铅酸蓄电池以及用于通讯、UPS、储能等领域的固定型铅酸蓄电池也占有较大市场。未来,随着新能源产业以及 3G、基站设备的推广应用,太阳能、风能等储能用途蓄电池的日益扩大,铅酸蓄电池的潜能将不断释放。

目前,我国铅酸蓄电池生产主要以中小规模的企业为主。由于部分中小型铅酸蓄电池生产企业片面追求经济效益,不重视作业环境和劳动条件的改善,使得作业场所空气中铅烟(尘)浓度屡屡超过国家职业卫生标准,有的甚至超过数十至数百倍。加上企业缺乏对劳动者进行有效的职业卫生培训和宣传教育,使得铅作业劳动者薄弱的自我防护意识得不到有效的提高,不良的个人卫生习惯得不到有效的改善,从而导致铅酸蓄电池行业慢性职业性铅中毒危害现状比

较严重。据卫生部 2010 年职业病防治工作情况通报中显示,2010 年我国共发生慢性铅及其化合物中毒 499 例,占有慢性中毒的 35.22%(499/1 417),位列慢性职业中毒的首位。因此,为了全面阐述铅酸蓄电池企业的铅危害与防治,给用人单位提供正确开展职业性铅危害的防控工作经验,帮助铅作业劳动者系统学习铅危害相关防治知识,切实保护劳动者自身的生命与健康,为了促进我国铅酸蓄电池生产的卫生、安全和持续发展,我们特编撰了此书。

全书共分为六章。第一章主要介绍铅酸蓄电池的相关知识,包括铅酸蓄电池的原理与构造、生产工艺流程;第二章介绍铅酸蓄电池企业铅危害的防控,详细阐述了前期预防、铅危害关键点的控制措施、个人防护、卫生辅助设施、工作场所职业病危害因素监测、职业健康监护、健康教育、职业卫生管理、合理膳食、环境保护等内容;第三至第六章介绍铅的基本特性、接触机会、铅的毒性、铅中毒临床表现、儿童铅中毒诊断与处理、职业性慢性铅中毒的诊断与分级以及急性和慢性铅中毒的治疗与处理等。

本书文字简洁易懂,科学性、实用性和示范性强,是各级安全、卫生监督机构从事职业健康监督管理人员,各级疾病预防控制中心从事职业病防治、职业卫生技术服务、健康教育等人员,铅酸蓄电池企业从事职业安全、卫生管理、工会干

部和广大劳动者以及大专院校相关专业师生的实用参考资料。

本书总结了我们多年来的实际工作经验和体会,同时也引用了大量文献资料,谨向相关作者深表谢意。本书在编写、资料收集、文字审核等过程中,得到了浙江省湖州市卫生局、湖州市疾病预防控制中心、长兴县卫生监督所、长兴县疾病预防控制中心等单位领导和专家的指导与支持,复旦大学出版社在本书的编写和出版过程中给予了大力支持和帮助,在此一并表示感谢! 特别感谢复旦大学公共卫生学院金锡鹏教授为本书编写所付出的大量心血。

由于作者受实践经验和知识水平的限制,书中不妥之处,恳请读者批评指正。

2011 年 10 月于浙江湖州

目 录

第一章 铅酸蓄电池生产概况	1
第一节 铅酸蓄电池的分类与应用	2
第二节 铅酸蓄电池的原理与构造	3
第三节 生产工艺流程简介	6
第二章 铅酸蓄电池企业职业性铅中毒防控	15
第一节 前期预防	15
第二节 铅危害关键点的控制措施	17
第三节 个人防护	21
第四节 卫生辅助设施	24
第五节 工作场所职业病危害因素监测	25
第六节 职业健康监护	28
第七节 健康教育	34
第八节 职业卫生管理	38
第九节 合理膳食	41
第十节 环境保护	42
第三章 铅的基本特征	45
第一节 铅的用途	45
第二节 铅的接触机会	46
第三节 铅的毒理	53

第四章 铅的危害	56
第一节 铅危害事例.....	56
第二节 铅的毒性.....	64
第三节 铅中毒临床表现.....	69
第五章 铅中毒的诊断与分级	73
第一节 诊断与鉴别诊断.....	73
第二节 血铅检测的质量控制.....	78
第三节 职业性慢性铅中毒分级标准.....	83
第四节 非职业性成人慢性铅中毒诊断标准.....	84
第五节 儿童铅中毒诊断标准.....	84
第六章 铅中毒的治疗和处理	86
第一节 急性铅中毒的治疗.....	86
第二节 慢性铅中毒的治疗.....	87
第三节 其他处理.....	88
主要参考文献	92

第一章

铅酸蓄电池生产概况

蓄电池又名二次电池,即可充电电池,种类不少,以铅酸蓄电池为主要代表。铅酸蓄电池自 1859 年法国科学家 G. Plante 发明以来,已经有一个半世纪,在电气化工业时代中一直担任二次电池的主角,被誉为“一匹重载的‘马’”。近几十年尽管有更多品种的二次电池出现,但铅酸蓄电池所具备的一系列优点,例如工作电压高、安全可靠、可大电流脉冲放电、寿命长、价廉等,特别是取材方便、原材料容易回收利用等优势,至今尚无其他电池能够完全替代。目前,该电池仍然是二次电池的主流产品,销售额居二次电池之首。

1997~1999 年,各国不少市场专家曾预测铅蓄电池会逐年缩小生产,其他新概念电池会扩大份额,但近几年市场的持续发展事实,证明了铅蓄电池强大的市场生命力。直至 2010 年,我国铅酸蓄电池产量为 144.2 百万千伏安时,销售额为 890 亿元,出口额为 1 764.7 百万美元,其主要原因:一是铅酸蓄电池与锂电池、镍氢电池等竞争产品相比,具有安全性高、成本低、使用范围广等优点;二是电动助力车、汽车、通讯、电力等下游产业的增长较快,对铅酸蓄电池的需求不断加大;三是许多重点企业不断崛起,并成功进入资本市场;四是欧盟、美国等发达国家已基本停止铅酸蓄电池的生产,转而向中国等发展中国家采购,从而拉动了出口的增长。

回顾 20 世纪下半叶,从 60 年代中期开始有过一轮技术发展高潮,其核心内容为寻求铅酸蓄电池的密封化技术。日本汤浅公司开始采用铅钙合金板栅、研制出带有气体复合装置的阀控式密封铅酸蓄电池(SLA 电池)。70~80 年代,日本汤浅公司进一步开发摩托车用以及大容量固定性阀控式 SLA 电池,开始确定阀控式 SLA 电池的基本工艺。90 年代,美国出现一种被称之“水平电池”的 SLA 电池。1997 年,德国专利公开了一种高分子有机合成的固体电解质。同期国内有关研究机构提出有机硅胶体的国际专利(PTC)和中国专利申请,并在近 3 年技术发展中研制出流变性良好的电场控释胶体。2002 年,海外多家华人参资研发机构与中国 CISTPA 电源实验室合作,运用功能高分子复合表面活性剂,研发出最新一代的电化学胶体,称为智能控释胶体。围绕功能高分子靶向控释离子原理,有关研发机构已联合推出胶凝添加剂、非凝固态水性胶体添加剂、再生维护添加剂等铅酸电池专用配套产品,对解决铅蓄电池的长寿命、增容、抗硫酸盐化提供了新的技术支撑点。

第一节 铅酸蓄电池的分类与应用

铅酸蓄电池经过 100 多年的发展与完善,已成为世界上广泛使用的一种化学电源。应用领域广泛,主要应用在交通运输、通讯、电力、铁路、矿山、港口、军工、计算机、科研等国民经济各个领域,是社会生产经营和人类活动中不可缺少的产品。

目前蓄电池消费主要作为汽车和摩托车启动电源,两者占据大多数比重,消费份额为 68%;其次作为固定型电源,主要用于通信电源,大约占 12%;作为太阳能、风能的储能电源占 4%;其他用途约占 16%。

按国际标准规定铅酸蓄电池主要分为以下 4 类。①启动型蓄电池:主要用于汽车、摩托车、拖拉机、柴油机等启动和照明;②固

定型蓄电池:用于通讯、发电厂、计算机系统作为保护、自动控制的备用电源;③牵引型蓄电池:用于铁路内燃机车、电力机车、客车起动、照明的动力;④储能用蓄电池:用于风力、太阳能灯发电用电能储存。按蓄电池极板结构分类:有形成式、涂膏式和管式电池。

按蓄电池盖和结构分类:有开口式、排气式、防酸隔爆式和密封阀控式蓄电池。

按蓄电池维护方式分类:①普通式。普通蓄电池的极板是由铅和铅的氧化物构成,电解液是硫酸的水溶液。它的主要优点是电压稳定、价格便宜,缺点是比能低(即每千克蓄电池存储的电能有限)、使用寿命短和日常维护频繁。②干荷式。它的全称是干式荷电铅酸蓄电池,其主要特点是负极板有较高的储电能力,在完全干燥状态下,能在两年内保存所得到的电量,使用时只需加入电解液,等 20~30 min 就可使用)。③免维护式蓄电池。由于结构上的优势,电解液的消耗量非常小,在使用寿命内基本不需要补充蒸馏水。它还具有耐震、耐高温、体积小、自放电小的特点。使用寿命一般为普通蓄电池的两倍。

第二节 铅酸蓄电池的原理与构造

蓄电池是能将有限的电能转化成化学能储存,使用时由化学能转化成电能释放,经过充电又能复原放出电能,可反复使用的一种电气化学设备。蓄电池种类很多,其中以铅酸蓄电池用途最广,是目前储电量最大的品种。铅酸蓄电池是指电极由铅及其氧化物制成,电解液是硫酸溶液的一种蓄电池。

一、铅酸蓄电池的主要构成

1. 极板

极板是蓄电池的核心部分,蓄电池充、放电的化学反应主要依

靠极板上的活性物质与电解液进行。极板分为正极板(过氧化铅: PbO_2)和负极板(海绵状铅: Pb),由栅架和活性物质组成。栅架的作用固结活性物质,一般由铅锑合金铸成,具有良好的导电性、耐腐蚀性和一定机械强度。将正、负极板各一片浸入电解液中,可获得2 V左右的电动势。为了增大蓄电池的容量,常将多片正、负极板分别并联,组成正、负极板组,在每个单格电池中,每片正极板都处于两片负极板之间,以使正极板两侧放电均匀,可避免因放电不均匀造成的极板拱曲(图1-1)。

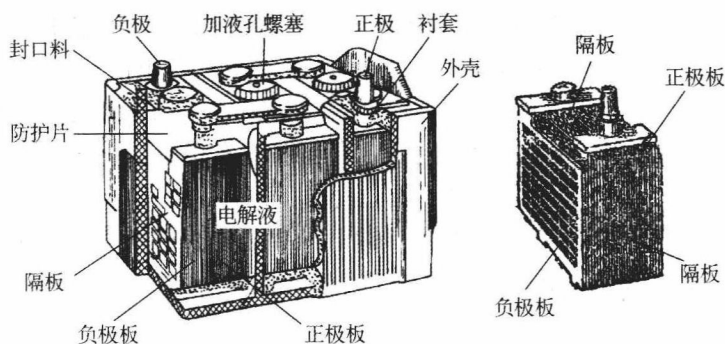


图1-1 蓄电池结构

2. 隔板

是一种以玻璃纤维所组成的玻璃纤维布,具有高度的抗氧化性及耐热性,而在电池内更具有高度电解液吸收能力和保液能力,且能满足离子传导性。隔板插在正、负极板之间,防止正、负极板互相接触造成短路。隔板耐酸、具有多孔性,以利于电解液的渗透。

3. 安全塞

在电池因使用不当或过充电的情况下,会导致电池内部压力

不正常的提高,此时安全塞会打开,过多的气体释出电池,使内部压力恢复正常。

4. 电槽及中盖

主要为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)或聚丙烯(PP)塑胶材质,具有足够的强度和耐酸性,还可避免电池电解液及气体的漏出。

5. 电解液

电解液在蓄电池的化学反应中,起到离子间导电的作用,并参与蓄电池的化学反应。电解液由纯硫酸与蒸馏水按一定比例配制而成,其密度一般为 $1.24 \sim 1.31 \text{ g/cm}^3$ 。电解液的纯度对蓄电池的电气性能和使用寿命具有重要影响,一般工业用硫酸和普通水中,含有铁、铜等有害杂质,绝对不能加入到蓄电池中,否则自行放电,损坏极板。

二、铅酸蓄电池的工作原理

1. 铅酸蓄电池的放电

当铅酸蓄电池的正、负极板进入电解液中,在正、负极板间就会产生约 2.1 V 的静止电动势,此时若接入负载,在电动势的作用下,电流就会从蓄电池的正极经外电路流向蓄电池的负极,这一过程称为放电,蓄电池的放电过程是化学能转变为电能的过程。放电时,正极板上的 PbO_2 和负极板上的 Pb ,都与电解液中的 H_2SO_4 反应生成 PbSO_4 ,沉附在正、负极板上。电解液中 H_2SO_4 不断减少,密度下降。

2. 铅酸蓄电池的充电

充电时蓄电池的正、负极分别与直流电源的正、负极相连,当充电电源的端电压高于蓄电池的电动势时,在电场的作用下,电流从蓄电池的正极流入,负极流出,这一过程称为充电。蓄电池的充电过程是电能转换为化学能的过程。充电时,正、负极板上的 PbSO_4 还原成 PbO_2 和 Pb ,电解液中的 H_2SO_4 增多,密度上升(图

1-2)。

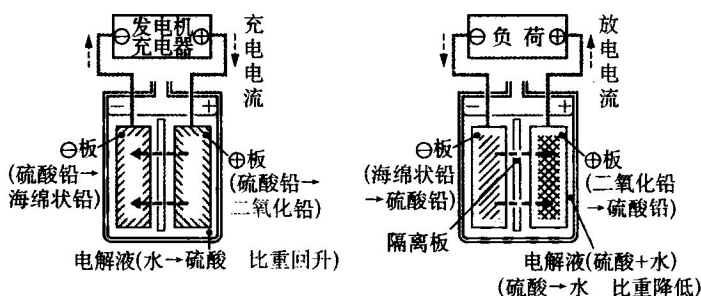
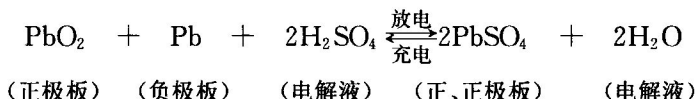


图 1-2 铅酸蓄电池的工作原理

第三节 生产工艺流程简介

目前,我国铅酸蓄电池生产的工艺流程主要包括极板生产工艺流程和组装生产工艺流程。在生产过程中,磨铅粉、和膏、涂片、裁板、修片、称片、包片、入槽等工序的劳动者主要接触铅尘;熔铅、浇铸、焊接等工序的劳动者主要接触铅烟;化成、加酸、充放电等工序的劳动者主要接触硫酸。

一、极板生产工艺

1. 板栅铸造工序

参加电池成流反应的活性物质铅和二氧化铅是疏松的多孔体,需要固定在载体上。通常用铅或铅基合金制成的栅栏片状物作为载体,使活性物质固定在其中,这种物质称为板栅或格子体,其作用是支撑活性物质并传输电流。为了有效保持活性物质,常

将板栅制成截面积形状不同的横、竖筋条的栅栏状,增加活性物质与板栅之间的接触面积(图 1-3)。

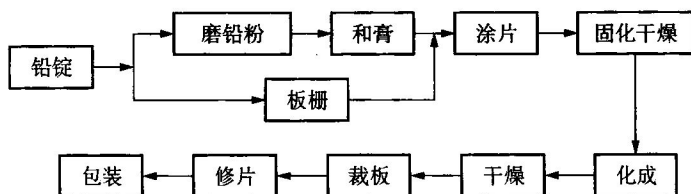


图 1-3 极板生产工艺流程图

工艺流程:喷涂脱模剂前,模具应清刷干净并预热至 $135\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。喷涂时,从模具的左上角开始,喷枪与模具平面保持垂直,距离约 25 cm,由左至右慢慢开始移动喷枪,至右端后向下移动喷枪,再由右至左喷涂,这样下去至模具表面全部喷涂上一层软木粉,如此反复 3~4 次。再竖直方向移动喷涂模具 2~3 次。用小木片刮去边框及板耳、板脚处的软木粉,用刮刀刮去模具表面的软木粉,再喷涂少许软木粉,即可试模铸造板栅。试浇铸板栅,注入合金后停 6~10 s 再开模取出铸件;铸 8~10 片后检查板栅,若有毛刺、糊格,可局部刷洗喷涂。新铸出的板栅很柔软,必须经过时效硬化,才能送到涂填工序。

板栅铸造工序中可能铅暴露的来源为在熔铅炉内熔铅过程中所产生的铅烟(图 1-4)。

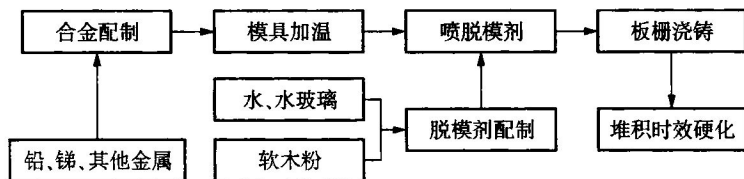


图 1-4 板栅铸造的生产流程

2. 磨铅粉工序

铅粉是制造铅酸蓄电池极板活性物质的主要原料,铅粉的制造是蓄电池生产中重要工序。铅粉并非粉末状的纯铅颗粒,而是表面覆盖着一层氧化铅的金属铅的双相体颗粒状粉末物。铅粉的制造一般采用球磨法和气相氧化法两种,所用的设备分别为球磨机、巴顿式铅粉机,生产出的铅粉称为球磨铅粉或巴顿铅粉。虽然这两种铅粉都是由细微的氧化铅和铅的颗粒组成的混合物,但其颗粒尺寸的分布是不同的。生产球磨铅粉的铅粉机占地面积大,需用功率大,铅粉生产效率低于巴顿式铅粉机。目前球磨法较为常用,我国的蓄电池生产厂家大多数采用风选式铅粉机生产球磨铅粉,筛式铅粉机由于产量低、维修频繁,已很少有厂家使用。其主要工艺流程见图 1-5。

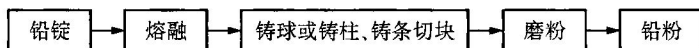


图 1-5 磨铅粉工艺流程

工艺流程由高纯度的铅块,利用输送带送至高温的熔炉中。铅块融化后,冷却为铅条,将铅条剪切成小的铅块,再送至密闭的球磨机内研磨,待卸料口卸出,较大颗粒的铅块再自动送回球磨机内继续研磨。

巴顿铅粉的生产工艺流程是用巴顿式铅粉机将熔融的铅与空气混合,铅氧化成一氧化铅,用高速叶轮使铅与空气充分接触,用稳定的气流把铅粉吹至收集器进行收集。我国重庆蓄电池总厂 1987 年从美国林克雷特公司引进一台 L-2100-G 型巴顿式铅粉机,并于 1988 年完成调试投入生产,该机由熔铅锅、反应锅、分离器及铅粉收集装置等组成。

在铅粉的制作过程中可能产生的铅暴露来源主要为熔铅锅内铅烟的逸散和卸料及封盖时的扬尘。