

9 家晶硅太阳能电池企业职业病危害调查

龚伟, 倪金玲, 朱宝立

摘要: [目的] 调查并识别晶硅太阳能电池生产过程中各生产单元的职业病危害因素并提出针对性的防治对策。

[方法] 对江苏省 9 家晶硅太阳能生产企业开展职业卫生现场调查、职业病危害因素监测及职业病危害作业分级。

[结果] 该 9 家企业分别含有硅片、电池片、组件及研发等 1 个以上的生产工艺。其中硅片生产中主要的职业病危害因素有碳化硅粉尘及噪声, 其砂浆制取岗位粉尘暴露超标, 为 I 级危害作业, 硅片打磨、清洗等岗位为 II 级噪声作业岗位; 电池片及研发中心使用大量的易燃易爆及强腐蚀性化学物, 工人接触氮化硅粉尘、硝酸、氢氟酸、硫酸、盐酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氯、三氯氧磷、五氧化二磷、二氧化氮、氨、硅烷、银铝浆、松油醇、异丙醇、乙醇、甲醇及高温、微波及电离辐射等职业危害因素; 组件生产则以铅、锡、铜、噪声及不良工作体位等职业危害因素为主。各岗位毒物接触均符合国家卫生标准, 为相对无害作业; 各企业的职业健康体检率较低, 员工出现与职业接触相关的贫血、肝功能异常、尿氟超标、尿铅超标、听力损失等异常体征。各企业均建有较完整的职业卫生管理措施。[结论] 硅片生产中粉尘和噪声危害较大, 晶硅太阳能电池片生产潜在急性中毒和化学性灼伤的危险, 应落实员工职业健康体检。

关键词: 晶硅太阳能; 电池; 企业; 职业病危害; 控制对策

Survey on Occupational Hazards in Nine Crystal Silicon Solar Cell Manufactories GONG Wei, NI Jin-ling, ZHU Bao-li (Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Jiangsu 210009, China). Address correspondence to ZHU Bao-li, E-mail: zhbl5888@sina.com • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To investigate and identify the occupational hazards in all crystal solar cell production elements, and to suggest occupational hazard control measures. [Methods] An occupational hygiene survey was conducted in nine crystal silicon solar cell manufactories in Jiangsu Province. Occupational hazardous factors were monitored and work tasks exposed to occupational hazards were classified according to relevant national regulation. [Results] The production process of the nine manufactories contained one or more techniques including silicon wafer, solar cell, module, and research and development. The main occupational hazardous factors in the silicon wafer production were silicon carbide dust and noise, in which the slurry preparing was classified as lever-I hazardous job because the dust exposure exceeded the relevant standard, and the polishing and cleaning were classified as level-II. A variety of inflammable, explosive, and highly corrosive chemicals were used in the cell production and the research and development, and the employees were exposed to silicon nitride dust, nitric acid, hydrofluoric acid, sulfuric acid, hydrochloric acid, sodium hydroxide, potassium hydroxide, calcium hydroxide, chlorine, phosphorus oxychloride, phosphorus pentoxide, nitrogen dioxide, ammonia, silanes, aluminum silver paste, terpineol, isopropyl alcohol, ethanol, methanol, heat stress, microwave, and ionizing radiation. The main occupational hazards in the module production were lead, tin, copper, noise, and awkward work posture. The chemical concentrations were below the related national occupational exposure limits. The coverage rate of occupational health examination was low. Anemia, abnormal liver function, excessive urine fluorine, excessive urine lead, and hearing loss in the employees were recorded. All the plants were equipped with established occupational health management. [Conclusion] Dust and noise are identified as the outstanding occupational hazards in wafer production. There is a potential risk of acute poisoning and chemical burns in the crystal silicon solar cell production. Therefore, occupational health examinations should cover every employee.

Key Words: crystal silicon solar energy; cell; manufactory; occupational hazard; control measure

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2014.0235

[基金项目] 卫生部职业卫生标准制定计划项目(编号: 20090306);

江苏省医学领军人才项目(编号: LJ201130)

[作者简介] 龚伟(1973—), 女, 硕士, 副主任医师; 研究方向: 职业卫生; E-mail: fat3760@163.com

[通信作者] 朱宝立, E-mail: zhbl5888@sina.com

[作者单位] 江苏省疾病预防控制中心, 江苏 210009

太阳能电池, 是将太阳辐射能转换成电能的一种器件。按照所用的材料可分为晶体硅太阳能电池、薄膜太阳能电池及新型太阳能电池等。晶体硅太阳能电池, 包括单晶硅太阳能电池和多晶硅太阳能电池, 目前产量占全部太阳能电池总量的 80% 以上^[1], 我国大陆近十年来硅太阳能电池生产能力持续增长。晶硅太阳能电池工艺复杂, 原辅材料种类繁多, 产业工人

数量大,为了解晶硅太阳能电池生产过程中存在的职业病危害因素、职业病危害防护设施的防护效果,评价职业病危害的风险水平,本项研究拟对某省9家晶硅太阳能电池生产企业进行职业卫生调查。本文报道该项调查结果。

1 材料与方法

1.1 对象

2008—2012年间,对某省近5年内职业病危害控制效果评价的9家晶硅太阳能电池生产企业开展职业病危害调查,其中从事硅片生产者2家,电池片生产者2家,电池片及组件生产者4家,电池片研发中心1家。该9家企业生产工人数共8368名。

1.2 方法

1.2.1 职业卫生学现场调查 了解生产工艺、生产设备、主要原辅助材料、生产方式、职业病危害因素种类与分布、职业病防护措施等,同时收集企业职业健康体检资料、职业病危害管理制度等。

1.2.2 职业病危害因素监测 根据现场调查结果,设计现场监测清单,分岗位对不同职业的职业病危害因素按国家职业卫生标准进行现场检测。

1.2.3 职业危害岗分级 按GBZ/T 229《工作场所职业病危害作业分级》第1部分的粉尘,第2部分的化学物及第4部分的噪声对各岗位职业危害作业进行分级。

2 结果

2.1 生产工艺

晶硅太阳能电池的基本生产工艺如图1所示:

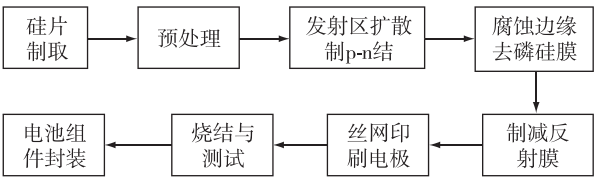


图1 晶硅太阳能电池的制造工艺

被调查的9家企业中,2家以硅棒/硅锭为原料,采用砂浆线切割法生产成品硅片,主要生产设备为开方机、切片机、清洗机;2家以硅片为原料生产太阳能电池片,含清洗制绒、制p-n结,磷扩散、制减反射膜、丝网印刷、烧结及测试等流程,其主要生产设备为清洗机、扩散炉、化学气相沉积设备、丝网印刷机、烧结炉等;另2家以硅片为原料,先生产电池片,然后将太阳能电池框架、玻璃盖片和太阳能电池封装成最终产品太阳能电池,组件生产设备主要为层压机、测试仪;1家为电池片研发中心,电池生产工艺为清洗制绒、制p-n结,磷扩散、制减反射膜、丝网印刷、烧结及测试,但规模小,以手工清洗为主,并用干式刻蚀法代替主流的湿式刻蚀法。

2.2 职业病危害因素种类及其产生环节

经现场调查及文献查阅,硅片生产企业主要的职业病危害因素为碳化硅粉尘和噪声;太阳能电池片及组件生产过程中主要的职业病危害因素有氮化硅粉尘、硝酸、氢氟酸、硫酸、盐酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氯、三氯氧磷、五氧化二磷、二氧化氮、氨、硅烷、银铝浆、松油醇、异丙醇、乙醇、甲醇、铅、锡、铜、噪声、高温与辐射热、微波、电离辐射等。职业病危害因素产生环节见表1。

表1 晶硅太阳能电池主要职业病危害因素产生环节

职业病危害因素	生产车间	主要工序	产生环节或场所	自动化水平
(1)生产性粉尘				
碳化硅粉尘	硅片	砂浆制取	碳化硅粉尘加料过程	手工加料
氮化硅粉尘	电池片	制减反射膜	氨气与硅烷反应生成氮化硅粉尘,制减反射机清洗维护过程	手工清洗
(2)生产性毒物				
氢氟酸、硝酸、氮氧化物、盐酸、硫酸、磷酸、一氧化碳、氢氧化钠、氢氧化钾、乙醇、异丙醇等	电池片	清洗、制绒、刻蚀	①清洗制绒机进出口、磷扩散管清洗、生产性废气逸散等; ②酸碱储罐,储存及运输过程; ③废水处理过程	自动化生产,手工放、收片
三氯氧磷、氯、五氧化二磷、偏磷酸盐等	电池片	磷储存、磷扩散	三氯氧磷钢瓶的储存、置换、扩散产生氯及五氧化二磷、生产性废气逸散	自动化生产,手工放、收片
银铝浆、铅、松油醇、异丙醇等	电池片	丝网印刷、烧结	加胶、印刷。银铝浆以松油醇为溶剂、含有1~10%)铅	自动化生产,手工放、收片
铅、锡、铅、乙醇或其他助焊剂等	组件	焊接	含锡铜焊条中含有10%铅,焊条浸泡、焊接,	手工作业
硅酮胶、甲醇等	组件	封装	密封胶暴露于水或湿空气中可释放甲醇	手工或半自动作业
(3)物理因素				
噪声	硅片车间	砂浆制取、开方、切片、裁断、清洗、磨面	制浆机、硅片切开方、裁断、磨面、水洗、脱胶、滚圆、清洗、切片等均可产生机械性噪声及高压气枪的气体流动性高噪声等	半自动作业
	电池片	清洗、废水处理	超声波清洗电池片、废水污泥压滤产生强噪声	半自动作业
	组件	玻璃清洗	组件封装用玻璃清洗产生强噪声	半自动作业
高温及热辐射	电池片	磷扩散、制减反射膜、丝网印制、烧结	生产时产生辐射热,电池片出片温度一般<70℃	自动化生产,手工放、收片
微波	电池片	等离子刻蚀	辉光阶段	自动化生产
电离辐射	电池片	离子注入	离子注入机在生产过程中产生X射线,	自动化生产

2.3 主要职业病危害因素检测结果及评价

2.3.1 粉尘 砂浆制取岗位碳化硅粉尘 8h 时间加权平均浓度 (TWA) 超标, 最高值超标 2.7 倍, 短时间接触浓度 (STEL) 最高超限倍数 3.3 倍。清洗岗位接触氮化硅粉尘达标。砂浆制取岗位为 1 级粉尘危害作业, 见表 2。

表 2 晶硅太阳能电池生产作业岗位粉尘检测结果

岗位名称	粉尘种类	样品数	检测结果 (mg/m ³)		最高超限倍数	作业分级*
			浓度范围	C _{TWA}		
砂浆制取	碳化硅粉尘	102	3.71~26.34	0.07~21.63	2.7	1 级 (轻度危害作业)
PECVD 清洗	氮化硅粉尘	18	0.13~2.05	0.07~0.50	0.1	0 级 (相对无害作业)

[注]*: 取检测结果中最大的 8h 时间加权平均浓度值进行分级, 体力劳动强度 I 级, 游离 SiO₂<10%。

2.3.2 毒物 主要生产性毒物检测结果表明, 各岗位接触氢氟酸、盐酸、硫酸、硝酸、一氧化碳、二氧化氮、氨、氢氧化钾、氢氧化钠、三氯氧磷、氯、五氧化二磷、异丙醇、甲醇、铅、二氧化锡及铜的浓度均达标, 合格率 100%, 其中硝酸、氯、五氧化二磷、三氯氧磷、二氧化锡及铜均未检出, 其余毒物如盐酸、氢氟酸、甲醇、异丙醇等最高浓度达卫生限值的 30%~50%, 见表 3。

2.3.3 物理因素 对各岗位噪声、微波及 X 射线测量结果表明, 硅片车间开方、切片、裁断、清洗、磨面等岗位为 II 级噪声危

害作业, 其余测量结果达标, 见表 4。

表 3 晶硅太阳能电池相关生产作业岗位的毒物检测结果

工作岗位	毒物种类	样品数	检测结果 (mg/m ³)		
			C _{TWA}	C _{STEL}	最高浓度
制绒、刻蚀、巡检	氢氟酸	386	—	—	1.04
制绒、刻蚀、巡检	盐酸	180	—	—	6.91
	硫酸	108	<0.13~0.82	<0.13~0.82	—
刻蚀、巡检	硝酸	18	<0.07	<0.07	—
制绒、刻蚀	二氧化氮	180	0.01~0.12	0.3~0.47	—
	一氧化碳	36	0.27~0.76	0.34~0.91	—
PECVD, 巡检	氨	127	<0.09~1.12	<0.09~4.50	—
制绒、刻蚀、巡检	氢氧化钾	51	—	—	0.33
巡检	氢氧化钠	117	—	—	0.14
磷扩散	三氯氧磷	66	<0.26	<0.26	—
磷扩散	氯气	120	—	—	<0.13
磷扩散	五氧化磷	36	<0.33	<0.33	—
化学品巡检	异丙醇	75	<0.10~77.03	<0.10~77.03	—
丝网印刷、焊带浸泡	乙醇	90	<1.0~8.8	<1.0~21.6	—
组件上胶	甲醇	24	<0.5~7.9	<0.5~15.7	—
组件焊接	锡	48	<0.13	—	—
丝网印刷、烧结、组件焊接	铅	129	<0.001~0.005	<0.001~0.005	—
	二氧化锡	60	<0.13	<0.13	—
组件焊接	铜	48	<0.001	<0.001	—

[注] 各化学物质暴露岗位作业分级均为 0 级 (相对无害作业)。

表 4 晶硅太阳能电池生产作业岗位物理因素检测结果

工作岗位	物理因素种类	数据 (份)	测量结果		作业分级
			检测点结果范围	岗位计权结果范围	
硅片开方、切片	噪声	135	74.4~104.1 ^a	L _{EX} , 8h dB (A): 69.7~97.0	II 级 (中等危害作业)
电池片清洗, 刻蚀		402	48.9~86.3 ^a	L _{EX} , 8h dB (A): 40.4~74.1	0 级 (相对无害作业)
组件导压, 清洗		129	73.0~89.2 ^a	L _{EX} , 8h dB (A): 73.4~82.2	0 级 (相对无害作业)
辅助工程废水处理		81	75.0~92.1 ^a	L _{EX} , 8h dB (A): 65.6~80.4	0 级 (相对无害作业)
刻蚀	微波	60	平均功率密度 0.25~0.75 ^b	—	—
电池片离子注入	X 射线	69	0.03~0.07 ^c	—	—

[注] a: dB (A); b: μw/cm²; c: 07c μGy/h。

2.3.4 生产环境的检测结果 对电池片生产车间的洁净厂房进行微小气候 (温度、湿度、风速)、照度、二氧化碳浓度及新风量检测, 结果表明除少量检测点相对湿度超过 60%, 风速超过 0.3 m/s 外, 其余各检测点温度、照度、二氧化碳及人均新风量均达标, 见表 5。

表 5 太阳能电池生产车间环境检测结果

生产环境	样本量 (份)	范围
温度 (℃)	108	20.1~24.3
相对湿度 (%)	108	48.5~69.2
风速 (m/s)	108	0.01~0.13
照度 (Lx)	108	319~1192
二氧化碳 (%)	216	0.04~0.05
人均新风量 (m ³ /h)	45	150~2625

2.4 职业健康检查

9 家企业均按照相关法律法规建立了劳动者职业健康监护

档案, 并由取得职业健康检查资质的机构主要针对粉尘、铅、氟、硅烷、氨、三氯氧磷、噪声进行职业健康体检。9 家企业有生产人员共 8 368 人, 其中接尘 106 人次, 接毒 7 820 人次, 接噪 750 人次; 实际体检人员 3 787 人, 总体检率为 45.2%, 接尘、接毒及接噪人员体检率分别为 77.35%、44.8% 及 73.1%。发现与职业相关异常 71 人次, 占全部体检人数的 1.9%, 其中硅片车间高频听力损失 4 名; 电池片车间尿氟偏高 5 人, 肝功能异常 46 人, 贫血 6 人, 分别为酸洗岗位、扩散岗位及丝网印刷岗位, 其中作业场所氟化氢、铅最高浓度分别为 1.04 mg/m³ 及 0.005 mg/m³; 组件车间焊接岗位贫血工人 9 人, 尿铅偏高 1 人, 作业场所铅最高浓度为 0.005 mg/m³。

2.5 防护措施

防尘措施包括在砂浆制取混机处配备排尘机械通风系统, 湿式清扫地面; 密闭化学气相沉积设备, 采用真空吸附清洗炉体; 粉尘作业时佩戴防尘半面罩。防毒措施为自动化、密闭化生产工艺, 各种毒物由管道密闭输送, 废气采用一体化处理装

置; 洁净厂房内配备硝酸、盐酸、氯、氧含量、硅烷、氨等报警仪, 氨气间和硅烷间设有事故通风措施; 防噪声措施包括采用低噪声设备, 对空压机、水泵等高噪声设施单独设置, 并采用隔振措施, 噪声作业时佩戴防护耳塞等。该 9 家企业采取的各项防毒措施基本能有效控制职业病危害, 但在粉尘及噪声控制上有待进一步加强。

2.6 职业卫生管理

9 家企业均设置了安全环保部门, 有专职职业卫生管理人员。各企业基本制定了完善的职业卫生管理措施, 包括《职业卫生管理制度》、《健康监护制度》和《劳动用品发放标准》等, 对氢氟酸、硝酸、硫酸等化学品制定了应急预案, 在各有毒物质工作场所设置了应急冲淋设施, 车间各入口处设有职业病危害警示标识。由于劳动人员流动性大, 有 5 家企业未开展上岗前体检, 岗间体检率低于 50%, 而仅有 2 家企业开展了离岗体检。9 家企业均开展了胸片及纯音听力测试, 仅 1 家企业开展了血铅、尿氟的检查。

3 讨论

晶硅太阳能电池生产过程中职业病危害因素有粉尘、毒物和物理因素。根据检测结果, 硅片车间粉尘作业为 II 级危害作业, 在有效防护的情况下, 员工实际接触粉尘量可低于国家卫生标准, 体检结果亦未发现胸片异常或肺功能异常的患者。但粉尘危害有一定的潜隐性, 必须进一步加强防尘工程措施, 定期检查。

晶硅太阳能电池生产涉及的化学品较多, 且其中有较多高毒物品和可引起急性中毒的化学物, 生产中潜在急性中毒和化学性灼伤的危险性^[1-2], 虽然作业分级为 0 级, 与国内外报道的结果相一致^[3], 但也应加强对这些化学物的防护, 尤其要加强应急救援措施。本次调查中, 由于生产员工流动性较强, 9 家企业实际体检率低于 50%, 这为将来可能存在的职业病诊断与鉴定工作留下隐患。

硅片车间的噪声是晶硅太阳能电池生产中的另一重要职业病危害因素, 硅片生产中高压水枪清洗、气枪冲洗及设备机

械性运转产生强噪声, 且未完全做到高噪声与低噪声设备的有效分隔, 致使各岗位噪声互相影响; 体检亦出现数名高频听力下降的员工, 提示亦需加强生产性噪声的防控。

本次调查的 5 家电池片生产企业中, 3 家采用了湿式刻蚀, 但在某研发中心和某太阳能电池项目中, 则采用了等离子刻蚀技术及离子注入技术, 上述新技术在减少硝酸、氢氟酸等化学品使用量的同时, 又产生了新的职业病危害因素即微波及电离辐射。银铝浆的无铅化也是目前的研究热点^[4]。可见硅太阳能电池工艺繁多, 技术日新月异, 只有及时了解新工艺、新技术, 方能有效控制职业病危害因素。

目前太阳能光伏行业新建项目逐年增加, 为保护劳动者健康, 做到可持续发展, 建议采取以下对策: ①对已投产的太阳能电池企业必须完全落实员工岗前、岗中及离岗职业健康体检, 并按针对性的职业健康体检项目开展职业体检。加强粉尘和噪声的工程防护, 设置有效的应急救援措施, 并定期演练。②对新、改、扩多晶硅生产项目应严格执行三同时规定, 从源头上对职业病危害因素进行治理, 对作业人员配备符合要求的个人防护用品, 保护劳动者的职业健康。③不断追踪晶硅太阳能电池生产的新工艺, 以及及时识别、准确评估及有效控制职业病危害。

· 作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

- [1] 戴云, 朱素蓉, 陈拮, 等. 晶硅太阳能光伏电池生产的职业危害特点及其防控对策[J]. 环境与职业医学, 2012, 29(2): 100-104.
- [2] 龚伟, 倪金玲, 朱主立. 硅太阳能电池企业生产性毒物职业危害分析[J]. 中国工业医学杂志, 2013, 26(2): 124-126.
- [3] FTHENAKIS VM, KIM HC, ALSEMA E. Emissions from photovoltaic life cycles[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(6): 2168-2174.
- [4] 张宏, 张凯, 李哲, 等. 无铅玻璃粉中硼含量对太阳能电池铝电极性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(12): 8-11.

(收稿日期: 2014-07-04)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 洪琪; 校对: 汪源)

【告知栏】

本刊声明

近来, 本刊陆续收到作者反映, 有多家网站冒用本刊名义收稿并收取高额审稿费。对此, 本刊郑重声明如下: 我们从未委托任何机构或个人征文, 本刊唯一投稿方式是通过登录《环境与职业医学》主页 <http://jeom.scdc.sh.cn:8081>, 望广大作者特别小心, 谨防受骗。

《环境与职业医学》编辑部
2014 年 12 月 10 日