

多

晶

硅

Polysilicon

zs 1 Jun 25th, 2010

本期关注：
四氯化硅氢化技术进展

内部出版
定向赠阅 赠完为止



西安超码科技有限公司

西安超码科技有限公司是航天四十三所控股的高新技术企业,主要从事炭/炭复合材料制品及设备的研发与生产,现已形成了以炭/炭复合材料制品和炭/陶复合材料制品为重点的系列化、多元化的产品格局。

公司现有员工200余人,其中高级职称十余人,教授级高级工程师5人。

西安超码科技有限公司先后承担了国家级军转民技术开发项目、国家级火炬计划项目、国家重点新产品计划项目、陕西省重大技术开发项目、陕西省技术攻关项目,在炭/炭复合材料制造技术方面取得多项关键技术突破,获得了多项国家、省部级科技进步奖,4年来,已申请专利57项,其中已授权22项。



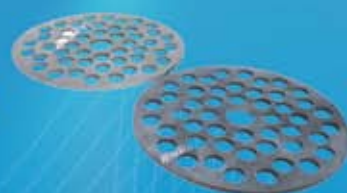
固化保温毡



坩埚



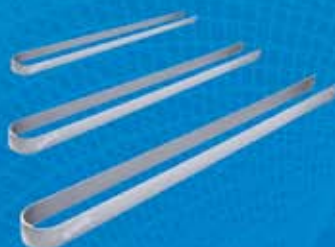
螺栓



氢化炉炭炭隔热底板



氢化炉炭炭隔热罩



氢化炉炭炭加热器



炭炭承载框



地址:西安市灞桥区田王特字一号

邮编:710025

电话:029-83606360-8820/8821

传真:029-83607958

网址:www.xacmkj.com





ZS 1 2010.6.25

主管单位: 中国化工信息中心
主办单位: 中国硅材料信息研究中心
协办单位: 湖北武大有机硅新材料股份有限公司
上海普罗新能源股份有限公司
成都蜀菱科技发展有限公司
支持单位: 杭州阳光集团有限公司
太仓磁力泵有限公司
烟台冰轮股份有限公司

编委会: (排名不分先后)
廖俊 史珺 刘松林 侯连武
岳菡 杨玉安 陈绍章 陈希一
李群生 王跃林 章基凯

出版人: 程长进 chengcj@cheminfo.gov.cn
陆险峰 luxf@cheminfo.gov.cn

执行主编: 姚松 yaos@cheminfo.gov.cn
010-64415234

产业记者: 白洪强 baihq@cheminfo.gov.cn
010-64444036-831
刘宇 liuy@cheminfo.gov.cn
010-64444036-834

海外记者: 安静 anj@cheminfo.gov.cn
010-64435260
周鹭 zhoul@cheminfo.gov.cn
010-64440375

产业咨询: 申桂英 shengy@cheminfo.gov.cn
排版制作: 陈铁军 letp@qq.com
美工设计: 岑鑫 cenx@cheminfo.gov.cn
苏玉文 suyuwen@cheminfo.gov.cn

加盟合作: 任庆新 renqx@cheminfo.gov.cn
010-64427214
韩昕蓉 hanxr@cheminfo.gov.cn
010-64444106
孙健 sunj@cheminfo.gov.cn
010-64444059

新闻热线: 010-64415234
企业新闻请发送至: yaos@cheminfo.gov.cn

中国硅材料信息研究中心

版权所有, 任何人未经允许, 不得复制与转载!
北京市安外小关街 53 号化信大厦 B 座 9 层 100029

欢迎提供新闻线索! 欢迎投稿!

有机硅 Polysilicon

ZS1 2010.6.25

新闻

- 3 综合要闻
- 8 眉山中通硅业 3 万吨 / 年三氯氢硅工程奠基
- 9 OCI 多晶硅扩产 5000t/a

访谈

- 11 访上海普罗新能源有限公司董事长——史珺
武大有机硅新材料股份有限公司总经理——廖俊

论坛

- 15 回顾 2009 展望光伏未来

专题

- 19 从四氯化硅与有机硅谈起

以四氯化硅为原料的有机硅产品在国内的销售量不是很大, 市场比较有限, 指望它消纳多晶硅厂副产的大量的四氯化硅是不现实的。

- 22 四氯化硅转化技术进展及综合解决方法

效利用 SiCl_4 、减少环境污染是当前必须解决得首要问题。解决这一问题的有效方法是将四氯化硅转化为三氯氢硅, 这也一直是全球各大多晶硅生产企业关注的焦点。

- 26 四氯化硅氢化进展

本文详细介绍了四氯化硅氢化的技术的发展过程, 各种氢化技术存在的问题, 以及四氯化硅氢化的发展方向。

- 29 高纯四氯化硅供应系统在光纤预制棒生产中的应用

高纯四氯化硅是光纤预制棒生产的重要原料。其输送系统的稳定性直接影响到预制棒的质量。本文从系统设计的角度, 论述了如何将高纯四氯化硅液体安全、精确和稳定地供应到蒸发器内。同时也介绍四氯化硅经加热蒸发, 将蒸汽输送到沉积炉内参与气相沉积反应的工艺控制要点。

科技

- 32 无氯法烷氧基硅烷生产太阳能硅材料的循环工艺

专利

- 36 多晶硅相关专利

数据

- 38 多晶硅相关产品贸易数据

会展

- 42 第四届世界有机硅产业发展研讨会

抓住机遇 发展光伏 低碳减排 引领未来



第11届中国太阳能光伏会议暨展览会

The 11th China Solar PV Conference and Exhibition

2010 中国南京
China Solar PV

时 间: 2010年11月18日 - 20日 地 点: 中国·南京国际博览中心
Date: November 18th - 20th, 2010 Venue: China Nanjing International Expo Center

各光伏界同仁:

为了贯彻实施中国政府颁布的《可再生能源法》，落实国务院节能减排战略部署，促进光伏产业技术进步和规模化发展，遵循全球能源发展规律，应对金融危机影响；如何使我国新兴光伏产业，尽快走出一条适合中国国情、又快又好地发展之路，已成为当前光伏业界最需关注、亟待解决的问题。

恰逢 2010 第 11 届中国太阳能光伏会议暨展览会再次在江苏省举办；我很荣幸的代表中国可再生能源学会邀请您参加 2010 年 11 月 18-20 日在南京举办的 CHINA SOLAR PV2010！

我深信此次大会将为广大光伏工作者提供一个良好的交流平台，为业内人士和同行提供一次探讨光伏产业如何健康的发展，走一条完全符合中国国情的光伏发展之路。

我们期待着你们的到来！



国务院令
中国可再生能源学会理事长
王肇华 二〇一〇
十一月



诺盖斯国际展览有限公司

电 话: 86-21-34280006 传 真: 86-21-34285006

联系人: 董先生 手 机: 13122466661

MSN: nougaisi2004@hotmail.com

International Contact:

Contact: Janet 86-13023238802 Email: janet198712@126.com

Skype: janet198712 MSN: nuogaisi@hotmail.com

地 址: 上海市开吴路1500号交大科技园区A座508室

中国可再生能源学会光伏专委会

电 话: 010-82547231 联系人: 郝先生 13681172553

地 址: 北京市海淀区中关村北二条6号408室

江苏省光伏产业协会

电 话: 025-83795053 传 真: 025-83795053-804

联系人: 魏启东(分机: 801)/杨妮(分机: 805)

地 址: 南京市四牌楼2号东南大学能源与环境学院转

展会网(Web): <http://www.ch-solar.com>

中国光伏专业委员会

江苏省光伏产业协会

诺盖斯国际展览集团

天威保变：国内多晶硅价格无下降趋势

天威保变表示，欧元贬值对光伏产业是有一定影响，但影响力并不大，预计近两年内国内多晶硅市场价格无下降趋势。

在多晶硅价格方面，天威保变预测，随着规模化效应和关键技术的突破，多晶硅物料成本将会大大降低，虽能源价格成上涨趋势，不过总体成本呈下降趋势；国内市场的刚性需求及市场供应量不足，在近两年内多晶硅市场价格无下降趋势。

根据天威保变2009年年报显示，尽管2009年下半年欧洲光伏市场的逐渐复苏，订单量上升和主要终端市场需求增大扭转了光伏产品供大于求的局面，但金融危机给光伏产业造成的冲击在短期内不可能完全消失，

市场竞争激烈、光伏组件售价下滑仍是公司将面对的最重要的风险因素。

随着国家提高多晶硅行业的准入门槛，在未来1-2年之内，国内将会形成几个万吨级生产能力的大企业，百吨级的小企业将会逐步被淘汰。总体来看多晶硅生产能力增长速度会落后于需求速度，呈供小于求状态。

此外，关于市场近期的电价上涨预测，天威称，水电涨价对输变电产业影响不大，能源费占成本的比例极小；但在新能源多晶硅产业中影响很大，因能源费占成本的40%左右，电费占成本20~30%，如果水电涨价会使成本上升；电价上涨对风电产业影响不大。



瓦克继第一季度的优异业绩之后继续增长

在第一季度取得优异业绩后，瓦克化学股份有限公司预计2010年全年将在销售额和利润方面都有大幅增长。该公司总裁兼首席执行官Rudolf Staudigl在2010年股东大会上明确地指出了这一点。“瓦克2010年的迹象是回到增长上来”，他说：“销售额将超过40亿欧元，利息、税、折旧、摊销前利润(EBITDA)也将大幅增长。在全年利润方面，预计赢利可达数亿欧元。”



从2009年业务年度的结算盈余533400(上年同期: 576900)万欧元中，瓦克将给股东分红总共59600(上年同期: 89400)万欧元。每股具有分红资格的股票的红利为1.20(上年同期: 1.80)欧元。管理层的其它建议也都获股东大会的绝大多数票而通过。

经过了困难的2009业务年度，瓦克在2010年第1季度明显增加了销售额和利润。特别是由于客户需求量迅速增长和销售量大幅增加，这家位于慕尼黑市的化学集团在2010年1月至3月间的销售额增长了22%，达到10.670(上年同期: 8.725)亿欧元。第1季度的EBITDA为2.537(上年同期: 1.578)亿欧元，增长幅度几乎是销售额增长幅度的3倍。

“瓦克能够如此平稳地度过了经济危机不是偶然的。我们在最近几年里运用自己的力量争取了有利位置，这帮助我们不受伤地度过了困难时期”，集团总裁兼首席执行官Rudolf Staudigl在慕尼黑举行的股东大会上强调说。瓦克在很多工作领域里是成本和质量的领先厂家，拥有丰富的工程和工艺技术诀窍以及稳固的财务基础。与此同时，集团在今年仍然继续努力降低成本和提高生产效率。

瓦克在博格豪森生产基地的多晶硅生产装置投产

瓦克化学股份有限公司于4月21日在博格豪森生产基地为生产多晶硅而扩建的新装置举行正式投产仪式。代号为“扩建阶段8”的全部沉积反应器已经开始运行，整套装置将在2010年第二季度总生产能力就能达到约年产10,000吨。瓦克这样的扩建进度比已经是很高要求的初始日程表提前了半年。瓦克在这一扩建阶段中总共投资5亿欧元，创建了大约200个新工作岗位。这一扩建计划中，瓦克考虑了全世界对超纯多晶硅需求的增长。新装置生产的材料既可以用于太阳能发电工业也可以供应半导体市场。

集团总裁兼首席执行官Rudolf Staudigl在庆祝活动中讲解了多晶硅业务对瓦克的重要意义。他说，多晶硅业务在过去的几年里已经发展成为整个企业的一根支柱。“瓦克多晶硅业务部门将继续是我们盈利性发展的一个主要动力”，集团总裁对此深信不疑。“扩建阶段8”完工投产后，瓦克的多晶硅生产能力将超过年产量25,000吨。瓦克化学现在已经是世界第二大多晶硅生产厂家，通过扩建生产能力，瓦克集团继续加强它们的市场地位。此外，目前还在农特里茨生产基地建造另



一套产能为10,000吨/年的多晶硅生产装置。瓦克为这一从2000年开始的扩大产能计划总投资约20亿欧元。

目前的“扩建阶段8”完全结合在博格豪森生产基地的硅综合生产体系中。在这一高度综合性物料循环中，一个生产工艺的副产品将成为其它增值工艺的原料。这不但降低了成本，同时也保护了资源，增强了生产基地的竞争能力。通过扩大多晶硅生产，到2010年将在博格豪森工厂

总共创建大约650个新工作岗位。

Staudigl在庆祝典礼讲话中对员工和参加项目的兄弟公司的努力工作表示感谢，这是瓦克能够比计划提前几个月向客户提供“扩建阶段8”多晶硅产品的关键前提条件之一，集团总裁说。“成本和质量的领先地位是瓦克生产多晶硅取得成功的策略，也是我们在国际竞争中最重要的王牌”，Staudigl强调说。

晶澳太阳能与ECN公司联手投资MWT电池组件生产

晶澳太阳能(JA Solar)日前在慕尼黑Intersolar展会上宣布，将正式与ECN合作，共同开始MWT(金属缠绕式)太阳能电池与组件的生产制造。据称，MWT技术能够将电池前表面的遮挡损失降到最小，从而降低电池内部的效率损失。此次合作的技术基础是ECN公司2009年研发的多晶硅电池，该电池创下了当年的世界纪录，通过金属缠绕式组件的应用将光圈范围内的效率提高到了17%。

“我们很荣幸能与ECN公司共同合作，为高效太阳能组件开发新一代的MWT太阳能电池技术。”晶澳太阳能副总裁兼代理首席技术官刘勇表示，“MWT技术能够有效地提高光伏组件的转换效率、实现高产能输出，并且可以进一步降低材料成本，从而减少太阳能电力的价格。”



法国石油公司 Total S.A 入股茂迪旗下多晶硅厂 AEP

茂迪 8 日宣布其多晶硅子公司 AE Polysilicon Corporation(以下简称 AEP)与法国石油公司 Total S.A. 子公司 Total Gas & Power USA (SAS) (以下简称 Total) 达成入股协议, Total 将出资购买 AEP 公司发行的特别股, 取得 25.4%, 而茂迪公司对 AEP 的持股将变为 33.3%。

协议中约定, Total 将与 AEP 加强技术合作, 指派研发团队与 AEP 成立共同研究中心, 以 AEP 现有技术为基础, 研发下一阶段多晶硅原料制程。此外, 看准 AEP 硅原料具有竞争力的价格及稳定的质量, Total 与 AEP 亦签定长期供货合约, 提供旗下太阳能事业相关子公司使用。

AEP 董事长左元沛博士表示, Total 此次入股将加速 AEP 的国际化, 同时, 与 Total 的技术合作协议将有助 AEP 发展专利制程及优化颗粒状多晶硅原料的产出。

茂迪公司董事长左元淮也肯定 Total 团队的加入对 AEP 将会形成正面效益, Total 入股 AEP, 除了对 AEP 公司有资金挹注的贡献, 也是其对 AEP 自有技术的肯定。Total 在石化产业的领先技术将对 AEP 公司在研发及制程上提供更进一步的帮助。

港龙集团 并网逆变器项目 签约天合光伏产业园

6 月 9 日上午, 江苏港龙集团光伏发电并网逆变器项目签约仪式在新北区政府举行。

光伏发电并网逆变器是太阳能光伏产业的重要一环, 用途是将光伏组件产生的直流电, 转换成同频、同相、同等电压的交流电, 送入公共电网, 同时可以自由选择波形、频率和振幅输出电流(电压), 达到节能、高效、安全、环保等目标, 保证输出电能质量, 提高系统整体效率。

港龙集团是江苏省高新技术企业, 创建于 1984 年, 现有 4 个全资子公司, 注册资本 8000 万元, 年产值 3.2 亿元。港龙集团新上的光伏并网逆变器项目, 注册资金 1 亿元, 总投资 2.6 亿元, 项目建成后预计实现销售 8 亿元, 利税 3.2 亿元。

当前, 常州高新区和天合光能正全力打造国际一流的光伏产业园, 园区积极引导光伏行业的各类配套厂商入园投资, 港龙集团项目的建成, 将实现企业做大做强、光伏产业园提升综合竞争力、地方政府经济发展的“三赢”局面。

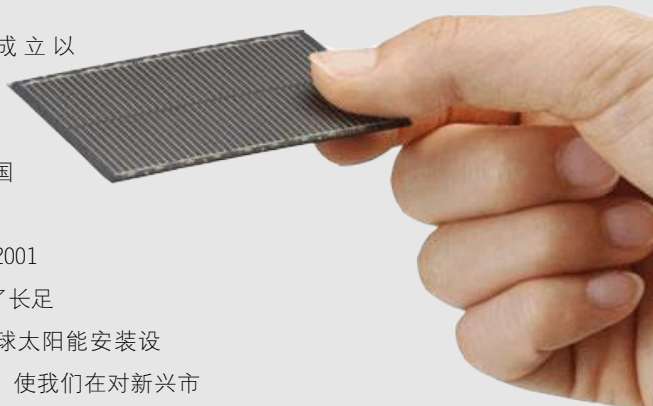
尚德集团累计组件出货量已逾千万

尚德集团近日又取得一里程碑式成就, 成功完成其第一千万块组件的制造。此块具有纪念意义的组件是一款 Ud 系列组件, 主要用在商用和公共事业规模的发电站上, 由尚德集团位于中国无锡的工厂制造。该组件的购买者将收到尚德集团所赠送的太阳能面板, 并将其捐赠给慈善事业。

尚德集团自成立以来, 已成功制造逾 2.2GW 太阳能产品, 拥有遍及 80 多个国家的 1400 个客户。

"尚德集团自 2001 年成立以来, 已有了长足的发展。集团在全球太阳能安装设备领域内的好口碑, 使我们在对新兴市

场和现有市场进行扩张的进程中独树一帜。"尚德集团董事会主席兼首席执行官施正荣博士表示, "这是我们在完成公司既定目标过程中所取得的一个重要成就, 我们将继续努力, 让每一个人都能够使用上清洁丰富的能源。"



三阳化工 1.5 万吨 / 年 三氯氢硅项目 正式投产

据重庆三阳化工负责人介绍, 该公司建设的 1.5 万吨 / 年三氯氢硅项目即将于 6 月 10 日正式投产。其中, 该项目中的氯氢处理工序已于上月 26 日成功试车。

据悉, 重庆三阳化工有限公司建设的三氯氢硅项目, 其生产工艺采用了目前先进的硅粉氢氯化法, 即西门子法。同时, 在生产过程中的精馏阶段采用了五塔连续精馏, 设备工艺先进, 有效提高了三氯氢硅的产品质量, 以实现为周边多晶硅产业提供优良的生产原料, 促进生产销售。

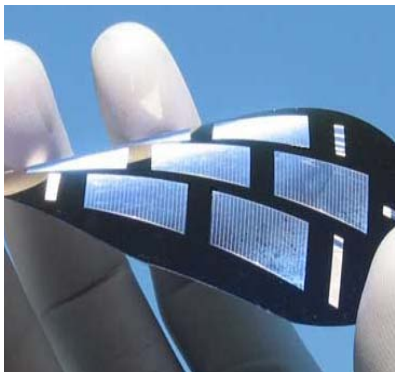
重庆三阳依托当地产业分布特点, 有效利用周边四川地区丰富的多晶硅产业, 以烧碱为主体顺势开发下游氯产品, 完善了企业产业链, 抵御当前 PVC 等氯碱大宗产品下游需求不旺的影响。

硅基薄膜光伏电站将在内蒙古动工

据悉，这一 5 兆瓦的光伏电站由中国节能环保集团公司投资，将采用 5.7 平方米双结硅基薄膜太阳能电池技术。新奥集团旗下的新奥太阳能公司宣布中标该项目，为其提供双结硅基薄膜组件、配件产品及其他相关集成服务。

据介绍，原有薄膜太阳能电池产品能够实现工业化生产的转化率仅维持在 6%，新奥则将其提高到 9.2%。这是目前世界上硅基薄膜太阳能电池光电转换率最高的。此外，新奥生产的 5.7 平方米

硅基薄膜电池板也是世界上最大的太阳能电池板。



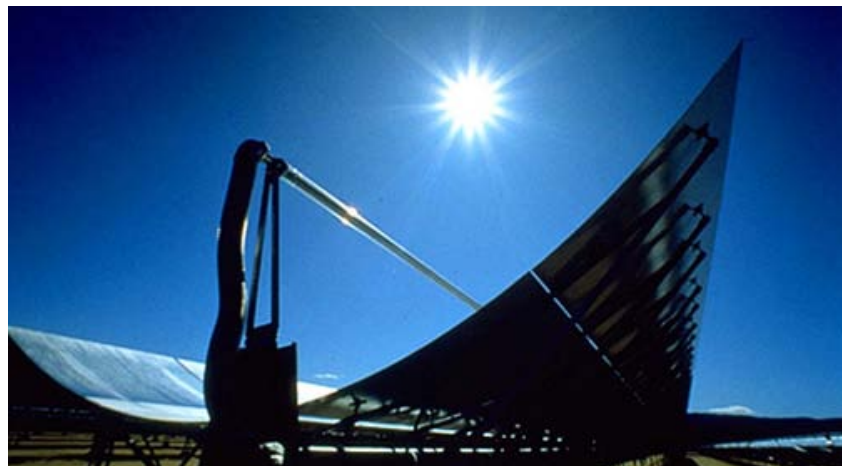
三洋扩大欧洲太阳能业务

三洋电机有限公司（三洋）日前宣布，2010 年将开始其在欧洲市场全面发展和扩大太阳能和能源解决方案业务。三洋公司的目标是实现到 2016 年 3 月公司在欧洲的太阳能和能源解决方案业务达到 800 万欧元，包扩提供光伏组件，锂离子电池系统，能量管理系统，控制器，以及全面的维修服务。

如今，人们对清洁能源的需求日趋增长，持续发展措施独占鳌头，包括世界各国减少二氧化碳排放量数字指标设置，以减少对环境的影响。到目前为止，三洋主要是通过扩大 HITR 住宅应用太阳能电池业务以抢占欧洲市场，该产品

具有世界一流的能量转换效率和优良的温度配合特点。

本财年开始，三洋在欧洲开始了能源解决方案业务，如在二氧化碳排放量大幅减少的企业，学校和商店，安装其智能能源系统（SES），结合自身的能源技术储存能源。该系统将最优控制清洁能源的光伏模块生成并存储在充电电池中，如空调和照明设备的能源等。该系统可供小规模应用，也可供如家庭，便利店等中等规模的应用，还能实现如工厂的大规模应用，实现清洁能源的有效利用。



多晶硅：瓦克向上游拓展图谋产业话语权

6 月 4 日，德国瓦克化学股份有限公司与挪威 FESIL 集团签署协议，瓦克化学以 6500 万欧元购买了 FESIL 集团位于 Trondheim 市附近的 Hølla 金属硅生产基地。据悉，Hølla Metall 金属硅的年生产能力约为 50000 吨。这相当于瓦克目前年需要量的大约三分之一。

瓦克化学此次收购 Hølla 金属硅生产基地，首先与其近期的一系列扩产计划有关。4 月份瓦克化学集团在博格豪森生产基地为生产多晶硅而扩建的新装置举行正式投产仪式。另外，早在 2009 年 3 月，瓦克便表示，在德国萨克森州农特里茨生产基地，将投资 7.6 亿欧元建造一套新生产装置，其年生产能力为 1 万吨。而收购了 Hølla 生产基地之后，可以在很大程度上解决瓦克化学对原料的巨大新增需求。

瓦克化学此次收购 Hølla 金属硅生产基地，更重要的意义或在于，在全球多晶硅供应市场的竞争日趋激烈的当下，提前布局，进而抢占产业未来的话语权。虽然目前全球多晶硅产业的主导权，依然掌握在包括瓦克在内的七大厂商手中，但新兴厂商的迅速崛起已经对产业的原有格局造成了很大的冲击。

以中国龙头厂商保利协鑫为例，2009 年保利协鑫多晶硅产能达到 1.8 万吨，生产多晶硅 7454 万吨，2010 年更是计划将产能提升至 2.1 万吨，产量则提升至 1.7 万吨。而不管从产能还是实际产量来看，保利协鑫目前基本达到全球七大厂商的平均水平。

而除了新兴厂商的强有力冲击之外，七大厂商内部的竞争也愈发激烈。日本德山计划到 2013 年将提升到 14200 吨，美国 Hemlock 更是计划将产能从每年 1.9 万吨提升为每年 2.9 万吨。这些都是瓦克化学目前一系列布局的重要因素。

瓦克公司曾表示，多晶硅业务今后几年仍将继续为瓦克带来丰厚回报，凭借在多晶硅方面的技术、成本优势及快速扩产的能力，相信瓦克的多晶硅业务仍将保持领先地位。

保利协鑫常州硅片项目成功投产

保利协鑫能源控股有限公司欣然宣布，旗下的常州协鑫光伏科技有限公司300兆瓦硅片项目胜利投产，第一批8英寸多晶硅片已于2010年5月27日成功下线。

常州硅片项目是继徐州硅片项目后

集团开发的第二个硅片生产设施，一期规划300兆瓦多晶硅切片产能。该项目于2010年3月底动工建设，在常州市人民政府以及有关各方的大力支持与协助下，在2个月时间内便顺利投产，并预计于2010年6月底全面达产。

昆交会达成200亿元新能源投资项目

日前召开的第18届中国昆明进出口商品交易会达成新能源项目投资总额200亿元，涉及风电项目17个，太阳能项目1个。

其中，大唐、中广核等电力集团均与云南省内多个州市签约。

大唐发电云南分公司签约的是在文山丘北县建设一个装机容量为9.9万千瓦的风电项目，预计投资11亿元，将用3~5年时间完成开发建设。预计年内将正式开工建设，明年完成一期项目。

中广核风电华南分公司和云南宣威市签约合作，将投资25亿元，建设一个25万千瓦的风电项目，预计将用

4~7年时间完成建设。

报道还援引相关人士称，中广核正在和楚雄自治州洽谈，计划在当地建设1个10万千瓦的太阳能发电项目。

公开资料显示，2009年以来，大唐集团已在云南大理、昭通等地合作开发风能项目，其中大理风电项目今年将竣工投产，装机容量4.9万千瓦。

中广核风电也与玉溪市签订了80万千瓦的风电开发协议，投资额约80亿元；龙源电力（00916.HK）也将投资40亿元，3年内在丽江建40万千瓦的风电项目。

宁夏正泰光伏电站一期10兆瓦并网发电

6月6日，宁夏正泰100兆瓦太阳能光伏并网发电项目一期10兆瓦光伏电站，近千块光电板整齐排列，蔚为壮观。据了解，该项目一期10兆瓦光伏电站已并网发电，可稳定运行25年，总发电量达3750万千瓦时，节约原煤18万吨，减少CO₂、SO₂、灰渣等各类污染物排放35万吨。目前，二期20兆瓦光伏电站项目正在申报当中，计划今年年内建成。



连云港40多个重大项目集中开工

6月12日，连云港国家新能源产业和中小企业科技创新与成果转化示范园区在连云港开发区揭牌。当日全市共有40多个重大项目集中开工，总投资580亿元，其中投资过10亿元的项目13个，包括总投资均为30亿元的中建材光电材料产业基地项目、中复神鹰万吨碳纤维二期及碳纤维自行车项目，总投资30.6亿元的江苏阳光晶源三期单晶硅、多晶硅材料及太阳能电池组件项目以及总投资37亿元的天洋集团（连云港）汽车项目，资金明显向新能源、新材料、新医药等战略性新兴产业集聚。

投资1.5亿美元的非晶硅薄膜电池项目落户扬州

6月18日，江苏省扬州市江都邵伯镇举行重点项目集中签约、开工仪式，由江苏纤联投资1.5亿美元的非晶硅太阳能薄膜电池项目正式开工。当日，共有6个项目集中开工，总投资14亿元；共有8个项目集中签约，总投资9亿元。

当日开工的江苏纤联非晶硅太阳能薄膜电池项目，主要从事太阳能非晶硅薄膜电池、太阳能晶体电池和光伏组件的研发、生产等，属于高科技新能源项目。该项目总投资1.5亿美元，注册资金8000万美元，预计2012年1月建成投产，形成26兆瓦的年生产能力，年产值将达6.6亿人民币。

据悉，纤联光伏电子非晶硅薄膜太阳能电池项目计划征地200亩，总投资1.5亿美元、注册资本5000万美元，将在花卉节期间开工建设，建设期18个月。项目建成达产后，5条生产线年产52MW非晶硅薄膜太阳能电池，当年产值可达8.42亿元。



奠 基

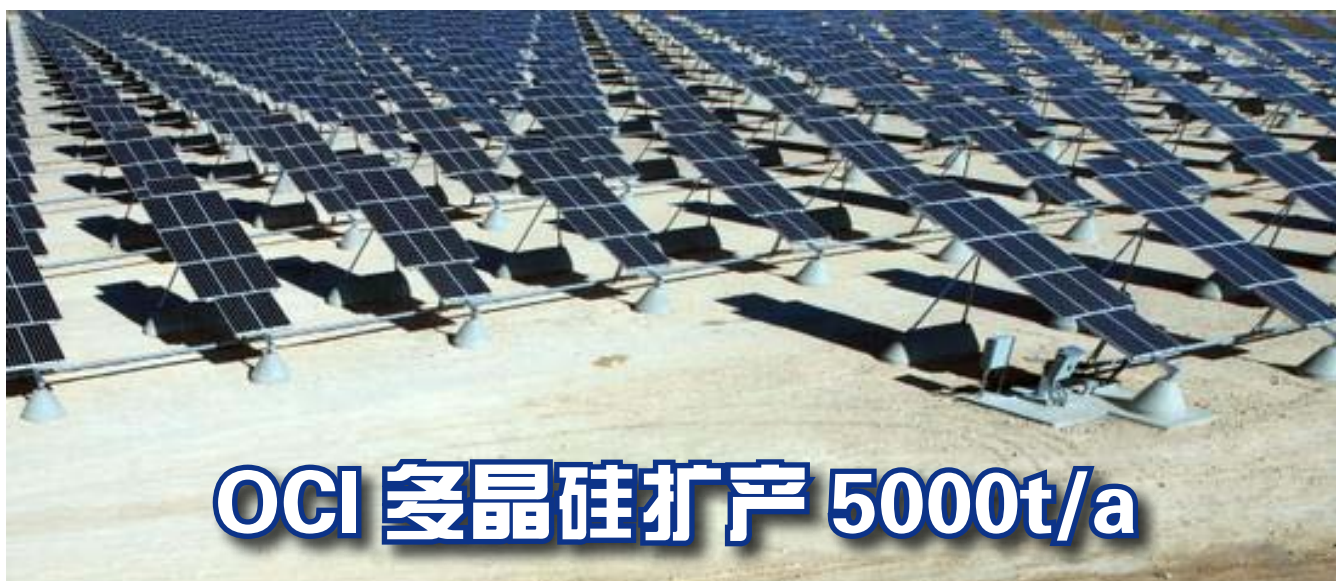
5月21日，四川省成眉工业集中区工业园内锣鼓喧天，热烈庆祝眉山市中通硅业3万吨/年三氯氢硅和1.29万吨/年石英粉工程奠基，中共新津县委常委、新津县副县长、成眉工业集中区党工委书记周晓平，中共彭山县县委常委、成眉工业集中区管委会主任项坤等领导出席了奠基仪式。

循环经济已经立法，清洁能源代表未来，随着绿色能源太阳能的大规模开发利用，光伏电池原料多晶硅的用途越来越广泛，用量也越来越大，近几年我国多晶硅产业呈现几何级数发展趋势。然而，随着我国多晶硅总产量的逐年增多，多晶硅生产过程的副产物四氯化硅的安全和环保问题日益突出，如何资源化利用副产物四氯化硅已成为关系到多晶硅产业能否持续发展的关键问题。

眉山市中通硅业科技有限公司3万吨/年三氯氢硅及1.29万吨/年高纯石英粉工程正是中通人抓住循环经济、节能减排、清洁能源研发的契机，在汇同上海交大、上海氯碱等单位共同研发的基础上，成功地掌握新型氯化技术及其产业化设计应用的关键技术。经中国科学院咨询分析认为：“中通技术项目具有新颖性和实用性，该项目综合技术达到国际先进水平”。该项目正是这一技术在经过成功地小试、中试以及科学的流程设计基础上进行产业化的示范工程项目，整个项目完全具有自主知识产权。

中通硅业科技有限公司总经理王贤苍介绍说：“该项目的投产将推动四次产业升级：1. 四氯化硅将不再困扰多晶硅制造，而成为优质的制造多晶硅的原料。2. 氯化氢有害气体被彻底征服，变为生产三氯氢硅的原料，生产三氯氢硅不再主要依靠高耗能的氯碱行业。3. 生产金属硅将不再主要依靠天然硅石，优质单质硅生产将迈入循环经济生产轨道。4. 多晶硅生产节能和硅资源综合利用将带来革命性升级，随着太阳能光伏产业的大规模扩张和普及，清洁光伏能源技术将造福于全人类。”





近日韩国 OCI 株式会社（原 DC chemical）宣布其多晶硅产能将再度提高 5000t/a，扩产项目完成之后，OCI 将以成本优势跻身全球顶尖的多晶硅生产商之列。该项目扩产投资总额为 2200 亿韩元。

在第三期 10000t/a 的扩产计划今年年底完成之后，OCI 计划将多晶硅产能再度提高 5000t/a。

2009 年 12 月，公司曾投资 1 万亿韩元在韩国群山实施 10000t/a 的多晶硅 3 期扩产计划，该项目预计将于今年 12 月完工。6 月 15 日，OCI 对外宣布将扩大其位于群山的多晶硅厂的产能，以突破其在提高效率上的瓶颈。该扩产项目将于 2010 年 6 月动工，预计 2011 年 10 月完成建设，项目投资总额为 2200 亿韩元。该项目建成后，OCI 将以 32000t/a 的产能跻身为全球第二大多晶硅生产商。

OCI 表示，此扩产计划完成之后，公司在成本竞争力方面的优势将会突显，并成为全球多晶硅行业内仅次于美国 Hemlock 和德国 Wacker 的太阳能电池用多晶硅主要生产商之一。

OCI 是当前韩国唯一的拥有自主研发的多晶硅生产技术的公司。公司 1 期项目为 6500t/a；2 期为 10500t/a；3 期为

10000t/a，预计将于 2010 年 12 月完工。3 期项目完工之后，OCI 多晶硅总产能将达到 27000t/a。而公司计划在 2011 年 10 月之前完成的 5000t/a 多晶硅扩产装置将会使该公司产能达到 32000t/a，并成为全球最主要的多晶硅生产商之一。

OCI 消息人士表示：“虽然目前大多数业内人士认为多晶硅已经显露过剩迹象，但考虑到高效太阳能电池对于高纯度多晶硅的需求持续增加，未来高纯度

多晶硅可能会出现短缺。面对这种情况，OCI 计划从高纯度多晶硅方面入手扩大产能。”OCI 具备生产和供应 10 个 9 的多晶硅的能力，而目前公司已经安装生产 11 个 9 的纯度的多晶硅的设备。

业内人士预计未来十年来光伏产业也的复合年增长率最低为 20%。他们还预计从 2011 年开始多晶硅将会下降至 40 美元 /kg 以获得竞争优势。因此，后期进入市场的多晶硅厂商将会面临较大压力。



太仓市磁力驱动泵有限公司

一九七九年开始研究、开发生产磁力泵。是中国第一家生产磁力泵的企业，2000年通过ISO9001：2000质量体系认证。IMC型碳纤维增强塑料磁力泵与塑料磁力泵被江苏省科技厅确认为高新技术产品；2007年企业被江苏省科技厅确认为高新技术企业；江苏省质量技术监督局授予质量信用产品以及江苏省工商行政管理局认定为著名商标；公司拥有三项授权的发明专利、二项实用新型专利。磁力泵产品率先实现金属磁力泵使用温度400℃；塑料磁力泵使用温度180℃。

国内领先
专业生产



主要产品

- 一、IMC型金属塑料磁力泵，
- 二、IMC1型塑料磁力泵
- 三、IMCD金属磁力泵
- 四、CSB型塑料磁力泵
- 五、CLB型塑料磁力泵
- 六、CKW型金属磁力旋涡泵
- 七、CSH型金属磁力齿轮泵
- 八、磁力传动装备以及磁力传动联轴器
- 九、PTFE、HDPE旋转成型钢塑复合管件

流量：3—400 m³/h；

流量：3—400 m³/h；

流量：3—400 m³/h；

流量：3—30 m³/h；

流量：3—50 m³/h；

流量：0.3—6.4 m³/h；

流量：1—3 m³/h；

扬程：15—140 m

扬程：15—125 m

扬程：15—140 m

扬程：3—50 m

扬程：15—50 m

扬程：18—130 m

扬程：20—60 m



地址：太仓市城西南路11号

电话：0512—53525240 53522127 53529584

传真：0512—53526632 53953920

邮编：215400

网址：tcclb.com.cn

邮箱：tcclb@tcclb.com.cn



硅材料：史总，上海普罗新能源有限公司是冶金法多晶硅的生产技术的领先者，请您先谈一谈冶金法的历史？

史珺：上海普罗新能源有限公司是2007年6月才成立的，成立了刚刚三年，成立的时候就是为了做冶金法多晶硅的，冶金法也有人称之为物理法，后来行业内规范称之为冶金法，冶金法的特点就是成本低。在金融海啸之前，由于多晶硅价格比较高，那时候大家对成本不是太关注，但是我们认为光伏如果要普及应用的话，多晶硅价格必须要降下来，所以我们在坚定不移的做。由于这个方法比较新，有一个发展过程，目前用冶金法多晶硅做出太阳能电池的有很多，并且也在销售，包括在欧美，日本销售和应用的也不少，但是冶金法也存在一定的问题，就是纯度，冶金法生产的多晶硅纯度没有西门子法那么高，那么做出来的电池片效率也略低一点。但从近两年的发展情况来看，从无到有，从实验阶段到应用，效率提高非常快，我们还是对冶金法充满信心。

硅材料：做为“冶金法太阳能多晶硅产业技术创新战略联盟”的理事长，您认为这个联盟会对冶金法的发展起到怎样的推动作用？

史珺：提议成立这个联盟是2009年6月，2009年9月这个联盟便成立了，一些搞冶金法的

专家探讨、倡导冶金法，想召开一次专业会议，冶金法从2005年国内就有人再做，但是搞的比較神秘，大家基本上是各自为战，互相保密，对各自的工艺讳莫如深，这样既不利于大家的发展，也给行业内一些“害群之马”、“招摇撞骗”之类的可乘之机，后来大家一致认为搞冶金法的有必要坐在一起，聊一聊，把能交流的交流出来，于是在厦门组织了一个冶金法的专题会议，主要是一些搞冶金法的厂家、研发机构以及一些有兴趣的专家和用户来参加了会议。在这次会上倡议成立这个联盟，会上也有科技部的相关部门领导，领导表示，以后科技部的产业化的扶持基金会重点支持联盟，不是对单个的企业或者院校支持了，以此为契机，我们在科技部的支持下，先后在大连、昆明、银川召开了几次会议，才把联盟成立起来，闻立时院士为专家委员会主任，我任联盟理事长；通过这个联盟首先大家可以沟通一些信息，把各自一些不合理的工艺给排除掉，有些优势可以集中一下，有助于这个方法尽快实现产业化，大家都认识到：单打独斗虽然有些技术可以保密或者专有，但是实现产业化进度可能会慢，现在光伏市场发展很快，如果错过这个时机，会比技术上大家沟通，优势互补的损失要大的多，第二，有了这个联盟之后，冶金法在社会上让大

家会有一个认同，包括政府、用户，他们看到我们有着规范的做法之后，也会提振信心。

硅材料：我们了解到，现在许多企业都想上多晶硅的项目，技术路线是他们最关心的问题，想请教一下，除了目前大家已经看到问题的改良西门子法以外，还有什么新的、好的技术在短时间内供选择？

史珺：如果是以前上了西门子法的工厂，我想他们考虑更多的是化学类的方法，比如说把流化床进行改进，利用后面的四氯化硅来制备硅烷，硅烷再来还原等。如果是没有上过，准备新上多晶硅项目的工厂，他们可能会有更多选择。现在我们所做的冶金法，也是考虑想从头开始做一条路线出来。记得2004年号称世界光伏之父的马丁·格林说过，太阳能所用的多晶硅应该有一种更便宜、更清洁的方法来承载。我们算过光伏发电的成本，多晶硅价格确实太高，2006年已经达到100多万，2007年在200万以上，到2008年初达到300万以上，这个增长趋势难以置信。实际上当时长单的价格其实也不太高，但即使用长单的价格来做，当时我考虑成本还是有点高。我们搞冶金法的优势是他投资较小，成本较低。但现在有些其他方法，比如高纯二氧化硅，上次成都会议也有位专家提出，先采用一定的方式来提纯石英砂矿到6个9，然后再进行还原，这些都是可以尝试的方法。毕竟冶金法国内外都做了很多年了。2004年太阳能得到迅速发展以来，从开始到产业化、规模化，基本都有了一定的成果。2008年以后，也用来做了大量的电池。冶金法在

这些新方法中是相对比较成熟的方法，但也有不成熟之处。

廖俊：光伏产业的发展，拉动了多晶硅的跃起，国家政策层面和市场层面都起到了一定的作用。现在还有很多人想投资多晶硅产业，不同的人会有不同的选择。面对现在这些新方法，我们不能再走改良西门子法的路子。毕竟能源产业在以前是没有兴起的，他可以有很长的时间慢慢积累和发展。现在正因为碰到了一些问题，那怕就是没有环境的问题，不谈能耗的问题，至少还有个成本的问题。从这个角度来讲，能耗、环境和成本是我们优先考虑的重点。现在，很多种方法面市，这也是市场发展的需要。至于究竟那一种方法能够更快的出来，我想现在那一位专家或者我们每一个人都是难以说清楚的。但是我觉得，只要是符合法律法规和政策的，同时符合市场需求的各种方法都可以走。而且多晶硅不仅仅局限于光伏产业，还于半导体，电子有关。

如果把这些都考虑进去的话，各种方法都有其各自的优势。刚才提到了冶金法的产业联盟，我们完全可以有另外形式的产业联盟。也就是说，他们都是冶金法的研究、生产单位构成联盟。我们也可以探讨另外一种，比如说以直接法烷氧基硅烷为基础，不管是用单硅烷做薄膜或多晶硅，还是用碳热还原法往下走也好。如果从最源头的基础原料到最后的整个过程中，上下游之间如果能够形成联盟的话，我个人认为也是一条比较好的道路。能够促进这些方法快速发展。现在的各种方法，从原料和时间上都有各自的优势和缺点。另一个方面，为了适应光伏产业对成本、环保和能源等各个方面的要求，要加快产业步伐的话，上下游之间要加强这种合作，也有利于这些新方法的发展。像冶金法形成联盟以后，包括用这种方法生产的太阳能电池，再到发电，组装等下游，即使他不太成熟，只要方向是对的，就已经迈出了最重要的一步。同样的，碳热还原法世界上也有不少国家在利用，我国提出这个方法是基于直接法烷氧基硅烷，到目前为止，真正形成大规模的只有两个国家，我国是其中之一。既然有了这个优势，我们就要把他发挥好，把最新方法的原



材料优势和符合多晶硅的生产需求的优势尽快地发展起来。同时，有机硅和多晶硅这两个行业是共同促进的，包括我今天介绍的烷氧基硅烷，还有很多新的应用，如果这些都能够取得成果的话，也许整个成本和物料循环的表现会更好。

目前，从碳热还原法的初步实验结果来看，原材料成本和能耗是极低的。之所以我今天没有说明具体的指标，我觉得实验室最初的研究指标、中试的指标和实际生产指标都有差别，我们只能说指标会有大幅度的降低。我想说的是，这一块方向很正确，我们有望将能耗降低 80% 以上，这种可能性存在，并且通过中试的情况来看，确实能耗不高。所以这在会议上也呼吁和强调这一点，我们毕竟不同的环节每个人都有自己的优势，我也极希望跟相关专业的下游合作。像我们现在用的碳热还原法，本身就是冶金硅的基本原理，很成熟很典型的工艺过程。无非就是我们把他里面存在的问题得以解决，包括反应器、还原器的材质；所用原材料的纯度等问题。把这些问题解决以后，发展速度加快，能够更快的融入我们这个创新的主流。目前，确实很难说清楚，那一种方法更快些，但我们如果能够沿着这个方向往前走的话，整体的发展速度都将可能加快。

硅材料：我想问一下廖总，您刚才说的烷氧基硅烷是在做中试还是中试结束了？

廖俊：直接法烷氧基硅烷已经建到了万吨级。高纯石英的中试已经完成，现已具备产业化条件。从高纯石英到多晶硅的碳热还原法正在进行中试过程，这是和设备设计单位最主要的各作项目。由于现在还没有很完整的结晶实验室，正在筹划建设一条产业线。目前正在针对这一过程的工艺特点分别进行了实验。有些环节把工艺走通，有些环节可能量比较小，做一个试验。综合各个方面，我们感觉这个方法的可行性比较强。我们下一步要做的工作也是希望和其它的专业相交叉，做为交叉学科合作。能够把我们整个工艺过程完整的打通，当然这块也有一定的投入。投入方面我希望不管是科技支持也好，企业和科研单位共同合作也好，都能够将其往前推进，加快发展速度。



硅材料：我想问下两位老总，在做为自主创新新的企业，现在最大的困难是什么？

史珺：从我们的冶金法来讲，有以下几方面的困难：①研发方面较困难，因为对于一种新方法客户是不是认同，尤其是冶金法有些特点。他不像西门子法是气相还原，先变成气体之后用精馏来提纯，然后再进行还原，纯度能够比较高。一般采用固相或液相，纯度逐渐提高。那么纯度在不高的情况下，就会有些问题，客户不容易接受。②来自西门子法的竞争对手，因为我们是一个新的进入者，虽然目前还没有达到竞争的程度，但压力很大。因为毕竟西门子法投资非常大，据统计，全国保守估计已经有一千多亿了。如果这些新方法发展起来之后对他的威胁可能很大，所以包括市场上的、舆论上、会议上、政策上的方方面面压力都比较大。③在国内研发的时候，至少有几十个厂家都在利用冶金法，其中有些厂家已经停产。过去呈现单打独斗，相互之间保密的局面，这种情况一方面不利于大家互相交流提高，另外一方面也给一些别有用心想混水摸鱼的人以机会，这些都给我们的产业造成很大的负面影响。所以我们搞了冶金法联盟，国内的院校、科研院所、企业和一些大的下游电池公司都加入进来，这样大家谁做的如何就一目了然，使弄虚作假的现象没有容身之地，在这种环境下难以生存，对净化产业气氛起到有利作用，使能够做事的继续

做下去。④技术方面，虽然难度是有，也需要资金投入，但只要认真做下去，人才资金各方面跟得上的话，还是可以解决的。从光伏和新能源产业来看，各个方面的投资者兴趣还是比较大的。设备方面也是个技术问题，是种固化的工艺，首先要有工艺，然后把工艺固化到设备里面去。现在只要有工艺，设备不是太难。现在的条件一般要求高温，高真空，控制精确，这些国内基本都有条件完成，我认为，设备不成熟的原因归根结底还是工艺的不成熟。

廖俊：关于这个问题，我主要有两个方面。一方面，做为一个新的技术，毕竟要有一个过程，同时需要有很大的投入。在跟一些合作者谈的时候，最主要的是上下游的合作和多学科的合作。投入较大，需要和社会上结合起来的时候，由于争功近利的心理，希望有一套完整的工艺才会与之结合。做为一种创新技术，应当敢于投入，毕竟方向是正确的，同时也取得了相应的成果。实际上科技创新的前期投入，和后面的放大是两回事，放大的过程本身也是多方面合作的结果。所以信任度要有，急功近利的心理需要克服。第二，政府支持方面，科技部和发改委的各个系统，听的太多，感觉很热门，大家都在搞，鱼目混珠。很难辨别方法和所做的工作是否符合实际情况，是否都支持呢。科技方面从政府获得一些支持也是有一定难度的。所以，不管是科研单位或是企业，要想往前推进的话，还是要靠我们自身。在真正要推向产业化的时候，既需要政府的支持，也需要社会资本的支持。

硅材料：廖总，您提到的以烷氧基为基础的多晶硅体系，由于他明显的优势，在多晶硅产业里就像一枚重磅炸弹。请您再详细的介绍一下？

廖俊：实际上，我们学校化学系对西门子法合成多晶硅进行过长期的研究，后来限于当时的条件，就没有做产业化的工作。以烷氧基为基础的多晶硅体系，一方面现在有多种方法已经采用烷氧基硅烷来发展多晶硅，包括单硅烷和无氯法，二者比较接近。有的是单独把单硅烷拿出来，有利于生产薄膜电池；也有中间有单硅烷，然后发展成多晶硅的。这些有的已经产业化了，有的正

在产业化过程中。无氯法由于没有使用氯，我们提供原材料可以促进他的发展，这是从产品合作，从产业链的上下游来讲的。同时在发展的过程中，碳热还原法也有很多种来源，包括从现有的石英矿提纯后来使用的。在我们原有的基础提炼里，已经过国家教育部鉴定并中试完成，这样一条路线，进行到一半之后，再往前走应该是可行的。我觉得是以烷氧基硅烷为基础还不能简单说成烷氧基硅烷法，而是我们给其他的工艺路线提供技术和原材料的支撑。同时，也是我们自己正在开发的方向。至少技术是我们在创新，但提出这个想法，或者在实施过程的工艺路线的，不只我们一家，国内外都有厂家在做。另外，武大对多晶硅的合成有技术基础，在多晶硅发展的进程中，我们目前所做的一些技术和产品已经有了很好的结合点。在有机硅行业，我们已经有 51 年的研究开发和产业化的历史了。目前，多晶硅和有机硅的结合点就是，都是使用三氯氢硅。我们所做的烷氧基硅烷是用直接法来做的，都是无氯的体系。这个体系，在两块替代来说，都有他的共性，都不使用氯而使用醇来作为循环体系。这样一条新路子，应该在有了比较好的技术和产业的基础以后，再往前走。当然只靠一家之力也可能完成，但时间会很长，技术上可能会不太完善。我们希望如果大家合作，将会缩短时间，会使工艺更加完善。





英文原文: SEMI, 宋京 (2010 3 月)
翻译: 中国化工信息中心, 安静

在全球经济危机的冲击之下, 2008 年底到 2009 年初光伏企业遭遇了重重危机。西班牙政策的变化, 使得重创之下的光伏产业再次受到沉重打击, 许多企业都纷纷减产、裁员, 企业毛利急速下滑, 出货量明显减少, 光伏产品价格大幅滑落。图 1 列举了国内几家代表企业——尚德、天合、英利及晶澳从 2008 年 3 季度到 2010 年 2 季度光伏组件和电池的价格走势, 其中 2008 年 4 季度到 2009 年 4 季度组件或电池下降幅度分别为 46%、54%、55% 和 62%。

价格的大幅下跌却在以德国为主的国家中掀起了光伏安装热潮, 因为这些国家政府的补贴力度使得光伏具有非常好的投资回报。2009 年下半年全球光伏市场回暖, 中国的许多光伏企业又呈现出热火朝天的局面。从图 2 中可以看出 2008 年第 4 季度尚德

的毛利率仅为 0.6%, 到 2009 年第 4 季度大幅提高至近 25%, 晶澳太阳能 2008 年第 4 季度的毛利率为负, 2009 年第四季度却升至近 20%。图 3 为 2008 年第 3 季度到 2010 年第 2 季度尚德、天合、英利和晶澳四家光伏企业季度出货量对比图。从该图中我们可以看出, 2009 年 4 季度晶澳太阳能出货量超过 230MW, 同比增长 279%; 天合出货量同比增长 185%; 英利同比增长 154%; 尚德同比增长 96%。因此, 可以说中国光伏企业在 2009 年经历了冰火两重天。

2009 年中国光伏产业总体稳步增长。初步统计, 太阳能电池产能达到 6000 ~ 8000 兆瓦, 比 2008 年增长一倍; 电池出货量达到 4000 兆瓦, 比 2008 年增长 54%。图 4 为 1999 ~ 2009 年我国光伏电池年平均出货量, 从该图我们可以看出, 在过去十年中我国电

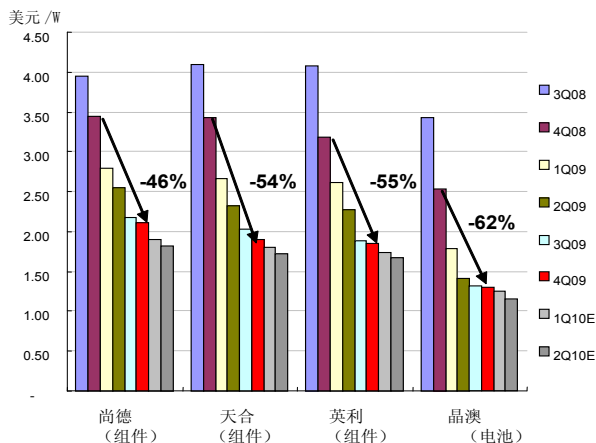


图 1 2008 年 3Q-2010 年 2Q 组件平均现货价格

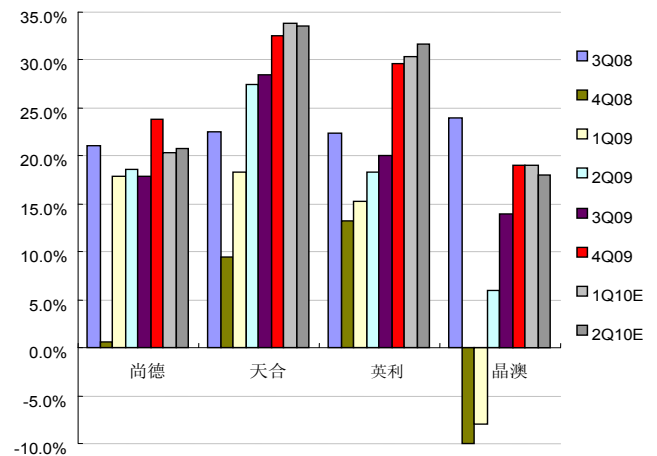


图 2 2008 年 3Q-2010 年 2Q 光伏企业毛利率

池产量一直呈现飞跃式发展，十年的年均复合增长率达到 105%。

从图 5、图 6 我们可以看到 2008 年和 2009 年我国主要光伏企业光伏电池出货量的全球份额。2008 年我国光伏电池出货量占全球总量的 34%，2009 则提高到 48%。其中，尚德、天合、英利和晶澳四家代表性企业的全球份额的增长量均为 1 到 2 个百分点。

2009 年也可以说是我国光伏应用市场的转折点。政府先后出台了太阳能屋顶计划、金太阳工程、敦煌招标项目以及地方政府的种种激励政策，这些政策对全面启动中国的光伏市场起到了积极的推动作用。太阳能屋顶计划的主要内容为对符合条件的太阳能光电建筑应用示范项目给予最多 20 元 /Mp 的补贴；金太阳工程的主要内容则是按光伏发电系统及其配套输配电工程总投资的 50% 对并网光伏发电项目给予补助；其中偏远无电地区的独立光伏发电系统按总投资的 70% 给予补助，对于光伏发电关键技术产业化和基础能力建设项目，主要通过贴息和补助的方式给予支持。在一系列激励政策的影响下，2009 年我国装机量达到 160 兆瓦，比 2008 年的 40 兆瓦增加了 3 倍；截至目前初步统计，2009 年全球装机量约为 6400 兆瓦，中国只占到了 2.5%，我们不得不承认，相对于西方发达国家而言，我国太阳能装机市场仍十分滞后。

根据政府的十一五规划，2010 年我国光伏装机量目标为 300 兆瓦，到 2020 年和 2030 年，分别达到 1.8GW 和 10GW。但是，根据国际能源署 2009 年 9 月份的最新预测，2010 年全球平均 0.2% 的电力将来自光伏，2020 年和 2030 年分别为 1.3% 和 4.6%，这只是全球平均水平，有些发达国家已经超前发展。例如，德国在 2008 年就已经做到 1% 的电力来自于光伏。所以，业内人士一致认为十一五的计划目标确实太低，而业界期待已久的新能源振兴计划是要把 2020 的目标定在 20GW，甚至是 30GW。

2009 年初 SEMI 和 SEMI 中国光伏委员会曾提出中国光伏发展路线图（如表 1 所示），该路线图呼吁政府要加强光伏应用，早日赶上世界平均水平。表 1 列出了 2009-2020 年我国电力需求、全球光伏发电占总电量的平均百分比、我国要达到全球平均水平所需要的累计光伏装机量、中国当前目标以及建议的光伏累计装机量。路线图提出，到 2020 年我国累计光伏装机量要达到 30GW，那么 1.3% 的电力来自于光伏、累计 CO₂ 的减排量便可达到 4700 万吨、光伏产业就业人数达到 300 万人。

阻碍光伏广泛应用有很多原因，而光伏的高成本是其中一个重要因素。

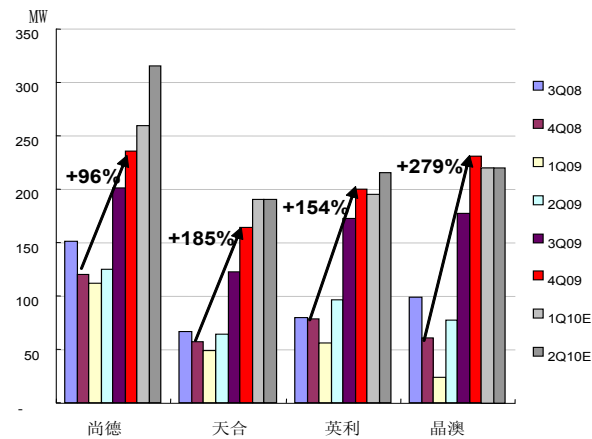


图 3 2008 年 3Q-2010 年 2Q 季度出货量 兆瓦

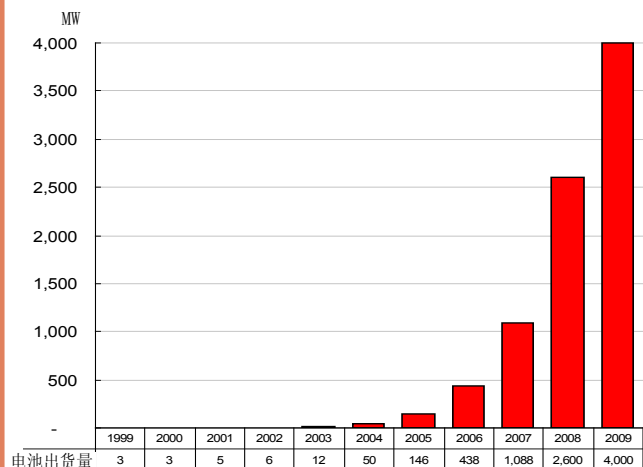


图 4 1999 ~ 2009 年我国光伏电池年平均出货

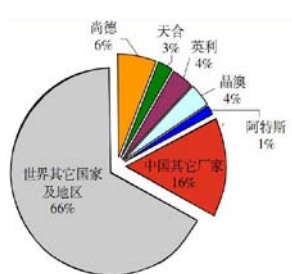


图 5 2008 年中国及主要光伏企业出货量全球份额

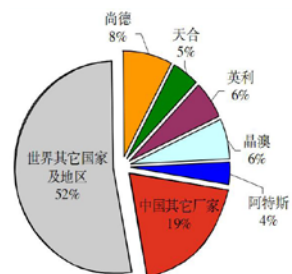


图 6 2009 年中国及主要光伏企业出货量全球份额

表 1 SEMI 及 SEMI 中国光伏顾问委员会中国光伏发展路线图

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
电力需求 (10 亿瓦)	2652	2783	2914	3052	3196	3346	3504	3643	3787	3938	42094	4256
全球平均光伏发电比例 (%)	0.16	0.20	0.24	0.29	0.35	0.42	0.51	0.61	0.74	0.89	1.08	1.30
达到全球平均水平所需累计装机量 (MW)	2632	3479	4393	5547	6226	7861	9926	12444	15600	19558	24518	30738
中国“十一五”规划目标 (MW)		300										1800
建议累计装机量 (MW)	340	840	1650	2800	4300	6180	8840	12280	15780	19510	24485	30785

图7为晶硅光伏系统（大规模地面并网电站）成本预测图，共涵盖5个方面：硅材料、硅锭和硅片、电池、组件、光伏系统平衡部件及安装。我们预计，到2020年晶硅光伏系统成本将降至2美元。另外，我们预计我国太阳能资源最丰富的地区在2012年前后发电成本将降至1元/度，2016年这些地区可达到平价上网，虽然在未来若干年，光伏发电成本还是会比常规发电成本高，但随着常规能源发电成本的逐渐上升和光伏发电成本的逐渐下降，在不久的将来，光伏发电可以和常规能源发电相竞争。

要达到太阳能发电和传统电力发电成本相当（Grid-parity），政府的帮助必不可少。目前，世界各国对光伏发电的支持大概有两种模式：第一，对系统初装的补贴，美国、日本以及我国的太阳能屋顶计划、金太阳工程都属于这一类；第二，以德国为主的上网电价补贴模式。

表2、3为两种补贴模式的对比。以第一种模式为例：2010年我们建议的新增光伏装机量是500MW，总投资预计100亿，需要政府投入64亿，光伏电站投资商投入36亿，光伏项目投资商可以有合理的回报。从现在到2020年，政府补贴逐渐下降，2010年为64%，到2015年则下降至12.5%。到2020年完成30GW的目标总共需要500个亿的补贴。如果采取第二种模式：假设2010年上网电价为1.33元/度，政府每度电补贴0.91元/度，补贴20年，那么每安装一瓦电太阳能20年的总补贴将近21元。到2015年如果上网电价是0.8元，政府每度电的补贴是0.11元，每安装一瓦太阳能电池补20年总补贴将近3元。可以看出补贴也是逐年下降的。到2020年完成30GW的目标总共需要700个亿的补贴，比第一种模式总额要多一些，但政府不用一次拿出很多钱。

无论政府采取初装补贴还是上网电价补贴，或是二者相结合，或是国家和地方政府相结合，只要运作恰当，都可以起到对

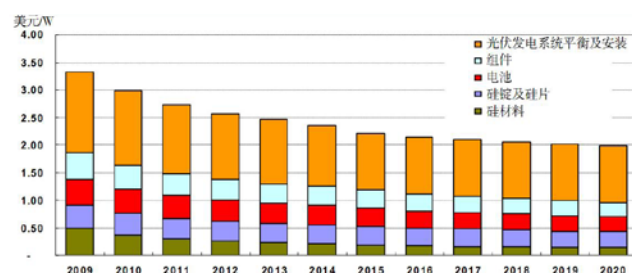


图7 晶硅光伏系统(大规模地面并网电站)成本预测图

光伏应用的激励作用。所谓运作恰当，就是运用法律和经济的杠杆，激励发展光伏应用。有三点是必不可少的：1、立法保障，每一度电都要全额收购；2、给投资者合理的回报，要在减轻政府负担的同时保持投资者积极性；3、确保补贴资金到位。如果按照每度电4厘钱可再生能源电力附加计算，有专家预测过，到2020年可以累积筹集2200多亿元，拿出三分之一给光伏就够了。

任何一个产业如果一直需要靠政府补贴是不可以持续健康发展的，对于光伏产业也是如此。我们所有光伏业者必须不断努力、不断突破、提高技术、降低成本。2009年中，我们的光伏企业也在不断突破，在技术上取得新的进展。例如，尚德的冥王星多晶硅组件转换效率刷新世界纪录、天合开发出方形高效率单晶硅光伏电池、英利的熊猫计划等等。但是，从总体上说，我们国家光伏产业技术水平和国际先进水平相比，还是有很大差距的。不少设备、技术还需要依赖进口。因此，我们呼吁政府加大光伏技术的研发，加强研发机构的建设，大力培养光伏技术人才，使我们国家也能拥有像美国国家可再生能源实验室（NREL）、德国的Fraunhofer Institute这样的研究机构。我们期待中国光伏产业能够出现更大的飞跃。（注：本文数据来源SEMI公司的《SEMI2008国际能源展望》等报告）

表2 系统初装补贴模式下政府补贴预测

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
年光伏装机量 (MW)	200	500	810	1150	1500	1880	2660	3440	3500	3730	4975	6300
累计装机量 (MW)	340	840	1650	2800	4300	6180	8840	12280	15780	19510	24485	30785
光伏装机年均总投资 (10 亿元)	4.5	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	40.0	50.0	50.0	52.0	68.0	85.0
光伏装机的年均政府补贴 (10 亿元)	3.2	6.4	8.5	10.0	9.0	8.0	5.0	—	—	—	—	—
光伏装机年均个人投资 (10 亿元)	1.3	3.6	6.5	10.0	16.0	22.0	35.0	50.0	50.0	52.0	68.0	85.0
新安装光伏发电设备的年发电量 (10 亿度)	0.32	0.80	1.30	1.84	2.70	3.38	4.79	6.19	6.30	6.71	8.96	11.34
第一年投资回报率 (%)	8	8	8	8	8	9	8	8	9	11	12	14
投资收回时间 (年)	11	11	11	11	11	11	11	11	10	8	8	7

表3 上网电价补贴模式下政府补贴预测

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
年均光伏装机量 (MW)	200	500	810	1150	1500	1880	2660	3440	3500	3730	4975	6300
累计装机量 (MW)	340	840	1650	2800	4300	6180	8840	12280	15780	19510	24485	30785
上网电价补贴 (元/度)	1.50	1.33	1.20	0.98	0.89	0.85	0.80	0.73	0.71	0.70	0.69	0.67
传统发电成本 (元/度)	0.38	0.42	0.46	0.51	0.56	0.62	0.68	0.75	0.83	0.91	1.01	1.11
单位补贴额 (元/度)	1.12	0.91	0.74	0.47	0.33	0.23	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
第一年装机补贴 (元/Wp)	1.43	1.17	0.95	0.63	0.48	0.33	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
装机发电 20 年总投资 (元/Wp)	25.69	20.92	17.01	11.38	8.60	5.88	2.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

杭州振兴工业泵制造有限公司

氯化氢压缩机

- 流量: 1000~6000Nm³/h
- 出口压力: $\leq 0.45\text{MPa}$ (A)
- 含水量 (v/v): $\leq 150\text{ppm}$
- 特点: 离心式压缩机, 节能高效、运行稳定、操作方便、使用周期长。



用户现场

部分长期合作客户:

唐山三孚硅业有限公司
江西赣中氯碱制造有限公司
阿拉善达康硅业有限公司
济源市恒通威龙高新材料有限公司

公司其他产品: 氯气压缩机、不锈钢泵、液氯液下泵



地 址: 浙江省杭州市萧山区红山三号桥 邮 编: 311234
电 话: 0571-82609230 82699856 传 真: 0571-82867688 82699856
网 址: www.zhenxingpump.com E-mail: zhenxingpump@sina.com
联系人: 徐国伟 13735895387 曹鲁永 13958014505

从四氯化硅与有机硅谈起

----- 有机硅工业能否消纳大量四氯化硅

中国化工信息中心 傅积赅

媒体报道有权威人士说用多晶硅副产的四氯化硅向有机硅产品方面发展，好像是给多晶硅产业指出一条光明之路，因为有机硅是目前国内发展的热点之一。

确实从四氯化硅或其酯化物正硅酸乙酯出发可以生产出有机硅产品，但是世界上大量生产的有机硅产品主要是用甲基氯硅烷为原料的。

一、早在 19 世纪四氯化硅就是有机硅的原料

19 世纪中，英国化学家 F. S. Kipping 就是以四氯化硅作原料用格氏法 (Grignard reaction) 从事有机硅化合物的研究，发表过论文 50 多篇。20 世纪，前苏联的科学家们就是以格氏法用正硅酸乙酯作为原料之一、不用乙醚或四氢呋喃合成聚乙基硅氧烷，开发出一系列的乙基硅油、扩散泵油等。

中国第一个有机硅产品——耐 500℃ 的有机硅高温漆也是用正硅酸乙酯作原料之一开发成功的。由于乙基硅油的润滑性能比甲基硅油好，我国航空润滑油就是用武汉化工研究所开发的、用格氏法合成的乙基硅油作为耐高温润滑油的基油，乙基硅油还用作纺织工业中的锭子油等。

但上述产品在国外的销售量不是很大，市场比较有限。看来不能指望它能大规模消纳大量的四氯化硅。

二、四氯化硅与有机硅的近期情况

鉴于我国大力发展的太阳能电池的原料绝大多数是西门子法多晶硅。由此产生的数以万吨计的四氯化硅难以处理 (中国 2008 年多晶硅的产量约 4000 吨)。在当前节能减排，环境友好、绿色生产声中，如何处理好副产四氯化硅是当务之急。

今将看到的以四氯化硅为原料合成甲基氯硅

烷的信息在此作一介绍：

甲基氯硅烷是有机硅工厂大量生产的产品，中国年产数十万吨，全世界年产量有 200 多万吨。如果能将四氯化硅转化成有用的甲基氯硅烷应是比较理想的方案。

有一篇专利是将四氯化硅作原料设法转化成甲基氯硅烷。方法是在管式反应器中用四氯化硅为原料与二氯硅烷、甲烷反应，以氩作载气，但所得的产物中大量的的是没有转化的四氯化硅 (65.68%)，还有 7.35% 的三氯硅烷及少量的二氯硅烷，而生成的一甲基三氯硅烷却占 24.4%。

由于工业上希望要的是其中的二甲基二氯硅烷，一甲基三氯硅烷是不受欢迎的组分。如果有大量的二甲基二氯硅烷生成，那么这将是一条很有实用价值的路线。看来要达到比较理想的愿望还有很长的路要走。

三、四氯化硅转化成三氯硅烷

1、在淀积多晶硅时交替使用同一反应器将四氯化硅转化成三氯硅烷

有一篇专利的构思很巧妙，其特点在于：

(1) 利用碳电极上淀积的多晶硅避免了碳电极与反应介质起化学反应生成杂质；

(2) 利用温度很高的多晶硅使四氯化硅与氢转化成三氯硅烷；

(3) 在同一个反应器里切换着进行三氯硅烷的淀积和四氯化硅的转化。

具体的是用三氯硅烷与氢淀积多晶硅到硅棒的同时也有多晶硅淀积在碳质电极上，起到电极与反应介质的隔绝作用，避免了氯硅烷与碳发生化学反应而生成甲基氯硅烷等杂质。等多晶硅长到一定厚度，就改通四氯化硅与氢气，利用淀积生成的多晶硅的高温，使四氯化硅与氢转化成三氯硅烷，而聚合物杂质沉积在温度比较低的喷

嘴、钟罩等处，而不影响三氯硅烷的纯度。

例如：14m³反应室，100根面积1cm²长2m硅种棒，淀积50h，直径达50mm，再切换成转化状态。转化25h，能生成纯净的三氯硅烷52000mol。

2、金属还原四氯化硅制多晶硅

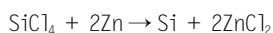
国外早有将四氯化硅用钠或铝等金属还原的专利，其中用四氯化硅作原料以金属锌还原的工艺，在上一世纪50年代美国杜邦公司就开发成功。近年来由于太阳能电池生产的需要，此工艺又引发人们兴趣，特别是日本有工业化生产的信息。

3、日本的锌还原路线的情况

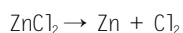
2006年9月有报道日本**チツソ**有计划要与新日矿金属控股和东邦钛业共同签订工业规模生产太阳能电池用多晶硅的协议，用的是CSS（CHISSO Solar-grade Silicon的缩写）技术，即将硅先进行氯化生成四氯化硅，再将四氯化硅用金属锌还原成纯度达6N的多晶硅。此技术是**チツソ**与NEDO（新能源和工业技术开发组织）于2002～2005年共同开发的。

2007年1月报道了由3家公司组建成立的日本太阳能硅公司的信息，他们使用的CSS技术，其过程分3步：

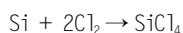
一是四氯化硅用金属锌还原



二是将生成的氯化锌电解成锌和氯



三是氯再与硅反应生成四氯化硅



从原子化学的观点，参与反应的只是硅、氯和锌，消耗的只是硅，参与反应的氯与锌进行电解回收循环使用的，没有需要处理的大量副产物。

有报道说该合资公司的规模比原计划有所提高：第一期的产能增至660t，2010年1500t，2012年3000t，2013年4500t，以后到1万吨。他们认为质量达到8N～9N的低成本的工艺有竞争优势。

有报道另有一家称为Solar Silicon Technology的日本公司，他们用的是SST法，实际上也是与前述的JSS法差不多。

只是稍微详细一点叙述了他们的工艺：用纯度为98%、细度为100～200μm的硅粉在流化床内与氯气反应成四氯化硅，之后进行精馏精制，将其他金属如铁、铝以及硼、三氯化磷等除去，得到4N以上的高纯四氯化硅。然后用金属锌还原以得到6N的多晶硅。以反应温度、气体比例等条件控制硅的形状，是针状、球状或是粉末状。说是SST法的反应时间快，不像西门子法要慢慢地长。

再有一点是称为SST法或CSS的金属锌还原四氯化硅的工艺不像西门子法会生成大量多种副产物，因此是不增加环境负荷，是成本低和比较节能的工艺。

由表可见，金属锌还原四氯化硅工艺与西门子法相比较电耗可降低一半，多晶硅生产中电力约占成本的20%。

综上所述，可以认为在日本金属锌还原四氯化硅的路线已经成熟到能进行工业化生产阶段了。我们国家也有这方面的研究，有学者说其中

SST法（金属锌还原四氯化硅）的工艺与西门子法比较

	SST法	西门子法
特点	● 锌蒸气还原四氯化硅 ● 硅连续生产 ● 反应效率高 ● 无副产物 ● 质量达6N～8N，作太阳能级硅无问题	● 氢气与三氯硅烷还原 ● 非连续生产且需大量电能 ● 反应效率差 ● 需要副产物四氯化硅的回收设备 ● 质量高：11N，用于半导体
设备费 (亿日元/1000t)	45	130～150
单位电耗 (kwh/kg)	40～45	120～130
制造成本	低	高

的难点氯化锌电解在实验室已经突破，这就有望进一步进行工业化生产。

金属锌还原四氯化硅是比较安全、无副产、环保和能耗低、成本低的工艺，可以生产出符合太阳能电池使用的多晶硅，如果国内能将此工艺开发成功，则现阶段有很大的现实意义：

四、新生代的太阳能电池的原料

近来，用改良西门子法以外的新路线以扩大太阳能电池原料的报道不绝于耳，报道比较多的是：

1、冶金级硅提纯为太阳能级的

在 2006 年，道康宁公司开发成功新的太阳能电池用的多晶硅，产品的牌号为 PV 1101 SoG。这种多晶硅是用冶金级硅为原料提纯的。但报道中说 PV 1101 SoG 是供掺混到传统的多晶硅中的。

2、甲硅烷 (SiH_4)

甲硅烷是生产无定形薄膜太阳能电池板的关键组分，以甲硅烷为原料制作称为下一代电池的太阳能薄膜电池的报道比较多，因为这是整个生产过程消耗的能量比传统的西门子法为低，没有大量四氯化硅副产问题和腐蚀问题，且硅的用量少，故成本比较低廉，且能将衍射光转化成电能，故是开发的重点。有报道说其年增长率可达 20%。

尽管甲硅烷的爆炸极限比三氯氢硅要宽，但与西门子法相比，有一定优势，是很有前景的路线。

日本 2010 年需甲硅烷 4100 吨，三井和德山曹达在大阪建产能 150 吨的甲硅烷工厂。德国赢创 (Evonik) 在日本四日市投资 200 亿日元 (1.7 亿美元) 建甲硅烷工厂，副产四氯化硅制白炭黑工厂，2011 年投产；挪威 REC 提供价值 10 亿美元的甲硅烷给用户。韩国 Sodiff 的产能目前是 400 吨，该公司有计划到 2011 年扩大到 2400 吨。

最近美国政府根据一项发展先进能源生产复苏的法案，宣布斥资 23 亿美元对列入 48C 的 183 个先进能源生产项目给予税收减免的额度，其中就有道康宁公司要为太阳能用的甲硅烷新建一个装置，获得 2730 万美元税收减免，其 60% 的产品将用于供应太阳能光伏电池。

3、CIGS (铜 - 镉 - 硒 - 碲化物)

CIGS 作为薄膜太阳能电池的原料的报道也比较多，如美国发展先进能源生产复苏法案资助 Stion 公司获得 3750 万美元税收减免，将生产高效率 (11% ~ 12% +) 玻璃基板 CIGS 薄膜光伏组件，将有助于美国的太阳能工业。

4、镉 - 碲材料

获得美国政府 1632 万美元税收减免的 First Solar 公司，将扩建生产薄膜太阳能电池组件的装置，并采用镉 - 碲薄膜作为半导体材料。与传统的结晶硅半导体材料相比，该半导体材料将太阳光转变成电力的效率更高。另一获得 1260 万美元税收减免的 Abound Solar 公司，也是用镉 - 碲半导体技术生产光伏太阳能电池板，该公司将新建一条生产线以扩大工厂的产能。

5、其他

此外，还有色素增感、有机薄膜太阳能电池以及为新生代太阳能电池原料配套的膜材料、特种涂料等化工材料以及寻找更廉价的原料路线，如用三氯硅烷制甲硅烷；二氧化硅制取多晶硅等等，不赘述了。





四氯化硅转化技术进展 及综合解决方法

李群生, 陈信, 王海川

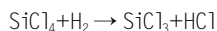
(北京化工大学化工学院, 北京, 100029)

前言

近年来, 采用改良西门子法生产多晶硅的技术在国内得到广泛的应用。在西门子法生产多晶硅的过程中, 通过测算, 每生产 1t 多晶硅将消耗 15 ~ 20t 三氯氢硅, 同时产生大约 15 ~ 20t 左右的 SiCl_4 。以 2 万吨多晶硅需求量计算, 2010 年国内多晶硅产业将副产 36 万 t 四氯化硅。所以 SiCl_4 的妥善处理就成了多晶硅产业发展必须解决的迫切问题。 SiCl_4 是无色透明有毒的液体, 具有难闻的窒息性气味, 极易与水反应生成二氧化硅和氯化氢, 如果不能有效地进行回收利用, 不仅多晶硅成本会居高不下, 而且有可能造成严重的环境污染, 同时也是对资源的一种浪费。因此有效利用 SiCl_4 、减少环境污染是当前必须解决得首要问题。解决这一问题的有效方法是将四氯化硅转化为三氯氢硅, 这也一直是全球各大多晶硅生产企业关注的焦点, 该法在处理副产物四氯化硅的同时, 还重新得到生产多晶硅的原料三氯氢硅, 从而没有量的限制, 而且在处理过程中产生的氯化氢可以回到三氯氢硅合成工序加以利用, 避免四氯化硅污染和前述方法可能产生的次生污染, 可谓是一举多得的好办法。因此, 各国的多晶硅企业都花费大量的人力和物力研究四氯化硅的还原工艺。目前国内外主要有两种方法: 热氢化和冷热化方法^[1]。

1 热氢化技术

热氢化技术是利用反应:



将四氯化硅还原生成三氯氢硅。在该工艺中, 还原反应器内采用石墨棒作为加热材料, 以电加热的方式将反应器内温度维持在 1250℃ 左右, 反应器内的压力在 0.25 ~ 0.40 MPa 的范围内。氢气流量与四氯化硅流量的比例为 (3 ~ 4):1, 充分混合后升温至 200 ~ 300℃, 通入反应器进行反应。该工艺的四氯化硅的单程转化率以及三氯氢硅的收率为 20% 左右。经过能量核算, 采用该工艺每生产 1kg 三氯氢硅耗电 6 ~ 8 kW·h。由于采用石墨作为加热材料, 在高温下石墨可能与四氯化硅和氢气发生反应, 生成氯代烷烃, 如氯甲烷、氯仿等, 这些氯代烷烃夹杂在生成的三氯氢硅中, 如果不完全分离, 将影响多晶硅产品的质量, 因此, 反应器中温度不能更高。这是该工艺单程转化率不高的主要原因。另外, 在较高的温度下, 四氯化硅可能与氢气发生反应, 生成少量的单质硅粉, 这些单质硅粉覆盖在高温石墨加热棒的表面并形成松散层, 可导致石墨棒间火花放电而损坏设备。这种技术已在四川新光硅业有限公司得到很好的使用。

德国慕尼黑的瓦克化学股份公司发表的专利^[2] (专利公开号为: CN101107197A) 给了我们一个四氯化硅热氢化反应制备三氯氢硅的装置, 其方法为: 含四氯化硅的反应物气体和含氢气的反应气体在 700 ~ 1500℃ 的温度下反应, 形成含三氯硅烷的产物混合物。该方法的特征在于, 产物混合物通过热交换器 3 冷却, 并且经由热交换器 3 除去的产物气体的能量可用于加热反应物气体。装置图如图 1

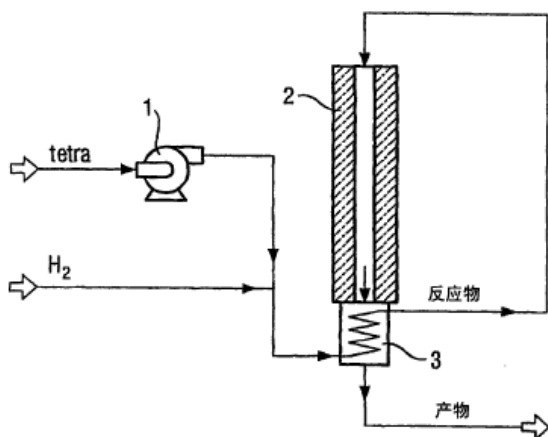
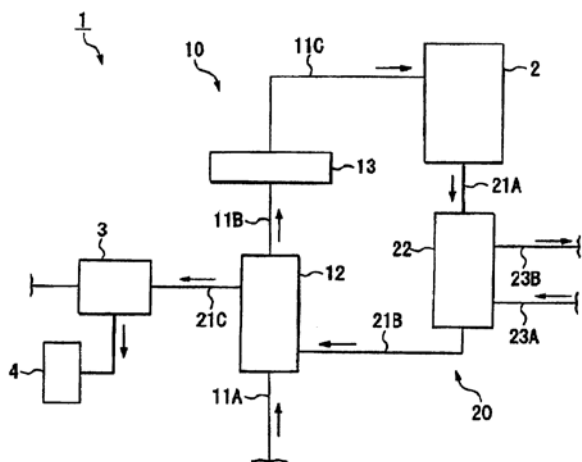


图1 四氯化硅热氢化反应制备三氯氢硅的装置



1- 三氯氢硅的制备装置；2- 反应室；3- 冷却器；4- 蒸馏装置；10- 气体供给机构；11A、11B、11C- 气体供给管路；12- 热交换器（预热设备）；13- 碳加热器；20- 生成气体导出机构；21A、21B、21C- 生成气体用的管路；22- 冷却装置（冷却设备）；23A、23B- 冷却水管路

图2 三氯氢硅的制备装置简图

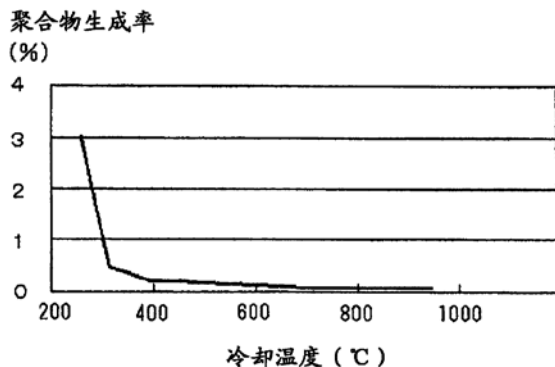


图3 聚合物生成率与冷却温度之间的关系曲线

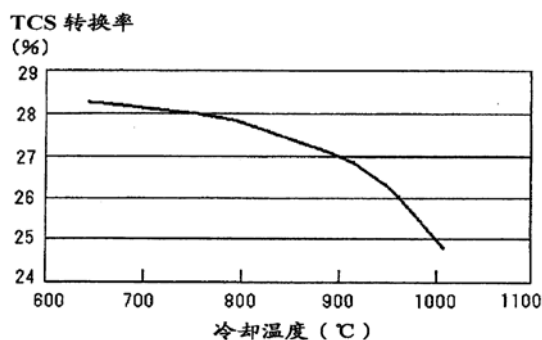


图4 TCS（三氯氢硅）转换率与冷却温度之间的关系曲线

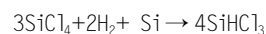
热氢化技术是将四氯化硅和氢气在 1250℃左右的条件下反应生成三氯氢硅和氯化氢。此技术必须辅以气体分离装置和三氯氢硅合成装置以分离反应产物和处理氯化氢，故其投资大、占地多。除此之外，热氢化技术还存在以下缺点：反应温度高、工艺流程复杂、装置操作难度大；加热器采用碳-碳复合材料，只能引进，成本高；对原料纯度要求高，无法解决多晶硅生产过程中副产的二氯硅烷；转化率低、能耗高^[3]。

日本三菱铁里亚尔株式会社的水岛一树等人^[4]也在其专利（专利公开号为：CN 101479193A）发明中详细阐述了三氯氢硅的制备方法和装置，所述三氯氢硅的制备方法包括：在装置1中使四氯化硅和氢在 900 ~ 1900℃下反应、生成含有三氯氢硅和氯化氢的反应生成气体，将由反应室2中导出的反应生成气体冷却到至 300 ~ 800℃，由此使反应生成气体的冷却速度适当，防止生成四氯化硅的逆反应和聚合物的副生物，在该冷却的反应生成气体和导入到反应室2中的四氯化硅或氢的至少一方之间进行热交换，进行预热。具体流程图如图2所示。

从图3显示的聚合物生成率和冷却温度之间的关系曲线和图4显示的三氯氢硅的转换率与冷却温度之间的关系曲线。我们可以看出该发明的可取之处除了可以利用反应生成气体的余热对导入到反应室内的上述四氯化硅或上述氢的至少一方进行预热外，同时设置对由反应室导出的反应生成气体进行冷却的设备，使冷却速度适当，从而可以防止生成四氯化硅的逆反应和聚合物的副生（超过 1200℃，反应生成气体中的三氯氢硅的一部分分解成氯化氢和中间产物 SiCl_2 ， SiCl_2 成为反应生成气体中的主要成分时容易产生聚合物），由此可以使热效率和三氯氢硅的转换率提高。因此，本发明在工业上有很好的应用前景。

2 冷氢化技术

该方法是使 SiCl_4 在铜或铁基催化剂下与 H_2 和冶金级硅粉在 400 ~ 800℃和 2 ~ 4Mpa 下进行反应：



原料中的硅粉采用冶金级产品，并通过预活化除去表面的氧化物，进一步提高 SiHCl_3 的收率。该反应采用流化床反应器，在反应器内设置一系列的水平挡板，可促进气体再分布，加强气固接触，使三氯氢硅收率增加 5% ~ 8%。此外挡板有助于减少反应器的磨损和腐蚀，有助于延长反应器的寿命。

中国有色工程设计研究院的沈祖祥等人将四氯化硅在镍触媒存在下，用氢进行氢化，转化为三氯氢硅^[5]。具体方法是，先将镍粉与硅粉按质量比 1% ~ 10% 混合均匀后，置于活化器中，在氢气气氛中及 20 ~ 420℃ 连续变化条件下，对触体进行活化处理；在氢化反应器中，将摩尔质量比为 1 ~ 10 的 H_2 与 SiCl_4 混合气通过经活化处理的媒体（镍粉与硅粉混合物）层，将 SiCl_4 氢化，转化为三氯氢硅。反应温度控制在 400 ~ 500℃，压力在 1.2 ~ 1.5Mpa，接触时间为 10 ~ 100s。实施结果见表 1，具体流程图如图 5 所示。

表 1 四氯化硅转化生成三氯氢硅的实验结果

反应条件及一次转化率				
$\text{H}_2:\text{SiCl}_4$	温度 /℃	表压力 /Mpa	一次转化率 /%	
1	1:1	500	1.5	15
2	5:1	500	1.5	35
3	10:1	500	1.5	30
4	2:1	400	1.5	~19
5	2:1	450	1.5	~25
6	2:1	500	1.5	35
7	2:1	500	1.35	25
8	2:1	500	1.2	18

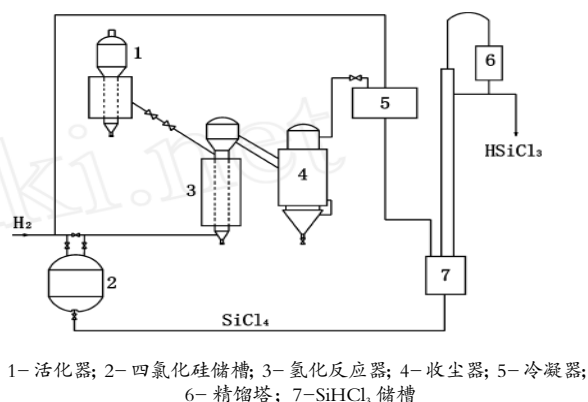
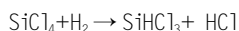
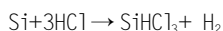


图 5 四氯化硅转化生成三氯氢硅的流程图

研究发现，若使反应在 HCl 存在的条件下进行可提高 SiHCl_3 的收率，并且控制原料比 $\text{HCl}:\text{SiCl}_4$ （摩尔比）=0.5 ~ 1， $\text{H}_2:\text{SiCl}_4$ =0.6 ~ 2 时有利于提高 SiHCl_3 的收率。反应方程式如下：



Leslaw 等研究发现^[6]，控制 HCl 气体的停留时间为 SiCl_4 停留时间的 0.1% ~ 50%，可在不加催化剂的条件下提高三氯氢硅的收率，同时减少 SiCl_4 的循环量。控制停留时间的方法有 2 种：

1) 使 SiCl_4 和 H_2 的混合气体从反应室下方的分布器加入， HCl 气体从反应室上方的供气装置引入，并调节气体的流量；2) 使 HCl 气体从反应器上方的固体旋风分离器高速引入，速度为保持粒子不产生流态化的最大流速的 1.5 ~ 5.0 倍。在用上述方法生产三氯氢硅时遇到的最大问题是催化剂的夹带流失和催化剂与 Si 粒子发生结块，破坏流态化。

为了解决上述问题，可采用如下方法^[7]：使用平均粒径 100 ~ 600 μm 的 Si 粒子，且满足催化剂平均粒径为 Si 粒子平均粒径的 1/1000 ~ 1/30，反应前使 Si 与催化剂在一个混合器中充分混合；为防止 Si 粒子表面形成氧化层。混合在 N_2 保护下进行，温度优选 130 ~ 150℃。该方法不仅可以防止催化剂与 Si 粒子的粘附还可以除去反应物中附带的水分。

陈维平等人介绍了一种制备三氯氢硅和多晶硅的改进方法和装置，其流程图如下^[8]：

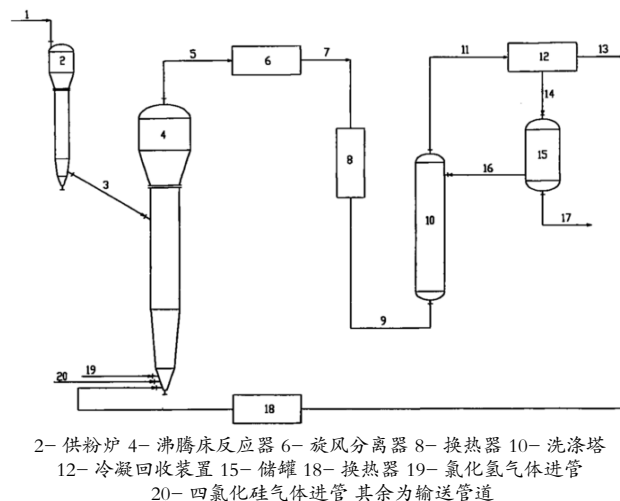


图 6 氯氢化流程图

该方法在生产中加入了氯化氢。该装置将冶金硅在供粉炉中加热到 300 ~ 500℃，然后进入反应器；通过外部加热装置将四氯化硅汽化、加热，形成温度为 160 ~ 600℃ 的四氯化硅气体；通过外部加热装置将氢气预热到 300 ~ 600℃；控制进入反应器的 $\text{H}_2:\text{SiCl}_4$ （摩尔比）=1 ~ 5，氯化氢与四氯化硅的摩尔比为 1 ~ 20，并使反应器保持在 400 ~ 600℃ 的温度和 1.0 ~ 3.0MPa 的压力。该方法能有效的降低生产多晶硅的成本。

3 四氯化硅综合解决方案^[9]

3.1 政策调控

国家实行“宏观调控”政策，利用政府的职能，制定一定的



相关法律条文,明确四氯化硅工业生产的奖惩措施,从源头上根本解决四氯化硅生产过剩的问题,其中主要包括:

(1) 政府相关部门应制订相关政策,鼓励一些已经规模化、集约化、技术水平高、科技含量高、能耗低、环保设施齐全可靠的生产多晶硅、三氯氢硅的装置建设;

(2) 政府相关部门应该制定相应四氯化硅实际产量控制指标,对过剩四氯化硅出路不能解决或解决不好的,已建成装置要限期整改;在建或拟建的,应坚决取缔;

(3) 鼓励将四氯化硅转化为三氯氢硅的技术开发和技术进步,利用国家的资金尽快开发出成熟的技术,同时我们也可以适当引进国外先进的技术和设备。

3.2 生产多晶硅

通过技术创新,争取在多晶硅生产过程中,最终实现很少或无四氯化硅生成。主要措施:

- (1) 减少多晶硅生产过程中四氯化硅的实际生成量;
- (2) 探索提高四氯化硅转化为三氯氢硅的技术水平;
- (3) 探索降低多晶硅生产过程中三氯氢硅的单耗技术。

3.3 生产三氯氢硅

从化学热力学、工程技术、工艺过程等方面着手,通过技术创新,提高三氯氢硅生产的技术水平,降低四氯化硅产出量。

3.4 四氯化硅的其它利用方法

(1) 作为制造气相白炭黑的主要原料。大型三氯氢硅生产装置产出的四氯化硅较多,采取就地建设相应规模气相白炭黑生产装置,生产气相白炭黑并回收氯。

(2) 作为生产特种有机硅单体的原料。将四氯化硅转化为价

值更高的有机硅特种单体,用于合成某些特种的有机硅材料。

(3) 合成其它有机硅产品。四氯化硅可以通过醇解、醇解后再水解、杂缩等反应生成其它有用的有机硅产品并回收氯。

(4) 四氯化硅制成光纤级。 SiCl_4 作为生产光纤预制棒的基础原料,其质量好坏直接影响光纤传输的质量,必须最大限度脱除引起光纤吸收损耗的杂质。德国 Merck 公司给出了一个光纤级四氯化硅的质量标准见表 2:

表 2 德国 Merck 公司光纤用高纯原料的质量标准^[10]

材料	金属含量 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)					非金属含量 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		
	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	SiHCl_3
SiCl_4	<1	<2	<1	<5	<0.5	<1	<2	<5
GeCl_4	<2	<5	<2	<5	<2	<2	<10	—
POCl_3	<1	<5	<1	<10	<2	<5	<5	—

光纤级四氯化硅采用工业级的四氯化硅作为原料,经第一次精馏,水处理,第二次精馏,再经充装工艺后获得光纤级高纯四氯化硅^[11]。实现四氯化硅的国产化、进一步降低光纤的生产成本,是光纤制造业发展的必经之路。

参考文献

- [1] 吕咏梅,罗鹏举,姚德.四氯化硅工业应用研究进展[J].氯碱工业,2008,44(5):25-31
- [2] 瓦克化学股份公司.通过四氯硅烷的热氯化反应制备三氯硅烷的方法:中国:CN 101107197A.2008-01-16
- [3] 陈涵斌,李育亮,印永祥,等.四氯化硅转化技术的现状与发展趋势.氯碱工业,Vol.45,No.4 Apr.,2009
- [4] 水岛一树,清水祐司等.三氯硅烷的制备方法和三氯硅烷的制备装置:中国,CN 101479193A[P].2009-07-08
- [5] 沈祖祥,毋克力,严大洲,刘建军,汤传斌,等.四氯化硅氯化生产三氯氢硅的方法:CN 1436725A.2008-08-20
- [6] Lealaw M, Sigurd B, Torsten S, et al. Method for producing trichlorosilane [P]. 美国专利:US 0047793A1, 2004-03-11.
- [7] Andreas B, Rainer W. Method for producing trichlorosilane [P]. 美国专利:US 0028593A1, 2004-02-14.
- [8] 陈维平.制备三氯氢硅和多晶硅的改进方法和装置:CN 101143723A.2008-3-19
- [9] 刘莉,王跃林,吴利民,等.一种多晶硅生产过程中的副产物综合利用的方法:中国.1850599A[P].2006-04-29
- [10] 孙福星,王铁艳,袁琴,韩国华,耿宝利等.国内外光纤用 SiCl_4 研究进展[A].北京:稀有金属,2008:513-517
- [11] 张严等.光纤级高纯度四氯化硅生产方法:中国,CN 1958445A[P].2007-05-09



四氯化硅氢化进展

葛士彬¹ 杨春晖¹ 周大荣² 张磊¹

(1. 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001; 2. 无锡中彩科技有限公司, 无锡 214183)

随着地球矿物资源的加速消耗, 人类能源危机不断加重, 中国目前正大力提倡低碳经济, 努力开发新能源、绿色能源、清洁能源, 而太阳能作为一种绿色、清洁的能源, 它的利用与开发对减少温室气体的排放及发展低碳经济模式具有重大意义。

目前, 全球光伏产业用量最大的太阳能电池仍是硅太阳能电池, 而单晶硅太阳能电池转换效率高、技术较为成熟, 在大规模应用和工业生产中仍占据主导地位, 太阳能级多晶硅作为其生产原料, 需求量很大, 2010 年的国内多晶硅产量预计会超过 30000t。国内生产多晶硅的企业几乎都采用改良的西门子法^[1], 在生产过程中会产生大量的副产物—四氯化硅(生产 1t 多晶硅会产生 15~20t 的四氯化硅, 如果四氯化硅得不到很好的处置, 会对环境造成极大的危害, 而四氯化硅的处理特别是氢化技术几乎都被国外企业所垄断, 致使四氯化硅的氢化成本很高, 国内多晶硅企业由于成本问题在建设过程中很少有氢化处理线, 以致多晶硅行业被冠以高污染、高成本行业。因此, 妥善的处理和利用四氯化硅, 使之变废为宝, 不仅对改善环境有重大意义, 更对多晶硅企业的可持续发展影响深远。

本文详细介绍了四氯化硅氢化的技术的发展过程, 各种氢化技术存在的问题, 以及四氯化硅氢化的发展方向。

1 四氯化硅氢化技术的出现

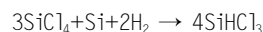
1945 年, 美国通用电器公司 (General Electric Company) 的 Hurd 等^[2]发现, 将四氯化硅和氢气的混合气在 400℃时通过 20

目的铝颗粒后, 产物中出现了 25% 的三氯氢硅, 由此揭开了四氯化硅氢化的序幕。

2 四氯化硅氢化技术的发展

2.1 冷氢化技术

冷氢化技术最早由美国 UCC 公司首先开发应用, 是指反应温度较低、存在硅粉并且加入催化剂来对四氯化硅进行氢化的技术, 反应方程式如下:

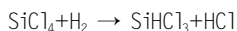


Wagner 等^[3]将 H_2 与 SiCl_4 摩尔比为 3:1~4:1 的混合气体, 在 400~525℃, 500~1500PSI 时通过固定床反应器, 10%~25%wt 的 Cu 或者 Ni 作为催化剂, 催化剂在硅粉的表面与硅形成合金, 发现冷凝的产品中有 16%wt 的三氯氢硅。Bulan 等^[4]使用了 CuCl 及 Fe 作为催化剂, H_2 与 SiCl_4 的摩尔比为 1.85:1, 反应温度为 500℃, 气体流速 0.41m/s, 保留时间 11.8s, 使用 CuCl 为催化剂时三氯氢硅产率为 12.8%wt, Fe 为催化剂时产率为 10.8%wt。冷氢化的反应是个可逆过程, 操作条件复杂, 三氯氢硅产率较低, 反应压力较高, 设备昂贵, 反应中硅粉很难完全分离出去, 对设备和管道危害较大, 催化剂与硅粉表面的硅形成硅合金的过程比较复杂, 并且由于催化剂的颗粒较小, 反应过程中催化剂的损失比较严重, 而催化剂一般都较贵, 使生产成本增加。另外, 催化剂如 Cu 的处理还有可能引起环境污染。国内个别多晶硅生产企业从国外购入采用该工艺的生产设备, 但由于安全原因而放弃了

使用^[5]。

2.2 热氢化技术

热氢化技术是在高温下，将 SiCl_4 与 H_2 以一定的比例混合，通入使用等静压石墨带作为加热材料的还原反应器中进行反应，反应方程式如下：



Rodgers^[6] 等将 H_2 与 SiCl_4 摩尔比为 3:2 的混合气体，通入 1000℃ 的还原反应器中，控制气体流速使之在反应器内停留 6.5s，四氯化硅的转化率为 12.5wt。Weigert^[7] 等使用 H_2 与 SiCl_4 摩尔比为 5:1 的混合气体，在 1100℃ 进行还原反应，保留时间 1.5s，反应产物在 0.05s 内温度降低到 300℃，三氯氢硅的产率为 37.1%mol，提高了还原温度以及 H_2 与 SiCl_4 的摩尔比，通过快速降温改变反应平衡方向，反应的产率得到较大的提高，但由于要急速冷冻来改变反应平衡的方向，因此对冷冻的效果要求很高，能耗相对消耗也很大。Kogyo 等^[8] 将还原的温度提高到 1200~1400℃，并且降低了 H_2 与 SiCl_4 的摩尔比，反应产物在 1s 之内冷却到 600℃，但能耗仍然很大。Pfluegler 等^[9] 同样采用快速低温冷却反应产物破坏反应平衡的方法来氢化 SiCl_4 ，反应温度 900~1300℃，压力 1.4~2.4MPa，保留时间 0.1~10s，反应产物在 0.1~10s 降低到 300℃，三氯氢硅的产率最高达到 19.8wt。热氢化的设备在国外是比较成熟的，Burgie 等^[10, 11] 提及了一种四氯化硅热氢化的设备，还原炉内使用石墨带作加热器，在压力和温度快速变化时，还原反应器很容易损坏，特别是作为加热器的石墨带，还有可能给三氯氢硅带来碳污染。因此在石墨带上涂覆 SiC 或者 SiN 层，SiC 的膨胀系数与石墨接近，因此热力学延展不会引起涂层的破碎，SiC 的性质十分稳定，使石墨带的寿命极大的提高。



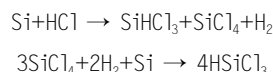
Toshiyuki^[12, 13] 改进了四氯化硅热氢化还原炉的进气方式，使热量尽量集中，热量更有效的被利用，能耗降低，节约成本。

热氢化反应需要在 900~1400℃ 甚至更高温度以及 1.0~3.5MPa 的高压下进行反应，能耗很大，而且由于反应器的加热装置是等静压石墨带，在高温高压是很容易形成甲烷等气体，在

生产多晶硅的闭路循环中会给多晶硅带来碳污染，等静压石墨带以前被国外企业所垄断，价格较高，虽然中南大学的等静压石墨生产技术已基本达到使用要求，但距离国际先进水平差距仍较大，寿命较低，经常需要更换，使成本增高。虽然四氯化硅技术成熟，转化率较高，但其能耗高的缺点难以克服，其应用受到很大限制。目前，国内的新光硅业等多晶硅企业正在使用热氢化技术。

2.3 氯氢化技术

氯氢化技术是在冷氢化技术的基础上加入 HCl，进一步降低反应的温度以及提高三氯氢硅产率。反应方程式如下：



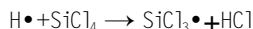
Bulan 等^[14] 使用 1%~5wt 的 Cu 或 Fe 的氯化物或者氧化物作为催化剂， H_2 与 SiCl_4 摩尔比为 0.6:1~2:1，HCl 与 SiCl_4 的摩尔比 0.5:1~1:1，反应温度 450~600℃，反应压力 0.1MPa，保留时间 1.7s，实验中发现，催化剂与硅粉混合方式对反应的效率影响很大，若将催化剂（如 CuCl）与硅块一起粉碎、混合，随着反应时间的增加，三氯氢硅的转化率可以保持在 12.1%，如果先粉碎硅块再与催化剂进行混合，三氯氢硅转化率在前 30min 为 5%，之后降至 0.4% 并一直保持。Mleczko 等^[15] 在 510℃，总压力 1bar 下， H_2 与 SiCl_4 摩尔比为 2:1，其中含有 20vol 的 N_2 ，4vol 的 HCl，进行氢化反应，使用了两种混合气体的进气方式，一种以反应器底部气体分布器的方式进气，一种以反应器第二气体分布器的方式进气，该气体分布器进气口在流化床扩大段下 1cm 处。结果发现，前一种进气方式获得了 9.4% 的产率，HCl 的转化率达到 95%，后一种进气方式产率为 11.4%，但 HCl 的转化率只有 80%。实验中可以看出，流化床反应器的进气方式对产率的影响较大，说明在流化床的扩大段下侧 1cm 左右是反应发生的主要区域，在该处进气，三氯氢硅的产率会比较高。Ingle^[16, 17] 把四氯化硅氢化分成两步，第一步将 SiCl_4 与 H_2 的混合气在 500~700℃ 时通过硅粉，第二步将第一步过程中生成的 SiHCl_3 以及残余的 SiCl_4 以及 H_2 在 300~350℃ 继续通过硅粉，同时加入 HCl 气体，两步反应中都可加入催化剂如 CuCl 等，结果发现，两步反应三氯氢硅的总产率达到 33%。这种氯氢化方式的三氯氢硅产率较高，但在实验过程中发现，若要三氯氢硅产率高，反应仍需要较高的压力，这样成本较高，若降低压力，很难维持流化状态，三氯氢硅产率降低，同时反应仍需要较高的温度，能耗较大。

由于反应中存在硅粉，很难将其完全分离，设备和管道会经常发生堵塞，并且产品中的金属氯化物含量增加，后期生产多晶硅带来金属杂质，转化效率较低。氯氢化反应温度较低，能耗小，加入了 HCl，提高了硅粉利用率，对硅粉的纯度要求低。相比较热氢化和冷氢化，氯氢化成本较低，能耗较小，应用前景较好，

国内已有厂家开始使用该技术。

2.4 高压等离子体氢化技术

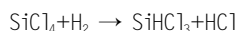
高压等离子体解离氢气形成氢原子后活性很高,很容易与 SiCl_4 反应生成 SiHCl_3 。反应方程式如下:



Sarma 等^[18, 19]在高压等离子体反应器中,使用 H_2 与 SiCl_4 摩尔比 4.2:1,射频功率(RF) 1.7KW, SiCl_4 的进料速度 10.7g/min,三氯氢硅的产率为 41.3%,四氯化硅的总产率 49.9%,反应中可以加入 B_2H_6 作为催化剂以提高 SiHCl_3 的产率。Gusev 等^[20]同样采用了该方法来合成三氯氢硅,射频电源的功率为 340 W,射频频率 40.68 MHz,放电区域有效功率为 110~120 W,三氯氢硅产率可达 60%。虽然这种方法获得的三氯氢硅产率很高,但只目前只适合在实验室使用,工业上很难大规模生产。

2.5 催化氢化技术

催化氢化是将 SiCl_4 与 H_2 的混合气体通过负载了催化剂的分子筛,生产三氯氢硅的技术。反应方程式如下:



Bohmhammel 等^[21]使用了 ZSM-5 做为催化剂的载体,将第 II 主族元素的氯化物或稀土化合物溶于溶剂如水中,将 ZSM-5 浸渍其中一段时间,然后在加热条件下通入氢气干燥,在 845℃,0.15~0.25MPa, H_2 与 SiCl_4 摩尔比 8:1,反应器出口流速 7L/h,三氯氢硅的转化率达到 23.2%。而在 H_2 量较少,温度较低的时候,三氯氢硅同样可以有较高的产率。Bohmhammel 等^[22]将铈、钼、钨或其合金制作成还原反应器的加热器,这些金属本身就对四氯化硅氢化具有催化作用,氢化可以直接在其表面发生,可降低氢化的温度和压力,使用钨做加热器,表面积 5.6cm²,加热功率 80W,压力 0.15~0.25MPa, H_2 与 SiCl_4 摩尔比 6:1,三氯氢硅产率达到 23.4%,不仅能耗低,氢化效率也高。

这种方法是最近几年才出现的一种四氯化硅氢化技术,反应的温度压力都较低,因此对反应设备的要求较低。三氯氢硅的产率随着 H_2 含量的增加而增大,但在 H_2 含量较低的情况下,反应产率仍较高。由于这种类型的反应,催化剂较易失活,因此对 H_2 和 SiCl_4 的纯度要求较高,以降低杂质使催化剂失活。

总体来说,催化氢化技术是目前最有应用前景的氢化技术,反应的温度压力较低,设备要求低,能耗低,反应产率较高,副反应少,后期处理较容易。但目前该技术仍被国外所垄断,国内还没有该技术。

3 结语

当前,资源和能源短缺问题已经在大多数国家甚至全球范围内出现,环境问题更是危及到人类的生存。太阳能是一种清洁、

绿色、可再生的能源,但在生产太阳能电池所需的原料多晶硅时,产生的副产物四氯化硅却会对环境造成极大的危害,而处理这种副产物最好的方式就是持续的把四氯化硅转化成三氯氢硅继续进行还原,生产多晶硅。

氢化核心技术大多被国外企业所掌握,国内只有少许企业拥有氢化技术,基本都是热氢化和氯氢化技术,不仅设备昂贵,而且能耗很高,成本较高。而催化氢化技术是目前最值得研究的技术,不仅设备简单,能耗低,三氯氢硅的产率也不低,但催化剂是整个技术的难点,笔者目前正致力开发氢化催化四氯化硅技术。

参考文献

- [1] 梁骏吾. 电子级多晶硅的生产工艺 [J]. 中国工程科学. 2000,2(12): 34-39
- [2] Dallas T. Hurd, Schenectady, N. Y. Hydrogenation of halogenosilanes[P]. US 2406605, 1946-8-27
- [3] George H. Wagner, Kenmore, et al. Hydrogenation of halogenosilanes[P]. US 2595620, 1952-5-6
- [4] Andreas Bulan, Rainer Weber, et al. Method for producing trichlorosilane. US 2004/0101463, 2004-5-27
- [5] 陈涵斌, 李育亮, 印永祥. 四氯化硅转化技术的现状与发展趋势 [J]. 氯碱工业, 2009,45(4): 27-31
- [6] Michael A. Rodgers, Tempe, Ariz. Process for production of polycrystalline silicon[P]. US 3933985, 1976-1-20
- [7] Wolfgang Weigert, Eugen Meyer-Simon, et al. Process for the production of chlorosilanes[P]. US 4165363, 1979-8-21
- [8] Wada Tetsuya, Nakajima Masahiko, et al. Manufacture of trichlorosilane[P]. JP 60081010, 1985-9-5
- [9] Bernhard Pfluegler, Robert Ring. Method for the production of trichlorosilane[P]. US 2010/0008842, 2010-1-14
- [10] Richard A. Burgie, Patrick J. Harder, et al. Process for hydrogenation of tetrachlorosilane[P]. US 5422088, 1995-6-6
- [11] Richard Anthony Burgie, Eric Michael Fleming. Chlorosilane and hydrogen reactor[P]. US 5906799, 1999-5-25
- [12] ITO Hideo, et al. Trichlorosilane production apparatus[P]. EP 2000434, 2008-12-10
- [13] IISHII Toshiyuki, ITO Hideo, et al. Trichlorosilane production apparatus[P]. EP 2003092, 2008-12-17
- [14] Andreas Bulan, Rainer Weber, et al. Method for producing trichlorosilane[P]. US 2004/0022713, 2004-2-5
- [15] Leslaw Mleczo, Sigurd Bucholz, et al. Method for producing trichlorosilane[P]. US 2004/0047793, 2004-3-11
- [16] William M. Ingle, Marilyn S. Peffley, et al. Trichlorosilane production process[P]. US 4526769, 1985-7-2
- [17] Ingle William M., Peffley Marilyn Sue, et al. Trichlorosilane production process and equipment[P]. EP 0133209, 1984-6-19
- [18] Kalluri R. Sarma, M. John Rice, et al. High pressure plasma hydrogenation of silicon tetrachloride[P]. US 4309259, 1982-1-5
- [19] Kalluri R. Sarma, Charles S. Chanley. Process for the hydrogenation of silicon tetrachloride[P]. US 4542004, 1985-9-17
- [20] A V Gusev, R A Komev, A Yu Sukhanov. Preparation of trichlorosilane by plasma hydrogenation of silicon tetra-chloride[J]. Inorganic Materials, 2006(42): 1123-1126
- [21] Klaus Bohmhammel, Sven Koether, et al. Process for preparing HSiCl_3 by catalytic hydrodehalogenation of SiCl_4 [P]. US 2009/0035205, 2009-2-5
- [22] Klaus Bohmhammel, Sven Koether, et al. Method for the production of HSiCl_3 by catalytic hydrodehalogenation of SiCl_4 [P]. US 2007/0173671, 2007-7-26

高纯四氯化硅供应系统在光纤预制棒生产中的应用

李东升, 龚小雷
(上海正帆科技有限公司, 上海 201108)

随着 3G 网络以及光纤到户 (FTTH) 的不断普及, 光纤成为全球通信技术发展主要趋势。这促使我国光纤制造工艺在近几年得到了突飞猛进的发展。但目前我国光纤预制棒近 90% 依赖进口^[1]。特别是外包层, 因受到沉积效率较低等技术的困扰, 制造成本一直居高不下。四氯化硅是生产预制棒的主要原料, 占预制棒成本的 30%^[2]。光纤用高纯四氯化硅主要通过多晶硅副产物经二级精馏提纯获得。

1 供液系统的整体设计和规划

常用的预制棒制造工艺主要有 OVD、VAD、MCVD、PCVD 四种^[3]。高纯 SiCl_4 液态原料主要用于沉积预制棒的芯层和包层。影响原料沉积质量的主要关键因素有原料的压力波动、流量波动及温度波动, 而压力、流量和温度三者本身又是密切相关的。导致压力波动的主要因素在于液态原料供应 (供液) 系统的设计, 其不仅包括了管网系统设计也包括了设

备本身的配置, 这两者在供液系统整体规划和设计中起到决定性作用。

目前整个供液系统的配置方式主要有两种: a. 通过精馏工艺直接提纯原料后将高纯的原料通过充装设备储存在收集罐, 经过泵等部件将原料输送至分流设备, 再配送至工艺设备的各个使用点 (如图 1)。b. 比较普遍的方式是外购高纯 SiCl_4 原料, 通过供液柜、分流装置输送至使用点 (如图 2)。未来的趋势将会是直接采用工业级的原料, 经现场提

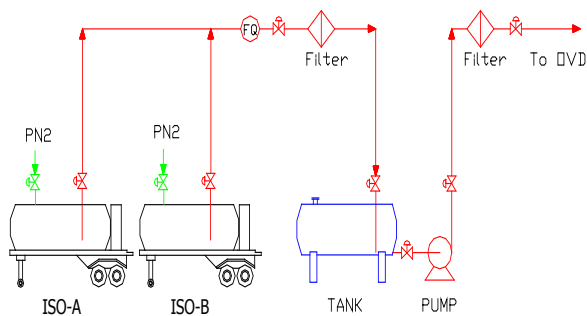


图 1 采用屏蔽泵供应的 SiCl_4 流程图

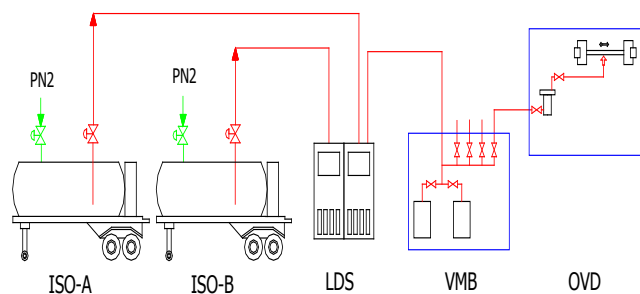


图 2 采用氮压供应供应的 SiCl_4 流程图

纯制备高纯 SiCl_4 来满足预制棒制造工艺的需求,这将大大降低预制棒制造成本。

2 管网系统设计的目标

供液系统中的管网系统设计的目标是通过合理优化管道走向及设备布置,尽可能减少压力损耗,同时便于系统维护及后期改造,最终满足工艺对于压力和流量的需求。流量是供液系统设计先决考虑的因素,尤其是 SiCl_4 系统,其在各种预制棒制造工艺中生产的用量都非常大,因而一定要选择合适管径的管道、管件及足够流通量的阀件;其次液体的输送尽可能保证原料罐、设备(源设备、分流设备、缓冲装置及工艺设备)在同一层高上,管道走向尽量减少弯头数量、避免 U 型弯的存在(因为 U 型弯容易导致系统维护时液体难于置换干净,另外也是原料中颗粒等不纯物累积的地方)。

3 输送设备配置的要害

输送设备是整个供液系统的关键,其主要包括屏蔽泵、源供液柜、分流(缓冲)装置、汽化精密流体控制设备及相关辅助设备组成。

3.1 屏蔽泵

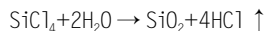
屏蔽泵的电动机和泵封闭在一个腔内,电动机转子浸泡在输送介质中,定子被焊接内套与介质隔开^[4]。四氯化硅直接在泵和屏蔽电机中循环流动无需机械密封屏蔽隔离,实现了超低噪音和零泄漏流体的目标。屏蔽电泵最大的特点是无泄漏。屏蔽电泵适应性能好,可以采用卧式、立式、逆循环等多种结构形式,以满足现场需要。由于屏蔽电机采用滑动轴承和无冷却风扇,故运转时噪音低。可配置智能轴承检测器,检查轴承磨损、电机转向、缺相、短路等异常情况。

3.2 源供液柜

源供液柜由原料罐和带自控功能的输送面板组成,其原理是将高纯氮气作



为压送气源压入原料罐,将液态原料压出。源供液柜的设计首先要避免死区的存在,这是因为输送设备在使用过程中需要经常进行换源等维护操作,过多的死区将会使系统很难被置换干净,且在系统拆卸时还会造成安全问题及双向污染问题。另外,需要配备氮气压送支路及吹扫支路,并配有文丘里抽真空装置作辅助吹扫置换用。吹扫氮气和压送氮气的纯度要求必须是 7 N 级别以上的高纯氮气,水分含量在 100×10^{-9} 以下,因为水分会直接和原料反应,生成酸性气体和颗粒物(SiO_2),而颗粒物是导致部件失效的主要物质。其具体反应方程如下:



此外,为了保证工艺的不间断性,设置一用一备的功能。特别是 SiCl_4 ,原料罐往往使用 ISO 槽车,重达 20 t,需要配备带信号输出的电子秤作为空瓶满瓶切换的逻辑依据,实现源的不间断供应。设备的自控程序是设备稳定工作的核心,建议采用全自动供应及维护功能的程序作为设备运转的软件,以便大大提高工作效率,避免人工操作带来的繁琐及误操作。

3.3 分流(缓冲)装置

分流(缓冲)装置在输送系统内也十分重要。 SiCl_4 系统,无论是芯层沉积还是包层沉积,原料的用量都很大,而芯层沉积对于流量控制的要求更为苛刻。若管网系统本身结构存在压损及相关外部因素未能保证压力及流量的恒定,往往会导致沉积流量不稳定,密度不均匀,而造成产品的失效。因此,建议一般在分流装置上配有缓冲罐,来缓解管网系统缺陷造成的压力、流量的不稳定,以保证末端使用点原料的恒定输送。多支路的设计可满足多台沉积设备的使用需求,同样在分流装置中也需要配备氮气等压送及吹扫支路,并配有文丘里抽真空装置作为系统的辅助组成,实现装置对于维护置换的需求。合理逻辑结构的控制程序是系统稳定工作的保障技术措施。

3.4 汽化装置

汽化装置是工艺设备的核心组成部分,是整个系统能否生产出合格预制棒的核心设备,将直接影响到沉积后预制棒的光学性能。

传统工艺是采用携带载气鼓泡的方式输送 SiCl_4 。由于上述方式首先需要控



制载气的品质和流量,载气品质的差异和流量控制的不稳定将直接导致无效沉积,而且载气进入 SiCl_4 后携带出气态的蒸汽是不同介质的混合,使蒸汽的密度往往无法保证均匀一致,也会导致沉积失效,因而后来业界认为这种输送方式不精确。

现在我们采用直接加热原料产生蒸汽的方式来进行沉积。汽化装置由原料加热罐、输送阀组面板、高精度质量流量计、加热系统及控制系统组成。加热罐原料的供给必须是实时不间断的,保证原料加热罐内原料液位的恒定,从而保持蒸汽密度的均匀^[5]。这可以依靠自动补液系统及液位控制装置来实现。另外原料加热罐内的加热装置必须是耐高温的加热材料,且配有温度测量装置并能回馈信号,这样可以使加热装置在液体超温时停止加热,保证系统安全。输送阀组面板结构的搭配也是系统稳定工作和便于维护的关键组成,必须有吹扫维护支路及文丘里抽真空辅助装置。面板的设计必须紧凑简洁,避免积液死区。高精度的质量流量计必须选用耐高温的产品,且有良好的响应及回馈,毕竟质量流量计输送的流量是直接关系到预制棒合格与否的关键参数。加热系统由PID参数控制,通过温度传感部件的温度回馈可以精确地控制加热原料的温度,保证原料加热温度的恒定。控制系统是装

置工作的先决条件,其对自控工程师的编程能力有很高的要求,而且程序的前期调试、各种功能检测和错误修复等工作需要长时间重复进行,以保证系统长时间工作的稳定、可靠。整个汽化装置与原料接触的所有部件必须有电伴热系统加热,防止蒸汽的液化导致部件的失效。

由于原料不纯、压送气体水分含量偏高、系统设计缺陷、系统频繁拆卸暴露等都是导致部件失效的主要原因,这些情况直接导致质量流量计的堵塞、阀门的内漏和系统的污染,因此我们要从整体上去考虑系统布局,避免设计缺陷和原料纯度问题所带来工艺的不稳定性和故障。

4 结论

预制棒制造采用化学气相沉积工艺,这对于介质和输送系统的要求极高,是属于半导体级高纯输送系统;预制棒制造工艺本身对于原料输送(供液系统)的精度要求也非常苛刻。因此从系统规划开始就需考虑,应根据工艺路线、规划产能、设备数量选择合适的系统方案。原料输送本身是一个由粗到细、有简单到复杂的过程,需要从输送路线的各个环节去分析问题并提出有效方案,而每个环节都环环相扣,任何一个环节出了

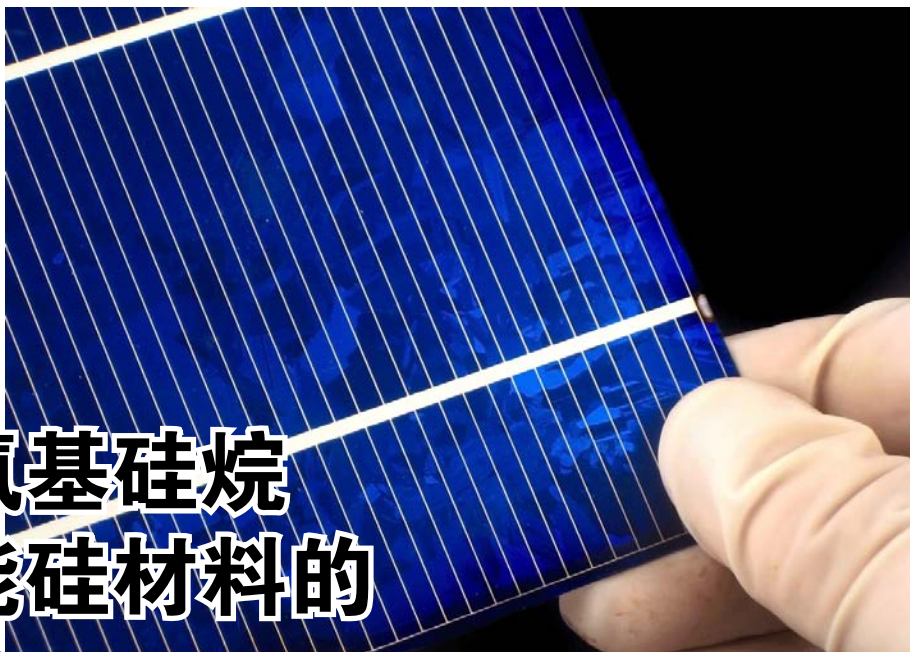
问题都将给工艺带来故障,甚至使工艺失效,无法做出合格产品。

系统设计过程对于设计人员和设计团队有极高的要求,整个团队需要精通化学品的理化性质、流体系统设计的基本概念、纯度的控制、材料性能、自控原理、热力学原理等多方面知识,才能设计出满足工艺要求的精密流体输送系统。总之,精密流体输送系统的设计跟预制棒本身各种参数的要求互为因果,相互制约。精密流体输送系统将在光纤预制棒工艺中将扮演着极其重要的角色。这也是预制棒制造技术发展和沿革过程中光纤预制棒工作者的重要工作。

[参考文献]

- [1] 朱君灏, 90% 依赖进口 预制棒产业化瓶颈急需打破 [J], 中国电子报. 2009 年 7 月 28 日
- [2] 朱君灏, 原材料本地化 新工艺路线: 光纤预制棒产业突破口 [J], 中国电子报. 2008 年 7 月 22 日;
- [3] 唐仁杰, 光纤预制棒发展的回顾与展望 [J], 电子信息材料. 2006 年第 2 期 (总第 2 期)
- [4] 何可禹, 屏蔽电泵的可靠性和安全性 [J], 通用机械. 2006 年第 03 期
- [5] 李东升, 新型蒸发器在光纤预制棒生产中的应用 [J], 光纤与光缆及其应用技术. 2009 年第 2 期





无氯法烷氧基硅烷 生产太阳能硅材料的 循环工艺

上海高分子材料研究开发中心
罗洪坚 章基凯 徐国华

一、前言

能源和环境问题将加速太阳能的应用，并要消费大量的硅。太阳能硅材料包括高纯多晶硅，高纯单晶硅和高纯单硅烷（或称甲硅烷， SiH_4 ）。多晶硅和单晶硅太阳能电池是多年来应用最多的产品，它们的优势在于电池对太阳能的光电转化率达到15%~20%，甚至更高，而且使用寿命长达20~30年。据报道，在2005年，多晶硅，单晶硅太阳能电池占太阳能电池总产量的93.5%。近三年来，用单硅烷生产非晶硅薄膜太阳能电池的技术迅速发展，非晶硅薄膜太阳能电池的产量至2009年将占太阳能电池总量的15%左右，而晶硅太阳能电池产量降至总量的80%左右。

由于多晶硅生产成本低，市场价格难于下降。目前多晶硅的成本约占晶硅电池总成本的60%左右。为了降低硅材料太阳能电池的成本，使光伏发电价可以降低至传统的上网电价，我们还需作大量的开发研究，寻找低价的多晶硅生产技术，或者寻找其他新材料。

近几年，新硅烷法多晶硅的生产发展，大有取代改良西门子法之势，硅烷的流化床法生产多晶硅技术明显降低了多晶硅的生产成本。同时，

流化床法生产的颗粒多晶硅是电子与太阳能产业中新的应用所必需的原料。这种颗粒多晶硅连续加料可控制大直径单晶硅；连续加料制太阳能电池所用硅薄带（带状硅太阳能电池）；连续铸锭也需要颗粒多晶硅。

新硅烷法生产多晶硅技术明显优于改良西门子法，但是，新硅烷法仍然选用三氯氢硅为原料。它们生产三氯氢硅的工艺是相同的；新硅烷法的三氯氢硅歧化反应生成硅烷（单硅烷）和四氯化硅，用四氯化硅与硅粉和氢气在高温高压下转化成三氯氢硅，其转化率不高，必需多次循环反应。这样的工艺必然是会高能耗的。此外，三氯氢硅仍然是高腐蚀性原料，包括它在生产过程中还产生氯化氢腐蚀性气体，因此其设备材质要求高，生产成本也高。要进一步降低新硅烷法多晶硅的成本仍然有限。我们必须更加努力寻求生产低成本太阳能电池硅材料的新方法。

单硅烷是太阳能电池的新材料，用单硅烷生产非晶硅薄膜太阳能电池。据一份Prometheus的研究报告指出，非晶硅薄膜太阳能光伏的需求，在2008年至2012年的复合增长率超过85.4%。最近中国新能源网报导：中国建筑股权有限公司

收购的铂阳精工（原香港主板上市公司）致力于研发高质量，低成本，低能耗的非晶硅薄膜太阳能电池，目前其技术能使终端光伏电站的上网电价实现 1.06 元 /kwh，未来两三年的目标是将其发电成本大幅度降低，上网电价与火电调峰机组持平。可见，单硅烷的生产方法应该成为我们研究的重点之一。

本文将介绍无氯法生产单硅烷的研究概况。这种方法可以同时生产高质量、低能耗、低成本、无污染的多晶硅、单晶硅和非晶硅薄膜太阳能电池所需的硅材料高纯单硅烷。重点介绍通过循环工艺提高资源的综合利用和降低环境污染的新的技术路线。

二、无氯法生产特纯单硅烷及多晶硅的循环系统

无氯法生产特纯单硅烷及多晶硅的循环生产工艺（如图 1 所示）。

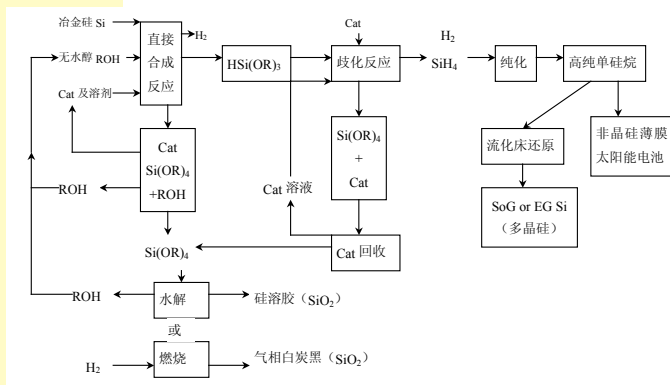
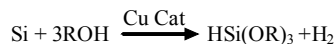


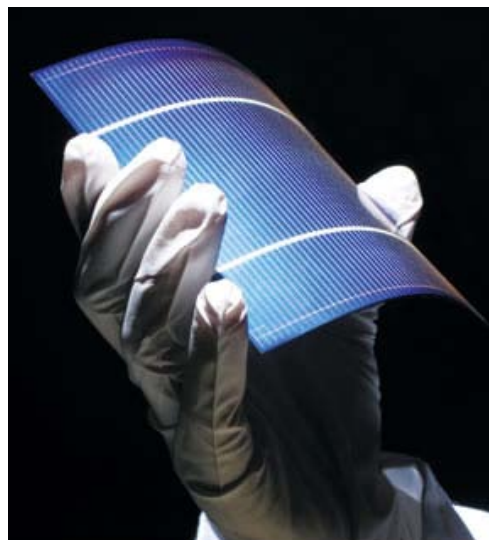
图 1 无氯法单硅烷及多晶硅的循环系统（一）

这种技术的特点如下：

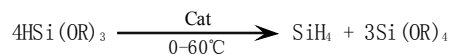
1. 该技术采用冶金级硅和无水醇（乙（甲）醇）于 180~280℃ 温度下，在 Cu 系催化剂溶剂悬浮液系统中反应生成三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷（两者之比为 9:1），蒸馏分离得三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷，催化剂可返回合成反应器中。这就是无氯法生产烷氧基硅烷的环境友好方法。其反应温度较低，无腐蚀性物质，设备简单，制造成本低。



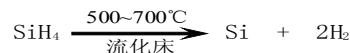
2. 三烷氧基硅烷在碱金属硅醇盐均相溶液中催化歧化，生成单硅烷和四烷氧基硅烷。单硅烷气化后经冷却吸附和过滤吸附处理得到特纯单



硅烷（冷凝封装为特种气体产品）。反应液可分馏得到高纯度产品四烷氧基硅烷，产品转化率达到 95%，余留的反应液分馏到规定浓度催化剂溶液可继续投入歧化反应器中，重复多次循环利用。由于本工艺无腐蚀性原料，转化率很高，比新硅烷法有更大优越性。



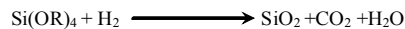
3. 高纯度的单硅烷是独立的贵重产品（特种气体），可用于生产非晶硅薄膜太阳能电池等等；同时可以像新硅烷法相同的流化床裂解大规模、连续化生产粒状多晶硅。



4. 歧化反应得到的另一产品四烷氧基硅烷，纯度也很高，可作为电子材料等高要求的有机硅单体原料。在本循环工艺中，将四烷氧基硅烷进行水解，可得到无水乙醇和硅溶胶，无水乙醇循环使用投入直接合成反应器中—生产三烷氧基硅烷；硅溶胶有多种用途，如精密铸造，制造辐射吸收涂层，光导向装置等等。而其进一步加工可以生产高纯度 SiO_2 。



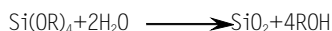
四烷氧基硅烷的另一个用途是：生产气相白炭黑。在专用的炉子中喷入四烷氧基硅烷和氢气（如上工艺中产生的 H_2 ）进行燃烧得到气相白炭黑。



三、烷氧基硅烷生产多晶硅的新循环路线

近几年对多晶硅生产方法的研究取得了明显的进展,特别是物理法提纯冶金级硅成太阳能级多晶硅技术有了很大进展。物理法 SoG 硅达到了 6N 左右的纯度。国内已有多家研究机构和企业正全力攻克难关。以求得稳定的物理法多晶硅生产技术。SoG 硅要求多晶硅质量达到 6N 以上。国内选择高质量的石英来生产。但天然石英仍不能保证原料纯度的稳定,因而这一技术看来遇到了瓶颈。这个瓶颈就是原料 SiO_2 的纯度。

我们曾经提出了如下一条新路线:无氯法生产的烷氧基硅烷有较高的纯度,通过烷氧基硅烷水解产生的高纯 SiO_2 与高纯炭(如乙炔炭等)进行冶金熔炼即能得到更纯的硅原料,再用这种硅原料进行物理法提纯,将可能得到 6N 以上的质量稳定的多晶硅



这种工艺路线形成了如下一种循环工艺(图 2)

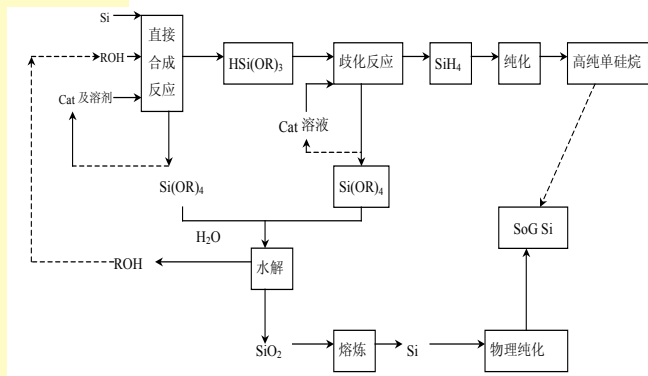
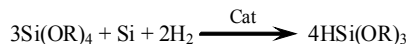


图 2 无氯法生产高纯单晶硅及多晶硅的新循环工艺 (二)

四、四烷氧基硅烷转化循环技术:

日本浩谷博光和渡边嘉之(日挥株式会社)2002 年报导了用无氯气相工艺法制备三烷氧基硅烷;再用三烷氧基硅烷在 120~250℃ 在固体催化剂作用下进行气相歧化反应制备单硅烷,同时得到四烷氧基硅烷;最后用冶金硅与四烷氧基硅烷和氢气在催化剂作用下,高温高压(300~450℃)转化成三烷氧基硅烷。高压下有望提高四烷氧基硅烷的转化率,但较高温度下原料和产物有可能分解。



但是,这个报告仅是初步研究结果,四烷氧基硅烷的转化率很低,最高仅有 6% 左右。看来这种循环工艺研究刚刚开始,路还很长。

循环工艺示意图见图 3

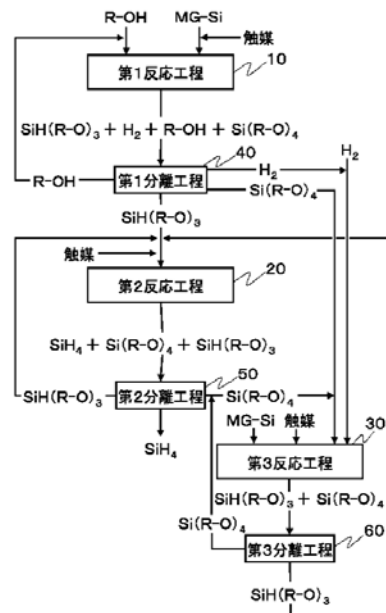
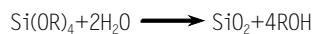


图 3 无氯法单晶硅生产及四烷氧基硅烷转化循环工艺 (三)

五、直接无氯法四烷氧基硅烷循环生产多晶硅的方法

根据如上工艺中四烷氧基硅烷的水解应用路线,我们设计了如下一条循环冶金硅与乙醇在碱性催化剂存在下直接合成四烷氧基硅烷(Si(OR)_4)的循环路线,反应式:



四烷氧基硅烷精馏纯化后水解制得高纯 SiO_2 和无水醇,后者为前面合成四烷氧基硅烷的原料;而高纯的 SiO_2 用高纯碳冶炼得到较高纯度的 Si,这种 Si 经物理法进一步提纯为 SoG-Si。由于四烷氧基硅烷水解得到的 SiO_2 质量有稳定保证,后续产品 SoG-Si(质量大于 6N 以上)便有稳定可靠保证。这种工艺将能解决目前物理法 SoG-Si 质量不稳定的问题。其循环工艺图如下(图 4)

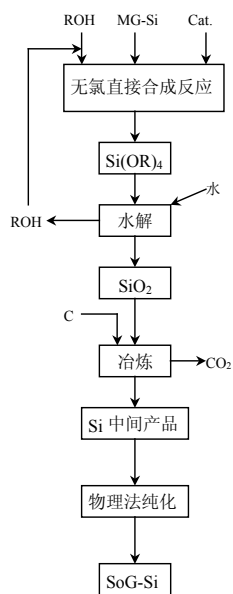


图4 直接无氯法四烷基硅烷循环生产多晶硅的方法

我们从2007年至今对无氯法生产单硅烷和多晶硅的技术进行了一些调查研究，并已提出了利用无氯法生产单硅烷过程的副产物——高纯四烷基硅烷的水解产物高纯 SiO_2 进行炭还原制较纯的Si，进而用物理法提纯为SoG-Si的可行性（如本文第三节 烷氧基硅烷生产多晶硅的新循环路线）。武汉大学黄驰教授的研究团队用无氯法生产的烷氧基硅烷水解生产出4~5N高纯度的 SiO_2 。他们正在联合有关企业和研究单位进行试验，用这种 SiO_2 进行炭还原制备高纯度多晶硅。据称这种方法生产多晶硅的成本仅为西门子法的

1/3。

目前，我们正在研究设计三烷氧基硅烷生产高纯单硅烷的试验。这一实验如若取得成功，那么整个无氯法烷氧基硅烷生产太阳能硅材料的循环工艺路线就将贯通。

六、结束语

无氯法生产烷氧基硅烷已经是成熟的方法，我国武汉大学有机硅材料有限公司建成了年产量上万吨的三烷氧基硅烷(HSi(OR)_3)生产线。

用三烷氧基硅烷能够生产特纯单硅烷。目前我国非晶硅薄膜太阳能电池产业在飞速发展，薄膜光伏发电成本迅速降低，用于生产非晶硅薄膜太阳能电池的主要材料单硅烷，到目前主要还依赖进口。我国已有一些企业上马单硅烷生产线，分别采用 Mg_2Si 和 SiF_4 的路线。而本文所涉及循环工艺都是无腐蚀、环境友好、能耗低、成本低的生产特纯单硅烷的方法，而且都是在较低温度下进行生产的工艺方法，安全性更优，能耗和成本更低。

在本文介绍的循环工艺中，不仅原料醇类和催化剂达到循环，副产物是高纯 SiO_2 ，用之进行物理法生产SoG多晶硅的研究工作已在一些单位进行。这是一条生产低成本、质量稳定的SoG多晶硅极有价值、极有前途的技术路线。循环工艺和副产物的综合利用是降低无氯法生产单硅烷和多晶硅成本的重大关口。我们国内的相关企业和科研部门应该携起手来，联合开发，走出一条具有自主创新价值的光明大道来。



专利信息：多晶硅相关专利

用三氯氢硅和四氯化硅混合源生产多晶硅的方法

用三氯氢硅和四氯化硅混合源生产多晶硅的方法，涉及一种全新的氢还原生产多晶硅的工艺。首先，在 0.5~0.8 大气压的干燥惰性气体保护下对三氯氢硅 (SiHCl_3)、四氯化硅 (SiCl_4) 进行精炼纯化，其纯度达到 9~10 个 9；同时对氢气也进行纯化到 5~6 个 9；然后，将上述物料按照硅转化率 0.08 % 及氯氢比 0.15 % 所规定的流量，喷入氢还原炉，其还原温度控制在 1145~1155℃，炉身、炉底温度保持 150℃；最后，在炉内硅棒上制得低成本、高质量、高产率的产品多晶硅。本发明充分利用生产过程产生的 SiCl_4 、 HCl 等，达到既保证高质量、高产率，又降低原材料工业硅、氢气及氯气的消耗，从而降低了成本。

申请人：同济大学

公开号：CN1403372

一种四氯化硅、多晶硅和石英玻璃的联合制备法

本发明公开了一种四氯化硅、多晶硅和石英玻璃的联合制备法，它是以电解氯化氢水溶液获得的氯合成四氯化硅，获得的氯制备多晶硅；以还原炉的尾气制备石英玻璃；淋洗石英玻璃打砵机的尾气，淋洗后排出的尾液送入电解槽电解为氢和氯；氢和氯再次用于制备四氯化硅和多晶硅。本发明的最大优点是：使本来作为废气和废液排出的尾气和尾液得到了综合利用，因此，不仅可以减少废气和废液的排放量，而且还可以减轻对环境的污染。

申请人：刘寄声

公开号：CN1509984

四氯化硅生产沉淀白炭黑的工艺

本发明属于白炭黑的制备工艺，特别涉及一种四氯化硅生产沉淀白炭黑的工艺。将四氯化硅加入到含有分散剂的质量浓度为 29~33 % 的盐酸水溶液中，控制温度在 28~45℃ 进行反应生成硅溶胶和氯化氢气体，硅溶胶经过静置陈化形成胶状的白色絮状沉淀，将沉淀进行过滤分离、洗涤，然后再进行造粒、干燥，得到沉淀白炭黑。本发明工艺流程较短，生产设备和工艺控制相对简单，原料易得；四氯化硅得到有效利用，产物氯化氢全部回收，降低了处理费用，减少了废酸量，减少了对环境的污染；生产成本低、用途广泛、市场容量大。

申请人：昊华宇航化工有限责任公司

公开号：CN101734667A

光纤级高纯度四氯化硅生产方法

本发明属于化学试剂制备方法领域。光纤级高纯度四氯化硅生产方法，包括以下步骤：采用工业级的四氯化硅作为原料，经第一次精馏，水处理，第二次精馏，再经充装工艺后获得光纤级高纯四氯化硅。光纤级高纯四氯化硅的进口价格大约在每吨 5 万美金，采用本方法可以大大降低此价格。实现四氯化硅的国产化、进一步降低光纤的生产成本，也是光纤制造业发展的必经之路。

申请人：天津市茂通精细化工技术有限公司

公开号：CN1958445

格氏法利用四氯化硅制备苯基三氯硅烷和二苯基二氯硅烷的方法

本发明涉及一种格氏法处理四氯化硅的方法。它需要解决的技术问题是，在无溶剂条件下制备苯基格氏试剂进而高选择性地制备苯基三氯硅烷或二苯基二氯硅烷。本发明处理四氯化硅的方法的步骤如下：1) 氮气保护下，分别投入 Mg 和 LiCl ，或 Mg 和 LiF ，或 Mg 和 AlCl_3 ，及氯苯和引发剂，(引发剂溴乙烷或者碘与金属镁的摩尔比是 1~5 %)，反应制成苯基格氏试剂；2) 按苯基格氏试剂和四氯化硅的摩尔比为 1 : 1 (或 2 : 1)，将四氯化硅加入加有溶剂的苯基格氏试剂中；3) 过滤掉反应溶液上的悬浮物；4) 常压蒸馏，收集相应馏分，回收氯苯，然后精馏，得到苯基三氯硅烷 (或得到二苯基二氯硅烷)。

申请人：杭州师范大学

公开号：CN101693720A

一种四氯化硅制备三氯氢硅的设备

本实用新型提供了一种能连续输送固体物料的四氯化硅制备三氯氢硅的设备，包括硅粉活化器，供气装置，氢化反应器，后处理装置；硅粉活化器和氢化反应器之间设有第一管道；供气装置和氢化反应器之间设有第二管道；后处理装置用于对氢化反应器中出来的物质进行处理；其中，第一管道上设有若干阀门，阀门与阀门之间形成若干管段；各管段上设有抽真空口和充气口。采用本实用新型技术方案，可实现固体颗粒的稳定的连续补充，从而保证生产反应的连续进行，降低生产能耗，增加生产效率，提高生产设备的安全性能。

申请人：比亚迪股份有限公司

公开号：CN201372206

改良西门子法多晶硅生产中残液及尾气处理工艺

本发明涉及一种改良西门子法多晶硅生产中残液及尾气处理工艺。本发明所要解决的技术问题是提供不易堵管道的改良西门子法多晶硅生产中残液及尾气处理工艺，所述工艺为将高沸物残液及氯硅烷尾气与淋洗剂进行中和反应，中和反应后的气体排空，中和反应后的液体处理至中性后进行无害化处理，所述淋洗剂按体积百分比计为 10 ~ 30 % 石灰乳。本发明工艺的石灰乳淋洗剂使用时，氯化钙结晶缓慢，且晶体十分松散、容易清理，不会堵塞管道；相比较氢氧化钠可以节省 8 ~ 10 % 的淋洗剂用量，节约生产成本。

申请人：乐山乐电天威硅业科技有限责任公司

公开号：CN101700466A

一种利用氯氢化法把四氯化硅转化为三氯氢硅的装置

本实用新型涉及一种利用氯氢化法把四氯化硅转化为三氯氢硅的装置，其包括烘粉炉、沸腾床反应器、旋风分离器、热量回收装置、洗涤塔和冷凝回收装置，其中沸腾床反应器由位于上部的气体分离部分，位于中部的反应部分，和位于底部的进料部分组成，其中气体分离部分的直径大于反应部分的直径，其中在气体分离部分顶部设有出料口，进料部分上有氯化氢进气口、四氯化硅进气口、氢气进气口和硅粉进料口，其中氯化氢进气口、四氯化硅进气口和氢气进气口与反应器内设置的气体分布板连通，而硅粉进料口位于气体分布板之上。

申请人：徐州东南多晶硅材料研发有限公司；华陆工程科技有限责任公司

公开号：CN201136791

三氯硅烷的制备方法和制备装置以及多晶硅的制备方法

该三氯硅烷的制备方法具有以下步骤：将原料四氯硅烷和氢在 1000 °C 以上 ~ 1900 °C 以下的第 1 温度范围进行转化反应，生成含有三氯硅烷、二氯硅烯、氯化氢和高级次硅烷化合物的第 1 反应生成气体的转化反应步骤（第 1 反应步骤）；将上述第 1 反应生成气体在 1 秒以内冷却至 950 °C 以下的第 1 冷却步骤（在 0.01 秒以内冷却至低于 600 °C 的情形除外）；在 600 °C 以上 ~ 950 °C 以下的第 2 温度范围保持 0.01 秒以上 ~ 5 秒以下的第 2 反应步骤；以及将第 2 反应步骤后的第 2 反应生成气体冷却至低于 600 °C 的第 2 冷却步骤。

申请人：三菱麻铁里亚尔株式会社

公开号：CN101679045

制备粒状多晶硅的方法和装置

公开了应用流化床反应器制备粒状多晶硅的方法。所述床的上部和下部空间分别被规定为反应区和加热区，将反应气体出口的高度选定为参比高度。本发明通过有效提供所需的热，稳定地保持反应区的反应温度而使反应器的生产率最大化，不影响流化床反应器的机械稳定性。这是通过加热区内的电阻加热实现的，其中，将内部加热器安装在反应气体供给装置和反应器管内壁之间，于是对加热区中的流化气体和硅颗粒进行加热。通过以可使硅颗粒在反应区和加热区之间呈连续、流化状态相互混合的速率供给流化气体来将加热区内产生的热转移到反应区。

申请人：韩国化学研究院

公开号：CN101432470

物料完全循环的太阳能级多晶硅氢锌还原方法

本发明公开了一种物料完全循环的太阳能级多晶硅氢锌还原方法，首先将 Si 和 H₂、Cl₂ 反应合成 SiHCl₃，然后将 SiHCl₃ 通过 H 还原生产多晶硅，H 还原过程中的副产物 SiCl₄ 回收后，再通过 Zn 还原生产多晶硅。Zn 还原过程中的副产物 ZnCl₂ 通过电解得到 Zn 和 Cl₂。其中，电解得到的 Zn 可以用于 Zn 还原过程中；电解得到的 Cl₂ 可以用于合成 SiHCl₃ 过程中。将锌还原和 H 还原生产多晶硅的工艺相结合，将 SiCl₄ 进行锌还原完全转化成硅，对锌还原反应生成的 ZnCl₂ 电解，生产 Zn 和 Cl₂ 并循环应用于过程中，使多晶硅生产过程中产生的 SiCl₄ 副产物得到了有效的回收利用，降低了成本和对环境的污染、节省了能源。

申请人：北京京仪世纪自动化设备有限公司

公开号：CN101293652

多晶硅副产物四氯化硅的回收利用方法

本发明涉及多晶硅副产物四氯化硅的回收利用方法，属于多晶硅生产技术领域。本发明所要解决的技术问题是提高四氯化硅的经济利用价值，同时解决四氯化硅环境污染和危害问题。本发明的技术方案包括以下步骤：a、化学反应：四氯化硅与低级脂肪醇进行化学反应得到含四烷氧基硅烷和氯化氢的反应料；b、赶酸：加热除去反应时生成的氯化氢；c、中和：赶酸后的料液中加入碱性物质中和至中性；d、精馏：中和后的反应料液进行精馏，收集精馏时塔顶温度等于四烷氧基硅烷沸点的馏分。本发明方法为四氯化硅的回收处理提供一种新的途径，将多晶硅副产物四氯化硅转化为四烷氧基硅烷回收利用，既环保又提高了四氯化硅的经济利用价值。

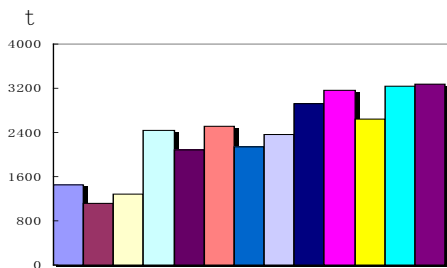
申请人：四川银邦硅业有限公司

公开号：CN101708851A

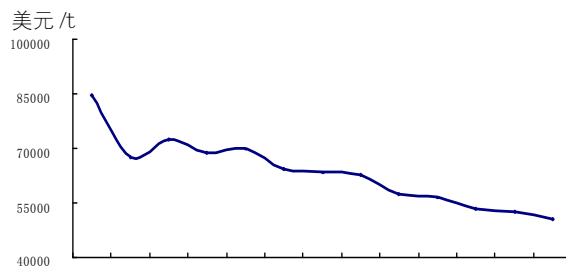
多晶硅产品相关贸易数据

数据整理 姚松

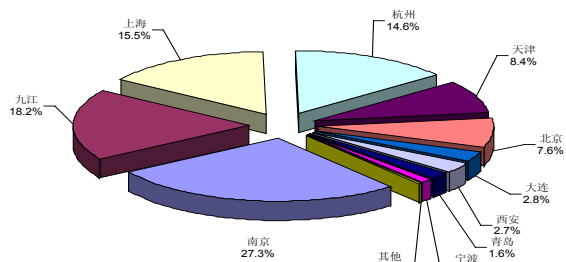
其他含硅量不少于 99.99% 的多晶硅 (28046190)



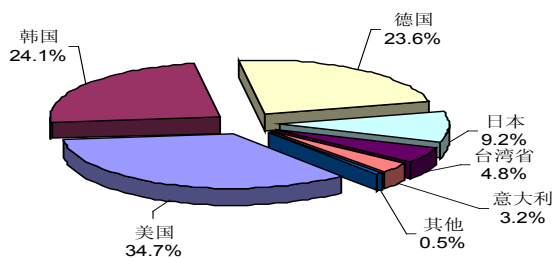
2009 年 04 月—2010 年 04 月该产品月度进口量变化



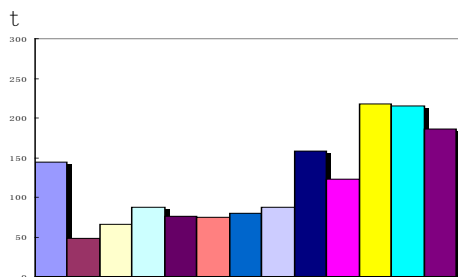
2009 年 04 月—2010 年 04 月该产品月度进口均价变化



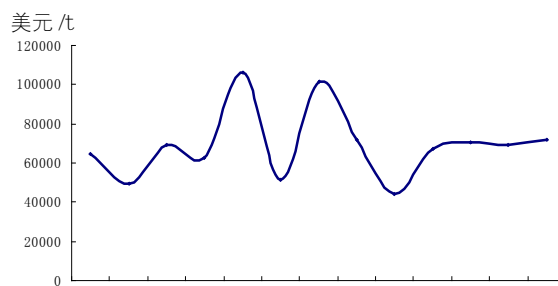
2010 年 01 月—04 月该产品进口口岸 (按进口量)



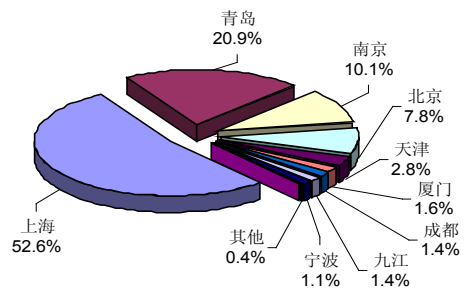
2010 年 01 月—04 月该产品进口来源 (按进口量)



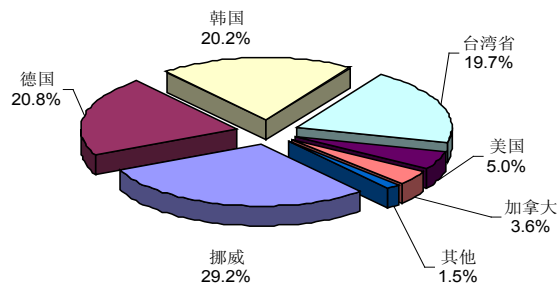
2009 年 04 月—2010 年 04 月该产品月度出口量变化



2009 年 04 月—2010 年 04 月该产品月度出口均价变化

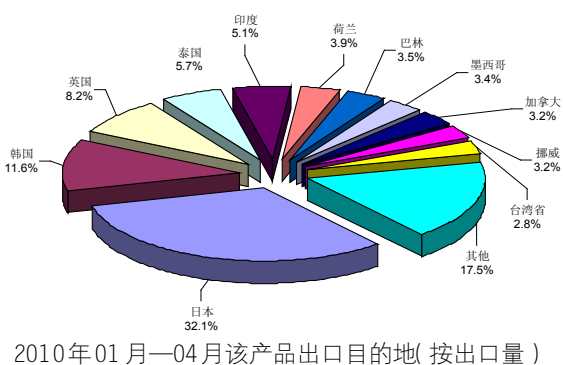
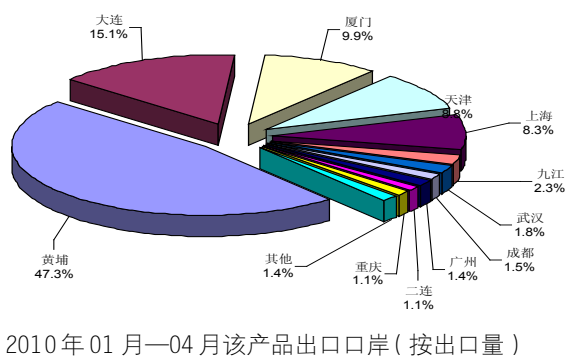
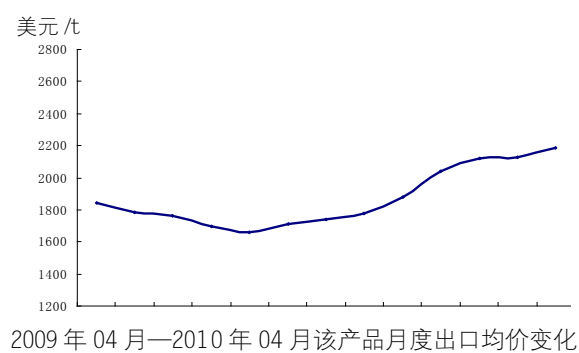
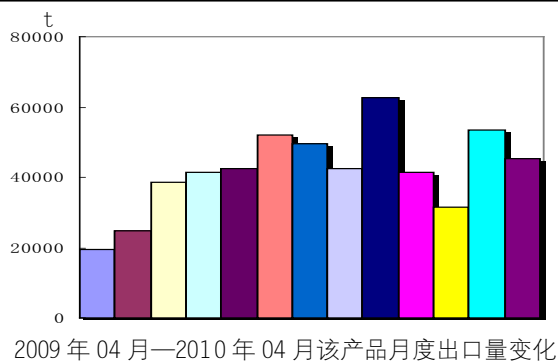
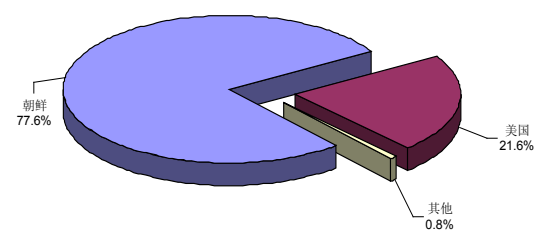
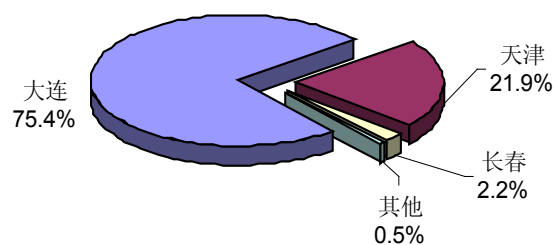
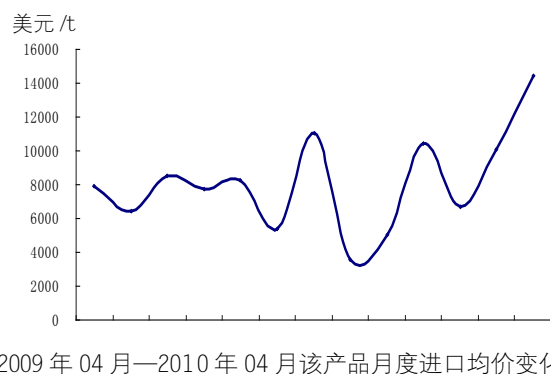
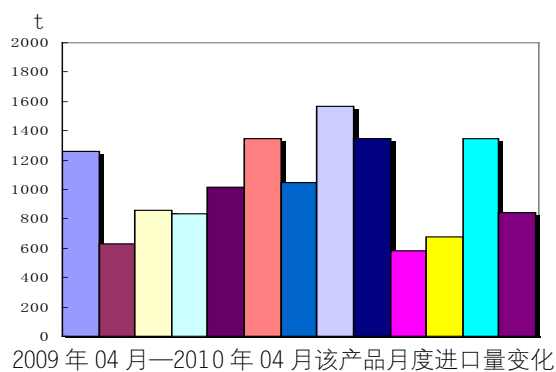


2010 年 01 月—04 月该产品出口口岸 (按出口量)

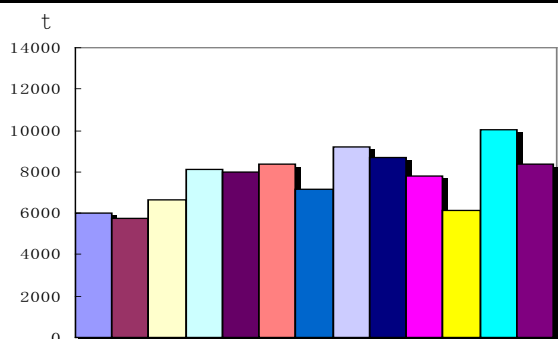


2010 年 01 月—04 月该产品出口目的地 (按出口量)

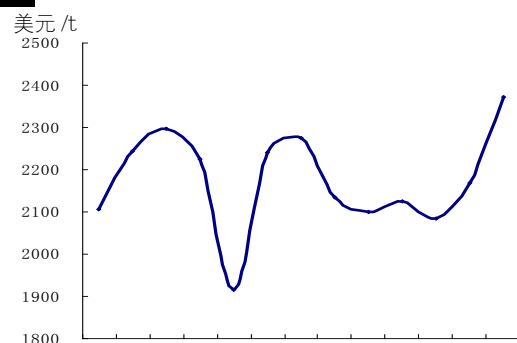
其他含硅量少于 99.99% 的硅 (28046900)



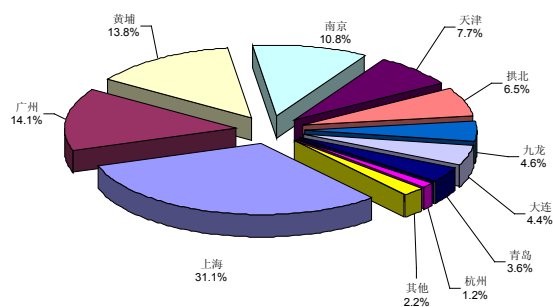
二氧化硅 (28112200)



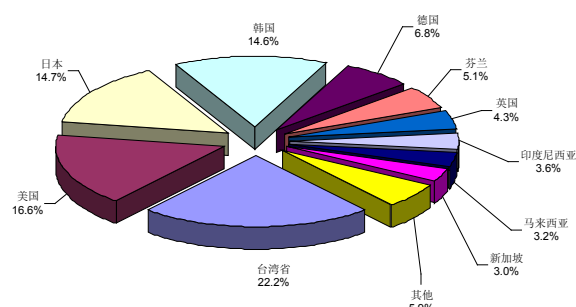
2009年04月—2010年04月该产品月度进口量变化



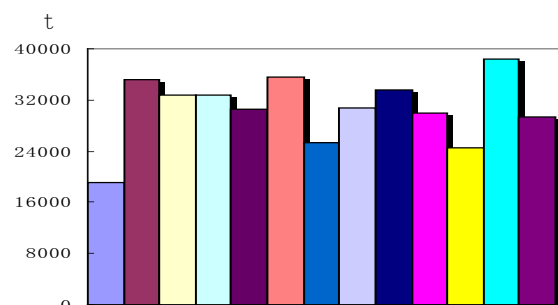
2009年04月—2010年04月该产品月度进口均价变化



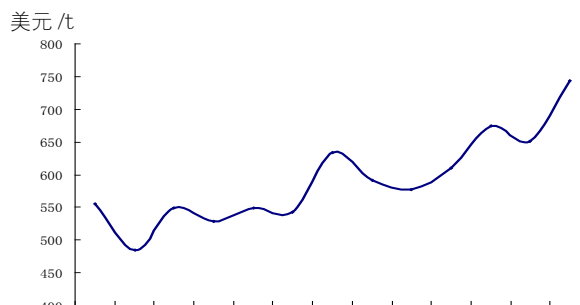
2010年01月—04月该产品进口口岸 (按进口量)



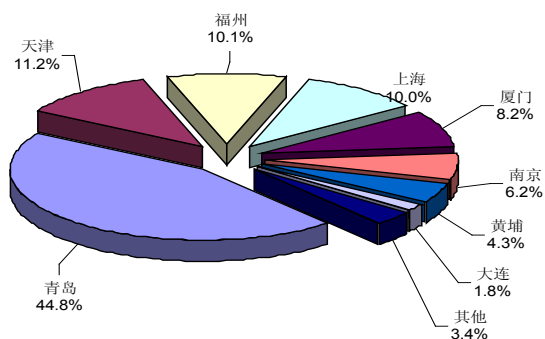
2010年01月—04月该产品进口来源 (按进口量)



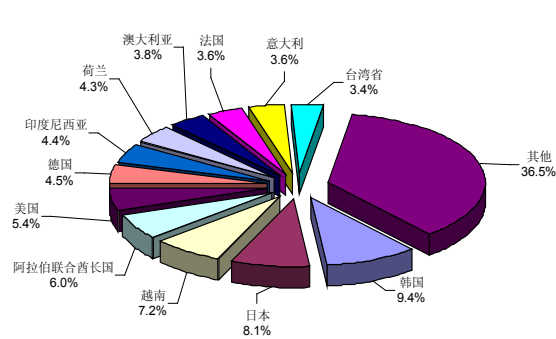
2009年04月—2010年04月该产品月度出口量变化



2009年04月—2010年04月该产品月度出口均价变化



2010年01月—04月该产品出口口岸 (按出口量)



2010年01月—04月该产品出口目的地 (按出口量)

其他含硅量不少于 99.99% 的多晶硅 (28046190)

2010 年 01 月—04 月该产品进口量排名前十位的企业		
排名	企业	出口量 (公斤)
1	江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司	2220703
2	浙江昱辉阳光能源有限公司	1550640
3	保定天威英利新能源有限公司	1353171
4	无锡尚德太阳能电力有限公司	782476
5	镇江环太硅科技有限公司	667065
6	苏州得尔达国际物流有限公司	501840
7	江阴市海润科技有限公司	479860
8	常州亿晶光电科技有限公司	430451
9	常州天合光能有限公司	399704
10	不详	354381

2010 年 01 月—04 月该产品出口量排名前十位的企业		
排名	企业	出口量 (公斤)
1	不详	266523
2	江苏中能光伏科技发展有限公司	104800
3	西安隆基硅技术有限公司	103719
4	不详	98841
5	上海晶技电子材料有限公司	54227
6	不详	18900
7	无锡尚德太阳能电力有限公司	14949
8	江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司	14040
9	上海乾广物流有限公司	11600
10	不详	10132

其他含硅量少于 99.99% 的硅 (28046900)

2010 年 01 月—04 月该产品进口量排名前十位的企业		
排名	企业	出口量 (公斤)
1	丹东金展贸易有限公司	1356000
2	丹东鸿祥实业发展有限公司	1163418
3	宁晋赛美港龙电子材料有限公司	510000
4	河北晶龙实业集团有限公司	114000
5	河北宁晋松宫半导体有限公司	102000
6	延边海华进出口贸易有限公司	75000
7	丹东凯明冶金材料有限公司	40000
8	不详	38120
9	上海晶龙太阳能科技有限公司	18000
10	天津华泰宇工贸有限公司	10400

2010 年 01 月—04 月该产品出口量排名前十位的企业		
排名	企业	出口量 (公斤)
1	重庆诚信华荣新金属材料有限公司	16233507
2	大连道氏硅业有限公司	14040000
3	上海浦原对外经贸公司	10790000
4	厦门卓信行进出口有限公司	9872000
5	桂林澳华贸易有限公司	7580000
6	四川长矾金属工业有限公司	6350000
7	湖南省锦华硅业有限公司	5158000
8	江西港源硅业有限责任公司	4000000
9	成都曆敲骋子邢薰	3988000
10	不详	3289000

二氧化硅 (28112200)

2010 年 01 月—04 月该产品进口量排名前十位的企业		
排名	企业	出口量 (公斤)
1	广州市维亚经济贸易有限公司	4029732
2	上海米其林回力轮胎股份有限公司	2032800
3	好来化工 (中山) 有限公司	1945305
4	不详	1261000
5	广州高露洁棕榄有限公司	1219672
6	上海住友商事有限公司	1072250
7	日立化成工业 (苏州) 有限公司	702420
8	英泰 (广州) 石膏有限公司	676558
9	汉高华威电子有限公司	674203
10	天津安培企业有限公司	638040

2010 年 01 月—04 月该产品出口量排名前十位的企业		
排名	企业	出口量 (公斤)
1	德固赛嘉联白炭黑 (南平) 有限公司	11125126
2	青岛美高化工有限公司	8099249
3	福建省漳平市正盛化工有限公司	7209520
4	无锡确成硅化学有限公司	5479750
5	罗地亚白炭黑 (青岛) 有限公司	5432675
6	青岛琪丰化工有限公司	5114120
7	连云港桃盛熔融石英有限公司	3738684
8	青岛达安化工有限公司	3723839
9	株洲兴隆化工实业有限公司	3626767
10	厦门奥本活性炭有限公司	3132000

“关注责任关怀与产业链均衡发展”

中国
China

대한민국
South
Korea

Japan

第四届世界有机硅产业发展研讨会

9月13-14日 ● 张家港

邀请函

尊敬的专家领导：

世界范围内的有机硅产业本身及产业所面临的发展环境正在发生深刻变革，气候变化、能源、污染问题，以及仍在发展中经济危机正在迫使一切工业过程采用低碳、环保技术，对生产、使用、运输等全流程实施绿色战略，走以低能耗、低排放、低污染为基础的可持续发展之路。

如何把握新兴市场机遇，正确引导新兴投资全面实施“责任关怀”，推进全球有机硅产业结构调整，加快创新及开发绿色技术、优化产业链及投资，在创造更多绿色物质财富的同时，切实履行社会责任，提高全行业的公众声誉，在后危机时代寻找到正确合理的产业发展方向，是全球有机硅业界持续关注的话题。

由中国化工信息中心、张家港市人民政府主办，张家港保税区、中国硅材料信息研究中心共同承办的“第四届全球有机硅产业发展研讨会”将于2010年9月13-14日在世界级有机硅产业基地——张家港市隆重举行。届时，全球知名有机硅企业负责人、政府监管层、资深行业专家和知名学者将齐聚一堂，深入探讨在新形势下如何推进有机硅产业与健康、安全、环境问题，探讨市场深刻变革下的蕴藏的新的战略机遇等热门问题，并为致力于可持续性发展的相关公司寻找商业及创新机遇。

在此，我们谨代表中国化工信息中心、张家港市人民政府竭诚邀请您拨冗前来出席本届大会，共商发展大计。

顺祝

商祺！

Indonesia

暂定日程

9月12日

全天

接站及报到

组委会将安排车辆，将您从机场直接接至下榻酒店。

16:00–17:00

媒体见面会

代表及重点参会专家与相关媒体进行交流，如您希望向媒体发布与本次会议相关的先进理念、产品或技术，或寻求相关支持，欢迎派代表参加本活动，请提前向组委会提交电子版新闻材料。

17:00–18:00

“面对面”约见会

您可通过组委会约见希望见到的重要参会代表，组委会将在与对方充分沟通的情况下安排您和他们在在这段时间内会谈，组委会将组织多个这样的小型自由对话，并提供免费翻译。

17:00–18:00

自助晚餐

9月13日

08:00–09:00

报到

请领取胸卡、会议手册、光盘和礼品

09:00–12:00

环节A: 责任关怀与有机硅的未来

- 有机硅上下游一体化基地建设中的EHS
- 有机硅优异性能推动工业节能减排
- 中国抑制高能耗产业政策与国际金属硅供求波动
- 氯硅烷生产、储运、使用过程中的安全管理
- 有机硅化合物环境安全性与生物安全性

12:00–13:30

自助午餐

14:00–17:00

环节B: 有机硅上下游均衡发展

- 不均衡的经济复苏与主要地区有机硅消费的恢复
- 中国甲基氯硅烷产能激增与世界有机硅产业结构变革
- 从发达国家有机硅消费结构变革看中国、印度、巴西等新兴市场未来发展

17:00–18:00

- 有机硅产业链的区域分工、贸易摩擦及发展趋势
- 新型有机硅原材料的发展
- 应对大宗产品过剩危险与主要厂商之间的合作机会

鸡尾酒会

您将在轻松热烈的气氛中结识来自中国内地、欧洲、美国、日本、印度等地区的所有参会嘉宾，并与他们建立起合作纽带。

19:00–20:30

招待晚宴

地方政府和中国化工信息中心的领导将集体宴请各位参会嘉宾。

9月14日

09:00–12:00

环节C: 新兴市场有机硅产品性能的需求

- 光伏、风电行业对有机硅材料的需求
- 高速铁路、新能源汽车对有机硅材料的需求
- 个人护理用品对有机硅材料的需求
- 电力输送设施和电子工业对有机硅的需求
- 建筑节能、阻燃和油气开发中的有机硅应用
- 其他

12:00–13:30

自助午餐

14:00–17:00

环节D: 实地考察

组委会安排了2条考察路线，您将可以实地拜访3家当地主要的有机硅生产企业，并实地考察中国最大的有机硅产业集聚区—张家港保税区。

9月14日下午及15日全天 送站

组委会将安排车辆，将您从会议所在酒店送至您的起飞机场。

9月25日之前

视频和音频资料下载

您将可以从组委会发给您网址中看到所有本次会议允许的公开资料，包括视频、音频和文档。

收费标准

1位	4880
第2位	3880
第3位或以上	2880

注:

来自于同一家公司的多位代表方可享受第2位或以上代表的折扣价

汇款账户

开户行:工行北京化信支行

户名:中国化工信息中心

帐号: 0200 2282 2902 0183 777

联系方式

任庆新 韩昕蓉 电话: 010-64422903 64444106 传真: 010-64440377

EMAIL: RENQX@CHEMINFO.GOV.CN HANXR@CHEMINFO.GOV.CN

备注:

- 1、汇款时请注明“第四届全球有机硅产业发展研讨会”;
- 2、以上费用含会议注册费、餐费及全套资料费;
- 3、9月1日前汇款的客户,我方将开具发票后统一用挂号信形式邮寄,其后及现场缴费的代表,请在会议现场收费处领取发票;办理退款及发票有错误需修改的,会务组将在会议结束后一周内统一为大家办理。
- 4、所有嘉宾可获赠2010年中国硅材料产业年鉴。

会议地点

会议将于9月13日-14日在张家港皇冠国贸酒店举行。

主办方与该酒店协商后为本次会议代表争取到了住宿的特别优惠,优惠价格如右表所示:

房间类型	折后价	原价
商务套间	738元/间	1680+15%服务费
商务单人间	538元/间	1180+15%服务费
标准间	558元/间	1380+15%服务费

参会回执

单位名称:

姓名: 性别: 职务: 电话: 传真:

手机: 邮箱:

姓名: 性别: 职务: 电话: 传真:

手机: 邮箱:

姓名: 性别: 职务: 电话: 传真:

手机: 邮箱:

通讯地址:

邮编:

我们致力于在全球范围内
推动硅烷偶联剂产业的
“绿色革命”
以推动产业发展，
造福社会大众

我们提供的产品：

长链硅烷 乙烯基硅烷 氯烃基硅烷 环氧基硅烷
甲基丙烯酰氧基硅烷 含硫硅烷 硅烷交联剂



湖北武大有机硅新材料股份有限公司

Wuhan University Silicone New Material Co., Ltd.

地 址：湖北省武汉市武汉大学枫园

电 话：86-27-87215023 87214371

E-mail:sale@wdsilicone.cn

邮 编：430072

传 真：86-27-68754159

网 址：www.wdsilicone.cn

烟台冰轮—— 工业制冷系统集成专家

天威四川硅业



全自动化控制



特变电工



制冷撬块机组



宁夏阳光硅业



制冷美学化-设备间



江西赛维LDK



洛阳中硅高科技有限公司



我们提供的不仅是可靠的设备，更是完善的系统集成技术与延伸服务。