Трихлорсилан и Солнце

Отсутствие мощностей по выпуску поликристаллического кремния тормозит развитие отечественной солнечной энергетики

Виталий Заддэ, к. т. н.
ГНУ ВИЭСХ
Валерий Наумов,
ГНУ ВИЭСХ

История солнечной энергетики насчитывает около 30 лет. До сих пор бурно растущий «солнечный» рынок являлся нерыночным по сути и скорее свидетельствовал о намерениях промышленно развитых государств ослабить свою зависимость от поставщиков традиционных энергоносителей. Несмотря на высокую стоимость электроэнергии, полученной от солнечных элементов, дальние прогнозы, выполненные в Европе, показывают, что к 2040 году стоимость генерации «солнечного» кВт • ч может стать ниже «нефтяного» (см. рис. 1).

Темпы роста и планы дальнейшего развития солнечной энергетики, которые имеют промышленно развитые страны, очень масштабны (рис. 2). В прошлые годы интерес к нетрадиционным видам электроэнергии всегда оживлялся при повышении мировых цен на нефть. Стоимость киловатт-часа электроэнергии, полученной с помощью солнечных элементов, пока остается довольно высокой, хотя с каждым годом снижается. В 1980 году стоимость 1 Вт пиковой мощности составляла около 30 долларов, в 2004 — 3,5 доллара, а к 2010 году может снизиться до 2,5 долларов. К 2031 году в мире планируется иметь совокупную установленную мощность солнечных модулей из солнечных элементов (СЭ) 1 700 ГВт и, если сегодня солнечная энергетика занимает менее 1 % в общемировом балансе произведенной электроэнергии, то к 2030–2040 году эта доля способна вырасти до 25–30 % (см. рис. 3).

Симптоматично, что с 2004 года некоторые крупные производители сол-

Программа «Кремний России»

Федеральная отраслевая программа «Кремний России» была принята в конце 90-х годов прошлого века. В проекты, выполнение которых предполагалось в рамках данной программы, инвестировано 30 млн бюджетных средств. Согласно проекту «Красноярская кремниевая долина», предполагалось освоить выпуск 3 тыс. тонн поликристаллического кремния на Красноярском горно-химическом комбинате.

По второму, совместному российско-оманскому проекту — «Балтийская кремниевая долина» — на территории Ленинградской области будет создан промышленный комплекс по производству 20 тыс. тонн поликристаллического, 3,7 тыс. тонн монокристаллического кремния и 185 млн тонн кремниевых пластин ежегодно.

нечных модулей и систем, вначале в Японии, а потом и в Европе, впервые стали фиксировать в отчетах прибыль, с учетом различных предоставляемых им льгот со стороны своих государственных органов.

Таким образом, наблюдается не просто временное оживление интереса к солнечной энергетике из-за высоких цен на нефть, а более масштабный процесс — запуск действия рыночных механизмов в этой сфере.

Цена и структура производства

В настоящее время производство кремниевых солнечных элементов из монокристаллов составляет около 33 %, а из крупноблочных литых поликристаллов (мульти-кристаллов) около 56 % общего выпуска всех СЭ. Такая структура производства, по-видимому, без больших перемен, сохранится примерно до 2010 года, что связано с уже произведенными крупными капитальными затратами производителей солнечных модулей и систем.

Быстрый рост производства солнечных элементов вызвал в прошедшем году нехватку сырья для изготовления кристаллического кремния — ПКК «солнечного» качества. Причем в настоящее время ситуацию можно без преувеличения назвать ажиотажной, поскольку цены на «солнечный» ПКК с привычных 25–30 долларов за кг подскочили до 50–60 долларов, и свободных объемов материала на рынке практически нет. Он весь запланирован производителями ПКК для традиционных крупных потребителей, имеющих многолетние контракты.

Вслед за ценами на кремний в 2005 году повысилась на 10 % стоимость самих солнечных элементов, новое повышение на 5 % ожидается в 2006 году. Стоимость ПКК в большой степени связана с расходом электроэнергии (120–160 кВт•ч на кг), который особенно велик на этапе осаждения кремния из газовой фазы. Поэтому новые технологии направлены на увеличение выхода товарной продукции и повышение скорости реакции осаждения кремния.

К 2010 году ожидаемый дефицит поликристаллического кремния для солнечных элементов может вырасти до 15 тыс. тонн.

До 2000–2002 годов солнечная энергетика имела в качестве сырьевой базы получения ПКК только отходы электронной индустрии. В основном некондиционный «электронный» ПКК (~7–8 % от общего произведенного количества ПКК) в виде кусков от стержней ПКК с повышенным содержанием лимитирующих примесей, например углерода, а также верхние и нижние части выращенных монокристаллических слитков кремния «электронного» качества (~ 10 % от общего количества выращенных кристаллов), и бракованные пластины.

В 2003–2004 годах ситуация начала меняться, и уже около 60 % (свыше 8 000 тонн в 2005 году) общей потребности обеспечивал поликристаллический кремний, специально произведенный для «солнечной энергетики».

Традиционные подходы в производстве

Итак, сегодня только 40 % мировой потребности в ПКК покрываются за счет

Рис. 1. Изменение стоимости генерации электроэнергии в Европе

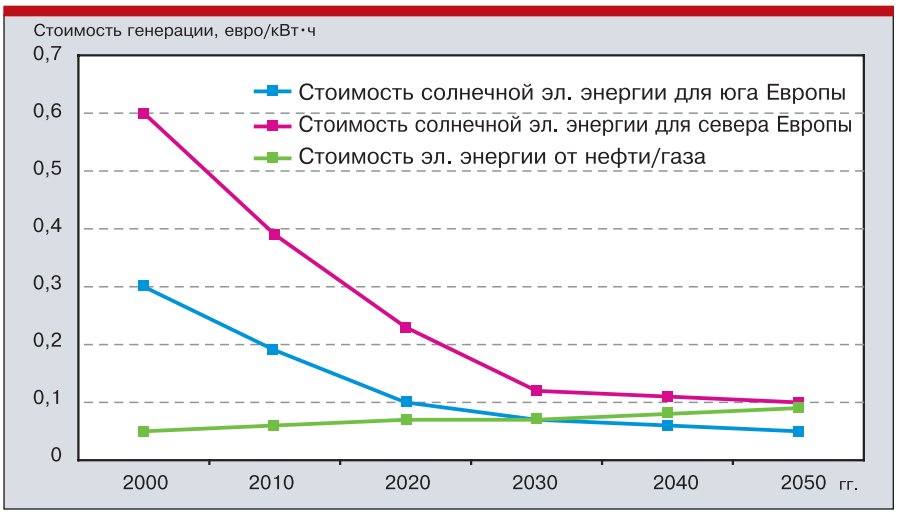


Рис. 2. Прогнозируемая динамика мирового производства солнечных элементов

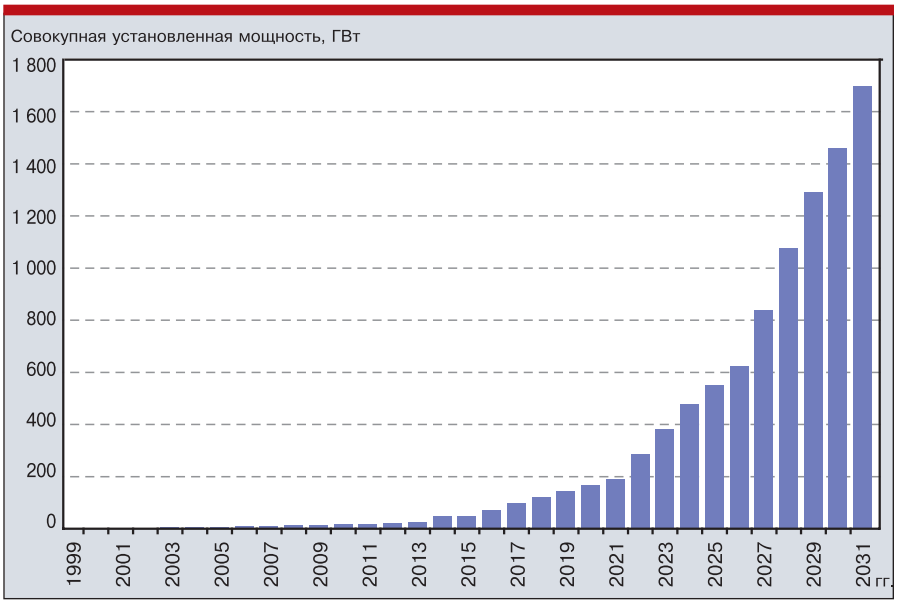


Рис. 3. Доля солнечной энергетики в общемировой

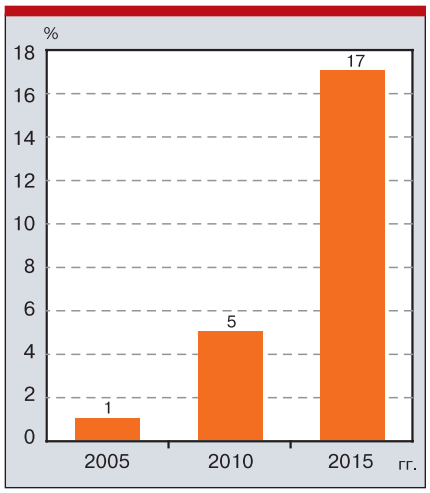
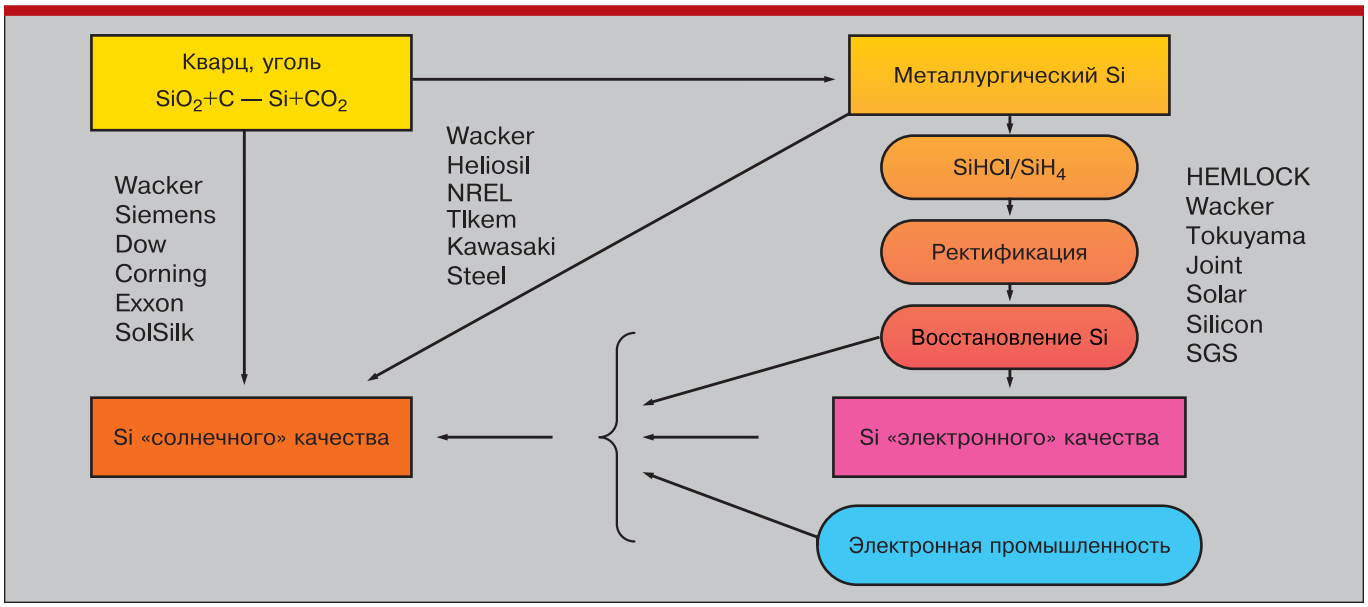


Рис. 4. Существующие пути получения кремния ПКК «солнечного» качества



отходов электроники: 14 % (~1 500–2 000 тонн в 2005 году) — это некондиция стержней ПКК «электронного» качества, 18–20 % (около 2000 тонн в 2005 году) — использование верхних и нижних частей монокристаллических слитков, а также остатков кремния в тигле после выращивания слитков.

Исходный ПКК «солнечного» качества для выращивания кристаллов кремния можно получать различными путями (рис. 4). Традиционные подходы основаны на переводе металлургического кремния с помощью взаимодействия с HCl в ТХС или МС, с последующей очисткой и восстановлением. Нетрадиционные подходы основаны на очистке металлургического кремния до необходимых требований «солнечного» ПКК путем восстановления особо чистого кварца чистым углеродом с последующей доочисткой кремния.

К новым нетрадиционным подходам относятся получение ПКК из металлургического очисткой йодида кремния через газовую фазу, а также получение триэтоксисилана через реакцию металлургического кремния с этиловым спиртом на катализаторе с последующим его диспропорционированием и получением МС.

Основные производители ПКК — HEMLOCK, Wacker Chemie, MEMC, Tokuyama Soda и др. используют классический «Сименс-реактор», в котором водородным восстановлением трихлорсилана при 1 100–1 200 °С на затравочных U-образных кремниевых прутках получают стержни поликристаллического кремния. Компания ASiMi, принадлежащая японской Komatsu и расположенная в США (Montana), использует разновидность «Сименс-реактора», в котором при температуре около 800 °С из МС кремний осаждается на затравочный кремниевый пруток.

MEMC (США) разработал и начал промышленное использование процесса получения гранул ПКК в реакторе с псевдокипящим слоем, где МС разлагается при температуре около 800 °С с образованием гранул диаметром 1–2 мм (рис. 5).

Сейчас в разных странах на большинстве предприятий поликристаллический кремний «электронного» и «солнечного» качества получают при использовании одинаковых технологий и оборудования, а удешевление производства «солнечного» кремния достигается путем упрощения стадий очистки трихлорсилана или монохлорсилана и увеличения скорости осаждения кремния. Исключение составляет американская компания Solar Grade Silicon (SGS) в США — предприятие, созданное в 2002 году ASiMi LLC совместно с норвежской компанией Renewable Energy Corp. Последняя производит только ПКК «солнечного» качества, мощность производства около 2000 тонн в год, где используется двухстадийная технология, состоящая из получения из металлургического кремния ТХС и тетрахлорида кремния. Затем трихлорсилан переводится в МС, из которого осаждением в газовой фазе в специально разработанных реакторах псевдокипящего слоя получают гранулы ПКК «солнечного» качества при снижении расхода электроэнергии до 30 кВт • ч на 1 кг.

Поликристаллический кремний — основной материал для получения монокристаллов и литых кремниевых изделий. На его основе изготавливается основная масса полупроводниковых приборов (интегральных схем, дискретных приборов, солнечных батарей и других изделий) для применения в электронной технике, электротехнике, солнечной энергетике.

Хлорные технологии

Существуют также разновидности традиционных «хлорных» технологий получения ПКК, разработанные специально для «солнечной» энергетики.

Так, компания Wacker Chemie (ФРГ) разработала технологию получения гранул кремния «солнечного» качества, используя реакцию разложения ТХС в реакторе с кипящем слоем. Планируется выход завода на полную мощность 5 000 т/год в 2006 году с дальнейшим ростом выпуска.

Tokuyama работает над собственной технологией получения ПКК, используя разложение трихлорсилана при повышенной температуре (около 1 500 °С). Кремний со скоростью в 10–20 раз превышающей обычную осаждается из ТХС на стенку трубчатого графитового реактора, плавится и, стекая, образует гранулы кремния. В 2006 году планируется начать промышленные испытания при выпуске 2 000 т/год, а в 2009 году создать новое производство на 5 000 т/год.

В 2003 году Solar World AG и Degussa создали совместное предприятие Joint

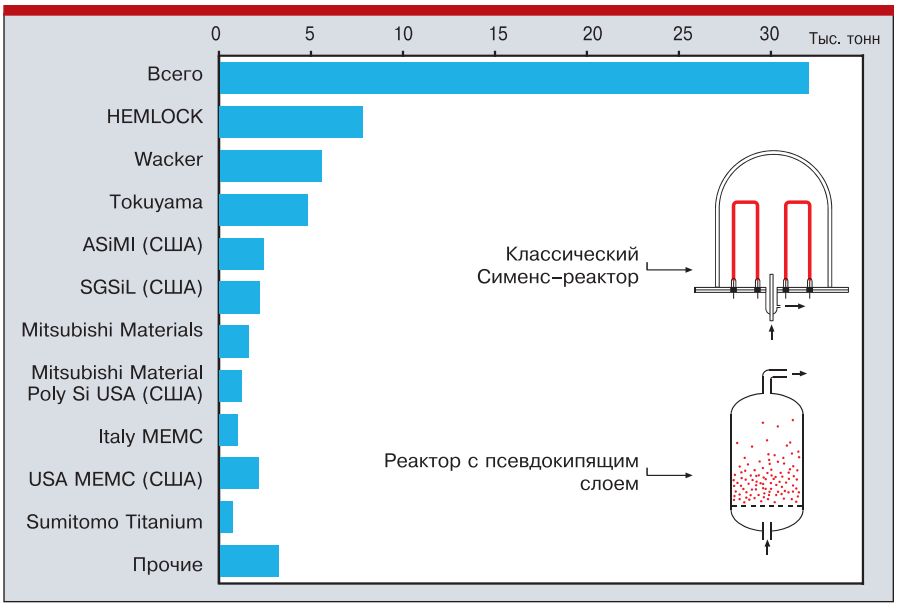
Solar Silicon GmbH для производства ПКК методом разложения моносилана и осаждения его на разогретые стенки кремниевых труб. Технология разработана американской компанией GT Solar Technologies. Планируется выход на производство до 1 000 т/год в 2006 году и далее — рост производства до 5 000 тонн в год.

Норвежская компания Renewable Energy Corp. (REC) и ASiMi совершенствуют процесс, чтобы довести выпуск до 2 300, а потом и до 5 000 тонн в год. Добавим, что компания REC купила 75 % акций ASiMi, и собирается изменить номенклатуру выпускаемой продукции ASiMi от «электронного» к «солнечному» ПКК.

HEMLOCK (США) сообщил о намерении увеличить в течение 2006 года выпуск ПКК на 3 000 тонн в год и создать в 2008 году новое предприятие мощностью 4 000–5 000 т/год поликристаллического кремния. Wacker Chemie (ФРГ) намерена увеличить свое производство в 2006 году до 6 500 тонн в год и до 9 000 тонн в год в 2007 году.

Суммарные мировые мощности по выпуску ПКК к 2010 году прогнозируются до 65 000 тонн (рис. 6). При этом около 10 тыс. тонн будет выпускаться в странах Юго-Восточной Азии (Китай, Тайвань, Южная Корея).

Рис. 5. Производство ПКК в 2005 году



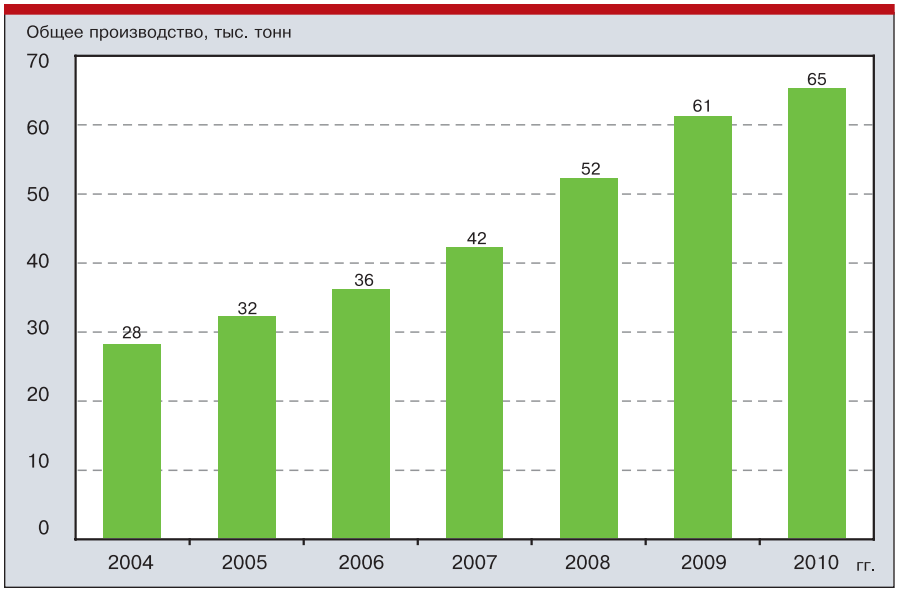
Нетрадиционные технологии

Металлургический кремний, с уровнем чистоты <99,5 % и содержащий Al (1200–2000 ppm), Fe (1600–2000 ppm),Ti (150–200 ppm), Ca (400–900 ppm), B (20–60 ppm), P (30–70 ppm), C и O (300–500 ppm), стоимостью около одного доллара за кг при расходе электроэнергии не более 15 кВт • ч на 1 кг, представляется идеальным исходным материалом для получения дешевого ПКК для солнечной энергетики.

Многочисленные исследователи находятся в состоянии поиска сочетания различных физико-химических методов очистки расплава с последующей очисткой методом направленной кристаллизации:

- Kawasaki Steel, Wacker и NREL осуществляют проекты получения ПКК очисткой металлургического кремния;
- норвежское предприятие Elkem Solar (подразделение крупнейшего мирового производителя металлургического кремния — Elkem) в 2004 году получило ПКК очисткой металлургического кремния с расходом энергии не более 50 кВт • ч на 1 кг. При его добавлении от 25 % до 65 % к электронному ПКК удается получать СЭ на мульти-кремнии с КПД на уровне 16 %. В настоящее время Elkem строит завод по выпуску такого ПКК;
- Siemens, Exxon, SolSilk, Wacker и Dow Corning работают над получением ПКК карботермическим восстановлением чистого кварца, однако проблемой является недопустимо высокая стоимость такого кварца, а также чистого углеродного восстановителя;
- в России в рамках программы «Кремний России» в Институте геохимии СО РАН ведутся работы по получению ПКК комплексными методами очистки (высокотемпературная очистка и барботирование расплава увлажненными газами) металлургического кремния, полученного карботермическим восстановлением чистых природных кварцитов Восточной Сибири.

Рис. 6. Прогноз выпуска поликристаллического кремния в мире



В отличие от традиционных технологий, при использовании не очень чистого ПКК требуется проведение дополнительных операций при изготовлении СЭ. Так, при использовании материала, разработанного Elkem Solar, удалось получить СЭ с высоким КПД только в случае введения дополнительного отжига диффузионного слоя.

Резервы «солнечного» Si при выращивании «электронного» Si

Традиционно для выращивания кристаллов используют части слитков «электронного» Si p-типа проводимости с удель- ▶

ным сопротивлением ρ>0,5 Ом•см и n-типа с ρ>3 Ом•см. Дефицит кремния вынудил производителей использовать более широкие диапазоны удельного сопротивления.

Сильнолегированный n-типа кремниевый скрап (части слитков и тигельные остатки с ρ<3 Ом•см) образуется в электронной промышленности в количестве 1 300—2 600 тонн в год, что эквивалентно возможности получения дополнительных 100–200 МВт/год СЭ. Его можно использовать по двум направлениям.

Во-первых, это разработка и производство СЭ с p+-n-структурой, вместо привычных n+-p-структур. Солнечные элементы на n-типе кремния не подвержены известному эффекту деградации характеристик СЭ легированных бором, который вызван облучением светом метастабильных комплексов B-O.

Во-вторых, ряд фирм разработали технологию электронно-лучевой очистки сильнолегированного скрапа n-типа от примесей фосфора и сурьмы до уровня до 20 Ом•см.

Частей слитков и тигельных остатков с высоким содержанием бора 50–400 ppm образуется 2 000–3 000 тонн в год, что эквивалентно возможности получения дополнительных 150–250 МВт/год СЭ. Компания Crystal Systems разработала технологию очистки кремния от бора обработкой массы расплава весом 60–140 кг увлажненным аргоном. Технология позволяет снизить содержание бора на несколько порядков (до ~ 1 ppm), что соответствует ρ~0,4 Ом•см.

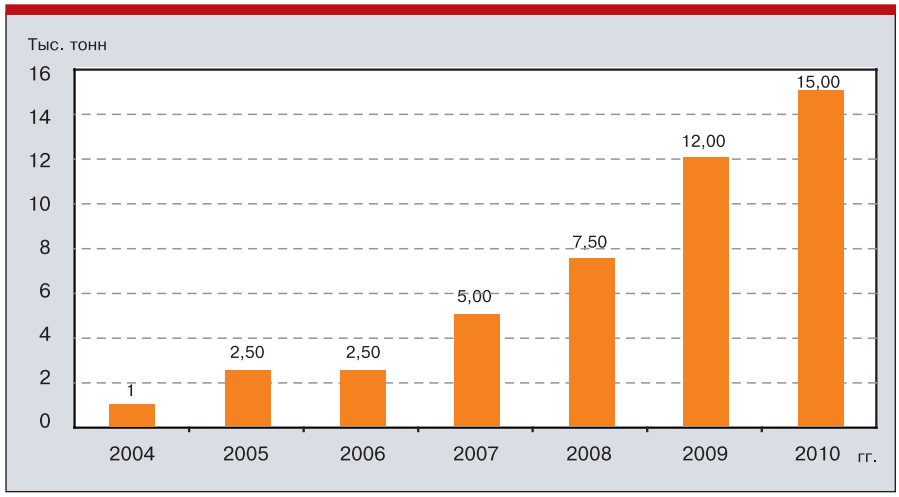
Резервы «солнечного» Si при резке слитков на пластины

Ежегодно в электронной промышленности 5–10 млн «тестовых» пластин покупает солнечная энергетика. Бракованные «электронные» пластины и их лом также поступают на переработку в солнечную энергетику.

Крупным неиспользованным резервом остается шлам после резки слитка кремния на пластины, состоящий из порошка кремния, карбида кремния и масла (или иного реагента, используемого в режущей суспензии). При производстве 1 МВт СЭ, такого шлама образуется около 30 тонн (содержащего около 5 тонн кремния). Консорциум компаний Organsynth SA, ScanWafer A/S, EPM и HCT Shaping Systems пытается решить задачу вернуть из 30 тонн шлама 3,8 тонны кремния в производство солнечных элементов. В HCT уже разработано оборудование, позволяющее с 90-процентной эффективностью получить твердую фракцию, содержащую до 22 % свободного Si с примесью 8 % Fe, а фирма EPM изучает возможность дальнейшей очистки кремния плазменным методом.

Важным направлением дальнейшего развития солнечной энергетики, связанного с экономным расходованием ПКК, является переход на все более тонкие пластины Si. На сегодня слитки кремния разрезают на пластины толщиной около 300 мкм, используя резку проволокой диаметром 180 мкм и абразивный порошок SiC. Дальнейшее развитие технологии резки направлено на сокращение толщины пластин до 180 мкм, а затем до 100 мкм, при сохранении выхода годных более 90 %. При этом расход ПКК снизится с существующего уровня 13 т/МВт до 5–6 т/МВт.

Рис. 7. Дефицит ПКК для производства «солнечного» кремния



Объем мирового рынка

Всего в 2005 году из различных источников солнечная энергетика смогла получить около 11 400 тонн сырья, а для производства ожидаемых 1 020 МВт в прошедшем году (при расходе 13 тонн ПКК на 1 МВт солнечных элементов) требуется около 13 200 тонн ПКК. Таким образом, дефицит сырья на рынке, впервые появившийся в 2004 году, весьма значителен и наблюдается тенденция его роста. К 2010 году ожидаемый дефицит поликристаллического кремния для солнечных элементов может вырасти до 15 тыс. тонн (рис. 7), что побуждает всех участников рынка принимать меры по снижению дисбаланса спроса и предложения.

Россия, СНГ, Китай

После ликвидации в 2003 году производства Подольского химико-металлургического завода в России не осталось действующих мощностей ПКК. Очень медленно идет создание производства ПКК в рамках конверсии Красноярского горно-химического комбината с использованием обычной ТХС-технологии.

На Украине, после закрытия в 1997 году цеха по производству ТХС на «ЗТМК», мощности по производству ПКК на «ЗТМК» и «Донецком ХМЗ» в г. Волноваха с 1998 года простаивали. В последнее время предпринимаются попытки их восстановления.

Среди зарубежных производителей крайне амбициозные планы по наращиванию выпуска ПКК имеет Китай, где в 2004 году общий выпуск данного продукта составил около 100 тонн. При этом за счет импортного сырья выпуск монокристаллов составил 1 500 тонн, из которых 910 тонн предназначены для солнечной энергетики. Два года назад было объявлено, что в г. Лэшань, провинции Сычуань по российскому проекту строится завод по производству 1 000 тонн ПКК в год с выходом на запланированный объем в 2006 году.

Наше будущее

В настоящее время стоимость сырья для солнечных элементов стремительно растет. Увеличение выпуска поликристаллического кремния, повышение КПД солнечных элементов и снижение норм расхода должны к 2010 году вернуть цены на ПКК к уровню 2003 –2004 годов.

Для российских предприятий, выпускающих монокристаллический кремний и работающих на ввозимом сырье, приобретение его к 2005–2010 годам может оказаться крайне тяжелой задачей. Для предприятий, производящих солнечные элементы, также возникнет непростая ситуация. Однако ближайшие 5 лет могут стать исключительно благоприятными для инвестиций в реализацию различных проектов создания производства ПКК в России. ■