

4 5 ヒ素 (A s)

45. ヒ素 (As)

45.1 マテリアルフロー分析

ヒ素は地殻中に 1.8ppm 程度存在するといわれ、主要鉱石に鶏冠石 (As_4S_4) や石黄 (As_2S_3)、アルセノライト (As_2O_3) がある。また、鉄や非鉄のヒ化物 (硫砒鉄鉱や硫砒銅鉱など) としての産出も多い。しかし、ヒ素の蒸気圧が高いことから、非鉄製錬の煙灰に三酸化二ヒ素 (無水亜ヒ酸) が多く含まれるので、実用上は煙灰を繰り返し加熱昇華させる精製方法が取られている。ヒ素需要の殆どは三酸化二ヒ素 (無水亜ヒ酸) を出発原料としている。

最近 5 年間の三酸化二ヒ素の主要生産国と生産量、並びに国内生産を表 1 に示す。

表 1 三酸化二ヒ素の主要生産国と生産量 (2001 年～2005 年、単位：t)

国名	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年
日本	40	40	40	40	40
中国	39,500	40,000	40,000	30,000	30,000
チリ	11,500	11,400	11,600	11,600	11,500
ペルー	2,800	2,970	3,000	3,500	3,600
メキシコ	2,381	1,946	1,729	1,829	1,650
カザフスタン /ロシア (同量)	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500

(出典：U.S.G. S “2005 Minerals Yearbook”, June 2006)

国内では、住友金属鉱山で生産されている 40 t / 年程度とされており、国内需要原料三酸化二ヒ素の殆どが中国から輸入されている。

最近 5 年の中国からの三酸化二ヒ素輸入量を表 2 に示した。

表 2 中国からの三酸化二ヒ素輸入量 (2001 年～2005 年、単位：t)

輸入元	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年
中国	515	560	503	786	878

(出典：財務省貿易統計)

2004 年から増加しており、ヒ素需要の 7 割以上を占める (液晶) ガラス需要が、液晶テレビの生産立ち上げに伴って増加したことに拠る。2006 年も 8 月までの累計で既に 730 t を越える輸入量となっており、年間 1 千 t に達すると見込んでいる。しかしながら、昨今の有害物質規制と最終製品メーカーによる資材グリーン調達化の動きから、液晶ガラスの複数の大手メーカーでは、ヒ素を使用しない液晶ガラスの製品出荷を完了したとしており、今後 1~2 年程度をピークに逆に需要減少へ向かうとみられる。2005 年液晶ガラス向け三酸化二ヒ素の出荷量は、575 t As_2O_3 (525 t As) と推定している。液晶ガラ

スメーカーの一部が最も大きな消費先ということになる。

次いで、主に化合物半導体のヒ化ガリウム (GaAs) やシリコン半導体のドーパントに使用される高純度金属ヒ素の半導体材料用途が大きく、三酸化二ヒ素として 120 t (91 t As) 以上が用いられている。このうち、2005 年に半導体材料に用いられた高純度金属ヒ素は、国内生産分 63 t とドイツから輸入の 2 t であり、また 5 t が輸出されている。2000 年後半からの市況悪化と価格低迷、並びに有害物質管理の難しさから、高純度金属ヒ素メーカーは世界でも 2 社となっている。世界の 4 分の 3 を占める古河電子と、ドイツの PPM Pure Metals 社である。

GaAs は化合物半導体材料の中では最大の需要があり、或るメーカー団体の 2005 年度出荷金額では 73% を占めた (新機能化合物半導体懇談会計 473 億円 : GaAs345 億円、GaP94 億円、InP26 億円。但し、最大手を含む複数メーカーが未加入なので、実態とは異なるとみられる)。用途の電子デバイス (携帯電話や無線 LAN のパワーアンプやスイッチ用) と光デバイス—発光ダイオード (①各種表示用可視 LED、②赤外 LED : リモコン・バーコードリーダー・光アイソレーター等々部品や位置決めカプラ及び自動車用センサーほか)、③レーザーダイオード (CD 用赤外 LD) —の需要が伸びる最近の市況回復に至っても、材料需要の伸びは小さく止まっており、基板やデバイスの小型化やメーカー収率が向上しているものとみられる。

ヒ素の価格は従来低く抑えられ、純度 6N 材料の最近の比較では、GaP のガリウムの約 5 割、リンの約 3 割であった。古河電子では将来に亘る事業継続化を図るために、2006 年出荷価格を引き上げている。その結果ともみられるが、PPM 社の輸入実績が 2005 年は 2 t であったものが、2006 年は 8 月累計で既に 5.3 t となっており、年間 8 t に達するとみている。現在、中国の複数社から高純度金属ヒ素製造の動きもある。

最近の日本 (=古河電子) の高純度金属ヒ素販売量を表 3 に示す。

表 3 古河電子の高純度金属ヒ素販売量実績と見込み (単位 : t)

年度	2002	2003	2004	2005	2006
国内	59	62	73	66	66
輸出	6	6	4	7	4

(出典 : 工業レアメタル No.122, 2006)

また、(高純度) 金属ヒ素の輸出先と輸出量を表 4 に示した。

表 4 日本の (高純度) 金属ヒ素の輸出量と主要輸出先国 (単位 : t)

国名	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年
輸出計	29.2	5.7	4.8	5.2	5.2
米国	24.5	5.1	3.6	3.7	3.0
韓国	0.8	0	0.0	0.2	0.9
英国	1.9	0.2	0.6	0.8	0.6
フランス	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1

(出典 : 前出、並びに財務省貿易統計)

中国からは普通純度の金属ヒ素も従来より輸入されており、2005年は20tであった。自動車バッテリー用鉛電極材料の成分に用いられており、バッテリーメーカーへは主にリサイクル材料回収業者から供給されている。従って、材料回収業者が輸入し、リサイクル分と併せて、他の電極材料と共に納入されている。

最近5年間の日本への金属ヒ素輸入状況を表5に示す。

表5 日本の金属ヒ素輸入量と国名 (単位：t)

国名	2001年	2002年	2003年	2004年	2005年
輸入計	0.1	2.6	42.1	20.5	22.1
中国	0	0	40.0	20.0	20.1
ドイツ	0.1	2.6	2.1	0.5	2.0

(出典：前出、並びに財務省貿易統計)

ほかに、三酸化二ヒ素の大きな需要先として、亜鉛精錬浄液工程での添加剤用途があり、毎年約100tの亜鉛精錬メーカー使用を推定している。そして、表面処理剤や医薬品などに用いられる化学薬品用途に5t程度が向けられており、関連メーカーは松垣薬品工業1社とみられる。

このほか、三酸化二ヒ素ではなく、ヒ化水素（アルシン）がGaAs基板上的エピタキシャル成長GaAs薄膜用原料として、電子デバイス・セットメーカーなどで用いられている。高圧固化した状態でアメリカより輸入されており、推定輸入量は年間10t前後、生産社はいずれもアメリカで、マチソングス（太陽日産子会社）やソルカトロニクス、ブラックなどである。

以上のように、2005年には三酸化二ヒ素（無水亜ヒ酸）が中国より878t（665t As）輸入され、国内生産40t（30t As）と併せた918t（695t As）の三酸化二ヒ素が国内に供給された。また、金属ヒ素として22t（中国20t、ドイツ2t）が輸入され、ヒ化水素（アルシン）は推定10tがアメリカより輸入された。結局、2005年には727t As換算量のヒ素またはヒ素化合物が国内に供給されたことになる。

尚、国内企業の海外投資には、太陽日産などによるヒ化水素メーカーの買収子会社化がある。ヒ素関連への直接投資ではないが、住友金属鉱山による中国銅精錬子会社製造の三酸化ヒ素輸入もあるとみている。末尾掲載のマテリアルフロー図にあるように、主に鉄・非鉄製錬から精製する多量の残渣スラグにはヒ素が濃縮して存在しており、これを無害化した後、貯蔵保管している。

4.5.2 リサイクルの現状と評価

液晶テレビ用のガラスは、工程内では屑転回されているとみられるが、最近大量産が始まった液晶テレビの廃棄分はまだ少ないと考えられる。家電リサイクル法に従って、部分的に再利用されるか、産廃埋め立て化されていくものとみられる。いずれにしても、ヒ素またはヒ素含有ガラスとしてのリサイクルは殆ど無いとみられる。

少量の薬品用途でもリサイクルは無く、極微量濃度や無害化处理した後の系外流出や産廃埋め立て等になっているものとみられる。

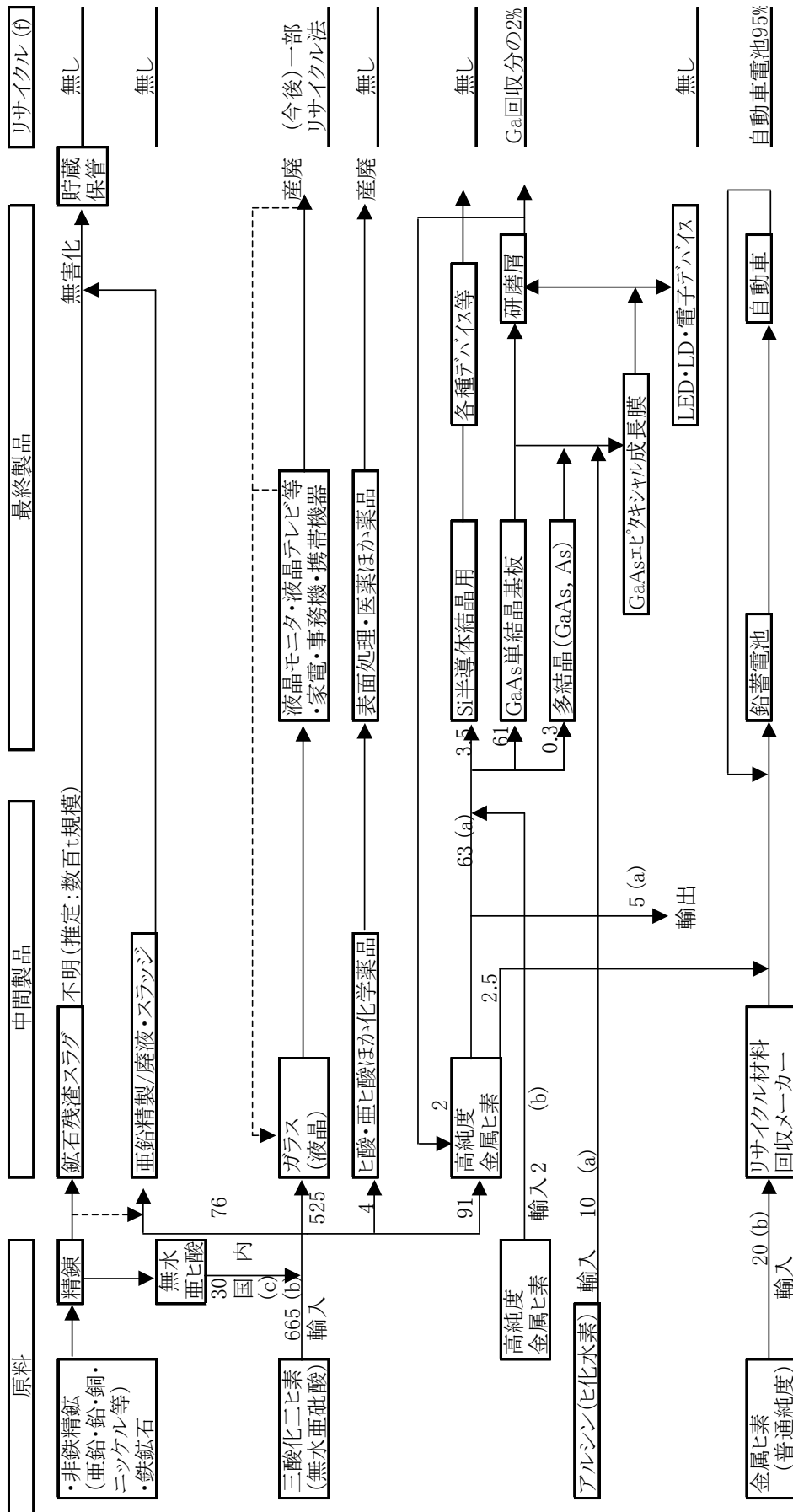
化合物半導体材料では、ごく一部が工程屑として回収リサイクル使用されているが、GaAs 用途の 2%に止まる。これは高価な Ga 材料メーカーが工程屑やスクラップ材料を回収する過程で発生する高濃度ヒ素屑分について、材料メーカーの古河電子が再利用している。しかしながら、GaAs 材料の大部分を占める基板用途でも、研磨工程を経た最終製品にはごく薄い膜として残るだけであり、殆どが研磨屑やスライス屑として廃棄物となる。

鉛蓄電池では自動車用バッテリーが中心でリサイクルシステムが確立されているが、ヒ素としてのリサイクルではないので、ヒ素としてのリサイクルは殆ど無いものと考えられる。

ヒ素 (As)

2005年ベース

量の単位:t-As



出典 (a): 古河電子(株)、飯田仁「ヒ素(新金属の手引き:データブック2006)」金属時評:No.1980(2006.3.25)、同「高純度ヒ素」工業レアメタル, No.122 2006
 (b): 財務省貿易統計、(C): U.S. Geological Survey, "2005 Minerals Yearbook", (無印): (株) マルノー(社) 日本メタル経済研究所推定

ヒ素 (A s)

リサイクルの現状

主な応用製品	利用形態	使用済みの存在形態		リサイクル形態		リサイクルの現状評価(A~G)(注③)	備考(注④)
		形態	量(注①)(t)	リサイクルの実態	リサイクルのサイクル(注②)		
薄型テレビ 液晶モニタ	液晶ガラス	家電 廃棄物	(殆ど未発生) 不明(工程層)	廃ガラス ガラス層	10~20 (不明)	B,D,G B	家電リサイクル法
医薬品 表面処理金属	極微量成分 極微量付着	排水・汚泥 同上、廃材	不明(微量) 同上	なし なし	(なし) (なし)	B B	極微量 極微量
電気電子製品 ・携帯電話 ・LEDランプ ・レーザー (リモコン・CD・ DVD・PC・ETC ・・・)	半導体薄膜成分 (単結晶・多結晶 基板・エビタシオン)	廃電気製品 研磨屑	不明 1.8	なし スライズ屑 (スクラップ)	(なし) 0.1~0.5	C E, (D,G)	リサイクルシステム作り Ga回収の付随物 金属ヒ素用途の75%の 基板材料は、最終製品 には殆ど残らない (研磨・スライズ消失・ 剥離除去)
自動車用 鉛蓄電池	鉛電極材料成分	自動車バッテリー の合金塊・粉	(電極:200,000)	製錬メーカー・再生 メーカーでリサイクル	5~10	G	

注 ①の量の単位:

()は使用量純分
その他は発生量純分

②サイクル:

()内は推定耐用年数
その他は実リサイクル年数

③現状評価

- A. 応用製品が消耗品である
- B. 添加物として使用されている
- C. リサイクルの流通システムがない
- D. 効果的なリサイクル技術がない
- E. 経済性がない
- F. 需要開発が十分こされていない
- G. その他

④リサイクルのボトルネック

と、解決の難易度
毒性、保管の危険性の有無等