

## 44 砒素 (As)

## 44 ヒ素(As)

### 44.1 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

単位:t

	2004	2005	2006	2007	2008	2009
日本	40	40	40	40	40	40
中国	30,000	30,000	30,000	25,000	25,000	25,000
チリ	8,000	11,500	11,800	11,400	10,000	11,500
モロッコ	—	6,900	6,900	8,950	8,800	7,000
ペルー	3,500	3,600	3,500	4,320	4,000	4,000
メキシコ	1,800	1,650	1,750	1,600	513	1,500
カザフスタン ／ロシア(同量)	1,500 ／1,500	1,500 ／1,500	1,500 ／1,500	1,500 ／1,500	1,500 ／1,500	1,500 ／1,500
世界合計	49,500	59,400	59,800	55,900	52,700	53,500

出典:U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries”, 2010

国内では、住友金属鉱山により生産される 40t/年程度と従来されてきたが、最近の銅精錬能力増強から増加している可能性もある。しかし、国内需要原料の三酸化二ヒ素の殆どは中国から輸入されている。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

単位:t

	2004	2005	2006	2007	2008	2009
中国	786	878	1,062	896	886	795

出典:財務省貿易統計 (注)2007 年以降は参考値、「その他の無機酸」で一括され三酸化二ヒ素以外を含む可能性がある。

ヒ素の需要は、国際的には工業薬品(クロム銅ヒ素木材保存剤)、綿花栽培用農業薬品などであるが、ヒ素の拡散など環境上の問題からいずれも漸減しつつあると見られている。国内では、液晶ガラス用途が最も多く、かつてはヒ素需要の 7 割以上を占めていたとみられており、2007 年の液晶ガラス向け三酸化二ヒ素の出荷量は、760t $As_2O_3$ (576tAs)との情報もある。液晶ガラスメーカーにはヒ素を含まない製品の出荷が求められており、この用途も漸減していくと見られる。

ヒ素の需要で重要な位置を占めるのは、半導体用途、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である。三酸化二ヒ素として 2006 年 144t(109tAs)が用いられている。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。

最近 6 年間の日本(=古河電子)の高純度金属ヒ素販売量を表 3 に、日本の高純度金属ヒ素の輸入先と輸入量を表 4 に示した。

表 4 古河電子の高純度金属ヒ素販売量実績と見込み

単位:t

	2004 年度	2005 年度	2006 年度	2007 年度	2008 年度	2009 年度
国内	73	66	72.5	70.9	39.1	53.3
輸出	4	7	15.4	5.1	5.7	4.4

出典:「工業レアメタル」No.126, 2010

表 4 日本の高純度金属ヒ素の輸入先と輸入量

単位:t

	2004	2005	2006	2007	2008	2009
輸入量計	0.5	2.1	7.7	11.3	20.6	16.4
中国	0	0.1	0	0	0	0
ドイツ	0.5	2.0	7.7	11.3	20.6	16.4

出典:財務省貿易統計

2009 年、半導体材料に用いられた高純度金属ヒ素は、国内販売分(古河電子)53.3tとドイツ(PPM Pure Metals)から輸入の 16.4tであり、また 4.4tが輸出されている。

貿易統計による(高純度)金属ヒ素の輸出先と輸出量を表 5 に示す。

表 5 日本の(高純度)金属ヒ素の主要輸出先と輸出量

単位:t

	2004	2005	2006	2007	2008	2009
輸出量計	5.2	5.2	14.7	8.3	5.7	4.4
中国	0.0	0.0	5.9	4.8	3.0	2.0
米国	3.7	3.0	5.7	2.4	2.0	1.3
韓国	0.2	0.9	2.0	0.1	0.0	0.04
フランス	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.8
ロシア	0.2	0.4	0.3	0.4	0.0	0
英国	0.8	0.6	0.0	0.0	0.0	0

出典:財務省貿易統計

化合物半導体の 2009 年度出荷額は 368 億円である。結晶別では GaAs が最大の需要があり、2009 年度下期出荷金額では GaAs が 76%を占めた(新機能化合物半導体懇談会;計 201 億円:GaAs153 億円、GaP33 億円、InP13 億円。但し、最大手を含む複数メーカーが未加入なので、実態とはやや異なるとみられる)。

2009 年度の化合物半導体の用途は、金額全体の 63%を占める光デバイス関連—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メ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:3 年連続需要減少)—と、近年伸長して 32%を占める電子デバイス関連(携帯電話や無線 LAN のパワーアンプやスイッチ用)に大きく分けられる。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。

化合物半導体材料の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 2tであったものが、2006 年は 7.7tとなり、2007 年 11.3t、2008 年 20.6t、2009 年 16.4t に達した。中国の複数社による高純度金属ヒ素製造の動きもあるが、使用検討に値するレベルの製造は困難なようである。

中国からは普通純度の金属ヒ素も輸入されている。日本への普通純度金属ヒ素の輸入先と輸入量を表 6 に示した。

表 6 日本の普通純度金属ヒ素の輸入先と輸入量

	単位:t					
	2004	2005	2006	2007	2008	2009
中国	20	20	70	45	37	0

出典:財務省貿易統計

日本への普通純度金属ヒ素の輸入量は、2006 年 70tに上ったものの、2007 年は 45tに止まっており、2006 年輸入分には在庫補充も含まれると考えられる。2008 年は前年比 18%減の 37tとなった。2009 年には中国から全く輸入されなかった。普通純度金属ヒ素は自動車バッテリー用鉛電極(格子合金)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。

ほかに、三酸化二ヒ素の大きな需要先として、亜鉛精錬浄液工程への添加剤用途があり、約 120tが亜鉛精錬メーカーで使用されていると推定される。表面処理剤や医薬品などの化学薬品用途にも 5t程度が向けられて、メーカーは松垣薬品工業 1 社とみられる。さらに、三酸化二ヒ素ではなく、ヒ化水素(アルシン、AsH<sub>3</sub>)が GaAs 基板上への MOCVD エピタキシャル成長 GaAs 薄膜用原料ガスとして、電子デバイスメーカーなどで用いられている。アルシンの国内販売量推移を表 7 に示した。

表 7 ヒ化水素(アルシン)の国内販売量推移

単位:t							
2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
18.3	20.3	22.8	22.5	25	22	19	17

出典:「ガスジオラマ」2007

注)2007 年以降は化合物半導体用 Ga 需要との相関に基づく推定値

有毒かつ引火爆発し易いアルシンは、高圧固化されて米国より全量生産・輸入されており、2006 年輸入量は 25tと見込まれていた。生産者は、マチソントライガスやソルカトロニック(両社とも輸入は太陽日酸)、BOC(同ジャパン・エア・ガズ)、並びにプラックスエア(同高千穂商事)などである。

以上のように、2007 年には三酸化二ヒ素(無水亜ヒ酸)が中国より 960t(727tAs)輸入され、国内生産 40t(30tAs)と併せた 1,000t(757tAs)の三酸化二ヒ素が国内に供給された。また、2009 年、金属ヒ素として 16.4t(中国 0t、ドイツ 16.4t)が輸入された。ヒ化水素(アルシン)は 2007 年の見込みで 25t(24tAs)がアメリカより輸入された。

尚、国内企業の海外投資には、太陽日酸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。

#### 4.4.2 リサイクルの現状と評価

液晶テレビ用のガラスは、工程内でリサイクルされているとみられるが、最近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処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。

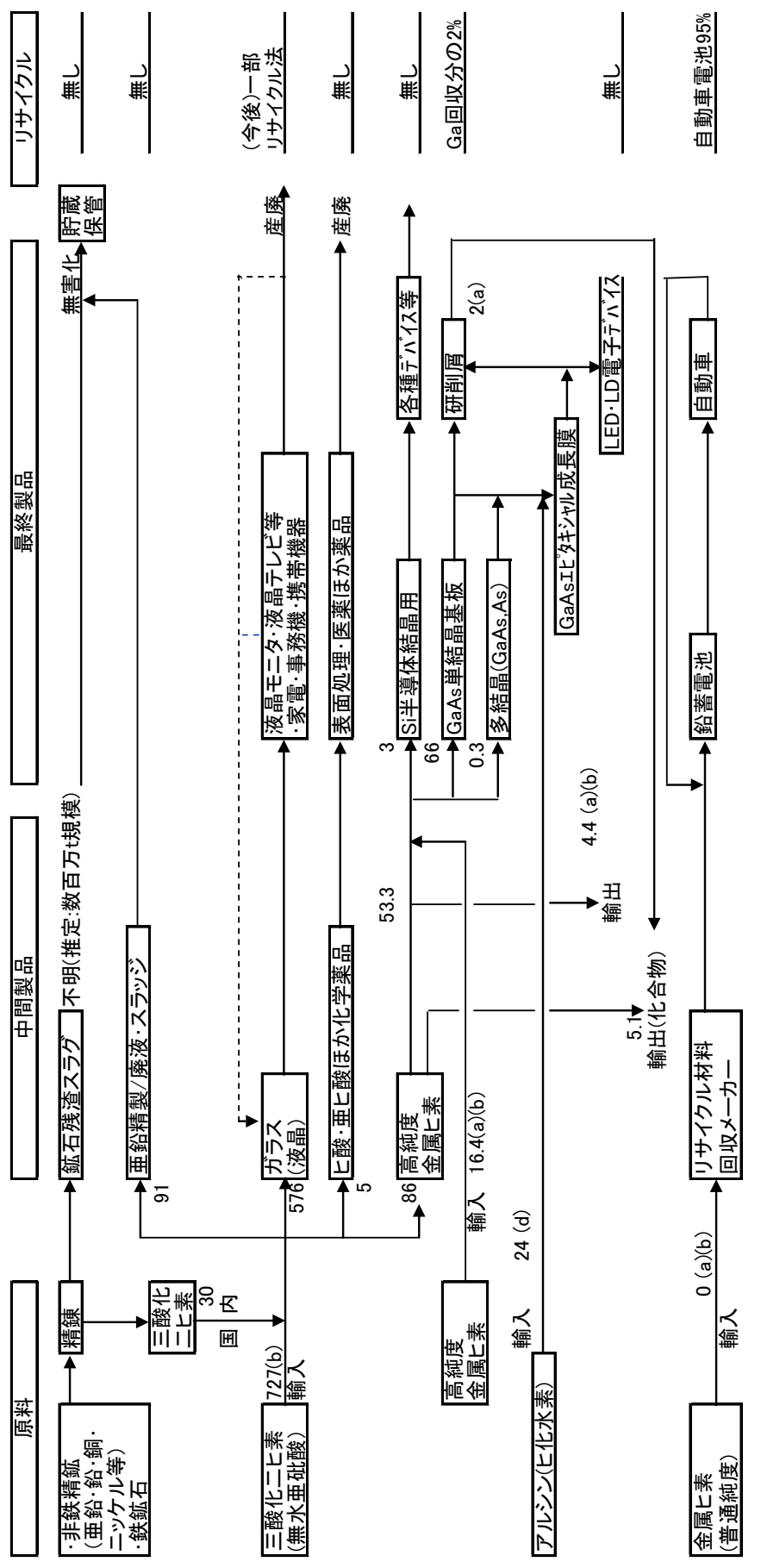
化合物半導体材料では、ごく一部が工程スクラップとしてリサイクルされているが、GaAs 用途の 2%に止まる。これは高価な Ga 材料メーカーが工程屑やスクラップ材料を回収する過程で発生する高濃度ヒ素屑分について、材料メーカーの古河電子が再利用している。しかしながら、GaAs 材料の大部分を占める基板用途でも、研磨工程を経た最終製品にはごく薄い膜として残るだけであり、殆どが研磨屑やスライス屑として廃棄物となる。

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)

2009年ベース

単位:t-As



出典 (a): 古河電子(株), 飯田仁「高純度ヒ素」, 工業レアメタル, No.126(2010)  
 (c): USGS 2009 Minerals Yearbook  
 (無印): ㈱マールノ(社)日本メタル経済研究所推定

(b): 財務省貿易統計  
 (d): ㈱ガスレビュー「ガスジオラマ12007及び大陽日酸㈱半導体ガス事業部」

ヒ素(As)

リサイクルの現状

主な応用製品	利用形態	使用済み品の存在形態・量		リサイクル形態			リサイクル現状 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)	リサイクル率		
薄型テレビ 液晶モニタ 医薬品 表面処理金属 電気電子製品 ・携帯電話 ・LEDランプ ・レーザー ・(リモコン・CD・ DVD・PCetc)	液晶ガラス	廃家電 廃棄物	(殆ど未発生) 不明(工程屑)	廃ガラス ガラス屑	10~20 (不明)	— (不明)	B,D,G B	家電リサイクル法
	極微量成分 極微量付着	排水・汚泥 同上、廃材	不明(微量) 不明(微量)	なし なし	(なし) (なし)	0 0	B B	極微量 極微量
	半導体薄膜成分 (単結晶・多結晶 基板・エピタキシー)	電気製品 研磨屑	不明 2	なし スライス屑 (スクラップ)	(なし) 0.1~0.5	0 2	C E,(D,G)	リサイクルシステム作り Ca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・スライス・消 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	95	G	

(注) ①量の単位:  
( )内は使用量純分t  
その他は発生量純分t  
②サイクル:  
( )内は推定使用年数  
その他は実リサイクル量

③現状評価:  
A. 応用製品が、消耗品である  
B. 添加剤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. 需要開発が十分になされていない  
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  
有無など