

## 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<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)や石黄(As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)、アルセノライト(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)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、並びに国内生産の推移を表 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

	2005	2006	2007	2008	2009	2010
日本	40	40	40	40	40	40
中国	30,000	30,000	25,000	25,000	25,000	25,000
チリ	11,500	11,800	11,400	10,000	11,000	11,500
モロッコ	6,900	6,900	8,950	8,800	8,500	8,000
ペルー	3,600	3,500	4,320	4,000	4,850	4,500
メキシコ	1,650	1,750	1,600	513	500	1,000
カザフスタン	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
ロシア	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
ベルギー	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
その他	1,960	1,760	590	360	465	460
合計	59,400	59,800	55,900	52,700	54,400	54,500

出典 : U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries”, 2011

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により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 に示す。2007 年以降はその他無機酸へ一括されたため三酸化ヒ素単体での輸入量ではないが、参考値として示している。

表 2 中国からの三酸化二ヒ素輸入量

単位 : t

	2005	2006	2007	2008	2009	2010
中国	878	1,062	896	886	795	1,386

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いる。しかし、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みられる。

ヒ素の需要で必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。高純度ヒ素金属メーカーは 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、世界でも 2 社となっており、世界の 4 分の 3 を占める古河電子と、ドイツの PPM Pure Metals 社が存在する。

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、日本の高純度金属の輸入先と輸入量を表 4 に示す。

半導体材料に用いられた高純度ヒ素は、国内販売分(古河電子)64.0t とドイツ(PPM Pure Metals)から輸入の 33.4t であり、また 12.6t が輸出されている。貿易統計による高純度金属ヒ素の輸入先と輸出先を表 5 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

	2005 年度	2006 年度	2007 年度	2008 年度	2009 年度	2010 年度
国内	66	72.5	70.9	39.1	53.3	64.0
輸出	7	15.4	5.1	5.7	4.4	12.6

出典:工業レアメタル No.127,2011

表 4 日本の高純度金属ヒ素の輸入先と輸入量 単位:t

	2005	2006	2007	2008	2009	2010
輸入	22.1	7.7	11.3	20.6	16.4	33.4
うち中国	0.1	0	0	0	0	0
うちドイツ	2	7.7	11.3	20.6	16.4	33.4
輸出	5.2	14.7	8.3	5.7	4.4	12.6
うち中国	0.0	5.9	4.8	3.0	2.0	6.1
うち米国	3.0	5.7	2.4	2	1.3	2.1
うち韓国	0.9	2.0	0.1	0.0	0.04	0.7
うちフランス	0.1	0.5	0.5	0.1	0.8	3.9
うちロシア	0.4	0.3	0.4	0.0	0.0	0
うち英国	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2

出典:財務省貿易通関統計

化合物半導体の 2010 年度出荷金額は 406 億円である(新機能化合物半導体懇談会:JAMS-CS)。結晶別では、GaAs が最大の需要であり、2010 年度の出荷金額は 312 億円と全体の 77%を占めている。この他、GaP が 56 億円、InP が 32 億円となっている。しかし、最大手を含む複数メーカーが JAMS-CS に未加入のため、実態は異なっているものと見られる。

2010 年度の化合物半導体の用途別出荷額は全体で前年比 10.3%増の 406 億円であった。用途は金額全体の 62%を占める光デバイス関連(①各種表示用可視 LED、②赤外 LED、③レーザーダイオード)と、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。2010 年は市況が回復しており、可視 LED を除いて前年の出荷額を上回っている。

普通純度金属ヒ素は、主に中国から輸入されている。日本の普通純度金属ヒ素の輸入を表 5 に示す。2010 年は 41t が輸入された。2006 年を境に輸入量は続落し、2009 年は全く輸入されなかった。普通金属ヒ素は時土砂バッテリー用電極(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業者から供給される。従って、リサイクル業者が輸入し、リサイクル分と併せて他の電極材料と納入されている。

表 5 日本の普通純度金属ヒ素の輸入 単位:t

	2005	2006	2007	2008	2009	2010
中国	20.1	70.0	45.0	36.5	0.0	41.0

出典:財務省貿易統計

この他、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しているものと推定される。表面処理剤や医薬品などの化学薬品用途にも 5t 程度が向けられており、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 MOVCD エピキシャル成長 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 6 に示す。

表 6 ヒ化水素(アルシン)の国内販売量推移 単位:t

	2005	2006	2007	2008	2009	2010
アルシン需要	22.5	25	22	19	17	17.5

出典:「ガスジオラマ」2007

注)2007 年移行は化合物半導体用 Ga 需要との相関に基づく推定値

有毒かつ引火爆発しやすいアルシンは、高圧固化され米国より全量輸入されており、2006 年の輸入量は 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・ガシズ)、並びにブラックスエア(同高千穂商事)などである。

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られる。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。

#### 44.2 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、最近量産がはじ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。

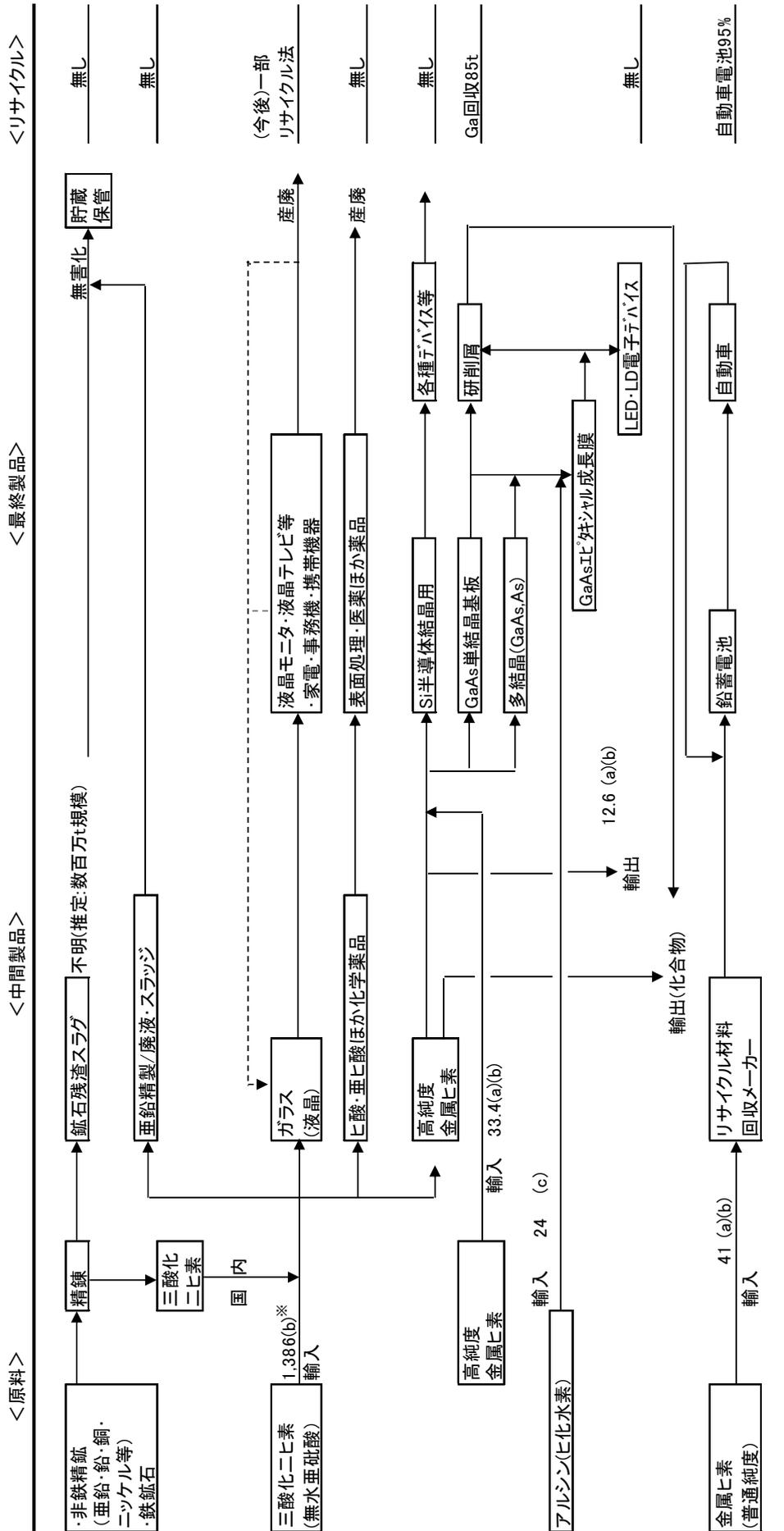
また、少量の薬品用途でもリサイクルは無く、ごく微量濃度や無害化処理した後の系外流出や産廃埋め立て等になっているものとみられる。

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%に留まる。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)のマテリアルフロー(2010)

単位:t-As



(b):財務省貿易統計

出典 (a):古河電子(株), 飯田(「高純度ヒ素」, 工業レアメタルNo.127(2011))

(c):(株)ガスレピュー「ガスジオラマ」2007及び大陽日酸㈱半導体ガス事業部

\*三酸化ヒ素の輸入は中国からの輸入量であり、三酸化二ヒ素以外を含む可能性がある。

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(工程層)	廃ガラス ガラス層	10~20 (不明)	— (不明)	B,D,G B	家電リサイクル法  極微量 極微量  リサイクルシステム作り Ca回収の付随物 金属と素用途の 75%の基板材料 は、最終製品には 殆ど残らない(研磨・ スライス消失・剥離 除去)
	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	
	半導体薄膜成分 (単結晶・多結晶 基板・エピタキシー)	廃電気製品 研磨屑	不明 2	なし スライス層 (スクラップ)	(なし) 0.1~0.5	0 2	C E,(D,G)	
	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  
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