

# アンチモン資源の現状と将来

## Present and Future of Antimony Resources

二 村 芳 甫\*

Yoshiho Nimura

### 1. アンチモンの歴史

アンチモンは最も古くから利用されている金属の一つであり、紀元前4000年頃と推定される金属製の装飾用壺類の中から、アンチモン合金として多く見いだされる。

1世紀にはアンチモンは、ローマ青銅の一成分として使われており、アンチモンと銅との合金は、錆びない金属として知られていた。

また硫化アンチモン (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 即ち輝安鉱 (Stibnite) は、当時の婦人が目の縁を黒く彩色して大きく見せる為に使ったと云われる。

1891年には、銅の中に6%のアンチモンを含む合金特許が成立した。この合金は金色を示し、密度を測るか、高温に熱するのでなければ、金と見分け難いとも記されている。

錬金術時代のアンチモンは、錬金術用薬剤として特別の存在であったが、それを除けばアンチモンは実生活の広い範囲に利用されてきた。

印刷技術発達の歴史は中世までさかのぼるが、近世の活字金属などに寄与したアンチモンの貢献度は、小さくなかったであろう。

アンチモンの半金属的な性質は、既に17世紀には知られていたが、現在我々が使っている周期律表を見ても、V族a元素As, Sb, Biの三元素の中央に位置し、原始番号も51番で全体のほぼ中央に近く、軽元素と重元素との中間にある。

アンチモンの中間的な両性的な性質こそが、この金属の特徴であり、それ故に今後の可能性を秘めた金属の一つであろう。

### 2. 資源

地殻を作る元素の割合であるクラーク数では、アン

チモンの存在量は0.5PPMであり、ヒ素の1/10、ヒスマスの3倍である。

アンチモン資源の主なもの、硫化物すなわち輝安鉱であり、殆ど唯一の資源である。表1にアンチモン鉱石の種類を示した。

表1 アンチモン鉱石の種類

鉱物名	化学式	色調
自然アンチモン	Sb	白
輝安鉱	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	鉛灰
方安鉱	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	灰白
アンチモン華	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	雪白
白安鉱	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	黄～白
黄アンチモン華	H <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	淡黄
硫安水銀鉱	HgS・2Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	赤色半透明
毛鉱	2PbS・Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	灰黒
濃紅銀鉱	Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	深紅
四面銅鉱	(Cu, Fe) <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	暗灰～鉄黒
パーシェライト	FeSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	暗鋼灰
車骨鉱	PbCuSbS <sub>3</sub>	鋼灰
幌別石	(Bi, Sb) <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	灰

世界のアンチモン資源の50%は中国であり、特に大陸の南方地域の内陸側に高範囲に分布している。

#### 2.1 日本のアンチモン資源

わが国においても、有数なアンチモン鉱山である兵庫県中瀬鉱山(日本精鉱(株))は天正元年(1573年)に、愛媛県市の川鉱山は延宝年間(1660年代)に、すでに開鉱されていたと伝えられており、その歴史は相当に古い。

中瀬鉱山は、もともと金山として開発された山であり、昭和44年の閉山まで約400年間稼働したが、アンチモンを含むことから、第二次世界大戦中は増産を強いられた山である。

市の川鉱山もすでに閉山しているが、この鉱山の特色は、大型美晶形の輝安鉱(硫化アンチモン)の産出であり、代表的な大型結晶の一つは英国の大英博物館

\* 日本精鉱(株) 中瀬精錬所取締役所長  
〒667-11 兵庫県養父郡関宮町吉井1198

にも展示されている。

日本には大きな鉱山はなく、大正14年から昭和20年迄の間の我国鉱山からの鉱石の生産量は、アンチモン量に換算して約5,000Tといわれ、この内の60%は中瀬鉱山(30%)、四家鉱山(20%)、市の川鉱山(10%)の三山で生産された。

昭和44年には中瀬鉱山は原料枯渇の理由から閉山されたが、これはわが国におけるアンチモン鉱山の最後の閉山でもあった。

従ってアンチモンも他の非鉄金属同様、現在は資源の全量を国外に求めている。

### 2.2 世界のアンチモン資源

世界における主要産出国は、中国、ボリビア、旧ソ連及び南アフリカで、この四地域合計で約80%を占めており、なお中国1ヶ国の産出割合は、世界の生産量の50%程度を占めている。

1980年代の中頃以降、中国のアンチモン輸出量は急増し、国際価格は下降の一途をたどった。

これは中国国内における、外貨獲得政策の結果とも言えるが、この行動が諸外国鉱山の経営土台を大きく揺るがすことになった。

アメリカ、カナダなど先進国の減産著しく、また南アフリカ、ボリビアなどの良質鉱山保有国の鉱山開発にも、停滞或は後退を余儀なくされるに到っている。

表2に世界のアンチモン鉱石生産量を示した。

### 3. 製錬方式

一般に非鉄金属製錬工程にあっては、溶錬工程と精製工程に分けて説明される。

しかしアンチモン製錬にあっては、溶錬工程と精製工程との区分が明確でない。

製錬方法には湿式法と乾式法とがあるが、殆どは乾

式法である。製錬法の概略を以下に述べる。

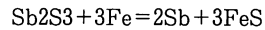
#### 3.1 溶離法による粗硫化アンチモンの精製

高品位の輝安鉱の場合、一部随伴して残っている脈石等を、溶離法で除去し精製する方法である。

高品位の塊鉱を、耐火ルツボに装入して、空気を抑えて加熱熔融する。低融点の硫化アンチモンは液化して流出し、炉外に設けた湯受ポットに捕集され、高融点の脈石類は融けなくて炉内に残る。

#### 3.2 鉄による直接還元

比較的高品位の硫化鉱を反射炉で熔解し、鉄屑を加えて還元し金属アンチモンを得る。

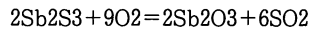


#### 3.3 酸化焙焼法

低品位鉱石は浮遊選鉱法で60%程度に濃縮して、アンチモン精鉱を得る。

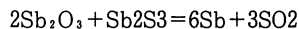
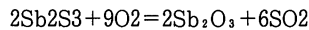
精鉱を空気の下で酸化焙焼する、Sb及びSは酸化され、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びSO<sub>2</sub>になり、SiO<sub>2</sub>及びFe等は炉底に残り分離される。

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はバグフィルターなどで捕集回収し、SO<sub>2</sub>はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或はCaSO<sub>4</sub>などとして固定し除去する。



#### 3.4 相互反応による製錬

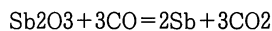
溶鉱炉にて硫化鉱から、酸化反応及び相互反応によって、金属アンチモンを得る。



#### 3.5 粗アンチモンの乾式精製

前記製錬法で得られた粗アンチモンには、S、Fe、As、Cu、Pb等の不純物が残存している。

これらの不純物は、再度酸化及び還元過程を繰り返しながら除去する。

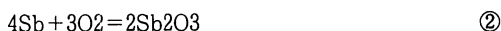


①

表2 世界のアンチモン鉱石生産量 (Sb, T/Y)

国 別	1987	1988	1989	1990	1991	1992
中国	25000	28000	29900	22000	19100	19272
旧ソ連	6000	6000	5800	5400	8500	8500
ボリビア	10635	9943	9189	8454	7287	6022
南アフリカ	6673	6264	5201	5258	4485	3550
オーストラリア	1231	1320	1419	1300	1300	1701
メキシコ	2839	2267	1906	2627	2752	1064
カナダ	3706	2977	2818	741	658	796
グアテマラ	1405	1335	1191	910	603	611
その他	5531	5045	6522	5998	2514	2830
合 計	63020	63151	63946	52688	47199	44346

(World Metal Statistics統計, 中国は輸出量)



①式の段階でAsはNaOH等で処理して除去し、Feはスラグとして除く、その他の成分は②式において、蒸気圧の差を利用して、揮発分離精製される。

### 3.6 製錬中間物からのアンチモンの回収

銅鉱石や鉛鉱石などの溶錬工程において、アンチモンはスパイス及び煙灰として系内に濃縮される。

これらを鉛溶錬炉で処理し、アンチモンを鉛と共に回収する。

これらの鉛を電解精製すると、アンチモンはアノードスライムに濃縮するので、再度還元してアンチモンを揮発回収する。

以上が現在行われている、製錬法の主なものであるが、一般に市場に出回っているアンチモンの形態としては、金属アンチモンのほかに三酸化・五酸化アンチモン、三塩化・五塩化アンチモン、硫化アンチモン、アンチモン酸ソーダなどがある。

## 4. 性質

アンチモンは、酸化物を出発原料として利用されることが多いので、ここでは金属と三酸化アンチモンのそれぞれの性質を記載する。

### 4.1 金属の物理的性質

- (1) 金属は非常に脆く破面は銀白色に輝く。
- (2) 他の金属(Pb, Sn等)に添加すると、金属硬度を高くし、凝固の際の収縮を少なくする。
- (3) ビスマスと同様反磁性を示す。
- (4) 常温において、熱伝導性は銀の6.5%、電気伝導性は銀の4.3%であり、熱電気とも伝導性は低い。
- (5) その他の物理諸表

原子番号	51
原子量	121.75
結晶系	六方晶系菱面体格子
比重 (g/cc)	6.62
融点 (°C)	630.5
沸点 (°C)	1440
比熱 (cal/g/°C)	0.05 (常温)

### 4.2 金属の化学的性質

- (1) 常温空気中では変化しないが、加熱すると融点以上で着火し、明青白色の炎を出して燃え、酸化物(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)となる。
- (2) 加熱されたアンチモンは、水蒸気を分解して水素を生ずる。なお水蒸気の分解開始温度は700～800°Cである。

- (3) 弗化水素酸、塩酸には侵されないが、空気があれば塩酸にも水にも侵される。
- (4) 濃硝酸は容易にアンチモンを酸化し、三価・四価・五価の塩類を生ずる。
- (5) 希硫酸には侵されないが、熱濃硫酸には塩基性硫酸アンチモンを生じながら溶解する。
- (6) 王水とは容易に反応し、五価塩類を生ずる。
- (7) アンチモンと硫黄の混合物を加熱すると、黒色の硫化アンチモンを生ずる。
- (8) アルコール、エーテル等とは反応しない。

### 4.3 三酸化アンチモンの物理的性質

- (1) 斜方晶形、等軸晶形二種類の結晶形があり、転移点は557°Cであり、斜方晶は高温側で安定である。
- (2) 1500°Cにおけるガスは二分子体で、Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>で存在する。
- (3) 結晶粉末は雪白色であるが、加熱すると黄色を帯び、冷却すればまた白色に戻る。
- (4) その他の物理的性質

化学式	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
分子量	291.5
融点 (°C)	656
沸点 (°C)	1425
硬度 (モース)	2～2.5 (等軸) 2～3 (斜方)
比重	5.2
結晶形	斜方晶系, 等軸晶系
色調	白色
電気的性質	不良導体

### 4.4 三酸化アンチモンの化学的性質

- (1) アンチモンの酸化物には、三価、五価及びその中間体として四価が存在する。四価及び五価の酸化物は、高温では熱分解して三酸化アンチモンと酸素とに分かれる。
- (2) 空気中で加熱すると、容易に酸化されて過酸化物に変化する。
- (3) 等電点はPH=8.6であるが、両性体であるので、酸にもアルカリにも易溶性を示す。
- (4) ハロゲン酸とは容易に反応して、それぞれのハロゲン化物を生ずる。  
塩化アンチモンは多量の水の存在下では、オキシ塩化物に戻り、煮沸すると三酸化アンチモンに戻る。

表3 国内三酸化アンチモン用途別出荷実績

用途別	1988	1989	1990	1991	1992	1993
難燃剤	8809	8809	9738	10207	9491	8933
ガラス	99	99	121	171	136	160
塗料・顔料	248	243	98	58	103	103
ホーロー	0	0	2	0	5	0
その他	129	129	149	157	109	93
計	9285	9280	10108	10593	9844	9289

(出典：工業レアメタル No.109 1994)

## 5. 用途

アンチモンの需要量は、20世紀に入って工業化の発展と共に急速に拡大した。

世界的には、1930年代の米国における自動車産業の発展に伴う鉛蓄電池の需要拡大、プラスチック工業の発展、また戦争に伴う兵器や弾薬として、軍需関連資材の難燃化需要などが大きく働いた。

わが国においては、1970年迄は鉛蓄電池向け用途が主流を占めていたが、電極組成の変更に伴いその需要は、急激に減少した。

一方1968年における、消防法の大改正が難燃化需要を喚起して、1972年以降難燃剤用途がアンチモンの消費の主流に入れ替わった。

現在のアンチモン需要の90%以上が酸化物でありその内の80%以上が難燃剤用途向けである。

表3に国内三酸化アンチモン用途別出荷量の推移を示した。

### 5.1 難燃助剤としての用途

各家庭で個人が使用している、家電製品、自動車及び人の集まる所で使用される建築物や交通機関等は、厳しい難燃化規制のもとで構築されている。

わが国においては、1968年消防法の改定、1971年建築基準法の改定が行われ、大勢の集合する場所の室内装飾品も難燃化規制の対象になった。

難燃化規制の先進国であるアメリカにおいても、米国製TVの火災事故多発を契機に、1977年にUL規格を一段と厳しくし、電気製品、自動車内装品など全て難燃加工したものとし、輸入品もその対象とした。

プラスチックの難燃化処方には、主としてハロゲン系及びリン系難燃剤が、添加型難燃剤として使われているが、ハロゲン系難燃剤にアンチモン化合物が加えられると一段と難燃性が強化される。

アンチモン化合物は単独では難燃効果を発揮しないが、助剤としての存在価値は非常に大きい。

三酸化アンチモンとハロゲン化合物の組合わせによる、相乗効果は1942年頃には詳しく研究されていた。

その難燃機構は次のように言われている。

プラスチックなどに添加されている、ハロゲン系難燃剤が熱分解して発生したハロゲン化水素と、三酸化アンチモンが反応して、ハロゲン化アンチモンを作る。

当初は、熱分解反応の結果生じた  $SbCl_3$  や  $SbBr_3$  等の重いガスが、酸素を遮断すると言われていたが、その後の研究では、この反応過程における脱水炭化作用とハロゲン化物生成に到る吸熱反応が、燃焼の進行を止めるとも言われている。

なお、難燃助剤としての効果は、Sb と Cl 或は Br との比率が 1 : 3 の場合最も大きい。

アンチモン化合物の中でも、特に三酸化アンチモンの難燃効果が強く、現在国内で消費されるアンチモン化合物の大部分は、三酸化アンチモンであり我々の身の回りにその多くが利用されている。

### 5.2 金属アンチモンの用途

アンチモン金属は非常に脆い金属であって、単独では使用されないが、鉛にアンチモンが添加されると、鉛の鑄造特性、加工特性、耐蝕性などが改善される。

この特性が利用され、鉛蓄電池、活字合金、硬鉛鑄物、鉛管板などに使われた。

しかし最近では、これらの殆どが代替品に代り、金属アンチモンの消費量は、全体の消費の10%以下となっている。

鉛蓄電池では、電池の極板、帯金、端子などに使われ、一時はアンチモン市場の大部分を占めた。

しかしその後、メンテナンスフリーバッテリーの研究が進み、1970年代にはアンチモンに代って鉛カルシウム合金が使用されるようになり、アンチモンの鉛蓄電池への販路は、急速に少なくなった。

活字合金は、一時わが国消費量の20%を占めた事もあったが、印刷技術の進歩によって、その用途がなく

なった。

硬鉛鋳物は、戦時中種々の弾薬合金として使用された。最近は量が少ないものの、スポーツや狩猟などの弾薬合金に使用される。

鋳物としては、メッキを施した室内装飾用の肉厚鋳造品や記念カップなどがあるが、最近では亜鉛ダイキャスト品に代替されている。

鉛管板の最大の用途は、水道用の配管であったが、プラスチックの発展と共に減少し、今では忘れられた存在となっている。

### 5.3 アンチモンのその他の用途

アンチモンは知られているようで、知られていない金属の一つであろう。

需要量は多くはないが、前述の用途に加えて様々な特性が利用されており、また研究されている。

以下に順不同で列挙する。

#### (1) 触媒としての用途

アンチモンの触媒作用は、従来から知られており種々研究されてきた。

触媒形態の主なものとしては、ハロゲン化アンチモン、酸化アンチモン及び複合触媒などである。

塩化アンチモンは、三価又は五価で用いられ、工業的には、四塩化炭素、フロンなどハロゲン化物の製造触媒として利用されている。

酸化アンチモンは、ポリエステル重合反応においてエステル化とその重合触媒として用いられる。

同様の触媒としては他に酢酸アンチモン、酸化ゲルマニウム、チタン塩系などが用いられる。

1960年、米国のソハイオ(SOHAI)社が、プロピレン、アンモニア、空気(酸素)から一段でAN(アクリロニトリル)を合成する、画期的な触媒を開発して工業化に入った。

初期のAN触媒は、Mo-Bi系であったが、その後研究が進み、U-Sb系、Mo-Bi-Fe系と開発され、わが国ではFe-Sb系も製造され使用されている。

#### (2) ガラスの清澄剤

ガラス製造では、溶融ガラスの気泡を抜く工程が必須であるが、気泡を除くための清澄剤として、三酸化アンチモンやアンチモン酸ソーダが使われる。

三酸化アンチモンは、低温(溶融開始時)で酸化され、約1400℃(清澄温度)で熱分解し、O<sub>2</sub>ガスを生じながら自己蒸発する。

このとき共存ガスを同伴しながら揮発し、清澄効果を発揮する。

#### (3) 顔料

レモン系黄色を特徴とする、チタンイエローは、耐候性、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性の極めて良い顔料の一つである。

チタンイエローはTi-Sb-Ni系顔料であり、主要成分の調整と微量添加成分の調整によって、色調を操作する。

#### (4) 摩擦調整剤

自動車のクラッチ及びブレーキは、最も過酷な条件で使用される装置である。

これらの装置に要求される特性は、摩擦係数が大きく、摩擦熱が少なく、機械的損耗が少ない事である。

熱的損耗及び機械的損耗からくる、ブレーキ性能の劣化防止のため、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>がブレーキ摩擦材の摩擦調整剤として使用される。

#### (5) FCC触媒用不動態化剤

石油の流動床接触分解(FCC)プロセスにおいてアンチモンは、金属不動態化剤(Metal Passivater)として利用される。

FCCプロセスでガソリンを製造する場合、原料油に不純物として含まれたNiは、脱水素反応触媒として働き、ガソリンの収率を低下させる。

アンチモンはニッケルなどの金属と化合し、不活性化させ触媒反応を停止させる。

#### (6) バリスター

可変抵抗体(Variable Resistor)の頭文字をとったもので、印加する電圧によって素子の抵抗値が変化する抵抗体で、電圧非直線抵抗体という。

落雷などの異常電圧から、電気機器やコンピューターなどを保護するもので、避雷器用、自動車用など各分野で使用される。

酸化亜鉛(ZnO)バリスターは、1968年にわが国において世界で始めて開発実用化された、非オーム性素子であり、現在実用化されているバリスターの大部分がこのタイプである。

ZnOバリスターは、ZnOにBi, Co, Mn, Sb, Crなどの酸化物を添加し、圧縮成型、焼結加工したものである。

#### (7) 熱電変換材料

半導体による熱電変換材料として、実用化されている素子としては、Bi-Te化合物がある。

その応用範囲としては、小型冷蔵庫、写真現像用恒温槽などがあるが、容量は小さい。

1960年にソ連で開発された、Co-Sb化合物系熱電

変換材料の研究が進み、最近になってその性能が再評価されている。

Co-Sb化合物系の熱を電気に変換する効率は、Bi-Te系の1.5倍を示し、実用化の壁とされていた、10%を越える可能性が示唆されており、大型機器への応用が期待される。

#### (8) 導電体

透明電導膜用にはITO (Indium Tin Oxide) が一般によく知られているが、SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系も実用化されている。

用途としては、電場発光体、液晶表示器の電極などであるが、Sn-Sb系の透明電導コーティング剤は、ITOの蒸着膜に比べ耐久性に優れ、且つ塗布タイプなので、グラビア印刷で直接回路等が作れる特徴を持っているという。

#### (9) 無機イオン交換体

結晶性五酸化アンチモンの、イオン交換体特性は良く知られているが、特にNa、Liなどアルカリ金属に対するイオン交換容量は大きく、また分離特性も良い。

固体系への応用例としては、IC封止剤などに混練して、IC等へのNaアタックを防止する為、Naイオントラップ剤として、Clイオントラップ剤であるBi化合物と共に使われる。

海水中及び地熱水中のリチウム補足剤として、アンチモン酸スズ、アンチモン酸チタン或は単斜晶アンチモン酸などが、研究されている。

### 6. 国際価格の動向

銅、鉛、亜鉛などのベースメタルは、LME (London Metal Exchange) で取引され、その価格が国際価格として扱われる。

アンチモンはLMEでの上場品目でないため、場外における取引価格が、LMB (London Metal Bulletin) に公表され国際価格として扱われる。

非鉄金属の国際価格は、世界の戦争などに大きく影響されてきたが、アンチモンはそれに加え、世界の半分以上を生産する中国の、体制変化を伴う価格形成の影響を強く受ける。

中国の経済解放政策の波に乗った、外貨獲得の為の増産政策の結果、1980年代後半以降の大量輸出、低価格販売を生み、長年にわたる世界の供給過剰状態を導いた。

国際価格の指標となるアンチモン地金 (Sb99.6%) のLMB価格は、1988年当時2400 \$ / T程度であった

が徐々に値下がりし、1994年々初には1650 \$ に到達した。

しかし1994年3月頃から、急激な反発に転じ、1994年12月には6000 \$ に達し、1995年2月現在5000 \$ 程度となっている。

この急激な価格変動要因については、中国における鉱山の疲弊からくる生産減、その後のインフレによるコストアップ、税制改正、為替の一元化、計画経済から市場経済への移行など、経済システムの大幅な変化が、今回の異常高騰を生んだ要因であると言われ、直接的には1993年度から、生産者を含む全公司に対して独立採算制を言い渡した事によるとも言われている。

片や西側生産諸国の鉱山は、長期に亘る国際価格の低迷について行けず、休閉山を余儀なくされており、需給バランスを調整する力を失っており、急激な価格変動に対応した調整力を発揮していない。

### 7. まとめ

わが国のアンチモン業界にとって、1970年は大きな変換点であった。アンチモン鉱山は、1969年の中瀬鉱山の閉山によって、国内鉱山の任務は終わった。

一方アンチモンの需要構造も大きく変化し、鉛蓄電池が主役の地位を、難燃剤に譲った年でもあった。

世界的に見ても、難燃剤の需要の伸びは著しく、アンチモンの難燃剤としての用途は、今後とも存続するものと思われる。

しかし現在のような、異常な原料価格が続くとすれば、早晚代替品に置き代り、アンチモンそのもののマーケットを失う可能性もある。

鉱山の疲弊、鉱山労働者の都会への流出、などの問題があるとは言え、依然として中国は世界の50%を占める、アンチモン産出国である。

計画経済から市場経済への、速やかな移行と妥当な原料価格への早期の収れんを願ってまとめとする。

#### 参考文献

- 1) 柴田雄次 無期化学全書N-4 丸善(株)
- 2) 季刊 工業レアメタル 109 アルム出版社
- 3) レアメタル31 1990年度版 新金属協会
- 4) 西沢 仁 ポリマーの難燃化 大成社
- 5) エネルギー・資源VOL.6 NO.5 エネルギー・資源学会
- 6) 通産省 資源統計年報
- 7) World Metal Statistics 統計
- 8) Metal Bulletin 誌