



クロロシラン類の 国際安全取り扱い指針

北米シリコーン工業会及び欧州シリコーン工業会
作業安全委員会作成（日本シリコーン工業会協力）

2017年10月

目次

第1章	まえがき	3
第2章	クロロシラン類の命名法	5
第3章	健康関連	6
3.1	一般事項	6
3.2	急性毒性	6
3.3	慢性毒性	8
第4章	個人用保護具	9
4.1	一般事項	9
4.2	保護具	9
第5章	訓練と作業安全	12
第6章	火災危険性と防火	13
6.1	火災危険性	13
6.2	防火	13
6.3	消火剤	14
6.4	人による消火活動	15
6.5	基本的防火	16
6.6	噴煙と蒸気雲の低減	17
第7章	流出防止と環境影響	19
第8章	不安定性と反応性にもなう危険有害性	20
8.1	不安定性にもなう危険有害性	20
8.2	反応性にもなう危険有害性	20
第9章	危険有害性に対する最低限の技術的管理	22
9.1	建物の設計	22
9.2	装置類の設計	22
9.3	換気	25
9.4	電気機器	25
9.5	静電気	25
第10章	輸送・ラベル表示・マーキング	27
第11章	バルクコンテナ・ドラム・高圧ドラム・高圧シリンダーの取り扱い	28
第12章	廃棄物の処理	34
第13章	装置類の洗浄と修理	35

クロロシラン類の国際安全取り扱い指針

第1章 まえがき

北米シリコーン工業会（SEHSC）と欧州シリコーン工業会（CES）は、北米とヨーロッパのシリコーン化合物製造者・輸入者で構成される非営利事業者団体であり、製品に関する総合安全管理と環境衛生安全面を研究し、シリコーン類の安全な使用を一般に指導している。このたび、SEHSCのOperating Safety Committee（OSC）とCESのOperating and Safety Task Forceは、日本シリコーン工業会（SIAJ）の協力のもと、この「クロロシラン類の国際安全取り扱い指針」をシリコーン業界のために作成した。

この指針の目的は、8種のクロロシラン類（ジメチルジクロロシラン・メチルトリクロロシラン・トリメチルクロロシラン・メチルジクロロシラン・ビニルトリクロロシラン・フェニルトリクロロシラン・トリクロロシラン・四塩化ケイ素）の安全な取り扱いに関し、これまでに開発されたさまざまな方法を補足情報としてシリコーン業界に提供することにある。これらのクロロシラン類は透明な液体であり、水と容易に反応し、その結果、腐食性のある有毒な塩化水素ガスや塩酸が発生する。また、四塩化ケイ素とフェニルトリクロロシラン以外はすべて引火性液体である。

当指針はクロロシラン類全般を対象としているため、製品別の指針や化学物質の安全な取り扱いに関する詳細な教育・訓練用としては不適である。また、教育や経験に代わるものでもないため、常に専門家の判断と併せて利用すること。さらに、当指針の全文は、クロロシラン類の危険有害性とその安全な取り扱いと使用に関する情報と照らし合わせて解釈すること。以下に提供する情報は、当指針の利用者が採択・遵守すべき指示または業界基準ではない。あくまでも、一般的な意味で検討に値する意見や指針である。また、製造元から、より具体的で詳細な情報が得られる安全データシート（SDS）を入手することも必要である。なお、クロロシラン類に暴露した場合は直ちに応急処置を施すこと（応急処置については第3章を参照）。さらに、クロロシラン類の使用に際しては、当該の法令を遵守し、法律顧問に助言を求めること。

SEHSC・CES・SIAJは今後、クロロシラン製品の取り扱いについて新たな情報が得られれば、随時当指針を更新するが、SEHSC・CES・SIAJ及びその会員会社のいずれも、当指針の公表後に公開される情報をもとに修正・改訂・更新する責任を負うものではない。また、当指針は誠意をもって提供するものであり、その内容は正確と思われるが、SEHSC・CES・SIAJは、ここに提示する情報にともなう法的責任を一切負うものではない¹。さらに、当指針の公表後に新たな情報が公開されれば、こ

¹ ここに提示する情報は、商品性や特定の用途に対する適合性等に関し、明示または黙示を問わず、一切の保証をともなわない。また、SEHSC・CES・SIAJ及びその会員会社は、当指針が提示する情報の利用等にもともなう法的責任を一切負わない。なお、クロロシラン類を取り扱う際は、当該の法令や社内方針・手順の遵守を各々の責任において確認すること。

ここに提示する情報が不完全または不正確となる場合もある。当指針は必須の注意事項・予防措置を網羅しているわけではない。また、特定または例外的な条件や状況、あるいは当該の法令により、他の補足手段が不要または不適となる場合もある。したがって、当指針の改善に向けた提案を SEHSC は歓迎する²。

クロロシラン類の取り扱いに際し、製造元の指示があれば、ゴーグル・顔面シールド・保護衣・ゴム手袋を着用すること。クロロシラン類の液体とその蒸気は皮膚・目・鼻・喉・気道に対して腐食性を有する。いずれも強酸として取り扱うこと。

より詳細な情報は以下から入手可能である。

Silicones Environmental Health and Safety Center

(北米シリコン工業会)

Attn: Tracy Guerrero, Director

700 2nd Street, NE Washington, D.C. 20002

Tel: (202) 249-6196

E-mail: tracy_guerrero@americanchemistry.com

CES Silicones Europe (欧州シリコン工業会)

Attn: Dr Pierre Germain

Avenue E. van Nieuwenhuysse 4, box 2

B - 1160 Brussels

Tel: (Int. + 32 2) 676 7377 Fax: (Int. + 32 2) 676 7392

E-mail: pge@cefic.be

² 提案先は Tracy Guerrero (tracy_guerrero@americanchemistry.com)

第2章 クロロシラン類の命名法

当指針の対象は以下の市販のクロロシラン類

化学名	その他の名称	化学式	CA 登録番号	国連番号
ジメチルジクロロシラン	ジクロロジメチルシラン	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	75-78-5	1162
ジメチルクロロシラン	クロロジメチルシラン クロロヒドロジェノメチルシラン クロロ (水素) メチルシラン	$(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$	1066-35-9	2924
メチルトリクロロシラン	トリクロロメチルシラン	CH_3SiCl_3	75-79-6	1250
トリメチルクロロシラン	クロロトリメチルシラン	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	75-77-4	1298
メチルジクロロシラン	ジクロロメチルシラン ジクロロヒドロジェノメチルシラン ジクロロ (水素) メチルシラン	$\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$	75-54-7	1242
エチルトリクロロシラン	トリクロロエチルシラン	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	115-21-9	1196
プロピルトリクロロシラン	トリクロロプロピルシラン	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$	141-57-1	1816
クロロプロピルトリクロロシラン	トリクロロクロロプロピルシラン	$\text{C}_3\text{H}_6\text{ClSiCl}_3$	2550-06-3	2987
クロロプロピルメチルジクロロシラン	ジクロロクロロプロピルメチルシラン	$\text{C}_3\text{H}_6\text{ClCH}_3\text{SiCl}_2$	7787-93-1	2987
ビニルトリクロロシラン	トリクロロエチルシラン	$\text{CH}_2\text{CHSiCl}_3$	75-94-5	1305
ビニルメチルジクロロシラン	ジクロロエチルメチルシラン	$\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{SiCl}_2$	124-70-9	-
フェニルトリクロロシラン	トリクロロフェニルシラン	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	98-13-5	1804
ジフェニルジクロロシラン	ジクロロジフェニルシラン	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	80-10-4	1769
フェニルエチルジクロロシラン	ジクロロフェニルエチルシラン	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$	1125-27-5	2435
トリクロロシラン	シリコンクロロホルム	HSiCl_3	10025-78-2	1295
四塩化ケイ素	塩化シリコン、テトラクロロシラン	SiCl_4	10026-04-7	1818

上記 16 種以外にもクロロシラン類は多数存在し、その一部は実際に使用されている。それらの特性は多様で、化合物としてひとつのグループに分類されてはいるものの、それぞれが同様の環境下で同様に反応するとは限らない。ヒドロクロロシラン類は少なくともひとつの SiH 結合を有する。いずれも水素及び塩化水素が遊離するため、その取り扱いと緊急対応はより複雑である。

詳細な特性については当該の安全データシート (SDS) を参照のこと。

第3章 健康関連

3.1 一般事項

主な急性健康被害としては、皮膚・目・気道の重度の腐食性炎症が挙げられる。また、クロロシラン類の液体を誤って摂取（誤飲）すると、内臓が著しく損傷し、死に至ることもある。

クロロシラン類はすべて空気中の水分と反応し、腐食性のある有毒な塩化水素が発生する。また、生体組織が塩化水素と接触すると、急性の損傷が発生する。

慢性の健康影響は、重度の急性損傷に由来するものを除き、一般には認められていない。クロロシラン類に暴露した場合は直ちに医師の診察を受けること。

応急処置と手当

- 形態を問わず、クロロシラン類に暴露した場合は直ちに応急処置を施すこと。
- 暴露した者を汚染区域から速やかに移動させること。
- 応急処置を施す者は、適切な呼吸保護具等を着用し、自らの暴露を防止すること。
- 処置はいずれも対処的なもので、特定の解毒剤は存在しない。
- 医療的管理の主目的は症状の効果的・即時的緩和にある。

3.2 急性毒性

生体組織がクロロシラン類と接触すると、腐食性の損傷が発生する。クロロシラン類に暴露した場合は、製造元の SDS と医療専門家の指示にしたがうこと。

目

クロロシラン類の液体に直接暴露すると、重度の腐食性損傷により、完全失明に至ることもある。

蒸気に暴露すると、重度の炎症または化学火傷により、完全失明に至ることもある。

応急処置と手当

- 適切な医療対応については、製造元が提供する SDS の指示にしたがうこと。
- 暴露した場合は直ちに多量の水で 15 分以上洗浄すること。
- その後、速やかに医師の診察を受けること。それができない場合はさらに 15 分間洗浄を続けること。
- 暴露した者を病院または医療施設に移す時は、その間、洗浄を続けること。

皮膚

皮膚がクロロシラン類の液体または蒸気に接触すると、暴露の濃度と時間により、1～3度の火傷が発生する。

応急処置と手当

- 皮膚と接触または衣類が汚染された場合は（あるいはその両方）、汚染されたもの（衣類・靴等）をすべて脱ぎ、直ちにシャワーを浴びること。
- 患部を多量の水で15分以上洗浄すること。
- 医師の指示がない限り、患部に軟膏等を塗らないこと。化学火傷の処置については、医師または製造元のSDSの指示にしたがうこと。
- 適切な予防措置を講じて汚染された衣類を袋詰めし、洗濯すること。

吸入

クロロシラン類または塩酸の蒸気や噴霧を吸入すると、気道に炎症または損傷が発生する可能性がある。

クロロシラン類を吸入すると、主に気道の上部が損傷し、口内・鼻腔内・咽頭粘膜・上気道に炎症・浮腫・腐食性火傷が発生する。

応急処置と手当

- クロロシラン類または塩酸のガスを吸入した場合は、患者を直ちに汚染された環境から移動させること。
- 患者が呼吸していない場合は、直ちに人工呼吸を施し、必要であれば酸素を吸入させること。
- 患者を適度に暖めること（暖め過ぎに注意）。
- 患者が意識を失っている場合は、いかなるものも経口で投与しないこと。
- クロロシラン類または塩酸の蒸気や噴霧を吸入した場合は、患者を緊急対応担当者または医師に診てもらい、適切に処置すること。

消化管

クロロシラン類の液体を摂取すると、口内・食道・胃に重度の腐食火傷が発生し、内臓穿孔によって胸膜炎・縦隔炎・腹膜炎に至る可能性がある。

応急処置と手当

- クロロシラン類の液体を誤って摂取した場合は、患者を緊急対応担当者または医師に診てもらい、適切に処置すること。

- 無理に嘔吐させないこと。患者を楽な体勢にして適度に暖めること。また、意識がない場合は、いかなるものも経口で投与しないこと。

3.3 慢性毒性

希釈したクロロシラン類溶液または塩酸の蒸気に繰り返し暴露すると、刺激性皮膚炎が発生する場合がある。また、これらの蒸気を繰り返し吸引すると、気道の上部・下部に炎症が発生する場合がある。

応急処置と手当

- クロロシラン類の蒸気を繰り返し吸引した場合は、患者を緊急対応担当者または医師に診てもらい、適切に処置すること。

第4章 個人用保護具

4.1 一般事項

個人保護具は、作業環境の適切な管理、十分な換気、教育・訓練といった措置、及びクロロシラン類を取り扱う作業者の責任ある行動を代替するものではない。

緊急対応時またはクロロシラン類を使用する特定の作業に際しては、保護具一式を必ず着用すること。

個人用保護具の正しい取り扱い方法について訓練を施すこと。

クロロシラン類の蒸気または液体が存在する環境においてサンプルを採取、または装置類を開栓、あるいはそれらに準じた作業を行う場合は、適切な個人用保護具と保護衣を着用すること。

4.2 保護具

目と顔面の保護

保護眼鏡

実験室での作業等で目を常時保護する必要がある場合は、側面のシールドに穴のない保護眼鏡の着用を検討すること。飛散の危険性がある大量の使用や加圧された物質の取り扱いに際して目を完全に保護する場合、通常の眼鏡では不十分である。

化学物質の飛散から目を保護するゴーグル

クロロシラン類が目に入る危険性がある場合は、化学物質の飛散から目を保護するゴーグルの着用を検討すること。また、着用の際は適切に調整すること。

顔面シールド

顔面を保護した方が良い場合は、化学物質の飛散から目を保護するゴーグルの付いたプラスチック製のシールドまたはフルフェイス型の保護マスクの着用を検討すること。

コンタクトレンズ

クロロシランに暴露するリスクがある場合は、コンタクトレンズの使用禁止を検討すること（レンズと眼球の間に異物が入る可能性があるため）。

呼吸器の保護

クロロシラン類を使用する設備の洗浄と修理、または配管等の不備により、作業員が塩酸の蒸気に過度に暴露することがある。

こうした暴露のリスクがある作業者には適切な呼吸用保護具を支給し、その取り扱い方を指導すること。

自給式呼吸器

空気が充填されたシリンダーを備える自給式呼吸器を使用すると行動範囲が著しく広がる。その使用可能時間は、シリンダーの容量と着用者の呼吸速度によって大きく異なる。汚染された空気の流入を防ぐべく、陽圧を維持するマスクは必須である。

エアラインマスク

品質保証された清浄な圧縮空気が供給される陽圧エアラインマスク（連続流入またはプレッシャーダイヤモンド式）は、定期点検等の非緊急業務での使用に適している。

カートリッジ式／使い捨てマスク

カートリッジ式マスクは、塩酸蒸気等を吸収するカートリッジであれば、クロロシラン類を取り扱う際に肺を保護できるが、酸素が不足する状況での使用には適さない。その使用は、比較的短時間の作業の場合、及び低濃度暴露または緊急退出時に限定すべきである。

緊急進入時、または蒸気濃度や酸素濃度が不明の場所ではカートリッジ式マスクを使用しないこと。また、マスクを通して異臭を感じた場合は直ちに退避するよう、着用者に指示すること。マスクが正常に機能していない場合、蒸気の濃度が高すぎる場合、あるいはマスクが正しく装着されていないと、こうした異臭が感知される。

身体と足の保護

身体の保護

保護衣が有効な時間は限られている。

SEHSC の要請で保護衣（手袋を含む）の素材が調べられ、その結果が米国産業衛生協会（AIHA）の 1997 年 2 月の刊行物で公表されている（AIHA Journal (58) 110 – 115, 1997）。保護衣の製造元から情報を得られない場合は、AIHA Journal 等の刊行物を参照し、目的の用途に適した保護衣を特定すること。

手の保護

手と腕を保護すべく、前腕部を覆う長手袋（推奨）等の着用を検討し、その際、これを保護衣の袖の下に入れて密封すること。ただし、この保護は限定的なものである。

足の保護

ゴム製ブーツまたはゴム引きのハイトップ安全靴の着用を検討し、その上部をズボンまたはカバーオール（つなぎの作業服）の下に入れ、足と下腿部を保護すること。

頭の保護

頭部に危険が及ぶ可能性があれば、必ず安全帽（ヘルメット）を着用すること。積み下ろし作業の際も安全帽の着用が望ましい。

第5章 訓練と作業安全

クロロシラン類の安全な取り扱いと使用は、効果的な作業員教育、安全作業と安全装置の使用方法に関する適切な訓練、そして豊富な知識にもとづく管理に負う部分が多い。

クロロシラン類の取り扱いまたは加工に関わる作業員を訓練するに当たり、管理者はまず、SDS 自体の内容に加え、クロロシラン類の危険有害性や SDS が指摘する安全上の注意点を熟知していなければならない。クロロシラン類の多くは OSHA や PSM、あるいは EPA RMP の対象となっている。クロロシラン類を取り扱う際、管理者はこれらの要件（リスク分析・工程管理・訓練に関する規定を含む場合あり）を満たせるか否かを見極めること。

管理者は、クロロシラン類を使用する作業の安全性を最終確認する前に労働安全衛生の専門家に意見を求めること。

管理者は、クロロシラン類の危険有害性を確認後、各作業手順を段階ごとに見直すこと。その際、危険点を特定し、予防対策を決定すること。さらに、クロロシラン類との接触またはそれらへの暴露の危険性に加え、容器の取り扱いや装置の操作にともなう危険性、及び作業自体にともなうその他の危険有害性、そして個人用保護具の必要性（正しい使用方法と保護の範囲を含む）も検討すること。また、予想される緊急事態への対応手順（洗眼装置・安全シャワー・消火器・警報器の位置と操作を含む）を策定すること。

第1章で述べたように、正しい医療対応手順を作業員に指導すること。

危険有害性を排除または十分に管理し、安全措置を作業手順に含めること。

投入量の過不足によって制御不能の反応が発生する場合など、きわめて重要な段階が工程にあれば、それらを必須のチェックポイントとすること。これにともない、管理者は、重要段階に入る前に作業員が適切な手順を踏んでいるか否かを確認しなければならない。

作業員は、当該の工程に関わる化学と化学反応に加え、既存の装置または共用装置が二次汚染される危険性を可能な範囲で理解しておくこと。

安全性を定期的（クロロシラン類の加工については年に1回、あるいは工程の変更前等）に検討すること。管理者が新規作業員を訓練する際、安全情報を含む標準作業手順があれば理想的である。

第6章 火災危険性と防火

6.1 火災危険性

四塩化ケイ素を除き、当指針にあるクロロシラン類はすべて火災危険性を有する。したがって、四塩化ケイ素は当章では取り上げない。

トリメチルクロロシランを除き、クロロシラン類の蒸気は空気より重い。また、それらの液体は水より重い。

クロロシラン類はすべて水と激しく反応し、塩化水素が発生する。また、トリクロロシランとメチルジクロロシランでは引火性の水素ガスと有毒な残留物も発生する。トリメチルクロロシランも水と反応すると引火性の液体であるヘキサメチルジシロキサンが発生する。

クロロシラン類は不導体であるため、加工・取り扱い・調剤の段階で静電気が蓄積する。

燃焼特性

トリクロロシランを除き、クロロシラン類は炭化水素のように燃焼し、灰色または黒色の煙が大量に発生する。しかし、その燃焼熱量は一般の炭化水素より概ね低い。一般に、メチル基の数が多いほど、炭化水素の特性が強くなる。

トリクロロシランには特異な燃焼特性があり、濃厚な白煙が大量に発生するが、放射熱はきわめて少ない。トリクロロシランによる火災を消火すると、水素が発生するため、再着火するリスクがきわめて高い。また、液体表面でフラッシュオーバーするが、炎はほとんど発生しない（目に見えない場合もある）。

クロロシラン類が燃焼すると、塩化水素・ケイ素酸化物・炭素酸化物（トリクロロシランを除く）の他、さまざまな燃焼副産物が発生する（トリクロロシランでは塩素が発生）。

クロロシラン類の多くは、その引火点が室温より低い。クロロシラン類の火災危険性に関する補足情報（引火点や引火性限界等）はそれぞれの SDS に掲載されている。

6.2 防火

他のすべての引火性液体と同様、クロロシラン類を使用・貯蔵する際は防火対策がきわめて重要である。具体的には、着火リスクを最小限に抑える措置やクロロシラン類の流出を防ぐ装置や施設が必要となる。

クロロシラン類を貯蔵・使用する場合、一般の引火性液体を対象とした防火措置の他に必要とされる措置はない。以下に具体例を示すが、措置はこれらに限らない。

- 引火性蒸気を排出するための機械式排気装置の設置
- 流出した液体を隔離するための排水・回収施設の設置
- 電気設備の設置（国別の法的要求事項を参照）
- 窒素等の乾燥不活性ガスによる装置・容器類のパージと不活性化
- 静電気を防止するための接地とボンディング
- 切断・溶接等の「熱間加工」の抑制
- タバコやその他の発火源の管理

6.3 消火剤

クロロシラン類は水と反応するため、クロロシラン類による火災の消火に**水は使用しないこと**。水を使用できるのは、作業員の暴露を防ぐ場合、及び塩化水素の蒸気を分散・希釈する場合に限られる（ただし、過剰な散水または流出水により、現場のクロロシラン類が水と接触しないように注意すること）。

粉末消火器はクロロシラン類による小規模の火災には有効である。ただし、ヒドロクロロシラン（ R_x-Si-H_y 構造を有するもの。R=非水素置換基、H=水素、 $x+y=4$ ）の火災にはほとんど効果がない。なお、炭化水素による火災と比較すると、はるかに多い量が必要である。粉末消火器は、十分な量を速やかに供給することができないため、大規模な火災には不適である。なお、水素含有クロロシラン類の火災に粉末消火器を使用すると、水素が発生し、爆発の危険性が高まる。

二酸化炭素消火器も小規模の火災には使用できるが、大規模な火災には効果がない。また、密閉空間で二酸化炭素消火器を使用すると、窒息する危険性がある。

B 種中膨張耐アルコール性水性膜泡消火薬剤（AR-AFFF³）は、クロロシラン類の流出と火災に対して最も効果的な消火剤である。特に、Si-H（ケイ素□水素結合）を含むヒドロクロロシラン類（トリクロロシランやメチルジクロロシラン等）については、AR-AFFFがその有効性の点から最も推奨される。このAR-AFFFを圧縮空気泡（CAF）と併用すれば、泡が安定し、最小の水量で最も遠くまで泡を噴射することができる。

泡溶液は水を含んでいるため、泡を加えると、通常はクロロシランと反応する。具体的には、腐食性のある有毒な塩化水素の蒸気が大量に発生するため、注意が必要である。また、ヒドロクロロシラン類からは水素蒸気が発生し、これが泡の層の下に蓄積することがある。さらに、消火の際に泡を繰り返し加えなければならない場合もある。泡はクロロシランと反応するため、通常はシリコンオイルまたはゲル

³ Rolf Jensen & Associates. 2012「低分子量シリコン液の燃焼試験」 SEHSC とその会員会社が実施した燃焼試験の結果をまとめた SEHSC 向け資料。

の膜が泡とクロロシランの境界に生成する。この膜により、泡に含まれる水分とクロロシランとの反応が停止する。泡を加えている間、また、それが終了してからも泡の層の形成を妨げないよう、細心の注意を払うこと。境界の膜が壊れると、泡に含まれる水分とクロロシランが再び反応し始める（人による消火活動の詳細については第6章4項を参照）。

6.4 人による消火活動

クロロシランの入った容器等に消火剤が入らないように注意すること。消火剤が加わると、塩化水素の蒸気が発生し、容器等の内圧の上昇によって突然破裂する恐れがある。

重要事項

クロロシラン類による火災の消火活動事例の大半は、制御された試験環境下または比較的小規模の火災から得たものであり、大規模火災の事例はきわめて少ない。実際の火災に対する消火活動は状況によって異なり、容易ではない。また、きわめて困難な場合もある。したがって、消火を始める前に状況を十分に分析し、消火活動中は細心の注意を払うこと。状況によっては、作業員と重要施設の保護を優先し、自然鎮火を待った方が良い場合もある。この場合、塩化水素の蒸気が風下に及ぼす影響を最小限に抑えること（第6章6項を参照）。

火災において最優先すべきは作業員の安全確保である。したがって、クロロシラン類による火災の近辺または風下にいる者は、直ちに安全な場所に避難すること。

クロロシランによる火災の消火については、正規の訓練を受けた者がこれを担当し、法令に準じて適切な個人用保護具を着用すること。

原則として、クロロシランによる火災の消火に水は**使用禁止**だが、作業員の保護と放射熱の抑制には使用可能である。また、燃焼流出物の分散・希釈にも水は使える（注意：発生する流出水は一般に酸性であるため、これを回収・中和しなければならない。また、この流出水がクロロシランの流出液と接触しないようにすることも重要である）。

第6章3項で述べたように、中膨張耐アルコール性水性膜泡消火薬剤（AR-AFFF）はクロロシラン類による火災の消火には最も効果的である⁴。ただし、使用に際しては以下の指針にしたがうこと。

- 徐々に泡を加えること。泡の流れをクロロシランに直接「噴射」または向けないこと。これを行うと、泡溶液に含まれる水がクロロシランと激しく反応する。

⁴ Rolf Jensen & Associates. 2012「低分子量シリコーン液の燃焼試験」 SEHSC とその会員会社が実施した燃焼試験の結果をまとめた SEHSC 向け資料。

- 可能であれば、泡の流れをクロロシランの手前に噴射、または固定物（タンクや排水溝の壁等）に反射させ、泡が液体表面を徐々に覆うようにすること。ただし、時々泡を火災の中心部に「放物線状」に噴射することも状況によっては必要である。
- 小規模火災の場合を除き、可能であれば、2本以上のノズルを使用し、クロロシランの表面に泡が効率良く届くようにすること。
- 液体の表面全体に比較的厚い泡の層（最低 30～50cm）を作ること。この泡が形成されたら、泡を加えることを一旦中止し、消火が始まるまで待つこと。炎の勢いまたは煙・蒸気の発生が安定または増加したら、再び泡を加え、消火の効果が現れるまで、あるいは他の緊急措置を講じることができるまで、可能な限り頻繁にこの手順を繰り返すこと。
- 理論的には、泡から流れ出る水によってクロロシランが徐々に加水分解され、消火が完了する。すなわち、加水分解反応により、クロロシランの表面にシロキサン類の層（液体またはゲル）が形成され、これが蒸気の発生を抑え、酸素を排除し、消火が完了する。
- 泡を加える時、及び火災区域に近寄る時は細心の注意を払うこと。消火の過程で生成する加水分解の層には引火性蒸気が蓄積する。この層が破壊されると（泡の流れの衝突等により）表面下で着火し、フラッシュオーバーが発生する危険性がある。

6.5 基本的防火

水のみによるクロロシラン火災の消火は概ね非効果的である。水のみでは火の勢いが増し、燃料が尽きるまで燃え続ける。クロロシランの流出と火災の抑制に泡装置は必須である。泡装置の場合、エダクター（ラインプロポーションナー）、ノズル、エダクターでの圧力損失、ノズル端圧力に応じて濃縮泡を調整する必要がある。すなわち、泡が適度に膨らみ、水が徐々に流出するように濃縮泡を正しく希釈しなければならない。また、泡に適合した装置を使用しなければならない。クロロシラン類はすべて水と反応するため、消火に要する水がきわめて少ない中膨張泡または圧縮空気泡（CAF）が望ましい。

クロロシラン類を貯蔵・使用・加工する場所には適切な数の消火栓、また、必要に応じて自在ノズルを備えること。第 6 章 6 項「噴煙と蒸気雲の低減」を参照のこと。

適切な流出防止施設を設け、燃焼するクロロシラン類を安全に流出させ、他の重要区域を火災から保護することが重要である。具体的には、堤防や縁石、傾斜面、排水溝、離れた場所の貯水施設等が挙げられる。こうした流出防止施設は法令に準じて設計すること。

効果が認められるその他の防火措置は以下のとおり（これらに限らない）。

- 十分な量と期間の給水
- 構造用鋼と容器・装置を支える鋼材の耐火化
- 防爆パネルと耐爆構造
- ドアとダンバーを備えた防火壁
- 蒸気感知システム
- 火災探知・警報システム

それぞれの国または地域の法令及び認定基準に準じて防火対策を設定・実施すること。

6.6 噴煙と蒸気雲の低減

クロロシラン類の流出と火災に際しては、空気中から塩化水素とクロロシランの蒸気を可能な限り除去し、風下への影響を抑えること。空気中から塩化水素とクロロシランを除去すれば、風下における暴露を最小限にとどめることができる。

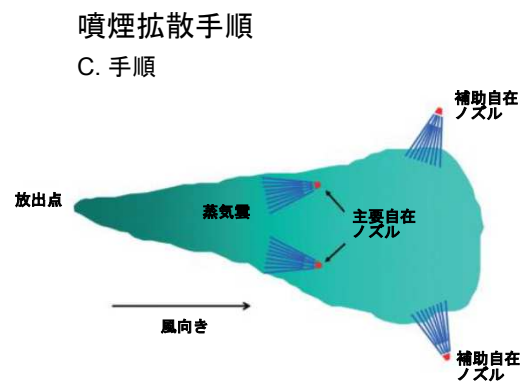
ここで、留意すべき点が3つある。まず、風向きが変わると作業者が暴露する危険性がある。この場合、酸による火傷を防ぐため、個人用保護具一式が必要となる。次に、水が塩化水素やクロロシランと接触すると塩酸が発生する。この希酸は接触するものすべてを腐食させる恐れがあるため、これを回収・分析し、必要に応じて中和すること。最後に、噴煙を除去した後の流出水がクロロシランを溜めた場所に流れ込まないようにすること。これを怠ると、有毒な蒸気が新たに発生し、緊急対応が困難となる。

風下の噴煙（可視または不可視）の対策としては、放出現場の風下に自在ノズル（なければ、6.4cm径のノズル）を設置する。一例として、下の図に主要ノズルと補助ノズルの設置例を示した。この時、ノズルから出る水が流出したクロロシラン（または炎）と接触しないようにすること。使用するノズルの数は、火災や流出の状況、噴煙の量、風向き、現場回りの状況等によって決まる。また、蒸気雲に直接噴霧できるようにノズルを設置し、風上、すなわち噴煙の流れに向かって水を噴霧すること。そうすれば、最良の混合状態となり、大量の水粒子が蒸気雲と接触する。噴霧の流れに対して垂直方向に噴霧しても良いが、ここでの推奨方法ほど効果的ではない。

水を噴霧すると以下の3つの現象が起きる。

1. 大気中のクロロシランが加水分解されて塩化水素が発生
2. 空気の導入によって塩化水素が拡散
3. 水が空気中の塩化水素を部分的に除去

自在ノズルで水を噴霧すると、噴煙の不透明度は増すが、放置した状態と比較し、風下の塩化水素濃度は低下する。



第7章 流出防止と環境影響

クロロシラン類が事故で流出または放出すると、塩化水素の蒸気が発生するため、これを速やかに抑制すること。

クロロシラン類の蒸気雲の処理に当たる者は適切な保護具を着用すること。

少量の流出

少量の流出（5リットル以下）では、不活性吸収材（砂や珪藻土または PetroGuard® のような特殊な吸収材）に流出物を吸収させ、これを適切な容器に入れて廃棄すること。

（注：使用後の不活性吸収材は水と反応するため、警告を表示すること！）

大量の水で現場を洗浄すること。

大量の流出

大量に流出した場合は堤防等でこれを阻止すること。中膨張泡（アルコール耐性）で流出物を覆うのもひとつの方法である。汚染されていない流出部分はポンプで汲み上げ、これを携帯用タンク・高圧シリンダー／ドラム等に回収し、残留物はアルカリで中和すること。注意すべき点として、クロロシラン類の一部では、加水分解及び中和により、水素ガスが発生する可能性がある（UN1183, UN1242, UN1295, UN2988）。また、加水分解の副産物は不溶性の液体または固体で、未反応のクロロシランを含んでいる可能性がある。

大量の流出にともなって発生する塩化水素の酸性の蒸気は、水を噴霧することで抑えられるが、その際、クロロシランの液溜まりに直接噴霧しないこと。また、処理後に発生する酸性の廃水は必要に応じ、下水に流す前に中和すること。

クロロシラン類が表層水または都市下水道に流出してしまった場合は、管轄の汚染防止当局に直ちに連絡すること。

クロロシラン類が環境に及ぼす影響の大半は大気に限られる。例えば、草木が酸性の煙霧に接触すると腐食する。一方、陸環境に及ぶ影響は限定的かつ局所的である。汚染された土壌は上記の方法で処理し、中和した後に廃棄すること。また、水域環境に流出すると、塩酸が発生して水が酸性化し、水生生物に影響が及ぶ。

（廃棄物の処理については第12章を参照）

第8章 不安定性と反応性にもなう危険有害性

8.1 不安定性にもなう危険有害性

クロロシラン類は空気・水分・触媒が存在しない環境では安定している。

クロロシラン類は引火点が低く、蒸気圧が高いため、空気の存在のもとで引火性または爆発性の環境が容易に形成される。クロロシラン類の大半は引火点が室温より低い。したがって、クロロシラン類を取り扱う際は、それぞれの SDS にある物性と取り扱い基準を事前に把握しておくことがきわめて重要である。また、装置類の不活性化・接地・ボンディングもこうした危険有害性を低減する上で重要である。

クロロシランが空気中の水分と接触すると、水と反応して腐食性のある有毒な塩化水素が発生する。したがって、クロロシラン類を取り扱う際は、水や水分との接触を防ぐ措置を講じること。また、SDS を参照の上、適切な個人用保護具を着用し、換気を行うこと。

ヒドロクロロシラン類（少なくともひとつの SiH 結合を有するクロロシラン類）が空気中の水分と接触すると、塩化水素の他に水素も発生するため、上記の引火性または爆発性の環境が一層危険となる。

8.2 反応性にもなう危険有害性

空気

クロロシラン類（四塩化ケイ素を除く）は引火性であり、空気と混ざると爆発性のガスが発生する。また、空気中の水分で加水分解され、塩化水素の煙霧が発生する。

水

水はクロロシラン類と激しく反応し、その結果、腐食性のある有毒な塩化水素が大量に発生する。ヒドロクロロシラン類（トリクロロシラン・メチルジクロロシラン等）は水と反応すると水素も発生する。この時、酸（塩化水素等）があると発生量が増加し、塩基（水酸化ナトリウム等）があるとさらに増加する。3つまたは4つの塩化物を含むクロロシラン類が水と反応するとシリコーンゲルが生成する。一方、1つまたは2つの塩化物を含むクロロシラン類では一般に水より軽いシリコーンオイルが生成する。

アルコールと有機酸類

第1級アルコールと有機酸類は、水と同じくらい急速にクロロシラン類と反応し、塩化水素が発生する。第2級・第3級アルコールでは反応速度はやや遅い。また、水中の水酸基により、ヒドロクロロシラン類では水素が発生する。

アンモニアとアミン類

アンモニアと脂肪族アミン類はクロロシラン類と急速に反応し、発熱をともなって固体（アンモニウム塩とアミン塩）が生成する。

塩基類

塩基類もクロロシラン類と激しく反応し、発熱とともに水素、及び水素含有クロロシラン類が発生する。

塩素

塩素も水素含有クロロシラン類と激しく反応する。分解と転位を引き起こす触媒には、ルイス酸（塩化アルミニウム・三塩化鉄等）や無水塩基（グリニャール試薬・有機アルカリ化合物・金属水素化物等）といった塩基がある。ヒドロクロロシラン類をこうした試薬と混合する際は、水素とその他の引火性・自然発火性ガス（シラン・ジクロロシラン・メチルシラン等）の発生を想定すること。

第9章 危険有害性に対する最低限の技術的管理

9.1 建物の設計

クロロシラン類の加工施設はオープンスペース構造とし、移動式の消火設備や流出処理設備へのアクセスが容易な屋外への設置を検討すること。

貯蔵容器は、他の建物や施設（天井の配管類等）から離れた屋外での保管を検討すること。また、流出物はすべて安全な場所に隔離し、都市下水道や自然の水路から十分な距離を確保すること。

屋外で保管できない場合は、大量の引火性クロロシラン類を隔離すべく、防火壁の設置を検討すること。

建物内でクロロシラン類を取り扱う必要がある場合、クロロシラン類の蒸気は空気より重いため、床に近い場所に換気装置を設置することを検討すること。

引火性のクロロシラン類については、建物に適切な防火対策を施すか、またはオープン構造とすること。

引火性のクロロシラン類を保管する構造物には不燃性の材料を使用すること。また、閉鎖型の建物の外壁には必要に応じ、防爆パネルを使用すること。

作業員の避難経路または脱出の方法を定め、実際に避難訓練をすること。

装置類の表面と建物の内壁をクロロシラン類に耐性のある塗料で保護すること。

適切な場所に洗眼装置と安全シャワー設備を設置すること。

関連の条例に準拠した電氣的ボンディング及びアーシング装置を建物に常設すること。

9.2 装置類の設計

クロロシラン類は引火性で腐食性もあるため、これらに使用する配管や装置類の設計はきわめて特殊なものとなる。これについては、当項と後続の項で簡単に説明する。

こうした問題への対処に加え、装置類の設計や適切な換気装置の設置、作業手順の策定等は、それらの分野の技術者及び安全・防火対策の専門家に委ねるのが最善である。

一般事項

クロロシランを取り込む前に装置全体（配線・ポンプ・バルブ・容器等）を完全に乾燥させ、水分を排除すること。

作業開始前にシステム全体に定常圧またはそれ以上の圧力を加え、漏れがないことを確認すること。具体的には、パイプの継ぎ目に石ケン水を塗り、乾燥窒素ガスを通して泡の発生を目視で点検する。

完全閉鎖システムとすること。大気に開放している部分があると、システムに水分が侵入し、発生した塩化水素で装置が損傷する。

容器の加圧、ポンプのプライミング、タンクのブランケットイング、タンク内容物の充填または排出を行う際は乾燥窒素ガス（または二酸化炭素やアルゴン等の不活性ガス）を使用すること。

窒素のブランケットイングシステムのベントをベントリカバリーシステムまたはベントスクラバー（あるいはその両方）に導くこと。

装置等の材料

水が存在しない環境であれば、クロロシラン類に使用する配管や装置類の材料は炭素鋼で十分である。

アルミニウム・ブロンズ・銅・亜鉛・マグネシウム等の非鉄金属は腐食しやすい。また、融点が低いため、火災にも弱い。

鋳鉄はクロロシラン類には脆弱すぎるため、鋳鋼または鍛鋼の使用を検討すること。

プラスチック類は一般にクロロシランと反応するため、使用できない。

容器

当該の地域の規則に準じて貯蔵容器を設計・製作すること。一般に、貯蔵タンクは完全な耐真空構造であるか、または、危険な加圧状態を回避するため、自動圧力調節窒素供給・遮断装置を備えていなければならない。設計圧力は貯蔵するクロロシラン類の特性による。また、緊急用ベントも必要であり、すべての容器は当該の地域の基準を満たすものでなければならない。なお、緊急用ベントの代わりに、定圧に達した時点で圧力発生源をすべて遮断する安全装置を使用することもできる。

火災等による内圧の上昇に対処する圧力安全弁を備えた貯蔵容器は、それらの安全弁の前に非断片化型の破壊ディスクを備えることが望ましい。もしくは、加水分解生成物（クロロシランが空気中の水分と接触して発生）による弁の閉塞を防止する措置を講じること。適切なブローダウンシステムを設け、安全弁から放出されるクロロシラン類を回収すること。

予防的補修点検作業のスケジュールを組み、圧力開放システムを定期的に点検すること。

容器を鉄筋コンクリートや構造用鋼等の適切な資材で支持すること。また、貯蔵するクロロシラン類が引火性である場合は耐火塗料を使用すること。

配管

カーボンスチールの使用を検討すること。

漏れを防止するため、フランジ継手を溶接することが望ましい。

フランジの等級は工程の圧力と温度による。クロロシラン類に対して安定的なガスケットのみを使用し（非アスベスト圧縮材料・テフロン・グラファイト等）、継手からの漏出を防止すること。また、適切な材料について、クロロシラン類の製造者から助言を得ること。

耐火性の渦巻き型金属製ガスケットまたは金属／グラファイトガスケットを使用すること。

作業開始前にパイプに加圧窒素を通し、気密性を点検すること。また、すべてのパイプについて、定期的に漏れを点検すること。

バルブ各種はダクタイル鉄、鍛鋼または鋳鉄製とし、トリムはステンレスまたはスチール製とすること。

火災等の緊急時に即座に遮断できるよう、底部を繋ぐバルブには遠隔操作できるものを使用すること。

タンク車／タンク貨車または携帯用タンクと常設配管との接続には、スイングアーム式のロータリージョイント（最善手段）またはシームレスの金属編組ホースを使用できる。また、フランジまたはユニオン継手の使用を検討すること。クイックディスコネクト継手は、誤操作による流出の危険性があるため、使用しないこと。

ポンプ

大気中への放出の危険性が最も少ないポンプ（キャンドポンプ等）を選ぶこと。

器具類

常に最高のものを使用すること。

漏れ止め調節バルブと遠隔操作バルブは事故発生時に作業者の暴露を最小限にとどめる装置である。

ステンレス製のダイヤフラム式圧力スイッチと差圧トランスミッターの使用を検討すること。

破損を防ぎ、測定位置を一定に保つため、温度計をスリーブに入れ、これを装置に溶接すること。

各容器に液面表示器と警報器を備えることが望ましい。クロロシラン類の貯蔵タンクの供給バルブと底部の放出バルブ、及びポンプ装置は遠隔操作とし、緊急時にはスイッチで遮断できるようにしておくこと。

過剰充填を防ぐため、クロロシラン類の貯蔵タンクに液面制御装置を備えること。液面上昇時、自動液面スイッチによって警報を発し、工程を遮断することが望ましい。

漏出のリスクを最小限に抑えるフランジ継手の使用が望ましい。

9.3 換気

密閉された建物では換気を行い、空気中の HCl 濃度を基準値以下に保つこと。また、機械式の換気装置の場合は法令に準拠した電気機器を使用すること。

9.4 電気機器

電気機器はすべて法令に準拠したものを使用すること。

クロロシラン類を使用・貯蔵する全区域を分類すること。また、クロロシラン類は腐食性があるため、蒸気を通さない耐食性の電気機器の使用を検討すること。

9.5 静電気

引火性のクロロシラン蒸気は静電気の放電で着火するため、クロロシラン類の移動がともなうシステム全体を乾燥窒素ガスで不活性化することがきわめて重要である。

クロロシラン類がパイプ内を流れる時、またはパイプから流れ出る時、あるいは空气中で落下すると、静電気が発生する。充填時の飛散は特に危険なため、絶対に避けること。

静電荷を除去し、放電火花の発生を防ぐため、発生源を接地すること。これは、容器と配管のすべてを電氣的に接続（ボンディング）し、これを接地（ジャンパ線を配管のフランジスクリューに接続し、フランジガasket越しの電気接点を確保）することで可能である。

アース線には物理的摩耗に耐える十分な太さのものを使用し、接地の状態を定期的に点検すること。また、可能であれば、グラウンディングステーションを使用し、接続の状態と有効性を常時監視すること。

固定タンク及びタンク車／タンク貨車または携帯用タンクのすべてを確実に接地・ボンディングすること。

警告

ドラム、タンク車／タンク貨車または携帯用タンク及び反応器の内壁が非導電性塗料で保護されていることがあるが、これは接地の効果を損なうため、引火性クロロシラン類を充填する前に、ボンディングと接地に加え、これらを乾燥窒素ガスでパージすること。乾燥窒素ガスによる充填前のこうした処理は、汚染をもたらす加水分解反応を抑制する。

充填ラインを伝導的にボンディングし、外部との接地を確保すること。

タンク車／タンク貨車、携帯用タンク、高圧ドラム／シリンダーに上部から充填する際、管の放出口は底面から 15 センチ以内とし、液体の自然落下を極力抑え、浸漬管への導電パスを確保すること。

第 10 章 輸送・ラベル表示・マーキング

輸送・ラベル表示・マーキングの必要条件については、GHS に準拠した SDS または供給元から受け取った出荷書類、関連の条例や規則等を参照のこと。また、関連の輸送規則及び運送業者ごとの必要条件に準じて出荷の準備をすること。さらに、適切な訓練を受けた者が出荷作業に当たること。

第11章 バルクコンテナ・ドラム・高圧ドラム・高圧シリンダーの取り扱い

一般考慮事項

クロロシラン類を荷下ろしする際は、当指針の他の項にある安全注意事項を参照すること。この時、適切な個人用保護具の着用がきわめて重要である。また、腐食性のある引火性材料の標準取り扱い手順にしたがうこと。

バルクコンテナにはタンク車／タンク貨車及び携帯用タンクが含まれる。

クロロシラン類を取り扱う際は、地方または国の規則にしたがい、バルクコンテナまたはその他の梱包ユニットのみを使用すること。ただし、いずれも容量一杯に充填してはならない。充填量は関連の規則で製品ごとに定められている。

入出荷前にコンテナを点検し、漏れがないこと確認すること。

水分と空気を排除すること。

クロロシラン類の出荷コンテナのサンプリング・接続・荷下ろし・切り離しは、適切な訓練を受けた者のみが行うこと。

作業には常に注意を払い、出荷元の指示にしたがって荷下ろしすること。

接続・荷下ろし・切り離し作業の際は適切な保護衣・保護具を着用すること。また、荷下ろし場に緊急用シャワーと洗眼施設を備えること。

すべての装置類（接続具・ポンプ・ホース等）はクロロシラン類の使用に耐えるものとする。また、それらはクロロシラン専用とし、水分やその他の汚染物質から遠ざけ、物理的損傷のないように適切に保護すること。

バルブ類、パイプ類、防止バルブ筐体の内部と外部を清浄に保ち、クロロシラン類と水が反応して発生する汚染物質やゲルまたはゲル状の物質の不在を確認すること。

内容物を確認し、製品の混合を防ぐため、出荷コンテナの識別番号を出荷書類または送り状の番号と照合すること。また、移動の前に内容物をサンプリングし、それを分析すること。

ドラム・高圧ドラム・高圧シリンダー・タンク車／タンク貨車または携帯用タンクに事故があった場合、または漏れがあった場合は緊急対策班に連絡し、現場に近寄らないよう、一般人に警告すること。また、クロロシラン類の製造業者に直ちに連絡すること。

ドラム

緊急用の洗眼施設とシャワー、粉末消火剤、防毒マスクをクロロシラン入りのドラムの荷下ろし場に備え、密閉された場所は適切に換気すること。また電気接地接続を確保し、流出防止措置を講じ、乾燥窒素ガスを用意すること。

クロロシラン類の取り出し

現場を十分に換気し、局所排気装置を備えること。また、ドラムからクロロシラン類を取り出す際、ドラムを接地し、受け取り容器と接続すること。

クロロシラン類はドラム栓に取り付けられたスチール製バルブを介して取り出す。この時、乾燥窒素ガス（引火性のクロロシラン類に空気や酸素は使用しないこと）をもう一方の栓からドラム内に注入し、液体の容量を置換すること。窒素供給装置はチェックバルブ・遮断バルブ・圧力調整器・安全バルブで構成されている。なお、装置を改造し、重力を利用して取り出す方法や直接ポンプに供給する方法もある。ドラムに圧力を加えることは推奨できない。

空のクロロシラン・ドラムの取り扱い

空のドラムは別の場所に保管し、内側と外側を水で十分に洗浄した後、当該の規則にしたがって廃棄すること。洗浄水により、塩化水素ガスと薄い塩酸溶液が発生することがあるため、洗浄前にクロロシラン類を完全に抜き取り、ドラムの内圧の危険な上昇を避けること。なお、栓を抜く際、ドラムを冠水させると、酸煙と反応熱を吸収することができる（ドラムを洗浄する際に遵守すべき PPE 関連事項については上記第 4 章を参照）。

不良または漏出ドラム

クロロシラン類を入れたドラムに漏れがあれば、取り扱いに際し、必要な個人用保護具を着用すること。また、関係者以外は現場から離れ、必要のないものは取り除くこと。これが不可能であれば、漏れのあるドラムを屋外に運び出すこと（その際、安全を確保し、雨に濡れないようにすること）。ページした新しいドラムに内容物を移し替えることができなければ、漏れのあるドラム自体を一回り大きな「回収」ドラムに入れ、その旨表示すること。さらに、製造元に処理の方法を問い合わせること。

高圧ドラム／高圧シリンダー

説明のため、ひとつの方法を以下に示すが、各施設の状況や設計によっては他の方法がより適切な場合もある。

接続と荷下ろし

適切な保護衣を着用の上、高圧ドラム・高圧シリンダーのバルブ周辺の損傷と漏れの有無を確認し、認可された接地ケーブルを接続すること。次に、液体／蒸気バルブを閉め、ねじ式のプラグを慎重に抜くこと。その際、バルブからの漏れに注意すること。

供給ラインと蒸気ラインとの接続部を洗浄後、乾燥させ、高圧ドラム・高圧シリンダーのそれぞれに接続すること。クイック式の接続は使用しないこと。接続完了後、ラインを窒素で加圧し、漏れがないことを確かめること。

供給を始める際は、まず高圧ドラム・高圧シリンダーのバルブをゆっくりと開き、供給ラインの接続部に漏れがないことを確認すること。次に、貯蔵タンクに液体が正常に流れ込むまで、ポンプを稼働または窒素で徐々に加圧すること。

ポンプを使用する場合は、高圧ドラム・高圧シリンダー内が真空にならないようにすること。また、加圧する場合は圧力超過に注意すること。

切り離し

高圧ドラム／シリンダーが空になったら、供給源と高圧ドラム・高圧シリンダーの双方で窒素の供給を遮断すること。次に、液体ラインと貯蔵タンクを通して高圧ドラム・高圧シリンダーの内圧を下げ、シリンダーと貯蔵タンクの製品バルブを閉じてからラインを切り離すこと。

少量の液体または蒸気圧が残存していることがあるため、クロロシラン供給ラインを切り離す時は注意すること。高圧ドラム・高圧シリンダー及び受け入れ施設の液体・蒸気バルブの接続部品を交換し、シリンダーの接続部品をしっかりと閉めること。

バルクコンテナの荷下ろし

バルクコンテナにはタンク車／タンク貨車及び携帯用タンクが含まれる。

荷下ろし場を整備し、漏出物がバルクコンテナや保護されていない構造物から安全な隔離場所へ流れ込むようにすること。

適切なフェンスと標識を設け、バルクコンテナが荷下ろし設備に接続している間、動かないようにすること。

荷下ろしを始める前にトラックのエンジンを切り、作業が完了するまで再始動させないこと。

貯蔵タンクに移す前、タンク内の残量を点検し、あふれ出ないようにすること。また、すべてのベントを蒸気除去または回収システムに接続すること。

バルクコンテナ及びすべての接続部品と装置類を点検し、水分や汚染物がないこと、正常な状態にあることを確かめること。

バルクコンテナと荷下ろし設備を接続、または両者が接触する前に、バルクコンテナを接地すること。また、作業開始前にすべてのバルクコンテナを確実にボンディング（電氣的に接続）・接地すること。

クロロシラン類はポンプまたは加圧によって荷下ろし可能である。蒸気漏れのない接続部を介した液体の置換または加圧には窒素を使用すること。データプレートによって使用圧力を確認すること。

窒素ラインに圧力調整レギュレーター、逆流防止バルブ、及びバルクコンテナの過加圧を防止する安全バルブを備えること。窒素の供給とポンピングは遠隔操作で遮断できるようにすることが望ましい。

ポンピングの際、システムを真空状態にしないこと。

危険な状況が発生した場合は、直ちにポンピングまたは窒素ガスの供給を遮断し、バルクコンテナ内の圧力を開放すること（これらの措置が禁止されていない場合に限る）。次に、すべてのバルブと他の開放部を閉じ、荷下ろし用の接続部を切り離し、危険が排除されるまで荷下ろしを再開しないこと。遠隔操作のバルブ、及び工程リスク管理の規定をもとに設計・設置・保守される安全トリップの使用が望ましい。危険な状況の発生時にバルクコンテナを隔離・ベントする措置は安全対策の重要部分である。

荷下ろし後、窒素でパージして供給ラインを空にすること。その際、液体クロロシランが充填された供給ラインの両端のバルブを閉じないこと。温度が変化すると静水圧が発生し、漏出や配管不良の原因となり得る。

荷下ろし終了後、液体または圧力が残存していることがあるため、ラインの切り離しは慎重に行うこと。また、すべての接続部品を栓またはキャップで確実に閉じ、規則に準じて空のコンテナを表示分けすること。

タンク車または携帯用タンクからの荷下ろし

接続と荷下ろし

タンク車または携帯用タンクのバルブが閉じていること、液体・ガス供給ラインに水分や汚染物がないことを確認すること。

タンク車または携帯用タンクの液体ラインのバルブとキャップの間に液体が残っていないことを確認する際は、適切な保護具と保護衣を着用の上、接続部品を徐々に緩めること。

タンク車または携帯用タンクの液体・蒸気ラインを荷下ろし設備と接続すること。

供給を始める際は、タンクのパルブを徐々に開き、供給ラインに漏れがないことを確認すること。その後、貯蔵タンクに液体が正常に流れ込むまで、ポンプを稼働または窒素ガスで徐々に加圧し、供給の間、貯蔵タンク内の液面を監視すること。

切り離し

タンク車または携帯用タンクが空になったら、供給源とタンクの双方で窒素の供給を遮断すること。次に、液体ラインと貯蔵タンクを通して輸送タンクの内圧を下げ、輸送タンクと貯蔵タンクの製品バルブを閉じてからラインを切り離すこと。ガスケットには新しいものを使用し、キャップ・栓・ブランクを再装備すること。

タンク貨車からの荷下ろし

タンク貨車からの荷下ろしの準備

荷下ろしは水平な線路上で行うこと。また、荷下ろし設備とプラットホームとの接続に適した位置にタンク貨車を停めること。

荷下ろしを行う線路の片側または両側の、タンク貨車から一両分離れた位置にディレイラーを設置すること（ただし、切替器またはゲートをロックしてタンク貨車の安全を確保できる場合を除く）。さらに、ハンドブレーキをかけ、輪止めし、タンク貨車を接地すること。

線路上または車両に警告を表示し、現場に近寄る人員に注意を喚起すること。また、荷下ろしが完了して切り離されるまで、警告を表示しておくこと。

接続と荷下ろし

スイングブリッジをタンク貨車の中央まで伸ばすこと。スイングブリッジには安全のための手すりが必要で、平衡錘等によって上げ下げができなくてはならない。また、タンク貨車を確実にボンディング・接地すること。

パイプのキャップの取り外しとバルブの取り扱い手順は特に重要である。まず、蒸気バルブを開き、液を排出する間の内圧を一定に保つこと。これを怠ると、大気圧でタンクの壁が内側に破裂する恐れがある。液体バルブは最後に開くこと。

切り離し

タンク貨車の荷下ろしが完了したら、すべてのバルブを閉じ、供給・ベントラインと接地接続を切り離し、すべての接続部品に栓またはキャップをすること。

次に輪止め、ディレイラー、警告標識、切替器と線路のロックを取り外し、輸送規則にしたがって、空になったタンク貨車を返却すること。

第 12 章 廃棄物の処理

使用者側でクロロシラン類を処理・廃棄する際は当該の規則にしたがうこと。所定の処理・廃棄には当局の許可と特殊な設備が必要な場合がある。

処理対象のクロロシラン類が汚染されておらず、元の梱包形態を維持している場合は製造元に連絡すること。

クロロシラン類は一般に焼却処理されるが、発生する二酸化ケイ素と塩化水素の処理に特殊な設備が必要とされる。

使用者側でクロロシラン類を廃棄する場合は供給元の専門家に相談すること。また、選択した処理方法の妥当性を少量のクロロシランを用いて事前にテストすること。

クロロシラン類は、制御された環境下で水と反応させるか（加水分解）、またはアルカリ性（塩基性）物質（石灰・ソーダ灰・重炭酸ソーダ・重炭酸ナトリウム等）で中和して廃棄するのが一般的である。酸性蒸気の発生を防ぐため、十分な量の水またはアルカリ中和剤を使用し、発生する塩化水素をすべて吸収すること。

廃棄設備の構造材料を選択する際は反応の発熱性と腐食性を考慮すること。また、換気を適切に行い、発生する蒸気を安全に処理すること。泡で処理したクロロシラン類も同様の方法で廃棄すること（加水分解または中和）。

最終的な反応生成物は使用するクロロシランの種類によって異なり（加水分解される Si-Cl 結合の数等）、液体シロキサン・固体ケイ酸・水性シリコネート・ゴム状物質等が生成する。純水による加水分解では水性酸が常に副産物として生成する。こうした反応生成物の内、捕捉されたクロロシランと残留酸は、焼却処理（液体または固体）または埋め立て（固体のみ）の前に特別な処理（洗浄）が必要である。

ヒドロクロロシラン類に関する特例

ヒドロクロロシラン類（トリクロロシラン・メチルジクロロシラン等）の廃棄では水素ガスが発生することがあるため、特に注意が必要である。水素ガスは引火性が非常に高く、適切にベントしないと急激に圧力が上昇する。窒素でバージし、爆発性のある酸水素ガスの発生を防ぐこと。

水素の発生を最小限に抑えるため、ヒドロクロロシラン類を加水分解すること。その際に生成する反応混合物については、アルカリ条件下で水素が発生するため、さらに注意して中和すること。中和には、重炭酸ナトリウムが推奨される。

生成するケイ酸は Si-H を有しているため、固体残留物も危険である。したがって、これを慎重に取り扱うこと（特に乾燥で自己発火する可能性がある場合）。

詳細については 2016 年国際 SiH マニュアルを参照のこと。

第 13 章 装置類の洗浄と修理

説明のため、ひとつの方法を以下に示すが、各施設の状況や設計によっては他の方法がより適切な場合もある。

クロロシラン類用の装置類の洗浄・修理・充填は、訓練によって危険有害性に精通した者の指示にもとづいて行うこと。また、それらの装置類を扱う者は、注意事項のすべてを復習・理解しておくこと。

潜在的な危険有害性を考慮し、すべての作業手順に対するチェックリストの作成を検討すること。

洗浄する空のタンクまたは装置類から液体を完全に抜き取ること。

人的エラー及び想定外の漏出を避けるため、タンク等の装置の供給・排出パイプラインの開放側にブランクフランジを取り付け、これらを遮断し、切り離すこと。パイプラインのバルブ類と以前に取り付けたブランクフランジは点検なしに使用しないこと。

タンクまたは装置類はベントシステムを介して窒素でパージすること。パージが完了したら、上方の開放口をすべて開き、水を一気に充填すること。続いてベントしながら、水を安全な場所に速やかに排出すること。

残った液体の pH を測定し、酸性であれば、重炭酸ナトリウムで中和すること。

固体残留物については、それらがすべてなくなるまで水で洗浄を続けること。その際、蒸気ホースを挿入して水を沸騰させるか、または高水圧洗浄すると固体を崩すことができる。

タンク内に目に見える固体がまったくなければ、蒸気を送って微量の残留物をすべて蒸発させ、その後、水抜きして完全に乾燥させること。

容器への充填または熱間加工に先立ち、装置類とその周辺の酸素・引火性・毒性（HCl）レベルを測定し、作業場の安全を確保すること。また、水素が蓄積しているような場所（装置類のヘッドまたはトップノズル等）に特に注意すること。

クロロシラン類用のタンクと装置類については、初回使用時と毎回の保守点検後に必ず洗浄し、錆等の汚染物質を取り除き、その後完全に乾燥させてから窒素でパージすること。状況によっては、システム全体をクロロシランで洗浄し、製品の変色と金属による汚染を防がなくてはならない。