

HÄLSA, SÄKERHET OCH MILJÖHÄNSYN VID ANVÄNDNING AV HPE-EXPLOSIVÄMNEN

Timo Halme
Oy Forcit Ab, Finland

SAMMANFATTNING: Väteperoxid (HP) har under den senaste utvecklingen av explosivämnen etablerats som det främsta kvävefria alternativet till ammoniumnitrat (AN). Denna nya användning som råmaterial för bulkexplosivämnen inom gruvdrift och stenbrott medför nya utmaningar för arbetsmiljö, säkerhet och miljö. Exponeringen för HP i dessa tillämpningar skiljer sig markant från stationära industriella processanläggningar. Ur miljösynpunkt är detta också en ny situation: HP är direkt giftigt för vattenlevande organismer, vilket gör att utsläpp måste hanteras noggrant, även om HP bryts ned till vatten och syre. Dess höga reaktivitet innebär dessutom att reaktionsprodukter med mineraler kan uppstå. Dessa potentiella frågor måste undersökas och klargöras innan storskalig användning av HP-baserade formuleringar. Presentationen sammanfattar våra experimentella observationer och ger svar på vissa av dessa frågor samt en översikt av relevanta litteraturfynd.

1. VÄTEPEROXID (HP) OCH VÄTEPEROXIDEMULSION (HPE)

HP är ett kraftfullt oxidationsmedel som används i stor omfattning inom processindustrin. Teknisk kvalitet finns vanligtvis som lösning upp till 60 viktprocent, och egenskaperna hos vattenbaserade HP-lösningar är välkända. HP är betydligt mer reaktiv än AN, och kontaminering leder ofta till snabb exoterm nedbrytning. Denna reaktion frigör stora mängder syrgas och vattenånga, vilket kan orsaka tryckuppyggning eller till och med explosion. Det är viktigt att påpeka att termen ”syresatt vatten” ibland används felaktigt parallellt med HP, vilket är ett allvarligt misstag. HP är en kemisk förening, medan ”syresatt vatten” är en blandning av syre och vatten – två helt olika ämnen med olika egenskaper och risker.

Explosivämneskompositioner baserade på HP kan formuleras på flera sätt. Fokus ligger här på blandningar med bränslen, inte molekylära explosivämnen, även om HP lätt kan bilda sådana. Vanliga typer är: 1) absorberad i fast material, 2) vattengel och 3) vatten-i-olja-emulsion. Den sistnämnda, HPE, är mest intressant eftersom den kontinuerliga bränslefasen ger visst skydd mot kontaminering av HP-dropparna.

Prestanda och användbarhet hos HPE är i stort sett jämförbar med vanliga ANE-produkter, med vissa undantag. HPE:s viskositet och pumpbarhet kan justeras så att standardteknik för ANE-laddning kan anpassas. Riskanalys är naturligtvis central i denna omvandling. Energiutbytet för HPE beräknas och jämförs med ANE-produkter. Principen är att kolväten i bränslefasen oxideras av syre som frigörs från HP. Utifrån detta kan ett samband göras mellan HP-koncentration och ideal energiutbyte. Till exempel ger en syrebalanserad HPE med 50 % HP-lösning cirka 2,4 MJ/kg, medan 60 % HP ger cirka 3,7 MJ/kg (beräknat med Explo 5.0 software). Standard ANE, som FORCITs Kemiitti 810, har 2,9 MJ/kg. FORCIT har testat Kemiitti HPE i utvecklingssprängningar, där fragmentering och framdrift var minst lika bra som med ANE. Uppmätt detonationshastighet (VOD) låg mellan 4400 och 5300 m/s i 51 mm horisontella hål, med en HP-koncentration på 56 %.

Tekniska skillnader jämfört med ANE beror främst på HPE:s lägre densitetsintervall. Ogasad HPE har en densitet på 1,15–1,20 g/cm³ beroende på HP-koncentration, medan gasad HPE typiskt ligger mellan 0,8 och 1,0 g/cm³. I vattenfyllda vertikala borrhål finns därför risk att delar av sprängämneskolumnen lossnar och flyter upp. Det lägre densitetsintervallet kan också begränsa djupet på vertikalhål. Den gasade produkten komprimeras mot borrhålets botten, och om densiteten blir för hög kan initieringskänsligheten gå förlorad. Den teoretiskt uppskattade kritiska kolonnhöjden är cirka 20 meter, men detta måste verifieras experimentellt med VOD-mätningar.

2. ARBETSMILJÖ

Enligt ECHA (Europeiska kemikaliemyndigheten) är långtidsexponeringsgränsen i luft (8 h) 1 ppm och korttidsexponeringsgränsen (15 min) 2 ppm. Några av de första symptomen på exponering för HP-ånga är klåda och brännande känsla på hud, luftvägar och ögon. Senare yrsel. Upprepad långtidsexponering kan till och med leda till permanent lungskada. Studier visar att små partiklar hjälper HP att tränga djupare in i lungorna och orsaka allvarligare skador. Detta kan vara en relevant faktor i gruvmiljö.

Under våra pilot- och fälttester har HP koncentrationen i luften övervakats kontinuerligt med Dräger X-am 5100 sensor. Denna sensor kan mäta HP-koncentrationer upp till 20 ppm. Avläsningarna har upprepade gånger varit över 2 ppm när HP eller HPE hanteras. Vi har inte observerat några skillnader om HP var 50% eller 60% i koncentration. De uppmätta värdena presenteras i tabell 1.

Tabell 1. Uppmätta HP-koncentrationer i arbetsplatsluft.

Mätpunkt	HP koncentration i luft, ppm
Fyllning av laddutrustningstank, öppen lucka, i 1m radie	10-15
Fyllning av laddutrustningstank, öppen lucka, i 5m radie	1-2
I början av laddning av tunnel	0-0,3
Efter ca 30 min från början av laddning av tunnel	1,0-1,5ppm
I ånga från reagerande HPE	>20

Vi har observerat att reaktiviteten i HPE utvecklas och sprider sig mycket snabbt genom hela massan. När de första tecknen på ångmoln och bubblor uppträder, sprider sig reaktionen inom några minuter. Detta beror sannolikt på kraftig temperaturökning (upp till cirka 100 °C), stark konvektion och kemiskt aggressiva radikaler som frigörs vid nedbrytning av HP. Den höga koncentrationen av HP i ångan orsakas dels av det ökade ångtrycket i kokande HPE, dels av konvektion av syrgas och vattenånga som transporterar HP som aerosol. När HP-sensorn förs nära ångmolnet överskrider avläsningarna omedelbart skalan. En ytterligare faktor som ökar riskerna vid exponering för ångor från reaktiv HPE är att syre som frigörs vid nedbrytning av HP i vissa fall kan förekomma i ett exciterat molekylärt tillstånd, så kallat singlettillstånd. Singlettsyre klassificeras som en reaktiv syreförening som kan skada DNA och därmed uppvisa cancerframkallande effekter.

Kontaminering är en daglig risk vid lastning av bulkprodukter. Både ANE och HPE har en fet och klibbig konsistens, och erfarenheten från ANE visar hur lätt emulsionfläckar sprids. ANE-kontaminering är mest en irritation utan allvarliga konsekvenser, men för HPE kan följderna bli betydligt allvarligare. Den mildaste är hudkontakt som orsakar klåda och stickande eller brännande smärta, med risk för infektion i skadad hud. I värre fall kan HPE komma i ögonen och orsaka permanent skada. Kontaminerade arbetskläder och andra brännbara material kan självantända. Vi har sett HPE spridas till exempel på bilsäten och detonatorlådor, och under vårt experimentella arbete har vi haft två fall där organiskt material som använts för rengöring av HP/HPE-fläckar har självantänt.

FORCITs lösning på dessa risker i utvecklingsstadiet är korrekt personlig skyddsutrustning (PPE), noggranna arbetsmetoder och att hålla volymerna på hanterbar nivå. Nyckeln är att skydda andningen, förhindra hudkontakt och undvika spridning av HPE. En motoriserad helmask med lämpligt gasfilter, kemikalieresistenta overaller, långärmade kemikalieresistenta handskar och gummistövlar (med byxor över stövlarna) anses vara en tillräcklig uppsättning PPE.

FORCIT har genomfört tre kampanjer för mätning av spränggaser från Kemiitti HPE-produkten: två i en sprängkammare på 35 m³ med 1 kg laddningar och en i en underjordisk gruva. Tester bekräftade att inga NO_x bildas i spränggaserna, men koncentrationen av CO var jämförbar med nivåerna från ANE-produkter. Även några ppm HP upptäcktes. Detta innebär att korrekt ventilation efter HPE-sprängning är lika viktigt som vid ANE. Formuleringen av HPE kan optimeras för att minimera CO-produktionen, vilket är ett framtida utvecklingsmål.

Resultaten från sprängkammartesterna presenterades vid EFEE 2023 i Dublin av LTU. Fullskallstestet i underjordisk gruva genomfördes i samarbete med VTT (Tekniska forskningscentralen i Finland) 2024, och resultaten kommer att presenteras vid EFEE 2025 av VTT.

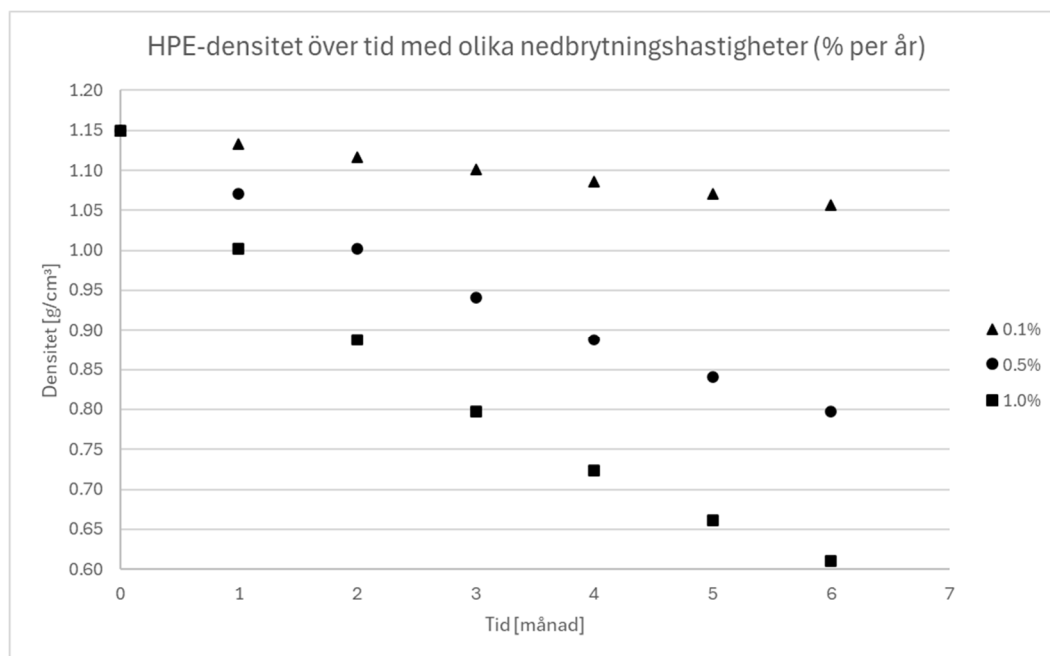
3. SÄKERHET

HPE innehåller mer än 90 vikt-% HP-lösning och har därför liknande reaktivitetspotential som HP. Emulsionsstrukturen hämmar reaktiviteten eftersom den kontinuerliga bränslefasen ej är blandbar med vatten, men som nämnts eliminerar inte emulsionsstrukturen risken. Reaktionen frigör stora mängder syrgas och vattenånga samt mycket energi, vilket värmer upp HPE och accelererar processen ytterligare. Våra observationer visar att reaktiv HPE blir mycket hal, vilket gör att den lätt kan rinna ut ur nedåtlutande hål. Detta ökar risken för omfattande kontaminering för arbetare och omgivning och påverkar sprängresultatet negativt. Uppåtriktade hål är det extrema fallet i detta avseende.

Kompatibilitet med andra explosivkomponenter kräver noggrann riskbedömning och testdata. Industrin är van vid kompatibiliteten hos material och komponenter med ANE, men HPE har en annan kemi. Vid termisk rusningsreaktion är det kritiskt att veta om detonatorer och primers/boosters som normalt används är kompatibla med HP. I värsta fall kan reaktivitet i HPE i kombination med andra komponenter leda till för tidig detonation. Ett särskilt problem är HP:s förmåga att bilda initieringssprängämne med vissa kemikalier. Reaktion med aceton eller hexamin sker lätt och bildar triacetontriperoxid respektive hexametyltriperoxiddiamin, båda extremt kraftfulla och känsliga föreningar. Riskanalysen måste omfatta dessa faktorer. Ingen kompatibilitetsdata finns ännu, och konsekvenserna kan vara oacceptabla, vilket gör experimentell verifiering nödvändig.

En annan aspekt av riskhantering är klassificering. Det kan vara frestande att jämföra HPE med ANE, men enligt definition är UN3375 inte tillämplig för HPE. UN Manual of Tests and Criteria punkt 20.2.1b anger att blandningar av oxiderande ämnen som innehåller 5,0% eller mer brännbara organiska ämnen ska genomgå klassificeringsproceduren för självreaktiva ämnen. Testning och analys för att eventuellt inkludera HPE i ADR-regelverket är framtida arbete. Detta förutsätter att HPE inte förändras under transport eller lagring. ADR kräver ventilerade förpackningar och tankar för HP eftersom HP bryts ner spontant och syrgas måste släppas ut för att undvika tryckuppyggnad. I HP-lösning kan gasbubblor fly från vätskan, men i viskös HPE kan de inte det. Detta innebär att HPE kan potentiellt omvandlas spontant till ett explosivämne. HPE kan då initialt klassificeras som icke-explosivt men efter viss tid bli explosivt. Tiden för denna omvandling beror på temperatur, formulering och eventuell kontaminering. I tidiga tester med gasad HPE utnyttjade vi detta fenomen för att skapa prover för VOD-mätningar. HP utan speciella stabilisatorer användes för att tillverka HPE-prover i plaströr. Rören fylldes med nytillverkad HPE och densiteten följdes dagligen. Efter tre dagar hade vi en kapselkänslig HPE. Med förbättrade stabilisatorer i HP kan processen bromsas avsevärt. Spontan gasning har även rapporterats i andra tester, exempelvis i Australien där känslighet för detonation observerades efter 29 dagar. Begränsning av transport- och lagringstemperatur samt kontroll av batchålder kan minska risken. Men erfarenhet från ANE visar att äldre material alltid finns kvar i tankväggar, hörn och rör, vilket innebär en risk för känsliggjort material i HPE-systemet. En vanlig uppskattning för nedbrytning av HP är mindre än 1% per år. Figur 1 visar uppskattade densiteter över tid vid olika nedbrytningshastigheter. Vid densitet under 1,05 g/cm³ är HPE garanterat detonierbar. För att hålla

klassificering och riskhantering under kontroll bör leverantören tillhandahålla testdata som visar att spontan känsliggöring inte sker om HPE ska transporteras eller lagras som ett icke-explosivt material.



Figur 1. Uppskattad densitet för HPE med olika årliga nedbrytningshastigheter

Slutligen måste frågan om avfallshantering adresseras. Erfarenhet visar att det är mycket svårt att helt undvika avfall i bulkemulsionssystem. I gruvmiljö finns mineraldamm överallt, vilket gör kontaminering svår att förhindra. Kontaminerad HPE kan starta en termisk rusningsnedbrytning när som helst. Detta innebär att man först och främst måste undvika att skapa HPE-avfall, och om avfall uppstår måste det omedelbart omvandlas till en säker, icke-reaktiv form. Ingen lagring av HPE-avfall. Det finns ingen enkel lösning på detta problem, men det måste uppmärksammas och förstås innan praktisk lastning i stor skala påbörjas. Demulgering kan vara ett första steg för att minska risknivån, eftersom bränsle och oxideringsmedel separeras. Dock kvarstår koncentrerad HP-lösning, som i vattenhaltig form är ännu mer reaktiv vid kontakt med kontamineringar.

4. MILJÖPÅVERKAN

HP marknadsförs ofta som en grön kemikalie eftersom dess nedbrytningsprodukter är syre och vatten. Vid användning som råmaterial för bulksprängämnen måste dock utsläppsscenarioet omvärderas. I form av vatten-i-olja-emulsion är HP till viss del skyddad mot yttre faktorer, men många studier visar att 5–20 % av bulksprängämnen förblir oreagerat i massan efter sprängning. Detta kan skapa en betydande källa för HP i miljön. Beroende på hur bergmaterial och gruvvatten hanteras kan varierande mängder HP hamna i omgivande vatten. Enligt senaste studierna är HP giftigt för vattenlevande organismer. Det finns inga resultat som visar konsekvenserna av storskalig användning av HPE för vattenmiljöer, vilket gör att ytterligare studier är nödvändiga för att undvika negativa överraskningar.

När HP/HPE reagerar med mineraler kan vissa metaller förväntas förekomma i vattenlöslig form. Tabell 2 visar analysresultat från två tester: ett prov med borrhax från pyritmineral (Py) och ett från granitbaserat mineral (Gr). Py-0 är pyritprovet tvättat med vatten, Py-HPE är pyritprovet som reagerat med HPE och därefter tvättats med vatten. Gr-0 är granitprovet tvättat med vatten, Gr-HPE är granitprovet som reagerat med HPE och tvättats med vatten. Pyritprovet var mycket reaktivt med HPE; bara minuter efter kontakt skedde en våldsam och snabbt spridande nedbrytning av HPE. I kontrast var reaktionen med granit mycket långsam och märkbar först efter kraftig omrörning. I fallet med pyritprovet var det filtrerade vattnet blågrönt när provet inte hade kontakt med HPE, medan provet som reagerat med HPE gav en djup brun färg i vattnet, vilket kan bero på olika oxidationstillstånd av järn. Metallanalyserna gjordes med ICP, vilket inte skiljer mellan olika oxidationstillstånd. Syftet med testet var att undersöka om något nytt uppstår vid reaktion med HPE. Resultaten visar att endast i fallet med granit uppstår nickel i analysen efter reaktion med HPE. Alla andra metaller fanns i vattenlöslig form redan innan reaktionen. Testarrangemanget var inte särskilt noggrant, så fler tester behövs för att uppskatta den faktiska potentialen för metallutsläpp.

Prov	Al	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Zn
Py-0	452	516	9	4	1363	1147		1253	103	4	1	52	5528	3360
Py-HPE	539	538	6	4	1472	3955		926	73	3	1	56	6506	2388
Gr-0		468					71	50		1335			122	
Gr-HPE		196					39	21		514	1		56	

Tabell 2. Metallkoncentrationer (ppm) i vatten

Som ett kraftfullt oxideringsmedel kan HP förändra oxidationstillstånd hos metaller. Ett särskilt oroande fall är krom. I lätt alkalisk miljö kan HP oxidera ofarlig Cr(III) till den mycket giftiga formen Cr(VI). Sprutbetong, fyllmedel som används i underjordiska produktionsområden och kalksten skapar denna typ av alkalisk miljö. Testresultat saknas ännu, men eftersom kromat är en extremt giftig förorening måste denna fråga studeras noggrant innan storskalig användning av HPE, särskilt i områden där krominnehållande mineraler förekommer.

5. SLUTSATSER

HPE har visat lovande resultat i fälttester ur sprängteknisk synvinkel. Den största utmaningen är säkerhet. En ny nivå av personligt skydd är nödvändig, och arbetsmetoder måste utvecklas för att undvika spridning och kontaminering. Den optimala lösningen kommer att vara mekaniserad lastning där operatören är placerad i en skyddad hytt på laddutrustningen.

Ur material- och säkerhetsperspektiv är reaktiviteten hos HP/HPE och dess konsekvenser, samt spontan känsliggöring av HPE, de mest kritiska utmaningarna. En möjlig lösning på transport- och lagringsrisker är produktion på plats, integrerad med laddutrustningen.

Miljöfrågor kräver ytterligare studier innan storskalig användning av HPE. De största riskerna är potentiella utsläpp och giftiga effekter av HP i omgivande vatten, reaktionsprodukter mellan HP och mineraler samt mark, särskilt potentiell oxidation av ofarlig Cr(III) till mycket giftig Cr(VI).

REFERENSER

Agnez-Lima, L.F., Melo, J.T.A., Silva, A.E., Oliveira, A.H.S., Timoteo, A.R.S., Lima-Bessa, K.M., Martinez, G.M., Medeiros, M.H.G., Di Mascio, P., Galhardo, R.S., Menck, C.F.M., DNA damage by singlet oxygen and cellular protective mechanisms, *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, Vol 751, Issue 1, Jul-Sep 2012, pp. 15-28

Araos, M., Onederra I., Development of Ammonium Nitrate-Free Mining Explosives, *Proceedings of the 43rd Annual Conference on Explosives & Blasting Technique*, Orlando, Fla., USA, Jan. 29 – Feb. 1, 2017

Araos, M., Onederra I., Detonation characteristics of alternative mining explosives based on hydrogen peroxide, 2013,

https://www.researchgate.net/publication/316862205_Detonation_characteristics_of_alternative_mining_explosives_based_on_hydrogen_peroxide

Bailey, V., Characterisation of hydrogen peroxide based explosives and ventilation modelling to quantify re-entry times in underground development blasting, 2017, BEng Thesis Mining, The University Of Queensland, Australia

Fang, J., Samuelsen O.B., Strand, Ø., Jansen, H., Acute toxic effects of hydrogen peroxide, used for salmon lice treatment, on the survival of polychaetes *Capitella* sp. and *Ophryotrocha* spp.

https://www.researchgate.net/publication/325468686_Acute_toxic_effects_of_hydrogen_peroxide_used_for_salmon_lice_treatment_on_the_survival_of_polychaetes_Capitella_sp_and_Ophryotrocha_spp

Hydrogen Peroxide Safety & Handling, Solvay Chemicals, Inc.
<https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend616/files/2019-10/H2O2%20Safety%20and%20Handling%20of%20Hydrogen%20Peroxide.pdf>

Kettle, A.J., Sellers, E., A Novel Chemically-Stabilised Hydrogen Peroxide/Hydrotreated Oil-Based Emulsion-Type Explosive With Competent Blasting Characteristics For A Nitrogen-Free Mining Legacy: Results Of United Nations Classification Tests Of Explosives For Authorisation Submission, 12-ISEE22-Full-paper-Emulsion-type-hydrogen-peroxide-explosives-for-nitrate-free-mining-legacy-AJK01.pdf

Liang, J., Huang, X., Yan, J., Li, Y., Zhao, Z., Liu, Y., Ye, J., Wei, Y., A review of the formation of Cr(VI) via Cr(III) oxidation in soils and groundwater, *Science of the Total environment* 774 (2021) 145762

Manfra, A., Sharma, J., Kilburn, J., Inhalation Pneumonitis Caused by Nebulized Hydrogen Peroxide, https://www.researchgate.net/publication/370284455_Inhalation_Pneumonitis_Caused_by_Nebulized_Hydrogen_Peroxide

Morio, L.A., Hooper, K.A., Brittingham, J., Li, T-H., Gordon, R.E., Turpin, B.J., Laskin, D.L., Tissue Injury Following Inhalation of Fine Particulate Matter and Hydrogen Peroxide Is Associated with Altered Production of Inflammatory Mediators and Antioxidants by Alveolar Macrophages, *Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol 177, Issue 3, 15 December 2001, Pages 188-199

Roseth, R., Olsen, R.C.J., Sverdrup, E.M., Pedersen R., Bergheim, H., Gulyaeva, K., Roaldkvam, E., Harstad, A.O., Tunneling med HYPEXBIO. Pilotstudie av utvasking av hydrogenperoksid fra sprengstein og tunnel, Nibio rapport, ol. 11, Nr. 72, 2025 (På norska)

Schumb, W. C., Satterfield, C. N., Wentworth, R. L., Hydrogen peroxide, A. C. S. Monograph No.128, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955

<https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/15701/6/2/10>

[https://www.dni.gov/files/NCTC/documents/jcat/firstresponderstoolbox/78--NCTC-DHS-FBI---Triacetone-Triperoxide-\(TATP\)-.pdf](https://www.dni.gov/files/NCTC/documents/jcat/firstresponderstoolbox/78--NCTC-DHS-FBI---Triacetone-Triperoxide-(TATP)-.pdf)

https://www.dni.gov/files/NCTC/documents/jcat/firstresponderstoolbox/104s_-First_Responders_Toolbox_-_Hexamethylene_Triperoxide_Diamine_HMTD-survey.pdf