

HELSE-, SIKKERHETS- OG MILJØHENSYN VED BRUK AV HPE-EKSPLOSIVER

Timo Halme
Oy Forcit Ab, Finland

SAMMENDRAG: Hydrogenperoksid (HP) har i den senere utviklingen av sprengstoff blitt det viktigste nitrogenfrie alternativet til ammoniumnitrat (AN). Den nye bruken av HP som råmateriale i bulksprengstoff til infrastrukturprosjekter, gruvedrift og steinbrudd reiser nye spørsmål knyttet til arbeidsmiljø, sikkerhet og miljøpåvirkning. Eksponeringen av arbeidere for HP skiller seg betydelig fra forholdene i stasjonære prosessanlegg. Også fra et miljøperspektiv representerer denne bruken noe nytt. HP er direkte giftig for vannlevende organismer, og utslipp må derfor vurderes nøye, selv om stoffet til slutt brytes ned til vann og oksygen. Som en svært reaktiv kjemikalie kan HP også reagere med mineraler og bergarter, og disse mulige problemene må undersøkes og avklares før det iverksettes storskala bruk av HP-baserte emulsjoner. I denne presentasjonen oppsummeres våre observasjoner, som gir enkelte svar på disse spørsmålene, samtidig som funn fra litteraturen gjennomgås.

1. HYDROGENPEROKSID (HP) OG HYDROGENPEROKSIDEMULSJON (HPE)

HP er en kraftig oksidator som har en lang tradisjon i prosessindustrien. Teknisk kvalitet HP finnes vanligvis som løsninger opp til 60 volumprosent, og egenskapene til vannbaserte løsninger er godt dokumentert. Stoffet er langt mer reaktivt enn AN, og kontaminering kan føre til rask, eksoterm nedbrytning. Denne reaksjonen frigjør store mengder oksyngengass og vanndamp, noe som kan gi trykkoppbygging og i verste fall eksplosjon. Det er viktig å understreke at betegnelsen «oksygenvann» noen ganger feilaktig brukes synonymt med HP. Dette er en alvorlig misforståelse, da HP er en kjemisk forbindelse, mens «oksygenvann» er en blanding av oksygen og vann med helt andre egenskaper og risikoprofil.

Sprengstoff basert på HP kan formuleres på flere måter, men i denne sammenhengen er fokuset på blandinger med drivstoff. Slike blandinger kan være absorbert i faste materialer, fremstilt som vann-gel eller som vann-i-olje-emulsjon. Sistnevnte, HPE, er den mest aktuelle, ettersom den kontinuerlige drivstofffasen gir en viss beskyttelse mot kontaminering av HP-dråpene. Hvordan den er å bruke og ytelsen til HPE er teknisk sett sammenlignbar med vanlige ANE-produkter, med enkelte forskjeller. Viskositeten kan justeres slik at standard ANE-ladeutstyr kan tilpasses HPE, men en grundig risikovurdering er avgjørende. Energiutbyttet beregnes og sammenlignes med ANE, der hydrokarbonene i drivstofffasen oksideres av oksygenet som frigjøres fra HP. For eksempel gir en oksygenbalansert HPE med 50 prosent HP-løsning omtrent 2,4 MJ/kg, mens en 60 prosent løsning gir rundt 3,7 MJ/kg, ifølge beregninger utført med Explo 5.0-programmet. Til sammenligning har standard ANE-produkter som FORCITs Kemiitti 810 et energiutbytte på 2,9 MJ/kg. Tester med Kemiitti HPE har vist at fragmentering og fremdrift er minst like god som med ANE, og målt VOD lå mellom 4400 og 5300 ms i horisontale hull med diameter 51 mm. HP-konsentrasjonen i disse testene var 56 prosent.

De tekniske forskjellene mellom ANE og HPE skyldes hovedsakelig HPEs lavere tetthet. U-gasset HPE har en tetthet på 1,15–1,20 g/cm³, avhengig av konsentrasjonen, mens gasset HPE typisk ligger mellom 0,8 og 1,0 g/cm³. I vannfylte vertikale borehull kan dette medføre at deler av sprengstoffkolonnen løsner og flyter opp. Den lavere tettheten kan også begrense borehullets dybde. Gasset HPE komprimerer seg selv til høyere tetthet i bunnen av borehullet, og dersom tettheten blir for høy, kan initieringsfølsomheten gå tapt. Den teoretisk estimerte kritiske streng høyden er rundt 20 meter, men dette må bekreftes gjennom eksperimentelle VOD-målinger.

2. ARBEIDSMILJØ

Ifølge European Chemicals Agency (ECHA) er langtidsgrensen for eksponering i luft satt til 1 ppm over åtte timer, mens korttidsgrensen er 2 ppm over 15 minutter. De første symptomene på eksponering for HP-damp er kløe og en brennende følelse i hud, luftveier og øyne, etterfulgt av svimmelhet. Langvarig og gjentatt eksponering kan føre til permanent lungeskade. Studier viser at fine partikler kan bidra til at HP trenger dypere inn i lungene og forårsaker mer alvorlig skade, noe som er særlig relevant i gruve- og tunnelmiljøer.

Under våre pilot- og feltforsøk har konsentrasjonen av HP i luften blitt kontinuerlig overvåket med en Dräger X-am 5100-sensor, som kan måle opp til 20 ppm. Målingene har gjentatte ganger vist verdier over 2 ppm ved håndtering av HP eller HPE, uavhengig av om konsentrasjonen var 50 eller 60 prosent. Resultatene er presentert i tabell 1.

Målepunkt	HP konsentrasjon i luft, ppm
Fylle ladeenhet, luke åpen, 1m radius	10-15
Fylle ladeenhet, luke åpen, 5m radius	1-2
Tidlig i ladesyklus, i tunnel	0-0,3
Etter ca 30min fra start av lading, i tunnel	1,0-1,5ppm
I dampsky fra reaktiv HPE	>20

Tabell 1. Målte HP-konsentrasjoner i faktiske arbeidssituasjoner.

Vi har observert at reaktiviteten i HPE utvikler seg og sprer seg svært raskt gjennom hele massen. Når de første tegnene på damp og bobling oppstår, sprer prosessen seg i løpet av få minutter. Dette skyldes sannsynligvis en kraftig temperaturøkning opp mot 100 °C, sterk konveksjon og kjemisk aggressive radikaler som frigjøres fra nedbrytende hydrogenperoksid. Den høye konsentrasjonen av HP i dampen kan forklares både med økt damptrykk i kokende HPE og med konveksjon av oksyngengass og vanddamp som bærer HP videre som aerosol. Når en HP-sensor føres nær dampen, overstiger avlesningene umiddelbart måleskalaen. Et ytterligere moment som øker risikoen ved eksponering for damp fra reaktiv HPE er at oksygenet som frigjøres kan forekomme i eksitert molekyltilstand, såkalt singlett-tilstand. Singlett-oksygen regnes som en reaktiv oksygenart som kan skade DNA og dermed ha kreftfremkallende effekter.

Kontaminering er en daglig risiko ved håndtering av bulkprodukter. Både ANE og HPE har en fet og klebrig konsistens, og erfaring fra industrien viser hvor lett emulsjonsflekker sprer seg. For ANE er dette først og fremst en irritasjon uten alvorlige konsekvenser, men for HPE kan resultatet være langt mer alvorlig. Hudkontakt gir kløe og en brennende smerte, og kan i verste fall føre til infeksjon. Kommer HPE i øyet, kan skaden bli permanent. Kontaminerte arbeidsklær og brennbare materialer kan også selvantenne. Vi har sett HPE spre seg til bilseter og skyteapparater, og i vårt eksperimentelle arbeid har vi hatt tilfeller der organisk materiale brukt til rengjøring av HP/HPE-flekker har selvantent.

FORCIT har valgt å møte disse risikoene med strenge arbeidsmetoder, korrekt personlig verneutstyr og begrensede volumer. Det viktigste er å beskytte luftveiene, hindre hudkontakt og unngå spredning av HPE. Et tilstrekkelig sett med verneutstyr består av motorisert helmaske med passende filter, kjemikalieresistente kjeledresser, langermede hansker og gummistøvler med ekstra beskyttelse.

FORCIT har gjennomført tre kampanjer for måling av sprenggasser fra Kemiitti HPE. To ble utført i et sprengkammer på 35 m³ med ladninger på 1 kg, og én i en underjordisk gruve. Testene bekreftet at sprenggassene ikke inneholder NO_x, men konsentrasjonen av CO var sammenlignbar med nivåene fra ANE. I tillegg ble det påvist noen ppm HP. Dette viser at korrekt ventilasjon etter HPE-sprengning er like viktig som ved ANE. Optimalisering av HPE-formuleringen for å redusere CO-produksjon er et mål for videre utvikling. Resultatene fra sprengkammeret ble presentert på EFEE 2023 i Dublin av LTU, mens fullskalaforsøket i gruve ble gjennomført i samarbeid med VTT i 2024 og vil bli presentert på EFEE 2025.

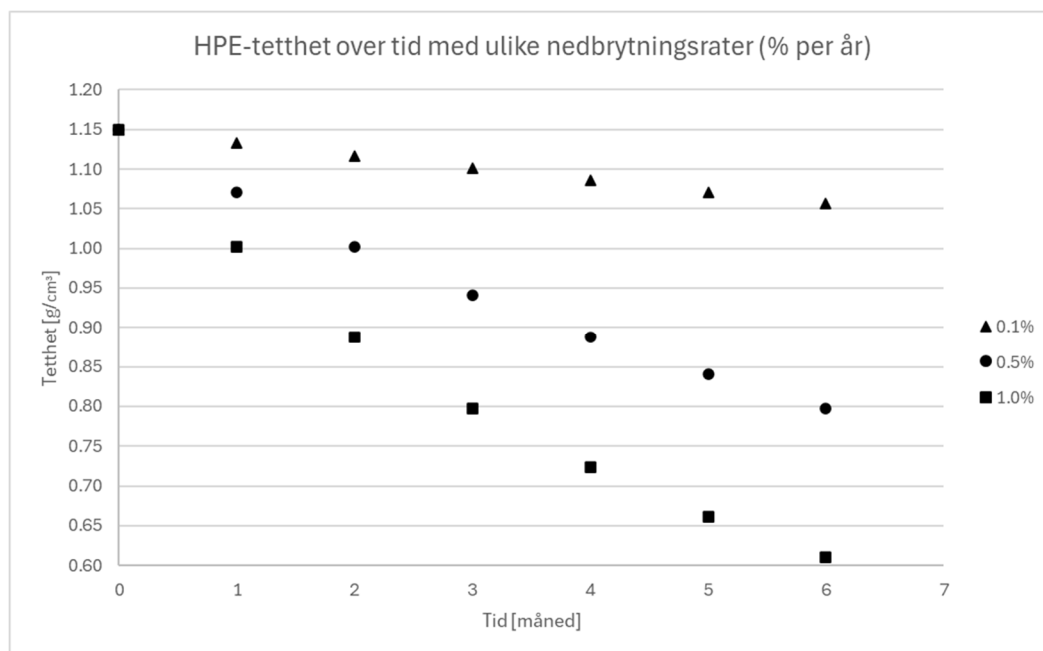
3. SIKKERHET

Når det gjelder sikkerhet, må det understrekes at HPE inneholder mer enn 90 vektprosent HP-løsning og dermed har tilsvarende reaktivt potensial. Emulsjonsstrukturen hemmer reaktiviteten, men fjerner den ikke. Reaksjonen frigjør store mengder oksyngengass og vanndamp, og den tilførte energien øker temperaturen og akselererer prosessen ytterligere. Vi har observert at reaktiv HPE blir svært glatt og kan renne ut av nedoverhellende hull, noe som gir risiko for kontaminering og påvirker sprengresultatet negativt.

Kompatibilitet med andre eksplosive komponenter krever nøye risikovurdering. Mens industrien har lang erfaring med ANE, er kjemien i HPE annerledes. Ved termisk nedsmelting er det kritisk å vite om vanlige detonatorer og tennere er kompatible med HP. I verste fall kan kombinasjonen føre til for tidlig detonasjon. HP kan dessuten reagere med enkelte kjemikalier, som aceton og hexamin, og danne svært følsomme forbindelser som TATP og HMTD. Risikoanalysen må derfor inkludere slike faktorer, og eksperimentelle verifikasjoner er nødvendige.

Et annet aspekt ved risikostyring er klassifisering. Det er fristende å sammenligne HPE med ANE, men UN3375 er ikke anvendelig. Ifølge UN Manual of Tests and Criteria skal blandinger av oksiderende stoffer med mer enn fem prosent brennbare organiske stoffer klassifiseres som selvreaktive. Testing og analyse for å inkludere HPE i ADR-rammeverket er fremtidig arbeid. En utfordring er at HPE kan endre seg under lagring eller transport. Mens HP-løsninger kan slippe ut oksyngengassbobler, kan viskøs HPE fange dem, noe som kan føre til spontan omdanning til eksplosivt materiale. Tiden for slik sensibilisering avhenger av temperatur, formulering og kontaminering.

Tidlige tester har vist at fersk HPE kan bli kapselsensitiv etter tre dager dersom HP ikke inneholder stabilisatorer. Med stabilisatorer kan prosessen bremses betydelig. Spontan gassing er også rapportert i andre studier, blant annet i Australia, der følsomhet for detonasjon ble observert etter 29 dager. Begrensning av lagringstemperatur og kontroll av batch-alder kan redusere risikoen, men erfaring fra ANE viser at eldre materiale alltid kan finnes i systemet. Nedbrytningen av HP anslås til under én prosent per år, men ved tetthet under 1,05 g/cm³ er HPE sikkert detonérbar. For å sikre korrekt klassifisering og risikostyring bør leverandøren dokumentere at spontan sensibilisering ikke forekommer dersom HPE skal transporteres eller lagres som et ikke-eksplosivt materiale.



Figur 1. Estimert tetthet av HPE ved ulike årlige nedbrytningshastigheter

Et sentralt spørsmål gjelder avfallshåndtering. Erfaring viser at det i bulkemulsjonssystemer er svært vanskelig å unngå avfall helt. I gruveforhold finnes mineralstøv overalt, og kontaminering er derfor nesten uunngåelig. Kontaminert HPE kan når som helst starte en termisk nedsmelting. Dette innebærer at man først og fremst må unngå å skape HPE-avfall, og dersom avfall likevel oppstår, må det umiddelbart omdannes til en sikker og ikke-reaktiv form. Lagring av HPE-avfall er ikke akseptabelt. Det finnes ingen enkel løsning på dette problemet, men det må erkjennes og forstås før praktisk storskala bruk kan gjennomføres. Demulsifisering kan være et første trinn for å redusere risikoen, ettersom drivstoff og oksidator da separeres. Likevel gjenstår konsentrert HP-løsning, som i vannholdig form er enda mer reaktiv overfor kontaminanter.

4. MILJØPÅVIRKNING

Hydrogenperoksid markedsføres ofte som en grønn kjemikalie, ettersom nedbrytningsproduktene er oksygen og vann. Ved bruk som råmateriale i bulksprengestoff må imidlertid utslippsscenarioet vurderes på nytt. I emulsjonsform er HP til en viss grad beskyttet mot ytre påvirkning, men studier viser at mellom 5 og 20 prosent av bulksprengestoffet kan forbli ureaktivt etter sprengning. Dette representerer en betydelig kilde til HP i miljøet. Avhengig av hvordan bergmateriale og gruvevann håndteres videre, kan varierende mengder HP havne i omkringliggende vannsystemer. Nyere studier dokumenterer at HP er giftig for vannlevende organismer, men konsekvensene av storskala bruk av HPE er fortsatt ukjente. Det er derfor nødvendig med videre forskning for å unngå uforutsette negative effekter.

Når HP eller HPE reagerer med mineraler, kan enkelte metaller forekomme i vannløselig form. Tabell 2 viser analyseresultater fra to tester: én med borekaks fra pyritt (Py) og én fra granitt (Gr). Py-0 betegner pyrittprøve vasket med vann, mens Py-HPE er pyrittprøve som har reagert med HPE og deretter blitt vasket. Gr-0 er granittprøve vasket med vann, og Gr-HPE er granittprøve som har reagert med HPE og deretter blitt vasket.

Pyrittpróven viste seg å være svært reaktiv med HPE. Bare minutter etter kontakt oppstod en voldsom og raskt spredende nedbrytning. Granittpróven reagerte derimot langsomt, og effekten ble først merkbar etter kraftig blanding. Vannet fra pyrittpróven uten HPE var blågrønt, mens vannet fra próven som hadde reagert med HPE fikk en dyp brun farge, trolig som følge av ulike oksidasjonsstadier av jern. Metallanalysen ble utført med ICP, som ikke kan skille mellom oksidasjonsstadier, men hensikten var å undersøke om nye elementer dukket opp ved reaksjon med HPE. Resultatene viste at nikkel kun ble påvist i granittpróven etter reaksjon med HPE. Alle andre metaller forelå i vannløselig form allerede før reaksjonen.

Testoppsettet var ikke spesielt presist, og flere forsøk er nødvendige for å kunne estimere det reelle potensialet for metallutslipp.

Próve	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. Metallkonsentrasjoner (ppm) i vann.

Som en kraftig oksidator kan hydrogenperoksid endre oksidasjonsstadier av metaller. Et spesielt bekymringsfullt tilfelle gjelder krom. I lett alkalisk miljø kan HP oksidere ufarlig Cr(III) til den svært giftige forbindelsen Cr(VI). Sprøytebetong, fyllmaterialer brukt i underjordiske produksjonsområder og kalkstein kan skape slike alkaliske forhold. Selv om testresultater foreløpig mangler, er kromat en så alvorlig forurensning at dette må undersøkes grundig før storskala bruk av HPE, særlig i områder der kromholdige mineraler forekommer.

5. KONKLUSJONER

HPE har vist lovende resultater i feltforsøk når det gjelder sprengteknisk ytelse. Den største utfordringen ligger imidlertid på sikkerhetsområdet. Et nytt nivå av personlig beskyttelse er nødvendig, og arbeidsmetoder må utvikles for å hindre spredning og kontaminering. Den endelige løsningen vil være mekanisert lading, der operatøren er plassert trygt i førerhuset på en ladeenhet.

Fra et material- og sikkerhetsperspektiv er reaktiviteten til HP/HPE og konsekvensene av denne, samt den spontane sensibiliseringen av HPE, de mest kritiske utfordringene. En mulig løsning på transport- og lagringsrisiko er å produsere HPE direkte på stedet, integrert med ladeutstyret.

Miljøaspektene krever omfattende studier før storskala bruk kan vurderes. De største risikoene er utslipp og giftige effekter av HP i omkringliggende vann, produkter fra reaksjoner mellom HP og mineraler i grunnen, og særlig den potensielle oksidasjonen av ufarlig Cr(III) til svært giftig Cr(VI).

REFERANSER

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

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