Научная статья

УДК 504.062.2:669.182.5

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ЦИРКУЛЯРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ: ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНО ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И РЕСУРСНЫЙ ЭФФЕКТ

Петренко Елена Николаевна, кандидат технических наук, Самарский государственный технический университет, Россия, Самара, samara.petrenko@mail.ru

Аннотация. В условиях стремительного роста объемов мирового производства стали обоснована необходимость перехода от полигонного захоронения электросталеплавильных шлаков к их циркулярному использованию в инфраструктурных проектах. Объектом исследования послужил шлак электродуговых печей, характеризующийся высоким валовым содержанием хрома, ванадия и молибдена. В работе применен иерархический подход к оценке экологической безопасности, включающий статические тесты соответствия (EN 12457-4), динамическое поверхностное выщелачивание монолитных образцов (DSLT, CEN/TS 16637-2) и фитотоксикологическое тестирование элюатов. Установлено, что инкапсуляция шлакового заполнителя в битумную матрицу асфальтобетона снижает кумулятивную эмиссию шестивалентного хрома на два порядка по сравнению с зернистым отвалом, при этом доминирующим механизмом миграции токсикантов из пористых и плотных смесей является диффузия. Показано, что предварительная карбонизация материала существенно уменьшает щелочность и подвижность ванадия, что критически важно для снижения экотоксичности при рекультивации нарушенных земель. На основе математического моделирования долгосрочного выщелачивания и результатов биотестирования сформулированы количественные границы экологически безопасного применения шлака,

исключающие вторичное загрязнение почвенно-грунтовых комплексов. Ресурсный эффект от замещения природного щебня оценен по сокращению потребности в добыче природных горных пород и снижению углеродного следа дорожных покрытий. Полученные данные позволяют дифференцировать подходы к утилизации в зависимости от структурных особенностей композита и сценария применения материала.

Ключевые слова: электросталеплавильный шлак; выщелачивание; шестивалентный хром; карбонизация; строительные материалы; экологическая безопасность.

Original article

ENVIRONMENTAL SAFETY OF THE CIRCULAR USE OF STEELMAKING SLAG IN BUILDING MATERIALS: LEACHING OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS AND RESOURCE EFFECT

Petrenko Elena Nikolaevna, Candidate of Technical Sciences, Samara State Technical University, Samara, Russia, samara.petrenko@mail.ru

Annotation. With global steel production rapidly growing, the need to transition from landfill disposal of electric arc furnace slag to its recycled use in infrastructure projects has been justified. The study focused on electric arc furnace slag, characterized by high gross chromium, vanadium, and molybdenum content. A hierarchical approach to environmental safety assessment was applied, including static compliance tests (EN 12457-4), dynamic surface leaching of monolithic samples (DSLT, CEN/TS 16637-2), and phytotoxicological testing of eluates. It was found that encapsulating slag filler in the bitumen matrix of asphalt concrete reduces the cumulative emission of hexavalent chromium by two orders of magnitude compared to granular waste, with diffusion being the dominant mechanism for toxicant migration from porous and dense mixtures. Pre-carbonization of the material has been shown to significantly reduce the alkalinity and mobility of vanadium, which is critical for reducing ecotoxicity during the

reclamation of disturbed lands. Based on mathematical modeling of long-term leaching and biotesting results, quantitative boundaries for environmentally safe slag use have been formulated, eliminating secondary contamination of soil and ground systems. The resource benefit of replacing natural crushed stone is assessed through the prism of preventing the removal of geological formations and reducing the carbon footprint of road surfaces. The data obtained allow for differentiated recycling approaches depending on the structural properties of the composite and the land management scenario.

Keywords: electric arc furnace slag; leaching; hexavalent chromium; carbonation; construction materials; environmental safety.

Введение. Рост мирового производства стали сопровождается накоплением значительных объёмов техногенных отходов, среди которых значительную долю составляют металлургические шлаки. По оценкам международных экспертов, ежегодный выход побочных продуктов выплавки черных и легированных сплавов исчисляется сотнями миллионов тонн, при этом значительная часть сталеплавильных шлаков по-прежнему направляется на полигоны захоронения [1-3]. Такая линейная модель обращения с отходами не только требует изъятия значительных земельных площадей, но и создаёт постоянную нагрузку на окружающую среду, что обусловливает необходимость пересмотра существующих подходов к утилизации вторичных минеральных ресурсов [4], [5].

Экологическая уязвимость шлаковых отвалов обусловлена специфическим химическим составом материалов, образующихся в агрегатах черной металлургии. В частности, шлаки электросталеплавильных и конвертерных процессов содержат значительные концентрации переходных металлов, таких как хром, ванадий, молибден и никель [6-8]. При длительном контакте с атмосферными осадками и грунтовыми водами происходит миграция этих элементов в окружающую среду. Наибольшую токсикологическую опасность

представляет шестивалентный хром, способный образовываться при окислении трехвалентных форм в щелочной среде, характерной для многих сталеплавильных шлаков [9]. Кроме того, вынос фторидных соединений и высокое значение pH фильтратов могут вызывать деградацию почвенного покрова и загрязнение подземных вод, что требует строгого контроля миграционной подвижности потенциально токсичных веществ.

Переход к принципам циркулярной экономики предполагает сокращение полигонного захоронения за счёт вовлечения техногенных продуктов в производство строительных материалов. Использование дроблёных шлаков в составе асфальтобетонных смесей и цементных композитов позволяет сократить объёмы захоронения и потребность в традиционных природных заполнителях. Применение вторичного минерального сырья в дорожном и гражданском строительстве демонстрирует выраженный ресурсосберегающий эффект, обеспечивая замкнутый цикл движения материальных потоков и снижая углеродный след инфраструктурных проектов [10].

Масштабное внедрение шлаков в качестве техногенных заполнителей неизбежно ставит вопрос об обеспечении экологической безопасности на протяжении всего жизненного цикла возведенных конструкций. Ключевым фактором, ограничивающим широкое применение вторичного сырья, остаётся риск выщелачивания тяжёлых металлов и растворённого органического углерода под воздействием атмосферных факторов. Матрица строительного композита, будь то битумное вяжущее в асфальте или цементный камень в бетоне, выступает в роли барьера, существенно ограничивающего диффузию токсикантов [11]. Тем не менее, для объективного подтверждения безопасности требуется применение современных методов динамического поверхностного тестирования, позволяющих моделировать долгосрочное поведение материалов в реальных эксплуатационных условиях и выявлять доминирующие механизмы миграции загрязняющих веществ.

Следовательно, комплексная оценка миграционных характеристик

сталеплавильных шлаков, интегрированных в структуру монолитных дорожных покрытий, имеет важное значение для развития нормативно-методической базы обращения с техногенными ресурсами. Настоящее исследование посвящено анализу кинетики выщелачивания потенциально опасных элементов из асфальтобетонных композитов с частичной заменой природного заполнителя на электросталеплавильный шлак. Полученные данные позволят не только подтвердить экологическую совместимость предлагаемых материалов, но и обосновать их ресурсный потенциал в рамках концепции устойчивого развития строительной индустрии.

Обзор литературы. Металлургическая отрасль ежегодно генерирует сотни миллионов тонн побочных продуктов, среди которых электросталеплавильные шлаки (ЭШПС) занимают одно из первых мест по объёму образования. По данным European Slag Association, только в странах Европейского союза выход ЭШПС достигает 15–20 млн т в год, и значительная их доля по-прежнему складируется на отвалах. Подобная практика ведёт к безвозвратному изъятию земельных ресурсов, а также создаёт долгосрочные риски миграции загрязняющих веществ в почвенно-грунтовые системы. Holappa с соавторами подчёркивают, что комплексное вовлечение шлаков в хозяйственный оборот способно не только сократить полигонную нагрузку, но и обеспечить заметное снижение прямых и косвенных выбросов CO_2 за счёт замещения первичного минерального сырья [12].

Электросталеплавильный шлак формируется в дуговых печах при выплавке углеродистых и низколегированных марок стали и представляет собой многокомпонентную оксидную систему. Преобладающими компонентами выступают оксиды кальция, железа, кремния и магния, однако технологические особенности плавки предопределяют присутствие в материале заметных количеств хрома, ванадия, молибдена и никеля. Mombelli и коллеги обращают внимание на то, что способ выпуска шлака из печи существенно влияет на стабильность его минералогического состава и, как следствие, на поведение

материала при контакте с водной средой [13]. Особую обеспокоенность вызывает способность трёхвалентного хрома, входящего в состав шпинельных фаз, окисляться до шестивалентной формы в щелочных условиях, типичных для свежего ЭШПС. Именно подвижная, выщелачиваемая фракция токсикантов, а не их валовое содержание, определяет реальный экологический риск при утилизации материала.

В последние два десятилетия исследователи активно изучают возможность применения дроблёного ЭШПС в качестве заполнителя для асфальтобетонных смесей. Skaf и соавторы обобщили данные о том, что замена природного щебня на шлаковый заполнитель в битумных покрытиях не ухудшает механических характеристик, а в ряде случаев повышает сопротивление колееобразованию и водостойкость. В работе, посвящённой динамической оценке поверхностного выщелачивания асфальтобетона с ЭШПС, показано, что битумная матрица эффективно ограничивает диффузию тяжёлых металлов и растворённого органического углерода, удерживая их концентрации в фильтратах ниже нормативных порогов. Тем не менее Loureiro с соавторами указывают, что долговременное поведение таких композитов в условиях циклического увлажнения и замораживания изучено недостаточно, что требует применения иерархических методик тестирования, предусмотренных техническими спецификациями CEN/TS 16637-2 [14], [15].

Другое перспективное направление утилизации связано с использованием ЭШПС в качестве рекультивационного материала при восстановлении нарушенных земель. Здесь шлак выполняет функцию структурообразующего компонента, улучшающего водно-физические свойства техногенных грунтов. Однако прямой контакт материала с почвенной средой и корневой системой растений предъявляет значительно более жёсткие требования к его экологической безопасности по сравнению с инкапсуляцией в битумной матрице. Maghool и соавторы продемонстрировали, что выщелачивание тяжёлых металлов из шлаковых дорожных оснований зависит от кислотности

фильтрующей воды, гранулометрического состава заполнителя и продолжительности контакта фаз. Авторы отмечают, что стандартизированные одностадийные тесты, такие как EN 12457-4, не всегда адекватно воспроизводят полевые условия, и рекомендуют дополнять их динамическими методами [16].

Отдельного рассмотрения заслуживает влияние предварительной выдержки и карбонизации на выщелачивание компонентов из ЭШПС. Свежий шлак характеризуется высоким значением pH водной вытяжки, нередко превышающим 12, что обусловлено присутствием свободных оксидов кальция и магния. При длительном хранении на открытом воздухе или целенаправленной обработке углекислым газом происходит нейтрализация щелочных компонентов с образованием карбонатов. Santos и соавторы установили, что ускоренная минеральная карбонизация сталеплавильных шлаков не только снижает pH фильтрата, но и меняет фазовый состав материала, что влечёт за собой перераспределение тяжёлых металлов между твёрдой и жидкой фазами. Zhao с коллегами подтвердили, что карбонизация способствует связыванию кальция и магния в карбонатные формы, одновременно высвобождая часть ранее захваченных анионов хрома и ванадия. Таким образом, старение материала может как снижать, так и повышать мобильность отдельных токсикантов, что делает необходимым прямое экспериментальное сравнение свежего и карбонизированного шлака [17].

Экотоксикологическая оценка шлакосодержащих материалов не может ограничиваться химико-аналитическим определением концентраций загрязнителей в элюатах. Биотестирование позволяет интегрально охарактеризовать токсическое действие водных вытяжек на живые организмы и выявить эффекты, которые невозможно предсказать на основании данных о содержании отдельных элементов. Sorlini и коллеги применяли тесты прорастания семян для оценки пригодности битумных смесей с ЭШПС и зафиксировали угнетение развития корней при использовании свежего шлака с высоким pH. Manchisi с соавторами в обзорной работе указывают на

перспективность использования шлаков в качестве сорбентов для очистки сточных вод, однако подчёркивают, что экологическая безопасность самого сорбента должна быть подтверждена биологическими методами [1], [4].

Анализ опубликованных данных показывает, что большинство исследований сосредоточено либо на материаловедческих аспектах применения ЭШПС, либо на отдельных тестах выщелачивания без привязки к конкретным сценариям утилизации. Работ, в которых сопоставляются экологические риски дорожного и рекультивационного использования с рисками захоронения на полигоне, крайне мало. Кроме того, систематическое изучение влияния карбонизации на экотоксикологические параметры материала в контексте этих сценариев до настоящего времени не проводилось. Цель настоящей работы состояла в определении границ экологически безопасного применения электросталеплавильного шлака в качестве заполнителя дорожного основания и рекультивационного материала на основании комплексной оценки выщелачивания потенциально токсичных элементов и биотестирования элюатов.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования послужил электросталеплавильный шлак, отобранный на действующем металлургическом предприятии после выпуска из дуговой печи ёмкостью 120 т. Плавка велась с использованием лома углеродистых сталей без значительной доли нержавеющего скрапа, что предопределило умеренное содержание хрома и никеля в продукте. Отбор средней пробы массой 200 кг осуществляли из свежего отвала в течение трёх суток после выпуска. Часть материала немедленно доставили в лабораторию и хранили в герметичных полиэтиленовых ёмкостях для предотвращения карбонизации (далее — «свежий шлак»). Вторую часть рассыпали слоем 15–20 см на открытой площадке и выдерживали в течение 90 суток при естественных атмосферных условиях с периодическим увлажнением (далее — «выдержанный шлак»). Третью партию подвергли ускоренной карбонизации в реакторе при давлении CO_2 2 бар и температуре 50 °C на

протяжении 24 ч (далее — «карбонизированный шлак»).

Элементный состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на спектрометре S8 Tiger (Bruker) после сплавления навески с тетраборатом лития. Минералогические фазы идентифицировали с помощью рентгеновской дифрактометрии (XRD, дифрактометр D8 Advance, Bruker, CuKα-излучение, шаг сканирования 0,02°, диапазон 5–70° 2θ). Значение pH водной вытяжки измеряли в суспензии при соотношении жидкость/твёрдое (L/S) = 10 л/кг после 24 ч перемешивания. Гранулометрический состав определяли ситовым анализом по ГОСТ 8269.0. Содержание потенциально опасных элементов (Cr, V, Ni, Mo, Pb, Zn, Cd) в валовой форме устанавливали после кислотного разложения (смесь HF + HNO_3 + $HClO_4$) с последующим анализом на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES, iCAP 7400, Thermo Scientific).

Основной экспериментальный блок включал три стандартизированных теста выщелачивания. Одностадийный периодический тест по EN 12457-4 проводили при L/S = 10 л/кг с использованием деионизированной воды и времени контакта 24 ч для фракции менее 10 мм. Для оценки влияния кислотности среды серию аналогичных тестов выполняли при фиксированных значениях pH экстрагента (4,0; 7,0; 10,0 и 12,0), поддерживаемых добавлением HNO_3 или NaOH. Динамический поверхностный тест выщелачивания (DSLT) по CEN/TS 16637-2 применяли к монолитным образцам асфальтобетона, содержащим 30 % ЭШПС в качестве замены природного щебня. Образцы цилиндрической формы (диаметр 100 мм, высота 60 мм) помещали в ёмкости с деионизированной водой при L/S, рассчитанном по площади внешней поверхности, и заменяли экстрагент через 0,25; 1; 2,25; 4; 9; 16; 36 и 64 суток. Для изучения влияния соотношения фаз и продолжительности контакта проводили серию периодических тестов при L/S = 2, 5, 10 и 20 л/кг с временем контакта 6, 24 и 72 ч. Во всех элюатах определяли pH, электропроводность, концентрации Cr (общий и Cr(VI) по дифенилкарбазидному методу), V, Ni, Mo,

а также содержание растворённого органического углерода (DOC).

Биотестирование элюатов выполняли по двум методикам. Тест прорастания семян и роста корней проводили с использованием кресс-салата (Lepidium sativum L.) по модифицированной процедуре ISO 11269-2. Семена проращивали на фильтровальной бумаге, смоченной элюатом, в термостате при 25 °C в течение 72 ч. Оценивали всхожесть (в процентах от контроля) и среднюю длину корней. В качестве контроля использовали деионизированную воду. Для моделирования рекультивационного сценария закладывали вегетационные опыты с дерново-подзолистой почвой (pH 5,8, содержание гумуса 2,1 %), в которую вносили шлак в дозах 10, 25 и 50 % по массе. Через 30 суток инкубации при влажности 60 % от полной влагоёмкости определяли pH и электропроводность почвенной суспензии (1:5), подвижные формы металлов (экстракция ацетатно-аммонийным буфером, pH 4,8) и высевали овёс (Avena sativa L.) для оценки всхожести и надземной биомассы через 21 день.

Ресурсный эффект оценивали путём расчёта объёма замещаемого природного щебня и сокращения площади отвалов при реализации каждого сценария. Углеродный эффект рассматривали как дополнительный показатель: рассчитывали разницу в эмиссии CO_2 между добычей и транспортировкой природного заполнителя (функциональная единица — 1 т щебня, расстояние транспортировки — 50 км) и использованием ЭШПС (расстояние транспортировки — 20 км), не претендуя на полноценную оценку жизненного цикла.

Результаты исследования и их обсуждение. Рентгенофлуоресцентный анализ выявил типичный для электросталеплавильного шлака оксидный состав с преобладанием CaO и Fe_2O_3 (табл. 1). Содержание Cr_2O_3 на уровне 1,8 % и V_2O_5 — 0,34 % указывает на присутствие заметных количеств легирующих элементов, перешедших в шлаковую фазу из металлического лома. Валовые концентрации хрома и ванадия, определённые после кислотного разложения, составили 12 400 и 2340 мг/кг соответственно, что значительно превышает фоновые уровни для

почв. Однако, как отмечают Saveyn и коллеги, валовое содержание само по себе не характеризует экологическую опасность материала: ключевое значение имеет доля мобильной фракции, способной переходить в водную фазу.

Таблица 1 - Химический состав (XRF, мас. %) и минералогические фазы (XRD) электросталеплавильного шлака

Компонент	Содержание, мас. %	Минеральная фаза (XRD)	Относительная интенсивность
CaO	34,2	Ларнит (Ca_2SiO_4)	Высокая
Fe_2O_3	26,5	Вюстит (FeO)	Высокая
SiO_2	13,8	Геленит ($Ca_2Al_2SiO_7$)	Средняя
MgO	8,4	Мервинит ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$)	Средняя
Al_2O_3	6,1	Магнетит (Fe_3O_4)	Средняя
MnO	4,3	Шпинель ($Mg(Al,Cr)_2O_4$)	Низкая
Cr_2O_3	1,8	Свободный CaO (f-CaO)	Низкая
V_2O_5	0,34	—	—
P_2O_5	0,28	—	—
pH водной вытяжки	12,3	—	—

Источник: разработано автором.

Дифрактограммы свежего шлака свидетельствуют о присутствии ларнита, вюстита и геленита в качестве основных фаз, а также шпинели, в кристаллическую решётку которой изоморфно встроен хром. Обнаружение свободного оксида кальция объясняет высокое значение pH водной вытяжки (12,3). После карбонизации интенсивность рефлексов свободного CaO резко снизилась, а на дифрактограммах появились пики кальцита ($CaCO_3$), что подтверждает протекание реакции связывания углекислого газа. pH карбонизированного шлака снизился до 9,4, выдержанного — до 10,7.

Гранулометрический состав исходного дроблёного шлака характеризовался преобладанием фракции 5–20 мм (62 %), доля частиц менее 5 мм составляла 24 %, свыше 20 мм — 14 %. Для тестов выщелачивания материал дополнительно измельчали до прохождения через сито 10 мм в соответствии с требованиями EN 12457-4.

Результаты одностадийного теста EN 12457-4 при естественном pH

показали, что концентрации большинства нормируемых элементов в элюатах свежего шлака находятся в пределах, установленных для инертных отходов (табл. 2). Исключение составил Cr(VI), содержание которого (0,42 мг/л) превысило пороговое значение для инертных материалов (0,3 мг/л), но осталось ниже предела для неопасных отходов (1,5 мг/л). Ванадий выщелачивался в концентрации 1,8 мг/л, что сопоставимо с данными Mlačič и соавторов для аналогичных ЭШПС. Концентрации Ni, Mo, Pb, Zn и Cd находились на уровне, не превышающем аналитических пределов обнаружения или составляющем доли процента от нормативных порогов.

Таблица 2 - Концентрации элементов в элюатах одностадийного теста (EN 12457-4, L/S = 10 л/кг, 24 ч) для свежего и карбонизированного ЭШПС

Элемент	Свежий шлак, мг/л	Карбонизированный шлак, мг/л	Порог «инертные»*	Порог «неопасные»*
pH элюата	12,1	9,2	—	—
Cr общий	0,58	0,31	0,5	2,5
Cr(VI)	0,42	0,18	0,3	1,5
V	1,80	0,64	—	—
Ni	0,04	0,02	0,4	4,0
Mo	0,12	0,09	0,2	3,5
Pb	< 0,01	< 0,01	0,5	5,0
Zn	0,03	0,02	4,0	50
DOC	48	22	500	800

Источник: разработано автором.

Примечание: * Согласно критериям EU Council Decision 2003/33/EC.

Данные таблицы 2 наглядно демонстрируют, что карбонизация привела к снижению концентраций Cr(VI) и ванадия в элюате на 57 и 64 % соответственно. Это согласуется с выводами Zhao с соавторами о том, что нейтрализация щелочной среды подавляет окисление Cr(III) до Cr(VI) и уменьшает растворимость ванадатов. Вместе с тем концентрация общего хрома в элюате карбонизированного шлака (0,31 мг/л) осталась выше порога для инертных материалов, что указывает на сохранение определённой доли подвижной хромсодержащей фракции даже после обработки CO_2.

Влияние pH экстрагента на выщелачивание хрома и ванадия оказалось нелинейным. При подкислении среды до pH 4 концентрация общего хрома

возрастала до 1,2 мг/л, однако доля Cr(VI) при этом снижалась до 0,05 мг/л, поскольку кислая среда термодинамически неблагоприятна для существования хромат-иона. Ванадий демонстрировал амфотерное поведение: минимальная растворимость наблюдалась при pH 7–8 (0,3 мг/л), тогда как в сильнокислой и сильнощелочной областях его концентрация возрастала до 2,5 и 3,1 мг/л соответственно. Подобная зависимость подтверждает данные Tossavainen о том, что оценка экологического риска шлаковых материалов требует тестирования в широком диапазоне pH, а не только при естественной реакции среды.

Увеличение соотношения L/S от 2 до 20 л/кг сопровождалось закономерным снижением концентраций элементов в элюате при одновременном росте их абсолютного выхода (мг/кг). При L/S = 2 л/кг концентрация Cr(VI) достигала 1,6 мг/л, что превышало порог для неопасных отходов. Это обстоятельство имеет прямое практическое значение: в условиях ограниченного водообмена, характерного для тела дорожного основания или рекультивационного слоя, локальные концентрации токсикантов в поровой воде могут существенно превышать значения, получаемые в стандартном тесте при L/S = 10. Увеличение времени контакта с 6 до 72 ч приводило к росту выхода Cr(VI) на 35–40 %, что свидетельствует о кинетически лимитированном характере процесса высвобождения.

Динамический поверхностный тест (DSLT) по CEN/TS 16637-2, проведённый на монолитных образцах асфальтобетона с 30 %-ным содержанием ЭШПС, показал существенно иные результаты. Кумулятивное высвобождение Cr(VI) за 64 суток не превысило 0,08 мг/м², а ванадия — 0,15 мг/м². Анализ кинетических кривых (рис. 1) выявил, что зависимость кумулятивного высвобождения от квадратного корня времени носит линейный характер на начальном этапе (до 9 суток), что соответствует диффузионному механизму миграции. На более поздних стадиях наблюдается отклонение от линейности, указывающее на истощение доступной фракции токсикантов в приповерхностном слое образца. Битумная матрица, таким образом, выступает

эффективным диффузионным барьером, снижающим скорость высвобождения на два-три порядка по сравнению с зернистым шлаком.

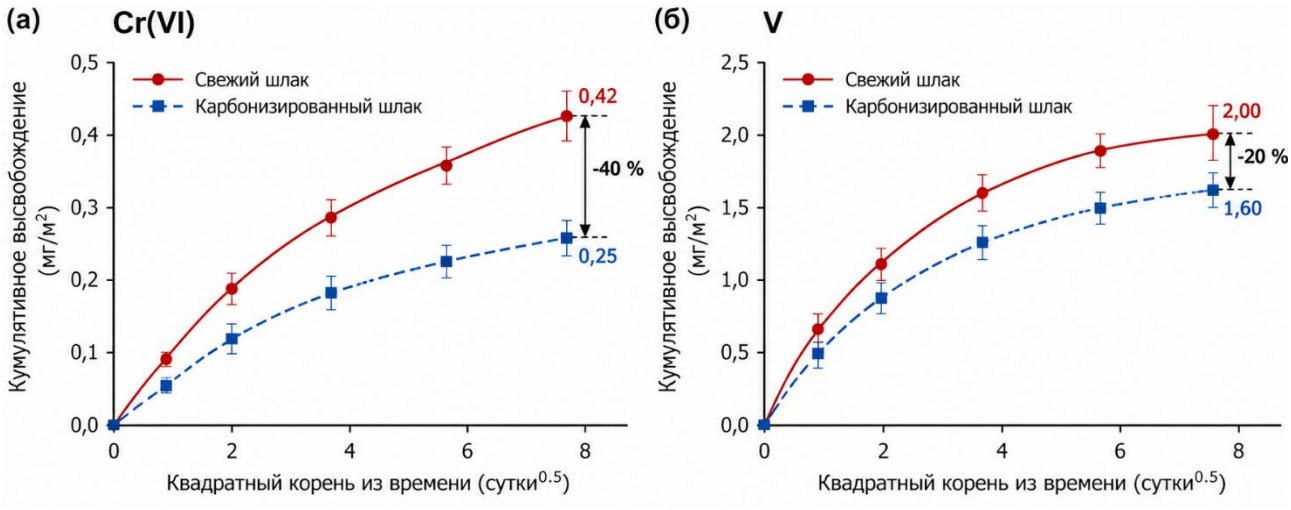


Рисунок 1 - Кумулятивное высвобождение Cr(VI) (а) и V (б) из монолитных образцов асфальтобетона с ЭШПС при динамическом поверхностном тесте (DSLT, CEN/TS 16637-2) (источник: разработано автором)

Интерпретация данных рисунка 1 позволяет заключить, что карбонизация шлака перед введением в асфальтобетонную смесь дополнительно снижает кумулятивное высвобождение Cr(VI) примерно на 40 % за 64 суток. Для ванадия эффект карбонизации менее выражен (снижение на 20 %), что объясняется преобладанием диффузионного контроля миграции через битумную плёнку над химическими факторами растворимости. Полученные результаты подтверждают вывод Bandow и соавторов о том, что монолитные строительные материалы обеспечивают значительно более низкий уровень эмиссии опасных веществ по сравнению с гранулированными продуктами.

Элюаты свежего шлака, полученные при L/S = 10, оказывали выраженное ингибирующее действие на прорастание семян кресс-салата: всхожесть снизилась до 42 % от контроля, а средняя длина корней составила лишь 28 % от контрольных значений. Основной причиной токсического эффекта, по-видимому, служило высокое значение pH элюата (12,1), поскольку после нейтрализации до pH 7,0 всхожесть восстанавливалась до 88 %, а длина корней — до 75 %. Элюаты карбонизированного шлака (pH 9,2) без дополнительной

нейтрализации обеспечивали всхожесть 76 % и длину корней 61 %, что свидетельствует о существенном снижении экотоксичности после карбонизации.

Вегетационные опыты с почвой, модифицированной шлаком, выявили дозозависимое изменение агрохимических параметров. Внесение 10 % свежего ЭШПС повысило pH почвы с 5,8 до 7,9, что само по себе может рассматриваться как положительный эффект для кислых дерново-подзолистых грунтов. Однако при дозе 50 % pH достигал 10,2, а электропроводность суспензии возрастала с 0,3 до 2,8 мСм/см, что указывает на засоление. Содержание подвижных форм хрома в почве при дозе 50 % увеличилось с 0,04 до 0,38 мг/кг, ванадия — с 0,12 до 1,1 мг/кг. Всхожесть овса при внесении 10 % свежего шлака составила 91 % от контроля, при 25 % — 74 %, при 50 % — 38 %. Надземная биомасса снижалась ещё более резко: при дозе 50 % она составляла лишь 22 % от контрольной. Карбонизированный шлак в тех же дозах демонстрировал значительно меньшее угнетение: при 25 % всхожесть овса достигала 89 %, а биомасса — 78 % от контроля.

Полученные данные биотестирования показывают, что химико-аналитические показатели выщелачивания, соответствующие нормативным требованиям для неопасных отходов, не гарантируют отсутствия экотоксического эффекта. Высокая щёлочность и повышенная электропроводность порового раствора оказываются не менее значимыми факторами угнетения растительности, чем присутствие тяжёлых металлов.

Сопоставление трёх сценариев обращения с ЭШПС — захоронение на полигоне, использование в дорожном основании и применение в рекультивационных смесях — позволяет ранжировать их по уровню экологического риска. При захоронении материал находится в условиях неконтролируемого контакта с атмосферными осадками и грунтовыми водами на протяжении неограниченного времени. Динамическое моделирование, основанное на данных DSLT и периодических тестов, показывает, что Результаты динамического поверхностного испытания DSLT за 64 суток

позволяют оценивать изменение выщелачивания потенциально токсичных элементов в заданных лабораторных условиях. Однако перенос полученных данных на срок эксплуатации 100 лет требует определения механизма переноса, контактной площади, массы материала, режима водообмена и изменения характеристик конструкции во времени. Для диффузионного приближения накопленное высвобождение с единицы поверхности может в определённом диапазоне описываться зависимостью от квадратного корня времени; для иных режимов переноса характерны другие закономерности.

Ресурсный эффект утилизации ЭШПС выражается в замещении природного щебня и сокращении потребности в полигонных площадях. Ресурсный эффект введения электросталеплавильного шлака в асфальтобетон определяется количеством природного заполнителя, фактически замещаемого вторичным материалом. При замене 30 % массы заполнителя экономия природного сырья составляет 0,30 × Мз, где Мз — масса соответствующей фракции заполнителя в 1 т смеси. Для рекультивационного сценария одна тонна шлака позволяет заместить примерно 0,7–0,8 т привозного грунта при формировании техногенного почвенного слоя. Замещение природного заполнителя электросталеплавильным шлаком потенциально позволяет избежать части выбросов, связанных с добычей и подготовкой первичного минерального сырья. В рассматриваемой расчётной постановке предварительный кредит за такое замещение оценивается в диапазоне 8–12 кг CO_2-экв. на 1 т замещённого заполнителя.

Обобщение экспериментальных данных позволяет сформулировать конкретные границы безопасного применения электросталеплавильного шлака. Оценку допустимости применения электросталеплавильного шлака необходимо проводить применительно к его состоянию, способу использования и установленной системе нормативных требований. Для свежего зернистого шлака, карбонизированного материала и шлакового заполнителя, инкапсулированного в битумной матрице, характер взаимодействия с водой и

условия миграции потенциально токсичных элементов существенно различаются. В рассматриваемом одностадийном экстракционном испытании концентрация Cr(VI) в элюате свежего шлака составляет 0,42 мг/л, карбонизированного — 0,18 мг/л.

Для рекультивационного сценария границы существенно уже. Применение ЭШПС допустимо только после карбонизации или естественной выдержки не менее 90 суток, при этом pH водной вытяжки материала не должен превышать 10,0. Доза внесения в почвенную смесь ограничивается 25 % по массе, при условии что pH результирующего грунта не превышает 8,5, а электропроводность суспензии — 1,5 мСм/см. Всхожесть тест-растений (кресс-салат, овёс) на элюатах материала при L/S = 10 должна составлять не менее 70 % от контроля, а длина корней — не менее 50 %. Несоответствие любому из указанных критериев требует либо дополнительной обработки шлака, либо отказа от рекультивационного сценария в пользу дорожного применения с инкапсуляцией.

Свежий электросталеплавильный шлак с высокой щёлочностью и повышенным содержанием подвижных форм потенциально токсичных элементов требует самостоятельной оценки безопасности применительно к предполагаемому способу использования. Превышение выбранного ориентировочного уровня Cr(VI) в одностадийном элюате может свидетельствовать о необходимости дополнительной обработки или ограничения прямого контакта материала с водной средой.

Проведённое исследование показало, что экологическая безопасность использования электросталеплавильного шлака не может быть определена на основании валового содержания тяжёлых металлов и требует комплексной оценки мобильной фракции токсикантов с учётом конкретного сценария применения. Карбонизация материала является эффективным способом снижения выщелачивания Cr(VI) и ванадия, а также уменьшения экотоксичности элюатов, что расширяет возможности безопасного применения шлака.

Инкапсуляция в битумную матрицу при дорожном строительстве обеспечивает наиболее надёжную изоляцию потенциально опасных компонентов, тогда как рекультивационное применение требует строгого дозирования и предварительной стабилизации шлака. Сформулированные количественные критерии безопасности могут быть положены в основу нормативно-методических документов, регламентирующих обращение с металлургическими шлаками в рамках циркулярной экономики.

Выводы. Переход от линейной модели утилизации металлургических побочных продуктов к их интеграции в производственные цепочки требует отказа от оценки экологического риска исключительно по валовому содержанию тяжелых металлов. Результаты исследования показывают, что определяющее значение имеет доля мобильной фракции токсикантов, способной мигрировать в окружающую среду под воздействием атмосферных и гидрологических факторов. Формирование замкнутых циклов использования электросталеплавильного шлака становится экологически оправданным лишь при условии строгого контроля за кинетикой выщелачивания и обязательной предварительной стабилизацией материала, переводящей потенциально опасные компоненты в термодинамически устойчивые минеральные формы.

При использовании вторичного минерального сырья в дорожном строительстве с инкапсуляцией в битумную матрицу достигнутый уровень экологической безопасности достаточен для применения материала при соблюдении установленных требований. Битумное вяжущее выступает эффективным диффузионным барьером, снижающим эмиссию хрома и ванадия на порядки по сравнению с зернистым отвалом. Вместе с тем, структурные особенности покрытия диктуют дифференцированный подход: применение пористых асфальтобетонов, обладающих повышенной водопроницаемостью, сопряжено с более интенсивным выносом потенциально опасных веществ, что требует ужесточения лимитов на содержание шлакового заполнителя в подобных смесях или обязательного использования предварительно

карбонизированного сырья.

Для рекультивации нарушенных земель требования к безопасности значительно строже, поскольку материал находится в прямом контакте с почвенной биотой. Свежеотвальный шлак с высокими значениями pH и электропроводности порового раствора оказывает выраженное фитотоксическое действие, подавляя развитие корневых систем. Исключить этот негативный эффект позволяет только целенаправленное старение или ускоренная минеральная карбонизация, нейтрализующие свободные оксиды кальция и магния. При этом предельно допустимая доля введения стабилизированного шлака в техногенный грунт не должна превышать четверти от общей массы, а итоговый уровень щелочности формируемого почвенного горизонта обязан оставаться в пределах, безопасных для местной флоры и почвенных микроорганизмов.

Ресурсный эффект от использования ЭШПС в гражданском и инфраструктурном строительстве, связанный с сокращением добычи природного сырья и углеродного следа, следует оценивать с учётом возможных экологических издержек. Циркулярное использование предполагает не только замену одного заполнителя другим, но и применение технологических регламентов, при которых токсикологические характеристики вторичного продукта приближаются к характеристикам инертных материалов. Экономическая целесообразность переработки шлаковых отвалов становится устойчивой только в том случае, если затраты на их стабилизацию и экологический мониторинг компенсируются рыночной стоимостью получаемых строительных композитов и экосистемными выгодами от сохранения природных геологических ресурсов.

Основной вывод работы состоит в том, что результаты статических тестов соответствия нельзя напрямую экстраполировать на реальные условия длительной эксплуатации строительных конструкций. Обеспечение экологической безопасности требует включения в отечественную нормативно-

методическую базу динамических методов поверхностного выщелачивания и обязательных процедур биотестирования элюатов. Комплексный мониторинг, учитывающий как физико-химическую подвижность микроэлементов, так и их интегральное воздействие на живые организмы, необходим для предотвращения вторичного загрязнения окружающей среды при масштабном использовании металлургических шлаков.

Список литературы

1. Yu S., Garrabrants A. C., DeLapp R. C., Hubner T., Thorneloe S. A., Kosson D. S. From leaching data to release estimates: Screening and scenario assessments of electric arc furnace (EAF) slag under unencapsulated use // Journal of Hazardous Materials. 2024. Vol. 479. Art. 135522. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.135522.

2. Любомирский Н. В., Бахтин А. С., Бахтина Т. А., Николаенко В. В., Биленко Г. Р. Металлургические отходы как сырьевой резерв для достижения углеродной нейтральности стройиндустрии. Часть 1. Способность металлургических отходов связывать CO_2 // Строительные материалы. 2023. № 11. С. 80–94. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-819-11-80-94.

3. Salas I., Tamayo P., Cifrián E., Thomas C., Andrés A. Application of Electric Arc Furnace Slag in Building Concrete: Environmental and Structural Characterization // Journal of Building Engineering. 2025. Vol. 110. Art. 112993. DOI: 10.1016/j.jobe.2025.112993.

4. Шешуков О. Ю., Михеенков М. А., Егиазарьян Д. К., Михеенков А. М., Клеоновский М. В., Матюхин О. В. Особенности формирования фазового состава сталеплавильных шлаков и оценка возможности получения на их основе минеральных вяжущих веществ с низкой генерацией CO_2 // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2025. № 2. С. 179–187. DOI: 10.17073/0368-0797-2025-2-179-187.

5. Testini L., Mombelli D., Dotelli G., Grosso M., Mapelli C. Outline of a Washing Treatment to Improve Electric Arc Furnace Slag Environmental Behavior // Steel Research International. 2026. Vol. 97. No. 5. P. 2541–2558. DOI:

10.1002/srin.202500755.

6. Ren Z., Li D. Application of Steel Slag as an Aggregate in Concrete Production: A Review // Materials. 2023. Vol. 16. No. 17. Art. 5841. DOI: 10.3390/ma16175841.

7. Фролов А. В., Фейлер Д. Т., Фейлер С. В. и др. Сталеплавильные шлаки как источник вторичных ресурсов: технологические и экологические аспекты переработки // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2025. № 3. Спецвып. 5. С. 66–80.

8. Li Z., Xing Y., Ma M., Su W., Cui Y., Tian J., Fei F. Towards the Co-Benefits of Carbon Capture, Utilization and Sequestration: A Life Cycle Assessment Study for Steel Slag Disposal // Journal of Cleaner Production. 2024. Art. 141166. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.141166.

9. Мошковский Д. С., Турушева Е. В., Мошковская С. В., Лотарев В. В., Самченко С. В. Расширение затвердевшей цементной пасты в композиционной вяжущей системе на основе сталеплавильного ковшевого шлака // Техника и технология силикатов. 2024. № 4. С. 345–353. DOI: 10.62980/2076-0655-2024-345-353.

10. Fu S., Kwon E. E., Lee J. Upcycling Steel Slag into Construction Materials // Construction and Building Materials. 2024. Vol. 444. Art. 137882. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137882.

11. Yu S., Garrabrants A. C., DeLapp R. C., Hubner T., Thorneloe S. A., Kosson D. S. Evaluation of Testing Approaches for Constituent Leaching from Electric Arc Furnace (EAF) Slags // Journal of Environmental Management. 2025. Vol. 373. Art. 123892. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.123892.

12. Li Y., Liu F., Yu F., Du T. A Review of the Application of Steel Slag in Concrete // Structures. 2024. Vol. 63. Art. 106352. DOI: 10.1016/j.istruc.2024.106352.

13. Beddaa H., Ben Fraj A., Taquin S., Pavoine A. Performance and Leaching Behavior of Concrete Incorporating Electric Arc Furnace Slag Aggregates // Construction and Building Materials. 2025. Vol. 495. Art. 143647. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2025.143647.

14. Li L., Wu X., Wang C., Ling T.-C. Carbonated Steel Slag as Supplementary Cementitious Material: Paving the Way to Full Reutilization // Case Studies in Construction Materials. 2025. Vol. 22. Art. e04535. DOI: 10.1016/j.cscm.2025.e04535.

15. DiGiovanni C., Hisseine O. A., Awolayo A. N. Carbon Dioxide Sequestration through Steel Slag Carbonation: Review of Mechanisms, Process Parameters, and Cleaner Upcycling Pathways // Journal of CO_2 Utilization. 2024. Vol. 81. Art. 102736. DOI: 10.1016/j.jcou.2024.102736.

16. Eskandarinia M., Adesanya E., Walkley B., Yliniemi J. New Insight into the Reactivity of Steel Slags: Effect of Post-Milling Duration // Journal of Sustainable Metallurgy. 2026. Vol. 12. P. 3426–3449. DOI: 10.1007/s40831-026-01421-2.

17. Annie Giovanna A., Murugesan P., Prabhu B., Karthikeyan S. Utilizing Steel Slag in Sustainable Construction Materials: A Comprehensive Review // Next Research. 2026. Vol. 8. Art. 101554. DOI: 10.1016/j.nexres.2026.101554.

References

1. Yu S., Garrabrants A. C., DeLapp R. C., Hubner T., Thorneloe S. A., Kosson D. S. From leaching data to release estimates: Screening and scenario assessments of electric arc furnace (EAF) slag under unencapsulated use // Journal of Hazardous Materials. 2024. Vol. 479. Art. 135522. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.135522.

2. Lyubomirskij N. V., Baxtin A. S., Baxtina T. A., Nikolaenko V. V., Bilenko G. R. Metallurgicheskie otxody` kak sy`r`evoj rezerv dlya dostizheniya uglerodnoj nejtral`nosti strojindustrii. Chast` 1. Sposobnost` metallurgicheskix otxodov svyazy`vat` CO_2 // Stroitel`ny`e materialy`. 2023. № 11. S. 80–94. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-819-11-80-94.

3. Salas I., Tamayo P., Cifrián E., Thomas C., Andrés A. Application of Electric Arc Furnace Slag in Building Concrete: Environmental and Structural Characterization // Journal of Building Engineering. 2025. Vol. 110. Art. 112993. DOI: 10.1016/j.jobe.2025.112993.

4. Sheshukov O. Yu., Mixeenkov M. A., Egiazar`yan D. K., Mixeenkov A. M.,

Kleonovskij M. V., Matyuxin O. V. Osobennosti formirovaniya fazovogo sostava staleplavil`ny`x shlakov i ocenka vozmozhnosti polucheniya na ix osnove mineral`ny`x vyazhushhix veshhestv s nizkoj generaciej CO_2 // Izvestiya vy`sshix uchebny`x zavedenij. Chernaya metallurgiya. 2025. № 2. S. 179–187. DOI: 10.17073/0368-0797-2025-2-179-187.

5. Testini L., Mombelli D., Dotelli G., Grosso M., Mapelli C. Outline of a Washing Treatment to Improve Electric Arc Furnace Slag Environmental Behavior // Steel Research International. 2026. Vol. 97. No. 5. P. 2541–2558. DOI: 10.1002/srin.202500755.

6. Ren Z., Li D. Application of Steel Slag as an Aggregate in Concrete Production: A Review // Materials. 2023. Vol. 16. No. 17. Art. 5841. DOI: 10.3390/ma16175841.

7. Frolov A. V., Fejler D. T., Fejler S. V. i dr. Staleplavil`ny`e shlaki kak istochnik vtorichny`x resursov: texnologicheskie i e`kologicheskie aspekty` pererabotki // Gorny`j informacionno-analiticheskij byulleten`. 2025. № 3. Speczvy`p. 5. S. 66–80.

8. Li Z., Xing Y., Ma M., Su W., Cui Y., Tian J., Fei F. Towards the Co-Benefits of Carbon Capture, Utilization and Sequestration: A Life Cycle Assessment Study for Steel Slag Disposal // Journal of Cleaner Production. 2024. Art. 141166. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.141166.

9. Moshkovskij D. S., Turusheva E. V., Moshkovskaya S. V., Lotarev V. V., Samchenko S. V. Rasshirenie zatverdevshej cementnoj pasty` v kompozicionnoj vyazhushhej sisteme na osnove staleplavil`nogo kovshevogo shlaka // Texnika i texnologiya silikatov. 2024. № 4. S. 345–353. DOI: 10.62980/2076-0655-2024-345-353.

10. Fu S., Kwon E. E., Lee J. Upcycling Steel Slag into Construction Materials // Construction and Building Materials. 2024. Vol. 444. Art. 137882. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137882.

11. Yu S., Garrabrants A. C., DeLapp R. C., Hubner T., Thorneloe S. A., Kosson D. S. Evaluation of Testing Approaches for Constituent Leaching from Electric Arc Furnace (EAF) Slags // Journal of Environmental Management. 2025. Vol. 373. Art. 123892.

DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.123892.

12. Li Y., Liu F., Yu F., Du T. A Review of the Application of Steel Slag in Concrete // Structures. 2024. Vol. 63. Art. 106352. DOI: 10.1016/j.istruc.2024.106352.

13. Beddaa H., Ben Fraj A., Taquin S., Pavoine A. Performance and Leaching Behavior of Concrete Incorporating Electric Arc Furnace Slag Aggregates // Construction and Building Materials. 2025. Vol. 495. Art. 143647. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2025.143647.

14. Li L., Wu X., Wang C., Ling T.-C. Carbonated Steel Slag as Supplementary Cementitious Material: Paving the Way to Full Reutilization // Case Studies in Construction Materials. 2025. Vol. 22. Art. e04535. DOI: 10.1016/j.cscm.2025.e04535.

15. DiGiovanni C., Hisseine O. A., Awolayo A. N. Carbon Dioxide Sequestration through Steel Slag Carbonation: Review of Mechanisms, Process Parameters, and Cleaner Upcycling Pathways // Journal of CO_2 Utilization. 2024. Vol. 81. Art. 102736. DOI: 10.1016/j.jcou.2024.102736.

16. Eskandarinia M., Adesanya E., Walkley B., Yliniemi J. New Insight into the Reactivity of Steel Slags: Effect of Post-Milling Duration // Journal of Sustainable Metallurgy. 2026. Vol. 12. P. 3426–3449. DOI: 10.1007/s40831-026-01421-2.

17. Annie Giovanna A., Murugesan P., Prabhu B., Karthikeyan S. Utilizing Steel Slag in Sustainable Construction Materials: A Comprehensive Review // Next Research. 2026. Vol. 8. Art. 101554. DOI: 10.1016/j.nexres.2026.101554.

Статья поступила в редакцию 09.06.2026; одобрена после рецензирования 21.07.2026; принята к публикации 16.10.2026.

The article was submitted 09.06.2026; approved after peer review 21.07.2026; accepted for publication 16.10.2026.