

IL PROCESSO HYTEEL PER LE SCORIE SIDERURGICHE

Il lavoro qui presentato è tratto da un più ampio studio sul recupero delle scorie industriali, siderurgiche e di termodistruzione, finalizzato al loro reimpiego. L'obiettivo dello studio è duplice: il recupero degli inerti per l'industria delle costruzioni e lo sfruttamento delle caratteristiche chimiche-fisiche delle scorie per sequestrare anidride carbonica. Durante le attività di ricerca è emersa la capacità delle scorie siderurgiche e di termodistruzione, se opportunamente trattate, di produrre idrogeno. Nel lavoro sono stati studiati i meccanismi che portano alla formazione di idrogeno durante le reazioni di ossidazione e idratazione ed emerge che il meccanismo di generazione dell'idrogeno, insieme a quello relativo all'assorbimento di CO₂ dall'atmosfera, può essere controllato e stimolato attraverso l'impiego di opportuni catalizzatori e preparazioni delle materie prime. Sono discussi i principali parametri di processo HYTEEL che controllano i due fenomeni e le possibilità di utilizzazione di queste nuove tecnologie

■ PAOLO PLESCIA¹, MARIA TOCINO¹,
SERENA PAPESCHI², MAURIZIO PINNA²,
FRANCESCA REPETI², ENRICO BARBARESE²

Introduzione

Le scorie di siderurgia sono uno dei rifiuti più diffusi nei Paesi industrializzati e sono più di cento anni che si utilizzano in campo edile. Questi materiali sono composti dalle porzioni di sostanze silicatiche, calcio-magnesiache e alluminose che entrano nel fuso attraverso le materie prime (1, 2) (Tabella 1).

Le scorie siderurgiche possono costituire un'importante opportunità per l'industria edile, sia la loro disponibilità che per la facilità di inserimento all'interno delle miscele di conglomerati cementizi.

Alcune scorie sono già utilizzate ampiamente nella preparazione di cementi (come le loppe di altoforno) mentre altre

Tabella 1 - Composizione media delle scorie siderurgiche (AAVV)

OSSIDI (%)	SCORIA DI ALTOFORNO (MS)	SCORIA DA CONVERTITORE AD OSSIGENO (LD)	SCORIA DI ACCIAIERIA A FORNO ELETTRICO (EAF)
SiO ₂	34 - 45	11 - 18	8 - 18
Al ₂ O ₃	5 - 23	1 - 5	3 - 10
CaO	29 - 48	45 - 54	25 - 35
MgO	2 - 18	1 - 6	2 - 9
Fe totale	0.3 - 2	14 - 22	20 - 30
Mn totale	0.1 - 2	1 - 5	2 - 8
TiO ₂	0.3 - 3	0.5 - 2	0.3 - 2.5
As (ppm)	<1	<1	< 15
Cd (ppm)	< 0.5	< 0.5	< 30
Cr (ppm)	10 - 100	1000 - 3000	5000 - 30000
Cu (ppm)	< 10	< 50	< 300
Pb (ppm)	< 20	< 10	< 90
Zn (ppm)	< 100	< 150	< 1000
S	0.5 - 1	0.1 - 1	0.5 - 1

1: CNR ISMN Research Area km 29.3 Via Salaria, Montelibretti - Rome, Italy
2: ASIU SpA, Via Isonzo 21/23 - 57025 Piombino, Italy

vengono impiegate nella preparazione di sottofondi stradali (1, 2, 4). In Europa le scorie sono sottoposte a rigidi controlli e a specifiche norme sul loro recupero, che in Italia è definito dal Decreto del Ministero dell'Ambiente del 5 febbraio 1998 e successive m.e i..

Le prime esperienze di recupero delle scorie di siderurgia e di termodistruzione risalgono alla fine del XIX secolo, in Germania, dove iniziò lo sfruttamento delle scorie vetrificate, le cosiddette scorie pesanti, considerate materia prima per la realizzazione di inerti per la costruzione di strade (5).

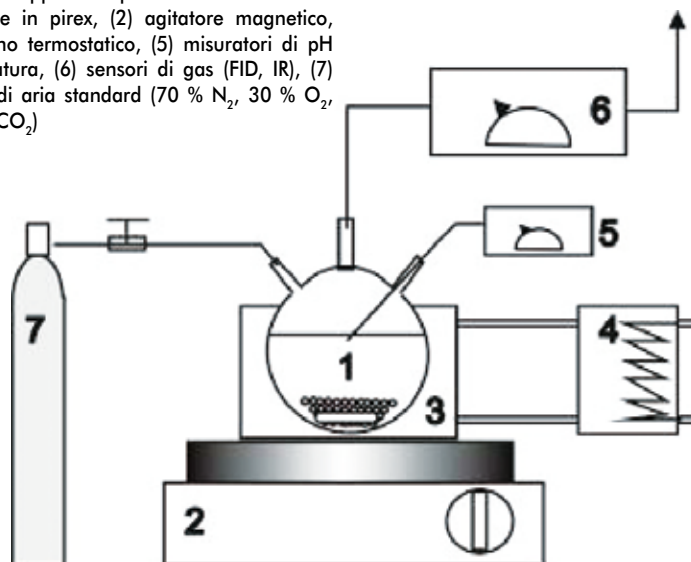
I brevetti e le esperienze note nel settore del recupero delle scorie sono innumerevoli: gran parte di essi prevede l'utilizzo di tecniche più o meno sofisticate per la loro macinazione, divisione in classi granulometriche, separazione delle frazioni metalliche residue e utilizzo come inerti o in miscele ad hoc. Unico obiettivo di tali brevetti è lo sfruttamento della funzione pozzolanica delle scorie, in modo da smaltirne la maggiore quantità possibile.

Gli utilizzi previsti per le scorie siderurgiche sono quindi basati su impieghi a bassa tecnologia; in Paesi come gli USA le scorie siderurgiche vengono impiegate nella produzione di inerti per costruzioni di strade e ferrovie (46.4%), asfalti e pavimenti bitumati (17%), riempimenti (11.1%), materie prime per la produzione di cementi d'altoforno (5.4%) e il resto è utilizzato come riempimenti di discariche (6, 7). Negli USA nel 2007 sono state vendute per questi scopi 21.7 milioni di tonnellate di scorie con un valore medio della scoria di 11 €/ton, valori analoghi o superiori a quelli di inerti di cava (7).

Ma la scoria di altoforno ha una notevole capacità di assorbire anidride carbonica e tale capacità può compensare, anche se in piccola parte, le emissioni di gas serra (8, 9).

Vari Autori hanno dimostrato che la scoria di siderurgia ha una capacità sequestrante notevole, che può superare il 30% in peso, cioè 300 kg di CO₂ per tonnellata di scoria e quindi circa il 10% della CO₂ emessa dal ciclo di produzione

Figura 1- Apparato sperimentale di misura: (1) pallone in pirex, (2) agitatore magnetico, (3-4) bagno termostatico, (5) misuratori di pH e temperatura, (6) sensori di gas (FID, IR), (7) bombola di aria standard (70 % N₂, 30 % O₂, 300 ppm CO₂)



dell'acciaio che contribuisce per il 5% delle emissioni totali (10).

L'uso integrale delle scorie siderurgiche per il sequestro di CO₂ porterebbe quindi ad una riduzione globale dello 0.5% delle emissioni umane totali.

Le reazioni di carbonatazione sono basate sulla fissazione della CO₂ nel reticolo di idrossidi di metalli alcalini e alcalino terrosi, derivanti dal framework silicatico delle scorie sottoposte ad attacco chimico.

Una volta attivati gli idrossidi, essi tendono a sequestrare la CO₂ e a cristallizzare come carbonati (11).

Affinchè si formino idrossidi liberi e reattivi è necessario procedere preventivamente alla idratazione della scoria, fenomeno che si realizza opportunamente aggiungendo delle basi alcaline.

La reazione di idratazione e carbonatazione del silicato di calcio e magnesio porta alla formazione di carbonati di calcio e magnesio (dolomite), silice amorfa e acqua (11).

Sfruttando quindi tali reazioni è possibile, sottrarre anidride carbonica dall'atmosfera e produrre, nel contempo, inerti di qualità.

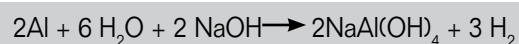
D'altra parte, dai test effettuati dagli AA di questa memoria durante il primo studio esteso sul reimpiego delle scorie, è emerso che molte delle sco-

rie siderurgiche mostrano anche la capacità di produrre idrogeno se attivate chimicamente in ambiente alcalino o acido.

Esiste un solo brevetto che sfrutta la scoria siderurgica semifusa (1500°C) per formare idrogeno attraverso la riduzione dell'acqua (12) depositato nel 2009 dalla TATA Industries (India), dove si utilizzano le scorie siderurgiche appena uscite dal forno ad alta temperatura: il processo consiste nella irradiazione delle scorie semifuse con acqua, che viene scissa in idrogeno ed ossigeno in presenza di riducenti come il carbone e il ferro metallico.

Si forma così una sorta di Syngas ad elevato tenore in idrogeno.

Altri riferimenti sulla produzione diretta di idrogeno da scoria siderurgica non sono noti, mentre sono state studiate le reazioni di generazione di idrogeno da scorie di termodistruzione in soluzioni acquose alcaline (13, 14), che sono in generale legate alla ossidazione dei metalli zerovalenti, come nel caso dell'alluminio (elemento che fornisce copiose quantità di idrogeno se messo in bagni alcalini) e alla contemporanea riduzione dell'acqua a idrogeno e ossidrilite, secondo la reazione tipica:



Analogamente in ambiente acido i metalli zerovalenti si ossidano formando Sali solubili con l'anione e liberando idrogeno dalla soluzione (15):



Mentre la reazione metallo – base è facilmente realizzabile solo per alcuni metalli, la reazione metallo – acido è più facile da realizzare per quasi tutti i metalli di transizione.

La produzione di idrogeno dalle scorie impone quindi una riflessione su due aspetti: la generazione di energia rinnovabile e la sicurezza. È chiaro che oltre all'aspetto energetico, la generazione spontanea di idrogeno dalle scorie in condizioni di lisciviazione chimica coinvolge l'aspetto della sicurezza: è infatti ipoteticamente possibile che scorie basiche di siderurgia siano utilizzati in contesti dove le condizioni di acidità o basicità elevata e possano così generare copiose quantità di idrogeno che possono dar luogo ad esplosioni (14, 15). Inoltre, la miscelazione di scorie non passivate con miscele di cemento può generare idrogeno che crea vacuoli e discontinuità nel calcestruzzo, riducendone le performances meccaniche (14, 15).

Per tutte queste considerazioni è stato realizzato uno studio volto a determinare i principali parametri che influenzano l'emissione di idrogeno e che è alla base della progettazione e gestione di un impianto industriale di trattamento e recupero di scorie siderurgiche.

Fase sperimentale

Per determinare la capacità di sequestrazione della CO₂ delle scorie di acciaieria e valutarne la capacità di produzione di idrogeno è stato adottato un apparato come da schema di figura 1, del tipo indicato già in precedenti esperienze da Eloneva et al (11). I test sono stati realizzati utilizzando scorie di altoforno e scorie da forno elettrico provenienti da varie industrie siderurgiche italiane (tabella 2) e sono stati concepiti per conoscere la quantità di idrogeno massima che si può produrre senza alterare la granulometria della scoria e la quantità di anidride carbonica massima che si può sequestrare per kg di scoria. I test sono stati eseguiti in ambiente alcalino (pH > 12, NaOH 1M o Ca(OH)₂ 1 M) e in ambiente acido (pH < 2, HCl 1 M) utilizzando il layout di laboratorio già adottato da Eleoneva et al (11). Ogni campione di scoria è stato vagliato in tre differenti pezzature (0-5 mm, 5-15 mm, 15-30 mm). Di ciascuna pezzatura sono state prelevate aliquote a peso costante, che sono state inserite in palloni con soluzioni a pH definito; i palloni sono stati immersi in un bagno termostatico, tenendo sotto controllo i parametri pH e temperatura. Per quantificare la composizione di gas emesso è stato utilizzato un sistema di sensori per gas (RAE IR -Sensor) che permette la misurazione quantitativa della frazione di gas combustibili (CO, H₂, metano) e CO₂ in tempo reale. I gas immessi nel reattore vengono erogati da una bombola di aria secca, con una composizione controllata di 70% di azoto, 29.9% di ossigeno e 300 ppm di anidride carbonica. L'ossido di carbonio e l'idrogeno presenti nella bombola,

misurati preventivamente, sono sotto il livello di sensibilità dello strumento di analisi. Lo strumento di misura dei gas è stato altresì tarato su due punti con azoto puro da analisi e con una miscela standard composta da idrogeno (100 ppm), CO (100 ppm), CO₂ (100 ppm) in elio. In figura 1 è visibile l'apparato di prova.

Per conoscere l'influenza dei vari parametri di processo HYTEEL si è fatto uso di un piano fattoriale che ha dato luogo ad un consistente numero di test, basati sul tipo di scorie, la loro granulometria, il tipo di bagno (acido-basico), il tipo di acido o di base, il pH della soluzione, la temperatura della soluzione, il rapporto volume della soluzione /peso materiale.

Risultati

Dati sulla produzione di idrogeno

In questa sede vengono presentati i risultati salienti della ricerca, tralasciando alcuni degli elementi sensibili del processo HYTEEL che sono oggetto di brevetto. Il risultato più interessante e innovativo delle prove è certamente la produzione di idrogeno, che avviene sia in ambiente acido o basico. In ambiente acido le scorie producono copiosamente idrogeno (tabella 3) e le scorie mature rilasciano anche anidride carbonica dalla frazione di carbonati che sono presenti all'interno del materiale. Tale quantità di anidride carbonica è dovuta alla dissociazione della frazione carbonatica di maturazione, che deriva dalla carbonatazione della frazione libera di CaO e MgO. Complessivamente il CaO e MgO liberi nelle scorie testate non supera il 5 - 7% in peso e questa è infatti la percentuale massima di carbonati iniziali presenti e dissociabili. In ambiente basico, viceversa, la produzione di H₂ è limitata. Sia in ambiente acido che basico le emissioni di H₂ e le car-

Tabella 2 - Campioni utilizzati nei test

CAMPIONE	D 80 PASSANTE (MM)	D 50 PASSANTE (MM)	DENSITÀ REALE G/CC	PH DI REAZIONE
Scorie Altoforno (MS)	6	1.8	1.49	9.2
Scoria BOF (LD)	14	5	1.99	12.5
Polveri filtro Grosse (LF)	0.25	0.125	1.63	9.8
Polveri filtro Fini (LF)	0.01	0.005	0.36	10.7
Polveri primarie grossolane PPG	0.8	0.4	1.65	8.1
Polveri primarie fini PPF	0.25	0.125	0.77	7.8
Polveri di altoforno PAF	0.4	0.3	1.02	7.4

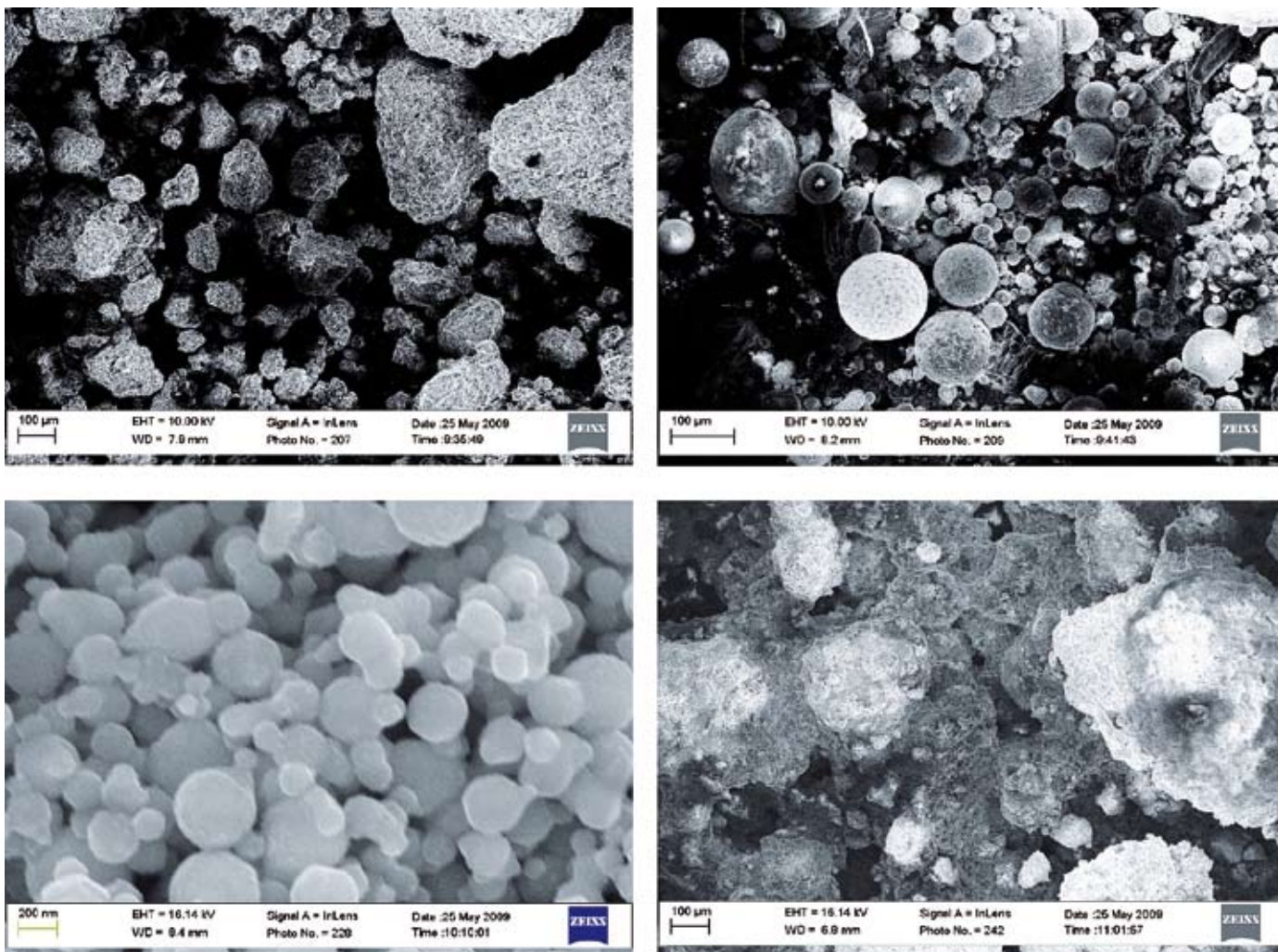


Figura 2 - Aspetti morfologici delle scorie utilizzate nei test. Da sinistra, in basso, polveri PPF, in alto scorie MS, a destra in alto polveri LF e in basso scorie L

bonatazioni sono quantitativamente dipendenti dal chimismo delle scorie e dalla loro granulometria. Mentre le scorie MS (scoria di altoforno costituita da silicati di calcio e alluminio, con scarso ferro e magnesio) mostrano una debole reattività in ambiente acido, con una produzione di soli 7 litri/ton di H₂, le scorie LD (scorie da convertitore ad ossigeno) mostrano una produttività di ben 940 litri/ton in ambiente acido. Le polveri sono in generale maggiormente produttive, soprattutto quelle a reattività basica. Le polveri LFG – polveri grossolane

-, costituita da sferule di ossidi di Fe con tracce di Zn, C grafítico e sferule di silicati di calcio - mostrano una produttività estremamente elevata, pari a 65 m³/ton di idrogeno, mentre le PPG e e PPF mantengono comunque una produttività di circa 1 mc per tonnellata di scoria. Nella figura 4 si osserva che la quantità di idrogeno prodotto è proporzionale in modo lineare alla quantità di scoria messa a reagire, segno che le componenti che producono idrogeno sono finemente disperse nel materiale.

Un altro fattore che influisce sulla cessione di idrogeno è, a parità di composizione chimica della scoria, la dimensione dei granuli. Le scorie aventi maggiore dimensione granulometrica cedono idrogeno in modo più graduale e prolungato nel tempo, mentre le frazioni granulometriche più fini mostrano una maggiore velocità di reazione. Un fattore altresì importante è il pH della soluzione: la produzione di idrogeno è fortemente correlata con il pH e ciò vale soprattutto in ambiente alcalino, dove si comincia ad osservare una certa attività solo con

	SCORIE T/ ANNO	H2 MC/ ANNO	ENERGIA MJ/ ANNOI	GWH/ ANNOII	CO2 seq. t/anno	CER (euro)
Bilancio per scorie mature	251940	407425	40532	11	44988	529060
Bilancio per scorie fresche	251940	407425	40532	11	121856	1433030

Tabella 3 - Bilancio di energia e di massa del processo HYSTEEL

I) MJ termici, calcolati con un rendimento stimato del 70%
 II) Bilancio totale: CO₂ risparmiata dalla produzione energetica + CO₂ assorbita dal sequestro – CO₂ emessa dalla reazione acida

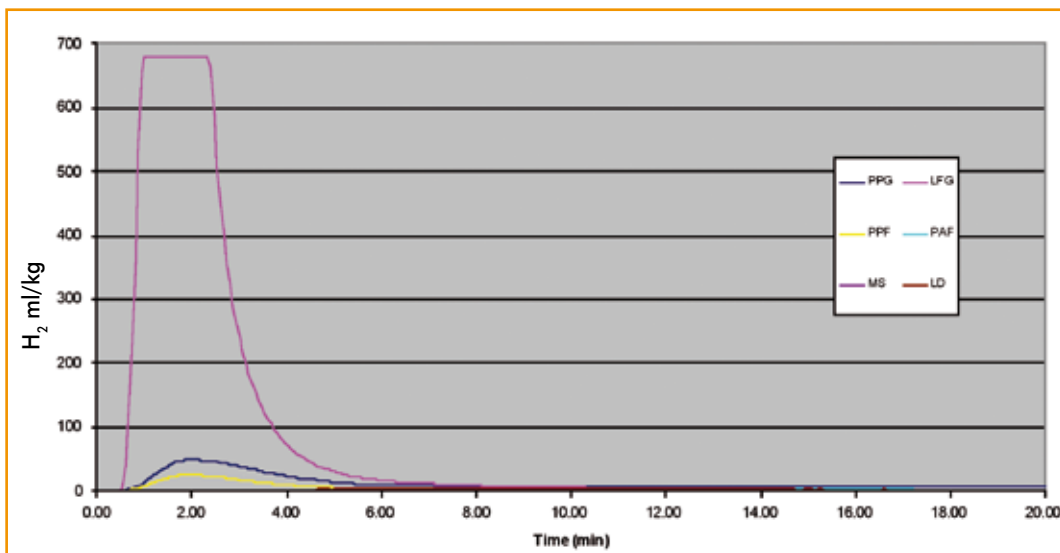


Figura 3 - Rate di produzione di H₂ in ml/kg per differenti tipologie di scorie

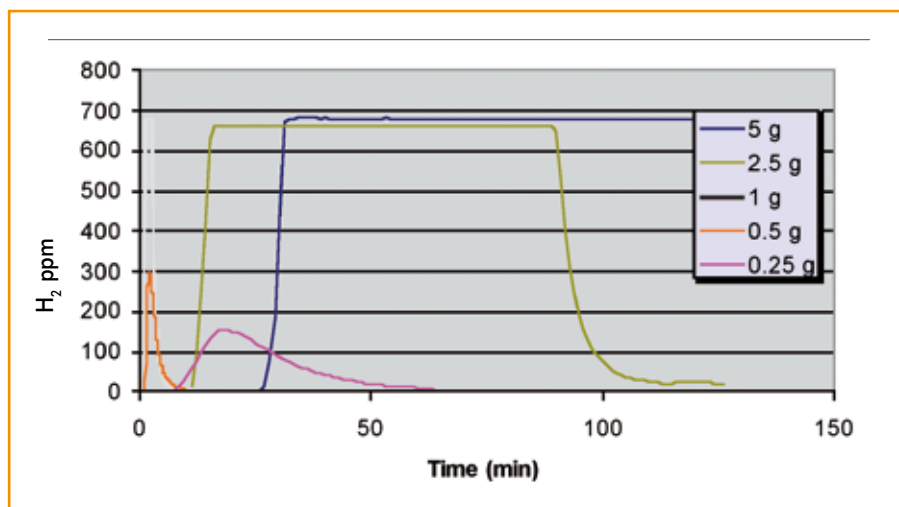


Figura 4 - Rate di produzione di idrogeno in funzione del tempo per quantità differenti di scorie (scoria LFG) Le curve relative ai campioni da 2.5 g a 5 g mostrano una parte del grafico ad andamento costante, dovuta alla saturazione del detector

pH > 12.5, mentre in ambiente acido si ottiene idrogeno a partire da un pH < 2.

Dati sul sequestro di anidride carbonica

Per quanto attiene al sequestro di anidride carbonica si devono distinguere due casi:

- l'assorbimento da scorie non mature;
- l'assorbimento da scorie mature, cioè lasciate all'aperto in mucchi per molte settimane o mesi.

Nel primo caso le scorie mantengono una discreta quantità di ossidi di calcio e magnesio che sono disponibili alla sequestrazione rapida di CO₂ e, in questo caso, il tasso di carbonatazione risulta molto ele-

vato, superando anche il 40% in peso di scoria. Viceversa, nel caso di scorie mature, gran parte dell'ossido di calcio e di magnesio ha già reagito con la CO₂ atmosferica ed è parzialmente o totalmente convertito in carbonati di calcio e magnesio. In questo caso una carbonatazione successiva può procedere solamente attivando la frazione silico-calcica e il tasso di carbonatazione è inferiore, dell'ordine del 20-25% in peso di scoria. La maturazione delle scorie influisce ovviamente anche sull'emissione di CO₂ durante il bagno acido: se le scorie sono mature e hanno già sequestrato anidride carbonica, essa sarà ceduta nel corso della lisciviazione acida e quindi il quantitativo totale

della anidride carbonica sequestrata, al termine dei due stadi di trattamento, sarà minore.

Si deve poi distinguere il differente rendimento derivante dalla chimica delle scorie: le scorie silico-calciche, a parità di tempo di maturazione e di bagno di attivazione, hanno un tasso di sequestrazione maggiore (dal 25 al 40%) rispetto alle scorie a base di ossidi metallici, dall'8 al 19%. I valori relativi alle scorie silicatiche sono di poco superiori

ai valori indicati da Eleoneva et al (11), pari al 22% in peso di scoria. L'osservazione al microscopio elettronico delle scorie dopo il processo di carbonatazione permette di comprendere come queste possono assorbire stabilmente la CO₂ e divenire anche materiale utile. Nella foto di figura 6 si osserva un particolare di sfere di ossidi metallici della scoria LF prima della carbonatazione. Si osserva la mancanza di una matrice, le sfere di ossidi sono completamente slegate tra loro. La composizione di tali sfere è ricca di metalli, essenzialmente ferro in forma di spinelli di Fe e Ca, tipicamente CaFe₂O₄ e sostituzioni di questo con CaAl₂O₄.

Nelle figure 7 e 8 si osserva la stessa scoria dopo il bagno alcalino: sono presenti infinite strutture cristalline che permeano completamente le sfere di ossidi e formano una matrice.

Le analisi di tale matrice indicano una composizione media costituita da un silicato di calcio, alluminio, ferro e sodio, e la loro morfologia denota la formazione di una matrice, che tende a polimerizzarsi sempre di più. Non a caso le scorie di siderurgia e di termodistruzione, in ogni caso le scorie alcaline, sono chiamate genericamente "geopolimeri" e sono impiegate anche nella preparazione di materiali pozzolatici sintetici. In figura 9 sono riassunti i risultati della sequestrazione per le varie scorie di un impianto siderurgico a ciclo integrale, sia per il caso di scorie mature che di scorie fresche.

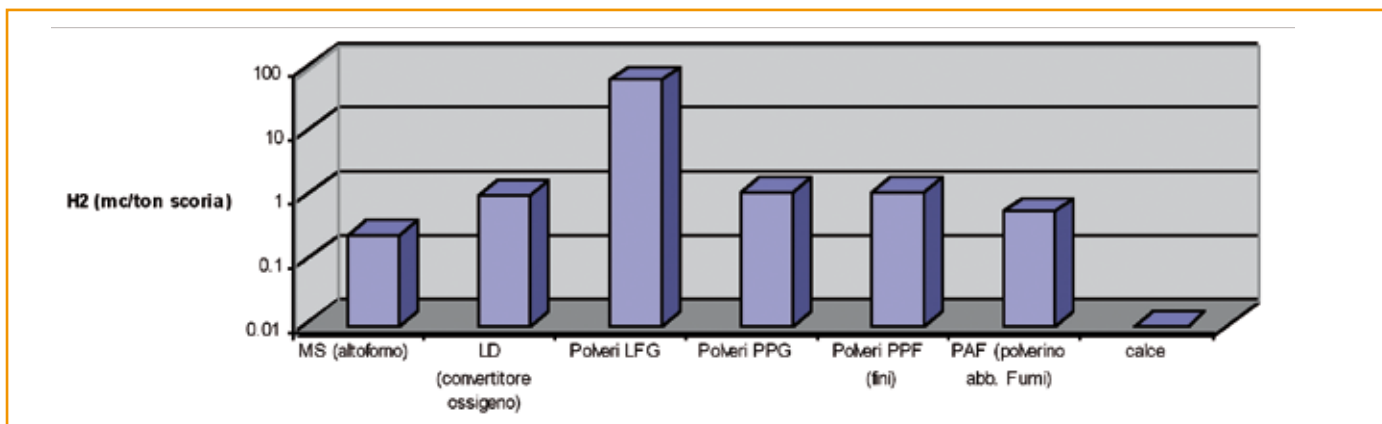
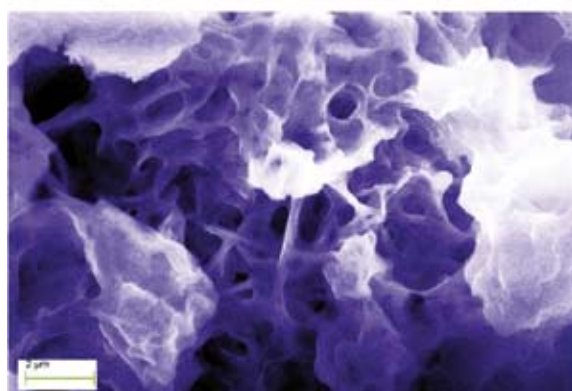
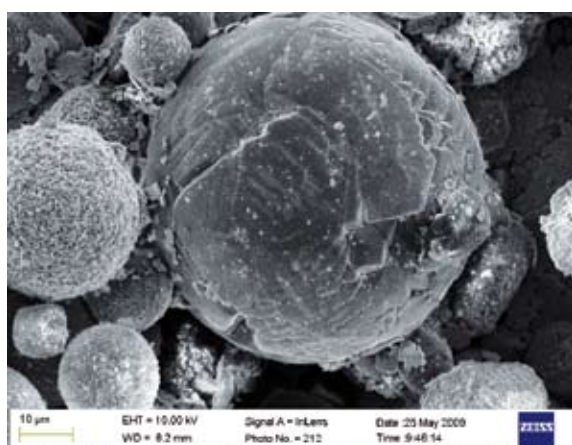


Figura 5 - Produttività in idrogeno delle scorie tipiche di un impianto siderurgico a ciclo integrale; la scala delle ordinate è espressa in metri cubi di idrogeno per tonnellata di scoria trattata ed è in scala logaritmica



Considerazioni tecniche ed economiche

L'ipotesi di utilizzare le scorie siderurgiche come mezzo per generare energia rinnovabile assume un elevato interesse in quanto viene utilizzato di fatto un materiale di scarto (le scorie) e acqua. Il sistema che si ipotizza e che è oggetto del brevetto prevede un bagno acido per estrarre in modo efficiente l'idrogeno e ossidare i metalli e un successivo bagno alcalino per attivare la frazione silicatica e carbonatare la scoria. Il prodotto che ne deriva assume caratteristiche chimiche molto più stabili e innocue per l'ambiente, in quanto i metalli ossidati dall'azione acida possono essere precipitati facilmente come idrossidi stabili nel successivo lavaggio alcalino, ma possono altresì essere estratti

Figure 6, 7, 8 - Immagini al microscopio elettronico e analisi per fluorescenza EDS delle particelle costituenti la scoria LFG. La prima foto rappresenta la scoria LF tal quale, la seconda e la terza foto sono state prese dopo l'avvenuta carbonatazione: si osservi in particolare la struttura legata della matrice carbonatica che permea gli spazi vuoti tra le particelle

per via elettrochimica con successivo recupero. Ciò vale non già per le scorie MS, che contengono pochi metalli, quanto per le scorie più ricche di ossidi metallici e i polverini, quali i PAF grossi e fini e per le scorie di convertitore ad ossigeno (LD). Nella tabella 3 sono riassunte le stime di produzione effettuate sulle scorie in termini di produttività energetica e di risparmio in termini di CO₂ sequestrata e non emessa in atmosfera. Dall'analisi quantitativa del contenuto energetico dei gas captati durante i bagni chimici e dal bilancio dei gas serra risparmiati, emessi e sequestrati, appare evidente che il processo HYSTEEL ha un bilancio positivo. Come si è detto, la quantità di CO₂ captata dipende dalla maturazione della scoria. Nella tabella 3 vengono quindi riportati i due casi estremi, relativi all'uso di una scoria matura e quindi parzialmente carbonatata e una scoria non matura. Come si osserva dalla tabella dei risultati, l'approccio studiato permette la creazione di un sistema di recupero virtuoso delle scorie di siderurgia. Facendo l'ipotesi di lavorare sulle scorie di una acciaieria italiana ad altoforno dove vengono prodotte circa 250.000 ton/anno di scorie e polverini e conoscendo le quantità di CO₂ recuperate dai differenti tipi di scorie si calcola che si possono sequestrare 50 kton di CO₂ all'anno, per un controvalore di 478.000 €/anno per scorie mature e 118 kton di CO₂ per scorie non maturate, per un controvalore di 1.39 M € (calcolati secondo il valore dei Certified Emission Reductions (CERs), dove 1 CER equivale ad 1 tonnellata di CO₂

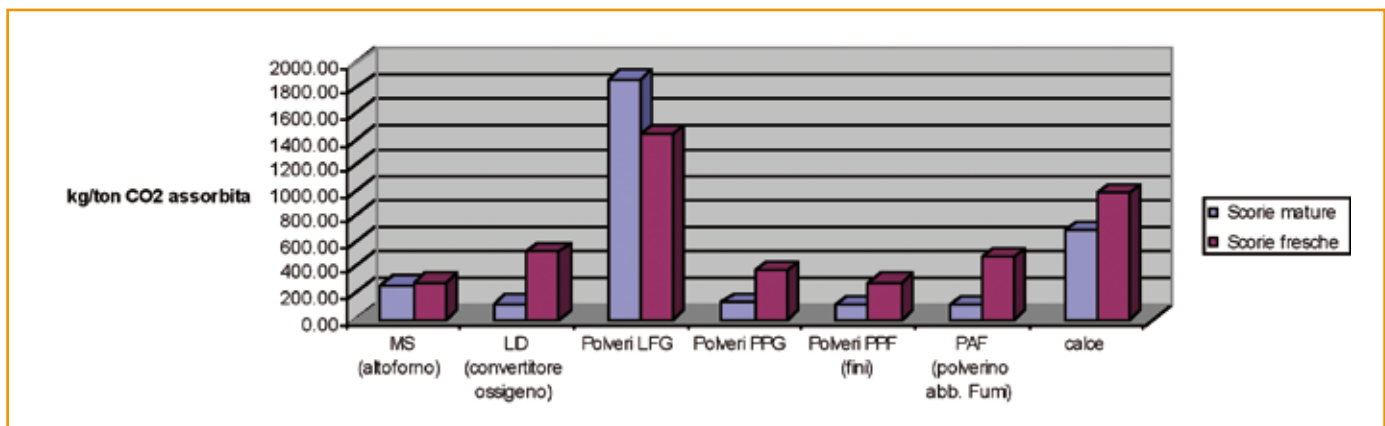


Figura 9 - Tasso di sequestrazione di CO₂ delle scorie di un impianto siderurgico a ciclo integrale, in condizioni mature e fresche

equivalente, valutata a 11.76 €/ton (valutazione del BLUENEXT al gennaio 2010, www.bluenext.eu)

Conclusioni


I risultati, preliminari ma significativi, indicano che alcune scorie di siderurgia possono essere utilizzate nella produzione di idrogeno, mentre quasi tutte quelle analizzate sono adatte al sequestro di anidride carbonica.

Ulteriore elemento significativo di questo processo consiste nell'utilizzo di tecnologie molto semplici, assai poco sofisticate e facilmente controllabili. In un impianto di recupero di scorie siderurgiche

realizzato ai sensi del DM 5/2/1998 si utilizzano dei semplici miscelatori per produrre miscele cemento-scorie-inerti, additivando cemento, calce, fluidificanti e acqua. In questi impianti la sequestrazione di CO₂ avviene già, in quanto essa viene naturalmente fissata nei gel che si formano dall'attivazione alcalina delle scorie.

Se si volesse realizzare un circuito di recupero integrale che contempli anche il recupero dell'idrogeno si dovrebbe inserire nel processo un lavaggio acido con recupero delle componenti gassose e un trattamento chimico fisico per la separazione dei sali solubili metallici dal bagno acido e, ovviamente, anche un sistema

di generazione di energia elettrica attraverso l'utilizzo dell'idrogeno prodotto con la lisciviazione acida.

Tali aggiunte tecnologiche potrebbero comportare un aggravio di costi, ma anche notevoli vantaggi, in quanto la lisciviazione acida può determinare la riduzione sostanziale dei metalli solubili e quindi la drastica riduzione della pericolosità della scoria e soprattutto l'uso dell'idrogeno come vettore energetico ridurrebbe notevolmente i costi di trattamento. Alla luce dei risultati ottenuti dalle prove di laboratorio del processo HYSTEEL si ritiene che si possa favorevolmente integrare questo processo con le altre tecnologie di sequestro di CO₂ già note e in uso. 

Bibliografia

1. E. Fortunati, *Il trattamento delle scorie degli acciai al carbonio per il reimpiego in ambiti civili*, Tesi Steelmaster 2007
2. AAVV(2000) *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Best available techniques Reference Document on the production of iron and steel*, March 2000
3. D. Ionescu "The Hydraulic Potential of High Iron Bearing Steel slags" Thesis, 1999, University of British Columbia, Canada
4. R. Coale, C. W. Wolluter, P. R. Jochens and D. D. Howat, "Cementitious Properties of Metallurgical Slags", *Cement and Concrete Research*, Vol. 3, 1973, pp.81-92.
5. B. Taii, J. Brandstetr, "Present State and Future of Al kali-Activated Slag Concrete", *Mineral Admixtures in Cement and Concrete*, Ed. by S. L. Sarkar, Trondheim, 1989.
6. Collepari, S., Corinaldesi, V., Moriconi, G. Bonora, G, and Collepari, M. "Durability of High-Performance Concretes with Pozzolanic and Composite Cements" *ACI SP-192-10, Proc. Fifth CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Barcelona, 2000*, pp. 159-172.
7. U.S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS YEARBOOK—2003, pp.

69.1 – 69.7

8. Huijgen W. J.J. "Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation", Thesis, Energy research Centre of the Netherlands, The Netherlands, 2007
9. DOE US Department of Energy, Sept 2007
10. Halloran J. W. "Carbon neutral economy with fossil fuel based hydrogen energy and carbon materials", *Energy Policy* 35, 2007, pp 4839 – 4846
11. Eloneva S., Teir S., Salminen J., Fogelholm C.J. Zevenhoven R. "Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag", *Energy*, 33, 2008, pp 1461 – 1467
12. TATA Steel (India) Patent US2009220410, 2009
13. Arm M., Lindeberg J., Rodin Å., Öhrström A., Backman R., Öhman M. and Boström D. Gas generation in ash. Report 957, Swedish Thermal Engineering Research Institute, Stockholm 2006 (in Swedish with an English summary)
14. Mizutani S., Sakai S. and Takatsuki H. Investigations of hydrogen generation from municipal solid waste incineration fly ash. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2, 16–23, 2000
15. Chenier, Philip J. *Survey of Industrial Chemistry*, pp 45-57. John Wiley & Sons, New York, 1987.