

Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве

*Д.т.н., профессор Н.И. Ватин;
ассистент Д.В. Петросов*;
ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет;
генеральный директор А.И. Калачев,
ЗАО «ПрофЦемент-Вектор»;
Директор по развиту, д.т.н. П. Лахтинен**,
Ramboll*

Ключевые слова: сланцевая зола; золошлаковые отходы; зола-уноса

Зола – несгорающий остаток с зернами мельче 0,16 мм, образующийся из минеральных примесей топлива при полном его сгорании и осажденный из дымовых газов золоулавливающими устройствами. В зависимости от вида топлива зола подразделяется на антрацитовую, каменноугольную, бурогольную, сланцевую, торфяную и др.

Уровень утилизации этих отходов в России составляет около 4-5%; в ряде развитых стран – около 50%, во Франции и в Германии – 70%, а в Финляндии – около 90% их текущего выхода. В этих странах применяются в основном сухие золы, и проводится государственная политика, стимулирующая их использование. Так, в Польше резко повышена цена на землю под золоотвалы, поэтому ТЭЦ доплачивают потребителям с целью снизить собственные затраты на их складирование. В Китае золы доставляются потребителям бесплатно, а в Болгарии сама зола бесплатна. В Великобритании действуют пять региональных центров по сбыту зол. [1]

Целью данной работы является классификация зол и оценка возможности их применения в строительстве.

Виды золошлаковых отходов ТЭС

В зависимости от вида сжигаемого угля, способа сжигания, температуры факела, способа золоудаления, сбора и хранения золы на ТЭС образуются следующие виды золошлаковых отходов.

5. Зола-уноса при сухом золоудалении с осаждением частиц золы в циклонах и электрофильтрах и накоплением в силосах.
6. Топливные шлаки при полном плавлении минеральной части топлива, осаждении расплава в нижней части топки котла и грануляции расплава водой аналогично придоменной грануляции доменных шлаков.
7. Золошлаковая смесь при совместном мокром удалении уловленной обеспыливающими устройствами золы-уноса и топливных шлаков, образующихся в котле. Золошлаковая смесь в виде пульпы направляется в золоотвал.

В нормативных документах и практических рекомендациях используют деление зол на два фундаментальных класса: кислые и основные. Применительно к возможности использования золы в качестве активной минеральной добавки к цементу и/или бетону учитывают, способна ли зола в зависимости от состава проявлять в явной или скрытой форме гидравлические или пуццоланические свойства. Золы, проявляющие явные или латентные гидравлические свойства, следует относить к основным золам, проявляющие пуццоланические свойства – к кислым. [2]

Поскольку гидравлическую активность способны проявлять только золы, содержащие повышенное количество CaO, в том числе в виде CaO_{св}, деление зол на основные и кислые часто связывают с содержанием в них CaO.

Например, согласно ГОСТ 25818 золу-унос, используемую при производстве бетона, относят к кислым при содержании CaO не более 10% и к основным – при его большем содержании.[3]

Сланцевая зола

Минеральный остаток от сжигания горючих сланцев – сланцевая зола (в терминологии российского стандарта ГОСТ 31108-2003 и европейского стандарта EN 197-1 «обожженный сланец») – представляет собой вторичный продукт – отход, получающийся на тепловых электростанциях, использующих диспергированный горючий сланец в качестве технологического топлива. Используемая в цементной технологии зола улавливается в системах обеспыливания, прежде всего в электрофильтрах, и, таким образом, относится к группе материалов, называемых в технологии цементов «летучая зола-уноса».

Главным преимуществом сланцевой золы как активной минеральной добавки является значительное, на 10-20%, снижение водопотребности соответствующих твердеющих систем по сравнению с бездобавочными или включающими другие добавочные компоненты, и на этой основе повышение прочности и улучшение других технологических свойств. Происхождение этого эффекта связано со сферическими формами тонких минеральных частиц, а также наличием в исходном составе золы тонкодисперстных активаторов твердения – свободного или гидративного CaO, а также сульфатов кальция. [4]

Состав сланцевой золы включает в себя минералы портландцементного клинкера – до 10% двухвалентного силиката 2CaO SiO_2 , до 2% трехвалентного алюмината $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, кроме того, около 30% стекловидной фазы, до 17% сульфатов кальция, около 30% нерастворимого остатка, до 11% свободного, несвязанного оксида кальция CaOсв.

Валовой химический состав сланцевых зол содержит помимо главных клинкерообразующих оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, также до 11% SO_3 , до 7% $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$, 2,5-3% MgO.

Способов ввода сланцевой золы в твердеющие системы два. Во-первых, в качестве активной минеральной добавки в цемент через совместный помол компонентов портландцемента. Во-вторых, при непосредственном вводе золы в бетонную смесь или другую твердеющую систему на основе портландцемента. При втором способе появляются дополнительные возможности самостоятельного модифицированного варьирования процента его ввода. [1]

Стандартизированное дозирование сланцевой золы в портландцемент находится в пределах 6-20% (Цем А-Г, ГОСТ 31108-2003). В европейском стандарте EN 197-1 имеется также разновидность портландцемента с обожженным сланцем СЕМ II В-Т, в котором содержание добавки может находиться в пределах 21-35%. В целом сланцевая зола является высокоэффективным активным компонентом как в составе цементов, так и при самостоятельном вводе ее в растворы и бетоны. [4]

Опыт использования сланцевольного портландцемента в таких изделиях, как дорожные бетонные объекты, предварительно напряженные железобетонные конструкции, например Таллиннской телебашни, Ленинградской атомной электростанции, и других, подтверждает высокие технико-технологические качества вяжущих систем с использованием сланцевой золы. [1,5]

Месторождения

Наиболее мощным месторождением высококачественного горючего сланца на территории Европы и России является так называемый Прибалтийский сланцевый бассейн. Среди разведанных российских месторождений можно выделить: Ленинградское, Яренское и Айювинское (Республика Коми), Кашпирское под Сызранью, Озинское в Саратовской области и Общесыртовское в Оренбургской области месторождения на востоке Мордовии, в Чувашии, Кировской и Костромской областях.

Горючие сланцы как осадочная порода залегают в виде отдельных слоев с прослойками пустой породы – известняка, частично мергелистого или битуминозного. Неорганическая часть сланца-кукерсита содержит две группы соединений – карбонатные и терригенные.

Основным минералом, входящим в состав как карбонатной, так и неорганической части в целом, является кальцит.

Карбонатная часть находится в сланце в виде концентраций различной крупности, начиная с кристаллов кальцита размером около 5 мкм до известняковых конкреций величиной в десятки сантиметров. При помоле сланца-кукерсита при пылевидном сжигании на теплоэлектростанциях терригенная часть сланца измельчается значительно легче карбонатной части. Вследствие этого топливная пыль сланца состоит из различающихся по крупности и содержанию известняка фракций. При этом крупные фракции содержат больше известняка, чем мелкие.

В результате в условиях пылевидного сжигания происходит образование частиц золы дифференцированного состава, причем различие тем больше, чем крупнее неорганическая частичка топливной пыли. Особенно велико различие у частиц размером более 30 мкм, которые содержат особенно много образующейся при разложении карбонатов свободной извести, не успевшей прореагировать с терригенной частью. Часть прокаленного терригенного материала может не прореагировать с известью и также в некоторой степени остаться свободной.

При пылевидном сжигании сланца с размером частиц пыли в основном до 0,5 мм образующаяся зола в топочном пространстве разделяется на две части: более крупную с размером частиц более 0,2 мм, которая оседает на дно топки, и более мелкую, называемую летучей золой и уносимую из топки дымовыми газами.

Летучая зола осаждается в механических золоуловителях (сепараторы, циклоны) и электрофильтрах. Принято классифицировать летучую золу на сепараторную, циклонную и электрофильтровую. [1]

Классификация зол

Основным критерием, определяющим способность золы и шлака проявлять вяжущие свойства, является наличие кальция в свободном или связанном виде.

Как уже было отмечено, в нормативных документах и практических рекомендациях используют деление зол на два фундаментальных класса: кислые (богатой SiO₂) и основные (богатой CaO).

Кремнистая (кислая) зола-уноса – тонкодисперсная пыль, состоящая в основном из сферических частиц с пуццоланическими свойствами. Состоит в основном из реакционноспособных диоксида кремния SiO₂ и оксида алюминия Al₂O₃. Остаток содержит оксид железа Fe₂O₃ и другие соединения.

Массовая доля реакционноспособного оксида кальция CaO в применяемых золах-уноса – менее 10%, а массовая доля свободного оксида кальция CaO_{св} – не более 1%. Массовая доля реакционноспособного SiO₂ – не менее 25%.

Основная зола-уноса – тонкодисперсная пыль с гидравлическими и (или) пуццоланическими свойствами. Она состоит в основном из реакционноспособных оксида кальция CaO, диоксида кремния SiO₂ и оксида алюминия Al₂O₃. Остаток содержит оксид железа Fe₂O₃ и другие соединения. Массовая доля реакционноспособного оксида кальция CaO в применяемых золах-уноса – не менее 10%. Богатые известью золы-уноса с содержанием реакционноспособного CaO от 10% до 15% по массе содержат не менее 25% реакционноспособного SiO₂. [6,7]

По способу удаления различают золу сухого отбора (зола-уноса) и мокрого отбора (зола гидроудаления). При сухом удалении золы крупные частицы улавливаются циклонами, мелкие – электрофильтрами. При этом на каждом поле электрофильтра собирается определенная фракция золы.

Химические и физические характеристики зол и шлаков

Химический и минерально-фазовый составы, строение и свойства золошлаковых материалов (ЗШМ) зависят от состава минеральной части топлива, его теплотворной способности, режима сжигания, способа их улавливания и удаления, места отбора из отвалов.

При высоких температурах (1200-1600°С) сжигания топлива минеральные примеси претерпевают изменения; в них протекают сложные физико-химические процессы: выделяется химически связанная вода силикатов и алюмосиликатов; разлагаются карбонаты; идут реакции в твердой фазе; происходят плавление, кристаллизация, силикатообразование, стеклообразование и др. Поэтому золы и шлаки ТЭЦ имеют сложный химический и минералогический составы.

Химический состав ЗШМ от сжигания углей в России и некоторых зарубежных странах представляет в основном SiO₂ и Al₂O₃. Кроме того, в состав оксидов входят также Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, SO₃ и др.

В настоящее время ГОСТ 25818-91 и ГОСТ 25592-91 определили требования к химическому составу ЗШМ, применяемых для производства различных видов бетонов и строительных растворов. Нормируется содержание оксидов – CaO, MgO, SO₃, Na₂O и K₂O:

- оксида кальция CaO – 10%, чтобы обеспечить равномерность изменения объема при твердении, свободного CaO – 5%;
- оксида магния MgO – не более 5%;
- верхний предел сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO₃ по требованиям сульфатостойкости – 3-6% (в зависимости от вида исходного топлива);
- суммарное содержание щелочных оксидов Na₂O и K₂O – 1,5-3% (в зависимости от вида сжигаемого топлива) во избежание деформаций при их реакции с заполнителями.

В зависимости от вида топлива и условий его сжигания в ЗШМ могут содержаться несгоревшие органические частицы топлива. Потеря массы при прокаливании должна быть не выше 3-25 % в зависимости от вида исходного топлива.

Минерально-фазовый состав включает неорганическую и органическую составляющие. Неорганическая фаза, в свою очередь, состоит из составляющих:

- аморфной, представленной стеклом и аморфизированным глинистым веществом;
- кристаллической, включающей слабоизмененные зерна минералов исходного топлива (кварц, полевые шпаты и другие термически устойчивые минералы) и кристаллические новообразования, возникшие при сжигании топлива (муллит, гематит, алюмосиликат кальция и др.).[8,9]

Стекло в золах может быть силикатного, алюмосиликатного и железисто-алюмосиликатного состава. Аморфизированные глинистые вещества – метаксаолинит и слабоспекшееся аморфизированное глинистое вещество, а также спекшиеся и частично остеклованные частицы – определяют химическую активность золы, форму и характер поверхности зольных частиц.

Частицы большинства зол имеют сферическую форму и гладкую остеклованную фактуру поверхности. Однородность частиц различна. Более однородны частицы, состоящие полностью из стекла. Имеются частицы, внутренняя часть которых не расплавилась и состоит из мельчайших минеральных и коксовых зерен. Встречаются и полые шарики в результате вспучивания стекла в момент образования частицы. Размер частиц – от нескольких микрон до 50-60 микрон. Могут также образовываться стекловидные частицы неправильной формы. У некоторых частиц поверхность губчатая из-за различного количества пузырьков. Они также могут содержать во внутренней части большое количество кристаллических веществ. [1]

При недостаточно высокой температуре сгорания топлива и высокой тугоплавкости его зольной части образуются золы, состоящие из аморфизированного глинистого вещества, представленного пористыми частицами неправильной формы. Эти частицы имеют высокое водопоглощение.

В крупных фракциях золы содержатся агрегаты, образовавшиеся в результате спекания множества мелких зерен. Они неоднородны и имеют низкую прочность.

Шлаки по сравнению с золами содержат меньше органических остатков и аморфизированного глинистого вещества, но больше стеклофазы (до 95%). Обусловлено это тем, что шлаки большее время находятся в высокотемпературной зоне топки. Кристаллическая фаза в них представлена кварцем, муллитом, магнетитом и т.д.

Важнейшими физическими свойствами ЗШМ являются зерновой состав, насыпная и истинная плотности, водонасыщение и способность к морозному пучению.

Зерновой состав определяется видом топлива, его подготовкой к сжиганию, режимом сжигания, способом улавливания золы, местом отбора.[10]

Топливные золы и шлаки, как правило, не способны непосредственно взаимодействовать с водой. Это характерно лишь для зол, содержащих свободные оксиды кальция и магния. Аморфные компоненты зол и шлаков обладают пуццолановой активностью, т. е. способностью связывать при обычных температурах гидроксид кальция, образуя нерастворимые соединения. При их накоплении появляется возможность гидравлического твердения вяжущих из смесей извести или портландцемента с золой или шлаком. [1]

Пуццолановой активностью в составе зол и шлаков обладают продукты обжига глин: аморфизированное глинистое вещество типа метаксаолинита, аморфные SiO_2 и Al_2O_3 и алюмосиликатное стекло. Реакционная способность по отношению к гидроксиду кальция у них различна и зависит от температурных превращений каолиновых глин при сжигании топлива. Обладающий большой удельной поверхностью метаксаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ активно реагирует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при обычных температурах с образованием гидросиликатов кальция и гидрогеленита. [1]

Активность образующихся при более высоких температурах аморфных SiO_2 и Al_2O_3 заметно меньше, что объясняется резким снижением удельной поверхности вследствие спекания и кристаллизации новообразований – муллита, кристобаллита. [1]

Высокотемпературное спекание и плавление глинистых минералов резко снижают их удельную поверхность и соответственно активность. Вследствие этого стеклофаза зол и шлаков малоактивна при обычных температурах. [1]

Повышение температуры сжигания топлива сверх допустимого предела приводит к падению активности большинства топливных зол.[11]

Область использования зол

1. В дорожном строительстве (при сооружении земляного полотна, для устройства укрепленных оснований, для возведения насыпей, для устройства дорожных одежд).
2. При стабилизации грунтов: укрепление слабых грунтов (пески, торфяники), как добавка к вяжущим в целях их экономии при укреплении грунтов.[12,13]
3. В асфальто- и цементобетонах (в качестве заполнителя и минерального порошка в асфальтобетонах).[14]
4. Для гидротехнических насыпных сооружений.
5. Золой сухого улавливания (сланцевую электрофильную золу) можно применять в качестве самостоятельного вяжущего, а также как активную добавку к неорганическим и органическим вяжущим веществам.

5.1. Сланцевую золу рекомендуется применять для изготовления:

- товарных бетонов, классом от В15 до В35;
- высокопрочных бетонов, классом от В40 до В80;
- растворов строительных от М50 до М200.

5.2. Сланцевая зола может быть использована при производстве:

- монолитных и сборных железобетонных изделий;
- конструкций из тяжёлого, лёгкого и ячеистого бетона;
- изделий с хорошей и ровной лицевой поверхностью, не требующей дополнительной отделки;
- бетонов с повышенной коррозионной и гидротермической устойчивостью, пониженной водонепроницаемостью и практически безусадочностью.

5.3. Сланцевая зола в соответствии с ГОСТ 31189 применяется при изготовлении смесей сухих строительных, которые используются при строительстве, реконструкции, ремонте зданий и сооружений.

5.4. Сланцевая зола в соответствии с ГОСТ 31108 применяется при изготовлении цементов.[6,15]

Примеры применения зол

Использование зол в строительстве началось с 30-х годов XX века при изготовлении кирпича и шлакоблоков.

Одними из наиболее ответственных объектов, построенных с использованием зол, являются Таллиннская телебашня и Ленинградская атомная электростанция. Из последних объектов, возведенных с использованием зол, следует отметить грузовой порт в Хельсинки (Финляндия) и порт Тронхейм (Норвегия).[12,13,16,17]

Заключение

В современных условиях усиливается острота проблемы утилизации золошлаковых материалов, получаемых в результате сжигания углей тепловых электростанций. Их накопление в возрастающих объемах приводит к стремительному росту экологических, социальных и экономических издержек из-за крайне низкого уровня утилизации. Вместе с тем, по своему физико-химическому и агрегатному составу эти материалы являются уникальным ресурсом, который может найти полезное использование в различных отраслях экономики с получением значительного социального и эколого-экономического эффектов.

Таким образом, применение золошлаковых отходов позволяет сэкономить на стоимости основных дорогостоящих материалов без ущерба качеству изделия, одновременно решая проблему утилизации золошлаковых материалов.[18]

Литература

1. Путилин Е. И., Цветков В. С. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС / Союздорнии. М., 2003. 60 с.
2. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. Ростов-на-Дону : Феникс, 2007. 363 с.
3. Энтин З. Б., Стржалковская Н. Еще раз о золах-уносе ТЭС // Цемент и его применение. 2009. С. 106-111.
4. Судакас Д.Г. Сланцевая зола как компонент вяжущих систем : отчет / ОАО «Гипроцемент». СПб., 2009. 1 с.
5. Рекомендации по применению в бетонах золы, шлаков и золошлаковых смесей тепловых электростанций. М.: Стройиздат, 1986. 80 с.
6. Межгосударственный стандарт ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные.
7. Панибратов Ю. П., Староверов В. Д. К вопросу применения зол ТЭС в бетонах // Технологии бетонов. 2011. №1-2. С. 43-47
8. Кикас В. Х. Изучение и применение сланцезольных цементов : Автореф. дис. . канд. техн. наук. Таллин, 1974. 59 с.
9. Отсмен Р. Э., Кикас В. Х. Бетоны на сланцезольном портландцементе // Труды Таллинского политехнического института. Сер. А, №272. 1968.
10. Бичурин М. Х. Структура и свойства полимерных композиционных материалов, наполненных сланцевой золой. Дис. канд. техн. наук: Спец.02.00.16 / СГТУ. Саратов, 1997. 151 с.
11. Синицына И. Н. Физико-химические основы технологии композиционных материалов на основе гипсовых вяжущих и сланцевой золы.: Дис. канд. техн. наук: Спец. 02.00.16 / СГТУ. Саратов, 2000. 120 с.
12. Lahtinen P. Fly ash mixtures as flexible structural materials for low-volume roads : Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology. Helsinki, 2001. 102 pp.
13. Lahtinen P., Jyrävä H., Suni H. New methods for the renovation of gravel roads. Paper for IRF Regional Conference, European Transport and Roads. 1999. Lahti. 7 pp.
14. Бугрова Е. А. Напряженно-деформированное состояние искусственных оснований в нелинейной стадии их работы : автореферат диссертации на соискание ученой степени канд.техн.наук : 05.23.02 / Всерос. гос. НИИ гидротехники им. Б.Е. Веденеева. СПб., 1992. 17 с.
15. Волженский А. В., Иванов И. А., Виноградов Б. Н. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов. М. : Стройиздат, 1984. 255 с.
16. Гужелев Э. П., Усманский Ю. Т. Рациональное применение золы ТЭЦ: Результаты научно-практических исследований / Омский гос. ун-т. Омск, 1998. 238 с.
17. Lahtinen P. Tuhkat huotukayttoon. Kuntatekn. – kommun-tekkn. *Kunnallisteknukka*. 1997. N 5. P. 52.
18. Некрасов А. С., Синяк Ю. В. Перспективы развития топливно-энергетического комплекса России на период до 2030 года // Проблемы прогнозирования. 2007. №4. С. 21-52.

**Дмитрий Вадимович Петросов, Санкт-Петербург, Россия*

Тел. раб.: +7(812) 552-76-10; эл. почта: dpetrosov@mail.ru

*** Пентти Лахтинен, Хельсинки, Финляндия*

Тел.: +35-820-755-67-46; эл. почта: pentti.lahtinen@ramboll.fi

Use of ashes and ash-and-slad wastes in construction

N.I. Vatin;

D.V. Petrosov,

Saint-Petersburg State Polytechnical University, Saint-Petersburg, Russia,

+7(812) 552-76-10; e-mail: dpetrosov@mail.ru;

A.I. Kalachev,

CJSC "ProfTsement-Vektor", Saint-Petersburg, Russia;

P. Lahtinen,

Ramboll, Helsinki, Finland,

+35-820-755-67-46; e-mail: pentti.lahtinen@ramboll.fi

Key words

shale ash; ash-and-slad wastes; fly ash

Abstract

The use of ash waste saves expenses on main materials without compromising the quality of the product, while solving the problem of disposal of ash materials. The aim of this work is classification of ashes and evaluation its use in construction.

Classification of ash-and-slad wastes based on type of burned coal, way of incineration, flame temperature, way of ash disposal is made. The chemical composition and behavior of shale ash, its main deposits, its advantages as a mineral concrete admixture are analysed. Fly ashes are divided into siliceous ashes and basic ashes.

Various application areas of ash-and-slad wastes in construction are considered, the examples of its use are given.

References

1. Putilin E. I., TSvetkov V. S. *Obzornaya informatsiya otechestvennogo i zarubezhnogo opyta primeneniya otkhodov ot szhiganiya tverdogo topliva na TES* [Overview of domestic and foreign experience in use the wastes of burning the solid fuel on thermal power-stations] / Soyuzdornii. Moscow, 2003. 60 p.
2. Dvorkin L. I., Dvorkin O. L. *Stroitelnye materialy iz otkhodov promyshlennosti: uchebno-spravochnoe posobie* [Construction materials from industrial wastes: tutorial]. Rostov-na-Donu : Feniks, 2007. 363 p.
3. Entin Z. B., Strzhalkovskaya N. *Tsement i ego primeneniye*. 2009. No. 2. p. 106-111.
4. Sudakas D.G. *Slantsevaya zola kak komponent vyazhushchikh sistem : otchet* [Shale ash as a component of binding systems: report] / OAO «Giprotsement». Saint-Petersburg, 2009. 1 p.
5. *Rekomendatsii po primeneniyu v betonakh zoly, shlakov i zoloshlakovykh smesey teplovykh elektrostantsiy* [Guidelines on use in concretes the ash, slags and ash-and-slad mixtures from thermal power stations]. Moscow : Stroyizdat, 1986. 80 p.
6. *GOST 31108-2003. TSementy obshchestvoitelnye*. [Construction cements]. Moscow, 2003.
7. Panibratov YU. P., Staroverov V. D. *Tekhnologii betonov*. 2011. No. 1-2. p. 43-47
8. Kikas V. KH. *Izuchenie i primeneniye slantsezolnykh tsementov* [Analysis and use the ash-shade cements] : theses. Tallin, 1974. 59 p.
9. Otsmen R. E., Kikas V. KH. *Trudy Tallinskogo politekhnicheskogo instituta*. Ser. A, No. 272. 1968.
10. Bichurin M. KH. *Struktura i svoystva polimernykh kompozitsionnykh materialov, napolnennykh slantsevoy zoloy* [Structure and properties of polymeric composite materials filled with shale ash] : theses / SGTU. Saratov, 1997. 151 p.
11. Sinitsyna I. N. *Fiziko-khimicheskie osnovy tekhnologii kompozitsionnykh materialov na osnove gipsovykh vyazhushchikh i slantsevoy zoly* [Physical-chemical theory of composite materials based on plaster matrix and shale ash] : theses / SGTU. Saratov, 2000. 120 p.
12. Lahtinen P. *Fly ash mixtures as flexible structural materials for low-volume roads* : Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology. Helsinki, 2001. 102 pp.
13. Lahtinen P., Jyrävä H., Suni H. *New methods for the renovation of gravel roads*. *IRF Regional Conference, European Transport and Roads*. 1999. Lahti. 7 pp.
14. Bugrova E. A. *Napryazhenno-deformirovannoe sostoyanie iskusstvennykh osnovaniy v nelineynoy stadii ikh raboty* [Deflected mode of the foundations in nonlinear behavior phase] : theses / Vseros. gos. NII gidrotekhniki im. B.E. Vedeneeva. Saint-Petersburg, 1992. 17 p.

15. Volzhenskiy A. V., Ivanov I. A., Vinogradov B. N. *Primenenie zol i toplivnykh shlakov v proizvodstve stroitelnykh materialov* [The use of ashes and fuel slags in the building material industry]. Moscow : Stroyizdat, 1984. 255 p.
16. Guzhelev E. P., Usmanskiy YU. T. *Ratsionalnoe primeneniye zoly TETS: Rezultaty nauchno-prakticheskikh issledovaniy* [The rational use of ash from thermal power-stations: the results of scientific-practical research] / Omskiy gos. un-t. Omsk, 1998. 238 p.
17. Lahtinen P. Tuhkat huotokayttoon. Kuntatekn. – kommun-tekn. *Kunnallisteknukka*. 1997. N 5. P. 52.
18. Nekrasov A. S., Sinyak Yu. V. *Problemy prognozirovaniya*. 2007. No. 4. p. 21-52.

Full text of this article in Russian: pp. 16-21