

Bio waste 소재로부터의 마이크로 필러 추출

남기범* · 송정일**†

Extraction of Micro Filler from Bio-waste Material

Gibeop Nam*, Jung-II Song**†

ABSTRACT: This paper explain about the development of environmental friendly, low cost and stable supply material i.e., rice husk and shell were used as micro incorporating bio waste filler. Those were processed by ball mill and analyzed through micro observation by FE-SEM, EDS and particle size distribution. The obtained filler was mixed with epoxy resin for the manufacturing of CFRP composite and study tensile properties. In EDS analysis main contents of rice husk and rice husk ash are C, O and Si. When rice husk was burned C and Si ration were increased. Shell powder has C, O and Ca. It caused CaCO₃ from shell. Surface weighted mean of rice husk powder is 6.19 μm and volume weighted mean is 14.77 μm. And it has rod type particles which caused hair and husk structure parts. Surface weighted mean of rice husk ash powder is 1.55 μm and volume weighted means is 8.20 μm. Surface weighted mean of shell powder is 2.53 μm and volume weighted mean is 5.79 μm. The tensile decreased with increasing the content of micro filler in CFRP composites. In case of rice husk, the significant decrement of tensile strength was observed. and in case of shell powder, there is no effect of changes take place in tensile strength.

초 록: 본 연구에서는 친환경적이고 공급이 안정적인 소재를 찾기 위하여, Bio waste인 쌀겨와 조개 껍질에서 활용하여 마이크로 사이즈의 미세 입자를 추출하고, 추출한 입자의 크기와 형상을 분석한 후 CFRP에 첨가하여 물성의 변화를 관찰하였다. 쌀겨와 탄화쌀겨의 주요구성성분은 탄소, 산소, 규소로 이루어졌으며 탄화과정을 거치면서 탄소와 규소의 비율이 증가함을 확인하였고, 조개 껍질 분말에서는 탄소 산소와 칼슘이 검출되었으며 이는 조개 껍질의 주요구성물질인 탄산칼슘의 영향으로 보인다. 쌀겨 분말의 면적평균은 6.19 μm 체적평균은 14.77 μm으로 FE-SEM을 통하여 막대형상의 입자가 관찰되며 이는 쌀겨가 가지고 있던 껍질부분의 주름이나 표면의 털이 남아있는 형상으로 보인다. 탄화쌀겨의 분말은 면적평균은 1.55 μm 체적평균은 8.20 μm 조개 껍질 분말은 면적평균은 2.53 μm 체적평균은 5.79 μm로 분석되었으며 쌀겨분말의 경우 막대(Rod)형상의 입자들이 관찰되었고, 조개 껍질 분말의 경우 판상(Plate)의 형상을 가지는 것으로 관찰되었다. CFRP에 첨가하였을 경우 첨가량에 비례하여 물성의 하락이 관찰되었는데 그 폭이 쌀겨분말의 경우가 가장 컸으며, 조개 껍질 분말의 경우 물성하락을 거의 유발하지 않음을 확인하였다.

Key Words: 쌀겨(Rice husk), 조개껍질(Shell), 미세첨가제(Micro incorporating filler), 분말화(Powdering)

1. 서 론

탄소 섬유 강화 복합재료(CFRP)와 유리 섬유 복합재료

(GFRP)로 대표되는 섬유강화복합재료(FRP)는 높은 기계적 물성과 화학적 안정성, 가공성으로 인해 항공기에서부터 가구에 이르기까지 다양한 분야에 사용되고 있으며 점

Received 26 August 2018, received in revised form 26 September 2018, accepted 27 September 2018

*Engineering Research Center for Integrated Mechatronics and Components, Changwon National University, Changwon, Korea

**†Department of Mechanical Engineering, Changwon National University, Changwon, Korea, Corresponding author (E-mail: jsong@changwon.ac.kr)

차 그 분야를 더욱 확대하고 있다. 그러나 가혹한 환경에서 사용할 때 재료의 수명이 급격하게 낮아지는 문제와 높은 가격은 아직 FRP가 넘어야 될 한계로 작용하고 있다[1,2].

Carbon nano tube(CNT)와 Graphene nano plate(GNP)와 같은 소재는 물성이 높고 독특한 전기적 성질을 가지는 등 그 사용처가 꾸준히 늘어 가고 있으며, 나노, 마이크로 사이즈의 미세입자를 사용하여 복합재료를 제조하거나 기본 복합재료의 물성을 향상시키는 등 복합재료의 물성을 보완과 특성을 부여하기 위한 다양한 연구와 그러한 미세입자를 제조하는 방법이 연구되어왔다[3-8].

그 중 MFC, PET nano fiber, XNBR 등 다양한 입자를 탄소 섬유강화 복합재료에 첨가해서 미세입자를 활용한 물성 및 피로 수명의 연장하는 방법이 성공적으로 연구되었으나[7-10] 해당되는 미세 입자의 생산 공정이 복잡하고 가격이 높기 때문에 그 사용이 제한적인 한계가 있었다. 따라서 본 연구에서는 기존에 존재하는 마이크로, 나노 사이즈의 첨가물을 대체할 수 있는 상대적으로 저렴한 방법으로 유사한 효과를 유도할 수 있는 소재를 개발하고자 하였다.

복합재료용 천연소재는 주로 식물성 섬유를 추출하여 사용하여 왔으나, 주로 농업에 의존하여 생산하고, 주요 생산지들에서의 고유한 목적인 의복과 일상용품의 제조에 사용되며, 생산국가들의 경제적 정치적 이유로 가격 안정성의 문제와 전통적 마켓과의 가격경쟁, 정치적 올바름과 불균일한 품질 등의 문제로 새로운 소재의 필요성이 대두되었다.

Bio-waste에서 천연소재를 추출하는 방법은 기존의 천연 섬유가 가지는 가격상승과 정치적 올바름의 문제점들을 회피할 수 있으며, 생산자에게 부가적 수입을 창출 할 수 있는 기회를 제공할 수도 있다[11,12].

본 연구에서는 국내의 농업 부산물로서 대량으로 발생하는 쌀겨와 양식산업에서 발생하는 폐각을 활용하여 미세입자를 제조하고자 하였다.

쌀겨(Rice husk)는 도정 과정을 거쳐 발생한 Bio waste로 벼 낱알의 약 20% 정도가 쌀겨로 분리된다[13]. 특히 쌀겨는 낱알의 보호를 위하여 줄기나 잎 부분에 비하여 SiO₂의 함량이 높고[14,15] 국내에서 연 8만톤이 생산되는 농업 부산물로서[13] 기존의 천연소재로 사용되던 황마나 양마와 같이 수입에 의존하는 소재에 비하여 경제성이 높고, 안정적인 공급이 가능하다는 장점이 있다. 이전의 연구들에서는 쌀겨를 복합소재의 강화제로 직접 사용하는 방법은 쌀겨 특유의 길이와 형상의 문제로 복합소재로서의 활용에 한계가 발생하였지만[16,17], 분말화를 거쳐 사용하는 본 연구의 방법으로는 그 길이와 형상의 문제를 회피해 활용할 수 있다는 장점이 있다.

폐각류의 양식은 한반도의 남해안 일대에서 주로 굴, 전복과 같은 고부가가치의 품종을 위주로 수행되는 어촌의 주요 수입원중 하나이지만, 이를 통해 발생하는 폐폐각의

지자체의 고민거리 중 하나로 국내에서 매년 30만톤 이상이 발생하며 야적장에서 발생하는 악취와 해양투기 시 사막화가 문제가 되어 왔다. 이러한 폐각을 활용하고자 높은 순도의 CaCO₃를 포함하고 있는 특성을 활용하여 탈황제나 비료로 사용이 시도되었으나 뚜렷한 개선방안이 현지점에서는 없는 소재이기 때문에 이를 활용하면 쓰레기문제를 해결하면서 소재를 충당할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험

2.1 실험 재료

쌀겨는 지역의 지역의 정미소에서 공급받은 것으로 국내에서 주로 재배되는 자포니카 계열의 벼에서 도정한 부산물을 준비하였다. 분말화를 위하여 오븐에서 60도에서 3시간 건조하여 수분을 제거한 후 24시간동안 볼밀(Ball mill)을 사용하여 분쇄하였다.

탄화쌀겨(Rice husk ash)는 쌀겨가 가지는 휘발성 이취와 미생물의 증식으로 인한 변질과 부패를 막고, 균일한 구성을 가지면서 SiO₂의 비율을 향상시키기 위한 방법으로 기존의 쌀겨가 가지는 섬유질과 잔여 탄수화물을 Char화하기 위하여 오븐에서 탄화시켜 준비하였다. 탄화시간이 길어지면 SiO₂의 비율도 상승하지만[18] 소모되는 시간과 에너지 그리고 고온에서 SiO₂ 입자의 용융 등을 고려하여 220도에서 20여분간 탄화하였다. 이렇게 탄화한 경우 식물성 천연소재가 가지는 온도에 의한 변색 및 변질에서 자유로워지며 탄수화물을 비롯한 지방, 단백질과 같은 미생물로 인해 분해될 수 있는 부분을 전부 탄화시켜 부패를 차단할 수 있다.

조개껍질 분말은 기존의 방법은 굴 껍질을 볼밀로 분쇄하여 채취하였으나 그 입자의 크기가 크고 소모 시간이 높았기 때문에 조개 껍질을 알칼리수용액에서 분해하는 방법과 혼합하였고 상대적으로 폐각의 두께가 얇은 전복의 7~8 cm의 지름을 가지는 껍질을 선택하여 전복껍질의 외부 표면을 주방세제와 솔로 쉽게 제거되는 이물질들을 제거하고 헹별에 1시간가량 건조한 후 7% NaOH 수용액이 담긴 볼밀용 통에 넣어 볼밀로 분쇄하였다. 이는 폐각류의 껍질이 생성되는 과정에서 조개가 생산한 마이크로 사이즈의 탄산 칼슘을 단백질로 묶어 성장하는 점에서 착안하여 단백질을 분해하기 위한 알칼리성 수용액 방법과 약해진 접합부위에 지속적으로 충격을 가하고 그 틈에 계속적으로 알칼리성 수용액이 침투하게 하기 위한 방법으로 건식 볼 밀과 비교하여 빠르게 분말화가 가능하며 특유의 마이크로 사이즈의 판형 탄산칼슘분말을 채취할 수 있다.

2.2 복합재료의 제조

채취한 미세분말을 복합재료에 적용하여 인장강도의 변화를 관찰하기 위하여 수지에 분말을 혼합한 후

VARTM(Vacuum Assisted Resin Transfer Molding) 공법으로 적층된 섬유에 수지 주입하는 방식을 사용하였다.

기지재료는 에폭시 수지(YD-128, 국도화학)와 경화제(KBH-1089, 국도화학)를 5:4 비율로 공자전믹서를 이용해 혼합하였고 진공 탈포기를 활용하여 10분이상 수지내의 기포를 제거한 후 사용하였다. 혼합 과정에서 에폭시 수지의 경우 상온에서 점도가 높기 때문에 상대적으로 점도가 낮은 경화제에 첨가제를 먼저 혼합한 후(2000 rpm, 30 mins) 수지와 혼합(2000 rpm, 30 min, 2회)하였다.

사용된 강화제는 일방향성 탄소섬유 시트로(CARBONEX-CFW72, 207 g/m², t = 0.11, 한국카본) 탄소섬유시트를 [0/90/0/90]_s의 순서로 대칭적으로 8layers 적층 후 혼합한 수지를 주입했다. 복합재료내의 섬유비율을 높이기 위하여 히트프레스(Heat press machine)로 2 bar로 가압하면서 125°C로 2시간동안 가열하여 성형했다.

일반적으로 VARTM 방식으로는 주입과정에서 적층된 탄소섬유가 필터처럼 작용되어 첨가제의 분포가 고르게 되지 못하는 경우가 있기 때문에 일방향성 탄소섬유시트를 사용하고, 또한 별도의 적층용 접착제등을 사용하지 않고 적층했다. 이렇게 적층한 섬유간의 간격은 본 연구에서 사용된 첨가제의 크기보다 크고 직조된 섬유에 비하여 통과가 용이하다는 장점이 있으며, 이로 인해 과량 투입된 수지를 성형과정에서 가압하여 수지의 압착을 통하여 복합재료내의 섬유비율을 높여서 해결하였다.

완성된 복합재료로 인장시험 시편을 제조하였고(total length 150 mm, gage length 100 mm, width 15 mm) MTS810 (MTS, USA, 97 kN load cell)을 사용하여 cross head speed 1 mm/min으로 시험하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 FE-SEM 분석

Fig. 1에서 관찰되는 것과 같이 각각의 미세분말은 고유한 형태를 가지는 것을 확인할 수 있는데, 조개 껍질 분말은 플레이트(plate) 형태의 입자들이 다수 관찰되고, 쌀겨재의 경우 주로 구상의 형태를 가지는 반면 쌀겨분말의 경우 로드(rod)형태의 입자들이 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 조개 껍질은 앞서 서술한 취약한 단백질 접합부분이 알카리 용액에서 녹아 결합이 느슨해지면서 조개가 생성한 판 모양의 탄산칼슘으로 분해된 결과로 예상되며, 쌀겨분말의 경우에는 쌀겨를 이루고 있는 섬유질부분이 로드형태로 남은 것으로 추정된다. 탄화 쌀겨의 경우에는 섬유질이 탄화되면서 상대적으로 더 잘게 분쇄되기 때문에 로드형상이 남지 못한 것으로 보인다. 조개 껍질 분말에서 관찰되는 플레이트 형상은 쌀겨나 탄화쌀겨에 비하여 독특한 구조로 미세입자로 더 독특한 물성을 유도할 수 있을 것 기대된다.

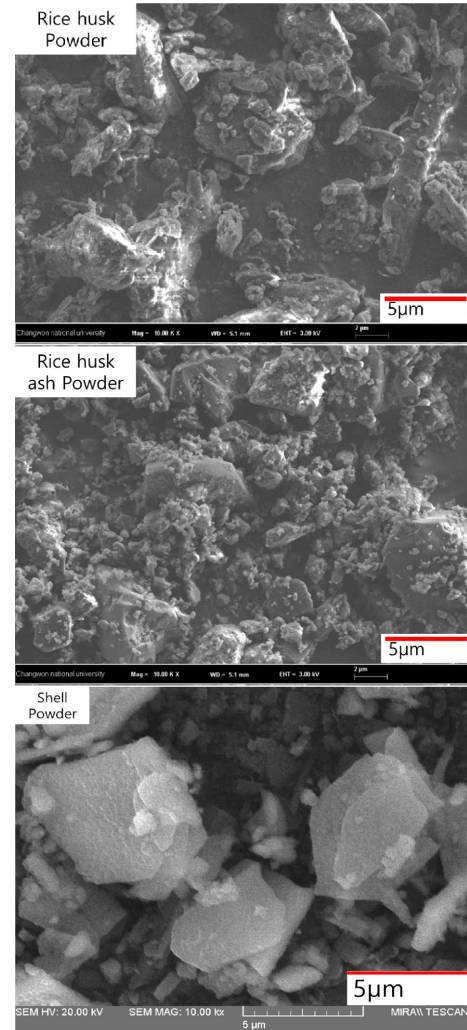


Fig. 1. FE-SEM images of rice husk powder, rice husk ash powder and shell powder

3.2 EDS 분석

Fig. 2는 각 미세입자의 성분을 EDS를 통하여 확인한 것으로 쌀겨와 쌀겨 재는 탄소와 산소 규소가 주요 구성성분인 것이 확인된다. 쌀겨의 경우 탄소(C) 58.40~58.67%, 산소(O) 36.59~37.94%, 규소(Si) 3.66~4.74%로 관측되는 반면 탄화과정을 거친 경우 C 64.88~71.32%, O 21.53~24.73% Si 7.15~10.39%로 탄소와 규소의 비율이 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄화 과정 중에 탄소와 산소는 이산화탄소나 일산화탄소로 빠져나가게 되고 남은 잔여물은 탄화되면서 상대적으로 규소계의 잔여물이 비율이 상승하게 된 것이다. 조개 껍질 분말의 경우 칼슘과 탄소, 산소로 구성된 것을 확인할 수 있는데 이는 조개 껍질이 가지고 있는 특유의 순도 높은 탄산칼슘 함유량의 영향으로 보여지고, 탄산칼슘을 묶어주고 있던 단백질은 알카리성 용액에 녹아서 제거되었기 때문에 조개 껍질에서 추출한 탄산칼슘의 순도가 올라가고 이취 역시 사라졌다.

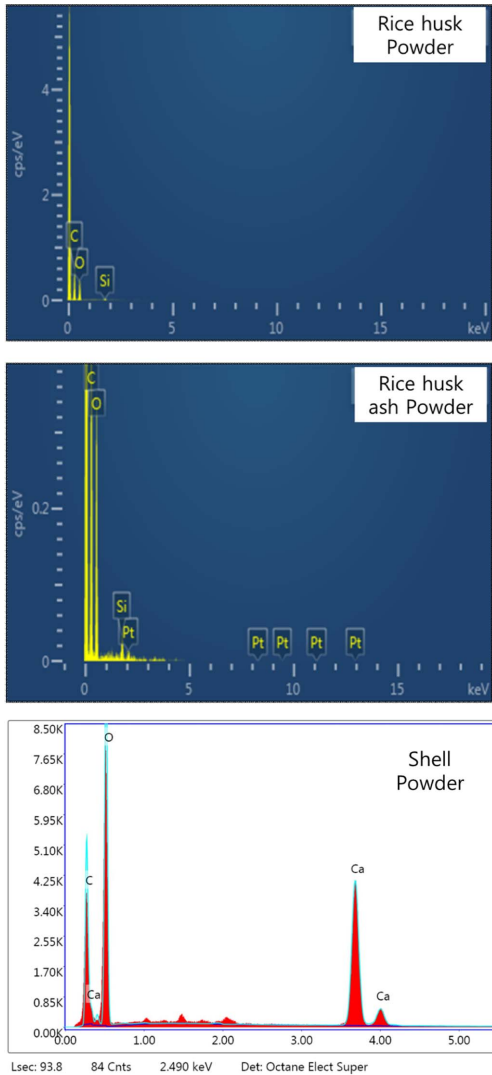


Fig. 2. EDS graphs of rice husk powder, rice husk ash powder and shell powder

3.3 입도 분석

Fig. 3는 각 미세입자의 크기를 분석한 결과로 쌀겨 분말의 면적평균은 6.19 μm 체적평균은 14.77 μm , 탄화쌀겨의 분말은 면적평균은 1.55 μm 체적평균은 8.20 μm 조개 껍질 분말은 면적평균은 2.53 μm 체적평균은 5.79 μm 로 분석되었다. 조개 껍질 분말은 FESEM 관찰에서 플레이트 형상으로 확인되었기 때문에 입도분석기로 측정된 면적에 비해서 체적은 더 작은 것이 확인되었다.

3.4 미세입자 첨가 복합재료의 인장강도

기존의 연구에서는 미세입자의 종류에 따라 특히 단일 종류의 미세입자를 CFRP에 첨가 시 피로 수명의 향상은 이루어내나 종종 인장강도의 물성이 하락하는 경우[7,10]가 있기 때문에 미세 입자를 첨가하고 물성의 하락을 파악하기 위하여 인장시험을 수행하였다.

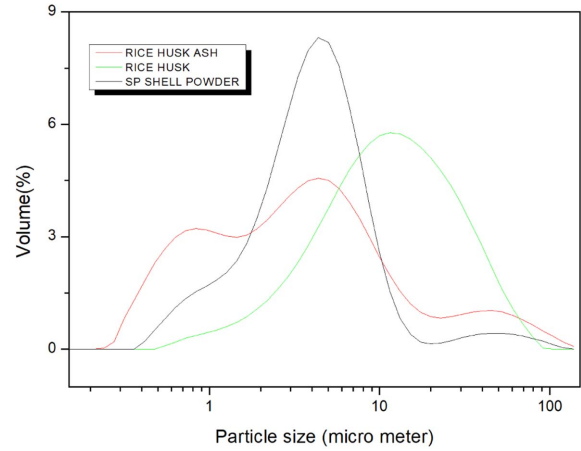


Fig. 3. Particle Size Distribution graphs of rice husk powder, rice husk ash powder and shell powder

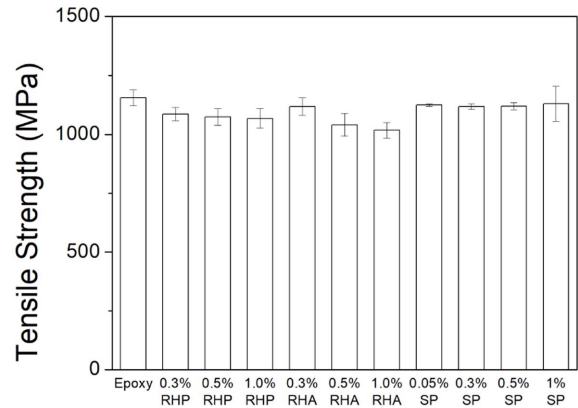


Fig. 4. Tensile strength of CFRP(Epoxy) rice husk powder(RHP), rice husk ash powder(RHA) and shell powder(SP) filler incorporated CFRP

Fig. 4는 CFRP에 첨가제를 넣은 복합재료의 인장 시험 결과로 첨가 입자에 따라 그 하락폭이 다른 것을 확인하였다. 입자의 크기가 가장 큰 쌀겨의 경우 0.3%의 인장강도가 탄화 쌀겨보다 낮았다. 두경우 모두 비율의 상승에 따른 물성 하락이 발생했으며 탄화 쌀겨의 경우가 그 하락폭이 더 큰 것을 확인할 수 있다. 조개 껍질 분말의 경우 인장강도의 하락이 매우 적게 일어났다. 이는 분말의 크기와 더불어 형상에서 오는 효과로 상대적으로 입자의 부피가 크면 복합재료의 기지재 내부에서 이물질로 작용하게 되어 물성의 하락을 야기하게 되는 것으로 추정되며, 플레이트 형상의 조개 껍질 분말이 쌀겨분말에 비해 효율적인 것으로 보인다.

입도분석 결과와 비교해보면 비교적 유사한 구성 성분과 입자의 형상을 가지고 있는 쌀겨와 탄화 쌀겨의 경우 입자의 크기가 영향을 주었다고 파악된다. 그러나 쌀겨, 탄화한 쌀겨와 조개 껍질 분말을 비교할 시 조개 껍질 분말의 면적평균은 2.53 μm 로 쌀겨분말보다는 작으나 탄화쌀겨 분말보다는 작고, 체적평균은 5.79 μm 로 3가지 첨가제 중에

가장 작기 때문에 첨가재의 체적 평균의 크기가 인장강도 하락에 영향을 준 것으로 생각된다. 따라서 상대적으로 미세입자의 네트워크를 형성하면서 인장 강도의 하락을 줄이기 위해서는 1차원적인 형상인 섬유나 2차원적 형상인 플레이트 형상의 소재를 선택하는 것으로 첨가제로 기인하는 물성하락을 저감할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 쌀겨와 조개 껍질을 사용하여, 미세입자를 제조하였으며, 미세입자의 구성성분 및 형상과 입자의 크기를 분석하고 이를 CFRP에 첨가하여 인장강도의 하락 정도를 관찰하였다.

쌀겨를 사용하여 제조하는 첨가재는 기존의 첨가재들에 비하여 높은 경제성과 안정적인 재료 수급의 가능성이 있으며, 특히 탄화한 쌀겨는 쌀겨에 비하여 특유의 이취가 사라지고, 부패로 인한 변질과 고온의 성형과정에서 생기는 변질이 발생하는 탄수화물, 지방, 단백질부분이 제거되어, 탄화된 입자로 고온의 가공과정을 거치는 열가소성 소재 복합재료의 첨가제로의 활용 가능 폭이 상승할 뿐만 아니라 입자 분쇄에 드는 시간과 비용을 낮출 수 있을 것으로 기대한다. 조개 껍질 분말의 경우 화학적 환원이나 광물의 기계적 분쇄로 추출하는 방법에 비하여 저렴하면서도 플레이트 형상의 미세한 탄산칼슘 입자를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

본 연구를 통해서 첨가재의 면적보다는 체적 크기가 인장강도 하락에 영향을 준다는 것을 확인한바 첨가재의 형상이 1차원 혹은 2차원적인 형상을 가지는 입자를 선택하는 것 유리할 것으로 분석된다.

이러한 미세 탄산칼슘분말은 난연 소재를 비롯한 다른 목적으로 적용가능범위가 향후 해당 미세입자들을 첨가한 추가적인 연구를 통하여 저렴한 미세소재를 친환경적이면서 안정적으로 공급할 수 있게 될 것으로 기대한다.

후 기

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) (Ministry of Science, ICT and Future Planning (MSIP)), (No. 2017R1C1B2012027 & 2011-0030058).

REFERENCES

1. Atta Ur Rehman Shah, Prabhakar, M.N., and Song, J.-I., "Current Advances in the Fire Retardancy of Natural Fiber and Bio-based Composites- A Review" *Int'l Journal of Precision Engineering and Manufacturing Green Technology*, Vol. 4, No. 2, 2017, pp. 247-262.
2. Satyanarayana, K.G., Arizaga, G.G.C., and Wypych, F., "Biodegradable Composites Based on Lignocellulosic Fibers—an Overview", *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, 2009, pp. 982-1021.
3. Cha, J., Kim, J.H., Ryu, H.J., and Hong, S.H., "Fabrication and Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites with Functionalized Graphene Nanoplatelets", *Composites Research*, Vol. 30, No. 5, 2017, pp. 316-322.
4. Cho, B.-G., Hwang, S.-H., and Park, Y.-B., "Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Carbon Fiber/Polycarbonate Multiscale Hybrid Composites", *Composites Research*, Vol. 29, No. 5, 2016, pp. 269-275.
5. Yoon, S.H., Kim, M.S., and Jang, S.Y., "Effects of Microcapsules on Mechanical Properties and Thermal Stability of Microcapsule Embedded Polymeric Resins", *Composites Research*, Vol. 28, No. 5, 2015, pp. 316-321.
6. De Greef, N., Gorbatikh, L., Godara, A., Mezzo, L., and Lomov, S.V., "The Effect of Carbon Nanotubes on the Damage Development in Carbon Fiber/epoxy Composites," *Carbon*, Vol. 49, 2011, pp. 4650-4664.
7. Carvelli, V., Tanaka, A., Fujii, T., and Okubo, K., "Carbon Plain Weave Textile Reinforced Epoxy Modified with Cellulose Nano Fibers: Effect of CNF Length", ICCM21, 2017.
8. Shao, Y., Yashiro, T., Okubo, K., and Fujii, T., "Effect of Cellulose Nano Fiber (CNF) on Fatigue Performance of Carbon Fiber Fabric Composites", *Composites: Part A*, Vol. 76, 2015, pp. 244-254.
9. Cavelli, V., Betti, A., and Fujii, T., "Fatigue and Izod Impact Performance of Carbon Plain Weave Textile Reinforced Epoxy Modified with Cellulose Micro-fibrils and Rubber Nanoparticles", *Composites: Part A*, Vol. 84, 2016, pp. 26-35.
10. Betti, A., Carvelli, V., Fujii, T., and Okubo, K., "Hybrid Modification of Epoxy Resin with Micro-fibrillated Cellulose and Rubber Nanoparticle: Effects on the Mechanical Properties of Carbon Plain-weave Reinforced Composite", *International Journal of Aerospace and Lightweight Structures*, Vol. 3, No. 4, 2013, pp. 473-486.
11. Prabhakar, M.N., Shah, A.R., Rao, K.C., and Song, J.-I., "Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Composites Reinforced with Waste Peanut Shell Powder as a Bio-filler", *Fibers and Polymers*, Vol. 16, No. 5, 2015, pp. 1119-1124.
12. Prabhakar, M.N., Shah, A.R., and Song, J.-I., "Fabrication and Characterization of Eggshell Powder Particles Fused Wheat Protein Isolate Green Composite for Packaging Applications", *Polymer Composites*, Vol. 37, No. 11, 2016, pp. 3280-3287.
13. Reports of the Government Office of Statistics in Korea, "Rice Produce 2017" Korea, 2017.
14. Reports of the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Japan, Vol. 59, 1992.
15. Della, V.P., Kuhn, I., and Hotza, D., "Rice Husk Ash as an Alternate Source for Active Silica Production", *Materials Letters*, Vol. 50, 2002, pp. 818-821.
16. Yang, H.-S., Kim, H.-J., Son, J., Park, H.-J., Lee, B.-J., and Hwang, T.-S., "Rice-husk Flour Filled Polypropylene Composites; Mechanical and Morphological Study", *Composite Structures*, 2017, pp. 247-262.

tures, Vol. 63, 2004, pp. 305-312.

17. Premalal, H.G.B., Ismail, H., and Baharin, A., "Comparison of the Mechanical Properties of Rice Husk Powder Filled Polypropylene Composites with Talc Filled Polypropylene Compos-

ites", *Polymer Testing*, Vol. 21, 2002, pp. 833-839.

18. Nick Zemke, Emmet Woods, "Rice Husk Ash", California Polytechnic State University, 2009.