



Зберігання та переробка продукції

УДК 661.665.1.663.584.6

© 2024

ПЕРЕРобКА ЗАЛИШКІВ РИСОВОГО ВИРОБНИЦТВА З ВИЛУЧЕННЯМ ЛІГНІНУ

Ю.Є. Скар¹, Т.В. Гриднева², І.В. Скар³, А.О. Гура⁴

¹доктор хімічних наук, професор

^{2, 4}кандидати технічних наук, доценти

³кандидат хімічних наук, доцент

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України
просп. Науки, 8, м. Дніпро, 49000, Україна

e-mail: ¹yuriy.sknar@gmail.com, ²tasya.gridneva@gmail.com,

³irinasknar202@gmail.com, ⁴hura.anna.a@gmail.com

ORCID: ¹0000-0002-1188-3684, ²0000-0002-0214-4636,

³0000-0001-8433-1285, ⁴0000-0002-7877-1257

Надійшла 20.03.2024

Мета. Розробити метод вилучення лігніну з відходів рисового виробництва за одночасної утилізації лушпиння. **Методи.** Очищене рисове лушпиння подрібнювали у відцентрово-ударному млині. Фракціонування за гранулометричним складом помелу здійснювали із використанням ситового аналізу. Екстракційне вилучення лігніну з помелу рисового лушпиння проводили за допомогою оригінальної лабораторної установки, обладнаної термостатованим реактором із пропелерною мішалкою. Для визначення хімічного складу рисового лушпиння до і після екстракційної обробки використовували метод ІЧ-спектроскопії. Ступінь вилучення лігніну з рисового лушпиння визначали з урахуванням результатів гравіметрії. **Результати.** Встановлено вплив складу екстрагенту на ступінь вилучення лігніну з рисового лушпиння. Отримано залежності ступеня вилучення лігніну від температури та тривалості процесу. Досліджено вплив середнього розміру частинок помелу рисового лушпиння на швидкість екстракції лігніну. **Висновки.** Розроблено метод вилучення лігніну з рисового лушпиння з одночасною утилізацією відходів рисового виробництва. Екстракцію лігніну пропонується проводити з використанням спиртово-кислотного розчину з концентрацією хлоридної кислоти 1,5% за температури, що не перевищує 80 °С. Максимальний ступінь вилучення лігніну становить 31%. Максимальна швидкість процесу спостерігається у разі використання помелу фракції близько 40 мкм.

Ключові слова: рисове лушпиння, ступінь вилучення, спиртово-кислотний розчин, гранулометричний склад помелу; швидкість екстракції.

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202407-09>

Лігнін — речовина природного походження, яка має складну полімерну структуру, сформовану з молекул ароматичного ряду. Лігнін утворюється внаслідок рослинного біосинтезу. Загалом це армуючий елемент, що забезпечує жорсткість та стійкість стебел і стовбурів рослин. Здебільшого лігнін локалізований у стінках клітин та міжклітинному просторі рослин. Він є зв'язуючою речовиною для целюлозних волокон і забезпечує герметичність клітинних стінок. Природні барвники, які містяться в рослинах, забарвлюють одеревенілі тканини рослин у відповідний колір.

Лігнін, який є нерегулярним полімером з розгалуженими макромолекулами, побудований переважно із залишків заміщених фенолоспиртів. З погляду хімічної будови лігнін є поняттям узагальнюючим, оскільки структура і склад лігнінів дуже різноманітні. Загальною структурною одиницею всіх видів лігніну є фенілпропан (C_9H_{10}), а відмінності між ними пов'язані з різним умістом функціональних груп. У сучасній науці лігнін прийнято визначати як складний тривимірний сітчастий полімер ароматичної природи, що утворюється в результаті поліконденсації кількох монолігнолів — коричних спиртів (паракумарового, конеферілового, сінапового) [1].

Лігнін — один із важливих продуктів хімічного виробництва, що широко застосовується в медицині, будівельній та аграрній сферах, як паливо, промислові сорбенти тощо. Лігнін є другим за величиною органічним рослинним полімером на землі. Загалом лігноцелюлозна біомаса на 15–35% складається з лігніну [2].

Лігнін можна виділяти з використанням хімічних методів, біологічної та фізичної обробки. Технічний лігнін зазвичай класифікують як крафт-лігнін, сода-лігнін, органічорозчинний лігнін, лігносульфонати, розчинний лігнін, ферментативний гідролізний лігнін або мелений лігнін [3].

Технологія переробки та делігніфікації целюлозовмісної сировини пов'язана з великими капіталовкладеннями і є доволі небезпечною в екологічному відношенні. Як альтернативне та відновлювальне джерело сировини для виробництва багатьох хімічних продуктів привабливими є багатотоннажні відходи рисопереробних заводів [4]. Рисове лушпиння вважається перспективною сировиною для отримання таких цінних компонентів, як силіцій(IV) оксид [5], силіцій карбід [6] та лігнін [7]. Для розроблення технології вилучення лігніну із залишків рисопереробного виробництва важливо розуміти кінетику делігніфікації.

Для отримання лігніну високої якості з високим виходом продукту використовують методи екстракції за допомогою органічних розчинників та лугів [8, 9]. У праці [10] запропоновано метод вилучення лігніну з рисових відходів за обробки розчином натрій гідроксиду. Екстракцію проводили в автоклаві за температури 121 °С. У лужному розчині зв'язується селективно розщеплення зв'язків β -арилового ефіру в лігноцелюлозі, що сприяє підвищенню розчинності лігніну [8]. Автори праці [11] для інтенсифікації процесу екстракції лігніну з рисових відходів використали ультразвук. Ультразвукова обробка викликає локальне підвищення температури та тиску і приводить до утворення високоактивних вільних радикалів, як-от OH^\cdot , H^\cdot , і молекул H_2O_2 . Реакційноактивні частинки прискорюють деструкцію рослинної сировини із вивільненням лігніну. Вилучення лігніну з рисового лушпиння здійснюють також у лужному середовищі за наявності пероксиду водню [12, 13]. Виділення лігніну лужним розчином, який містить пероксид водню, має ту перевагу, що може бути проведено за відносно низьких температур з доволі високим виходом продукту. Оптимальним для виділення лігніну з рисового лушпиння автори праці [12]

вважають використання лужного розчину з рН 11 і концентрацією перекису водню 1,5%. Співвідношення розчину і твердої сировини має становити 9:1 мл/г.

У праці [14] розглянуто спосіб вилучення лігніну із рисового лушпиння у лужно-етанольному розчині. Кінетику процесу досліджували за температур 140, 150 та 160 °С. Установлено, що максимального ступеня вилучення лігніну з рисового лушпиння можна досягти у разі збільшення температури до 160 °С і тривалості процесу 100 хв. Збільшити кількість вилученого лігніну з рослинної сировини можна внаслідок додавання в лужний розчин як співрозчинника етиленгліколю [15]. Кінетичні дослідження показали, що реакція делігніфікації складається зі швидкої та повільної стадій. Ці стадії характеризуються різним рівнем фрагментації, деполімеризації та солюбілізації лігніну. Приблизно 80% лігніну розчиняється швидко. Цей процес зумовлений переважно атаками нуклеофілів на ефірні зв'язки. На повільній стадії відбувається розрив зв'язків вуглець – вуглець. Високого ступеня вилучення лігніну було досягнуто за використання 30% розчину етиленгліколю з 5% NaOH.

Для екстракції лігніну із відходів рисового виробництва крім лужних розчинів запропоновано використовувати і розчини кислот, зокрема органічних. Обробка рослинної сировини сумішшю метанової та етанової кислот у співвідношенні 70:30 за температури 90 °С забезпечує можливість вилучення лігніну на рівні 46% [16]. Автори праці [17] проводили двостадійну обробку рисової соломи розчином сульфатної кислоти із вилученням силіцій(IV) оксиду і лігніну.

Мета досліджень — розробити спосіб виділення лігніну із вторинної поновлюваної сировини — відходів рисового виробництва.

Матеріали і методи досліджень. Вилучення лігніну з рисового лушпиння проводили екстракційним методом із використанням як сировини подрібненого лушпиння різних фракцій. Перед подрібненням вихідне рисове лушпиння промивали гарячою водою і просушували за

температури 90 °С до утворення сталої маси.

Вихідне рисове лушпиння покрите захисною плівкою, до складу структур якої входить силіцій(IV) оксид. Ця плівка перешкоджає проникненню екстрагента в органічну складову сировини. Для поліпшення умов екстракції очищене рисове лушпиння піддавали подрібненню у відцентрово-ударному млині. Фракціонування за гранулометричним складом помелу проводили із застосуванням ситового аналізу.

Екстракційне вилучення лігніну з рослинної сировини здійснювали за допомогою лабораторної установки, зображеної на рис. 1.

Зразок подрібненого рисового лушпиння масою 5 г поміщали в термостатований реактор 1. Доливали 50 мл екстрагента. Температуру процесу екстракції підтримували в межах від 20 до 80 °С. Тривалість процесу змінювали від 0,5 до 6 год. Реакційну суміш інтенсивно перемішували з використанням пропелерної мішалки 5. Після завершення дослідів нерозчинний залишок відфільтровували, багаторазово промивали водою до повного очищення. Промитий залишок висушували за температури 90–95 °С у повітряному середовищі до сталої маси.

Хімічний склад рисового лушпиння до і після екстракційної обробки визначали методом ІЧ-спектроскопії в частотному діапазоні 800–3500 см⁻¹ із використанням ІЧ-спектрометра Specord M-80.

Ступінь вилучення лігніну з рисового лушпиння розраховували на підставі отриманих даних ІЧ-спектроскопії, відповідно до яких екстракційна обробка зумовлює зменшення інтенсивності піків, характерних для лігніну. Для визначення ступеня вилучення лігніну використовували формулу, що враховувала зміну маси зразка до та після хімічної обробки:

$$\alpha = \frac{G_n - G_k}{G_n} \cdot 100\%,$$

де α — ступінь вилучення лігніну, % мас.;
 G_n — початкова маса дослідного зразка

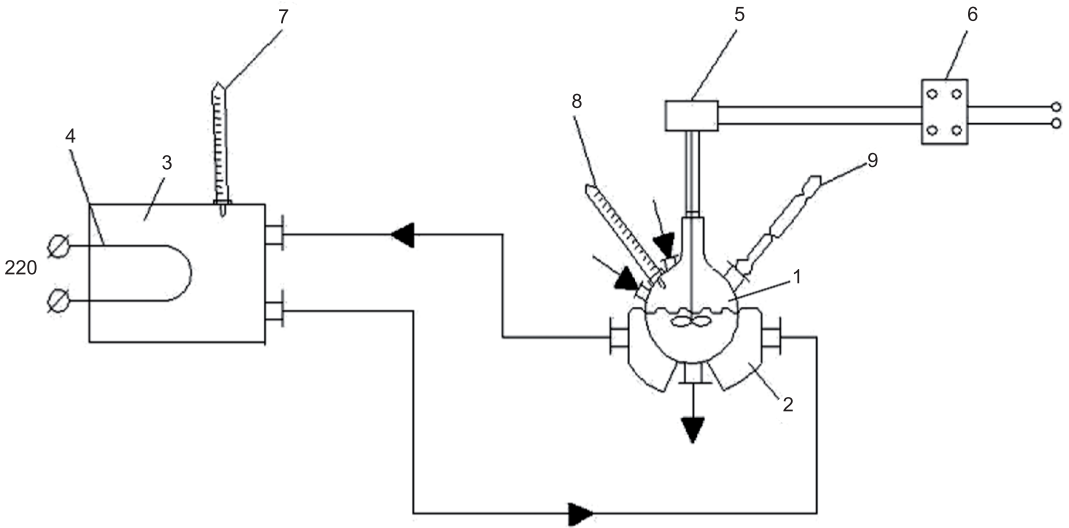


Рис. 1. Схема лабораторної установки для вилучення лігніну з рисового лушпиння: 1 — термостатований реактор; 2 — сорочка термостатована; 3 — ємність; 4 — нагрівальний елемент; 5 — мішалка з електродвигуном; 6 — трансформатор; 7 — термометр спиртовий; 8 — термометр контактний; 9 — водяний холодильник

рисового лушпиння, г; G_k — кінцева маса зразка після екстрагування, г.

Експериментальні дані обробляли методом точкового оцінювання. Всі вимірювання повторювалися послідовно не менше трьох разів. Значення вимірюваних величин усереднювали, середньоквадратичне відхилення Δx розраховували за формулою:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 \left(x_i - \frac{\sum_{i=1}^3 x_i}{3} \right)^2}{2}}$$

Величина Δx не перевищувала 5%.

Результати досліджень. Аналіз літературних джерел вказує на те, що екстракція лігніну з відходів рисового виробництва лужними розчинами має відбуватися за доволі високих температур. Мета цієї роботи полягала у розробленні методу вилучення лігніну з рисового лушпиння за помірних температур. Тому як екстрагент було обрано розчин на основі етилового спирту. Процес екстракції проводили за температури 80 °С.

Ступінь вилучення лігніну розраховували, зважаючи на зміну маси сировини

до і після екстракційної обробки рисового лушпиння, на підставі даних спектральних досліджень в інфрачервоному спектрі випромінення. Згідно з отриманими даними, в ІЧ-спектрі зразка після екстракційної обробки (рис. 2, крива 2) наявні ті самі смуги поглинання, що характерні для вихідного зразка (рис. 2, крива 1), але інтенсивність смуг поглинання при $\nu = 3000-2930 \text{ см}^{-1}$ (С-Н-зв'язок) і $\nu = 2450-2300 \text{ см}^{-1}$ (С ≡ С-зв'язок), які характерні для хімічного складу лігніну, є слабшою.

Дослідження процесу вилучення лігніну з використанням етилового спирту показали, що його ступінь зростає зі збільшенням часу обробки. Швидке зростання ступеня вилучення відбувається протягом першої години. Подальший процес характеризується повільним збільшенням цього показника. Максимального значення — 9% — він досягає за 6 год (рис. 3).

Збільшити кількість екстрагованого з рисового лушпиння лігніну можна в разі використання спиртових розчинів, що містять кислоту. Характер залежності ступеня вилучення лігніну від часу

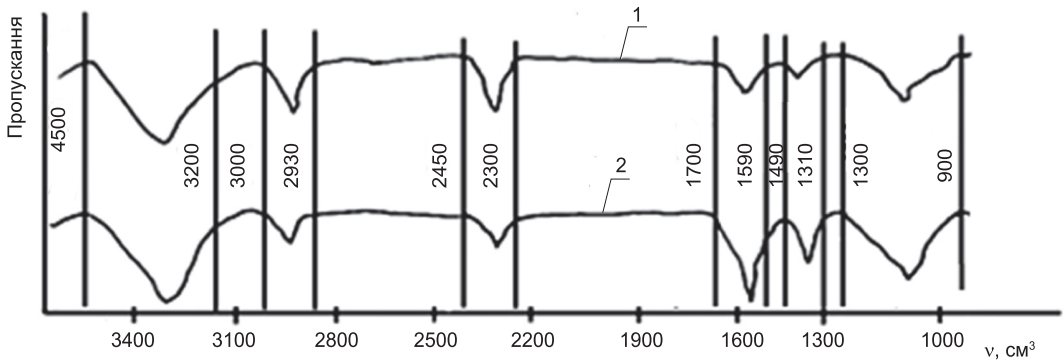


Рис. 2. ІЧ-спектри рисового лушпиння: 1 – зразок вихідного рисового лушпиння; 2 – зразок рисового лушпиння після екстракції лігніну

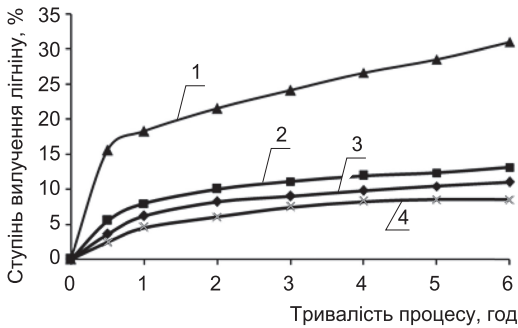


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення лігніну з рисового лушпиння від тривалості процесу за використання чистого етилового спирту та з додаванням кислот: 1 – етиловий спирт + хлоридна кислота (1,5% (мас.)); 2 – етиловий спирт + сульфатна кислота (1,5% (мас.)); 3 – етиловий спирт + оцтова кислота (1,5% (мас.)); 4 – чистий етиловий спирт

обробки рослинної сировини зберігається для спиртово-кислотних розчинів схожим на залежність, що відповідає чистому спирту. Екстракція за наявності сульфатної та оцтової кислот відбувалась із максимальним ступенем вилучення на рівні 13%. У разі додавання в етиловий спирт 1,5% (мас.) хлоридної кислоти ступінь вилучення лігніну через 6 год становив 31%. Вплив кислоти на екстракцію лігніну зумовлений тим, що іони гідрогена сприяють розриву лігно-вуглеводних зв'язків і полегшують вихід із волокон цільового продукту. Ймовірно, ступінь дисоціації хлоридної кислоти в умовах експерименту переважає

ступінь дисоціації сульфатної та оцтової кислот. Внаслідок цього активність іонів гідрогена в розчинах, що містять хлоридну кислоту, є вищою, тож ефект збільшення ступеня вилучення лігніну з рисового лушпиння в таких розчинах проявляється більшою мірою.

З урахуванням отриманих даних як екстрагент було обрано суміш етилового спирту і хлоридної кислоти. Зважаючи на залежність ступеня вилучення від концентрації хлоридної кислоти, можна зробити висновок, що зростання концентрації кислоти сприяє збільшенню ступеня вилучення (рис. 4).

Процес екстракції лігніну інтенсифікується ($\alpha = 31\%$) за додавання в етиловий спирт 1–1,5% мас. хлоридної кислоти.

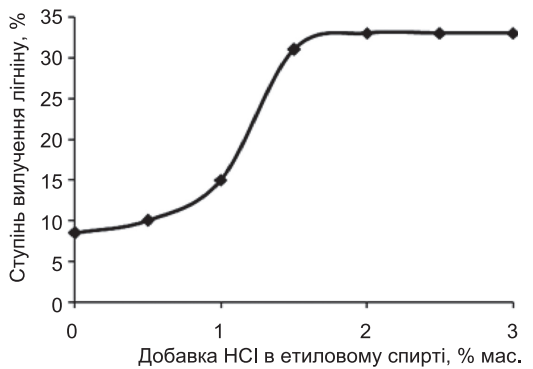


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення лігніну з рисового лушпиння від концентрації хлоридної кислоти в етиловому спирті за тривалості процесу 6 год і температури 80 °С

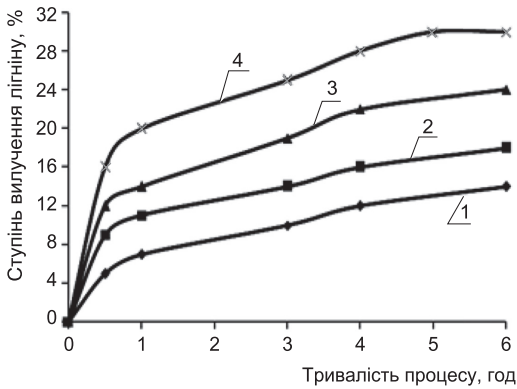


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення лігніну від температури та тривалості процесу обробки рисового лушпиння розчином спирту з 1,5% (мас.) хлоридної кислоти: $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1); $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2); $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3); $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4)

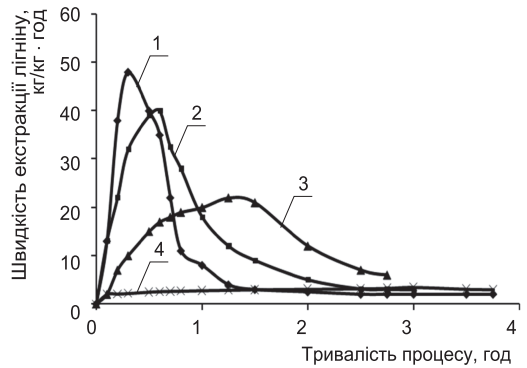


Рис. 6. Вплив розміру частинок подрібненого рисового лушпиння на швидкість екстракції лігніну розчином спирту з 1,5% (мас.) хлоридної кислоти. Розмір частинок: 40 мкм (1), 150 (2), 500 (3), 1000 мкм (4)

В інтервалі її концентрації 2–3,5% (мас.) ступінь вилучення лігніну збільшується дуже повільно, а його максимальне значення становить 33%. Отже, можна зробити висновок, що оптимальний вміст хлоридної кислоти в етиловому спирті слід підтримувати на рівні 1,5–2% (мас.), оскільки подальше збільшення її кількості практично не впливає на ступінь вилучення лігніну з рисового лушпиння.

Результати дослідження впливу температури на ступінь вилучення лігніну з рисового лушпиння за різного часу обробки рослинної сировини розчином спирту з 1,5% (мас.) хлоридної кислоти наведено на рис. 5.

Збільшення температури обробки з 20 до 80 °C зумовлює збільшення ступеня вилучення лігніну практично втричі. Подальше зростання температури за атмосферного тиску обмежується температурою кипіння екстрагенту. Збільшення часу обробки сировини до понад 6 год є недоцільним, оскільки зростання ступеня вилучення у разі подальшої обробки рисового лушпиння є несуттєвим.

Для вивчення впливу гранулометричного складу помелу рисового лушпиння на швидкість екстракції лігніну готували фракції з розміром частинок від 40 до 1000 мкм. Дослідження впливу

дисперсності попередньо подрібненого рисового лушпиння на швидкість екстракції лігніну в спиртово-кислотному екстрагенті за наявності 1,5% (мас.) хлоридної кислоти показало, що швидкість процесу зростає зі зменшенням середнього розміру частинок (рис. 6).

За середнього розміру частинок помелу 500 мкм максимальна швидкість екстракції досягається через 1,5 год обробки рисового лушпиння і становить близько 20 кг/(кг·год). Якщо використовується помел із розміром частинок 150 мкм, максимальна швидкість екстракції фіксується за 30-хвилинної обробки — вона дорівнює 40 кг/(кг·год). У разі обробки частинок із середнім розміром 40 мкм максимальне значення швидкості екстракції — 48 кг/(кг·год) — спостерігається через 20 хв після початку процесу. Характер залежності швидкості екстракції від часу обробки сировини для всіх зразків є подібним і проходить через екстремум. Пояснюється це тим, що в початковий період екстракція відбувається у поверхневому шарі частинок. Зі зменшенням вмісту лігніну в поверхневих шарах швидкість екстракції падає. Лімітуючою стадією процесу стає швидкість дифузії екстрагенту та продуктів реакції всередині частинок рисового лушпиння.

Висновки

Досліджено ступінь вилучення лігніну з рисового лушпиння за різних умов проведення процесу. Встановлено характер залежності швидкості екстракції лігніну від гранулометричного складу помелу рисового лушпиння. З'ясовано, що зменшення розміру частинок сприяє прискоренню процесу та зменшенню часу досягнення максимальної швидкості екстракції. Це пов'язано з тим, що вилучення лігніну з частинок рисового лушпиння є гетерогенним процесом, швидкість якого визначається питомою поверхнею частинок. За досягнення максимальної швидкості екстракції лімітуючою стадією процесу стає швидкість

дифузії екстрагента та продуктів реакції всередині частинок рисового лушпиння.

Розроблено метод вилучення лігніну з рисового лушпиння за помірної температури з одночасною утилізацією відходів рисового виробництва. Встановлено, що найвищий ступінь вилучення лігніну досягається за температури 80 °C і використання розчину етилового спирту в суміші з 1,5% хлоридної кислоти. Загалом ступінь вилучення лігніну зростає з підвищенням температури і збільшенням часу проведення екстракції. Його максимальна величина становить близько 31%.

Sknar Yu.¹, Hrydnieva T.², Sknar I.³, Hura A.⁴ Ukrainian State University of Chemical Technology, Ministry of Education and Science of Ukraine, 8 Nauky Ave, Dnipro, 49000, Ukraine; e-mail: ¹yuriy.sknar@gmail.com, ²tasya.gridneva@gmail.com, ³irinasknar202@gmail.com, ⁴hura.anna.a@gmail.com; ORCID: ¹0000-0002-1188-3684, ²0000-0002-0214-4636, ³0000-0001-8433-1285, ⁴0000-0002-7877-1257

Processing of rice production residues with lignin extraction

Goal. To develop a method of extracting lignin from rice production waste with simultaneous utilization of the husk. **Methods.** The cleaned rice husk was grounded in a centrifugal mill. Fractionation according to the granulometric composition of the grinding was carried out using a sieve analysis. The extraction of lignin from rice husk grinding was carried out using an original laboratory setup equipped with a thermostated reactor with a propeller stirrer. IR-spectroscopy was used to determine the chemical composition of rice husk before and after extraction. The

degree of lignin extraction from rice husk was determined taking into account the results of gravimetry. **Results.** The influence of the composition of the extractant on the degree of lignin extraction from rice husk was determined. The dependence of the degree of lignin extraction on the temperature and duration of the process was obtained. The influence of the average particle size of rice husk grinding on the rate of lignin extraction was studied. **Conclusions.** A method of extracting lignin from rice husks with simultaneous utilization of rice production waste was developed. Lignin extraction was proposed to be carried out using an alcohol-acid solution with a concentration of hydrochloric acid of 1.5% at a temperature not exceeding 80°C. The maximum degree of lignin extraction was 31%. The maximum speed of the process was observed in the case of using a grinding fraction of about 40 μm.

Key words: rice husk, degree of extraction, alcohol-acid solution, granulometric composition of grinding; extraction rate.

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202407-09>

Бібліографія

1. Lee H.V., Hamid S.B.A., Zain S.K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. *Sci. World J.* 2014. V. 2014. P. 1–20. doi: 10.1155/2014/631013

2. Mishra S. De S., Poonguzhali E., Rajesh M., Tamilarasan K. Fractionation and characterization of lignin from waste rice straw: Biomass surface

chemical composition analysis. *International J. of Biological Macromolecules.* 2020. 145. P. 795–803. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.068

3. Zhang Y., Naebe M. Lignin: A Review on Structure, Properties, and Applications as a Light-Colored UV Absorber. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021. 9(4).

- P. 1427–1442. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c06998
4. Pode R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renew Sustain Energy Rev.* 2016. 53(14). P. 68–85. doi: 10.1016/j.rser.2015.09.051
5. Sknar Y.E., Hrydnieva T.V., Sknar I.V. et al. Characteristics of silicon dioxide produced from rice husk. *J. of chemistry and technologies.* 2022. 30(1). P. 103–109. doi: 10.15421/jchemtech.v30i1.251588
6. Liashenko A., Sknar Y., Hrydnieva T. et al. Studying the kinetics of extraction treatment of rice husk when obtaining silicon carbide. *Eastern-European. J. of Enterprise Technologies.* 2020. 103. P. 25–31. doi: 10.15587/1729-4061.2020.195881
7. Mario J., Rosado J.R., Gisela M. et al. Structural Characteristics of the Guaiacyl-Rich Lignins From Rice (*Oryza sativa* L.) Husks and Straw. *Front. Plant Sci.* 2021.12. P. 640475. doi: 10.3389/fpls.2021.640475
8. Ahuja D., Kaushik A., Chauhan G.S. Fractionation and physicochemical characterization of lignin from waste jute bags: Effect of process parameters on yield and thermal degradation. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. 97. P. 403–410. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.01.057
9. Lohre C., Kleinert M., Barth T. Organosolv extraction of softwood combined with lignin-toliquid-solvolytic as a semi-continuous percolation reactor. *Biomass and Bioenergy.* 2017. 99. P. 147–155. doi: 10.1016/j.biombioe.2017.02.014
10. Shah T.A., Khalid S., Nafidi H.-A. et al. Sodium Hydroxide Hydrothermal Extraction of Lignin from Rice Straw Residue and Fermentation to Biomethane. *Sustainability.* 2023. 15. P. 8755. doi: 10.3390/su15118755
11. Dinh Vu N., Thi Tran H., Bui N.D. Lignin and Cellulose Extraction from Vietnam's Rice Straw Using Ultrasound-Assisted Alkaline Treatment Method. *International J. of Polymer Science.* 2017. V. 2014. P. 1–8. doi: 10.1155/2017/1063695
12. Ma'ruf A., Pramudono B., Aryanti N. Optimization of lignin extraction from rice husk by alkaline hydrogen peroxide using response surface methodology. *Rasayan J. Chem.* 2017. 10(2). P. 407–414. doi: 10.7324/RJC.2017.1021667
13. Ma'ruf A., Pramudono B., Aryanti N. Lignin isolation process from rice husk by alkaline hydrogen peroxide: Lignin and silica extracted. *AIP Conf. Proc.* 2017. 1823. P. 020013. doi: 10.1063/1.4978086
14. Dagnino E.P., Felissia F.E., Chamorro E., Area M.C. Studies on lignin extraction from rice husk by a soda-ethanol treatment: Kinetics, separation, and characterization of products. *Chemical Engineering Research and Design.* 2018. 129. P. 209–216. doi: 10.1016/j.cherd.2017.10.026
15. Lo C.-C., Chang Y.-W., Chen Y.-L. et al. Lignin recovery from rice straw biorefinery solid waste by soda process with ethylene glycol as co-solvent. *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 2021. 126. P. 50–57. doi: 10.1016/j.jtice.2021.07.030
16. De S., Mishra S., Poonguzhali E. et al. Fractionation and characterization of lignin from waste rice straw: Biomass surface chemical composition analysis. *International J. of Biological Macromolecules.* 2019. V. 145. P. 795–803. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.06
17. Do N.H., Pham H.H., Le T.M. et al. The novel method to reduce the silica content in lignin recovered from black liquor originating from rice straw. *Scientific Reports.* 2020. V.10. P. 21263. doi: 10.1038/s41598-020-77867-5