

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202490412 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.07.09

(22) Дата подачи заявки  
2022.09.06

(51) Int. Cl. *D04H 1/425* (2012.01)  
*D04H 1/4258* (2012.01)  
*D04H 1/4274* (2012.01)  
*D21C 3/02* (2006.01)  
*D21C 3/04* (2006.01)  
*D21C 3/26* (2006.01)  
*D21C 9/00* (2006.01)  
*D21C 9/02* (2006.01)  
*D21H 11/12* (2006.01)  
*D21H 13/24* (2006.01)

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЕВОГО МАТЕРИАЛА

(31) 20215949

(32) 2021.09.09

(33) FI

(86) PCT/FI2022/050588

(87) WO 2023/037048 2023.03.16

(71) Заявитель:

ИНФИНТЕД ФАЙБЕР КОМПАНИ  
ОЙ (FI)

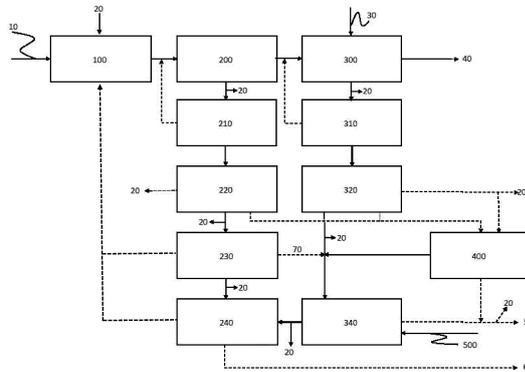
(72) Изобретатель:

Сирен Сакари, Стьернберг Мартин  
(FI)

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) В соответствии с иллюстративным аспектом настоящего изобретения предложен способ обработки волокнистого сырьевого материала, содержащего целлюлозные волокна и сложные полиэфирные волокна, включающий стадии подвергания сырьевого материала кислотной обработке и операции промывки, подвергания промытого первого модифицированного волокнистого сырьевого материала щелочной обработке для растворения по меньшей мере части сложных полиэфирных волокон и образования второго модифицированного волокнистого сырьевого материала, который подвергают разделению для отделения твердого вещества от водной жидкой фазы, содержащей растворенный материал, выделения твердого вещества после разделения, подвергания выделенного второго модифицированного сырьевого материала промывке, подвергания жидкой фазы первой стадии фильтрации с использованием микромембраны с получением первого водного пермеата, подвергания первого пермеата второй стадии фильтрации с использованием наномембраны с получением второго пермеата, выделения второго водного пермеата и его возврата на стадии щелочной обработки.



A1

202490412

202490412

A1

## СПОСОБ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЕВОГО МАТЕРИАЛА

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

**[0001]** Настоящее изобретение относится к способу обработки волокнистого сырьевого материала, содержащего целлюлозные и сложные полиэфирные волокна.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

**[0002]** В настоящее время почти все текстильные отходы после потребления направляются на сжигание или на свалки, несмотря на то, что примерно 95 процентов текстильных изделий могут быть переработаны. Лишь небольшую часть отходов производства подвергается механической переработке. С начала 2016 года в Европейском Союзе (ЕС) запрещено выбрасывать использованные текстильные изделия на свалку. Таким образом, в странах ЕС текстильные материалы и их сырье, которые не могут быть повторно использованы или переработаны, обычно сжигают на предприятиях по производству энергии.

**[0003]** Естественно, вторичная переработка была бы предпочтительнее. Рынок текстиля для одежды преимущественно основан на хлопке или полиэстере, оба из которых оказывают воздействие на окружающую среду. Выращивание хлопка, например, требует огромного количества воды, а также пестицидов и искусственных удобрений. Глобальный спрос на хлопок серьезно превышает ресурсы планеты для производства первичного материала. Поэтому важно перерабатывать бывшие в употреблении текстильные отходы. Обработка текстильных материалов с получением пригодных для повторного применения волокон известна, например, из WO 2013/124265A1, где описана регенерация материала, содержащего целлюлозу, посредством диспергирования и осаждения.

**[0004]** Один процесс, используемый для вторичной переработки текстильных отходов на основе хлопка, описан в WO 2018/197756, в котором текстильный материал подвергают щелочной экстракции, а затем дополнительно обрабатывают кислотой, чтобы вызвать по меньшей мере частичное растворение материала на основе текстиля.

- [0005]** Другая известная технология, используемая для вторичной переработки, представляет собой гидролиз волокон. Обычно ей предшествует механическое удаление металлических и твердых полимерных элементов, таких как пуговицы и молнии. Например, в WO2010/124944A1 описан способ гидролиза целлюлозы.
- 5 **[0006]** Технология Lyocell представляет собой процесс, в котором целлюлозу регенерируют посредством растворения целлюлозного исходного материала в ионной жидкости первого поколения, NMMP. Ioncell-F, разработанный на основе технологии Lyocell, представляет собой процесс регенерации, включающий растворение исходного материала с применением недавно разработанной ионной жидкости в качестве растворителя (WO2014/162062A1). В свою очередь, в 10 технологии BioCelSol используют ферментативную обработку исходного материала. Однако обе указанные технологии сконцентрированы на получении текстильных материалов из древесины.
- [0007]** Затем химически выделенную фракцию целлюлозных волокон можно 15 использовать для различных целей, включая карбамирование или прядение.
- [0008]** Из US 7662953 известен способ получения карбаматной целлюлозы из высококачественных сырьевых материалов на основе необработанной целлюлозы, таких как растворимая целлюлоза. Многостадийная технология растворения для получения карбаматной целлюлозы представлена в US 8066903, где описано, как при 20 растворении используют низкую температуру и как получают раствор посредством первоначального смачивания массы в слаборазбавленной щелочи, а затем в высококонцентрированной и сильно охлажденной щелочи.
- [0009]** Способ разделения, включающий сочетание механических и химических процессов для выделения целлюлозных волокон из текстильного 25 материала, содержащего целлюлозные волокна и другие волокна и неволокнистые элементы, описан в EP 3 511 448 A1. В таком способе текстильные материалы сначала разрезают для удаления более крупных неволокнистых посторонних элементов. Затем оставшиеся волокнистые компоненты механически обрабатывают для отделения целлюлозных волокон от нецеллюлозных волокон, затем подвергают 30 целлюлозные волокна химической обработке для удаления любых нецеллюлозных волокон, оставшихся в целлюлозных волокнах.

**[0010]** Способ выделения целлюлозной части из композиции полиэстера и целлюлозы описан в публикации международной заявки на патент WO 2020 013755 A1. В указанной заявке описан способ выделения целлюлозной части из композиции сырьевого материала, содержащей полиэстер и композицию, содержащую целлюлозу, при этом целлюлозная композиция может быть получена в процессе разделения смеси, содержащей продукты гидролиза полиэстера, получаемые в процессе разделения, пульпу, растворимую целлюлозу, бумажную целлюлозу, продукт регенерации целлюлозных волокон и бумажный продукт. В указанном способе разделения композицию полиэстера/целлюлозы приводят в контакт с гидролизующей жидкостью, содержащей щелочной раствор. Продукты гидролиза полиэстера образуются в процессе разделения и накапливаются в щелочном растворе.

**[0011]** В патенте США 4345039 описан способ выделения сложных полиэфирных волокон из текстильных отходов, содержащих полиэстер/хлопок. В указанном способе смешанный текстиль обрабатывают безводным газообразным HCl, который, не повреждая полиэстер, разрушает целлюлозный материал с образованием целлюлозного порошка и обеспечивает получение хлорированных углеводов.

## 20 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

**[0012]** Задачей настоящего изобретения является преодоление по меньшей мере некоторых проблем, связанных с известным уровнем техники, и обеспечение способа обработки волокнистого сырьевого материала, содержащего целлюлозные и сложные полиэфирные волокна.

25 **[0013]** Изобретение определяется признаками независимых пунктов формулы изобретения. Некоторые конкретные варианты реализации определены в зависимых пунктах формулы изобретения.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предложен способ обработки волокнистого сырьевого материала, включающий стадии обеспечения волокнистого сырьевого материала, содержащего целлюлозные волокна и сложные полиэфирные волокна, подвергания сырьевого материала кислотной обработке при pH менее 5 в

30

водной кислотной среде с получением первого модифицированного сырьевого материала, подвергания первого модифицированного сырьевого материала операции промывки, осуществляемой водой, подвергания промытого первого модифицированного волокнистого сырьевого материала щелочной обработке при рН

5 более 7 в щелочном варочном растворе для растворения по меньшей мере части сложных полиэфирных волокон и образования второго модифицированного волокнистого сырьевого материала, подвергания второго модифицированного волокнистого сырьевого материала разделению для отделения твердого вещества от

10 водной жидкой фазы, содержащей растворенный материал, выделения твердого вещества после разделения, подвергания выделенного второго модифицированного сырьевого материала, т.е. твердого вещества после разделения операции промывки, осуществляемой водой или водной жидкостью, подвергания жидкой фазы, т.е.

15 водной жидкой фазы после стадии разделения и/или предыдущей стадии промывки первой стадии мембранной фильтрации с использованием микромембраны с получением первой фракции отбраковки и первого водного пермеата, подвергания

первого пермеата второй стадии мембранной фильтрации с использованием наномембраны с получением второй фракции отбраковки и второго пермеата, выделения второго водного пермеата и возвращения второго водного пермеата на стадию щелочной обработки.

## КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

- [0014]** ФИГ. 1 иллюстрирует способ обработки волокнистого сырьевого материала в соответствии по меньшей мере с некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения.
- 5 **[0015]** ФИГ. 2 представляет собой график зависимости общего содержания органического углерода (ООУ) в мг/л от степени извлечения воды, т.е. % снижения массы.

## ВАРИАНТЫ РЕАЛИЗАЦИИ

- 10 **[0016]** Как упоминалось выше, задачей настоящего изобретения является обеспечение способа обработки волокнистого сырьевого материала. В настоящем изобретении было неожиданно обнаружено, что продукты гидролиза, образующиеся в результате деполимеризации сложного полиэфира, могут быть удалены из щелочного варочного раствора путем мембранной фильтрации с образованием
- 15 пермеата, который может быть возвращен на стадию щелочной обработки, улучшая экономическую эффективность с точки зрения количества щелочи, необходимого для обработки волокнистого сырьевого материала.

- [0017]** На ФИГ. 1 проиллюстрирован способ в соответствии по меньшей мере с некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения, в котором волокна 10,
- 20 полученные путем кислотной обработки волокнистого сырьевого материала, содержащего целлюлозные волокна и сложные полиэфирные волокна в водной кислотной среде с получением первого модифицированного сырья, с последующей промывкой водой, и необязательно водный поток после окисления 20 влажным воздухом (за исключением обработанных влажным окислением отходов, выходящих
- 25 из 220 и 320, и необязательно обработанных влажным окислением отходов 50) подвергают стадии 100 щелочной варки, на которой по меньшей мере часть сложных полиэфирных волокон растворяют с получением второго модифицированного волокнистого сырьевого материала, который направляют на разделение 200. После
- 30 отделения волокон 200 по меньшей мере часть водного фильтрата может быть необязательно подвергнута окислению 20 влажным воздухом. Водный поток 210 необязательно пропускают через сито для удаления крупных волокнистых частиц,

которые необязательно перенаправляют во второй поток модифицированного волокнистого сырьевого материала после щелочной варки 100 перед промывкой 200. После необязательного пропускания через сито водный поток 210 подвергают микрофльтрации через микромембрану в блоке 220 микрофльтрации с  
5 получением отбраковки и первого водного пермеата. Первая отбраковка может быть направлена на необязательную установку (400) концентрирования отбраковки. Первый водный пермеат направляют на нанофльтрацию через наномембрану в блоке 230 нанофльтрации, а отбраковку 70 направляют на диафльтрацию путем  
10 смешивания с водными пермеатами, поступающими из 320 и 400. По меньшей мере часть водного пермеата, полученного в результате микрофльтрации (220), может быть необязательно направлена на обработку влажным окислением. Отбраковку направляют на дополнительную стадию нанофльтрации через дополнительную наномембрану в блоке 340 нанофльтрации, а пермеат направляют в блок 240  
15 концентрирования, например, для блока механической паровой рекомпрессии, и по меньшей мере часть пермеата может быть необязательно направлена на обработку влажным окислением, прежде чем концентрированный пермеат, содержащий щелочной раствор, направляют на стадию 100 щелочной варки. После стадии 200  
20 разделения второй модифицированный волокнистый сырьевой материал направляют на одну или более стадий 300 промывки, где добавляют промывочную воду 30. Получают обработанный волокнистый сырьевой материал 40. По меньшей мере часть водного раствора, полученного на стадии промывки, необязательно подвергают обработке 20 окислением влажным воздухом. Водный поток 310  
25 необязательно пропускают через сито для удаления более крупных волокнистых частиц, которые необязательно перенаправляют во второй волокнистый сырьевой материал, поступающий на одну или более стадий 300 промывки. После необязательного пропускания через сито водный поток 310 подвергают микрофльтрации через микромембрану в блоке микрофльтрации 320 с  
30 получением отбраковки и первого водного пермеата. Первый водный пермеат направляют на нанофльтрацию через наномембрану в блоке 340 нанофльтрации, а отбраковку направляют на необязательное концентрирование 400 отбраковки. По меньшей мере часть водного пермеата и/или отбраковки, полученной после 320, может быть направлена на обработку влажным окислением. Блок 340 нанофльтрации необязательно имеет впускное отверстие 500 для водного потока для диафльтрации по меньшей мере части отбраковки. Щелочную отбраковку 50,

- содержащую, например, терефталат или пигменты, удаляют из блока 340 нанофильтрации и необязательно подвергают дополнительному окислению 20 влажным воздухом. Пермеат направляют из блока 340 нанофильтрации в блок 240 концентрирования. По меньшей мере часть пермеата из 340 может быть
- 5 необязательно направлена на обработку влажным окислением. После концентрирования пермеата извлеченную воду 60 удаляют из блока концентрирования и направляют на дальнейшее использование, а концентрированный пермеат, содержащий щелочной раствор, направляют на стадию 100 щелочной варки.
- 10 **[0018]** ФИГ. 2 представляет собой график зависимости общего содержания органического углерода (ООУ) в мг/л от снижения массы (СМ) в %, в соответствии с по меньшей мере некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения. Снижение массы (СМ) в % определяет эффективность разделения в системе, поскольку СМ описывает процент массы жидкости, содержащейся в пермеате на
- 15 стадии фильтрации, от массы сырья, поступающего на стадию фильтрации. Таким образом, СМ описывает количество извлеченной воды. Если значение СМ% выше оптимального, то прохождение примесей через мембрану быстро увеличивается и перевешивает преимущество регенерации щелочи. На графике показано, что по отношению к ООУ значение СМ% предпочтительно составляет максимум 70%.
- 20 Согласно одному из вариантов реализации значение СМ% находится в диапазоне 50-80%, при этом достигается снижение ООУ на 60-95%. Согласно одному из вариантов реализации максимальное количество пермеата, образующегося на первой стадии нанофильтрации (наномембранная фильтрация), получают при уровне снижения ООУ 70%, достигаемом при значении СМ 70%. Пермеат, выделенный на
- 25 первой стадии нанофильтрации, может быть использован как таковой, без его концентрирования. Более высокое снижение ООУ приводит к меньшему абсолютному количеству регенерированной щелочи. Как было сказано, более высокое значение СМ приводит к увеличению содержания примесей в концентрате, т.е. отбраковке, что приводит к необходимости увеличения площади поверхности
- 30 мембраны и к уменьшению срока службы мембран вследствие повышения давления и закупорки мембран. Кроме того, увеличение значения СМ приводит к значительному уменьшению восстановления короткоцепочечных органических кислот, таких как муравьиная кислота и молочная кислота, при этом они имеют

высокое содержание в циркуляции осадительной ванны. Уменьшение значения СМ, в свою очередь, также приводит к уменьшению количества регенерированной щелочи. Кроме того, если отбраковка после стадии фильтрации с низким значением СМ подвергается диафильтрации, это вызывает повышенную потребность в  
5 испарительном концентрировании полученного пермеата. Таким образом, оптимизируя снижение значений СМ и ООУ, задача заключается в достижении максимально возможной рециркуляции активной щелочи без примесей с сохранением получения восстановленной массы высокого качества. Высокое качество требует низкого количества примесей, цветных пигментов и т. д., чтобы  
10 избежать их влияния на расход химических веществ на стадиях кислотной и щелочной обработки или на качество получаемых волокон. В контексте настоящего описания ООУ измеряют в соответствии со стандартом SFS-EN 1484:1997, в котором ООУ определяют как нелетучий органический углерод.

**[0019]** В соответствии с иллюстративным аспектом настоящего изобретения  
15 предложен способ обработки волокнистого сырьевого материала, содержащего целлюлозные волокна и сложные полиэфирные волокна, включающий стадии подвергания сырьевого материала кислотной обработке в водной кислотной среде с получением первого модифицированного сырьевого материала, подвергания первого модифицированного сырьевого материала операции промывки, осуществляемой  
20 водой, подвергания промытого первого модифицированного волокнистого сырьевого материала щелочной обработке в щелочном варочном растворе для растворения по меньшей мере части сложных полиэфирных волокон и образования второго модифицированного волокнистого сырьевого материала, подвергания второго модифицированного волокнистого сырьевого материала разделению для  
25 отделения твердого вещества от водной жидкой фазы, содержащей растворенный материал, выделения твердого вещества после разделения, подвергания выделенного второго модифицированного сырьевого материала, т.е. твердого вещества после разделения операции промывки, осуществляемой водой или водной жидкостью, при этом получают промытое твердое вещество и жидкую фазу, содержащую  
30 промыточный раствор, подвергания жидкой фазы (фаз) первой стадии мембранной фильтрации с использованием микромембраны с получением первой фракции отбраковки и первого водного пермеата, подвергания первого пермеата второй стадии мембранной фильтрации с использованием наномембраны с получением

второй фракции отбраковки и второго пермеата, выделения второго водного пермеата и возвращения второго водного пермеата на стадию щелочной обработки.

**[0020]** Таким образом, варианты реализации изобретения относятся к способу обработки волокнистого сырьевого материала. В одном из вариантов реализации предложенный способ включает стадии обеспечения волокнистого сырьевого материала, содержащего целлюлозные волокна и сложные полиэфирные волокна, подвергания сырьевого материала кислотной обработке при рН менее 5 в водной кислотной среде с получением первого модифицированного сырьевого материала, подвергания первого модифицированного сырьевого материала операции промывки, осуществляемой водой, подвергания промытого первого модифицированного волокнистого сырьевого материала щелочной обработке при рН более 7 в щелочном варочном растворе для растворения по меньшей мере части сложных полиэфирных волокон и образования второго модифицированного волокнистого сырьевого материала, подвергания второго модифицированного волокнистого сырьевого материала разделению для отделения твердого вещества от водной жидкой фазы, содержащей растворенный материал, выделения твердого вещества после разделения, подвергания выделенного второго модифицированного сырьевого материала операции промывки, осуществляемой водой или водной жидкостью, подвергания жидкой фазы первой стадии мембранной фильтрации с использованием микромембраны с получением первой фракции отбраковки и первого водного пермеата, подвергания первого пермеата второй стадии мембранной фильтрации с использованием наномембраны с получением второй фракции отбраковки и второго пермеата, выделения второго водного пермеата и возвращения второго водного пермеата на стадию щелочной обработки.

**[0021]** В одном варианте реализации предложенный способ включает стадии обеспечения волокнистого сырьевого материала, содержащего целлюлозные волокна и сложные полиэфирные волокна, и необязательно окрашивающие вещества, пигменты, красители, органические и/или неорганические вещества. В предпочтительном варианте реализации волокнистый сырьевой материал содержит по меньшей мере 0,1% по массе, в частности по меньшей мере 1% по массе, наиболее предпочтительно 2-8% по массе, предпочтительно 2-15% по массе сложных полиэфирных волокон и до 25% по массе сложных полиэфирных волокон в расчете на сухую массу исходного материала.

**[0022]** В одном варианте реализации предложенный способ включает подвергание сырьевого материала кислотной обработке при рН менее 5 в водной кислотной среде. Предпочтительно, предложенный способ включает проведение кислотной обработки в водной неорганической или органической кислоте, в частности, в водной минеральной кислоте, такой как серная кислота, в частности, при температуре от 50 до 100 °С, предпочтительно от 60 до 95 °С, в частности, >70 °С, предпочтительно при температуре ниже 100 °С, в частности, при атмосферном давлении с получением первого модифицированного сырьевого материала. В типичном варианте реализации водная кислотная среда содержит 3-6 г кислоты на литр воды. После кислотной обработки первый модифицированный сырьевой материал предпочтительно имеет консистенцию 6-15%. В частности, кислотная обработка обеспечивает гидролиз целлюлозы, уменьшение ее молекулярной массы и полидисперсности и растворение по меньшей мере части, предпочтительно большей части кислоторастворимых металлов и кислоторастворимых азосодержащих, фосфорсодержащих и хлорсодержащих соединений, а также растворимых в водной кислоте органических соединений, например, текстильной отделки, присутствующей в волокнистом сырьевом материале. В вариантах реализации настоящего изобретения большая часть кислородрастворимых металлов обычно составляет <0,3% по массе от сухой массы сырьевого материала. В вариантах реализации настоящего изобретения большая часть кислоторастворимых азотсодержащих, фосфорсодержащих и хлорсодержащих соединений обычно составляет <0,05% по массе от сухой массы сырьевого материала. В вариантах реализации настоящего изобретения большая часть растворимых в водной кислоте органических соединений обычно составляет <1,0% по массе от сухой массы сырьевого материала.

**[0023]** В одном варианте реализации первый модифицированный сырьевой материал подвергают операции промывки, осуществляемой водой. Предпочтительно способ включает проведение операции промывки таким образом, чтобы первый модифицированный сырьевой материал имел остаточное содержание кислоты менее 5% по массе от сухой целлюлозной массы, в частности менее 1% по массе от сухой целлюлозной массы, например менее 0,5% по массе от сухой целлюлозной массы, как правило, стадию промывки проводят для минимизации переноса кислоты (и необязательно растворенных примесей, полученных из целлюлозы, в качестве общего содержания растворенного органического углерода (ООУ), составляющего

менее 1,5% по массе от сухой целлюлозной массы, нецеллюлозных растворенных органических веществ, составляющих менее 0,5% по массе от сухой целлюлозной массы, и неорганических веществ, составляющих менее 0,2% по массе от сухой целлюлозной массы) на следующую стадию. В одном варианте реализации в процессе промывки также уменьшается перенос неорганических веществ и органического углерода, что дополнительно улучшает производительность процесса рециркуляции щелочи. После промывки первый модифицированный сырьевой материал предпочтительно обезвоживают, в частности, до консистенции 30-60%. После кислотной обработки сухая целлюлозная масса представляет собой сухую массу целлюлозы и сложного полиэфира (PES). Могут присутствовать остатки нецеллюлозных или неполиэфирных волокон.

**[0024]** В одном варианте реализации после операции промывки предложенный способ дополнительно включает подвергание промытого первого модифицированного волокнистого сырьевого материала щелочной обработке при pH более 7 в щелочном варочном растворе, предпочтительно при температуре от 50 до 200 °C, предпочтительно от 95 до 140 °C, обычно от 100 до 120 °C, в частности 110 °C, в частности в течение от 30 минут до 240 минут, обычно от 60 минут до 180 минут, предпочтительно от 60 минут до 120 минут, обычно при давлении от 0,1 до 3 бар (изб.), для растворения по меньшей мере части сложных полиэфирных волокон и получения второго модифицированного волокнистого сырьевого материала, в частности, с консистенцией 6-15%. В предпочтительном варианте реализации предложенный способ включает проведение щелочной обработки в водной щелочной среде с по меньшей мере одним щелочным агентом, выбранным из неорганических и органических оснований, таких как амины, гидроксиды щелочных металлов, карбонаты щелочных металлов, сульфиды щелочных металлов, сульфид аммония, гидроксиды щелочноземельных металлов, карбонаты щелочноземельных металлов, сульфиды щелочноземельных металлов и их смесь, причем указанный щелочной агент присутствует в количестве, которое обеспечивает щелочность, соответствующую по меньшей мере 20 г/л, например, от 25 до 100 г/л NaOH, в частности от 60 до 90 г/л NaOH, и указанную щелочную обработку, в частности, проводят при температуре от 100 до 150 °C. В одном варианте реализации предложенный способ включает проведение щелочной обработки с по меньшей мере частичным использованием белого щелока из процесса варки целлюлозы.

**[0025]** Согласно одному варианту реализации, предложенный способ дополнительно включает подвержение второго модифицированного волокнистого сырьевого материала разделению для отделения твердого вещества от водной жидкой фазы, содержащей растворенный материал, нерастворенные микрочастицы и остаточные волокна. В предпочтительном варианте реализации предложенный способ включает подвержение второго модифицированного волокнистого сырьевого материала разделению для отделения твердого вещества от водной фазы в фильтре, таком как фильтр-пресс, шнековый пресс или барабанный фильтр, или в центрифуге.

**[0026]** В одном варианте реализации указанный способ дополнительно включает выделение твердого вещества после разделения. В предпочтительном варианте реализации предложенный способ включает подвержение выделенного второго модифицированного исходного материала операции промывки водой или водной жидкостью, в частности, при температуре до 100 °С. В частности, промывку проводят в оборудовании для промывки вытеснением и прессования.

**[0027]** В дополнительном варианте реализации способ включает подвержение жидкой фазы первой стадии мембранной фильтрации, в частности, для отфильтровывания твердых частиц, с использованием микромембраны, в частности одной или более мембран, с получением первой фракции отбраковки и первого водного пермеата. В одном варианте реализации перед первой стадией мембранной фильтрации предпочтительно часть, в частности, большую часть волокнистого материала, оставшегося в жидкой фазе после стадии выделения твердого вещества, удаляют из жидкости на необязательной стадии пропускания через сито. В типичном варианте реализации первую стадию мембранной фильтрации проводят при температуре от 10 до 99 °С, например, от 10 до 90 °С, в частности, при температуре от 50 до 95 °С или от 35 до 60 °С. Чем выше температура на стадии фильтрации, тем выше вязкость, что улучшает значения скорости прохождения потока. Пермеат, полученный в результате фильтрации, представляет собой высокоэнергетическую фракцию, из которой можно рекуперировать тепло. Микромембрана обычно состоит из мембранного блока, имеющего подходящий размер пор для удаления основной части нерастворенных микрочастиц, предназначенного для защиты последующего наномембранного блока. Предпочтительным типом фильтра является трубчатый тип с перекрестным потоком или динамический фильтр с перекрестным потоком, или их комбинации. Другие

возможные типы включают капиллярные и спиральные типы фильтров. Фильтрующие материалы могут представлять собой полимерные мембраны, керамические материалы или сталь с керамическим покрытием. В предпочтительном варианте реализации первую стадию мембранной фильтрации, как правило, стадию микрофильтрации, проводят с использованием мембраны, в частности, одной или более мембран, имеющих средний размер пор (диаметр пор) от 0,025 до 10 мкм или отсечение по молекулярной массе от 50 до 500 кДа. Давление, используемое на стадии микрофильтрации, предпочтительно находится в диапазоне от 2 до 6 бар изб., как правило, в диапазоне от 3 до 5 бар изб. Скорость потока обычно находится в диапазоне 10 – 400 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч, более типично, в диапазоне 100 – 350 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч. Согласно одному варианту реализации снижение массы на стадии микрофильтрации составляет 80-99%, обычно 90-97%. Микрофильтрацию предпочтительно проводят при повышенной температуре, составляющей примерно 50-95 °С. Первая фракция отбраковки обычно содержит нерастворенные частицы со средним размером, превышающим пропускную способность мембраны микрофильтрации (>0,025-10 мкм), например, первая фракция отбраковки может содержать остаточные частицы нерастворенной целлюлозы и частицы, полученные из целлюлозы, остаточные частицы нерастворенной нецеллюлозы, присутствующие в сырье, цветные пигменты и их агломераты, осадки гидроксида щелочноземельного металла, карбоната щелочноземельного металла, силиката щелочноземельного металла, сульфида щелочноземельного металла и, в частности осадки гидроксида переходного металла, карбоната переходного металла, сульфида переходного металла, фосфата переходного металла, силиката переходного металла и их смеси. Первый водный пермеат обычно содержит растворенные органические молекулы или их нерастворенные микрочастицы, например, цветные пигменты, терефталат в форме натриевой соли, спирты, такие как этиленгликоль, смолы, воски, карбоновые и гидроксикислоты и свободные жирные кислоты в форме их натриевых солей, а также неорганические ионы, такие как небольшие количества двух- и/или трехвалентных катионов, главным образом в форме растворенных гидроксидов, карбонатов, сульфидов, фосфатов или силикатов, или анионов, таких как сульфаты, хлориды, силикаты, карбонаты, фосфаты, растворенные и/или в форме микрочастиц, а также нерастворенные микро- или наночастицы, такие как микрочастицы целлюлозы или микрочастицы, полученные из целлюлозы, или нецеллюлозные микрочастицы со средним размером, меньшим, чем пропускная способность

5 мембраны микрофльтрации ( $<0,025-10$  мкм). В одном варианте реализации первую фракцию отбраковки, обычно содержащую вышеописанный состав, направляют на извлечение и очистку исходящего потока, предпочтительно для использования в интегрированном процессе химического извлечения на крафт-целлюлозном заводе, или, в качестве альтернативы, направляют в процесс химической и/или биологической очистки сточных вод.

**[0028]** В одном варианте реализации указанный способ включает подвергание первого пермеата второй стадии мембранной фильтрации, в частности, для отфильтровывания растворенных молекул, с использованием наномембраны, в частности, одной или более мембран, с получением второй фракции отбраковки и второго пермеата. Предпочтительно, вторую стадию мембранной фильтрации проводят при температуре от 10 до 70 °С, в частности, при температуре от 35 до 60 °С, в частности, от 50 до 60 °С. Наномембрана обычно состоит из мембранного блока, имеющего подходящее отсечение по молекулярной массе для удаления оставшихся нерастворенных микрочастиц и по меньшей мере части, предпочтительно большей части растворенных примесей, предназначенного для химической очистки второго пермеата для его возврата на щелочную обработку, например, первого модифицированного исходного материала. Предпочтительный тип наномембраны представляет собой спиральную мембрану, изготовленную из материалов, устойчивых к щелочам. В типичном варианте реализации вторую стадию мембранной фильтрации проводят с использованием мембраны, в частности, одной или более мембран, имеющих среднее отсечение по молекулярной массе от 50 до 1000 Да, предпочтительно от 50 до 500 Да, в частности, от 50 до 300 Да. Давление, используемое на стадии нанофльтрации, предпочтительно находится в диапазоне от 10 до 60 бар изб., как правило, в диапазоне от 15 до 35 бар изб. Скорость потока обычно находится в диапазоне 2 – 90  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ , более типично в диапазоне 4 – 35  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ . Согласно одному варианту реализации снижение массы на стадии нанофльтрации составляет 40-85%, обычно 60-80%. Второй пермеат обычно содержит тот же состав примесей, что и первый пермеат, но в пониженной концентрации. Основная цель нанофльтрации заключается в уменьшении количества цветных пигментов, экстрагируемых щелочью из исходного сырьевого материала смешанного цвета (ослабление цвета), и уменьшении количества продуктов гидролиза, образующихся из сложного полиэфира (уменьшение

содержания терефталата), и органических соединений, полученных из целлюлозы (уменьшение содержания органического углерода, снижение ООУ) с одновременным уменьшением количества растворенных неорганических веществ, таких как силикаты, что позволяет максимизировать выход перерабатываемых 5 активных щелочных соединений, таких как гидроксид натрия. Общая степень извлечения активных щелочных соединений, гидроксида натрия, предпочтительно составляет по меньшей мере 80%. В одном из вариантов реализации вторую фракцию отбраковки, обычно содержащую терефталат, цветные пигменты и их агломераты и другие продукты гидролиза, полученные из целлюлозы или сложного 10 полиэфира, такие как продукты гидролиза, полученные из полиэтилентерефталата, или примеси, полученные из материалов, не являющихся целлюлозой или сложным полиэфиром, или неорганические вещества, такие как силикат натрия, направляют на извлечение и очистку исходящего потока, предпочтительно для использования в интегрированном процессе химического извлечения на крафт-целлюлозном заводе, 15 или, в качестве альтернативы, направляют в процесс химической и/или биологической очистки сточных вод, при этом необязательно терефталат и некоторые органические вещества, такие как органические кислоты, могут быть выделены и коммерчески использованы).

**[0029]** В одном варианте реализации предложенный способ включает выделение второго водного пермеата. В предпочтительном варианте реализации 20 второй водный пермеат выделяют и концентрируют путем удаления избытка воды для регулирования подходящего уровня концентрации активной щелочи, например, концентрации гидроксида натрия, для внутренней рециркуляции. В одном варианте реализации указанный способ включает стадию рециркуляции второго водного 25 пермеата, имеющего подходящую концентрацию активной щелочи, такой как гидроксид натрия, на стадию щелочной обработки.

**[0030]** В дополнительном варианте реализации предложенный способ включает окисление влажным воздухом по меньшей мере одного, предпочтительно одного или более из следующих водных потоков:

- 30
- промывочная вода после процесса промывки,
  - водная жидкая фаза после стадии разделения,

- первый водный пермеат после первой стадии мембранной фильтрации и
- второй водный пермеат после второй стадии мембранной фильтрации,

необязательно вместе с по меньшей мере одной, предпочтительно одной или более из первой и второй фракций отбраковки. Во время окисления влажным воздухом по меньшей мере часть взвешенного или растворенного материала в упомянутых водных потоках окисляют газообразным кислородом, озоном или пероксидом водорода, или их смесью при повышенной температуре. Обработка влажным окислением способна разрушать цвет (пигменты) в водных потоках уже в умеренных условиях. В одном варианте реализации обработка при 145 градусах Цельсия и 5 бар кислорода является достаточной для достижения требуемого ослабления цвета. Ослаблению цвета может способствовать повышение давления кислорода. Цветные пигменты подвергаются окислительному разложению, в результате которого разрушается сопряженная структура молекул пигмента, которая обеспечивает видимый цвет пигмента. Помимо устранения цвета, влажное окисление обеспечивает разложение соединений, полученных из целлюлозы, такие как карбоновые кислоты, присутствующих в водном потоке. Это может быть обнаружено по заметному снижению содержания C6-C4 кислот. Соответственно, увеличивается концентрация C1-C2 кислот. При окислительной обработке происходит одновременное расходование активной щелочи в среде. Для окисления терефталата требуется более высокая температура, чем 180 градусов по Цельсию, и или более высокое давление кислорода, чем 15 бар (при 180 градусах по Цельсию).

**[0031]** В одном варианте реализации предложенный способ включает рециркуляцию на стадию щелочной обработки, необязательно после окисления влажным воздухом, в дополнение ко второму водному пермеату, по меньшей мере, одного, предпочтительно, одного или более из следующих водных потоков:

- промывочная вода после процесса промывки,
- водная жидкая фаза после стадии разделения, и
- первый водный пермеат после первой стадии мембранной фильтрации.

**[0032]** Проведение влажного окисления, предпочтительно в отношении первого водного пермеата перед наномембраной, обеспечивает увеличение емкости наномембраны в качестве предварительной очистки.

**[0033]** В конкретном варианте реализации предложенный способ включает рециркуляцию второго водного пермеата на стадию щелочной обработки первого модифицированного волокнистого сырьевого материала. Ослабление цвета и уменьшение содержания органического углерода обеспечивают возможность рециркуляции регенерированной щелочи. Без уменьшения содержания цветных пигментов и органического углерода указанные загрязняющие вещества накапливаются в процессе, что приводит к более высокому переносу с одной стадии процесса на последующие стадии. Загрязняющие вещества могут осаждаться или иным образом нарушать определенную стадию процесса, например, слишком большое количество цветного пигмента или органических веществ переносится на стадию отбеливания, что либо увеличивает расход активных отбеливающих химических веществ, либо уменьшает белизну отбеленного продукта. Второй водный пермеат обычно содержит очищенные активные щелочные соединения, такие как гидроксид натрия, с уменьшенным количеством растворенных органических молекул или их нерастворенных микрочастиц, например, цветных пигментов, терефталата в форме натриевой соли, спиртов, таких как этиленгликоль, карбоновые и гидроксикислоты в форме их натриевых солей, и неорганических ионов, таких как небольшие количества двух- и/или трехвалентных катионов, главным образом в форме растворенных гидроксидов, карбонатов, сульфидов, фосфатов или силикатов, или анионов, таких как сульфаты, хлориды, силикаты, карбонаты, фосфаты, растворенные и/или в форме микрочастиц, а также нерастворенных микро- или наночастиц, таких как микрочастицы целлюлозы или микрочастицы, полученные из целлюлозы, или нецеллюлозные микрочастицы со средним размером, меньшим, чем пропускная способность мембраны нанофильтрации (50-1000 Да).

**[0034]** В дополнительном варианте реализации предложенный способ включает концентрирование, в частности, путем выпаривания, одного или более водных потоков, выбранных из промывочной воды после процесса промывки, водного фильтрата после стадии фильтрации, первого водного пермеата после первой стадии мембранной фильтрации и второго водного пермеата после второй

стадии мембранной фильтрации, до эффективной щелочности, соответствующей по меньшей мере 20 г/л, например, от 25 до 100 г/л NaOH, предпочтительно от 60 до 90 г/л NaOH, перед возвратом указанного потока на стадию щелочной обработки. В одном из вариантов реализации один или более водных потоков выделяют, смешивают друг с другом и концентрируют путем выпаривания для удаления избытка воды.

**[0035]** В одном варианте реализации указанный способ включает подвергание по меньшей мере части второй фракции отбраковки диафильтрации на второй стадии наномембранной фильтрации, причем указанную диафильтрацию проводят, например, с использованием воды или водного потока после технологической стадии, такого как исходящий поток, фильтрат или надосадочная жидкость. Диафильтрацию обычно проводят для максимальной регенерации щелочи из второй фракции отбраковки.

**[0036]** В одном варианте реализации предложенный способ включает выделение по меньшей мере одной, предпочтительно как первой, так и второй фракции(й) отбраковки, содержащей(их) по меньшей мере один из терефталата, цветных пигментов и другого источника органического углерода, и необязательно подвергание ее (их) дополнительной обработке, например, с использованием биологической очистки или окисления влажным воздухом, или на интегрированном целлюлозном заводе. Дополнительная обработка одной или более фракций, содержащих терефталат. В одном варианте реализации первую и/или вторую фракцию(и) отбраковки направляют на извлечение и очистку исходящего потока, предпочтительно для использования в интегрированном процессе химического извлечения на крафт-целлюлозном заводе или, в качестве альтернативы, направляют в процесс химической и/или биологической очистки сточных вод.

**[0037]** В конкретном варианте реализации предложенный способ включает обеспечение волокнистого сырьевого материала, содержащего текстиль смешанного цвета. В предпочтительном варианте реализации указанный способ включает подвергание твердого вещества после разделения отбеливанию, например, отбеливанию, осуществляемому с помощью окислителя или комбинации окислителей, например, выбранных из группы озона, пероксидных и пероксосоединений, или восстановителя, такого как дитионит натрия, или их

комбинации. Отбеливание особенно предпочтительно для устранения цвета в тех вариантах реализации, в которых волокнистый сырьевой материал содержит текстиль смешанного цвета.

**[0038]** В одном варианте реализации указанный способ включает растворение  
5 твердого вещества после разделения, предпочтительно, указанный способ включает  
растворение твердого вещества после разделения с помощью растворителя  
целлюлозы и/или в присутствии агента, вызывающего дериватизацию. Подходящие  
растворители целлюлозы включают NMMO (N-метилморфолин-N-оксид),  
используемый в традиционном способе Lyocell, или растворители целлюлозы на  
10 основе ионной жидкости, подходящие для применения в способах получения  
волокон типа Lyocell или модифицированных волокон типа Lyocell; аммиакатные  
комплексы металлов, например, аммиакатный комплекс меди, используемый в  
способе Cupro, или реагент Швейцера, тартратный комплекс железа, или реагент  
Zincohex (раствор гидроксида (трис(этилендиамин)цинка)); гидроксид натрия или  
15 цинкат натрия. Каждый из указанных растворителей может быть использован с  
органическими поверхностно-активными агентами и/или мочевиной и/или  
тиомочевиной или без них. Подходящие агенты, вызывающие дериватизацию,  
включают, например, дисульфид углерода в вязкозных или модальных процессах  
или мочевины в процессе получения карбамата целлюлозы.

**[0039]** В дополнительном варианте реализации предложенный способ  
20 включает использование твердого вещества после разделения в качестве исходного  
материала для получения прядильного карбамата целлюлозы. В одном варианте  
реализации твердое вещество после разделения содержит менее 1% по массе, в  
частности менее 0,5% по массе терефталата. В одном из вариантов реализации часть  
25 терефталата может присутствовать в форме его полимеров, например, в полимерной  
форме соответствующего сложного полиэфира, например, в результате  
просачивания варочного раствора в варочный котел вследствие неполного контакта  
между сырьем и варочными реагентами. Как правило, твердое вещество, содержащее  
менее 0,5% по массе терефталата, подходит в качестве исходного материала для  
30 получения полимера карбамата целлюлозы и последующего получения прядильного  
карбамата целлюлозы и прядильного раствора карбамата целлюлозы из полимера  
карбамата целлюлозы. В одном варианте реализации выпаренный щелок,  
полученный из водной жидкой фазы после стадии разделения, возвращенный на

щелочную обработку, демонстрирует ослабление цвета на по меньшей мере 90%, предпочтительно на по меньшей мере 95% относительно поглощения при длине волны 430 нм. Чем ниже содержание цветного пигмента в циркуляции осадительной ванны, тем меньше количество вещества, переносимого массой на следующие 5 стадии промывки и далее на последующее отбеливание. Таким образом, низкое содержание цветных пигментов, например, снижает расход отбеливающих химических веществ. Некоторые цветные пигменты могут растворяться в осадительной ванне при высоких температурах, при этом они не обязательно могут быть удалены водой при уменьшении содержания щелочи.

10 **[0040]** В одном варианте реализации концентрированный щелок, полученный путем концентрирования, в частности, путем выпаривания одного или более водных потоков, выбранных из промывочной воды после процесса промывки, водного 15 фильтрата после стадии фильтрации, первого водного пермеата после первой стадии мембранной фильтрации и второго водного пермеата после второй стадии мембранной фильтрации, до возврата указанного потока на стадию щелочной 20 обработки демонстрирует снижение общего содержания органического углерода в расчете на цветные пигменты и продукты разложения целлюлозы, составляющее 90% по массе. Таким образом, в одном из вариантов реализации выпаренный щелок демонстрирует снижение общего содержания органического углерода в расчете на 25 цветные пигменты и продукты распада целлюлозы и сложного полиэфира на по меньшей мере 60% по массе, предпочтительно на по меньшей мере 65% по массе, предпочтительно на примерно 70% по массе.

**[0041]** Другие варианты реализации относятся к твердому веществу, получаемому способом из вышеописанных вариантов реализации. В одном варианте 25 реализации твердое вещество, получаемое предложенным способом, содержит менее 1% терефталата и его полимеров в пересчете на сухую массу сырьевого материала, в частности, менее 0,5% терефталата и его полимеров в пересчете на сухую массу материала и по меньшей мере 95% целлюлозных волокон в пересчете на сухую массу сырьевого материала. В дополнительном варианте реализации целлюлозные 30 волокна предпочтительно представляют собой хлопковые волокна. В конкретном варианте реализации целлюлозные волокна имеют конечную вязкость после кислотной стадии и щелочной стадии в диапазоне от 200 до 500 мл/г, предпочтительно от 250 до 500 мл/г, предпочтительно от 250 до 450 мл/г, в

частности, от 300 до 350 мл/г (на основании измерения вязкости с использованием CED в соответствии с модифицированным стандартом ISO 5351).

**[0042]** Следующий неограничивающий пример иллюстрирует по меньшей мере некоторые варианты реализации настоящего изобретения:

#### 5 **Пример 1** Химическая предварительная обработка

**[0043]** Переработанные отсортированные хлопковые текстильные отходы смешанных цветов с вязкостью, измеренной с использованием CED (медь-этилендиаминового комплекса) 750 мл/г (модифицированный стандарт ISO 5351), содержащие 8,8% нецеллюлозных волокон (главным образом, полиэстер и следовые количества нейлона), механически разрезали для разрушения структуры ткани с получением частиц, имеющих средний размер волокон 6 мм. Измельченный материал (размер партии 295 кг высушенных на воздухе измельченных текстильных отходов) подвергали кислотной предварительной обработке в варочном котле с контуром средней консистенции, выполненном с возможностью переработки пульпы средней консистенции на основе древесных волокон. Главная часть контура состояла из напорной трубы и соответствующего насоса для средней консистенции. На первой кислотной стадии измельченный материал обрабатывали серной кислотой при 95 °С в течение 70 минут; использовали отношение жидкости к твердому веществу 10 к 1, исходная загрузка кислоты составляла 5,0 г/л, и конечная концентрация кислоты в конце варки составляла 4,3 г/л. Значение рН последнего промывочного раствора составляло 3,2 при измерении в промывочном фильтрате, что соответствует 0,6 г свободной серной кислоты на килограмм сухого материала, обработанного кислотой. Волокнистую суспензию средней консистенции в кислотном варочном растворе пропускали через химический смеситель и возвращали в верхнюю часть питающей трубы. Поток в контуре контролировали, регулируя скорость насоса и обходя контур, направляя часть потока обратно в нижнюю часть напорной трубы. Обходной поток регулировали регулирующим клапаном, подходящим для суспензии волокна. Вязкость материала, обработанного кислотой, составляла 315 мл/г (на основании измерения вязкости с использованием CED в соответствии с модифицированным стандартом ISO 5351). Средний выход кислотной стадии составлял 89% твердых веществ в расчете на материал, высушенный в печи.

**[0044]** На второй, щелочной стадии промытый, обработанный кислотой

волокнистый исходный материал подвергали химической обработке в реакторе высокого давления, оснащённом насосом средней консистенции, гидроксидом натрия при 110 °С в течение 120 минут, использовали отношение жидкости к твёрдому веществу 13 к 1, исходная загрузка щелочи составляла 71,7 г/л, конечная концентрация щелочи в конце варки составляла 63,7 г/л. Средний выход щелочной стадии составлял 86% твёрдых веществ в расчёте на материал, высушенный в печи.

**[0045]** Обработанный щелочью волокнистый сырьевой материал подвергали разделению для отделения твёрдого вещества от водной жидкой фазы, содержащей растворенный материал и нерастворенные частицы. Выделенный исходный материал дополнительно подвергали операции промывки, осуществляемой водой. Отделенное твёрдое вещество обезвоживали на шнековом прессе до содержания сухого вещества 55% по массе. Отделенная и выделенная водная жидкая фаза имела следующий состав: значение рН 13,4, проводимость 250 мСм/см, общая концентрация твёрдых веществ 740 мг/л (методом гравиметрии с использованием мембраны с размером пор 1 мкм), мутность 210 NTU, поглощение 8,8 (цвет определяется как поглощение раствора при длине волны 430 нм, измеренное спектрофотометром в видимой области), ООУ 15000 мг/л, общее эффективное содержание щелочи в пересчёте на гидроксид натрия 63,7 г/л (на основе кислотно-основного титрования соляной кислотой и потенциометрического обнаружения конечной точки), концентрация муравьиной кислоты 2,4 г/л, концентрация молочной кислоты 1,0 г/л, концентрация 3,4-дидезоксипентоновой кислоты 1,3 г/л, концентрация терефталевой кислоты 4,5 г/л, концентрация β-(глюко)изосахариновой кислоты 7,6 г/л, концентрация α-(глюко)изосахариновой кислоты 2,8 г/л, концентрация кальция (Ca) 53 м.д., концентрация магния (Mg) <20 м.д., концентрация железа (Fe) <30 м.д., концентрация фосфора (P) <20 м.д., концентрация меди (Cu) <2 м.д., концентрация кремния (Si) <50 м.д., концентрация алюминия (Al) <100 м.д. и концентрация марганца (Mn) <5 мг.

**[0046]** Выделенную водную жидкую фазу с вышеупомянутым составом направляли на первую фильтрацию с микромембраной. В качестве устройства для микромембраны использовали Optifilter CR-250. Optifilter CR-250 имел две плоские листовые мембраны с ротором между мембранами для увеличения скорости поперечного потока на поверхности мембран. Использовали мембрану с размером пор 0,05 мкм и общей площадью фильтрации 0,09 м<sup>2</sup>. Пермеат после Optifilter CR-

250 направляли во второй процесс фильтрации с наномембраной. Давление фильтрации, используемое в Optifilter CR-250, составляло 2 бар с целевой скоростью потока 200 LMН (литр на м<sup>2</sup> в час). Температура фильтрации составляла 52 – 60 градусов по Цельсию, а объем сырья составлял 50 л. Фильтрацию проводили до

5 максимально возможного значения СМ (снижение массы в %). Средняя скорость потока при давлении от 2 бар до СМ 84% составляла 230 LMН. Пермеат, прошедший через микромембрану, имел следующий состав: значение рН 13,4, проводимость 240 мСм/см, поглощение 6,4 (цвет определяется как поглощение раствора при длине волны 430 нм, измеренное спектрофотометром в видимой области), ООУ 13760 мг/л,

10 общее эффективное содержание щелочи в пересчете на гидроксид натрия 63,0 г/л (на основе кислотно-основного титрования соляной кислотой и потенциометрического определения конечной точки), концентрация муравьиной кислоты 2,4 г/л, концентрация молочной кислоты 1,0 г/л, концентрация 3,4-дидезоксипентоновой кислоты 1,3 г/л, концентрация терефталевой кислоты 4,5 г/л, концентрация β-

15 (глюко)изосахариновой кислоты 7,6 г/л, концентрация α-(глюко)изосахариновой кислоты 2,8 г/л, концентрация кальция (Ca) <50 м.д., концентрация магния (Mg) <20 м.д., концентрация железа (Fe) <30 м.д., концентрация фосфора (P) <20 м.д., концентрация меди (Cu) <2 м.д., концентрация кремния (Si) <50 м.д., концентрация алюминия (Al) <100 м.д. и концентрация марганца (Mn) <5 мг.

20 **[0047]** Выделенный водный жидкий пермеат, полученный в результате микрофильтрации с помощью микромембраны с вышеупомянутым составом, направляли на вторую фильтрацию с наномембраной. Нанофильтрацию проводили с помощью модуля фильтрации SEPA, оснащенного блоком измерения циркуляции потока, и выбирали спирально намотанную мембрану с отсечением по молекулярной

25 массе 100 Да и площадью мембраны 1,6 м<sup>2</sup>. Средняя скорость потока при СМ 50%, СМ 60%, СМ 70% и СМ 80% составляла ~ 14 LMН, ~ 13 LMН, ~ 11 LMН и ~ 7 LMН, соответственно. Давление фильтрации составляло 20 бар с целевой скоростью потока 15 LMН (литр на м<sup>2</sup> в час). Температура фильтрации составляла 50 градусов Цельсия. Пермеат, прошедший через наномембрану при СМ 70%, имел следующий

30 состав: значение рН 13,6, проводимость 260 мСм/см, поглощение 0,37 (цвет определяется как поглощение раствора при длине волны 430 нм, измеренное спектрофотометром в видимой области), ООУ 3450 мг/л, общее эффективное содержание щелочи в пересчете на гидроксид натрия 58,6 г/л (на основе кислотно-

основного титрования соляной кислотой и потенциометрического определения конечной точки), концентрация муравьиной кислоты 2,7 г/л, концентрация молочной кислоты 1,3 г/л, концентрация 3,4-дидезоксипентоновой кислоты 0,9 г/л, концентрация терефталевой кислоты 0,6 г/л, концентрация  $\beta$ -(глюко)изосахариновой кислоты 2,1 г/л, концентрация  $\alpha$ -(глюко)изосахариновой кислоты 0,8 г/л, концентрация кальция (Ca) <50 м.д., концентрация магния (Mg) <20 м.д., концентрация железа (Fe) <30 м.д., концентрация фосфора (P) <20 м.д., концентрация меди (Cu) <2 м.д., концентрация кремния (Si) <50 м.д., концентрация алюминия (Al) <100 м.д. и концентрация марганца (Mn) <5 мг. Пермеат, полученный после фильтрации через микромембрану на первой стадии и наномембрану на второй стадии при значении СМ 70%, имел расчетное снижение ООУ 77% и ослабление цвета >95%.

**[0048]** Следует понимать, что описанные варианты реализации настоящего изобретения не ограничены конкретными структурами, технологическими стадиями или материалами, описанными в настоящем документе, а распространяются на их эквиваленты, как понятно специалистам в соответствующей области техники. Следует также понимать, что терминология, применяемая в настоящем документе, использована только для описания конкретных вариантов реализации и не является ограничивающей.

**[0049]** Ссылка по всему описанию настоящего изобретения на один из вариантов реализации или вариант реализации означает, что конкретный признак, структура или характеристика, описанные в связи с вариантом реализации, включены по меньшей мере в один вариант реализации настоящего изобретения. Таким образом, выражения «в одном варианте реализации» или «в варианте реализации», встречающиеся в различных местах описания настоящего изобретения, не обязательно относят к одному и тому же варианту реализации. Если ссылка на числовое значение сделана с использованием такого термина как, например, примерно или по существу, то описано также указанное точное числовое значение.

**[0050]** В данном контексте множество объектов, структурных элементов, композиционных элементов и/или материалов может быть представлено для удобства в общем списке. Однако такие списки следует толковать так, как если бы каждый член списка был специально указан как отдельный и уникальный элемент. Таким образом, ни один отдельный признак такого списка не должен быть

истолкован как фактический эквивалент любого другого признака того же списка только на основании их представления в общей группе без указаний на обратное. Кроме того, в настоящем документе могут быть упомянуты различные варианты реализации и примеры настоящего изобретения, а также альтернативные варианты различных его компонентов. Следует понимать, что такие варианты реализации, примеры и альтернативные варианты не следует толковать как фактические эквиваленты друг друга, а следует понимать как отдельные и независимые формы представления настоящего изобретения.

**[0051]** Кроме того, описанные признаки, структуры или характеристики могут быть объединены любым подходящим образом в одном или более вариантах реализации. В следующем описании представлены различные конкретные детали, такие как примеры длин, ширин, форм и т.д., для обеспечения полного понимания вариантов реализации настоящего изобретения. Однако специалистам в соответствующей области техники понятно, что настоящее изобретение может быть осуществлено на практике без одной или более указанных конкретных деталей или с применением других способов, компонентов, материалов и т.д. В других случаях не показаны или подробно не описаны общеизвестные структуры, материалы или технологические стадии во избежание затруднения понимания аспектов настоящего изобретения.

**[0052]** Несмотря на то, что приведенные выше примеры иллюстрируют принципы настоящего изобретения в одном или более конкретных применениях, специалистам в данной области техники понятно, что могут быть сделаны различные модификации формы, применения и деталей воплощения без проявления изобретательских способностей и без отступления от принципов и концепций настоящего изобретения. Соответственно, не предусмотрено иного ограничения настоящего изобретения, кроме формулы изобретения, приведенной ниже.

**[0053]** Глаголы «содержать» и «включать» использованы в настоящем документе в качестве открытых ограничений, которые не исключают и не требуют существования также неуказанных признаков. Признаки, указанные в прилагаемой формуле изобретения, можно свободно комбинировать друг с другом, если специально не указано иное. Кроме того, следует понимать, что применение терминов в форме единственного числа в настоящем документе не исключает формы множественного числа.

## ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

- [0054]** По меньшей мере некоторые варианты реализации настоящего изобретения находят промышленное применение для вторичной переработки волокнистых материалов, в частности, для вторичной переработки предметов
- 5 одежды и текстиля, при этом новые волокна получают из прядильного карбамата целлюлозы после механической и химической обработки сырьевых волокнистых материалов, содержащих целлюлозные и сложные полиэфирные волокна.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

1. Способ обработки волокнистого сырьевого материала, включающий стадии
- 5 обеспечения волокнистого сырьевого материала, содержащего целлюлозные волокна и сложные полиэфирные волокна;
- подвергания сырьевого материала кислотной обработке при рН менее 5 в водной кислой среде с получением первого модифицированного сырьевого материала;
- подвергания первого модифицированного сырьевого материала операции промывки,
- 10 осуществляемой водой;
- подвергания промытого первого модифицированного волокнистого сырьевого материала щелочной обработке при рН более 7 в щелочном варочном растворе для растворения по меньшей мере части сложных полиэфирных волокон и образования второго модифицированного волокнистого сырьевого материала;
- 15 подвергания второго модифицированного волокнистого сырьевого материала разделению для отделения твердого вещества от водной жидкой фазы, содержащей растворенный материал;
- выделения твердого вещества после разделения;
- подвергания выделенного второго модифицированного сырьевого материала
- 20 операции промывки, осуществляемой водой или водной жидкостью;
- характеризующийся тем, что**
- жидкую фазу подвергают первой стадии мембранной фильтрации с использованием микромембраны с получением первой фракции отбраковки и первого водного пермеата;
- 25 первый пермеат подвергают второй стадии мембранной фильтрации с использованием наномембраны с получением второй фракции отбраковки и второго пермеата;
- второй водный пермеат выделяют, и
- второй водный пермеат возвращают на стадию щелочной обработки.
- 30
2. Способ по п. 1, включающий подвергание окислению влажным воздухом по меньшей мере одного из следующих водных потоков:
- промывочная вода после процесса промывки,
- водная жидкая фаза после стадии разделения,

первый водный пермеат после первой стадии мембранной фильтрации и второй водный пермеат после второй стадии мембранной фильтрации, необязательно вместе по меньшей мере с одной из первой и второй фракций отбраковки.

5

3. Способ по п. 1 или 2, включающий рециркуляцию на стадию щелочной обработки, необязательно после окисления влажным воздухом, в дополнение ко второму водному пермеату, по меньшей мере одного из следующих водных потоков: промывочная вода после процесса промывки,

10

водная жидкая фаза после стадии разделения, и первый водный пермеат после первой стадии мембранной фильтрации.

4. Способ по любому из пп. 1-3, включающий рециркуляцию второго водного пермеата на стадию щелочной обработки первого модифицированного волокнистого сырьевого материала.

15

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий проведение кислотной обработки в водной неорганической или органической кислоте, в частности, в водной минеральной кислоте, такой как серная кислота, в частности, при температуре от 50 до 100 °С, предпочтительно от 60 до 95 °С, в частности, >70 °С.

20

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий проведение операции промывки таким образом, чтобы первый модифицированный сырьевой материал имел остаточное содержание кислоты менее 5% по массе от сухой целлюлозной массы, в частности менее 1% по массе от сухой целлюлозной массы, например, менее 0,5% по массе от сухой целлюлозной массы.

25

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий проведение щелочной обработки в водной щелочной среде с по меньшей мере одним щелочным агентом, выбранным из неорганических и органических оснований, таких как амины или гидроксиды или карбонаты щелочных металлов или щелочноземельных металлов, причем указанный щелочной агент присутствует в количестве, которое обеспечивает щелочность, соответствующую по меньшей мере 20 г/л, например, от

30

25 до 100 г/л NaOH, и указанную щелочную обработку, в частности, проводят при температуре от 100 до 150 °С.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий проведение щелочной обработки с по меньшей мере частичным использованием белого щелока из процесса варки целлюлозы.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий подвергание второго модифицированного волокнистого сырьевого материала разделению для отделения твердого вещества от водной фазы в фильтре, таком как фильтр-пресс, шнековый пресс или барабанный фильтр, или в центрифуге.
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий проведение первой стадии мембранной фильтрации с использованием мембраны, имеющей средний размер пор (диаметр пор) от 0,025 до 10 мкм или отсечение по молекулярной массе от 50 до 500 кДа.
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий проведение второй стадии мембранной фильтрации с использованием мембраны, имеющей среднее отсечение по молекулярной массе от 50 до 1000 Да, предпочтительно от 50 до 500 Да, в частности, от 50 до 300 Да.
12. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий концентрирование, в частности, путем выпаривания, водного потока, выбранного из промывочной воды после процесса промывки, водного фильтрата после стадии фильтрации, первого водного пермеата после первой стадии мембранной фильтрации и второго водного пермеата после второй стадии мембранной фильтрации. до эффективной щелочности, соответствующей по меньшей мере 20 г/л, например, от 25 до 100 г/л NaOH, предпочтительно от 60 до 90 г/л NaOH, перед рециркуляцией указанного потока на стадию щелочной обработки.
13. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий подвергание по меньшей мере части второй фракции отбраковки диафильтрации на второй стадии

мембранной фильтрации, причем указанную диафильтрацию проводят, например, с использованием воды или водного потока после технологической стадии, такого как исходящий поток, фильтрат или надосадочная жидкость.

5 14. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий выделение по  
меньшей мере одной, предпочтительно как первой, так и второй фракции(й)  
отбраковки, содержащей(их) по меньшей мере один из терефталата, цветных  
пигментов и другого источника органического углерода, и необязательно  
подвергание ее (их) дополнительной обработке, например, с использованием  
10 биологической очистки или окисления влажным воздухом, или на интегрированном  
целлюлозном заводе.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий обеспечение  
волокнистого сырья, содержащего текстиль смешанного цвета.

15

16. Способ по п. 15, включающий подвергание твердого вещества после разделения  
отбеливанию, например, отбеливанию, осуществляемому с помощью окислителя  
или комбинации окислителей, например, выбранных из группы озона, пероксидных  
и пероксосоединений, или восстановителя, такого как дитионит натрия, или их  
20 комбинации.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий обеспечение  
волокнистого сырьевого материала, содержащего по меньшей мере 0,1% по массе, в  
частности по меньшей мере 1% по массе, наиболее предпочтительно 2-8% по массе,  
25 в частности, 2-15% по массе сложных полиэфирных волокон и до 25% по массе  
сложных полиэфирных волокон в расчете на сухую массу исходного материала.

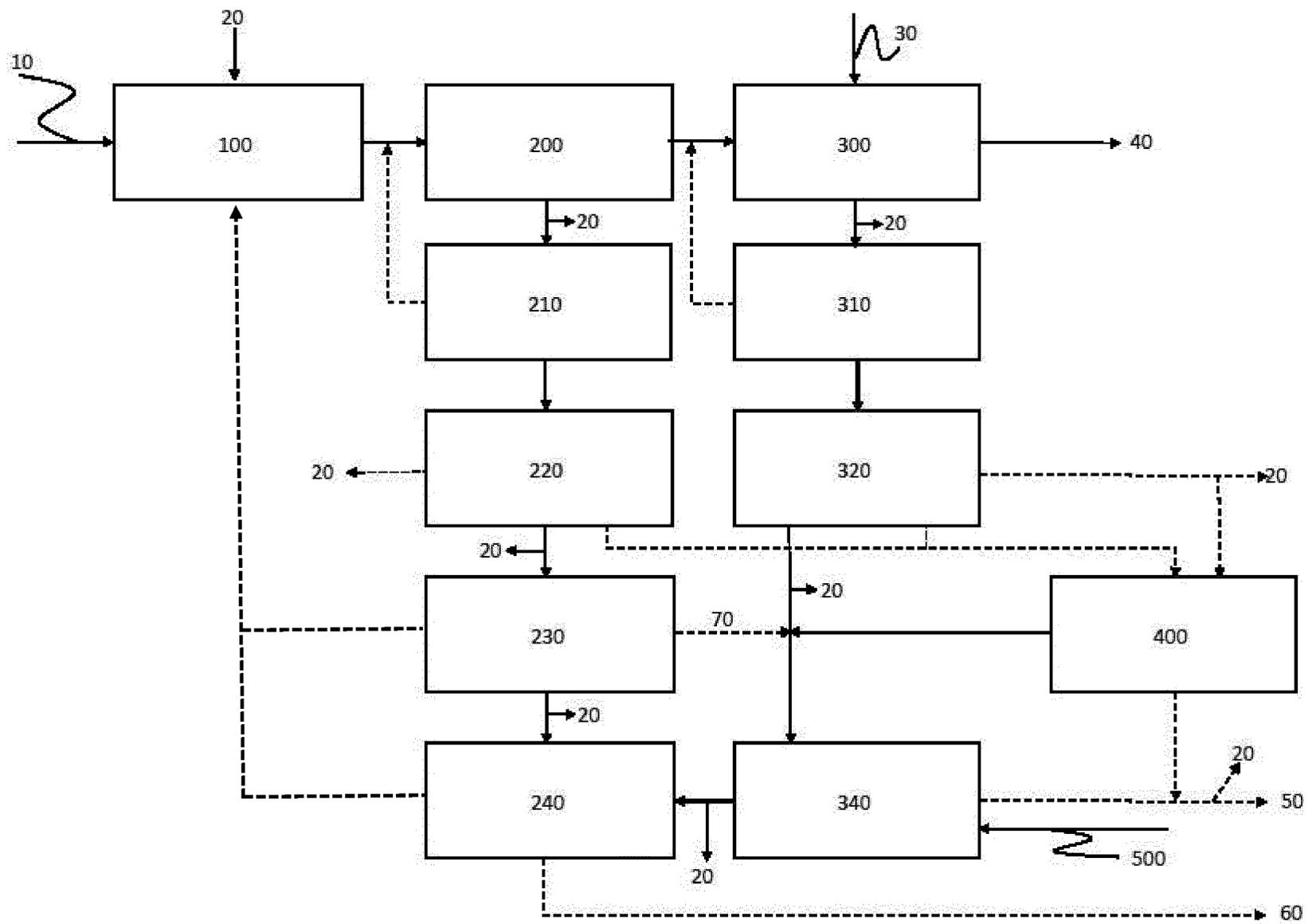
18. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий растворение  
твердого вещества после разделения.

30

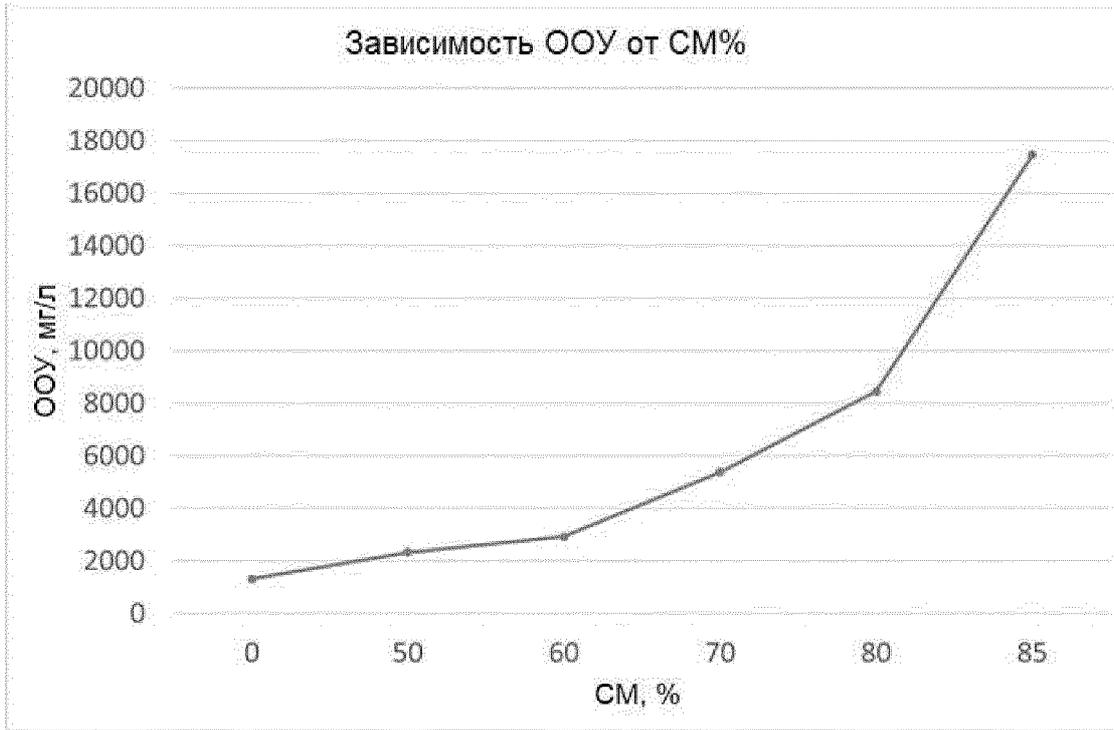
19. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий растворение  
твердого вещества после разделения с использованием растворителя целлюлозы  
и/или в присутствии агента, вызывающего дериватизацию.

20. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий использование твердого вещества после разделения в качестве исходного материала для получения прядильного карбамата целлюлозы и/или карбамата целлюлозы.
- 5 21. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что твердое вещество после разделения содержит менее 1% по массе, в частности менее 0,5% по массе терефталата и его полимеров.
- 10 22. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что выпаренный щелок, полученный из водной жидкой фазы после стадии разделения, возвращенный на щелочную обработку, демонстрирует ослабление цвета на по меньшей мере 90%, предпочтительно на по меньшей мере 95% относительно поглощения при 430 нм.
- 15 23. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что выпаренный щелок, полученный из водной жидкой фазы стадии разделения, возвращенный на щелочную обработку, демонстрирует снижение общего содержания органического углерода в расчете на цветные пигменты и продукты распада целлюлозы и сложного полиэфира на по меньшей мере 60% по массе, 20 предпочтительно на по меньшей мере 65% по массе, предпочтительно на примерно 70% по массе.
- 25 24. Твердое вещество, получаемое способом по любому из предшествующих пунктов, содержащее менее 1% терефталата и его полимеров в пересчете на сухую массу сырьевого материала, в частности, менее 0,5% терефталата и его полимеров в пересчете на сухую массу материала и по меньшей мере 95% целлюлозных волокон в пересчете на сухую массу сырьевого материала.
- 30 25. Твердый материал по п. 24, отличающийся тем, что целлюлозные волокна предпочтительно представляют собой хлопковые волокна.
26. Твердый материал по п. 24 или 25, отличающийся тем, что целлюлозные волокна имеют конечную вязкость после кислотной стадии и щелочной стадии в

диапазоне от 200 до 500 мл/г, предпочтительно от 250 до 500 мл/г, в частности, от 250 до 450 мл/г, в частности, от 300 до 350 мл/г.



ФИГУРА 1



ФИГУРА 2