UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:
38 581

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C08L 75/06	(2006.01)
C08L 75/08	(2006.01)
C08G 18/16	(2006.01)
C08G 18/24	(2006.01)
C08G 18/72	(2006.01)
C08G 18/06	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)
C08G 18/18	(2006.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2025-42754**
(22) Přihlášeno: **17.04.2025**
(47) Zapsáno: **13.05.2025**

(73) Majitel:
Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i.,
Praha 6, Břevnov, CZ
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Praha 6, Dejvice, CZ

(72) Původce:
Hynek Beneš, Praha 9, Hloubětín, CZ
Kateřina Skleničková, Křivoklát, CZ
Olga Gotkiewicz, 10-078 Olsztyn, PL
Martin Pečenka, Onomyšl, CZ
Jana Říhová-Ambrožová, Hrobčice, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název užitného vzoru:
Hydrolyzovatelný polymerní nosič biomasy

CZ 38581 U1

Úřad průmyslového vlastnictví v zápisném řízení nezjišťuje, zda předmět užitného vzoru splňuje podmínky způsobilosti k ochraně podle § 1 zák. č. 478/1992 Sb.

Hydrolyzovatelný polymerní nosič biomasy

Oblast techniky

Technické řešení se týká porézního nosiče biomasy na bázi hydrolyticky degradovatelné polyuretanové pěny.

Dosavadní stav techniky

Nosiče biomasy se využívají ke zvýšení účinnosti biotechnologických procesů, zejména při čištění odpadních vod. Často jsou pro výrobu nosičů využívány syntetické polymery. V současnosti je běžně používaný nosič vyrobený z vysokohustotního polyethylenu (HDPE) extruzní technologií, který ovšem vykazuje řadu nevýhod, jako je obtížná modifikace materiálu, hydrofobní povrch s nízkou smáčivostí ve vodném prostředí, pomalá tvorba biofilmu, nízká porozita, nízký specifický povrch či vysoká hustota. Pro zvýšení specifického povrchu jsou popsány vláknité nosiče biomasy, kdy vlákna jsou připravena ze syntetických polymerů jako jsou polyestery, polyamidy, polyolefiny či jejich vzájemné kopolymery [CZ 8786 U1]. Dále je známo využití porézních polymerních pěn na bázi aromatických polyuretanů [CN1587106A] i retikulované polyuretanové pěny polyéterového typu impregnované aktivním práškovým uhlím [ŽIŽLAVSKÁ, A.; MACSEK, T.; HLAVÍNEK, P.; SUKOVÁ, P.; LANDOVÁ, P.; HANUŠOVÁ, V.; NÝČOVÁ, B. Testování účinnosti eliminace léčiv z odpadní vody pomocí biologického nosiče Levapor. Vodní hospodářství, 2020, roč. 70, č. 9, s. 5-10. ISSN: 1211-0760.].

Mezi časté nevýhody výše zmíněných nosičů biomasy patří obtížná počáteční kolonizace povrchu mikroorganismy, a tedy pomalý nárůst biofilmu, nízký specifický povrch nosiče a s tím spojená nízká retence biomasy, vysoký hydraulický odpor, a především limitovaný přístup mikroorganismů k živinám a kyslíku.

Nosiče na bázi polyuretanové pěny vynikají vysokou porézností vhodnou pro imobilizaci mikroorganismů, dobrou mechanickou pevností a nízkou cenou. Nevýhodou běžně využívaných konvenčních aromatických polyuretanových pěn je nicméně jejich tendence podléhat foto-oxidační degradaci, což může vést k produkci mikroplastových částic a toxických produktů, např. aromatických aminů.

Značnou nevýhodou syntetických nosičů biomasy je pak i jejich biologicky neaktivní (inertní) povrch, který slouží pouze pro mikrobiální osídlení, zatímco zdroj energie pro růst biomasy je zajištěn z rozpustných organických nečistot v odpadních vodách. U nízkozátěžových (typicky domovních) čističek odpadních vod (ČOV) je však obtížné zajistit stálý přísun živin, což může vést k úhynu mikroorganismů, a tím k výraznému snížení účinnosti biologického čištění odpadních vod. Růst mikroorganismů je proto nutné zajistit alternativně, např. přídavkem nutričního roztoku, což mnohdy komplikuje využití syntetických nosičů v ČOV.

Cílem technického řešení je poskytnout takový nosič biomasy pro biologické čištění odpadních vod, který bude dovolovat efektivní růst mikrobiální biomasy a v případě potřeby může být částečně biodegradován pro výživu biomasy.

Podstata technického řešení

Technické řešení řeší předložený technický problém poskytnutím hydrolyzovatelné a biologicky rozložitelné polyuretanové pěny, která je vhodná jako nosič biomasy při biologickém čištění odpadních vod. Tato pěna díky vysoké porozitě může sloužit jako nosič nárostové mikrobiální biomasy a zároveň díky přítomnosti hydrolyzovatelných segmentů může být při omezeném přísunu

živin biodegradována. Tato vlastnost přispívá ke zvýšení účinnosti biologických procesů, především nitrifikace a denitrifikace, které jsou u nízkozátěžových provozů při čištění odpadních vod v zimních měsících kvůli nižší teplotě znevýhodněny.

Podstatou předkládaného technického řešení je hydrolyzovatelná alifatická polyuretanová pěna připravitelná reakcí polyolové a polyisokyanátové složky v hmotnostním poměru 1:0,2 až 1:0,9 s tím, že polyolová složka obsahuje 50 až 100 hmotn. dílů polyester-etérového polyolu nebo polyesterového polyolu nebo jejich směsi s hydroxylovým číslem 10 až 80 mg KOH/g, 1 až 35 hmotn. dílů chemického či fyzikálního nadouvadla či jejich směsi, 0,1 až 5 hmotn. dílů katalyzátoru nebo směsi katalyzátorů, a popřípadě 0,5 až 5 hmotn. dílů dalších aditiv, a polyisokyanátová složka je tvořená alifatickým polyisokyanátem nebo směsí alifatických polyisokyanátů s obsahem NCO skupin 10 až 60 % hmotn., přičemž uvedená polyuretanová pěna má volnou objemovou hmotnost v rozmezí 30 až 110 kg/m^3, obsah otevřených buněk alespoň 80 % a průměrnou velikost buněk v rozmezí 0,3 až 1,9 mm.

Jako polyoly v polyolové složce lze využít všechny známé typy alifatických polyolů obsahujících ve své struktuře esterové vazby (tzv. polyesterové polyoly) nebo esterové a zároveň i éterové vazby (tzv. polyester-éterové polyoly) či jejich vzájemné směsi.

Jako polyisokyanátové složky lze využít všechny známé typy alifatických isokyanátů včetně jejich dimerů, trimerů a dalších oligomerů.

Jako nadouvadla lze využít fyzikální a chemická nadouvadla. Mezi vhodná nadouvadla patří voda, cyklopentan, n-pentan, halogenované uhlovodíky s bodem varu nižším než 50 °C, uhličitan amonný, uhličitan sodný, hydrogenuhličitan sodný, hydrogenuhličitan ammoný, směs kyseliny citronové a hydrogenuhličitanu sodného, azodikarbonamid, polyethyleniminy s roubovanými adukty oxidu uhličitého, nebo jejich vzájemné směsi.

Jako katalyzátory lze použít organokovové sloučeniny cínu a aminy. Mezi vhodné organokovové sloučeniny patří např. oktoát cínatý, dibutylcíndilaurát, mezi vhodné aminové katalyzátory patří např. N,N-dimethylcyklohexylamin, tris-(dimethylaminopropyl)amin, dimethylethylenglykolamin a triethylendiamin, 1,4-diazabicyklo(2.2.2)oktan.

Jako další aditiva lze použít surfaktanty, otvírače buněk, organická či anorganická plniva, či antioxidanty.

Obsah otevřených buněk je uveden v procentech vztažených na celkový počet buněk pěny, tedy alespoň 80 % buněk je otevřených, zbytek jsou uzavřené buňky.

Příklady uskutečnění technického řešení

Materiály používané v následujících příkladech provedení

Polyol 1: Polyesterový polyol připravený polykondenzací kyseliny adipové a 1,4-butandiolu mající hydroxylové číslo 22 mg KOH/g, obsah vody < 0,2 % hmotn., číslo kyselosti 4 mg KOH/g a viskozitu 400 Pa.s při 25 °C.

Polyol 2: Polyester-éterový polyol připravený polykondenzací kyseliny jantarové a dietylenglykolu mající hydroxylové číslo 49 mg KOH/g, obsah vody < 0,1 % hmotn., číslo kyselosti 2 mg KOH/g a viskozitu 6 Pa.s při 25 °C.

Polyol 3: Polyester-éterový polyol připravený polykondenzací kyseliny adipové a dietylenglykolu mající hydroxylové číslo 46 mg KOH/g, obsah vody < 0,3 % hmotn., číslo kyselosti 5 mg KOH/g a viskozitu 6 Pa.s při 25 °C.

Polyisokyanát: trimer hexamethylendiisokyanátu, který je komerčně dostupný od firmy Covestro pod označením Desmodur N 3300 a mající obsah NCO skupin 22 % hmotn.

Testované vlastnosti vyrobených pěn

Volná objemová hmotnost byla stanovena dle ČSN EN ISO 845 (2010).

Obsah otevřených buněk byl stanoven pyknometricky dle ASTM D6226-21.

Průměrná velikost buněk byla stanovena z optické mikrofotografie pěn nasnímané pomocí digitální mikroskopické kamery PRO (Toolcraft) a vyhodnocené pomocí softwaru ImageJ 1.52r počítáním alespoň 100 buněk.

Nasákavost vody byla stanovena dle ISO 2896:2001 ponořením vzorku do destilované vody po dobu 24 hodin.

Testování vyrobených pěn v prostředí ČOV

Polyuretanové pěny byly nakrájeny na krychle o rozměrech 2×2×2 cm, a v počtu 24 ks na jeden reaktor byly testovány jako nosiče biomasy v SBR reaktorech o objemu 9 litrů, provozovaných s biomasou aktivovaného kalu z reálné ČOV po dobu 6 týdnů. Sušina kalu v reaktorech byla udržována v intervalu hodnot běžných pro komunální čistírny odpadních vod (2,6 až 4,1 g/l). Průběh nitrifikace byl vyhodnocen na základě stanovení specifické rychlosti nitrifikace ($r_{x,\ org}$), stanovení počtu nitrifikačních a denitrifikačních bakterií a počtu pseudomonád. Pro porovnání byl vždy použit i referenční (srovnávací) reaktor bez aplikace porézních nosičů.

Příklad 1

Hydrolyzovatelná alifatická polyuretanová pěna 1 byla vyrobená reakcí polyolové složky a polyisokyanátu v hmotn. poměru 1:0,5 s tím, že polyolová složka byla tvořena smísením 94 hmotn. dílů polyolu 1, 2 hmotn. díly vody, 1 hmotn. dílem dibutylcín dilaurátu, 1 hmotn. dílem tris-(dimethylaminopropyl)aminu a 2 hmotn. díly siloxanového surfaktantu Niax™ Silicone L-6900 (Momentive Performance Materials), a poté homogenizována s polyisokyanátem po dobu 90 sekund, následně volně vypěněna v otevřené formě při 60 °C po dobu 10 minut a dotvrzena při pokojové teplotě po dobu 24 hodin.

Takto připravená pěna měla volnou objemovou hmotnost 70 kg/m^3, obsah otevřených buněk 95 %, průměrnou velikost buněk 0,5 mm a nasákavost vody 86 % a po nakrájení na krychle o rozměrech 2×2×2 cm byla testována jako porézní nosič v SBR reaktorech. Specifická rychlost nitrifikace $r_{x,\ org.}$ byla 0,90 mg/g·h. Výluh z nosiče vykazoval 8,36 log MPN/g sušiny kalu počtu nitrifikačních bakterií, 7,03 log MPN/g sušiny kalu počtu denitrifikačních bakterií a 10,23 log MPN/g sušiny kalu počtu pseudomonád. Materiál vykazoval biologickou degradabilitu v řádů měsíců.

Příklad 2

Hydrolyzovatelná alifatická polyuretanová pěna 2 byla vyrobená reakcí polyolové složky a polyisokyanátu v hmotn. poměru 1:0,4 s tím, že polyolová složka byla tvořena smísením 61 hmotn. dílů polyolu, 2,35 hmotn. díly hydrogenuhličitanu sodného, 2 hmotn. díly vody, 1 hmotn. dílem dibutylcín dilaurátu, 1 hmotn. dílem tris-(dimethylaminopropyl)aminu a 1 hmotn. dílem siloxanového surfaktantu Niax™ Silicone L-6900 (Momentive Performance Materials), a poté homogenizována s polyisokyanátem po dobu 90 sekund, následně volně vypěněna v otevřené formě při 60 °C po dobu 10 minut a dotvrzena při pokojové teplotě po dobu 24 hodin.

Takto připravená pěna měla volnou objemovou hmotnost 110 kg/m^3, obsah otevřených buněk 98 %, průměrnou velikost buněk 1,9 mm a nasákavost vody 87 %, a po nakrájení na krychle o rozměrech 2×2×2 cm byla testována jako porézní nosič v SBR reaktorech. Specifická rychlost nitrifikace $r_{x,\ org.}$ byla 0,61 mg/g·h. Výluh z nosiče vykazoval 6,52 log MPN/g sušiny kalu počtu nitrifikačních bakterií, 7,43 log MPN/g sušiny kalu počtu denitrifikačních bakterií a 7,86 log MPN/g sušiny kalu počtu pseudomonád. Materiál vykazoval biologickou degradabilitu v řádů týdnů.

Příklad 3

Hydrolyzovatelná alifatická polyuretanová pěna 3 byla vyrobená reakcí polyolové složky a polyisokyanátu v hmotn. poměru 1:0,6 s tím, že polyolová složka byla tvořena smísením 78 hmotn. dílů polyolu 3, 15 hmotn. díly hydrogenuhličitanu amonného, 4 hmotn. díly vody, 1,2 hmotn. dílem dibutylcín dilaurátu, 1,2 hmotn. dílem tris-(dimethylaminopropyl)aminu a 1,3 hmotn. dílem siloxanového surfaktantu Niax^{TM} Silicone L-6900 (Momentive Performance Materials), a poté homogenizována s polyisokyanátem po dobu 90 sekund, následně volně vypěněna v otevřené formě při 60 °C po dobu 10 minut a dotvrzena při pokojové teplotě po dobu 24 hodin.

Takto připravená pěna měla volnou objemovou hmotnost 56 kg/m^3, obsah otevřených buněk 99%, průměrnou velikost buněk 0,8 mm a nasákavost vody 94%, a po nakrájení na krychle o rozměrech 2×2×2 cm byla testována jako porézní nosič v SBR reaktorech. Specifická rychlost nitrifikace $r_{x,\ org.}$ byla 0,60 mg/g·h. Výluh z nosiče vykazoval 7,89 log MPN/g kalu počtu nitrifikačních bakterií, 8,01 log MPN/g sušiny kalu počtu denitrifikačních bakterií a 7,20 log MPN/g kalu počtu pseudomonád. Nosič vykazoval výrazný vliv na složení heterogenní populace biocenózy aktivovaného kalu s bohatě zastoupenými přisedlými stopkatými nálevníky, kteří byli detekováni i jako kolonizovaná součást vnitřních struktur nosiče. Materiál vykazoval biologickou degradabilitu v řádů týdnů.

Srovnávací příklad 1

Srovnávací reaktor SBR bez polyuretanové pěny a s 9 litry aktivovaného kalu z reálné ČOV byl provozován ve stejném režimu jako reaktor s osazeným nosičem polyuretanové pěny 1. V provozovaném srovnávacím reaktoru byla specifická rychlost nitrifikace $r_{x,\ org.}$ 0,88 mg/g·h a bylo zjištěno 7,81 log MPN/g sušiny kalu počtu nitrifikačních bakterií, 6,03 log MPN/g sušiny kalu počtu denitrifikačních bakterií a 6,48 log MPN/g sušiny kalu počtu pseudomonád.

Srovnávací příklad 2

Srovnávací reaktor SBR bez polyuretanové pěny a s 9 litry aktivovaného kalu z reálné ČOV byl provozován ve stejném režimu jako reaktory s osazeným nosičem polyuretanové pěny 2 a 3. V provozovaném srovnávacím reaktoru bylo zjištěno 4,14 log MPN/g sušiny kalu počtu nitrifikačních bakterií, 6,03 log MPN/g sušiny kalu počtu denitrifikačních bakterií a 6,61 log MPN/g sušiny kalu počtu pseudomonád.

Tabulka 1: Výsledky testování polyuretanových nosičů v SRB reaktorech simulující ČOV

Parametr	**Příklad 1**	**Srovnávací příklad 1 k příkladu 1**	**Příklad 2**	**Příklad 3**	**Srovnávací příklad 2 k příkladům 2 a 3**
Nitrifikační bakterie (log MPN/g sušiny kalu)	8,36	7,81	6,52	7,89	4,14
Denitrifikační bakterie (log MPN/g sušiny kalu)	7,03	6,03	7,43	8,01	6,03
Pseudomonády, PSA (log MPN/g sušiny kalu)	10,23	6,48	7,86	7,20	6,61
$r_{x,\,org.}$ (mg/g·h)	0,90	0,88	0,61	0,60	0,59

Průmyslová využitelnost

Hydrolyzovatelná alifatická polyuretanová pěna podle technického řešení je využitelná jako porézní nosič biomasy aktivovaného kalu při biologickém čištění odpadních vod.

NÁROKY NA OCHRANU

1. Hydrolyzovatelná alifatická polyuretanová pěna připravitelná reakcí polyolové a polyisokyanátové složky v hmotnostním poměru 1:0,2 až 1:0,9 s tím, že polyolová složka obsahuje 50 až 100 hmotn. dílů polyester-etérového polyolu nebo polyesterového polyolu nebo jejich směsi s hydroxylovým číslem 10 až 80 mg KOH/g, 1 až 35 hmotn. dílů chemického či fyzikálního nadouvadla či jejich směsi, 0,1 až 5 hmotn. dílů katalyzátoru vybraného z organokovových sloučenin cínu, aminů a jejich směsí, a popřípadě 0,5 až 5 hmotn. dílů dalších aditiv, a polyisokyanátová složka je tvořená alifatickým polyisokyanátem nebo směsí alifatických polyisokyanátů s obsahem NCO skupin 10 až 60 % hmotn., přičemž uvedená polyuretanová pěna má volnou objemovou hmotnost v rozmezí 30 až 110 kg/m^3, obsah otevřených buněk alespoň 80 % a průměrnou velikost buněk v rozmezí 0,3 až 1,9 mm.