PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
2002 - 909

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
C 02 F 1/68
A 01 K 63/04

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16.08.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.09.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19944799**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.09.2002**
(Věstník č. 9/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/07980**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/21533**

(71) Přihlašovatel:
TETRA GMBH, Melle, DE;

(72) Původce:
Ritter Günter, Bünde, DE;

(74) Zástupce:
Matějka Jan JUDr., Národní 32, Praha, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob zlepšení kvality vody nádržových systémů

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu zlepšování kvality vody popř. korekce a nastavení důležitých chemických parametrů vody v biologických nádržových systémech, např. akvária, zahradní rybníky, rybníky Koi atd., přičemž se do vody v nádržovém systému přidává jednotlivě nebo v libovolné kombinaci a) alespoň jedna lehce nebo obtížně rozpustná sůl Al^{3+}, Fe^{3+}, TiO^{2+}, ZrO^{2+} nebo Ca^{2+} organických karboxylových kyselin, popřípadě směsi organických karboxylových kyselin k poklesu koncentrace fosforečnanů; b) alespoň jedna ve vodě rozpustná biologicky odbouratelná organická sloučenina prostá dusíku k poklesu dusičnanů popř. omezení nárůstu dusičnanů; c) alespoň jedna sůl alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin organických karboxylových kyselin ke zvýšení koncentrace HCO_3-; d) směs alespoň jedné soli Ca^{2+} a Mg^{2+} organických karboxylových kyselin ke zvýšení celkové tvrdosti vody neboli zvýšení koncentrace hydrogenuhličitanů Ca^{2+} a Mg^{2+} a e) alespoň jedna biologicky odbouratelná sloučenina. Dalším řešením je jedno- nebo více složkový produkt.

CZ 2002 - 909 A3

PV 2002-909
10.05.02

Způsob zlepšení kvality vody nádržových systémů

Oblast techniky

Řešení se týká jednotlivých způsobů zlepšování kvality vody popř. korekce a nastavení důležitých chemických parametrů vody biologických nádržových systémů za použití ekologicky neutrálních, chemicky a mikrobiologicky účinkujících přísad vody, kombinace vícero způsobů ke zlepšení kvality vody v biologických nádržích jakož i při tom použitelných jedno- nebo vícesložkových produktů.

Dosavadní stav techniky

V biologických nádržích, např. akváriích, akvateráriích a zahradních rybnících, dochází denním krmením zde se zdržujících ryb a jiných vodních živočichů ke kumulujícím se změnám důležitých chemických parametrů vody a tím ke stálému zhoršování kvality vody. Z toho se odvozuje příslušně redukovaná kvalita života zde se zdržujících ryb a jiných vodních živočichů.

Když má neupravená voda, např. vodovodní voda, dostatečnou kvalitu, tak se dá častou částečnou nebo úplnou výměnnou vody nádrží podmíněné působit proti zhoršení kvality vody. Procedura výměny vody je pro akvaristy zdlouhavá a nepohodlná, pro obsažené ryby a vodní organizmy ne bez dílčího značného nebezpečí nežádoucích vlastností popř. složení čerstvé vodovodní vody, jako např. chlor nebo těžké kovy.

10.06.02

Minimalizace četnosti výměny vody a množství výměny vody by byla tudíž hodná usilování, když se podaří, jak je popsáno v předloženém vynálezu, potlačit nebo eliminovat zhoršení kvality vody.

Jednotlivě dochází v biologických nádržových systémech k následujícím, kvalitu vody zhoršujícím změnám důležitých parametrů vody. Tomu se čelí částečně již známými prostředky.

A) Příkladem pro takové změny je vzestup koncentrace fosforečnanů ustavičným vnášením potravy. Vzestup koncentrace fosforečnanů na hodnotu přes 10 až 20 mg/l je nevýhodný, protože se fosforečnanem podporuje nežádoucí růst řas.

Známé jsou následující prostředky k redukci fosforečnanů:

a) Navázání fosforečnanů na Al^{3+} - a/nebo Fe^{3+}-oxidy (granulát obsahující hydroxidové skupiny) které se dávají do filtračního systému. Nevýhodou je jejich omezená kapacita. Po jejich vyčerpání bude žádoucí vyměnit granulát, což je často právě zdlouhavé. Jestliže akvarista neměří pravidelně obsah fosforečnanů, nepozná vyčerpání materiálu a koncentrace $(PO_4)^{3-}$ opět ve vodní nádrži bude stoupat, tj. čistící úspěch této metody je často jen nedostatečný.

b) Přísada rozpuštěné anorganické soli Al^{3+} - a/nebo Fe^{3+} vede při pravidelném použití rovněž k poklesu koncentrace $(PO_4)^{3-}$. Nevýhodami tohoto způsobu jsou:

- vysoká toxicita rozpuštěných anorganických solí Al^{3+}

10.06.02

a/nebo Fe^{3+} pro ryby,

- obohacení vody anionty, jako např. chloridovými a síranovými,

- redukce uhličitanové tvrdosti, obsahu $(HCO_3)^-$ a $(CO_3)^{2-}$ a tím

- snížení kapacity pufru,

- pokles hodnoty pH a nebezpečí kyselinového kolapsu při KH = - 0 °dH,

- zakalení vody a nepěkné vločkování $Al(OH)_3$ a $Fe(OH)_3$.

B) Další příklad uvedených nežádoucích změn je nárůst koncentrace dusičnanů ustavičným vnášením proteinů a jiných zdrojů dusíku krmivem. Všechny zdroje dusíku pocházející z krmiva, z velké části proteiny, se mikrobiologicky oxidují přes amoniak a dusitan na dusičnan. Ustavičný vzestup dusičnanů, který je nežádoucí u akvaristů, představuje nepřirozenou zátěž vodní nádrže. Často je právě obsah dusičnanů neupravené vody tak vysoký, např. při 25 až 50 mg/l, tak že přirozená (přírodní) koncentrace $(NO_3)^-$ mála mg/l výměnou vody nebude dosažitelná.

K poklesu obsahu dusičnanů jsou známá následující opatření:

a) Pokles obsahu dusičnanů měničem aniontů, většinou

10.06.02

v chloridové formě. Nevýhodnou přitom je náhrada dusičnanových aniontů anionty měniče, většinou chloridovými, a náhrada síranových a hydrogenuhličitanových aniontů. Vedle nežádoucího snížení uhličitanové tvrdosti se naprosto změní chemické složení vody.

b) Denitrifikace v anaerobním prostředí popř.v anaerobním reaktoru. Zanesením prakticky nerozpustného, biologicky odbouratelného organického materiálu, který neobsahuje dusík, ve formě granulátu do filtračního systému se tvoří silným ubýváním O_2 anaerobní oblasti, v nichž se dusičnan jako zdroj kyslíku redukuje na N_2.

Nevýhodné je :

- nejisté dávkování
- nejisté řízení procesu a nejistá ovladatelnost procesu,
- při nízké koncentraci $(NO_3)^-$ očekávaná redukce síranů na vysoce jedovatý sirovodík.

C) Nitrifikací podmíněný pokles uhličitanové tvrdosti tvoří další příklad tak zvaných nežádoucích změn vody. Oxidace ustavičně dodávaného organického dusíku běží přes nitrifikačními bakteriemi umožněnou oxidaci amoniaku na dusičnan. Při tomto biologickém procesu vzniká na mol amoniaku jeden mol H^+ iontu. Uvolněné H^+ ionty reagují s jsoucí bází, většinou hydrogenuhličitanem jako tvůrcem uhličitanové tvrdosti, za protonizace a redukce uhličitanové tvrdosti.

10.06.02

Ke kompenzaci úbytku uhličitanové tvrdosti (popř. úbytku HCO_3^-) ale také ke zvýšení uhličitanové tvrdosti jsou známá následující opatření:

a) Přídavek $NaHCO_3$ a/nebo Na_2CO_3 jako prášku nebo jako roztoku. Způsob funguje spolehlivě, je ale zatížen následujícími nevýhodami:

-U směsí $NaHCO_3$/ Na_2CO_3 dochází k rychlému zvýšení pH ve vodní nádrži, které vede k závažnému stresu organizmů.

- Ve vodách se zvýšeným obsahem amoniaku se uvolňuje paralelně se zvyšováním pH smrtelné množství amoniaku.

- Rozpustnost $NaHCO_3$ ve vodě je relativně nízká, tak že vysoce koncentrované kapalné produkty s pohodlným použitím nejsou možné.

b) Přídavek čerstvě připravených roztoků, které vedle rozpuštěného hydrogenuhličitanu vápenatého obsahují ještě mnoho volného CO_2. Přebytkový CO_2 může vést k rychlému poškození organizmů CO_2. Vedle koncentrace HCO_3 se zvyšuje zde také koncentrace Ca^{2+}, což není vždy žádoucí.

Dále mohou chemicky a biologicky způsobené úbytky rozpuštěného hydrogenuhličitanu vápenatého přivodit nežádoucí změny ve vodě. Spotřebou CO_2 a s tím spojeným zvýšením pH se posouvá rovnováha vápno/kyselina uhličitá ve směru vylučování vápna. Nevýhodný úbytek rozpuštěného $Ca(HCO_3)_2$ vede k odpovídajícímu poklesu koncentrace vápníku a koncentrace HCO_3^- (pokles uhličitanové tvrdosti).

10.06.02

Ke kompenzaci úbytku $Ca(HCO_3)_2$ popř. jeho zvýšení jsou známá následující opatření:

a) Přídavek roztoků, které vedle $Ca(HCO_3)_2$ obsahují ještě mnoho volného CO_2. Toto opatření je zatíženo výše popsanými nevýhodami. Další nevýhoda leží ve zdlouhavosti způsobu, neboť se musí pracně připravit roztoky $Ca(HCO_3)_2$ rozpuštěním $CaCO_3$ nebo $Ca(OH)_2$ ve vodě obohacené CO_2. Přídavkem $Mg(OH)_2$ popř. $MgCO_3.Mg(OH)_2$ se dá připravit také roztok, který dodatečně obsahuje $Mg(HCO_3)_2$.

b) Přídavek pevných směsí, které obsahují ekvivalentní množství $NaHCO_3$ a rozpustných solí Ca, Mg (většinou chloridy). Rozpuštěním této směsi ve vodě v nádrži se vnáší ionty $Ca^{2+} + 2Cl^- + 2Na^+ + 2HCO_3^-$. Vedle žádoucích / $Ca^{2+} + 2HCO_3^-$/ obsahuje voda nyní také ekvivalentní množství NaCl (nebo také Na_2SO_4), jež jsou nežádoucí. Nevýhoda tohoto způsobu spočívá v zanášení cizích solí, např. NaCl nebo Na_2SO_4.

Konečně mění také spotřeba rozpuštěného oxidu uhličitého kvalitu vody.

Řasy, vodní rostliny a autotrofní mikroorganismy spotřebovávají neustále rozpuštěný oxid uhličitý. Vedle toho tím vzniká zvýšenou hodnotou pH situace nedostatku CO_2, která se nevýhodně projevuje na chemických a biologických procesech.

K vyrovnání nedostatku CO_2 jsou známá následující opatření:

a) Přívod plynu CO_2 z tlakové lahve CO_2, problematické

10.06.02

při této metodě jsou:

- těžko nastavitelné a kontrolovatelné dávkování,
- cena,
- bezpečnostní rizika, která jsou spojena se stlačeným plynem.

b) Získávání CO_2 anodickou oxidací grafitové elektrody. Systém obsahuje následující nevýhody:

- špatná dávkovatelnost,
- zóna CO_2 je spojena sekundárním chemickým procesem na katodě se silným odvápněním,
- vznik třaskavého plynu,
- tvorba chloru ve vodách bohatších na chloridy.

c) Získávání CO_2 v externích fermentačních reaktorech. Také zde jsou přitěžující, systémem podmíněné nevýhody, např.:

- silná teplotní závislost fermentačních/kvasných procesů,
- těžce ovládatelný proces,
- velmi špatná možnost dávkování a stálost dávkování.

Různé ukázané problémy se jeví především jako nestejnorodé a neřešitelné jedním principem.

Překvapivě existuje přece pro všechny dílčí problémy společné řešení, které zahrnuje následující chemické a mikrobiologické principy:

- Použití mikrobiologické aktivity vody a zvláště filtračního systému v nádržových systémech, které zahrnují aerobní a

10.06.02

anaerobní procesy.

- Použití komponent, produktů a přípravků, které jsou částečně nebo úplně odbouratelné.

- Spojení mikrobiologických a chemických procesů v nádržových systémech.

- Použití komponent, produktů a přípravků, které splňují jen požadované funkce, ale nenechávají dodávat nebo kumulovat nežádoucí přísady.

- Použití komponent, produktů a přípravků, které jsou zcela jisté pro ryby a jiné vodní organismy.

- Všechny produkty a metody se chovají ekologicky neutrálně a nevedou k sekundárním zhoršením kvality vody.

- Všechny požadované funkce se umožní samotným velmi jednoduchým zacházením a dávkováním vodních přísad.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je tak způsob zlepšování kvality vody biologických nádržových systémů, který se vyznačuje tím, že se přidá nádržovému systému jednotlivě nebo v libovolné kombinaci

a) k poklesu koncentrace fosforečnanů alespoň jedna lehce nebo těžce rozpustná sůl Al^{3+}, Fe^{3+}, TiO^{2+}, ZrO^{2+} nebo Ca^{2+} jedné

10.06.02

organické karboxylové kyseliny popřípadě ve směsi s organickou karboxylovou kyselinou;

b) k poklesu koncentrace dusičnanů výhodně omezení nárůstu dusičnanů alespoň jedna biologicky odbouratelná organická sloučenina bez dusíku rozpustná ve vodě;

c) ke zvýšení uhličitanové tvrdosti výhodně koncentrace HCO_3^- alespoň jedna sůl organické karboxylové kyseliny a alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin;

d) ke zvýšení celkové tvrdosti výhodně koncentrace hydrogenuhličitanu vápenatého a hořečnatého směs alespoň jedné Ca^{2+} a Mg^{2+}soli organické karboxylové kyseliny a

e) ke zvýšení koncentrace CO_2 alespoň jedna biologicky odbouratelná sloučenina.

Předmětem vynálezu je dále jedno nebo vícesložkový produkt ke zlepšení kvality vody biologických nádržových systémů pro funkční, kauzální použití podle potřeby, vyznačený obsahem (jednotlivě nebo v kombinaci)

1) alespoň jedné lehce nebo těžce rozpustné soli Al^{3+}, Fe^{3+}, TiO^{2+}, ZrO^{2+} nebo Ca^{2+} jedné organické karboxylové kyseliny popřípadě ve směsi s organickou karboxylovou kyselinou;

2) alespoň jedné biologicky odbouratelné organické sloučeniny bez dusíku rozpustné ve vodě;

3) alespoň jedné soli organické karboxylové kyseliny a

10.06.02

alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin;

4) směs alespoň jedné Ca^{2+} a Mg^{2+}soli organické karboxylové kyseliny.

Důsledné použití a spojení nádržových systémů jako mikrobiologických a chemických reaktorů k docílení požadovaných zlepšení vody zjednodušeně, použitý předstupeň je nový a také není pro odborníka zřejmý a přináší na základě jednoduchosti značné a inovační výhody kontrolovatelných a ovládatelných procesů a úplnou nepřítomnost potenciálně škodlivých vedlejších efektů a účinků oproti řešením podle stavu techniky. Výhoda vynálezu je zvláště ke spatření v tom, že umožňuje oddělené nebo společné řešení popsaných dílčích problémů.

Dále se popisují detailní řešení podle vynálezu:

A) Pokles koncentrace fosforečnanů

Toto nastává především se solemi Al^{3+}, Fe^{3+} a TiO^{2+} popř. ZrO^{2+} a organických karboxylových kyselin, např. s jejich acetáty, formiáty, vínany a zvláště citrany. Vedle kovových iontů Al^{3+}, Fe^{3+}, TiO^{2+}, ZrO^{2+}, které silně váží fosforečnan, lze použít také vápenaté soli organických karboxylových kyselin podobným způsobem, ovšem se značně menší schopnosti eliminovat fosforečnan. Také směsi solí organických kyselin se základními organickými kyselinami nebo jinými organickými kyselinami jsou použitelné se srovnatelným úspěchem, např.

Citran hlinitý plus kyselina citrónová,

10.06.02

Citran železitý plus kyselina citrónová,

Citran železitý plus kyselina vinná.

Dále je také možné, použít těžko rozpustné soli uvedených kovů s organickými kyselinami v pevné formě (prášek, granulát, tablety) jako depot (potřeba) eliminující fosforečnany ve filtračním systému nebo všeobecně v nádržovém systému.

Princip se představuje dále pro soli Al^{3+} a Fe^{3+}, platí však přiměřeně také pro soli TiO^{2+} a ZrO^{2+}. Když se použijí v nádržové vodě soli Al^{3+} a/nebo Fe^{3+} karboxylových kyselin, tak se především nepozoruje žádné vločkování a zákal. Teprve při aerobním biologickém odbourání ve filtračním systému podle

Citran hlinitý $(Al^{3+}) + 3HCO_3^-$

Aerobní odbourání

$\longrightarrow$

Citran železitý $(Fe^{3+}) + CO_2$

U přímo následující tvorby $Al(OH)_3$ nebo $Fe(OH)_3$ podle

Fe^{3+} $(Fe(OH)_3)$

$+ 3HCO_3^-$ $\longrightarrow$ $+ 3CO_2$

Al^{3+} $(Al(OH)_3)$

se fosforečnan usadí a vysráží se společně s hydroxidy.

10.06.02

Vysrážené hydroxidy kovů s ko-flokulovaným fosforečnanem se shromažďují ve filtračním kalu a eliminují se při pravidelném čištění filtru.

Pravidelným přídavkem organických kovových solí, např. jako vodný roztok, k vodě v nádrži se dá úplně zamezit nárůstu fosforečnanů.

V protikladu k vysrážení fosforečnanů anorganickými solemi Al^{3+} nebo Fe^{3+} obsahuje vysrážení fosforečnanů podle vynálezu výrazné a překvapující výhody:

- Nevzniká žádný zákal a tvorba vloček ve vodě,
- proces běží dále v biologicky aktivním filtračním systému,
- organické kovové soli se chovají

  toxikologicky neutrálně,

  ekologicky neutrálně,

  neutrálně k uhličitanové tvrdosti.

- Nepoužívají se žádné obohacující cizí ionty.
- Aerobním odbouráním aniontů karboxylových kyselin se získá pouze CO_2, který ovlivňuje pozitivně obsah CO_2 popř. vyrovnává částečně spotřebu CO_2.

10.06.02

Pro každý kov jsou typicky nastavitelné koncentrace fosforečnanů:

Pro citran železa: 0,0 - 0,2 mg/l,

Pro citran hliníku: 0,0 - 0,5 mg/l,

Pro citran vápníku: 0,5 - 1,5 mg/l.

Velmi dobrého výsledku eliminace fosforečnan se dosáhne, když se přidá vodě v nádrži týdně až dvakrát týdně 1 mg/l až 100 mg/l, výhodně 10 mg/l až 40 mg/l citranu hlinitého, citranu železitého nebo jejich směsi. Účinek eliminující fosforečnany je závislý na dodaném množství kovového kationtu.

B) Pokles koncentrace dusičnanů popř. omezení nárůstu NO_3^- rozpustnými organickými sloučeninami bez dusíku

Když se přidají vodě v nádrži pravidelně organické odbouratelné látky bez dusíku, zpomalí se bez existence anaerobních reaktorů také nárůst koncentrace dusičnanů popř. omezí a dosáhne koncentrace dusičnanů, která se ustálí na střední úrovni. Bez použití těchto přídavných látek do vody podle vynálezu stoupá obsah dusičnanů monotónně a neomezeně vždy dále. Proto základ pro znemožnění nebo zbrždění nárůstu dusičnanů leží na parciální denitrifikaci v anaerobní mikrooblasti ve filtru, brzdí se nebo omezuje paralelně se zpomalením, omezením nárůstu dusičnanů také nitrifikací podmíněná ztráta uhličitanové tvrdosti (HCO_3^- koncentrace).

10.06.02

Jako dusičnany redukující, ve vodě rozpustné sloučeniny se dají v principu použít všechny biologicky odbouratelné organické sloučeniny, výhodně ale alifatické sloučeniny jako např. alkoholy, např. glycerin, sorbit, ethanol, cukr, např. pentózy, hexózy, sacharóza, karboxylové kyseliny, např. kyselina octová, kyselina citrónová, kyselina mléčná a kyselina vinná. Velmi se osvědčily také kombinace stejných množství podílu kyseliny citrónové a sacharózy nebo kyseliny octové a sacharózy.

Použije-li se ve vodě nádrže třikrát týdně popř. každé dva dny 5 až 100 mg/l, výhodně 5 až 40 mg/l uvedených sloučenin nebo směsí, tak se zpomalí nárůst dusičnanů a v relaci ke zvolené dávce určená nejvyšší koncentrace dusičnanů se již více nepřekročí.

Příklady dávek pro kombinaci kyselina citrónová/sacharóza jsou:

a) 3 dávky týdně s 10 mg/l /kyselina citrónová plus sacharóza (1:1)/: koncentrace dusičnanů: 60 až 80 mg/l

b) 3 dávky týdně s 20 mg/l /kyselina citrónová plus sacharóza (1:1)/: koncentrace dusičnanů: 40 mg/l

Při zvýšeném dávkování, např. 60 až 100 mg/l třikrát týdně nebo častější nižší dávky, např. denně 10 mg/l se dá koncentrace dusičnanů ještě dále snížit, např. až na 5 až 10 mg/l NO_3^-.

10.06.02

Paralelně se stabilizací NO_3^- se také dosáhne stabilizace uhličitanové tvrdosti při minimálních hodnotách, za kterých již uhličitanová tvrdost dále neklesá.

Použité sloučeniny se zcela odbourávají na H_2O a CO_2. Vzniklý CO_2 se využívá rostlinami, řasami a nitrifikujícími bakteriemi jak zdroj uhlíku.

Vnesením zavzdušnění se dá korigovat koncentrace CO_2 podle spotřeby podle níže (uvedeného).

C) Zvýšení uhličitanové tvrdosti popř. koncentrace HCO_3^-

U předloženého řešení podle vynálezu se používá následující mikrobiologicko-chemický princip za použití solí Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} a Sr^{2+} alifatických karboxylových kyselin, jak např. kyseliny octové, kyseliny mléčné, kyseliny citrónové, kyseliny vinné, kyseliny mravenčí, kyseliny propionové, kyseliny jablečné a atp.

Odbourávají-li se mikrobiologicky karboxylové kyseliny, např. kyselina octová, vzniká pouze H_2O a CO_2:

$$CH_3COOH \xrightarrow{O_2,\text{odbourání}} 2CO_2 + 2H_2O$$

Použijí-li se naproti tomu soli karboxylových kyselin v mikrobiologickém odbourávání, tak se vedle CO_2 tvoří příslušné množství vnesených negativních nábojů aniontů také hydrogenuhličitany.

10.06.02

$$CH_3COO^- \xrightarrow{O_2,\text{odbourání}} CO_2 + 1,5H_2O + HCO_3^-$$

Vnesením solí karboxylových kyselin do vody v nádrži se tvoří po biologickém odbourání hydrogenuhličitany.

Toto může na příklad u hydrogenuhličitanu sodného z organických sodných solí, např. acetátu sodného, citranu sodného, ještě ne moc mimořádně působit, neboť $NaHCO_3$ je sám lehce přístupný. Ale zde sama spočívá u kapalných přípravků velká výhoda většinou - ve srovnání s $NaHCO_3$ - ve velmi vysoké rozpustnosti, například acetátu sodného, která dovolí vysoké koncentrace produktu a ukazatelů (Reichweiten)

Další výhoda použití organických sodných solí místo $NaHCO_3$ nebo Na_2CO_3 je v použití neutrálního pH:

- Sodná sůl organické karboxylové kyseliny má vliv na neutrální pH, dá se nastavit přebytkovou(ými) karboxylovou(ými) kyselinou(ami) dokonce kyselost produktu. Toto není ovšem možné s $NaHCO_3$ nebo Na_2CO_3.

- Při biologickém odbourání vzniká (kromě u formiátů) vždy ještě CO_2, který působí právě proti zvyšování pH.

Ještě lépe znatelné budou výhody řešení problému podle vynálezu, když se pozoruje získání hydrogenuhličitanů kovů

10.06.02

alkalických zemin Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, které jak známo nejsou k dispozici jako substance. Přídavkem rozpustných solí Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} organických karboxylových kyselin se dají ve vodní nádrži bez problémů zajistit požadované koncentrace hydrogenuhličitanu.

Příklad: (acetát)

$$M^{2+}(Oac)_2 \xrightarrow{O_2,\text{odbourání}} M^{2+}(HCO_3)_2 + 2CO_2 + 3H_2O$$

M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}

Dávky se orientují na žádoucí nastavení nebo zvýšení uhličitanové tvrdosti popř. koncentrace HCO_3^-. 1 mMol/l sodné soli organické karboxylové kyseliny zvýší uhličitanovou tvrdost o 2,8 °dH, 1 mMol/l Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} solí organických karboxylových kyselin zvýší uhličitanovou tvrdost o 5,6 °dH.

Soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin organických karboxylových kyselin se dají přidávat vodní nádrži v pevné formě (prášek, granulát, tablety) nebo ve formě vodných roztoků.

Jako karboxylové kyseliny se nabízejí:

a) pro Na^+ soli:

Prakticky všechny alifatické karboxylové kyseliny, zvláště kyselina octová, kyselina mléčná, kyselina citrónová, kyselina vinná a podobné.

b) pro Mg^{2+} soli:

10.06.02

Prakticky všechny alifatické karboxylové kyseliny, zvláště kyselina octová, kyselina mléčná, kyselina citrónová, kyselina vinná a podobné.

c)pro Ca^{2+} soli:
Všechny karboxylové kyseliny, které tvoří ve vodě rozpustné vápenaté soli, zvláště kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina propionová, kyselina mléčná, kyselina jablečná a podobné.
d)pro Sr^{2+} soli:
Všechny karboxylové kyseliny, které tvoří ve vodě rozpustné strontnaté soli, zvláště kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina propionová, kyselina mléčná, kyselina jablečná a podobné.

D) Zvýšení celkové tvrdosti popř. koncentrací hydrogenuhličitanů vápenatého a hořečnatého

Princip tohoto řešení problému podle vynálezu a všechny důležité detaily použití se popisují v bodě za C). Výhody metod a příprav jsou:

- Velmi jednoduché a jisté, definované nastavení a zvýšení celkové tvrdosti,

- bezproblémová výroba a použití příprav produktů, zvláště kapalných roztoků,

- žádné vnášení cizích iontů,

10.06.02

- lehké nastavení všech požadovaných poměrů Mg : Ca od ∞ : 1 až 1 : ∞.

- Získávají se pouze kontrolovaná množství CO_2, která slouží rostlinám, řasám a autotrofním mikroorganismům k zásobování uhlíkem.

- Vedle zde popsaných, z organických solí vytvořených hydrogenuhličitanů hořečnatého a vápenatého se dají přidat také jiné anorganické soli Mg^{2+}, Ca^{2+}, jako např. chloridy nebo sírany v kombinaci, tak že lze realizovat každé možné nebo požadované chemické složení celkové tvrdosti.

E) Zvýšení koncentrace CO_2

V předchozích řešeních problému A) až D) se již popisovalo, že při biologickém odbourávání organických sloučenin v nádržovém systému se tvoří CO_2. Toto se dá přestavět na interní, mikrobiologicky pracující systém přivádění CO_2. Ustavičný a dostatečný, avšak ještě ne škodlivý pro organismy přívod CO_2 do vodní nádrže splňuje různé důležité funkce:

- uhlíkové hnojivo rostlinných organismů,

- zásobování autotrofních mikroorganismů uhlíkem, zvláště nitrifikantů

- zabránění vzrůstu pH způsobeném spotřebou CO_2,

10.06.02

- nastavení definované hodnoty pH nastavením rovnováhy kyselina - báze HCO_3^-/CO_2,

- zásah do rovnováhy vápno/CO_2 a zabránění chemickému a biologickému vylučování vápna.

Ukázalo se, že koncentrace CO_2 leží optimálně v oblasti rozmezí 1 až 25 mg/l, výhodně 5 až 15 mg/l. Potenciální poškození ryb a jiných vodních organismů CO_2 se zde ještě nedostavilo. Když se CO_2 v nádržovém systému ustavičně spotřebovává a dostavuje se ztráta atmosféry, musí se CO_2 přidávat ve správném množství vodní nádrži.

Toho lze dosáhnout velmi lehce denním nebo každé dva dny prováděným přidáváním biologicky odbouratelných organických sloučenin, např. alifatických karboxylových kyselin, alkoholů a cukrů. Zvláště se osvědčily následující sloučeniny:

a) karboxylové kyseliny: kyselina mravenčí, kyselina šťavelová, kyselina octová, kyselina mléčná, kyselina citrónová, kyselina jablečná, kyselina vinná,
b) alkoholy: ethanol, glycerin, sorbit,
c) cukry: pentózy, hexózy, sacharóza.

Dávkují-li se karboxylové kyseliny samostatně, tak se chemickou reakcí ze zásoby hydrogenuhličitanu hned uvolní ekvivalentní množství CO_2:

$$CO_3^- + CH_3COOH \longrightarrow CO_2 + H_2O + CH_3COO^-$$

10.06.02

Při biologickém odbourávání aniontu karboxylové kyseliny hned potom pomalu (po dobu mála hodin až 24 hodin) opět vzniká spotřebovaný hydrogenuhličitan a tvoří se další CO_2:

$$CH_3COO^- \longrightarrow HCO_3^- + CO_2 + 1,5H_2O$$

Karboxylové kyseliny vyrábějí tudíž CO_2 ve stupňovém procesu:

a) při sekundární reakci protonizací HCO_3^-

b) při reakci trvající málo hodin až 24 hodin oxidativním biologickým odbouráváním.

Nádržovému systému přidávané alkoholy a cukry se odbourávají výhradně relativně pomalou mikrobiologickou reakcí na H_2O a CO_2.

Volbou kombinace různých zdrojů uhlíku s rozdílnou rychlostí uvolňování CO_2 se dá dosáhnout velmi rovnoměrného dodávání CO_2, např. kombinací kyseliny citrónové a sacharózy nebo kyseliny octové a sacharózy. Jednotlivé sloučeniny nebo kombinace se dávkují následovně:

Denně 1 až 20 mg/l, výhodně 3 až 10 mg/l nebo také každé 2 dny 2 až 40 mg/l, výhodně 6 až 20 mg/l.

Prostředky zlepšující vodu podle vynálezu lze použít pro jednotlivě definované funkční účely použití ve všech biologických nádržových systémech, např.

- akvária (teplá voda, studená voda, sladká voda, slaná voda)

10.06.02

- zahradní rybníky, rybníky Koi
- akvaterária
- velká akvária (ZOO, veřejná akvária).

Prostředek podle vynálezu se připravuje ve formě jednosložkových produktů nebo jako více složkový produkt, např. jako balení pro 100 až 1000 l nádržový systém,, výhodně jako vodný koncentrát. Při tom mohou být jednotlivé komponenty 1) až 4) sloučeny (spojeny) do koncentrátu v odpovídajících množstvích v dříve uvedených doporučeních dávkování. Jednotlivé komponenty mohou být zabaleny také jednotlivě nebo v kompatibilní směsi ve které množství dávky odpovídá jednotlivé dávce nebo ve větším množství v pevné formě např. prášku, granulátu, extrudátu, granulí, kapslí nebo tablet nebo v kapalné formě. V této formě lze pak řešit jednotlivé dílčí problémy jednotlivě nebo libovolnou kombinací přídavkem jednotlivé komponenty nebo směsi komponent. Přesné údaje o dávkování koncentrátu jednotlivých komponent nebo směsi se nacházejí na obalu nebo na příbalovém letáku.

Frekvence dávkování vyplývá z funkčního použití. Dostačuje denně přes dva dny a jednou nebo dvakrát týdně až jednou za dva týdny, nebo podle potřeby.

Zpracování přísad při použití produktů podle vynálezu:

Když se spotřebuje při popsaném většinou oxidativním procesu odbourávání na úplné odbourání potřebné množství kyslíku, provádí se účelně vedle použití prostředku podle vynálezu pro úpravu vody zpracování přísad. Tak se může, - když kyslík

10.06.02

stojaté vody v nádrži je v rovnováze omezen atmosférou na 8 až 10 mg/l (15 až 25 °C)- stát potřebným, zatím co se dodává kyslík upravené vodě, aby se nezpůsobila situace nedostatku O_2.

Permanentně jemným bublinkovým provzdušněním nebo přídavkem spotřebě O_2 ekvivalentního množství peroxidu vodíku se stává popsaná úprava vody také neutrální pro kyslík a tím neutrální pro životní prostředí.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob zlepšení kvality vody biologických nádržových systémů **vyznačující se tím, že** se nádržovému systému přidá jednotlivě nebo v libovolné kombinaci

a) k poklesu koncentrace fosforečnanů alespoň jedna lehce nebo těžce rozpustná sůl Al^{3+}, Fe^{3+}, TiO^{2+}, ZrO^{2+} nebo Ca^{2+} jedné organické karboxylové kyseliny popřípadě ve směsi s organickou karboxylovou kyselinou;

b) k poklesu koncentrace dusičnanů popř. omezení nárůstu dusičnanů alespoň jedna biologicky odbouratelná organická sloučenina bez dusíku rozpustná ve vodě;

c) ke zvýšení uhličitanové tvrdosti popř. koncentrace HCO_3^- alespoň jedna sůl organické karboxylové kyseliny a alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin;

d) ke zvýšení celkové tvrdosti popř. koncentrace hydrogenuhličitanu vápenatého a hořečnatého směs alespoň jedné Ca^{2+} a Mg^{2+}soli organické karboxylové kyseliny a

e) ke zvýšení koncentrace CO_2 alespoň jedna biologicky odbouratelná sloučenina.

2. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím, že** se k poklesu koncentrace fosforečnanů přidá Al^{3+}-, Fe^{3+}-, TiO^{2+}-, ZrO^{2+}- a/nebo Ca^{2+}- acetát, -formiát, -tartrát a/nebo zvláště - citrát.

3. Způsob podle některého z nároků 1 a 2 **vyznačující se tím, že** se týdně až dvakrát týdně přidává 1 až 100, výhodně 10 až 40 mg/l citrátu hlinitého a/nebo citrátu železitého.

4. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím, že** se k poklesu koncentrace dusičnanů popř. omezení nárůstu dusičnanů přidá alespoň jedna alifatická sloučenina, např. alkohol, cukr nebo karboxylová kyselina.

5. Způsob podle nároku 4 **vyznačující se tím, že** se přidá glycerin, sorbit nebo ethanol, pentóza, hexóza nebo sacharóza, nebo kyselina octová, citrónová, vinná nebo mléčná.

6. Způsob podle nároku 4 **vyznačující se tím, že** se přidá směs kyseliny citrónové nebo kyseliny octové a sacharóza nebo zvláště směs kyselina citrónová, kyselina vinná a sacharóza.

7. Způsob podle jednoho z nároků 4 až 6 **vyznačující se tím, že** se přidá každý druhý den nebo třikrát týdně 15 až 100, výhodně 5 až 40 mg/l sloučeniny popř. směsi.

8. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím, že** se přidá ke zvýšení uhličitanové tvrdosti popř. koncentrace HCO_3^- alespoň jedna sůl alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin alifatické karboxylové kyseliny.

9. Způsob podle nároku 8 **vyznačující se tím, že** se přidá sůl alkalického kovu popř. kovu alkalických zemin kyseliny

citrónové, octové, mléčné, vinné, mravenčí, propionové nebo jablečné.

10. Způsob podle nároku 8 **vyznačující se tím, že** se přidává tolik a tak často soli alkalického kovu a/nebo kovu alkalických zemin, aby se získala a zachovala požadovaná uhličitanová tvrdost.

11. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím, že** se přidá ke zvýšení celkové tvrdosti popř. koncentrace hydrogenuhličitanů Ca^{2+} a Mg^{2+}, směs solí Ca^{2+} a Mg^{2+} organických karboxylových kyselin.

12. Způsob podle nároku 11 **vyznačující se tím, že** se přidají pro libovolné řízení složení celkové tvrdosti další Ca^{2+}- a Mg^{2+}- chloridy a/nebo sírany.

13. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím, že** se přidává ke zvýšení koncentrace CO_2 denně nebo za dva dny karboxylová kyselina a/nebo alkohol a/nebo cukr.

14. Způsob podle nároku 13 **vyznačující se tím, že** se přidává glycerin, sorbit nebo ethanol, pentóza, hexóza nebo sacharóza, nebo kyselina octová, citrónová nebo mléčná.

15. Způsob podle některého z nároků 13 a 14 **vyznačující se tím, že** se přidává denně 1 až 20, výhodně 3 až 10 mg/l popř. každé dva dny 2 až 40, výhodně 6 až 20 mg/l biologicky odbouratelných sloučenin nebo směsi takových sloučenin.

16. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím, že** se dodatečně dodává spotřebě O_2 nádržového systému ekvivalentní množství kyslíku nebo peroxidu vodíku.

17. Jedno- nebo vícesložkový produkt ke zlepšení kvality vody biologických nádržových systémů pro funkční, kausální použití podle spotřeby vyznačený obsahem (jednotlivě nebo v kombinaci)

1) alespoň jedné lehce nebo těžce rozpustné soli Al^{3+}, Fe^{3+}, TiO^{2+}, ZrO^{2+} nebo Ca^{2+} jedné organické karboxylové kyseliny popřípadě ve směsi s organickou karboxylovou kyselinou;

2) alespoň jedné biologicky odbouratelné organické sloučeniny bez dusíku rozpustné ve vodě;

3) alespoň jedné rozpustné soli organické karboxylové kyseliny a alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin;

4) směsi alespoň jedné Mg^{2+} a Ca^{2+} soli organické karboxylové kyseliny.

18. Jedno- nebo vícesložkový produkt podle nároku 17, obsahující jednotlivě nebo v kombnaci

1) Al^{3+}-, Fe^{3+}-, TiO^{2+}-, Zr^{2+}- a/nebo Ca^{2+}- acetát, -formiát, -tartrát a/nebo zvláště -citrát;
2) Glycerin, sorbit nebo ethanol, pentózu, hexózu nebo sacharózu, nebo kyselinu octovou, citrónovou, vinnou nebo mléčnou;

3) Sůl alkalického kovu popř. kovu alkalických zemin kyseliny citrónové, octové, mléčné, vinné, mravenčí, propionové nebo jablečné a

4) Sůl Ca^{2+}- nebo Mg^{2+}- nebo směs Ca^{2+}- a Mg^{2+}- solí organických karboxylových kyselin popřípadě ve směsi s Ca^{2+}- a Mg^{2+}- chloridy a/nebo sírany.