PATENTOVÝ SPIS

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-3213**
(22) Přihlášeno: **24.04.2002**
(30) Právo přednosti: **26.04.2001 DE 10120421**
(40) Zveřejněno: **13.10.2004**
(Věstník č. 10/2004)
(47) Uděleno: **16.02.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **30.03.2011**
(Věstník č. 13/2011)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/004478**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/094015**

(11) Číslo dokumentu:
302 355
(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.:
A01K 63/04 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
DE 19813022 A; JP 10-165733 A; JP 10-165177 A; DE 3516617 A.
BOLEY A; MUELLER W-R; HAIDER G, Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems, AQUACULTURAL ENGINEERING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS LTD, č. 22- 2000, str. 75-85, tab. 1,2.

(73) Majitel patentu:
TETRA GMBH, Melle, DE
(72) Původce:
Ritter Günter, Bünde, DE
(74) Zástupce:
JUDr. Jan Matějka, Národní třída 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:
Prostředek pro odstranění anorganických dusíkatých sloučenin za aerobních podmínek z biologických akvarijních vod

(57) Anotace:
Předmětem vynálezu je použití polykaprolaktonu jako prostředku pro odstranění anorganických dusíkatých sloučenin za aerobních podmínek z biologických akvarijních vod nebo pro snížení obsahu anorganických dusíkatých sloučenin v biologických akvarijních vodách. Výhodně je anorganickou dusíkatou sloučeninou dusičnan. Výhodně se polykaprolakton zapracuje do dna za udržování aerobních podmínek. Výhodně se polykaprolakton zapracuje ve formě granulátu. Výhodně se polykaprolakton zapracuje v množství 20 g až 200 g na 100 litrů akvarijní vody.

CZ 302355 B6

Prostředek pro odstranění anorganických dusíkatých sloučenin za aerobních podmínek z biologických akvarijních vod

Oblast techniky

Vynález se týká prostředku pro odstranění anorganických dusíkatých sloučenin za aerobních podmínek z biologických akvarijních vod nebo pro snížení obsahu anorganických dusíkatých sloučenin v biologických akvarijních vodách.

Dosavadní stav techniky

Každodenní krmení ryb a dalších vodních organismů v akvarijních nádržových systémech způsobuje pravidelné vnášení organických dusíkatých sloučenin.

Ve filtračních systémech, které pracují hlavně aerobně, se vnesené popřípadě vylučované organické dusíkaté sloučeniny odbourávají přes mezistupně amoniak/amonium a dusitan, jejichž koncentrace zůstává nízká, na dusičnan.

Protože v akvarijních nádržových systémech je většinou denitrifikační aktivita značně nižší než aktivita nitrifikace, dochází k neustálému nárůstu koncentrace dusičnanů.

Dusičnanový aniont je sice jen velmi málo toxický pro ryby, je zde však snaha zpomalit nárůst dusičnanů popřípadě udržovat koncentraci dusičnanů nízkou.

Vedle způsobu s iontoměniči pro pokles dusičnanů, které však způsobují sekundární nežádoucí efekty, se používá způsob denitrifikace. Denitrifikace je vázána na dalekosáhlé anaerobní poměry a přítomnost odbouratelných uhlíkatých sloučenin.

Z publikace BOLEY A; MUELLER W–R; HAIDER G, Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems, AQUACULTURAL ENGINEERING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS LTD, č. 22–2000, str. 75–85, tab. 1,2, je znám anaerobní denitrifikační způsob, při kterém je třeba vynaložit značné úsilí k tomu, aby byly zajištěny anaerobní podmínky při odstraňování dusíku polykaprolaktonem v tak zvaném „denireaktoru", přičemž tento denireaktor je charakterizován značně velikou tloušťkou vrstvy, obligatorní vstupní zónou pro zajištění spotřeby O_2 a velmi nízkou průtokovou rychlostí k zajištění nízkého prosazení. Obdobný způsob je znám z dokumentu JP 10–165177, který rovněž neobsahuje žádnou instrukci vedoucí k tomu, aby byl polykaprolakton použit při odstraňování dusíku za aerobních podmínek.

Protože tvorba dusičnanů přes nitrifikačni probíhá téměř kontinuálně, je tedy důmyslné nechat probíhat také denitrifikaci kvazi kontinuálně. Denní jen nízká koncentrace dostatečného množství dusičnanů dovoluje, také při denitrifikaci se zříci velkých látkových přeměn. Těžce rozpustné organické biologicky odbouratelné polymery jsou proto vhodné jako pomalu reagující zdroje uhlíku.

Dosud jsou známé následující způsoby, které používají biologicky odbouratelné polymery (BAP):

a) Granuláty a částice formované stříkáním/formované částice z polyhydroxybutyrátu (PHB), které se vnášejí na dno akvárií k tvorbě anaerobních podmínek odbourávání. PHB vznikají ze speciálního rodu bakterií jako energetická zásobní látka a uskladňují se v buňkách. Jako přírodní materiál je proto dobře odbouratelný. Jiné BAP se v akváristice nepoužívaly.

b) Boley, Muller et al. Použili granuláty PHB a polykaprolaktonu (PCL) ve speciálních anaerobních reaktorech za přísně anaerobních reakčních podmínek, které měly pro omezování O_2 jen velmi malý průtok (0,3 až 0,5 l/h), aby se dusičnan odboural. Použitá množství granulátu činila 280 až 380 g na 100 l, tj. byla velmi vysoká.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je použití polykaprolaktonu jako prostředku pro odstranění anorganických dusíkatých sloučenin za aerobních podmínek z biologických akvarijních vod nebo pro snížení obsahu anorganických dusíkatých sloučenin v biologických akvarijních vodách.

Výhodně je anorganickou dusíkatou sloučeninou dusičnan. Výhodně se polykaprolakton zapracuje do dna za udržování aerobních podmínek. Výhodně se polykaprolakton zapracuje ve formě granulátu. Výhodně se polykaprolakton zapracuje v množství 20 g až 200 g na 100 litrů akvarijní vody. Výhodněji se polykaprolakton zapracuje v množství 60 g až 120 g na 100 litrů akvarijní vody. Výhodně je vrstva dna tvořena štěrkem s velikostí části 1 až 6 mm. Výhodněji je vrstva dna tvořena štěrkem s velikostí částic 3 až 5 mm. Výhodně se polykaprolakton přidá k akvarijní vodě v práškové formě nebo jako suspenze prášku. Výhodně se polykaprolakton přidá k akvarijní vodě ve formě pastovitého přípravku. Výhodně se v tomto případě práškový polykaprolakton přidá k akvarijní vodě v množství 5 až 20 mg/litr akvarijní vody. Výhodněji se práškový polykaprolakton přidá k akvarijní vodě v množství 10 mg/litr akvarijní vody. Výhodně se polykaprolakton poskytne ve formě velkoplošného materiálu nebo jako povlak velkoplošného materiálu.

Prostředky, materiály popř. způsob podle vynálezu poskytují v porovnání se stavem techniky významné výhody a/nebo také pro odborníka v oboru překvapivá funkční a mechanická zlepšení.

Použití granulátu z polykaprolaktonu (PCL) poskytuje oproti popsanému stavu techniky následující výhody:

V podstatě lepší průmyslovou použitelnost, protože v současné době neexistuje masový producent PHB.

Podstatné cenové výhody, protože PHB oproti PCL je 2 až 3,5 krát dražší.

K tomu je nutno s překvapením poukázat, že PCL jako materiál připravený chemickou syntézou se odbourává dobře podobně jako PHB.

PCL ukazuje oproti PHB překvapující rozdílné chování odbourávání při odstraňování dusičnanů, při kterém dochází právě ne za anaerobních ale rovnou za aerobních podmínek k plně dostačující pro poměry v akváriu redukci dusičnanů.

Při použití granulátu PCL se překvapujícím způsobem ukázalo, že se dosáhne rychlejšího, efektivnějšího poklesu dusičnanů rovnou za aerobních pracovních podmínek než za anaerobních podmínek. Tento stav věci je překvapivý a nebyl podle stavu techniky očekávatelný s běžnými BAPy.

Ze stavu techniky je sice široce známé míchat granuláty a formovaná tělesa z PHB se dnem akvárií pro redukci dusičnanů, použití granulátu PCL na dně akvarijních systémů však do té doby nebylo ještě provedeno.

Ze známých případně zpracovaných výsledků pokusů s granuláty z PHB se očekávalo u PCL (jako BAP) analogické chování při reakci, totiž:

a) odbourání dusičnanů denitrifikací za pokud možno anaerobních podmínek na dně

b) zvyšování, podpora denitrifikace tvorbou dalekosáhle anaerobních poměrů.

S překvapením však bylo nalezeno, že PCL na dně odbourává tím více efektivněji dusičnany, čím více má dno hrubější zrna.

Příklady provedení vynálezu

Ve srovnávacím pokusu se v akváriu smíchalo 70 g granulátu z PCL (kulovité až oválné kuličky, průměr 4 mm, obsah > 99 % polykaprolaktonu) na 100 l vody v akváriu s 10 až 20 l obsahu dna sestávající z

a) písku (< 1 mm)

b) jemného štěrku (∅ 1–2 mm)

c) středně hrubého štěrku (∅ 2–3 mm)

a měřil se nárůst dusičnanů v akváriu s denně krmenými rybami po dobu 3 měsíců.

Jako srovnání sloužilo akvárium bez obsahu PCL.

Následující odstupňování výsledků pokusu bylo vzhledem ke stavu techniky překvapující a bylo přímo opačné než se očekávalo:

a) písek (< 1 mm)

Obsah dusičnanů stoupal v kontrolním akváriu po dobu pokusu z 49 mg/l na 128 mg/l; v akváriu s obsahem PCL byl seznatelný pouze slabý pokles dusičnanů. Dusičnany stouply z 49 mg/l na 109 mg/l.

b) jemný štěrk (∅ 1–2 mm)

Odbourávání dusičnanů bylo zřetelně intensivnější:

Z počátečních 49 mg/l stoupla koncentrace dusičnanů na 74 mg/l, v kontrole na 135 mg/l.

c) středně hrubý štěrk (∅ 2–3 mm)

Zde se redukce dusičnanů projevila ještě zřetelněji:

Z počátečních 49 mg/l byl seznatelný právě pokles dusičnanů jen 40 m/l; v kontrole nárůst na 136 mg/l.

Další pokus se štěrkem o zrnitosti 3 až 5 mm poskytl nárůst dusičnanů z počátečních 18 mg/l až na 33 mg/l po 3 měsících, zatímco kontrola měla následující koncentrace dusičnanů: 18 mg/l na 104 mg/l. Stanovená koncentrace dusičnanů ležela ještě pod hodnotou pro středně hrubý štěrk (∅ 2–3 mm).

Na opak ke kontrolním akváriím bez obsahu PCL, ve kterých opět obsah dusičnanů stoupal, zůstával obsah dusičnanů v akváriích s obsahem PCL po 2 až 3 měsících konstantní v závislosti na výši dávkování PCL.

Vmíchá-li se granulát PCL o průměru 4 mm do jemného (∅ 1–2 mm), lépe ještě do středně hrubého (∅ 2–3 mm) nebo právě hrubého štěrku (∅ 3 až 5 mm), tak se nastaví v akváriích v závislosti na povaze dna při různých dávkách PCL po dobu 3 měsíců následující koncentrace dusičnanů:

1) Různé typy dna, dávka PCL: 70 g/100 l vody:

a) písek (< 1 mm)–nárůst z 49 mg/l na 109 mg/l NO_3^-

b) jemný štěrk (∅ 1 až 2 mm)–nárůst z 49 mg/l na 74 mg/l NO_3^-

c) středně hrubý štěrk (∅ 2 až 3 mm)–konstantní až pokles v rozmezí 47 přes 27 až 40 mg/l NO_3^-

d) hrubý štěrk (∅ 3 až 5 mm)–nárůst z 18 na 33 mg/l NO_3^-.

2) Hrubý štěrk (∅ 3 až 5 mm) s různým dávkováním PCL po 3 měsících:

a) 0 g/100 l PCL: nárůst z 18 mg/l na 104 mg/l NO_3^-

b) 25 g/100 l PCL: nárůst z 18 mg/l na 86 mg/l NO_3^-

c) 50 g/100 l PCL: nárůst z 18 mg/l na 60 mg/l NO_3^-

d) 100 g/100 l PCL: nárůst z 18 mg/l na 8 mg/l NO_3^-.

Způsob omezování dusičnanů, kontroly dusičnanů a snižování obsahu dusičnanů podle vynálezu smícháním granulátu PCL s jemným až hrubým štěrkem lze velmi jednoduše provádět jednoduchým vmícháním granulátu PCL do obsahu dna akvarijních nádržových systémů.

Aplikaci je potřeba opakovat jen každých 6 až 12 měsíců. Ovlivňuje také výhodně kvalitu vody, až anaerobní podmínky nejsou potřebné v hrubozrnném dně, kterým může dobře proudit voda, a také se neprodukují způsobem. Tím se může zabránit anaerobním hnilobným procesům a uvolňování H_2S redukcí síranů.

Růst vodních rostlin kořenících na dně se tím negativně neovlivňuje, nýbrž právě zřetelně podporuje.

Jako výhodné se prokázaly následující dávky granulátu PCL (∅ 4 mm) pro vmíchání do jemného až hrubého štěrku, totiž 20 g/100 l vody až 200 g/100 l vody, s výhodou 60 až 120 g/100 l vody.

Protože PCL nepoukazuje na anaerobní reakční podmínky, přichází v úvahu jako další možnost také použití granulátu PCL v aerobních filtračních systémech.

Podle výše uvedeného stavu techniky se granulát PCL používal ve směsi s granulátem PHB ve speciálních anaerobních reaktorech pracujících s obtokem s velmi malým průtokem (0,3 až 0,5 l/h) a vyšším dávkováním (280 až 380 g/100 l vody) pro anaerobní odbourání dusičnanů.

Bylo proto zcela překvapující a podle stavu techniky zcela neočekávatelné, že lze použít granulát PCL (∅ 4 mm) také za aerobních podmínek, tj. ve filtračních komorách nebo filtračních jednotkách v hlavním proudu (s vodou nasycenou O_2) při vysokých rychlostech proudění 20 až 500 l/h výhodně k poklesu dusičnanů a právě ammonia a dusitanů v akvarijních systémech.

Použití granulátu PCL jako výhradní filtrační médium ve filtrační komoře vnitřního filtru se projevilo však jako neúčelné, protože právě po 2 až 4 týdnech byl stanovitelný značný úbytek výkonu proudění, tak že filtru nebyl více funkční. Příčinou byla tvorba slizu okolo zrn granulátu, která následovně vedla k tvorbě skoro pro vodu nepropustné, dohromady slepené filtrační náplně z PCL slepeného slizem.

Sice byl zpočátku popsaným použitím odstraněn dusičnan z akvarijní vody, ale jen pokud filtr vykazoval ještě průchodnost, tj. po 2 až 4 týdnech došlo z uvedených důvodů také k ochromení odstraňování dusičnanů.

Zředí-li se však granulát PCL přídavkem 25 až 75 % objemových štěrku, výhodně o zrnitosti 2 až 5 mm, a smíchá se to pořádně, získá se filtrační materiál, který nemá již funkční problémy vyskytující se u čistého granulátu PCL. Filtrační komora vnitřního filtru se naplnila směsí 50:50 a pozorovalo se dlouhodobé chování. Účinek filtru a odbourávání dusičnanů se po měsíce udrželo bez poruchy.

Popsané směsi PCL/štěrk by mohly být vhodné také k plnění filtračních systémů jako filtrační materiál, např. vnější filtry, vnitřní filtry s filtračními komorami, dutinové filtrační systémy atd. Výhody těchto filtračních směsí jsou:

- žádné slepování spojujících zaslizením
- dvojitý filtrační účinek, totiž normální biologické filtrování plus odbourání dusičnanů
- lehčí výměna při vyčerpání snižování dusičnanů.

Na místo štěrku jako zřeďovadla granulátu PLC ve filtračních komorách se dají použít samozřejmě také jiné komerčně dostupné filtrační granuláty sestávající z přírodních látek jako pemza, pískovec, čedič atd. nebo z umělých hmot.

Uvedené problémy při použití čistého granulátu PLC rovněž nebyly nalezeny při použití čistého granulátu PCL v textilních filtračních rukávech. Přitom byly filtrační rukávy naplněny jen částečně 20 až 60 % celkového objemu a obnovovány každé 4 týdny. Protože výměna takových filtračních rukávů je velmi jednoduchá a za 4 týdny se sníží jen malý zlomek granulátu PCL, udržuje se dávkování PCL prakticky konstantní a tím také výkon poklesu dusičnanů závislý na dávkování.

Dávky granulátu PCL jsou při použití podle vynálezu značně menší než podle stavu techniky.

Dostačuje sám již při 20 až 40 g/100 l, v pokusu 35 g/100 l, pro omezování nárůstu dusičnanů na 50 – 60 mg/l. Vyšší dávky (až 100 g/100 l) jsou ještě značně efektivnější.

Vedle dusičnanů se zde z nádržového systému rovněž účinně odstraňuje ammonium a dusitan.

Při použití 100 až 250 g PCL/100 l se redukují přítomné koncentrace ammonia a dusitanů během 0,5 až 1,0 týdne na téměř 0 mg/l.

K poklesu koncentrace dusičnanů byly podniknuty následující pokusy:

Granulát PCL byl vnesen v různých dávkách ve vodě propustných textilních rukávech do filtračního hlavního proudu. Průtok vody činil 30 až 1000 l/h, výhodně 50 až 500 l/h.

Na 100 l byly plněny textilní rukávy 35 g, 70 g a 105 g PCL.

Během doby pokusu 3 měsíce byly zjištěny následující koncentrace dusičnanů:

a) kontrola (0 g/100 l PCL) nárůst dusičnanů z 26 mg/l na 175 mg/l

b) 35 g/100 l PCL nárůst dusičnanů z 26 mg/l na 62 mg/l

c) 70 g/100 l PCL pokles dusičnanů z 26 mg/l na 20 mg/l

d) 105 g/100 l PCL pokles dusičnanů z 26 mg/l na 12 mg/l.

Zdokumentované ovlivňování koncentrace dusičnanů se dosáhlo, ačkoliv krmením ryb nitrifikací stále vznikal dusičnan (viz kontrola jako porovnání), a ačkoli vodní podmínky zůstávají stále v aerobní oblasti.

Aerobní charakter metody poklesu dusičnanů vychází také z nepozorované redukce síranů v naší studii. Obsah síranů se mění ve všech variantách testů přibližně stejně:

a) kontrola (0 g/100 l PCL)–113 mg/l na 146 g/l

b) 35 g/100 l PCL–115 mg/l na 144 mg/l

c) 70 g/100 l PCL–115 mg/l na 142 mg/l

d) 105 g/100 l PCL–114 mg/l na 143 mg/l.

Další pozitivní efekt vody s obsahem granulátu PCL byl zjištěn při biologické aktivaci nitrifikace:

Pokusy pro pokles koncentrace amoniaku a dusitanů:

V akváriích s PCL byly nejvyšší mezikoncentrace amoniaku a dusitanů málo až zřetelně nižší než v kontrole bez PCL.

Pozitivní vedlejší efekt poklesu koncentrací NH_4^+ a NO_2^- se dá zřetelně zintensivnit vyššími dávkami PCL.

Použijí-li se vyšší dávky PCL v textilních rukávech, které byly také použity při poklesu dusičnanů, mohou koncentrace přítomných NH_4^+ a NO_2^- (např. 0,25 mmol/l) rychle klesnout téměř k nule, a zastaví se vznik zvýšených koncentrací NH_4^+ a NO_2^-, např. během aktivační fáze čerstvě postavených akvárií.

S tím je spojené podstatné zlepšení kvality vody pro vodní organismy.

V závislosti na dávkování se získaly následující překvapivě dobré výsledky:

a) 120 g/100 l PCL: 5,0 až 6,0 mg/l NH_4^+ a 9,0 až 10,0 mg/l NO_2^- se během jednoho týdne zcela eliminovaly

b) 240 g/100 l PCL: 5,0 mg/l NH_4^+ se prakticky zcela eliminovala během 0,5 týdne a 12,0 mg/l NO_2^- během 0,5 až 1 týdne.

Dosud obávané ohrožení ryb u nově postavených akvárií na základě středních vznikajících maximálních koncentrací ammonia a dusitanu se dá odstranit vhodným zacházením s PCL:

Během prvních 4 až 6 týdnů se vnáší do filtru 100 až 250 g/100 l PCL, výhodně 120 až 180 g/100 l PCL.

Koncentracím NH_4^+ a NO_2^- ohrožující ryby se tím jistě zabrání. Zvýšené koncentrace dusičnanů (např. 25 až 100 mg/l NO_3^-) jsoucí ve vodě na výstupu se dodatečně v této fázi rovněž rychle sníží.

Po 6 týdnech se nastavila přirozená nitrifikace. Koncentrační píky NH_4^+ a NO_2^- také s redukovaným množstvím PLC (jako je použito pro pokles dusičnanů) nezpůsobují již více obavy.

Potom lze dávkování PCL vrátit zpět na hodnoty např. 50 až 80 g/100 l PCL, které jsou dostačující pro trvalou minimalizaci hladiny dusičnanů.

Další efekty vhodného zacházení s PCL v akvarijních systémech

Vedle prostředku, způsobu a metod pro pokles koncentrace příp. eliminování dusičnanů a dalších anorganických druhů (NH_4^+/NH_3 a NO_2^-) podle vynálezu byly pozorovány ještě další efekty (chemické a biologické), které přispívají k podpoře vodných organismů a ke stabilizaci chemie vody:

1. stabilizace uhličitanové tvrdosti a tím pH hodnot/oblasti,
2. uvolňování CO_2 stálou oxidací PCL (O_2 a/nebo dusičnanem),
3. podpora růstu vodních rostlin a nitrifikace, a
4. lehký až mírný pokles koncentrace fosforečnanů.

Oblast použití prostředku a způsobu podle vynálezu

Na základě velmi dobré snášenlivosti a velmi nízké toxicity PCL jsou myslitelné následující oblasti použití:

1. Úprava vody v akváriích (sladká i slaná voda) doma a v profesionální oblast.
2. Úprava vody v zahradních jezírkách.
3. Úprava vody ve vodních teráriích, např. k udržení vodních želv.
4. Sanování eutrofovaného přírodního vodstva.
5. Úprava sladké a slané vody ve velkých akváriích, nádržích, rybnících, nádrží v otevřených akváriích, zoologických zahradách, při intensivním chovu ryb, při držení a chování garnátů.
6. Úprava odpadních vod bohatých na N/amoniak z mlékárenského, mastného, potravinářského průmyslu, z pivovarů, zemědělství (intensivní chov zvířat), kožedělného průmyslu a dalších průmyslových odvětví se srovnatelnými problémy s odpadními vodami.

Obecně se dají eliminovat přebytky anorganických dusíkatých sloučenin ze všech vod. Vyčištěné vody mají zvýšenou kvalitu vody a snášenlivost organismů jakož i odpadních vod a životního prostředí.

Shrnutí prostředku a způsobu podle vynálezu

Prostředek podle vynálezu

Výhodně nachází uplatnění granulát polykaprolaktonu, čistota > 99 %, (4 mm).

Použít lze ale také všechny technologicky smysluplné varianty výroby, jako např. vstřikovací formy, které lze vyrobit z PCL např.

– kuličky, válečky, krychle, kvádry a další, hladké nebo s libovolným vnitřním a vnějším uspořádáním povrchu,

– extrudáty, jako např. tyče, nitě, předíva, duté trubky a jiné duté profily,

– vyfukovací formy, jako např. hadice, folie atd.

Způsob podle vynálezu

Získaná tělesa z PCL se používají v definovaných dávkách uvedených v popisu ke snížení koncentrací dusičnanů, amoniaku a dusitanů ve vodě akvarijních nádržových systémů a dalších vodních systémů.

Smíchání se štěrkem nebo obecně dnem

Do štěrku o zrnitosti 2 až 6 mm se přimíchá granulát PCL, formovaná tělesa v dávce 20 g /100 l až 200 g /100 l vody, s výhodou 60 g/100 l až 120 g/100 l vody, aby obsah dusičnanů poklesl na nízké příp. ještě nižší koncentrace a ke stabilizaci.

Použití ve filtračních systémech

Granulát PCL, formovaná tělesa se používají ve filtračním hlavním proudu (průtok 30 až 1000 l/h, s výhodou 50 až 500 l/h) ve filtračních komorách, textilních rukávech, gázových rukávech nebo jiných vodu propouštějících nádobách:

a) Ke snížení obsahu dusičnanů:

20 g/100 l až 200 g/100 l vody, s výhodou 60 g/100 l až 120 g/100 l vody.

b) Ke snížení obsahu amoniaku, dusitanů a dusičnanů:

50 g/100 l až 500 g/100 l vody, s výhodou 100 g/100 l až 250 g/100 l vody.

Výše popsaná použití granulátu PCL, smíchaného se dnem a v aerobních filtračních systémech, vyžadují jisté nároky na údržbu a zahrnují částečně nežádoucí manipulaci při prvním použití příp. přidávání:

a) PCL se odbourává po dobu 6 až 12 měsíců pozvolna oxidativním mikrobiologickým procesem. Z toho resultující snížení výkonu odbourávání dusičnanů vyžaduje částečně nepohodlné manuální přidávání.

b) Zvláště přidávání ve dně není v zařízeném akváriu jednoduše proveditelné.

c) Pro zachování pří. korekci výkonu odbourávání dusičnanů by měl být v jistých odstupech, např. jednou za měsíc, měřen obsah dusičnanů ve vodě, aby se při opětovném nárůstu koncentrace dusičnanů přídavkem udržel příp. zvýšil požadovaný pokles dusičnanů.

Tyto nevýhody manipulace lze obejít alternativním prostředkem a způsobem, které jsou popsány následovně.

Použití práškového PCL jako vodní přísady pro snížení dusičnanů:

Použije-li se místo granulátu PCL v podstatě reaktivnější práškový PCL a přidává-li se prášek v periodických dávkách jednoduše do nádržové vody, tak se s překvapením zjistí, že toto opatření vede ke spolehlivému a trvalému poklesu dusičnanů v závislosti na dávce.

Týdenní dávkování práškového PCL přitom zcela dostačuje.

Práškový PCL přimíchaný do nádržové vody, ve vodě nerozpustný a pouze suspendovaný se částečně nasaje filtračním systémem, a dopadá částečně mezi částice dna (písek, štěrk), aby zde za dalekosáhle aerobních podmínek způsobil pokles dusičnanů, jejichž výsledky jsou popsány následovně.

Vnesení různých dávek práškového PCL do nádržové vody:

Do akvárií s běžnými podmínkami nádrže a průměrným stavem rostlin a ryb se přidávala jednou týdně následující množství práškového PCL a lehce se promíchala s vodou:

a) 0 mg/l práškového PCL (kontrola)

b) 5 mg/l práškového PCL

c) 10 mg/l práškového PCL

d) 20 mg/l práškového PCL

Po dobu pokusu 24 týdnů byly zjištěny následující koncentrace dusičnanů v závislosti na dávce:

a) (kontrola) Nepřetržitý nárůst koncentrace dusičnanů z 23 mg/l až 232 mg/l.

b) (5 mg/l) Nárůst dusičnanů z 22 mg/l až 74 až 76 mg/l po 12 týdnech, poté až do doby 24 týdnů žádný další nárůst dusičnanů.

c) (10 mg/l) Nárůst dusičnanů z 22 mg/l až 43 mg/l po 24 týdnech. Střední maximum 54 mg/l bylo dosaženo po 6 týdnech, potom pokles obsahu dusičnanů na 43 mg/l

d) (20 mg/l) Přes maximum 38 mg/l po 4 týdnech poklesl obsah dusičnanů až na 6 mg/l po 24 týdnech.

Z pokusu bylo odvozeno, že dávkování odpovídající praxi 10 mg/l práškového PLC na litr vody dostačuje, aby obsah dusičnanů po dlouhou dobu nemohl stoupat přes 40 až 50 mg/l.

Důležitými výhodami nového způsobu podle vynálezu jsou jednoduchá manipulace (jednoduché dávkování doporučeného množství jednou týdně) a pokles dusičnanů bez obsluhy a kontroly po libovolně dlouhé období.

Obměnami dávek se dá lehce přizpůsobit požadovaná po dlouhou dobu stabilní hladina dusičnanů, např. také podle hustoty stavu ryb.

Dávkování 10 mg/l práškového PLC za různých vodních poměrů:

Jako týdenní jednorázové dávkování 10 mg/l práškového PCL jak odpovídá praxi bylo podrobeno dlouhodobému testu na různých podmínek v nádrži. Měnila se uhličitanová tvrdost (KH) vody.

Následující pokus byl prováděn při KH 2 °dH a KH 11 °dH.
(doba pokusu 20 týdnů)

Do pokusných akvárií s běžnými podmínkami nádrže a průměrným stavem rostlin a ryb, které se lišily pouze v chemismu vody (KH), se přidával jednou týdně 10 mg/l práškového PCL a promíchal se s vodou v nádrži. Po dobu pokusu 20 týdnů se naměřily následující koncentrace dusičnanů:

a) Měkká voda chudá na obsah minerálů (uhličitanová tvrdost: 2 °dH)

Kontrola (bez dávky práškového PCL): Trvalý nárůst dusičnanů z 2,5 mg/l až na 150 mg/l po 20 týdnech.

Testované možnosti PCL se lišily při stejném dávkování PCL 10 mg/l pouze v koncentraci aditiv snižujících uhličitanovou tvrdost vody, která neměla žádný vliv na odbourávání dusičnanů.

Možnost A (10 mg/l práškového PCL): Z 2,5 mg/l přes maximum 25 mg/l po 6 týdnech klesl obsah dusičnanů až na 10,5 mg/l po 20 týdnech.

Možnost B (10 mg/l práškového PCL): Z 2,4 mg/l přes maximum 26 mg/l po 8 týdnech klesl obsah dusičnanů opět na 14,3 mg/.

b) Středně tvrdá vodovodní voda (uhličitanová tvrdost 11 °dH):

Kontrola (bez dávky práškového PCL): Koncentrace dusičnanů stoupala z 25,5 mg/l trvale až na 170 mg/l po 20 týdnech.

Možnost A (10 mg/l práškového PCL): Z 25,4 mg/l NO_3^- stoupal obsah dusičnanů na maximum 30 mg/l po 3 týdnech a klesal potom trvale na 14,3 mg/l po 20 týdnech.

Možnost B (10 mg/l práškového PCL): Z 25,4 mg/l NO_3^- stoupal obsah dusičnanů na 32 mg/l po 3 týdnech a klesl potom na 12,4 mg/l po 20 týdnech.

Použití podle vynálezu, druhy aplikace:

Použití práškového PCL pro pokles obsahu dusičnanů v nádržích vod může nastávat různými formami aplikace:

a) Čistý práškový PCL v suché formě. Pro dávkování a odměřování lze použít měrnou lžíci.

b) Vodná suspenze práškového PCL s definovaným složením. K suspenzi lze přidat ze stavu techniky známé stabilizátory suspenzí, např. hydrokoloid způsobující zahuštění. Příklad: Xanthan ve vhodném množství. Množství suspendovaného práškového PLC v produktu se určuje z dávkování produktu, např. v jednom milimetru suspenze produktu na 4 litry vody v nádrži a požadované dávce práškového PCL.

Typickým příkladem by byla vodná stabilizovaná suspenze obsahující 40 g práškového PCL na litr. Aby se dosáhlo týdenního dávkování 10 mg/l práškového PCL ve vodě v nádrži, musí být 1 ml suspenze dávkován na 4 l vody.

c) Vodná suspenze práškového PCL s definovaným složením, ke které jsou přidány další funkční aditiva. Jako zvláště výhodné se ukázalo, když práškový PCL a stabilizátor suspenze přidají k multifunkčnímu kapalnému produktu, jak se popisuje v dokumentu WO 01/21533.

Vedle citranu sodného, kyseliny citronové, citranu železa, komplexních citranů stopových prvků a vitaminů B, sacharosy se k roztoku produktu přidává 40 g/l práškového PCL. Přídavek práškového PCL zlepšuje signifikantně účinek poklesu obsahu dusičnanů multifunkčního produktu popsaném v dokumentu WO 01/21533, zlepšuje tím dosažitelnou kvalitu vodu v nebývalém rozsahu a doplňuje spektrum účinnosti velmi dobrým odbouráváním dusičnanů. Tím je produkt značně vylepšen a dovoluje ještě přes dlouhé periody zapomenout na výměnu vody v akváriu (také přes 6 měsíců).

Shrnutí způsobu založeném na práškovém PCL:

Do vodní nádrže se periodicky např. denně, každé 2 nebo 3 dny, týdně, každé 2 týdny, měsíčně, s výhodou týdně přidává 1 mg/l až 100 mg/l, s výhodou 5 mg/l až 20 mg/l práškového PCL.

Prostředek podle vynálezu může zahrnovat práškový PCL samotný a/nebo všechny myslitelné kompozice obsahující práškový PCL, které jsou funkčně a technologicky smysluplné a realizovatelné např.:

– vodné suspenze

– suspenze v jiných funkčních kapalných produktech, např. jak se popisuje v dokumentu WO 01/21533,

– kompozice ve formě pasty atd.

Kompozice mohou obsahovat libovolná aditiva, např. stabilizátory suspenze, zahušťovadla, barviva a aromatické látky mimo jiné látky podle stavu techniky.

Jak se právě popisuje při použití granulátu PCL, může přidávání, vnášení PCL do nádržového systému způsobit vedle poklesu obsahu dusičnanů také pokles obsahu amoniaku a dusitanů.

Při použití práškového PCL se pozorovaly příslušné poklesy koncentrací amoniaku a dusitanů rovněž se srovnatelnou efektivitou.

Zvláště výhodné se ukázaly přitom vyšší dávky práškového PCL, např. 10 až 100 mg/l týdně, s výhodou 20 až 80 mg/l týdně.

Použití dalších forem aplikace PCL s velkým povrchem:

Výše popsané použití k poklesu obsahu dusičnanů, s extrémy, granulát PCL s relativně malým povrchem na jedné straně a práškový PCL s extrémně velkým povrchem na straně druhé, ukázalo zřetelně, že jsou vhodné všechny myslitelné formy aplikace PCL, jejichž povrch je podobně velký jako u práškového PCL nebo leží mezi práškem a granulátem, rovněž pro použití v nádržových systémech, aby se dosáhlo podobných a srovnatelných efektů.

Pro doplnění právě v první přihlášce popsaných forem aplikace příp. technologicky smysluplných možností výroby lze použít PCL pro další možnosti, zvláště s velkým povrchem, v nádržových systémech pro pokles koncentrací dusičnanů a také amoniaku a dusičnanů např.

– jako rukávy, spleti nitek

– jako pěna s různou velikostí pórů např. ppi 5 až ppi 50, přičemž pěna z PCL se vyrábí běžnými postupy podle stavu techniky,

– jako potahování látek s velkým povrchem PCL, tj. nanesení vrstvy PCL na minerální, organické přírodní, organické syntetické materiály,

– jako potahování porésních materiálů (organických, anorganických) nanesením tenkých vrstev PCL na a do tohoto materiálu, jako jemný foliový filtr

– jako tenký povlak z PCL na libovolných, nepřírodních, neživých dekoračních předmětech v akváriích např. na kamenech, kořenech, figurkách,

– jako tenký povlak PCL na plastikových rostlinách, filtrační vatě.

Tenké povlaky PCL lze lehce připravit například ponořením, namáčením materiálů v kapalném PCL (t.t. ≈ 60 °C). Po ochlazení ponořených materiálů zatuhne film PCL v tenký, pevný povlak.

Dávkování PCL popsaných forem aplikace s velkým povrchem činí v nádržových systémech (např. akváriích 1 g až 200 g na 100 l vody, s výhodou 10 g až 100 g na 100 l vody.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Použití polykaprolaktonu jako prostředku pro odstranění anorganických dusíkatých sloučenin za aerobních podmínek z biologických akvarijních vod nebo pro snížení obsahu anorganických dusíkatých sloučenin v biologických akvarijních vodách.

2. Použití podle nároku 1, při kterém je anorganickou dusíkatou sloučeninou dusičnan.

3. Použití podle nároku 1 nebo 2, při kterém se polykaprolakton zapracuje do dna za udržování aerobních podmínek.

4. Použití podle nároku 3, při kterém se polykaprolakton zapracuje ve formě granulátu.

5. Použití podle nároku 3 nebo 4, při kterém se polykaprolakton zapracuje v množství 20 g až 200 g na 100 litrů akvarijní vody.

6. Použití podle nároku 4, při kterém se polykaprolakton zapracuje v množství 60 g až 120 g na 100 litrů akvarijní vody.

7. Použití podle některého z nároků 3 až 6, při kterém je vrstva dna tvořena štěrkem s velikostí částic 1 až 6 mm.

8. Použití podle nároku 7, při kterém je vrstva dna tvořena štěrkem s velikostí částic 3 až 5 mm.

9. Použití podle nároku 1 nebo 2, při kterém se polykaprolakton přidá k akvarijní vodě v práškové formě nebo jako suspenze prášku.

10. Použití podle nároku 9, při kterém se polykaprolakton přidá k akvarijní vodě ve formě pastovitého přípravku.

11. Použití podle nároku 9 nebo 10, při kterém se práškový polykaprolakton přidá k akvarijní vodě v množství 5 až 20 mg/litr akvarijní vody.

12. Použití podle nároku 11, při kterém se práškový polykaprolakton přidá k akvarijní vodě v množství 10 mg/litr akvarijní vody.

13. Použití podle nároku 1 nebo 2, při kterém se polykaprolakton poskytne ve formě velkoplošného materiálu nebo jako povlak velkoplošného materiálu.

Konec dokumentu