(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1520255 B
(45)授权公告日 2010.12.08

(21)申请号 02812164.3

(22)申请日 2002.04.24

(30)优先权数据
10120421.3 2001.04.26 DE

(85)PCT申请进入国家阶段日
2003.12.17

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2002/004478 2002.04.24

(87)PCT申请的公布数据
WO2002/094015 DE 2002.11.28

(73)专利权人 泰特拉股份有限公司
地址 德国梅勒

(72)发明人 G·里特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 谭明胜 庞立志

(51)Int.Cl.
A01K 63/04(2006.01)
C02F 3/28(2006.01)

(56)对比文件
全文.
JP 特开 2001-96130 ,2001.04.10, 权利要求 3 以及说明书第 5 栏 [0014] 部分.
DE 19813022 ,1999.09.30, 全文.
JP 特开平 10-165733 ,1998.06.23, 说明书第 7 页.
DE 3516617 ,1986.11.13, 全文.
JP 10165177 ,1998.06.23, 全文.
US 5316832 ,1994.05.31, 全文.
全文.
A. BOLEY, W.-R. M?LLER, G. HAIDE. Biodegradable polymers as solid substrate and biofilmcarrierfor denitrification in recirculated aquaculture system. AQUACULTURAL ENGINEERING22(2000) 22(2000).2000,22(2000)(22(2000)),75-85.

审查员 侯艳嫔

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54)发明名称

聚己酸内酯的应用、包含聚己酸内酯的过滤介质和纤维网袋

(57)摘要

本发明涉及聚己酸内酯的应用、包含聚己酸内酯的过滤介质和纤维网袋。具体而言,本发明涉及一种用于从生物储水中去除和减少无机氮化合物,特别是硝酸盐的组合物,该组合物含有生物可分解聚合物,优选是聚己酸内酯(PCL),本发明还涉及这种组合物的应用。

CN 1520255 B

1. 聚己酸内酯用于在有氧条件下从生物储水中去除或减少无机氮化合物的应用。

2. 根据权利要求 1 的应用，其特征在于，无机氮化合物是硝酸盐。

3. 根据权利要求 1 的应用，其特征在于，在维持有氧条件下将聚己酸内酯加入到底面物中。

4. 根据权利要求 3 的应用，其特征在于，所述聚己酸内酯以颗粒加入。

5. 根据权利要求 4 的应用，其特征在于，所述聚己酸内酯以 20g-200g/100L 储水的量加入。

6. 根据权利要求 4 的应用，其特征在于，所述聚己酸内酯以 60g-120g/100L 储水的量加入。

7. 根据权利要求 3-6 中任何一项的应用，其特征在于，所述底面物由直径为 1-6mm 的砾石组成。

8. 根据权利要求 7 的应用，其特征在于，所述底面物由直径 3-5mm 的砾石组成。

9. 根据权利要求 1 的应用，其特征在于，所述聚己酸内酯以粉末形式或以粉末悬浮液形式计量加入到储水中。

10. 根据权利要求 9 的应用，其特征在于，所述粉末状的聚己酸内酯以膏状制剂计量加入储水中。

11. 根据权利要求 9 或 10 的应用，其特征在于，所述粉末状的聚己酸内酯以 5-20mg/L 水的量计量加入储水中。

12. 根据权利要求 11 的应用，其特征在于，所述粉末状的聚己酸内酯以 10mg/L 水的量计量加入储水中。

13. 根据权利要求 1 或 2 的应用，其特征在于，以较大的涂敷表面的形式加入聚己酸内酯，以在有氧操作条件下发挥去除或减少作用。

14. 聚己酸内酯在制备用于在有氧条件下从生物储水中去除或减少无机氮化合物的组合物中的应用。

15. 根据权利要求 14 的应用，其特征在于，该无机氮化合物是硝酸盐。

16. 一种适用于在有氧条件下运行的储水过滤器的过滤介质，该介质包含聚己酸内酯。

17. 根据权利要求 16 的过滤介质，其特征在于，它由直径为 2-5mm 的砾石和聚己酸内酯的均匀混合物组成。

18. 根据权利要求 17 的过滤介质，其特征在于，所述聚己酸内酯以 25-75 体积％的量混入所述砾石中。

19. 根据权利要求 18 的过滤介质，其特征在于，所述聚己酸内酯以 50 体积％的量混入所述砾石中。

20. 根据权利要求 16-18 中任意一项的过滤介质，其特征在于，其中每 100 升储水含 20-200g 的聚己酸内酯。

21. 根据权利要求 20 的过滤介质，其特征在于，其中每 100 升储水含 60-120g 的聚己酸内酯。

22. 一种包含有权利要求 16-21 中任意一项的过滤介质的纤维网袋。

23. 聚己酸内酯用于制备权利要求 16-21 中任意一项的过滤介质的应用。

聚己酸内酯的应用、包含聚己酸内酯的过滤介质和纤维网袋

[0001] 本发明涉及一种从含生物可分解的聚合物，优选是聚己酸内酯 (PCL) 的生物储水中去除或减少无机氮化合物，特别是硝酸盐的组合物以及该组合物的应用。

[0002] 在水族箱储水体系中，对鱼及其它水生物的日常喂料造成定期引入有机氮化合物。

[0003] 在主要以通氧工作的过滤体系中，引入的或离析出的有机氮化合物经浓度低的中间产物氨 / 铵和亚硝酸盐分解成硝酸盐。

[0004] 因为在水族箱储水体系中，脱氮活性大大低于硝化活性，这就导致硝酸盐浓度不断增加。

[0005] 尽管硝酸根阴离子对鱼的毒性是非常低的，但还是要力求减慢硝酸盐的增加或维持硝酸盐的低浓度。

[0006] 除会引起不希望的次级效应的用于降低硝酸盐的离子交换方法外，还采用一种脱氮方法。脱氮作用基本上是一种厌氧情况，并随之有分解的碳化合物存在。

[0007] 因为通过硝化生成硝酸盐几乎是连续发生的，所以使脱氮过程以准连续方式进行是合适的。每天仅以较小浓度引入的硝酸盐量使得在脱氮时不需大量的物质反应。因此难溶的生物可分解的有机聚合物作为慢反应的 C- 源是非常合适的。

[0008] 至今，采用 BAP（可生物分解聚合物）的下列方法是已知的：

[0009] a) 由聚羟基丁酸酯 (PHB) 构成的颗粒和注塑件 / 模制件，其用于在水族箱的底面物中建立厌氧分解条件。PHB 由特殊的菌类作为贮能物质合成，并储存于细胞中。因此，作为天然材料它是易于分解的。另一些 BAP 在水族箱中未得到应用。

[0010] b)Boley，Müller 等人在特殊的厌氧反应器中采用 PHB 和聚己酸内酯 (PCL) 的颗粒，形成严格的厌氧反应条件，为限制 O_2，它仅具有非常小的流量 (0.3-0.5L/h)，以此来分解硝酸盐。颗粒的使用量为约 280-380g/L，即非常高。

[0011] 与现有技术相比，本发明的组合物、材料或方法具有明显的优点和 / 或对专业人员来说具有惊人的功能性和机械性方面的改进。

[0012] 根据本发明，主要涉及以下方面的内容：

[0013] 1. 聚己酸内酯用于在有氧条件下从生物储水中去除或减少无机氮化合物的应用。

[0014] 2. 根据方面 1 的应用，其特征在于，无机氮化合物是硝酸盐。

[0015] 3. 根据方面 1 的应用，其特征在于，在维持有氧条件下将聚己酸内酯加入到底面物中。

[0016] 4. 根据方面 3 的应用，其特征在于，所述聚己酸内酯以颗粒加入。

[0017] 5. 根据方面 4 的应用，其特征在于，所述聚己酸内酯以 20g-200g/100L 储水的量加入。

[0018] 6. 根据方面 4 的应用，其特征在于，所述聚己酸内酯以 60g-120g/100L 储水的量加入。

[0019] 7. 根据方面 3-6 中任何一项的应用，其特征在于，所述底面物由直径为 1-6mm 的砾

石组成。

[0020] 8. 根据方面 7 的应用，其特征在于，所述底面物由直径 3-5mm 的砾石组成。

[0021] 9. 根据方面 1 的应用，其特征在于，所述聚己酸内酯以粉末形式或以粉末悬浮液形式计量加入到储水中。

[0022] 10. 根据方面 9 的应用，其特征在于，所述粉末状的聚己酸内酯以膏状制剂计量加入储水中。

[0023] 11. 根据方面 9 或 10 的应用，其特征在于，所述粉末状的聚己酸内酯以 5-20mg/L 水的量计量加入储水中。

[0024] 12. 根据方面 11 的应用，其特征在于，所述粉末状的聚己酸内酯以 10mg/L 水的量计量加入储水中。

[0025] 13. 根据方面 1 或 2 的应用，其特征在于，以较大的涂敷表面的形式加入聚己酸内酯，以在有氧操作条件下发挥去除或减少作用。

[0026] 14. 聚己酸内酯在制备用于在有氧条件下从生物储水中去除或减少无机氮化合物的组合物中的应用。

[0027] 15. 根据方面 14 的应用，其特征在于，该无机氮化合物是硝酸盐。

[0028] 16. 一种适用于在有氧条件下运行的储水过滤器的过滤介质，该介质包含聚己酸内酯。

[0029] 17. 根据方面 16 的过滤介质，其特征在于，它由直径为 2-5mm 的砾石和聚己酸内酯的均匀混合物组成。

[0030] 18. 根据方面 17 的过滤介质，其特征在于，所述聚己酸内酯以 25-75 体积％的量混入所述砾石中。

[0031] 19. 根据方面 18 的过滤介质，其特征在于，所述聚己酸内酯以 50 体积％的量混入所述砾石中。

[0032] 20. 根据方面 16-18 中任意一项的过滤介质，其特征在于，其中每 100 升储水含 20-200g 的聚己酸内酯。

[0033] 21. 根据方面 20 的过滤介质，其特征在于，其中每 100 升储水含 60-120g 的聚己酸内酯。

[0034] 22. 一种包含有方面 16-21 中任意一项的过滤介质的纤维网袋。

[0035] 23. 聚己酸内酯用于制备方面 16-21 中任意一项的过滤介质的应用。

[0036] 与所述的现有技术相比，由聚己酸内酯 (PCL) 构成的颗粒的使用具有下列的重要优点：

[0037] 明显好的工业规模的可获取性，因为目前没有 PHB 的大量生产商。

[0038] 明显的价格优点，因为 PHB 比 PCL 要贵约 2-3.5 倍。

[0039] 惊人的表明，PCL 作为化学合成所制备的材料与 PHB 相比有类似好的可分解性。

[0040] 与 PHB 相比，PCL 在脱硝中有令人惊奇的不同的分解行为，它在非厌氧或正好是有氧条件下可使水族箱中的硝酸盐的减少达到完全足够的程度。

[0041] 在采用 PCL- 颗粒的情况下已惊人的表明，与厌氧操作条件相比，有氧条件下可达到更快更有效地减少硝酸盐。这种事实是惊人的，这是采用通常的 BAP 的现有技术所不可预料的。

[0042] 虽然按现有技术已知，为减少硝酸盐可将由 PHB 制成的颗粒和模制体与水族箱的底面物相混合，但在水族箱储水体系的底面物中引入 PLC- 颗粒至今还尚未进行过。

[0043] 由应用 PHB- 颗粒的试验所知的或所得的结果曾预计了采用 PCL（作为 BAP）的类似的反应行为，即：

[0044] a) 在底面物的最可能的厌氧条件下，通过脱氮分解硝酸盐，

[0045] b) 脱氮作用随进一步形成厌氧条件而提高和增强。

[0046] 但是意外地发现，底面物的粗颗粒越大，在底面物中的 PCL 越能有效地分解硝酸盐。

[0047] 在对比实验中，于水族箱中以每 100L 水族箱水用 70g PCL- 颗粒（圆形 - 椭圆形球，直径约 4mm，聚己酸内酯含量＞ 99％）的量与 10-20L 由下列组成的底面物相混合：

[0048] a) 砂（＜ 1mm）

[0049] b) 细砾石 (kies)（Φ 1-2mm）

[0050] c) 中粗的砾石（Φ 2-3mm）

[0051] 并在 3 个月期间测定养有鱼并每天给饲料的水族箱的硝酸盐的增加。

[0052] 利用未经 PCL 处理的水族箱作为对照。

[0053] 下面的实验结果的变化按现有技术是意外的，并与预料呈相反的趋势。

[0054] a) 砂（Φ 1mm）

[0055] 在对比水族箱中，硝酸盐含量在实验时间内从开始的 49mg/L 上升到 128mg/L；在以 PCL 处理过的水族箱中，仅发现微弱的硝酸盐减少。硝酸盐的含量从 49mg/L 上升到 109mg/L。

[0056] b) 细砾石（Φ 1-2mm）

[0057] 硝酸盐的分解大大增加：

[0058] 硝酸盐浓度从开始的 49mg/L 上升到 74mg/L；在对比水族箱中，上升到 135mg/L。

[0059] c) 中粗砾石（Φ 2-3mm）

[0060] 硝酸盐的下降还要更为明显：

[0061] 硝酸盐从开始的 49mg/L 甚至下降到仅 40mg/L；在对比水族箱中，上升到 136mg/L。

[0062] 采用直径为 3-5mm 的砾石的其它实验表明在 3 个月后硝酸盐含量从开始的 18mg/L 上升到 33mg/L，而对比实验结果是从 18mg/L 上升到 104mg/L。该所达到的硝酸盐浓度还低于中粗砾石（Φ 2-3mm）情况下的值。

[0063] 与硝酸盐含量继续上升的未经处理的对比水族箱的情况相反，在经 PCL- 处理的水族箱中，经约 2-3 个月后，其硝酸盐含量恒定保持在与 PCL- 计量有关的水平。

[0064] 如果将直径约为 4mm 的 PCL- 颗粒混入细的（Φ 1-2mm）、更好是中粗的（Φ 2-3mm）或甚至是粗的（Φ 3-5mm）的砾石中，则在处理过的水族箱中，与底面物有关及在各种 PCL- 剂量下于 3 个月期间达到的硝酸盐浓度如下：

[0065] 1) 不同底面物类型，PCL- 剂量：70g/100L 水：

[0066] a) 砂（Φ ＜ 1mm）- 其 NO_3^- 从 49mg/L 上升到 109mg/L

[0067] b) 细砾石（Φ 1-2mm）- 其 NO_3^- 从 49mg/L 上升到 74mg/L

[0068] c) 中粗砾石（Φ 2-3mm）- 其 NO_3^- 在 47 经 27 到 40mg/L 范围内恒定直到下降。

[0069] d) 粗砾石（Φ 3-5mm）- 其 NO_3^- 从 18mg/L 上升到 33mg/L

[0070] 2) 粗砾石（Φ3-5mm），加不同剂量 PCL，3 个月后：

[0071] a) 0g/100L 的 PCL：其 NO_3^- 从 18mg/L 上升到 104mg/L

[0072] b) 25g/100L 的 PCL：其 NO_3^- 从 18mg/L 上升到 86mg/L

[0073] c) 50g/100L 的 PCL：其 NO_3^- 从 18mg/L 上升到 60mg/L

[0074] d) 100g/100L 的 PCL：其 NO_3^- 从 18mg/L 减少到 8mg/L

[0075] 按本发明的通过使 PCL- 颗粒与细到粗的砾石相混合以限制、控制和降低硝酸盐的方法可通过将 PCL- 颗粒简单地混入水族箱储水体系的底面物中来简便地实施。

[0076] 该应用仅需每 6-12 个月重复一次。它对水质产生有利的影响，以致在粗粒的和水流通好的底面物中不需厌氧条件，并且也未通过该方法形成这种条件。厌氧的腐烂过程和降低硫酸盐时的 H_2S 的释放均可由此得到避免。

[0077] 在底面物中生根的水生植物的生长不会由此受到损害，而且对其生长会有明显的促进。

[0078] 混入到细至粗的砾石中的 PCL- 颗粒（Φ 约 4mm）的下列剂量证明是有利的，即 20g/100L 水 -200g/100L 水，优选为 60-120g/100L 水。

[0079] 因在厌氧反应条件下不存在 PCL，所以另一种可能性是在需氧过滤体系中也可应用 PCL- 颗粒。

[0080] 按上述的现有技术，在含 PHB- 颗粒的混合物中的 PCL 颗粒可用于特定的具有非常小的流量 (0.3-0.5L/h) 和较高的剂量 (280-380g/100L) 的以旁流操作的厌氧反应器中以达硝酸盐的厌氧分解。

[0081] 因此完全出乎意料的和按现有技术完全不可预计的是，在需氧条件即在 20-500L/h 高流量的主物流 (O_2- 饱和的水）的过滤室或过滤单元中采用 PCL- 颗粒（Φ 约 4mm）可降低水族箱储水体系中的硝酸盐和甚至铵和亚硝酸盐。

[0082] 但是，在内过滤器的过滤室中应用 PCL- 颗粒作为单独的过滤介质证明是不适宜的，因为就在约 2-4 周之后，流动速率会大大下降，以致不再有过滤功能。其原因是在颗粒体周围形成粘液，最后形成固态的不透水、粘在一起的由粘液粘合的 PCL 构成的过滤器装料。

[0083] 虽然一开始通过描述的应用可从水族箱水中去除硝酸盐，但其前提是该过滤器还显示有流量，即经约 2-4 周之后，由于上述的原因，硝酸盐的去除就会停顿。

[0084] 如果通过加入 25-75 体积％的优选直径为 2-5mm 的砾石来稀释 PCL- 颗粒并加以充分混合，则得到一种过滤器材料，该材料不再有在纯 PCL- 颗粒情况下出现的功能性问题。在内过滤器的过滤室中充填 50 ： 50 的混合物，并观察到其长期的过滤性能。该过滤作用和硝酸盐的分解可不受干扰地保持数月。

[0085] 所述的 PCL/ 砾石 - 混合物作为过滤材料也应适于充填另外的过滤器体系，例如外过滤器、有过滤室的内过滤器、罐形过滤体系等。这种过滤混合物的优点是：

[0086] - 不存在由粘合的粘液产生的粘结，

[0087] - 双过滤作用，即通常的生物过滤加上硝酸分解，

[0088] - 在由硝酸盐分解耗尽时易于更换。

[0089] 当然也可采用其它市售的由天然物质如浮石、砂石、玄武岩等或由塑料构成的过滤颗粒来代替砾石作为 PCL- 颗粒的稀释剂。

[0090] 当采用装在纤维网－过滤袋中的PCL颗粒时，同样未发现采用纯PCL颗粒时所出现的问题。对此，过滤袋仅充填有总体积的约20-60％，并每4周更新一次。因为更换这种过滤袋非常简单，并在4周内仅一小部分PCL-颗粒被分解，所以PCL-剂量实际上保持恒定，并由此保持了与剂量有关的降低硝酸盐的效率。

[0091] 在本发明应用中的PCL-颗粒的剂量大大小于按现有技术所使用的剂量。

[0092] 甚至20-40g/100L，在实验中为35g/100L，已达到将硝酸盐的增加限制到50-60mg/L。更高的剂量（达100g/100L）还会更有效。

[0093] 除硝酸盐外，也可从储水体系中有效去除铵和亚硝酸盐。

[0094] 在采用100-250g PCL/100L时，所存在的铵浓度和亚硝酸盐浓度在0.5-1.0周内减少到几乎0mg/L。

[0095] 为降低硝酸盐浓度，进行了下列实验：

[0096] 以不同剂量将PCL-颗粒装入在过滤器主物流中的透水纤维网袋中。水的流量为30-1000L/h，优选50-500L/h。

[0097] 按每100L装35g、70g和105g将PCL装于纤维网袋中。

[0098] 在3个月的实验时间中，得到下列的硝酸盐浓度：

[0099] a)对比(0g PCL/100L)-硝酸盐由26mg/L上升到175mg/L。

[0100] b)35g PCL/100L-硝酸盐由26mg/L上升到62mg/L。

[0101] c)70g PCL/100L-硝酸盐由26mg/L下降到20mg/L。

[0102] d)105g PCL/100L-硝酸盐由26mg/L下降到12mg/L。

[0103] 虽然通过给鱼喂饲料会经硝化不断形成硝酸盐（参见对比实验），以及虽然水的条件总是处于需氧范围，但达到了对硝酸盐浓度的表明的作用。

[0104] 硝酸盐降低方法的有氧特性也由我们在实验中未观察到硫酸盐的减少表明。在所有实验方案中硫酸盐含量的变化大体上是同向的：

[0105] a)对比(0g PCL/100L)-由113mg/L上升到146mg/L。

[0106] b)35g PCL/100L-由115mg/L上升到144mg/L。

[0107] c)70g PCL/100L-由115mg/L上升到142mg/L。

[0108] d)105g PCL/100L-由114mg/L上升到143mg/L。

[0109] 用PCL颗粒进行水处理的另一有利的效果在硝化作用的生物活化中得以确证：

[0110] 用于降低氨浓度和亚硝酸盐浓度的实验：

[0111] 在PCL-水族箱中，氨和亚硝酸盐的最高中间浓度略微至明显地小于未经处理的对比情况的浓度。

[0112] 降低NH_4^+和NO^{2-}浓度的有利副效应可由较高的PCL-剂量增强。

[0113] 如果（在硝酸盐降低情况下也）使用的纤维网袋中应用较高的PCL-剂量，则所存在的NH_4^+浓度和NO_2^-浓度（如0.25m Mol/L）可快速下降到几乎为零，并且遏制形成例如在新设置的水族箱的活化期间的高NH_4^+浓度和NO_2^-浓度。

[0114] 由此，对水生物的水质也得到明显地改进。

[0115] 可得到下列与剂量有关的意外好的结果：

[0116] a)120g PCL/100L：5.0-6.0mg/L的NH_4^+和9.0-10.0mg/L的NO_2^-在一周内完全消失。

[0117] b)240g PCL/100L :5.0mg/L的NH_4^+在0.5周内实际上完全消失,12.0mg/L的NO_2^-在0.5-1周内完全消失。

[0118] 在设置新的水族箱时至今所担心的由于中间出现的最大铵浓度和亚硝酸盐浓度对鱼产生的危险可通过用PCL适当处理来加以排除 :

[0119] 在头4-6周期间,在过滤器中引入100-250g PCL/100L,优选120-180g PCL/100L。

[0120] 对鱼有危险的NH_4^+浓度和NO_2^-浓度将由此有把握地避免了。在起始水中主要的过高硝酸盐浓度 (如25-100mg/L 的NO_3^-) 在此期间同样可附加地快速下降。

[0121] 6周后出现自然的硝化。NH_4^+浓度峰和NO_2^-浓度峰不再会随减少的PCL- 量 (如用于硝酸盐下降) 而受到担心。

[0122] 此后,PCL- 剂量可减少到例如50-80g/100L,该量对保持最低水平的硝酸盐是足够的。

[0123] 用PCL处理水族箱储水体系的其它效果

[0124] 除去下面第三个所描述的用于降低硝酸盐和其它无机物 (NH_4^+/NH_3和NO_2^-) 的浓度或消除它们的本发明的组合物、工艺和方法外,还发现有助于促进水生物和水化学稳定的其它效果 :

[0125] 1. 稳定碳酸盐硬度和由此稳定pH值 / 范围,

[0126] 2. 通过PCL的不断氧化 (经O_2和 / 或硝酸盐) 释放CO_2,

[0127] 3. 有助于水生植物生长和硝化,

[0128] 4. 磷酸盐浓度的轻微和中等下降。

[0129] 本发明的组合物和方法的使用范围

[0130] 基于PCL非常好的相容性和非常小的毒性,可设想下述使用范围 :

[0131] 1. 处理家庭中及业务领域中的水族水 (淡水和海水)。

[0132] 2. 处理花园的池塘水。

[0133] 3. 处理水族箱水,例如以饲养水龟。

[0134] 4. 整治富养化的天然水域。

[0135] 5. 处理大水族箱、水槽、池塘、公共水族馆和动物园中的水箱、鱼的集中饲养、虾 (Shrimp) 的饲养中的淡水和海水。

[0136] 6. 处理来自奶制品工业、肉类加工业、食品工业、酿造业、农业 (动物的集约饲养)、制革工业和其它有相似废水问题的部门的富集N/ 氨的废水。

[0137] 原则上从所有水中均可却除过量的无机N- 化合物。经净化过的水具有高的水质和生物相容性以及废水相容性和环境相容性。

[0138] 本发明的组合物和方法的综述

[0139] 本发明的组合物

[0140] 由纯度＞ 99％的聚己酸内酯形成的约4mm的颗粒在应用上是有利的。

[0141] 但也可采用工业上所有有用的制备方案如由PCL制备的注塑件,如

[0142] - 球、圆柱体、立方块、长方块等,可以是光滑的或具有任意的内表面和外表面,

[0143] - 挤出物如条、丝、纱、中空管及空心型件,

[0144] - 吹塑物如套管、薄膜等。

[0145] 本发明的方法

[0146] 按所述的剂量数据使用所得的 PCL- 成型体以降低水族箱储水体系和其它水体系水中的硝酸盐浓度、氨浓度和亚硝酸盐浓度。

[0147] 与砾石和通常的底面物的混合

[0148] 在直径为 2-6mm 的砾石中按 20g/100L-200g/100L，优选 60g/100L-120g/100L 的剂量混入 PCL- 颗粒、模塑件，以将硝酸盐的含量降低和稳定到低的或较低的浓度。

[0149] 在过滤体系中的使用

[0150] PCL- 颗粒、模制体在过滤器主物流（流量为 30-1000L/h，优选为 50-500L/h）中以过滤室、纤维网袋、纱网袋或其它可透水的容器的形式应用：

[0151] a) 降低硝酸盐含量：

[0152] 20g-200g/100L 水，优选 60g-120g/100L 水。

[0153] b) 降低氨含量、亚硝酸盐（和硝酸盐）含量：

[0154] 50g-500g/100L 水，优选 100-250g/100L 水。

[0155] 上述的与底面物混合和在有氧过滤器体系中的 PCL- 颗粒的应用要求一定的维护耗费，并包括在首次使用或后续加料时的部分不希望的手工操作：

[0156] a)PCL 在 6-12 个月期间会逐渐由氧化性微生物过程分解。由此产生的分解硝酸盐效率的下降需要部分不方便的手工后续加料。

[0157] b) 特别是在底面物中的后续加料在安置好的水族箱中是不易进行的。

[0158] c) 为维持或补偿分解硝酸盐的效率，则需经一定的间隔如一月一次来测定水中的硝酸盐含量，以在硝酸盐浓度再次升高时通过后续加料来维持或增加所需要的硝酸盐的降低。

[0159] 这种手工操作的缺点可通过下面描述的其它试剂和方法来加以避开。

[0160] PCL- 粉末作为降低硝酸盐的添加水的应用

[0161] 为代替 PCL- 颗粒，如果应用显著反应性的 PCL- 粉末并简单地将粉末以周期性的剂量加到储水中时，惊人地发现这种处理导致可靠的与剂量有关的和长期的硝酸盐下降。

[0162] 对此，PCL- 粉末的每周加料是完全足够的。

[0163] 混入储水中的在水中不溶解并且仅悬浮的 PCL- 粉末会部分被过滤器体系抽吸，并部分到达底面物颗粒（砂、砾石）之间，在那里主要是有氧条件下产生硝酸盐的下降，其结果在下面描述。

[0164] 在储水中引入各种剂量的 PCL- 粉末：

[0165] 对具有通常储水条件和中等植物量和鱼量的水族箱，每周一次计量加入下述量的 PCL- 粉末，并与水轻轻混合：

[0166] a)0mg PCL- 粉末 /L（对比）

[0167] b)5mg PCL- 粉末 /L

[0168] c)10mg PCL- 粉末 /L

[0169] d)20mg PCL- 粉末 /L

[0170] 在 24 周的实验时间内，测得下列的与剂量有关的硝酸盐浓度：

[0171] a)（对比）硝酸盐不断地从 23mg/L 上升到 232mg/L。

[0172] b)(5mg/L) 硝酸盐从 22mg/L 上升到 12 周后的 74-76mg/L，此后直到 24 周不再有硝酸盐的上升。

[0173] c)(10mg/L) 硝酸盐从 22mg/L 上升到 24 周后的 43mg/L。在 6 周后达中间最大值 54mg/L,以后硝酸盐含量下降到 43mg/L。

[0174] d)(20mg/L)4 周后,硝酸盐含量从最大值 38mg/L 下降到 24 周后的 6mg/L。

[0175] 由该实验表明,PCL 粉末的实际用量为 10mg/L 水是足够的,可使硝酸盐含量长期不会超过 40-50mg/L。

[0176] 本发明的新方法的重要优点在于操作简单(每周一次所建议量的简单加料)和在长时期内不需维护和控制地实现硝酸盐下降。

[0177] 通过改变剂量,可容易地适应所需的长期的硝酸盐水平,例如也可适应于鱼的饲养密度。

[0178] 在各种水特性下的 10mg PCL- 粉末 /L 的剂量 :

[0179] 按每周 10mg PCL- 粉末 /L 的剂量在各种储水条件下进行了长时间的实验。水的碳酸盐硬度 (KH) 是变化的。

[0180] 下列实验在 KH 为 2° dH 和 KH 为 11° dH 下进行(实验时间为 20 周)。

[0181] 按每周一次 10mg PCL- 粉末 /L 的配料量加到具有通常储水条件和有中等量植物和鱼,但仅水化学状态 (KH) 不同的实验水族箱中,并与储水轻微相混合。在 20 周的实验时间内测定了下列硝酸盐浓度 :

[0182] a) 软化水(碳酸盐硬度 :约 2° dH)

[0183] 对比(不加 PCL- 粉末):硝酸盐不断从 2.5mg/L 上升到 20 周后的 150mg/L。

[0184] 在相同的 PCL- 加料即 10mg/L 下,实验的 PCL- 方案仅仅是对硝酸盐分解无影响的碳酸盐添加剂的浓度不同。

[0185] 方案 A(10mg PCL- 粉末 /L) :硝酸盐含量从 2.5mg/L 经 6 周后的最大值 25mg/L 下降到 20 周后的 10.5mg/L。

[0186] 方案 B(10mg PCL- 粉末 /L) :硝酸盐浓度从 2.4mg/L 经 8 周后的最大值 26mg/L 下降到 14.3mg/L。

[0187] b) 中等硬度的自来水(碳酸盐硬度 :约 11° dH) :

[0188] 对比(不加 PCL- 粉末):硝酸浓度不断从 25.5mg/L 上升到 20 周后的 170mg/L。

[0189] 方案 A(10mg PCL- 粉末 /L) :硝酸盐含量从 25.4mg/L 的 NO_3^- 上升到 3 周后的最大值 30mg/L,然后不断下降到 20 周后的 14.3mg/L。

[0190] 方案 B(10mg PCL- 粉末 /L) :硝酸盐含量从 25.4mg/L 的 NO_3^- 上升到 3 周后的 32mg/L,然后下降到 20 周后的 12.4mg/L。

[0191] 本发明的应用,应用类型 :

[0192] PCL- 粉末在储水中用于降低硝酸盐的应用可按下列应用类型进行 :

[0193] a) 干燥形式的纯 PCL- 粉末。可用测量匙进行加料和测量。

[0194] b) 有确定组成的 PCL- 粉末的水悬浮液。在悬浮液中加有现有技术已知的悬浮液稳定剂,如有增稠作用的水胶体。实例为合适量的黄原胶。产物中悬浮的 PCL- 粉末的量由产物加料量(如每 4 升储水加 1 毫升产物悬浮液)和希望的 PCL- 粉末加料量确定。

[0195] 典型的实例是每升含 40g PCL- 粉末的稳定的水悬浮液。为在储水中达到每周一次的 10mg PCL- 粉末 /L 的加料,每 4 升水需加 1mL 悬浮液。

[0196] c) 加有其它功能性添加剂的有确定组成的 PCL- 粉末的悬浮液。特别有利的是将

PCL- 粉末和悬浮液稳定剂加到多功能的液态产物中，如 WO 01/21533 中所述。

[0197] 除柠檬酸钠、柠檬酸、柠檬酸铁、痕量元素的柠檬酸配合物和维生素 B 外，还可在 40g PCL- 粉末 /L 的产物溶液中加入蔗糖。加入 PCL- 粉末明显改进了 WO 01/21533 中描述的多功能产物的降低硝酸盐的作用，由此以未曾有过的程度改进了水质，补充了包括非常好的硝酸盐分解的各种效应。由此大大改进了产物，并可在较长的时间内不需更换水族箱中的水 (6 个月以上)。

[0198] 基于 PCL- 粉末的方法的综述 ：

[0199] 向储水中按期如每天、每 2 或 3 天、每周、每 2 周、每月，优选每周加入 1mg/L-100mg/L，优选 5mg/L-20mg/L 的 PCL- 粉末。

[0200] 本发明的组合物可是 PCL- 粉末本身和 / 或包括在功能和工艺上有意义的并且可制备的所有可设想的包含 PCL- 粉末的制剂，如 ：

[0201] - 水悬浮液，

[0202] - 在其它的功能性液态产物中的悬浮液，如 WO 01/21533 所述，

[0203] - 膏状制剂等。

[0204] 该制剂可包含任意的添加剂，如悬浮稳定剂、增稠剂、颜料和气味剂和其它现有技术已知的物质。

[0205] 如在应用 PCL- 颗粒时所描述的，在储水体系中 PCL 的加料和引入除降低硝酸盐外，还可降低氨和亚硝酸盐。

[0206] 在应用 PCL- 粉末时，对氨和亚硝酸盐的相应浓度降低同样具有相当的有效性。

[0207] PCL- 粉末的高剂量如每周 10-100mg/L，优选每周 20-80mg/L 是特别有利的。

[0208] 其它具有大的表面积的 PCL- 使用形式的应用 ：

[0209] 上述作为极端情况采用具有较小表面积的 PCL- 颗粒和具有较大表面积的 PCL- 粉末来降低硝酸盐的事实清楚地表明，所有可设想的 PCL 的使用形式，即如与 PCL- 粉末有类似的表面积或其表面积处于粉末和颗粒之间的 PCL 形式均适用于在储水体系中应用，并可达到类似的相当的效果。

[0210] 作为在首次申请中所述的应用形式或工业上有意义的生产方案的补充，可采用其它方案的 PCL，特别是有较大表面积的 PCL 以用于储水体系中来降低硝酸盐以及氨和亚硝酸盐的浓度，如 ：

[0211] - 作为纤维毛、丝团，

[0212] - 作为具有各种孔大小，如 5ppi-50ppi 的泡沫，该 PCL- 泡沫按现有技术的通常方法制备，

[0213] - 作为在大表面积物质上的 PCL- 涂层，即在无机、天然有机、合成有机材料上的 PCL- 涂层。

[0214] - 作为在多孔材料 (有机、无机) 上的涂层，通常将薄的 PCL 涂层作为精细薄膜引入到这种材料上和这种材料中，

[0215] - 作为在水族箱中任意的非天然的无生命的装饰制品上的薄涂覆层，如在石块、根系物、结构上的覆层，

[0216] - 作为在塑料植物、过滤棉上的薄覆层。

[0217] 薄的 PCL 覆层例如可容易通过滴涂、浸涂液态 PCL(FP ≈ 60℃) 于材料上来制备。

浸涂材料经冷却后，PCL 薄膜凝固成薄的固态涂覆层。

[0218] 在储水体系如水族箱中各种具有较大表面积的所述应用形式中的 PCL 剂量为 1g-200g/100L 水，优选 10g-100g/100L 水。