РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 348 584** (13) **C2**

(51) МПК
C02F 3/02 (2006.01)
C02F 3/10 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/70 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2003134361/15, 24.04.2002**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.04.2002

(30) Конвенционный приоритет:
26.04.2001 DE 10120421.3

(43) Дата публикации заявки: **10.02.2005**

(45) Опубликовано: **10.03.2009 Бюл. № 7**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **BOLEY A., MULLER W.-R., HAIDER G. Aguacuktural Engineering, vol.22, issues 1-2, May 2000, p.78-85. US 5316832 A, 31.05.1994. DE 19813022 A1, 30.09.1999. JP 10-165733 A, 23.06.1998. JP 10-165177 A, 23.06.1998. RU 2150996 C1, 20.06.2000.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу:
26.11.2003

(86) Заявка PCT:
EP 02/04478 (24.04.2002)

(87) Публикация PCT:
WO 02/094015 (28.11.2002)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):
РИТТЕР Гюнтер (DE)

(73) Патентообладатель(и):
ТЕТРА ГмбХ (DE)

(54) УДАЛЕНИЕ НИТРАТА ИЗ АКВАРИУМНОЙ ВОДЫ

(57) Реферат:

Изобретение касается средства, предназначенного для удаления или снижения неорганических азотных соединений, в частности нитрата, из биологических аквакультурных вод и представляющего собой биологически расщепляемый полимер - поликапролактон (ПКЛ), а также применения этого средства непосредственно в аквариумах с содержанием растений и рыб при аэробных условиях. В предпочтительном варианте выполнения поликапролактон в виде гранул вводят в донный грунт в количестве от 20 г до 200 г на 100 литров аквакультурной воды при соблюдении аэробных условий. При этом донный грунт состоит из гравия с размером частиц от 1 до 8 мм, а поликапролактон добавляют к аквакультурной воде в виде порошка, суспензии порошка, в форме пастообразного состава или в виде нанесенного на большие поверхности покрытия. Биологически расщепляемый полимер ПКЛ следует вводить в аквакультурную воду в количестве от 5 до 20 мг/л воды. Фильтрующее средство для биологических аквакультурных вод, используемое непосредственно в аквариумах при аэробных условиях, содержит ПКЛ. Фильтрующее средство используют предпочтительно в виде гомогенной смеси фильтрующего материала, например гравия, с размером частиц от 2 до 5 мм и ПКЛ в количестве от 25 до 75 об.%. Применение поликапролактона в биологических аквакультурных водах при аэробных

RU 2348584 C2

RU 2348584 C2

условиях обеспечивает практически непрерывную денитрификацию. 5 н. и 18 з.п. ф-лы.

RU 2348584 C2

RU 2348584 C2

RUSSIAN FEDERATION

(19) **RU** (11) **2 348 584** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C02F 3/02 (2006.01)
C02F 3/10 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/70 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2003134361/15, 24.04.2002**

(24) Effective date for property rights: **24.04.2002**

(30) Priority:
26.04.2001 DE 10120421.3

(43) Application published: **10.02.2005**

(45) Date of publication: **10.03.2009 Bull. 7**

(85) Commencement of national phase: **26.11.2003**

(86) PCT application:
EP 02/04478 (24.04.2002)

(87) PCT publication:
WO 02/094015 (28.11.2002)

Mail address:
105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov. V.P.Kvashninu, reg.№ 4

(72) Inventor(s):
RITTER Gjunter (DE)

(73) Proprietor(s):
TETRA GmbKh (DE)

(54) NITRATE REMOVAL FROM AQUARIUM WATER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention concerns medium for removal or reduction of non-organic nitrogen compounds, particularly nitrates, from biological aquaculture water, represented by biodegradable polycaprolactone (PCL) polymer, and direct application of the medium in aquariums for plant and fish cultivation in aerobic environment. In preferable version, polycaprolactone is added to bottom ground in pellet form in amount from 20 g to 200 g per 100 litres of aquaculture water in aerobic conditions. Bottom ground consists of gravel with particle size from 1 to 8 mm, while poly caprolactone is added to aquaculture water in powder, powder suspension, paste composition or large-scale coating form. Biodegradable PCL polymer is added to aquaculture water in amount of 5 to 20 mg per litre of water. Filtering medium for biological aquaculture water applied directly in aquariums under aerobic conditions contains PCL. Filtering medium is preferably used in the form of homogeneous mix of filtering material, such as gravel with particle size from 2 to 5 mm, and PCL in amount from 25 to 75 volume %.

EFFECT: application of polycaprolactone in biological aquaculture water under aerobic conditions ensures almost continuous denitrification.

23 cl

RU 2348584 C2

RU 2348584 C2

Настоящее изобретение касается средства для удаления или снижения неорганических азотных соединений, в частности нитрата, из биологических водных систем, содержащее биологически расщепляемый полимер, предпочтительно поликапролактон (ПКЛ), а также применения этого средства.

Ежедневное кормление рыб и других водных организмов, содержащихся в водных системах аквариумов, требует регулярного введения органических азотных соединений.

В фильтрующих системах, эксплуатируемых преимущественно в аэробных условиях, введенные и выпавшие в осадок органические азотные соединения через промежуточные стадии образования аммиака/аммония и нитрита, концентрация которых сохраняется на низком уровне, превращаются в нитрат.

Так как в водных системах аквариумов денитрифицирующая активность чаще всего бывает гораздо более низкой по сравнению с нитрифицирующей активностью, в этих системах происходит постоянное увеличение концентрации нитрата.

Хотя нитратные анионы обладают весьма незначительной токсичностью по отношению к рыбам, тем не менее стремятся замедлить процесс возрастания концентрации нитрата или поддержать ее на низком уровне.

Наряду с ионообменным способом снижения содержания нитрата, который, однако, сопровождается нежелательными вторичными процессами, для удаления нитрата используют способ денитрификации. Денитрификация является преимущественно анаэробным процессом и требует присутствия расщепляемых соединений углерода.

Поскольку образование нитрата при нитрификации протекает практически непрерывно, является целесообразным осуществлять квазинепрерывную денитрификацию. Незначительное ежедневное возрастание концентрации нитрата позволяет отказаться от высоких степеней его превращения при денитрификации. В связи с этим для осуществления денитрификации особенно пригодны труднорастворимые, органические, биологически расщепляемые полимеры в качестве реагирующих с невысокой скоростью источников углерода.

В настоящее время известны способы денитрификации, предусматривающие использование следующих биологически расщепляемых полимеров (БРП).

a) Гранул и литых/формованных изделий из полигидроксибутирата (ПГБ), вводимых в донный грунт аквариумов для создания условий анаэробного расщепления. ПГБ синтезируют особые виды бактерий в качестве резервного источника энергии и хранится в клетках. Как природный материал он обладает высокой способностью к расщеплению. Другие БРП не нашли применения в аквариумных системах.

b) Для восстановления нитрата Боули Мюллер и сотрудники использовали помещенные в специальные анаэробные реакторы гранулы ПГБ и ПКЛ, строго соблюдая анаэробные реакционные условия: для ограничения доступа кислорода расход пропускаемой через указанные реакторы воды был ограничен незначительной величиной, не превышающей 0,3-0,5 л/час. Однако в этом случае использовали довольно большие количества гранул, составившие около 280-380 г на 100 литров воды.

Средство, материалы и способы согласно настоящему изобретению по сравнению с уровнем техники обладают значительными преимуществами и/или улучшенными функциональными и механическими характеристиками, что оказалось неожиданностью даже для специалистов.

Использование гранулированного ПКЛ по сравнению с описанным выше уровнем техники позволяет обеспечить достижение следующих весьма существенных преимуществ.

Гораздо более высокая промышленная доступность ПКЛ, в то время как крупномасштабное производство ПГБ в настоящее время отсутствует.

Значительные экономические преимущества использования ПКЛ, который примерно в 2-3,5 раза дешевле ПГБ.

Кроме того, неожиданно выяснилось, что синтезируемый химическим способом ПКЛ обладает такой же высокой способностью к биологическому расщеплению, как и ПГБ.

Неожиданным оказалось то, что в процессе удаления нитрата ПКЛ расщепляется иначе,

чем ПГБ, то есть в присутствии ПКЛ вполне достаточное для аквариумных систем восстановление нитрата происходит не в анаэробных, а в аэробных условиях.

При использовании гранулированного ПКЛ неожиданно было обнаружено, что более быстрое и эффективное снижение концентрации нитрата происходило именно в аэробных, а не в анаэробных условиях. Это обстоятельство явилось неожиданным, поскольку на возможность расщепления обычных биологически расщепляемых полимеров в аэробных условиях согласно уровню техники рассчитывать не приходилось.

Хотя в соответствии с уровнем техники и было известно, что для снижения нитрата требуется осуществлять перемешивание гранул или формованных изделий из ПГБ с донным грунтом аквариумов, гранулированный ПКЛ в составе донного грунта аквариумных систем до последнего времени не использовали.

По аналогии с известными экспериментальными результатами, которые были получены ранее в опытах с гранулированным ПГБ, при использовании ПКЛ в качестве БРП рассчитывали получить аналогичные реакционные характеристики, а именно

a) удаление нитрата путем денитрификации при возможном соблюдении в донном грунте анаэробных условий,

b) интенсификация и ускорение денитрификации благодаря созданию преимущественно анаэробных реакционных условий.

Однако неожиданно оказалось, что присутствие ПКЛ в составе донного грунта обеспечивало тем более эффективное удаление нитрата, чем более грубодисперсным был донный грунт.

В сравнительных экспериментах в аквариумах смешивали 70 г гранулированного ПКЛ (в виде шариков диаметром около 4 мм, обладающих формой от круглой до овальной и содержащих более 99% поликапролактона) на 100 л аквариумной воды с 10-20 л донного грунта, состоящего из

a) песка с диаметром частиц менее 1 мм,

b) мелкодисперсного гравия с диаметром частиц от 1 до 2 мм,

c) гравия средней дисперсности с диаметром частиц от 2 до 3 мм,

и заселяли аквариумы рыбой, осуществляли их ежедневную подкормку и по истечении трех месяцев измеряли увеличение концентрации нитрата,

Для сравнения использовали контрольные аквариумы, донный грунт которых не содержал ПКЛ.

Приведенная ниже классификация полученных экспериментальных результатов оказалась неожиданной, обнаружив прямо противоположную уровню техники тенденцию.

a) Песок с диаметром частиц менее 1 мм.

Концентрация нитрата в контрольном аквариуме в течение экспериментального периода возросла с 49 мг/л до 128 мг/л. В аквариуме с донным грунтом, содержащим ПКЛ, было обнаружено лишь незначительное снижение конечной концентрации нитрата по сравнению с соответствующим контрольным опытом: концентрация нитрата увеличилась с 49 мг/л до 109 мг/л.

b) Мелкодисперсный гравий с диаметром частиц от 1 до 2 мм.

Снижение нитрата протекало с гораздо более высокой интенсивностью: начальная концентрация нитрата, равная 49 мг/л, возросла до 74 мг/л (в контрольном опыте до 135 мг/л).

c) Гравий средней дисперсности с диаметром частиц от 2 до 3 мм.

В данном опыте происходило еще более интенсивное снижение нитрата: начальная концентрация нитрата, равная 49 мг/л, даже снизилась до 40 мг/л, в то время как в контрольном опыте она возросла до 136 мг/л.

В другом опыте с использованием гравия с диаметром частиц от 3 до 5 мм начальная концентрация нитрата, равная 18 мг/л, по истечении трех месяцев возросла до 33 мг/л, в то время как в соответствующем контрольном опыте она увеличилась с 18 мг/л до 104 мг/л. Таким образом, конечная концентрация нитрата оказалась еще более низкой, чем в опыте с гравием средней дисперсности (диаметр частиц 2-3 мм).

В отличие от опытов, проведенных в не содержащих ПКЛ контрольных аквариумах, концентрация нитрата в которых в дальнейшем продолжала возрастать, в снабженных ПКЛ аквариумах по истечении 2-3 месяцев она оставалась на неизменном уровне, который зависел от дозировки ПКЛ.

Если гранулированный ПКЛ с диаметром частиц около 4 мм перемешать с тонкодисперсным гравием (диаметр частиц 1-2 мм), еще лучше с гравием средней дисперсности (диаметр частиц 2-3 мм) или даже грубодисперсным гравием (диаметр частиц 3-5 мм), то в содержащих ПКЛ аквариумах в зависимости от типа донного грунта и дозировки ПКЛ по истечении трех месяцев устанавливались следующие концентрации нитрата.

1. Варьирование типа донного грунта, дозировка ПКЛ 70 г на 100 л воды:

a) песок с диаметром частиц менее 1 мм - увеличение концентрации нитрата с 49 мг/л до 109 мг/л,

b) мелкодисперсный гравий с диаметром частиц от 1 до 2 мм - увеличение концентрации нитрата с 49 мг/л до 74 мг/л,

c) гравий средней дисперсности с диаметром частиц от 2 до 3 мм - постоянное снижение начальной концентрации нитрата с 47 мг/л до 40 мг/л, проходящее через минимум (27 мг/л),

d) грубодисперсный гравий с диаметром частиц от 3 до 5 мм - увеличение концентрации нитрата с 18 мг/л до 33 мг/л.

2. Грубодисперсный гравий с диаметром частиц от 3 до 5 мм при варьируемых дозировках ПКЛ (по истечении трех месяцев):

a) 0 г ПКЛ на 100 л воды - увеличение концентрации нитрата с 18 мг/л до 104 мг/л,

b) 25 г ПКЛ на 100 л воды - увеличение концентрации нитрата с 18 мг/л до 86 мг/л,

c) 50 г ПКЛ на 100 л воды - увеличение концентрации нитрата с 18 мг/л до 60 мг/л,

d) 100 г ПКЛ на 100 л воды - уменьшение концентрации нитрата с 18 мг/л до 8 мг/л.

Способ ограничения, регулирования и снижения концентрации нитратов согласно изобретению, осуществляемый путем смешивания гранулированного ПКЛ с гравием, обладающим дисперсностью, варьируемой от тонкой до грубой, весьма легок в осуществлении и заключается в простом примешивании гранулированного ПКЛ к донному грунту аквариумной водной системы.

Способ рекомендуется использовать не чаще, чем через каждые 6-12 месяцев эксплуатации аквариума. Его использование оказывает настолько благоприятное воздействие на качество аквариумной воды, что не требуется наличие анаэробных условий в хорошо пропускающем воду донном грунте, в связи с чем способ не предусматривает создания таких условий. Благодаря этому удается избежать гниения, протекающего под действием анаэробных микроорганизмов, и выделения свободного сероводорода в результате восстановления сульфатов.

Благодаря способу отсутствует отрицательное воздействие на рост укоренившихся в донном грунте водных растений, а, напротив, наблюдается явное стимулирование их роста.

Для примешивания к гравию, обладающему дисперсностью, варьируемой от тонкой до грубой, преимущественно используют дозировки гранулированного ПКЛ со средним диаметром частиц около 4 мм, которым соответствует интервал от 20 до 200 г на 100 л воды, предпочтительно от 60 до 120 г на 100 л воды.

В связи с тем, что ПКЛ не требует создания анаэробных реакционных условий, существует дополнительная возможность использования гранулированного ПКЛ в аэробных фильтрующих системах.

В соответствии с рассмотренным выше уровнем техники смесь гранулированных ПКЛ и ПГБ, помещенную в специальные анаэробные реакторы, использовали для анаэробного удаления нитрата из пропускаемого через эти реакторы побочного потока воды, расход которой не превышал 0,3-0,5 л/час, при этом дозировка указанных полимерных гранул была очень высокой, составляя от 280 до 380 г на 100 л воды.

Учитывая это обстоятельство, совершенно неожиданной и несвойственной уровню

техники оказалась возможность использования гранулированного ПКЛ с диаметром частиц около 4 мм для преимущественного удаления нитрата, а также аммония и нитрита, осуществляемого в аэробных реакционных условиях, то есть путем фильтрования основного, насыщенного кислородом потока воды, пропускаемого с расходом от 20 до 500 л/час через фильтрующие камеры или фильтрующие устройства аквариумных систем.

Однако применение гранулированного ПКЛ для загрузки в фильтрующую камеру внутреннего фильтра в качестве единственно используемой фильтрующей среды оказалось нецелесообразным, поскольку по истечении всего двух-четырех недель эксплуатации такой системы констатировали значительное уменьшение ее пропускной способности, препятствующее надлежащему фильтрованию. Причина этого явления заключалась в образовании оболочек из слизистых веществ, которые обволакивали частицы ПКЛ, в конечном итоге приводя к образованию практически водонепроницаемого фильтрующего материала, состоящего из склеенных слизистыми веществами гранул ПКЛ.

Хотя в начальный период эксплуатации описанной фильтрующей системы и удавалось удалять нитрат из аквариумной воды, однако в дальнейшем, то есть спустя 2-4 недели, удаление нитрата по указанным выше причинам полностью прекращалось.

Однако если к гранулированному ПКЛ добавить от 25 до 75 об.% гравия с предпочтительным диаметром частиц от 2 до 5 мм и произвести тщательное перемешивание компонентов, то может быть получен фильтрующий материал, использование которого больше не сопровождается возникновением описанных выше функциональных проблем, характерных для чистых гранул ПКЛ. Так, например, фильтрующую камеру внутреннего фильтра заполняли смесью гранул ПКЛ и гравия в соотношении 50:50 и осуществляли долговременное наблюдение системы. Должная эффективность фильтрования и способность удалять нитрат оставались на неизменном уровне в течение нескольких месяцев эксплуатации смеси указанного состава.

Указанная смесь ПКЛ с гравием оказалась пригодна в качестве фильтрующего материала и для заполнения других фильтрующих систем, например наружных фильтров, внутренних фильтров с фильтрующими камерами, горшечных фильтрующих систем и так далее. Преимущества указанных фильтрующих смесей состоят в следующем:

- отсутствие склеивания частиц образующимися слизистыми веществами,
- двойной эффект фильтрования, а именно обычное биологическое фильтрование в сочетании со способностью удалять нитрат,
- простота замены фильтра при прекращении способности удалять нитрат.

В качестве средства разбавления загружаемого в фильтрующие камеры гранулированного ПКЛ вместо гравия, разумеется, могут быть использованы и любые другие фильтрующие гранулы на основе природных продуктов, в частности пемзы, песчаника, базальта и так далее, или на основе полимерных материалов.

Кроме того, указанные выше проблемы, связанные с использованием чистого гранулированного ПКЛ, отсутствовали, если поместить его в фильтровальные мешки из нетканого материала. При этом фильтровальный мешок заполняли гранулами лишь частично (примерно на 20-60% общего объема) и заменяли через каждые четыре недели. Поскольку замена таких фильтровальных мешков является чрезвычайно простым мероприятием и в течение четырех недель происходит разрушение лишь незначительной части гранулированного ПКЛ, его дозировка, а следовательно, определяемое ею снижение содержания нитрата сохраняется на практически постоянном уровне.

При применении согласно изобретению используют значительно более низкие дозировки гранулированного ПКЛ по сравнению с уровнем техники.

Дозировки, не превышающей 20-40 г ПКЛ на 100 л воды (в соответствующем опыте 35 г на 100 л воды), вполне достаточно, чтобы увеличение концентрации нитрата было ограничено уровнем, составляющим 50-60 мг/л. Еще более эффективное удаление нитрата происходит при увеличении дозировки ПКЛ до 100 г на 100 л воды.

Наряду с нитратом обеспечивается эффективное удаление аммония и нитрита из водных систем.

При дозировке ПКЛ от 100 до 250 г на 100 л воды концентрация указанных ионов в течение 0,5-1 недели снижается практически до нулевого значения.

Для исследования уменьшения концентрации нитрата проводили следующие эксперименты.

Водопроницаемые фильтровальные мешки из нетканого материала заполняли варьируемыми количествами гранулированного ПКЛ, после чего мешки помещали в основной подлежащий фильтрованию водный поток, причем расход воды составлял от 30 до 1000 л/час, предпочтительно от 50 до 500 л/час.

В фильтровальные мешки загружали соответственно 35 г, 70 г и 105 г гранулированного ПКЛ в расчете на 100 л фильтруемой воды.

По истечении трех месяцев были обнаружены следующие концентрации нитрата:

a) контрольный опыт (0 г ПКЛ на 100 л воды) - увеличение концентрации нитрата с 26 мг/л до 175 мг/л,

b) 35 г ПКЛ на 100 л воды - увеличение концентрации нитрата с 26 мг/л до 62 мг/л,

c) 70 г ПКЛ на 100 л воды - уменьшение концентрации нитрата с 26 мг/л до 20 мг/л,

d) 105 г ПКЛ на 100 л воды - уменьшение концентрации нитрата с 26 мг/л до 12 мг/л,

Таким образом, было достигнуто документированное воздействие ПКЛ на концентрацию анионов нитрата, несмотря на их непрерывное образование вследствие протекания нитрификации, обусловленной регулярным кормлением находящейся в аквариуме рыбы (для сравнения смотри результаты контрольного опыта), а также несмотря на постоянное наличие аэробных условий фильтрования воды.

Подтверждением аэробного характера снижения концентрации нитрата служит также наблюдаемое в проведенных нами экспериментах отсутствие восстановления сульфата. Концентрация сульфата во всех вариантах тестирования изменяется приблизительно одинаково, возрастая следующим образом:

a) контрольный опыт (0 г ПКЛ на 100 л воды) - увеличение со 113 мг/л до 146 мг/л,

b) 35 г ПКЛ на 100 л воды - увеличение со 115 мг/л до 144 мг/л,

c) 70 г ПКЛ на 100 л воды - увеличение со 115 мг/л до 142 мг/л,

d) 105 г ПКЛ на 100 л воды - увеличение со 114 мг/л до 143 мг/л.

Дополнительный положительный эффект, получаемый в результате обработки воды посредством гранулированного ПКЛ, констатировали и при исследовании биологического активирования нитрификации.

Эксперименты по снижению концентрации аммиака и нитрита

В содержащих ПКЛ аквариумах максимальные концентрации аммиака и нитрита по сравнению с соответствующими контрольными опытами (без использования ПКЛ) уменьшались, достигая небольших или гораздо более низких значений.

Положительный побочный эффект, заключающийся в снижении концентрации ионов NH_4^+ и NO_2^-, можно существенным образом интенсифицировать благодаря использованию повышенных дозировок ПКЛ.

Благодаря увеличению дозировки находящегося в фильтровальных мешках из нетканого материала гранулированного ПКЛ, используемого для снижения концентрации нитрата, можно быстро снизить первоначальную концентрацию ионов NH_4^+ и NO_2^- (например, 0,25 ммоль/л) практически до нулевого значения, а также воспрепятствовать повышению концентрации ионов NH_4^+ и NO_2^-, происходящему, например, в процессе реализации фазы активирования вновь установленных аквариумов.

Это обеспечивает значительное улучшение качества аквариумной воды, используемой для содержания водных организмов.

Влияние дозировки ПКЛ на процесс нитрификации может быть подтверждено представленными ниже поразительно хорошими результатами:

a) 120 г ПКЛ на 100 л воды - полное удаление NH_4^+ (начальная концентрация от 5,0 мг/л до 6,0 мг/л) и NO^-_2 (начальная концентрация от 9,0 мг/л до 10,0 мг/л) в течение одной недели,

b) 240 г ПКЛ на 100 л воды - практически полное удаление NH_4^+ (начальная концентрация 5,0 мг/л) в течение 0,5 недели и NO_2^- (начальная концентрация 12,0 мг/л) в течение 0,5-1,0 недели.

Опасность, связанную с воздействием промежуточных максимальных концентраций ионов аммония и нитрита, до последнего времени угрожавшую рыбе при установке новых аквариумов, можно удалить путем надлежащей обработки аквариумной воды ПКЛ.

С этой целью в течение первых 4-6 недель используют фильтры с дозировкой ПКЛ, составляющей примерно от 100 до 250 г, предпочтительно от 120 до 180 г, на 100 л воды.

Благодаря этому можно надежно предотвратить образование ионов NH_4^+ и NO_2^- в концентрациях, представляющих опасность для рыбы. Вместе с тем это позволяет быстро снизить чрезмерно высокую концентрацию нитрата, характерную для начальной стадии эксплуатации аквариума, которая составляет, например, от 25 до 100 мг на 1 литр аквариумной воды.

Спустя 6 недель начинается процесс естественной нитрификации. В этом случае не следует опасаться возникновения пиковых концентраций ионов NH_4^+ и NO_2^-, в том числе и при уменьшении дозировок ПКЛ, например, до значений, которые необходимо использовать, чтобы понизить концентрацию нитрата.

Таким образом, дозировка ПКЛ может быть уменьшена до 50-80 г на 100 л воды, то есть до величины, достаточной для обеспечения минимальной, поддерживаемой в течение продолжительного времени концентрации нитрата.

Дополнительные эффекты при обработке аквариумных систем ПКЛ

Наряду с тремя рассматриваемыми ниже позициями согласно изобретению, а именно средством, способом и методами, используемыми для снижения концентрации или удаления нитрата и другой неорганики (NH_4^+/NH_3 и NO_2^-), наблюдаются следующие дополнительные химические и биологические эффекты, которые вносят свой вклад в поддержание жизнедеятельности водных организмов и стабилизацию химического состава аквариумной воды:

1) стабилизация карбонатной жесткости воды, а следовательно, диапазона значений показателя pH;

2) выделение свободного диоксида углерода вследствие непрерывного окисления ПКЛ (кислородом и/или нитратом);

3) стимулирование роста водных растений и протекания процесса нитрификации;

4) уменьшение содержания фосфатов до концентраций, варьируемых от небольших до средних значений.

Области использования средства и способа согласно изобретению

В связи с очень высокой толерантностью и весьма незначительной токсичностью ПКЛ возможны следующие области использования этого полимера:

1) очистка аквариумной воды (пресной и морской), используемой в домашних условиях и профессиональной сфере;

2) очистка воды садовых прудов;

3) очистка воды акватеррариумов, например, предназначенных для содержания черепах;

4) санация заболачивающихся естественных водоемов;

5) очистка пресной и морской воды в крупных аквариумах, бассейнах, прудах, цистернах, общественных аквариумных системах, зоопарках, хозяйствах с интенсивным содержанием рыбы, содержанием и разведением креветок;

6) очистка обогащенных азотными соединениями/аммиаком сточных вод, сбрасываемых предприятиями по производству мясной и молочной продукции и продуктов питания, пивоваренными заводами, сельскохозяйственными предприятиями с интенсивным содержанием животных, предприятиями кожевенной индустрии, а также предприятиями других промышленных отраслей, сталкивающимися с проблемами очистки сточных вод указанного выше состава.

В общем случае избыток неорганических азотных соединений может быть удален из любых сточных вод. Очищенные воды обладают повышенным качеством и толерантностью по отношению к водным организмам, а также совместимостью с отработанными водами и окружающей средой.

Средство и способ согласно изобретению (резюме)

Средство согласно изобретению

Преимущественное применение находит гранулированный поликапролактон (степень чистоты более 99%) с размером гранул около 4 мм.

Вместе с тем возможно использование любого другого технологически целесообразного варианта изготовления средства согласно изобретению, в частности, получения формованных изделий из ПКЛ способом литья под давлением. Речь, например, идет об изготовлении:

- шариков, цилиндров, кубиков, параллелепипедов и подобных формованных изделий, обладающих гладкой или любой другой конфигурацией внутренней и наружной поверхности,
- экструдатов, в частности стержней, нитей, пряжи, полых трубок, в том числе полых профильных изделий,
- выдувных изделий, в частности рукавов, пленок и иной подобной продукции.

Способ согласно изобретению

Получаемые из ПКЛ изделия в соответствии с дозировками, указанными в вышеприведенном описании, используют для снижения концентрации нитрата, аммиака и нитрита в аквариумных водных системах и других водных системах.

Смешивание с гравием или общим донным грунтом

К гравию с частицами размером 2-6 мм примешивают гранулированный или формованный ПКЛ, дозировка которого составляет от 20 г до 200 г на 100 л воды, предпочтительно от 60 г до 120 г на 100 л воды, с целью уменьшения содержания нитрата до пониженной концентрации и стабилизации достигнутого концентрационного уровня.

Использование в фильтрующих системах

Фильтрующие камеры, мешки из нетканого материала или частой металлической сетки или иные водопроницаемые сосуды, содержащие гранулированный или формованный ПКЛ, помещают в основной водный поток (расход воды от 30 до 1000 л/час, предпочтительно от 50 до 500 л/час), используя следующие дозировки ПКЛ:

a) с целью уменьшения содержания нитрата

от 20 г до 200 г ПКЛ на 100 л воды, предпочтительно от 60 г до 120 г ПКЛ на 100 л воды,

b) с целью уменьшения содержания аммиака, нитрита (и нитрата)

от 50 г до 500 г ПКЛ на 100 л воды, предпочтительно от 100 г до 250 г ПКЛ на 100 л воды.

Указанное выше применение гранулированного ПКЛ в смеси с донным грунтом, а также в аэробных фильтрующих системах требует определенных затрат на техническое обслуживание и осуществления не всегда желательных манипуляций как при первоначальном использовании, так и при последующем дозировании ПКЛ:

a) В течение периода эксплуатации, составляющего от 6 до 12 месяцев, происходит постепенное разрушение ПКЛ вследствие протекания окислительных микробиологических процессов. Результатом этого является уменьшение способности ПКЛ удалять нитрат, что требует не всегда удобного в осуществлении дополнительного дозирования ПКЛ.

b) Особенно затруднительным бывает дополнительное дозирование ПКЛ в донный грунт аквариумов, снабженных дополнительным оборудованием.

c) С целью поддержания способности ПКЛ удалять нитрат или корректирования этой способности через определенные промежутки времени, например один раз в месяц, необходимо осуществлять измерение содержания нитрата в воде, чтобы в случае его повышения путем дополнительного дозирования ПКЛ обеспечить желаемое снижение концентрации нитрата или увеличить интенсивность этого снижения.

Избежать осуществления указанных выше неудобных манипуляций можно,

воспользовавшись описанным ниже средством и способом.

Применение порошкообразного ПКЛ в качестве добавки к воде, снижающей содержание нитрата

Периодически добавляя в воду вместо гранулированного ПКЛ определенные количества гораздо более активного порошка ПКЛ, обнаружили, что подобная технология обеспечивает поразительно надежное, определяемое дозировкой порошкообразного ПКЛ, стабильное снижение концентрации нитрата.

При этом вполне достаточным оказывается дозирование порошкообразного ПКЛ, осуществляемое один раз в неделю.

Определенная часть добавляемого в предназначенную для содержания водных организмов воду, нерастворимого в ней, а лишь суспендированного порошкообразного ПКЛ всасывается системой фильтрования, а другая часть оказывается между частицами донного грунта, состоящего из песка или гравия, обеспечивая преимущественно происходящее в аэробных условиях снижение концентрации нитрата. Соответствующие результаты представлены ниже.

Введение варьируемых количеств порошкообразного ПКЛ в воду, предназначенную для содержания водных организмов, осуществляли следующим образом.

В аквариумы с общепринятыми условиями содержания водных организмов при соблюдении средней величины их посадки один раз в неделю дозировали следующие количества порошкообразного ПКЛ с последующим легким перемешиванием:

a) 0 мг порошка ПКЛ на 1 л воды (контрольный аквариум),

b) 5 мг порошка ПКЛ на 1 л воды,

c) 10 мг порошка ПКЛ на 1 л воды,

d) 20 мг порошка ПКЛ на 1 л воды.

По истечении 24-недельного экспериментального периода определяли концентрацию нитрата в зависимости от дозировки порошкообразного ПКЛ:

a) непрерывное увеличение концентрации нитрата в интервале от 23 мг/л до 232 мг/л (контрольный аквариум),

b) дозировка ПКЛ 5 мг/л - повышение концентрации нитрата с 22 мг/л до 74-76 мг/л, происходящее в течение первых 12 недель испытания, и постоянство его концентрации в течение последующих 12 недель,

c) дозировка ПКЛ 10 мг/л - повышение концентрации нитрата с 22 мг/л до 43 мг/л по истечении 24-недельного периода испытания с промежуточным максимумом, наблюдаемым по прошествии первых 6 недель, которому соответствовала концентрация нитрата 54 мг/л,

d) дозировка ПКЛ 20 мг/л - снижение концентрации нитрата по истечении 24-недельного периода испытания до 6 мг/л с наблюдаемым по прошествии первых 4 недель промежуточным максимумом, которому соответствовала концентрация нитрата 38 мг/л.

Из результатов представленного выше эксперимента следует, что для использования в практических условиях вполне достаточна дозировка порошкообразного ПКЛ, составляющая 10 мг на 1 литр воды. Благодаря такой дозировке повышение концентрации нитрата в течение длительного промежутка времени может быть ограничено 40-50 мг/л.

Важными преимуществами нового способа согласно изобретению являются технологическая простота (несложное, осуществляемое один раз в неделю дозирование рекомендованного количества порошка ПКЛ) и не требующее технического обслуживания и регулирования снижение концентрации нитрата до уровня, сохраняемого в течение промежутка времени любой продолжительности.

Варьирование дозировки порошка ПКЛ, например, в зависимости от плотности посадки рыбы в аквариуме позволяет установить желаемый концентрационный уровень нитрата, стабильный в течение продолжительного времени.

Далее порошкообразный ПКЛ дозировали в количестве 10 мг на 1 л в воду варьируемой жесткости.

Осуществляли долговременное тестирование при переменных условиях содержания

водных организмов (варьировании карбонатной жесткости воды) и оправдавшем себя на практике еженедельном дозировании порошкообразного ПКЛ в количестве 10 мг на 1 литр аквариумной воды.

В приведенных ниже опытах карбонатная жесткость КН воды составляла соответственно 2°dH и 11°dH (°dH= немецкие градусы жесткости воды), продолжительность испытаний 20 недель.

В аквариумы при соблюдении общеупотребительных условий содержания водных организмов и средней величине их посадки, отличающиеся лишь химическим составом находящейся в них воды (карбонатной жесткостью), один раз в неделю дозировали порошкообразный ПКЛ из расчета 10 мг на 1 литр воды и осуществляли легкое перемешивание порошка. По истечении времени эксперимента (20 недель) измеряли концентрацию нитрата в воде.

a) Мягкая вода с низким содержанием минеральных солей (карбонатной жесткостью около 2°dH).

Контрольный опыт (без использования порошкообразного ПКЛ): непрерывное увеличение концентрации нитрата в течение 20 недель с 2,5 мг/л до 150 мг/л.

Приведенные ниже варианты (A и B) при соблюдении одинаковой дозировки ПКЛ (10 мг/л) отличались друг от друга лишь концентрацией регулирующей карбонатную жесткость добавки, которая не оказывала никакого влияния на процесс удаления нитрата.

Вариант A (10 мг порошкообразного ПКЛ на 1 л воды): в течение 20 недель концентрация нитрата возрастала с 2,5 мг/л до 10,5 мг/л с промежуточным максимумом, наблюдаемым по истечении первых 6 недель испытания, которому соответствовала концентрация нитрата 25 мг/л.

Вариант B (10 мг порошка ПКЛ на 1 л воды): в течение 20 недель концентрация нитрата возрастала с 2,4 мг/л до 14,3 мг/л с промежуточным максимумом, наблюдаемым по истечении первых 8 недель испытания, которому соответствовала концентрация нитрата 26 мг/л.

b) Водопроводная вода средней жесткости (карбонатная жесткость около 11°dH).

Контрольный опыт (без использования порошкообразного ПКЛ): непрерывное увеличение концентрации нитрата в течение 20 недель с 25,5 мг/л до 170 мг/л.

Вариант A (10 мг порошка ПКЛ на 1 л воды): в течение первых 3 недель концентрация нитрата увеличивалась с 25,4 мг/л до максимального значения, составившего 30 мг/л, а затем постоянно уменьшалась, составив к концу испытания (по истечении 20 недель) 14,3 мг/л.

Вариант B (10 мг порошка ПКЛ на 1 л воды): в течение первых 3 недель концентрация нитрата увеличилась с 25,4 мг/л до 32 мг/л, а затем уменьшилась, составив к концу испытания (по истечении 20 недель) 12,4 мг/л.

Применение порошкообразного ПКЛ и формы применения согласно изобретению

Для снижения концентрации нитрата в аквариумной воде порошкообразный ПКЛ может применяться в разных формах.

a) Сухой порошок чистого ПКЛ, точное дозирование которого можно осуществлять, используя мерную ложку.

b) Водная суспензия порошкообразного ПКЛ определенного состава, содержащая известные согласно уровню техники стабилизаторы, например обладающие загущающим эффектом гидроколлоиды, в частности, соответствующее количество ксантена. Количество суспендированного порошка ПКЛ в такой водной суспензии определяют с учетом ее предполагаемой дозировки, составляющей, например, один миллилитр на каждые четыре литра аквариумной воды, и желаемой дозировки порошка ПКЛ.

Типичным примером может служить водная стабилизированная суспензия, в одном литре которой содержится 40 г порошкообразного ПКЛ. Чтобы обеспечить еженедельную дозировку порошка ПКЛ, составляющую 10 мг на 1 литр аквариумной воды, необходимо дозировать 1 мл соответствующей суспензии на каждые 4 литра воды.

c) Водная суспензия порошкообразного ПКЛ определенного состава, содержащая

дополнительные функциональные добавки. Особенно предпочтительным является вариант формы применения, в соответствии с которым порошок ПКЛ и стабилизатор суспензии вводят в состав многофункционального жидкого продукта, как описано в международной заявке на патент WO 01/21533.

Наряду с цитратом натрия, лимонной кислотой, цитратом железа, цитратокомплексами микроэлементов и витаминов В, а также сахарозой к многофункциональному продукту, описанному в международной заявке на патент WO 01/21533, добавляют раствор порошка ПКЛ концентрацией 40 г/л. Добавление порошкообразного ПКЛ приводит к существенному усилению действия описанного в патенте продукта, направленного на снижение содержания нитрата, благодаря чему достигается необычайно высокое качество воды и существенно расширяется спектр эффективности продукта. Таким образом, добавление порошкообразного ПКЛ обеспечивает значительное усовершенствование качества продукта и позволяет увеличить продолжительность периода эксплуатации аквариума до наступления срока очередной замены воды, который может превышать 6 месяцев.

Способ, основанный на использовании порошкообразного ПКЛ (резюме)

К воде, используемой для содержания водных организмов, периодически, например ежедневно, каждые два или три дня, еженедельно, каждые две недели, ежемесячно, предпочтительно еженедельно, добавляют от 1 мг/л до 100 мг/л, предпочтительно от 5 мг/л до 20 мг/л, порошкообразного ПКЛ.

Средством согласно изобретению может служить сам порошкообразный ПКЛ и/или любые функционально и технологически целесообразные и выполнимые выпускные формы, в состав которых входит порошок ПКЛ, например:

- водные суспензии порошка ПКЛ,
- суспензии порошка ПКЛ в иных функциональных жидких продуктах, описанных, в частности, в международной заявке на патент WO 01/21533,
- пастообразные и иные выпускные формы.

В состав выпускных форм могут быть включены любые добавки, в частности стабилизаторы суспензий, загущающие средства, красители и пахучие вещества, в том числе и вещества согласно уровню техники.

Как уже сообщалось при рассмотрении применения гранулированного ПКЛ, введение этого полимера в состав систем, используемых для содержания водных организмов, наряду со снижением концентрации нитрата, приводит к уменьшению содержания аммиака и нитрита.

При использовании порошкообразного ПКЛ наблюдается соответствующее сравнимое по эффективности снижение концентрации аммиака и нитрита.

При этом особые преимущества могут быть получены при использовании повышенных дозировок порошкообразного ПКЛ, например при его еженедельном добавлении в количестве от 10 до 100 мг/л, предпочтительно в количестве от 20 до 80 мг/л.

Другие формы применения ПКЛ, обладающие большой поверхностью

Успешное использование для снижения содержания нитрата ПКЛ в виде описанных выше форм, обладающих относительно малой поверхностью (гранулированный ПКЛ), с одной стороны, и форм применения, обладающих чрезвычайно развитой поверхностью (порошкообразный ПКЛ), с другой стороны, позволяет предположить, что для обеспечения сравнимого эффекта при использовании в системах содержания водных организмов будут пригодны и любые другие возможные выпускные формы ПКЛ, величина поверхности которых близка к порошкообразному ПКЛ или ей соответствует интервал от порошкообразного до гранулированного ПКЛ.

В дополнение к описанным выше формам применения ПКЛ и технологически целесообразным вариантам их изготовления для применения в системах содержания водных организмов с целью снижения концентрации нитрата могут использоваться и иные варианты выпускных форм этого полимера, в особенности обладающих большой поверхностью, под которыми, в частности, подразумеваются следующие изготовленные из ПКЛ материалы;

- нетканый материал, хаотично переплетенные нити,

- вспененный материал с варьируемым размером пор, которому, например, соответствует интервал от 5 до 50 ppi (ppi=число пор на дюйм), причем такой материал может быть изготовлен из ПКЛ обычными способами в соответствии с уровнем техники,

- покрытия из ПКЛ, нанесенные на обладающие большой поверхностью субстраты, в качестве которых могут быть использованы минеральные, природные органические или синтетические органические материалы,

- чешуйчатый тонкопленочный материал: тонкослойное покрытие из ПКЛ, нанесенное на наружную и внутреннюю поверхности пористых органических или неорганических материалов,

- тонкое покрытие из ПКЛ, нанесенное на поверхность декоративных изделий, изготовленных из любых неживых материалов неприродного происхождения, например камней, корней, фигурок, которые помещают в аквариумы,

- тонкое покрытие из ПКЛ, нанесенное на изготовленные из пластика растения, фильтрующую вату.

Тонкие покрытия из ПКЛ можно легко изготовить, например, путем окунания соответствующих изделий в жидкий ПКЛ (точка плавления этого полимера не превышает 60°С!). При последующем охлаждении происходит затвердевание расплава ПКЛ с образованием тонкого слоя твердого полимерного покрытия.

Описанные выше, обладающие большой поверхностью формы применения ПКЛ дозируют в системы содержания водных организмов, в частности в аквариумы, в количестве от 1 г до 200 г ПКЛ на 100 л воды, предпочтительно от 10 г до 100 г ПКЛ на 100 л воды.

Формула изобретения

1. Применение биологически расщепляемого полимера поликапролактона для удаления или снижения неорганических азотных соединений из биологических аквакультурных вод, соответственно в биологических аквакультурных водах, непосредственно в аквариумах с содержанием растений и рыб при аэробных условиях.

2. Применение по п.1, причем неорганическим азотным соединением является нитрат.

3. Применение по п.1, отличающееся тем, что биологически расщепляемый полимер поликапролактон, вводят в донный грунт при соблюдении аэробных условий.

4. Применение по п.3, причем биологически расщепляемый полимер поликапролактон вводят в виде гранул.

5. Применение по п.3, причем биологически расщепляемый полимер поликапролактон вводят в донный грунт в количестве от 20 до 200 г на 100 л аквакультурной воды.

6. Применение по п.4, причем биологически расщепляемый полимер поликапролактон вводят в донный грунт в количестве от 60 до 120 г на 100 л аквакультурной воды.

7. Применение по одному из пп.3-6, отличающееся тем, что донный грунт состоит из гравия с размером частиц от 1 до 8 мм.

8. Применение по п.7, отличающееся тем, что донный грунт состоит из гравия с размером частиц от 3 до 5 мм.

9. Применение по п.1, отличающееся тем, что биологически расщепляемый полимер поликапролактон добавляют к аквакультурной воде в виде порошка или суспензии порошка.

10. Применение по п.9, отличающееся тем, что порошкообразный биологически расщепляемый полимер поликапролактон добавляют к аквакультурной воде в форме пастообразного состава.

11. Применение по п.9 или 10, отличающееся тем, что порошкообразный биологически расщепляемый полимер поликапролактон добавляют к аквакультурной воде в количестве от 5 до 20 мг/л воды.

12. Применение по п.11, отличающееся тем, что порошкообразный биологически расщепляемый полимер поликапролактон добавляют к аквакультурной воде в количестве 10 мг/л воды.

13. Применение по п.1, причем биологически расщепляемый полимер поликапролактон вводят в виде нанесенного на большие поверхности покрытия, чтобы обеспечить упомянутые удаление или снижение неорганических азотных соединений в аэробных рабочих условиях.

14. Применение биологически расщепляемого полимера поликапролактона в качестве единственного средства для удаления или снижения неорганических азотных соединений, в частности нитрата, из биологических аквакультурных вод, соответственно в биологических аквакультурных водах, непосредственно в аквариумах с содержанием растений и рыб.

15. Применение по п.14, причем неорганическим азотным соединением является нитрат.

16. Фильтрующее средство для биологических аквакультурных вод, используемое непосредственно в аквариумах с содержанием растений и рыб при аэробных условиях, содержащее биологически расщепляемый полимер поликапролактон.

17. Фильтрующее средство по п.16, состоящее из гомогенной смеси фильтрующего материала и поликапролактона.

18. Фильтрующее средство по п.17, отличающееся тем, что к фильтрующему материалу примешан поликапролактон в количестве от 25 до 75 об.%.

19. Фильтрующее средство по п.18, отличающийся тем, что к фильтрующему материалу примешан поликапролактон в количестве от 50 об.%.

20. Фильтрующее средство по одному из пп.17-19, отличающееся тем, что фильтрующим материалом является гравий с размером частиц от 2 до 5 мм.

21. Фильтрующее средство по одному из пп.16-19, отличающееся тем, что он содержит от 20 до 250 г, предпочтительно от 60 до 120 г, поликапролактона на 100 л аквакультурной воды.

22. Фильтровальный мешок из нетканого материала, содержащий фильтрующее средство по одному из пп.16-21.

23. Применение поликапролактона в качестве единственного биологически расщепляемого полимера для получения фильтрующего средства по одному из пп.16-21.