# Stosowanie jonitów w akwarystyce

ZOOLEK

artykuł opublikowany w miesięczniku Nasze Akwarium w maju 2001

Wymieniacze jonowe (inaczej jonity) stosowane są szeroko do uzdatniania wody pitnej i przemysłowej. W akwarystyce służą najczęściej do obniżania twardości wody - usuwania kationów wapnia i magnezu (zmiękczania), umożliwiają wyeliminowanie szeregu związków jonowych szkodliwych dla ryb, takich jak sole metali ciężkich, azotany, azotyny i związki amonowe. Przy użyciu odpowiednio dobranych jonitów można przeprowadzić także demineralizację wody - usunięcie praktycznie wszystkich zawartych w niej soli.

Warunkiem możliwości działania wymieniaczy jonowych jest jonowy charakter usuwanej substancji. Istnieje jednak wiele produktów wykazujących poza zasadniczym działaniem jonowymiennym także dużą aktywność powierzchniową, umożliwia to adsorpcję i usuwanie z wody także substancji niejonowych pochodzenia organicznego.

Bardzo ważną zaletą tych produktów jest możliwość regeneracji i wielokrotnego stosowania, co pomimo niekiedy wysokiej ceny zakupu czyni proces uzdatniania wody względnie tanim.

Jonity stosuje się do przygotowania wody przed użyciem w akwarium, jak również w akwarium działającym, z rybami i roślinami. W tym pierwszym przypadku pożądane jest często szybkie i znaczne obniżenie twardości, co jest łatwe do wykonania. W obecności ryb obniżanie tego parametru powinno być stopniowe i ostrożne.

Firma ZOOLEK oferuje jonity zarówno do zmiękczania wody przed użyciem w akwarium (Filtrax K) jak również woreczki przepływowe (Aquafix TwO i Aquafix TwW) do łagodnego obniżania twardości ogólnej i węglanowej. W najbliższej przyszłości zamierzamy również wprowadzić produkty zawierające wymieniacze jonowe umożliwiające usuwanie azotanów i fosforanów, będących przyczyną wzrostu glonów, jak również niebezpiecznych dla ryb jonów amonowych.

## Wymieniacze jonowe - budowa i działanie

Wymieniacze jonowe są to nierozpuszczalne w wodzie związki wielkocząsteczkowe, które w swojej budowie chemicznej zawierają:

-polimerową makrocząsteczkę,
-grupę funkcyjną o charakterze jonowym związaną w sposób trwały z makrocząsteczką,
-ruchliwy jon o ładunku przeciwnym do ładunku grupy funkcyjnej.

Substancje te umieszczone w roztworach wodnych wykazują szczególną zdolność do wymiany własnych ruchliwych jonów na jony o tym samym ładunku zawarte w roztworze. Jonity wymieniające kationy to kationity, aniony - anionity.

Budowę kationitów i anionitów można przedstawić w uproszczony sposób przedstawionymi niżej wzorami:

# Stosowanie jonitów w akwarystyce

Kationit

$R^-$ - makrocząsteczka polimeru

$[RX^-]K^+$ $X^-$ - grupa funkcyjna o ładunku ujemnym

$K^+$- ruchliwy kation podlegający wymianie (najczęściej wodorowy H+ lub sodowy Na+)

Anionit

$R^-$ - makrocząsteczka polimeru

$[RY^+]A^-$ $Y^+$ - grupa funkcyjna o ładunku dodatnim

$A^-$ - ruchliwy anion podlegający wymianie (najczęściej wodorotlenowy $OH^-$

lub chlorkowy $Cl^-$ )

Ze względu na charakter chemiczny i pochodzenie makrocząsteczki jonity dzieli się na nieorganiczne i organiczne i w każdej z tych grup na naturalne i syntetyczne. Wymieniacze jonowe nieorganiczne i naturalne organiczne wykazują niewielką zdolność jonowymienną. Największe znaczenie i zakres stosowania mają obecnie jonity oparte na organicznych żywicach syntetycznych, wśród których znajdują się również omawiane dalej obszernie kationity do zmiękczania wody. Postacią użytkową organicznych jonitów polimerowych są przeważnie drobne kulki o średnicy od 0,3 do 1,5 mm mające zdolność pęcznienia w wodzie przy zachowaniu dobrych właściwości mechanicznych. Podstawowym parametrem charakteryzującym jonit jest całkowita zdolność wymienna wyrażana w gramorównoważnikach wymienianego jonu na litr jonitu (val/litr).

## Zmiękczanie wody akwariowej

Dla większości ryb akwaryjnych twardość ogólna wody mieści się w granicach 6-14 °n, a twardość węglanowa powinna wynosić co najmniej połowę twardości ogólnej. W szczególnych przypadkach hodowli niektórych gatunków ryb, szczególnie przy rozmnażaniu, konieczna jest bardzo miękka woda o odczynie lekko kwaśnym.

Przygotowanie wody o odpowiedniej, obniżonej twardości można wykonać według wymienionych niżej kilku metod.

1. Rozcieńczenie wody pitnej wodą destylowaną lub demineralizowaną.

2. Metody chemiczne z zastosowaniem wodorotlenku wapnia, sody lub ługu sodowego, samodzielnie lub w kombinacji.

3. Gotowanie wody. Usuwa się w ten sposób twardość węglanową - kwaśne węglany wapnia i magnezu rozkładają się tworząc nierozpuszczalne węglany, które wytrącają się z wody w postaci osadu ( tzw. kamień kotłowy).

4. Odwrócona osmoza.

5. Wymiana jonowa kationitami.

# Stosowanie jonitów w akwarystyce

Analizując powyższe metody można stwierdzić, ze używanie wody destylowanej i gotowanie to sposoby kosztowne ze względu na zużywanie dużej ilości energii. Zmiękczanie metodami chemicznymi przy działaniu silnie alkalizujących środków wymaga precyzyjnego obliczania dawek poszczególnych reagentów, a także oznaczania w wodzie zawartości kationów wapnia i magnezu oraz zasadowości, co jest dość kłopotliwe. Metoda odwróconej osmozy jest jeszcze dość kosztowna ze względu na cenę urządzenia, ale najbardziej korzystna ze względu na eksploatację i uzyskiwane parametry wody, także czystość mikrobiologiczną.

W zestawieniu z przedstawionymi sposobami zmiękczanie kationitami jest proste w wykonaniu i bardzo tanie w eksploatacji , stwarza szerokie możliwości regulowania twardości wody, a jednocześnie odczynu pH, co sprawia, że może być polecane do stosowania w akwarystyce.

W procesach zmiękczania wody stosowane są dwa rodzaje kationitów:

1. Silnie kwaśne- zawierające funkcyjne grupy sulfonowe ( $-SO_3^-$ ), które mogą występować w postaci wodorowej ( $-SO_3H$ ) lub sodowej ( $-SO_3Na$ ).

2. Słabo kwaśne - zawierające funkcyjne grupy karboksylowe ($- COO^-$ ), które występują jedynie w postaci wodorowej (-COOH ). Kationity tego rodzaju działają jedynie w środowisku zasadowym, usuwają tylko twardość węglanową , a pozostawiają niewęglanową. Nie reagują także z solami obojętnymi (NaCl, $Na_2SO_4$). Są one stosowane raczej w procesach przemysłowych, wielostopniowych, gdzie służą do usuwania krzemianów, co jest istotne dla ochrony kotłów i turbin. Stosowanie kationitów słabo kwaśnych w jednostopniowym zmiękczaniu wody dla celów akwaryjnych jest niecelowe.

Do zmiękczania wody akwaryjnej najbardziej odpowiednie są kationity silnie kwaśne, zarówno w formie wodorowej (kwasowej) jak i sodowej. Użycie każdej z tych dwu form kationitu prowadzi do praktycznie całkowitego usunięcia kationów wapnia i magnezu, a więc twardości ogólnej. Końcowy odczyn pH wody po przeprowadzonym procesie zmiękczania jest różny w zależności od użytej formy kationitu. Kationit sodowy daje wodę zmiękczoną alkaliczną, a wodorowy - kwaśną, co można wyjaśnić reakcjami chemicznymi w tych procesach. Podczas zmiękczania wody kationitem sodowym ($KtNa_2$) zachodzą następujące reakcje:

$$Kt\text{-}Na_2 + Ca(HCO_3)_2 \text{ « } Kt\text{-}Ca + 2NaHCO_3$$

$$Kt\text{-}Na_2 + Mg(HCO_3)_2 \text{ « } Kt\text{-}Mg + 2NaHCO_3$$

$$Kt\text{-}Na_2 + CaSO_4 \text{ « } Kt\text{-}Ca + Na_2SO_4$$

$$Kt\text{-}Na_2 + CaCl_2 \text{ « } Kt\text{-}Ca + 2NaCl$$

$$Kt\text{-}Na_2 + MgSO_4 \text{ « } Kt\text{-}Mg + Na_2SO_4$$

$$Kt\text{-}Na_2 + MgCl_2 \text{ « } Kt\text{-}Mg + 2NaCl$$

Kwaśne węglany wapnia i magnezu ulegają przemianie w kwaśny węglan sodowy (pierwsze dwie reakcje), co oznacza, że twardość węglanowa nie ulega zmianie. Jednocześnie z przebiegu wszystkich reakcji wynika, że kationy wapnia i magnezu usuwane są całkowicie, czyli usuwa się twardość ogólną.

Kwaśny węglan sodu wykazuje odczyn lekko alkaliczny, może ulegać dekarbonizacji (rozkładowi z wydzieleniem dwutlenku węgla) podczas podgrzewania i napowietrzania wody, a powstający węglan sodu (soda) podwyższa alkaliczność wody, niekiedy nawet do pH 10.

$2NaHCO_3$ « $Na_2CO_3 + CO_2$

W celu uzyskania pH wody odpowiedniego dla hodowli ryb konieczne jest wówczas zobojętnienie wody roztworem kwasu lub preparatem zakwaszającym (np. Aquacid):

$Na_2CO_3 + 2H+$ « $2Na+ + CO_2 + H_2O$

Powstające w wyniku reakcji sole sodowe podnoszą ogólne zasolenie wody, a w związku z tym i przewodność, co dla niektórych gatunków ryb jest niepożądane. Kationit po wymianie wszystkich kationów sodowych na wapniowe i magnezowe nie jest zdolny do dalszego zmiękczania wody i jako wyczerpany poddawany jest regeneracji stężonym roztworem (5-15%) chlorku sodu (NaCl) w ilości 200 do 300 g stałego NaCl na 1 gramorównoważnik usuwanej twardości (w przeliczeniu 2800 °n×l). Oznacza to, że taka ilość soli jest wystarczająca do zregenerowania kationitu po zmiękczeniu 400 l wody o 7 °n. Koszt regeneracji kationitu można zatem określić na około 20-30 groszy.

W procesie regeneracji zużytego kationitu zachodzą następujące reakcje:

$Kt\text{-}Ca + 2NaCl$ « $Kt\text{-}Na_2 + CaCl_2$

$Kt\text{-}Mg + 2NaCl$ « $Kt\text{-}Na_2 + MgCl_2$

Kationit po przepłukaniu kilkakrotną objętością świeżej wody jest zdolny do następnego cyklu zmiękczania. Należy zauważyć, że w przypadku gdy woda surowa zawiera znaczne ilości soli sodowych, lub gdy twardość niewęglanowa wynosi powyżej 20 °n, to proces zmiękczania przebiega niecałkowicie. Na skutek znacznego stężenia chlorku sodu powstającego w procesie wymiany jonowej istnieje tendencja do wypierania z kationitu jonów wapnia i magnezu (jak w procesie regeneracji). Wyjaśnia to dlaczego nie można efektywnie zmiękczyć kationitem wody morskiej. Podaną metodą można zmiękczyć wodę do około 0,3 °n twardości ogólnej przy czym pozostaje twardość węglanowa którą można usunąć przez neutralizację kwasem w następnym etapie przygotowania wody.

Zmiękczanie wody kationitem silnie kwaśnym w formie wodorowej ($Kt\text{-}H_2$) następuje przez wymianę ruchliwych jonów wodorowych kationitu na kationy wapnia i magnezu z zmiękczanej wody. Podczas tego procesu zachodzą następujące reakcje.

$Kt\text{-}H_2 + Ca(HCO_3)_2$ « $Kt\text{-}Ca + 2CO_2 + 2H_2O$

$Kt\text{-}H_2 + Mg(HCO_3)_2$ « $Kt\text{-}Mg + 2CO_2 + 2H_2O$

$Kt\text{-}H_2 + CaSO_4$ « $Kt\text{-}Ca + H_2SO_4$

$Kt\text{-}H_2 + MgSO_4$ « $Kt\text{-}Mg + H_2SO_4$

$Kt\text{-}H_2 + CaCl_2$ « $Kt\text{-}Ca + 2HCl$

$Kt\text{-}H_2 + Na_2SO_4$ « $Kt\text{-}Na_2 + H_2SO_4$

$Kt\text{-}H_2 + 2NaCl$ « $Kt\text{-}Na_2 + 2HCl$

Twardość węglanowa działaniem tego kationitu usuwana jest całkowicie (pierwsze dwie reakcje), z rozkładu wodorowęglanów powstaje dwutlenek węgla usuwany przez napowietrzanie wody. W procesie tym usuwane są całkowicie jony wapnia i magnezu czyli twardość ogólna. Powstające w wyniku reakcji wymiany jonowej silne kwasy wymagają neutralizacji działaniem środków alkalizujących np.: sodą, sodką lub preparatami przeznaczonymi do alkalizacji wody (np. Aqualkal).

Proces regeneracji wyczerpanego kationitu i przywrócenie formy wodorowej najkorzystniej przeprowadza się kwasem solnym (roztwór o stężeniu 5-8%) ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność powstającego w tej reakcji chlorku wapnia. Do regeneracji kationitu nadaje się również kwas siarkowy w roztworze o stężeniu 1-3%, jednak jest to mniej korzystne ponieważ powstający siarczan wapnia (gips) jest słabo rozpuszczalny. Nie nadaje się o tego celu kwas fosforowy, który tworzy nierozpuszcalne sole wapnia i magnezu mogące nieodwracalnie zniszczyć kationit. Regeneracja przebiega w/g reakcji:

$Kt\text{-}Ca + 2HCl$ « $Kt\text{-}H_2 + CaCl_2$

$Kt\text{-}Mg + 2HCl$ « $Kt\text{-}H_2 + MgCl_2$

$Kt\text{-}Na_2 + 2HCl$ « $Kt\text{-}H_2 + 2NaCl$

Po przemyciu kilkakrotną objętością surowej wody kationit jest gotowy do następnego cyklu zmiękczania. Istnieje kilka praktycznych metod przeprowadzania zmiękczania kationitami kwaśnymi. Ich wybór zależy od oczekiwanej wydajności i kosztów oprzyrządowania. Dla uzyskiwania zmiękczonej wody w ilości rzędu kilku metrów sześciennych w miesiącu można polecić metodę kolumnową. Kolumnowe zmiękczanie wody z zachowaniem parametrów technicznych procesu wymaga użycia wsadu kationitu nie mniejszego niż 10 l. Przygotowanie nawet niewielkiej kolumny wymaga specjalistycznej wiedzy, można jednak także zakupić gotowe urządzenia, przy czym ich koszt wynosi od kilkuset do kilku tysięcy złotych.

Prostszą metodą jest umieszczenie 0,5 do 2 l kationitu w filtrze z pompą akwarystyczną (np. w worku z tkaniny) i cyrkulowanie wody aż o osiągnięcia obniżenia twardości ogólnej do wartości bliskiej zeru. Regeneracja kationitu solanką jest w tym przypadku również prosta.

Sposobu z użyciem pompy nie można stosować przy regeneracji kationitu kwasem z uwagi na bezpieczeństwo i problemy z korozją. Najprostszym sposobem zmiękczania wody kationitami jest intensywne wymieszanie w całej objętości wody mechaniczne lub sprężonym powietrzem w taki sposób, aby utrzymać w miarę równomierną zawiesinę kationitu przez kilka minut. W zależności od wymaganej wydajności można użyć na przykład wiadra plastikowego o pojemności 20 l i kationitu w ilości 0,5-1 l lub beczki plastikowej 60-200 l z wsadem od 3 do 10 l. Beczka może mieć kran spustowy na wysokości powyżej złoża kationitu, co uprości cykliczne opróżnianie zbiornika. Znając zdolność wymienną stosowanego kationitu (zwykle około 6000 °n·l na litr kationitu) oraz objętość i twardość ogólną wody można obliczyć ilość kationitu potrzebną do wielokrotnego wykonania całkowitego zmiękczenia wody. Po stwierdzeniu przy pomocy testu, że nastąpiło niepełne zmiękczenie wykonuje się regenerację wyczerpanego złoża. Regenerację łatwiej jest wykonywać w mniejszych zbiornikach niż stosowane do zmiękczenia wody.

# Stosowanie jonitów w akwarystyce

Korygowanie odczynu pH wody po wymianie jonowej należy przeprowadzać w oddzielnych zbiornikach z możliwością napowietrzania i ogrzewania.

Zastosowanie do zmiękczania wody mieszaniny kationitu w formie sodowej i wodorowej umożliwia otrzymanie wody całkowicie zmiękczonej o prawie obojętnym odczynie. Stosunek objętości kationitu sodowego do wodorowego powinien być taki jak stosunek twardości węglanowej do niewęglanowej. Kwasy powstałe podczas reakcji z kationitem w formie wodorowej są neutralizowane kwaśnym węglanem sodu pochodzącym z wymiany jonowej kationitem sodowym. Możliwość taką dają także woreczki z włókniny napełnione kationitem sodowym lub wodorowym (Aquafixy TwO i TwW), które mają tę zaletę, że działają wolno i można je zawiesić w akwarium z rybami. Zmiękczanie z zachowaniem neutralnego pH można uzyskać dobierając proporcję woreczków obu rodzajów. Sposób ten można też zrealizować ustawiając dwie kolumny z kationitem sodowym i wodorowym. Prowadząc proces zmiękczania wody dla celów akwarystycznych należy mieć na uwadze, że konieczne jest zachowanie naturalnych proporcji twardości węglanowej do ogólnej - twardość węglanowa powinna stanowić nie mniej niż połowę twardości ogólnej. Proporcja ta jest zachwiana w procesie częściowego zmiękczania, gdyż wodorowęglany ulegają szybciej wymianie jonowej niż pozostałe sole wapnia i magnezu. z tego powodu najkorzystniejsze jest mieszanie wody całkowicie zmiękczonej i zneutralizowanej w odpowiedniej proporcji z dobrą jakościowo wodą pitną do uzyskania około 6-8 °n twardości ogólnej i co najmniej 4 °n twardości węglanowej.

## Kationity a inne substancje obecne w wodzie akwariowej

Kationity silnie kwaśne są najtrwalsze ze wszystkich jonitów - wytrzymują do 1000 cykli regeneracyjnych (w przemyśle są często użytkowane do 10 lat) pod warunkiem, że woda surowa nie zawiera nadmiernej ilości jonów żelaza, manganu i miedzi, szczególnie w obecności związków humusowych i garbników, które w połączeniu z tymi metalami tworzą nierozpuszczalne kompleksy blokujące zdolność wymienną. Wynika z tego, że w akwarium nie należy stosować jednocześnie z kationitami (np. Aquafixami) preparatów torfowych i garbnikowych (Biotorfin) oraz filtrów z torfem. Środki dezynfekcyjne używane w akwarystyce (np. zieleń malachitowa, błękit metylenowy, akryflawina) występują w postaci soli (przeważnie chlorków) i są całkowicie pochłaniane przez kationit co należy brać pod uwagę. Preparaty zawierające kompleksowe połączenia metali będących mikroelementami dla ryb i roślin (np.: Aquavit, Aquaflora, Kobaltosan) są obojętne względem kationitu.