Der Kalkreaktor – einige Grundlagen

Von Burkhard Ramsch & Beate R. Sellner – AquaCare GmbH & Co. KG, Germany
aquacare-shop.de

Der Kalkreaktor mit Kohlendioxidversorgung - auch Calciumreaktor genannt - ist trotz neuer Trends aus dem aquaristischen Meerwasseraquarienalltag nicht mehr wegzudenken. Trotz vieler ausgereifter Systeme auf dem Markt und 20jähriger Erfahrung durch tausende Systeme an Hobbyaquarien geistern enorm viele falsche Tatsachen durch Literatur und vor allem durchs Internet. Auch ist der Vergleich der unterschiedlichen Systeme durch den Laien kaum möglich – aussagekräftige technische Daten gibt es in den meisten Fällen bei Herstellern und Vertreibern nicht.

3000 Liter-Aquarium Manfred Trusheim, Deutschland: Kalkversorgung über AquaCare *Turbo*-Kalkreaktor Größe 4

Inhaltsverzeichnis:

1 Ein Blick zurück 3
2 Die chemische Grundlage 4
3 Das benutzte Testreaktorsystem 4
3.1 Standardparameter des Kalkreaktors: 6
4 Kalkreaktortypen 7
4.1 Interne Zirkulation 9
4.2 Eintragsysteme für Kohlendioxid 10
4.3 Materialien für den Kalkreaktor 11

4.4 Das Lösen von Kalkmaterialien ... 14
4.5 Startverhalten der Materialien ... 15
4.6 Die Löslichkeit der Kalkmaterialien ... 16
4.7 Offene Systeme und geschlossene Systeme ... 18
4.8 Kohlendioxid-Recycling – das Problem mit den Fremdgasen ... 18
5 Die Leistung eines Kalkreaktors ... 20
5.1 Das Volumen des Kalkreaktors ... 21
5.2 Zusammenfassung der gemessenen Leistungen im Versuchsreaktor ... 23
5.3 Neutralisieren oder nicht? – Wie hoch ist die Kohlensäurebelastung im Aquarium? ... 24
5.4 Der Einfluss der Temperatur auf die Leistung eines Kalkreaktors ... 26
6 Steuerung/Regelung des Systems ... 27
6.1 Welche Karbonathärte sollte im Riffaquarium eingestellt werden? ... 28
6.2 Die Einstellung Ihres Kalkreaktors ... 30
7 Wann benötige ich einen Kalkreaktor? ... 32
7.1 Wann ist mein Kalkreaktor am Ende seiner Leistung? ... 32
7.2 Die richtige Dimensionierung des Kalkreaktors ... 33
8 Phosphateintrag durch Kalkreaktoren ... 34
8.1 Phosphatbestimmung der kalkhaltigen Materialien ... 35
8.2 Waschversuche ... 38
9 Sicherheit rund um den Kalkreaktor ... 42
10 Die Kombination Kalkreaktor und Kalkwasser ... 45
11 Zusammenfassung ... 45
12 Danksagung ... 46
13 Literatur ... 47
14 Analysedaten ... 50
14.1 Gemessene Konzentrationen der Kalkproben, Teil 1 ... 50
14.2 Gemessene Konzentrationen der Kalkproben, Teil 2 ... 51
14.3 Gemessene Konzentrationen der Kalkproben, Teil 3 ... 52
14.4 Gemessene Konzentrationen der Kalkproben, Teil 4 ... 53
14.5 Gemessene Konzentrationen der Waschproben, Teil 1 ... 54
14.6 Gemessene Konzentrationen der Waschproben, Teil 2 ... 55
14.7 Gemessene Konzentrationen der Waschproben, Teil 3 ... 56
14.8 Gemessene Konzentrationen der Waschproben, Teil 4 ... 57

1 Ein Blick zurück

Seitdem des möglich ist, Steinkorallen zu halten und sogar zum Wachsen und zur Vermehrung zu bringen, hat das Thema „Gelöstkalk“[1] Einzug in die Aquaristik gehalten. Korallen benötigen zum Aufbau der Kalkstrukturen (Abb. 1.) Calcium- und Hydrogencarbonationen (Karbonathärte), die sie dem Wasser entziehen. Werden diese beiden Stoffe nicht regelmäßig nachdosiert, stagniert das Wachstum und die Korallen werden letztendlich absterben.

Abb. 1.: Kalkskelette von Steinkorallen (links) und Sclerite (rechts) von Leder- und Weichkorallen sind hauptsächlich aus Calciumcarbonat aufgebaut.

Um das große Riffaquarium des AquaZoo/Löbbecke-Museum in Düsseldorf mit **Gelöstkalk** zu versorgen, wurde aus einem modifizierten Außenfilter der erste Kalkreaktor[2] entwickelt (HEBBINGHAUS 1994). Nach und nach wurden Modelle der Aquaristikindustrie auf den Markt gebracht, von einfachen Modellen ohne Kreislaufpumpe bis zu Hightec-Varianten mit Kolonnen und Neutralisierungsstufen und komplexer SPS (Abb. 6.). Eine Vielzahl von Kalkmaterialien in unterschiedlichen Korngrößen steht dem Aquarianer zur Verfügung. Da die Übersicht zu behalten, fällt nicht nur dem Laien schwer. Vernünftige Informationen über Funktion und Einsatzweise zu erhalten, ist nicht leicht; selbst die Bedienungsanleitungen einiger Hersteller sind so dürftig, dass ein sicherer Betrieb nur durch Zufall oder eigene Erfahrung möglich ist. Es werden **schnell unnötige Fehler** gemacht, die die Wasserqualität des Aquariums derart verschlechtern, so dass mit Tierverluste zu rechnen ist.

Durch schlecht konstruierte Geräte, undurchsichtige Angaben zur Leistung, durch falsche Bedienung und falsche Aussagen (die übrigens nicht mit Häme kommentiert werden sollten – denn auch falsche Aussagen können zu interessanten Diskussionen führen) kann der Spaß an einem Kalkreaktor schnell umschlagen und verursacht die zum Teil sehr schlechten Erfahrungsberichte der Aquarianer und die allgemeine Verunsicherung zum Thema Kalkreaktor (GESSERT 1997, PALUDA 1996).

Dieser Artikel soll kein Plädoyer ausschließlich für den Kalkreaktor sein. Es gibt andere Methoden zur Kalkversorgung, die funktionieren und auch parallel zum Kalkreaktor eingesetzt

[1] Unter Gelöstkalk wird hier immer eine Lösung aus Calcium-, Hydrogencarbonat- und Carbonationen verstanden.

[2] In diesem Artikel ist mit Kalkreaktor grundsätzlich ein System mit Kalkmaterial und CO_2-Zugabe gemeint; es gibt Autoren (DELBEEK & SPRUNG 1996), die eine automatisierte Zugabe von Kalkwasser als Kalkreaktor bezeichnen – hier wird diese Methode ausschließlich Kalkwasserreaktor oder Calciumhydroxidreaktor genannt. Im amerikanischen Einzugsgebiet wird der Kalkreaktor auch CO_3-CO_2-Reactor genannt.

werden können (BROCKMANN 1995, HÜSTER 1997, GLASER 2003). Wenn aber ein Kalkreaktor eingesetzt wird, sollte dies **überlegt geschehen**, damit keine Schäden verursacht werden.

2 Die chemische Grundlage

Unglücklicherweise sind das oberflächennahe Riffwasser und das Riffaquariumwasser übersättigt mit gelöstem Calciumcarbonat, d.h. wenn es verbraucht wird, löst sich aus dem Riffgestein und Korallenschutt kein neuer Gelöstkalk (HOLMES-FARLEY 2006). Verbrauchter Gelöstkalk muss dem System mit geeigneten Mitteln neu zugeführt werden. In der Natur übernimmt diese Aufgabe frisches Tiefenwasser, das unter Tiefseebedingungen unterhalb der Lysokline (Lösegrenze) Calciumcarbonat lösen kann und zur Oberfläche steigt (BROECKER 1991). Im Aquarium übernimmt die Produktion z.B. der Kalkreaktor. Der chemische Ablauf der Reaktion **ist in allen Kalkreaktoren gleich**.

Das Prinzip ist einfach: kalkhaltiges Gestein wird mit Hilfe der schwach-sauren Kohlensäure, die aus Kohlendioxid gebildet wird, aufgelöst. Chemisch wird das so ausgedrückt:

1. $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$
   Kohlendioxid + Wasser ↔ Kohlensäure

Die Kohlensäure dissoziiert (zerfällt) teilweise in Wasserstoff- und Hydrogencarbonationen

2. $H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$ (die zweite Dissoziationsstufe ist nicht dargestellt)

Das kalkhaltige Material reagiert mit den Wasserstoffionen, wobei Calcium- und Hydrogencarbonationen freigesetzt werden.

3. $CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$

Leider erschweren zwei Faktoren diese Reaktion. Weit **weniger als 1%** des Kohlendioxids liegen als Kohlensäure vor (Gleichung 1) und die Kohlensäure ist eine **schwache Säure**, so dass das Gleichgewicht (Gleichung 2) weit auf der Seite der nicht zerfallenden Kohlensäure liegt und nicht auf der Seite der Säureteilchen H^+, die zum Lösen benötigt werden.

So simple die chemische Reaktion ist, die technische Umsetzung kann zu erheblichen Problemen führen. Um die optimale Leistung mit einem System erzielen zu können, müssen mehrere Faktoren beachtet werden.

Ein Kalkreaktor produziert **immer das richtige Verhältnis von gelöstem Calcium und Karbonathärte**[3], wie die Korallen es benötigen. Läuft einer der Werte im Aquariumwasser davon, ist es kein Problem des Kalkreaktors sondern ein Problem der Wasserchemie des Aquariums. Zum Beispiel ist es kaum möglich, Calcium genügend anzureichern, wenn die Magnesiumkonzentration erheblich unter dem Optimum von 1350 mg/l liegt. Auch säurebildende Prozesse wie die Nitrifikation oder Gammelecken im System können die Karbonathärte senken, ohne dass die Calciumkonzentration beeinflusst wird.

Alle Reaktionen laufen sowohl vorwärts als auch rückwärts ab und stehen in einem Gleichgewicht („Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht“[4]), dass von einigen Faktoren beeinflusst wird. RAMSCH & SELLNER 1996

3 Das benutzte Testreaktorsystem

Um zumindest allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten beim Betrieb eines Kalkreaktors zu erhalten, wurde ein Versuchskalkreaktor (

[3] Es wird hier immer vereinfacht von Karbonathärte gesprochen; exakter Weise muss erwähnt werden, dass die Karbonathärtetests immer nur die Pufferkapazität messen können. Das wichtigste Puffersystem im Meeresaquarium basiert jedoch auf der Hydrogencarbonat-Carbonat-Konzentration.

[4] Exakt: Kalk-Kohlendioxid-Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Carbonat-Gleichgewicht.

Abb. 2.) in marktüblicher Größe und Funktion gebaut und im AquaCare-Technikum (konstante Temperatur) aufgebaut.

Es wurde ein Kalkreaktor mittlerer Größe herkömmlicher Bauart aus PVC und transparentem PVC konstruiert und mit Kreislaufpumpe, Durchflussmesser, interner pH-Messkette und Leitfähigkeitssonde bestückt. Die Kreislaufführung wurde so gewählt, dass aufsteigende Gasblasen wieder durch die Kreislaufpumpe zurück in den Kreislauf gelangen (Kohlendioxid-Recycling = geschlossenes System). Das Kalkmaterialbett wurde von unten nach oben durchströmt. Mit einem Blasenzähler wurde die CO_2-Zufuhr geschätzt. In einigen Versuchen wurde eine Kolonne als CO_2-Eintragsystem benutzt. Der interne pH-Wert wurde mit einem pH-Controller geregelt. Der Reaktor stand mit der Basis in einem Wasserbad mit definierter Temperatur, um die Versuchstemperatur sowohl im Sättigungsbetrieb (die Kreislaufpumpe erwärmt das Wasser) als auch bei starkem Kaltwasserzulauf konstant zu halten.

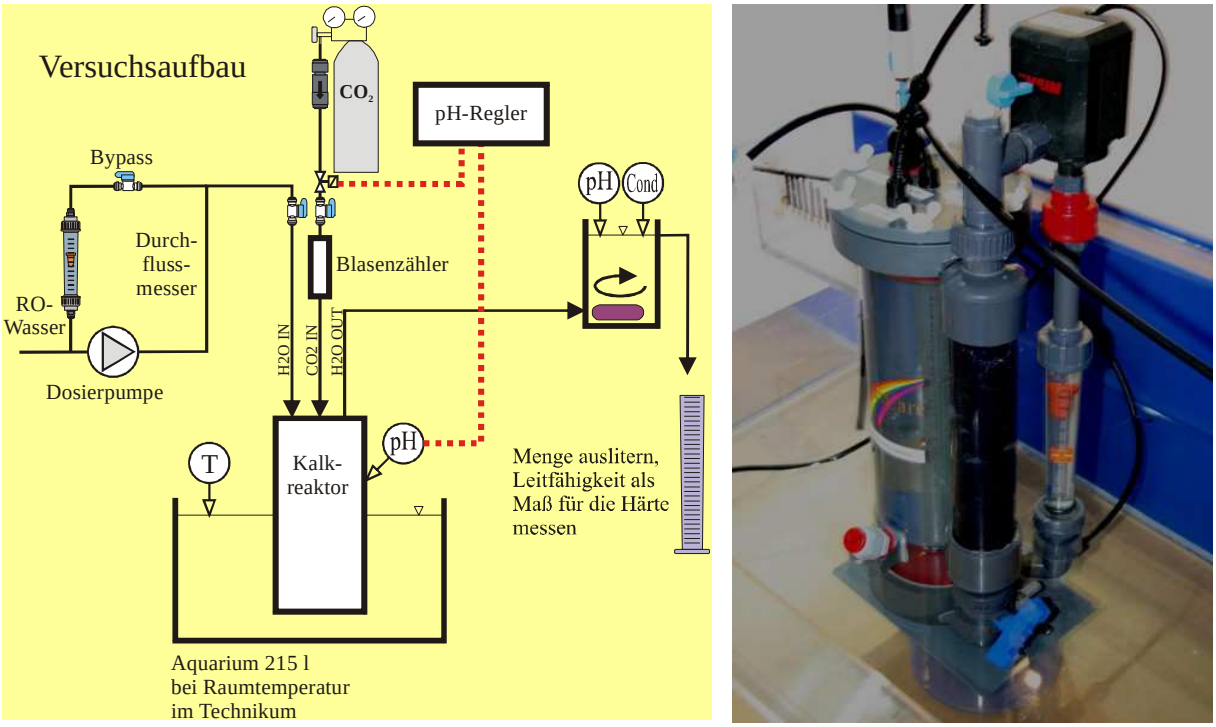

Abb. 2.: Schema und Foto des Versuchskalkreaktors.

Vor jeder Versuchsreihe wurden die pH-Messketten (WTW SenTix 61) mit technischen Puffern (pH 4 und 7 von WTW) kalibriert. Der pH-Regler (IKS Aquastar alpha pH) wurde so programmiert, dass der Sollwert um 0,05 pH unterschritten wird, bevor das CO_2-Magnetventil geschlossen wurde; bei Überschreiten des pH-Sollwertes schaltete das Ventil wieder ein. So ergab sich bei gepuffertem Wasser eine Hysterese von ca. 0,05 pH. Die CO_2-Zugabe wurde so eingestellt, dass einerseits der Soll-pH-Wert bei hohen Karbonathärten schnell eingeregelt und andererseits ein Übersteuern des Ist-pH-Wertes bei niedrigen Karbonathärten weitestgehend vermieden wurde.

Die Leitfähigkeit wurde mit einem temperaturkompensierten Leitfähigkeitsmesser (Cond340i mit TetraCon325 von WTW) ermittelt.

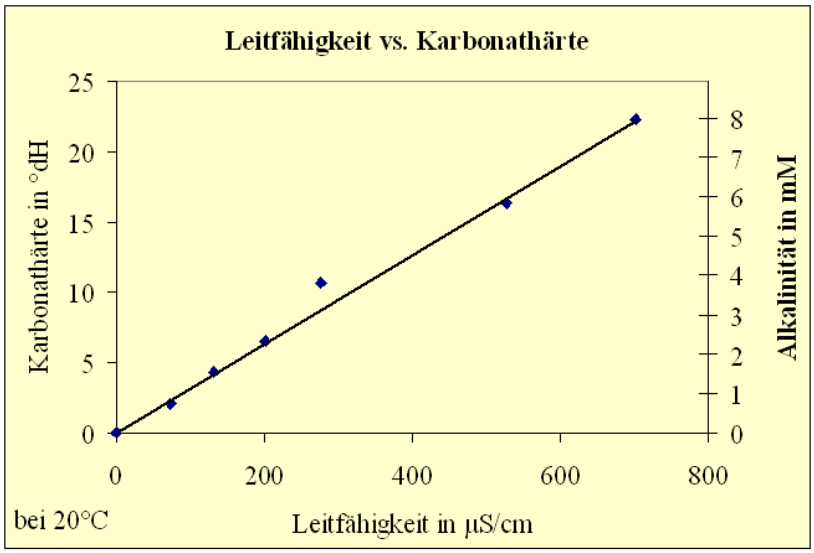

Abb. 3.: Kalibrierkurve Leitfähigkeit gegen Karbonathärte.

Die Karbonathärte wurde indirekt durch die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Um die maximale Messgenauigkeit zu erhalten, wurde Umkehrosmosewasser mit 3-15 µS/cm benutzt, in einigen Versuchen sogar mit 0,05 µS/cm. Die Karbonathärte wurde kalkuliert, in dem die Leitfähigkeit des Zulaufwassers vom Messwert abgezogen wurde. Das Ergebnis wurde mit Hilfe der Gleichung
KH [°dH] = Leitfähigkeit [µS/cm] * 0,0315384
ermittelt (Abb. 3., die Konstante wurde in früheren Versuchen ermittelt).

Dass Versuche mit VE-Wasser (vollentsalztes Wasser) vergleichbar mit Meerwasserversuchen sind, wurde durch Kontrollmessungen mit Korallenbruch und *Turbo*-Granulat (H_2CO_3-lösliches) per ICP-OES verifiziert.

Der Zulauf bis ca. 500 ml/h wurde mit einer Laborschlauchdosierpumpe (Minipuls 2 von Gilson) realisiert, bei höheren Zulaufleistungen wurden Schwebekörperdurchflussmesser der Genauigkeitsklasse 4 verwendet, ebenso für die Bestimmung des Kreislaufvolumenstroms. Der Wasserzulauf wurde durch regelmäßiges Auslitern des Ablaufwassers verifiziert.

3.1 Standardparameter des Kalkreaktors:

Nutzvolumen	2,77 l
Innendurchmesser	105,6 mm
Nutzbare Fläche	87,6 cm^2
Standardzulauf / Standard-Turn-Over im Sättigungsbetrieb	2,77 l/d = 115 ml/h 1 d = 24 h
Zulauf / Turn-Over im Leistungsbetrieb	maximal 120 l/d = 5 l/h minimal 0,02 d = 0,6 h = 33 min
CO_2-Eintrag	an der Saugseite der Kreislaufpumpe; alternativ mit CO_2-Kolonne
System	geschlossen = mit CO_2-Recycling
pH-Steuerung bzw. CO_2-Zufuhr	per pH-Controller und CO_2-Magnetventil; pH-Regelgenauigkeit: 0,05; CO_2-Zufuhr: ca. 1-5 Blasen pro Sekunde; bei Kolonnenbetrieb mit Niveauschaltung
KH-Messung	per Leitfähigkeitsbestimmung und anschließender Umrechnung, siehe Abb. 3
Temperatur	per Wasserbad (25°C)

Standard pH-Wert	6,5
Kreislaufvolumenstrom	400 l/h– das entspricht einem internen Turn-over bezogen auf das Nutzvolumen von 25 s

Tab. 1: Die technischen Daten des Versuchsreaktors.

Für einige Versuche wurden ebenfalls die *Turbo*-Kalkreaktoren Größe 1, 2, 6 und 7 (PVC-Versionen) verwendet.

4 Kalkreaktortypen

Prinzipiell gibt es **unterschiedliche Kalkreaktortypen**. Bei den einfachen Durchlaufsystemen (Abb. 4., Typ „A“) läuft das Aquarienwasser über eine Kalkfüllung. Zwischen der Kalkfüllung befindet sich eine CO_2-Blase, die das Wasser ansäuert. Diese Durchlaufsysteme sind sehr günstig herzustellen, haben sich aber aufgrund ihrer sehr niedrigen Leistung und instabilen Laufweise nicht bewährt. Es kann prinzipiell eine CO_2-Zufuhr über eine Niveaukontrolle angeschlossen werden, um den Prozess stabiler zu halten.

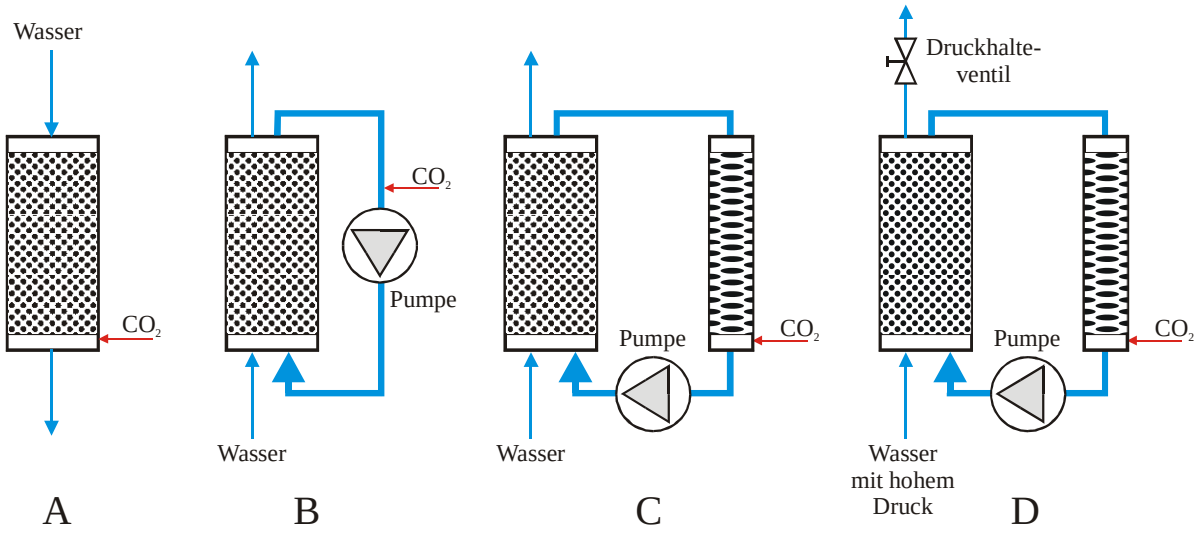

Abb. 4.: Konstruktionstypen des Kalkreaktors: „A“ einfache Durchlaufsysteme ohne Pumpe, „B“ Kreislaufsystem mit Kreiselpumpe, „C“ Kreislaufsystem mit Kreiselpumpe und externer CO_2-Rieselkolonne, Typ „D“ ist vergleichbar mit „C“ jedoch mit höherem Arbeitsdruck.

Um die Betriebssicherheit und Effektivität zu steigern wird eine **Pumpe benötigt**, die das interne Prozesswasser ständig am Kalkmaterialbett vorbeiführt (Typ „B“). Das Kohlendioxid wird entweder an der Ansaugseite der Pumpe oder mittels Injektor eingebracht.

Für eine bessere Kohlendioxidanreicherung im System kann anstatt der direkten CO_2-Einleitung eine **Gaskolonne** verwendet werden (Type C). Dort fließt das Kreislaufwasser über ein Rieselfiltermaterial in einer CO_2-Atmosphäre. Der komplexe Aufbau dieser Version ermöglicht zusätzlich zu den Vorteilen der Version „B“ eine CO_2-Steuerung mit Hilfe einer Niveaukontrolle in der externen CO_2-Rieselkolonne. Da der pH-Wert mit der Rieselkolonne weit unter pH 6,3 (ungefähre Grenze guter Reaktoren des Typ „B“) gebracht werden kann, ist die Leistung dieses Systems der der anderen Systeme überlegen. Um maximale Leistung zu erhalten, muss entweder das Kalkvolumen des Typs „B“ erheblich größer ausgelegt oder die elegantere Lösung des Typs „C“ gewählt werden.

Eine weitere Möglichkeit sind hydrophobe Hohlfasern aus der Ultrafiltrationstechnik für eine blasenfreie CO_2-Versorgung. Tests legten nahe, dass der Aufwand zu groß und die Module für eine passende Leistung zu voluminös sind.

Grundsätzlich kann die Leistung durch **erhöhten Reaktorinnendruck** (Typ „D“) gesteigert werden. Bei höherem Druck löst sich mehr CO_2 im Wasser, der pH-Wert sinkt tiefer und das

saurere Wasser kann schneller und mehr Kalkmaterial lösen. Bei Großreaktoren in Schauaquarien wird diese Methode verwendet (Abb. 5. und 6.).

Wichtig ist, dass der erhöhte Reaktordruck auch in der Kalksäule vorhanden ist. Sollte nur die CO_2-Kolonne unter Druck gesetzt werden, perlt hinter der Kolonne am Druckhalteventil das Kohlendioxid wie beim Öffnen einer Mineralwasserflasche in großen Blasen aus und ist nicht für den Kalklöseprozess nutzbar.

Alle Systeme haben Vor- und Nachteile. Das direkte Einblasen des Kohlendioxids nimmt fast keinen Platz in Anspruch – lediglich ein Anschlussnippel bzw. ein Injektor ist einzubauen und mit einer geringen Geräuschentwicklung ist zu rechnen. Die Kolonne ist aufwändiger, damit teuer und benötigt mehr Platz. Vorteil der Kolonne ist die bessere CO_2-Lösekraft, insbesondere, wenn der pH-Wert im Reaktor sehr tief eingestellt werden soll. Dazu im Kapitel „Fremdgase“ noch mehr. - Drucksysteme sind aufwändig und kostspielig und sind nur für Großanlagen sinnvoll.

Abb. 5.: Das 900.000 Liter große „Rote-Meer-Aquarium“ im Afrykarium Breslau, Polen, wird mit einem *Turbo*-Kalkreaktor betrieben, der bei 1 bar Systemdruck Gelöstkalk produziert.

Abb. 6.: Die Industrieversion der AquaCare *Turbo*-Kalkreaktoren (hier die Größe 7 mit Mini-SPS) arbeiten mit bis zu 1 bar Überdruck, um die Leistung zu steigern.

4.1 Interne Zirkulation

Die interne Zirkulation des Reaktors hat mehrere Aufgaben.

1. Die **Reaktorgeometrie** kann in großem Maße frei bestimmt werden. Bei nicht kreislaufbetriebenen Systemen ist man auf sehr schmale und sehr hohe Systeme angewiesen. Geräte mit Kreislaufströmung können mit größerem Durchmesser und verminderter Höhe konstruiert werden. Das Ganze soll in vielen Fällen unter ein Aquarium passen. Es muss jedoch beachtet werden, dass mit steigendem Durchmesser die Pumpenleistung zum Quadrat ansteigen muss, um die gleiche Durchströmungsgeschwindigkeit zu erreichen. Niedrigere Kalkreaktorbauhöhen müssen sich folglich mit höheren Stromkosten der stärkeren Pumpe erkauft werden. – Es ist zu beachten, dass bei höheren Reaktoren ein höherer Betriebsdruck und damit eine bessere CO_2-Löslichkeit zu erwarten ist.
2. Je feiner das eingesetzte Kalkmaterial ist, desto leichter verfangen sich CO_2-Blasen zwischen dem Material. Diese können sich mit einem Mal lösen und die Kreislaufpumpe zum Stoppen bringen. Besonders Systeme mit CO_2-Recycling sind dafür anfällig. Die Durchströmung muss dazu in der Lage sein, **kleinste Gasblasen komplett durch das Material zu bringen**, ohne dass sich größere Blasen bilden können. Alternative Systeme, die das Festsetzen von Gasblasen verhindern, z.B. eine rotierenden Reaktionskammer wie bei ZÖLLNER & ILMBERGER (2000) oder Umwurfreaktoren sind ebenfalls möglich.
3. Die Durchströmung durch das Material wird mit der Zirkulation erhöht; somit wird die **Kanalbildung** – also das teilweise Verblocken des Kalkmaterials – vermindert. Wird nicht das gesamte Material von Wasser umströmt, können die nicht umströmten Teile nicht zur chemischen Reaktion beitragen. Ebenso wird die laminare Grenzschicht[5] bei steigender Durchströmung verringert, so dass die Kohlensäure leichter an die Oberfläche des Kalkmaterials gelangen kann. Zucker z.B. löst sich im Kaffee viel schneller auf, wenn der Inhalt der Tasse gerührt und damit der Kaffee an den Zuckerkristallen vorbeifließt.

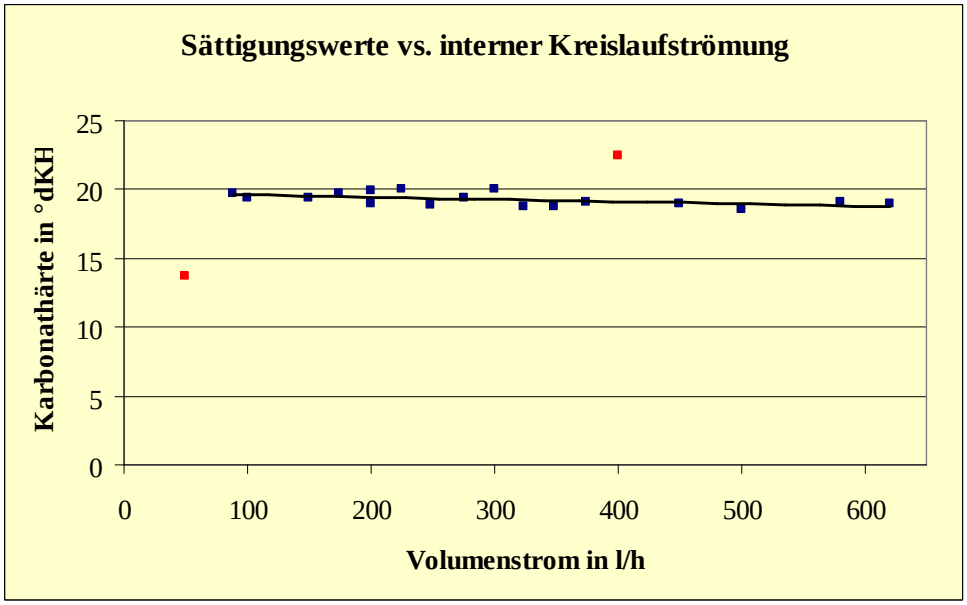

Abb. 7.: Abhängigkeit der Löslichkeit von der Kreislaufströmung. Die roten Punkte wurden nicht zur Berechnung der Trendlinie verwendet.
Versuchsreaktor: CO_2-Eintrag: Kolonne; Versuchsbedingungen: turn-over = 24 h (Sättigungsbetrieb); feiner Korallenbruch als Kalkmaterial.

Dass die Löslichkeit des Materials nahezu unabhängig von der in der Realität eingesetzten Kreislaufströmung ist, zeigt Grafik. 7.. Selbst bei niedrigster Umwälzung reagiert das CO_2 mit

[5] auch fluiddynamische Grenzschicht oder PRANDTL-Grenzschicht genannt

dem Kalkmaterial optimal. - Unter ca. 100 l/h konnte kein stabiler Kreislauf bei unserem Versuchsreaktor etabliert werden; über ca. 650 l/h begann das Material auf Grund der hohen Geschwindigkeit sich zu bewegen und im Reaktorrohr aufzusteigen.

Bei sehr hohen Durchströmungen (kurz bevor die Kalkteilchen sich bewegen) werden die kleinsten Teilchen (Staub) aus dem System gespült. Der Reaktor kann somit nicht verschlammen. Noch höhere Strömungen, bei denen sich die Kalkteilchen bewegen, führen durch das Aneinanderreiben der Teilchen zu **Abrieb**, der das Aquariumwasser eintrüben kann. Der Verbrauch an Kalkmaterial und Strom und damit an Kosten erhöht sich. Allerdings kann bei geeigneter Sedimentstufe und **hochreinem** Material die Phosphatchemosorption (s.u.) genutzt werden, so dass der Kalkreaktor ein wenig Phosphat aus dem System entfernen kann.

Zusammengefasst muss die Zirkulationsströmung so groß sein, dass sich in Abhängigkeit vom gewählten Kalkmaterial und Materialgröße große Gasblasen nicht bilden, dass eine Verschlammung nicht stattfindet und die Leistung des Systems nahe am Maximum betrieben werden kann.

4.2 Eintragsysteme für Kohlendioxid

Der normale pH-Wert in Riffaquarien sollte bei ca. 8,0 bis 8,4 liegen. In diesem pH-Wertbereich liegt so wenig Kohlensäure im Wasser vor, dass eine **Lösekraft nicht vorhanden** ist – das Wasser ist sogar mit Calciumcarbonat übersättigt. Kalksand und Korallenskelette der Aquarieneinrichtung bleiben erhalten und werden nicht chemisch zersetzt. Dass die Menge des im Aquarium eingebrachten Korallensandes und Belebtgesteins mit der Zeit abnimmt, ist hauptsächlich auf die zersetzende Wirkung der Bodenorganismen (Biokorrosion, Biolyse) zurückzuführen. Dieser Prozess kann aber im Normalfall nicht genügend Gelöstkalk für schnell wachsende Korallen produzieren.

Im Kalkreaktor muss der pH-Wert wesentlich niedriger sein als im Aquariumwasser, damit das kalkhaltige Material aufgelöst werden kann. Der pH-Wert wird – wie oben erwähnt – mit Kohlensäure herabgesetzt. Dazu muss Kohlendioxid (CO_2) im Wasser gelöst werden.

Während der durchgeführten Versuche konnten wir den CO_2-Eintrag durch zwei unterschiedliche Systeme realisieren:
1. direkte Versorgung an der Saugseite der Kreislaufpumpe (die meisten Kalkreaktoren werden so versorgt);
2. CO_2-Kolonne (d50 mm) mit Kunststoffrieselfiltermaterial (AquaCare PE-Körper, schwarz).

Der tiefste erreichbare pH-Wert im Reaktor ist wegen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts natürlich abhängig von der Karbonathärte des Wassers. Versuche in Umkehrosmosewasser (R.O.-Wasser, ohne nennenswerte Härte) wurden durchgeführt – diese Messpunkte (Abb. 8.) jedoch können nur ein Anhaltspunkt sein, weil eine genaue pH-Wert-Bestimmung in sehr salzarmen Wasser mit normalen pH-Messketten nicht möglich ist (RAMSCH 1997). Die beiden Werte mit R.O.-Wasser wurden in Klammern dargestellt.

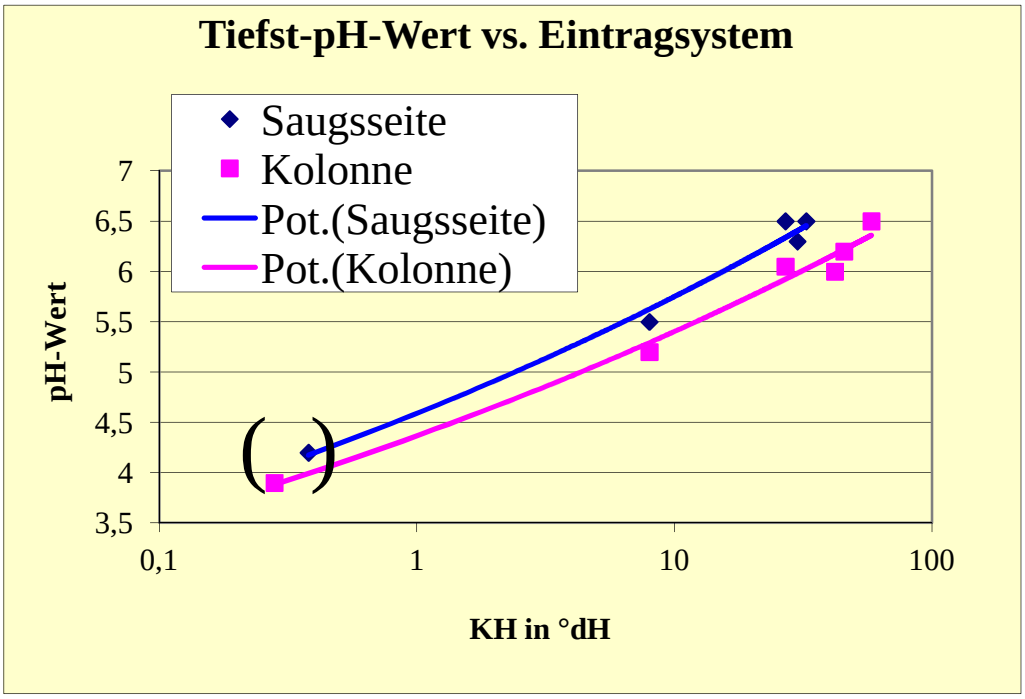

Abb. 8.: Erreichte Tiefst-pH-Werte im Reaktor bei unterschiedlichen Karbonathärten und durch unterschiedliche Eintragsysteme.

Je höher die Karbonathärte im Kalkreaktor ist, desto höher ist auch der **erreichbare Tiefst-pH-Wert** (dieser Zusammenhang ist auch in Abb. 22. erkennbar). Versucht man dennoch, den pH-Wert durch mehr Kohlendioxidzugabe weiter zu senken, kann sich nicht mehr genügend Kohlendioxid lösen. Das überschüssige CO_2 steigt als Blasen im Reaktor auf, wird durch die Kreislaufpumpe wieder angesaugt[6] und erneut in den Reaktor geführt. Bilden sich zu viele Blasen, kann die Kreislaufpumpe nicht mehr arbeiten, sie bleibt stehen und kann dadurch zerstört werden; die Leistung des Reaktors fällt auf nahezu Null.

Vergleicht man die Kohlendioxideintragsysteme miteinander, so ist ersichtlich, dass der Reaktor mit Kolonne den pH-Wert um ca. 0,3 pH-Stufen tiefer senken kann, ohne dass Gasblasen den Lauf der Kreislaufpumpe stören. Der Vorteil von 0,3 pH-Stufen hört sich auf den ersten Blick nach nicht sehr viel an. Bei Versuchen mit Korallensand und Muschelbruch im unteren pH-Wert-Bereich ergab bei einem um 0,3 niedrigerer pH-Wert eine Leistungssteigerung von ca. 40%, bei Calciumcarbonatgranulat und bei *Turbo*-Granulat von 50%.

4.3 Materialien für den Kalkreaktor

Grundsätzlich können alle kalkhaltigen Materialien für einen Kalkreaktor benutzt werden, sofern keine schädlichen Substanzen in ihnen enthalten sind. Auf dem Markt befindet sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Materialien in diversen Größen. Neben den „natürlichen“ Materialien (zumeist Aragonit) Korallenbruch und Muschelbruch werden „künstliche“ Produkte (Calcit), wie Kalkgranulat oder Sintermaterialien verwendet. Ausgangsstoffe für die „künstlichen“ Materialien sind jedoch immer Rohstoffe aus Kalkbrüchen, deren Kalkschichten auf natürliche Weise durch Ausfällungen und Mikrokalkskelette (fossile Kalkskelette wurden durch Druck und Zeit grundsätzlich von der Aragonitform zur Calcitform umgewandelt) entstanden sind. Einen systematischen Vergleich der Kalksubstrate haben wir in der Literatur nicht gefunden.

[6] Bei Reaktoren ohne CO_2-Receycling verlässt die Blase das System.

Abb. 9.: Unregelmäßiger Korallenbruch, teilweise sind auch Foraminiferenskelette zu erkennen - Aragonitform.

Abb. 10.: Calciumcarbonat-Bruchgestein, grau - Calcitform.

Abb. 11.: Gesinterte Kalkkügelchen mit hoher innerer Oberfläche. Beispiel: AquaCare *Turbo*-Granulat - Calcitform.

Abb. 12.: Der eingesetzte Muschelbruch - Aragonitform.

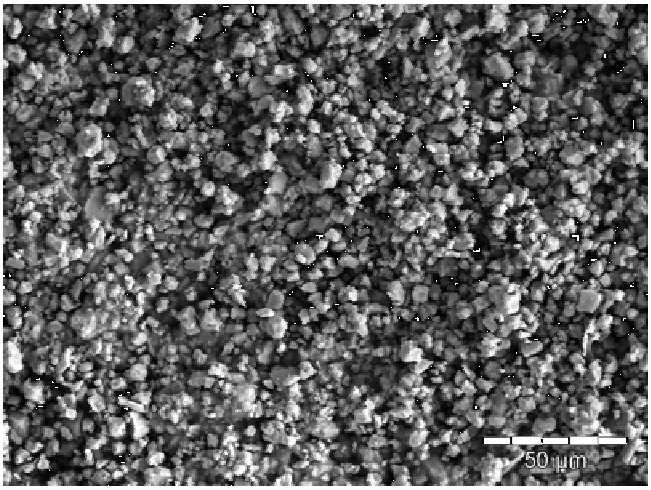

Abb. 13.: Calciumcarbonatpulver 4,5 µm unter dem Rasterelektronenmikroskop. Foto: Advanced Ceramics, Bremen.

Für unsere Tests haben wir uns für folgende Materialien entschieden: Korallenbruch grob, Korallenbruch fein (beide Materialien aus Indonesien vom gleichen Importeur), Muschelbruch (online-shop), *Turbo*-Granulat (AquaCare), Calciumcarbonat weiß in zwei Körnungen,

Calciumcarbonat grau (alle Calciumcarbonate vom gleichen Anbieter, aber aus unterschiedlichen Steinbrüchen). Um diese sehr unterschiedlichen Materialien zu charakterisieren, wurden die nachstehenden Parameter bestimmt: Rüttelgewicht, Zwischenraumvolumen, durchschnittlicher Durchmesser mit Standardabweichung, Minimum- und Maximumgröße, Größenverteilung der Korngrößen, Oberfläche nach BET bzw. Quecksilberporosimetrie (Tab. 2 und Abb. 14.).

Material	**Schütt-gewicht in g/l**	**Zwischen-raum-volumen**	**Durchmesser in mm**	**Min - Max**	**n**	**Spez. Ober-fläche in m^2/g**
Korallenbruch grob	1023	58%	9,8 ± 3,2	34-198%	466	0,5 [2)]
Korallenbruch fein	1254	46%	3,5 ± 1,1	22-276%	1636	0,3 [1)]
Muschelbruch	975	58%	4,5 ± 1,4	25-196%	573	3,1 [1)]
Turbo-Granulat	1098	50%	3,7 ± 0,4	74-157%	740	3,4 [1)]
$CaCO_3$ weiß grob	1333	.	.	.	.	.
$CaCO_3$ weiß fein	1450	49%	4,0 ± 0,9	47-195%	1357	0,3 [1)]
$CaCO_3$ grau	1395	45%	5,9 ± 1,7	39-186%	426	0,5 [2)]
$CaCO_3$ 4,5 µm	650	.	0,0045	.	.	.

Tab. 2: Einige Parameter der verwendeten Kalkmaterialien. n = Stichprobe; Oberflächenbestimmung (Advanced Ceramics) nach [1)] BET, [2)] Quecksilberporosimetrie; Schüttgewicht nach Herstellerangaben nach ISO 787-11; bei stark von der Kugelform abweichenden Körnern wurde der Mittelwert von Länge, Breite und Höhe berechnet.

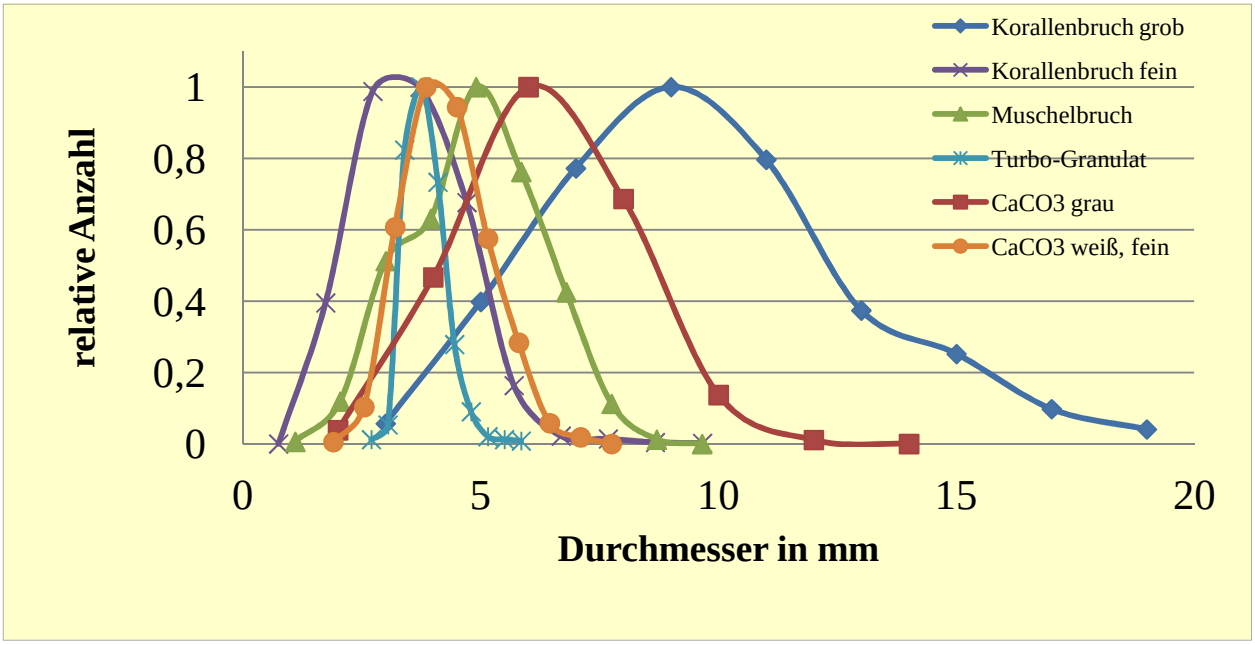

Abb. 14.: Größenverteilung der verwendeten Kalkmaterialien, außer $CaCO_3$-Pulver.

4.4 Das Lösen von Kalkmaterialien

Beim Auflöseprozess des Kalkmaterials muss zwischen
Löslichkeit und **Lösegeschwindigkeit** unterschieden werden.

Die Löslichkeit ist die maximal erzeugt Gelöstkalkkonzentration bei definierten Bedingungen. Dieser Wert ist ausschlaggebend bei ganz niedrigem Wasserzulauf – also im **Sättigungsbetrieb**. Die zur Verfügung stehende Oberfläche (feines oder grobes Material) spielt dabei kaum eine Rolle. - Die Lösegeschwindigkeit ist bei hohen Durchflussraten wichtig – also im **Leistungsbetrieb**.

Die chemische Verbindung der untersuchten kalkhaltigen Materialien ist immer Calciumcarbonat: $CaCO_3$. Durch Verunreinigungen oder andere Kristallstrukturen (Aragonit, Calcit, u.a.) kann die Löslichkeit jedoch unterschiedlich sein. Wenn z.B. Phosphat mit im Kristall eingebaut ist - z.B. Calciumhydroxylapatit $Ca_5[OH(PO_4)_3]$, das z.B. an der Eintropfstelle von Kalkwasser entsteht – löst sich die Calciumverbindung eher schlecht. Reines Calciumcarbonat, ob nun als Calcit oder Aragonit, löst sich besser als verunreinigte Materialien. Dolomit – ein Gemischt aus Calcium- und Magnesiumcarbonat – hat ebenfalls nicht die besten Löseeigenschaften. Korallenbruch als natürliches Aragonit-Material ist in der chemischen Zusammensetzung unterschiedlich, abhängig von den ehemaligen Korallenspezies oder anderen kalkbildenden Arten, der Meerwasserzusammensetzung des Entstehungsgebietes und Umwelteinflüssen, z.B. Phosphatquellen (u.a. LAVIGNE et al 2009 und CHEN & YU 2011). Auch können Reste von organischen Verbindungen enthalten sein, die ebenfalls Phosphat in das Wasser einbringen können (siehe auch "Phosphateintrag durch Kalkreaktoren").

Aufgelöste Kalkproben wurden im Oceamo Labor mittels ICP-OES untersucht. Dabei kam ein Agilent 5110 Spektrometer zum Einsatz. Mengenelemente (Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Strontium) wurden bei radialer Plasmabetrachtung gemessen, für alle Spurenelemente (sowie Phosphor und Silicium) wurde die nachweisstärkere axiale Plasmabetrachtung verwendet.

Dass nur aufgelöster Korallenbruch alle oder die überwiegende Mehrzahl an Spurenelemente in das Wasser abgibt, welche die im Aquarium wachsenden Korallen benötigen, ist eine Aquarianermähr (u.a. SEBRALLA 2000). Folgende Elemente werden in bedeutenden Mengen aus Korallenbruch oder "synthetischen" Kalkmaterialien in das Aquarium abgegeben: Calcium, Carbonat (Kohlenstoff), Magnesium und Strontium. Die abgegebenen Magnesium- und Strontiummenge hängt von dem Gehalt dieser Elemente im verwendeten Kalkmaterial ab, und ist in vielen Fällen nicht ausreichend, was eine regelmäßige Nachdosierung erfordert.

Spurenelemente wie Barium, Bor, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Lithium, Mangan, Molybdän, Nickel, Vanadium, Zink und Zinn sind in den meisten von uns analysierten Kalkproben (siehe Kapitel "Materialien für den Kalkreaktor") nachweisbar. Da aber über den Umsatz dieser Substanzen im Aquarium wenig bekannt ist, sich Verbrauchswerte stark unterscheiden können, und die Elemente ggf. in nicht bioverfügbarer Form gelöst werden, kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob der Eintrag durch den Kalkreaktor ausreichend ist.

Das Spurenelement Rubidium konnte z.B. nicht in den Kalkproben nagewiesen werden. Das Gleiche gilt für das außerordentlich wichtige Element Kalium. (Fluor, Iod und Brom wurden nicht bestimmt.)

Nur Aquarianer, die einen Kalkreaktor betreiben und regelmäßig ICP-Analysen durchführen lassen, sehen einen Trend, ob das eine oder andere Spurenelement in der Konzentration abnimmt und eventuell nachdosiert werden muss. Die Erfahrungen der Aquarianer werden vermutlich sehr unterschiedlich sein.

In den „künstlichen“ Materialien sind ebenfalls einige Spurenelemente eingelagert. Denn bei der Entstehung der prähistorischen Kalkschichten durch Fällprozesse und fossiler Korallenriffe sind Elemente des Meerwassers ebenfalls mit ausgefallen; Mikrokalkskelette z.B. von Foraminiferen bestehen ebenfalls nicht aus reinem Calciumcarbonat!

Wir sehen die Hauptaufgabe des Kalkreaktors in der Versorgung des Aquariums mit Calcium und Karbonathärte. Eine konstante Versorgung mit allen nötigen Spurenelementen durch einen Kalkreaktor halten wir für nicht durchführbar.

Es befinden sich auch unerwünschte Elemente in den Kalkmaterialien. So ist das Silicium zu nennen, dass in den meisten Proben nachgewiesen werden konnte. In den natürlichen Materialien befand sich zumeist mehr Silicium als in den "synthetischen" Kalkproben.

Auf Phosphor wird im Kapitel "Waschversuche" eingegangen.

4.5 Startverhalten der Materialien

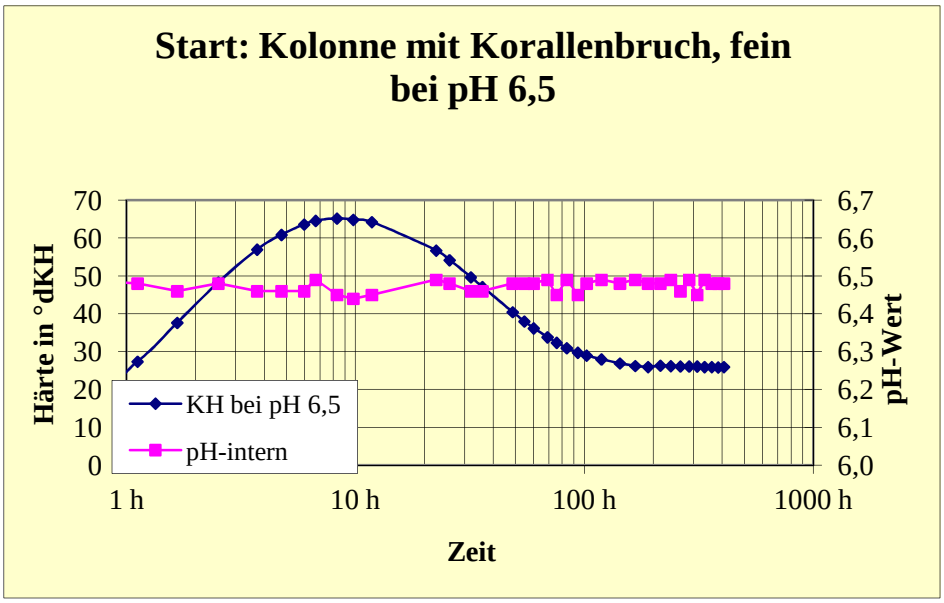

Abb. 15.: Einfahrphase von feinem Korallenbruch im Versuchsreaktor bei pH 6,5 und einer Wasseraufenthaltszeit von 24 Stunden (Sättigungsbetrieb). Zu beachten ist der logarithmische Maßstab der Zeitachse: nach 8 Stunden hatte das Material die Maximalhärte produziert; danach fiel die Leistung stetig ab. Nach ca. 1 Woche konnten keine großen Änderungen mit 40% des Maximalwertes verzeichnet werden.

Vor jedem Versuch musste sichergestellt werden, dass das Kalkmaterial eine **konstante Leistung** erbringen kann. Einige Materialien hatten sowohl bei der ersten Benutzung als auch nach 1 Woche Einfahrzeit (und länger) die gleiche Leistung. Zu diesen Materialien gehört der grobe Korallenbruch. Alle anderen Materialien wiesen eine mehr oder weniger **deutliche Einfahrphase** auf (siehe Abb. 15.). Nach ca. einer Woche waren die Materialien eingefahren und konnten für die Versuche verwendet werden. - Auf Grund dieses Phänomens sind einige Kalkreaktorberichte sehr vorsichtig zu bewerten, in denen extrem hohe Karbonathärten gemessen wurden - die **Anfangswerte sagen nicht viel über die erreichbaren Dauerwerte aus**.

Gleichzeitig mit diesem Einfahreffekt konnten bei Start des Reaktors teilweise extrem hohe pH-Wert bis über pH 11 verzeichnet werden - die CO_2-Zufuhr konnte nur langsam den Wert auf den gewünschten Sollwert senken. Der Aquarianer muss aber keine Angst haben, dass der pH-Wert im Aquarium nennenswert steigt – dieser Effekt ist nur von kurzer Dauer und durch die geringen Volumenströme beeinflusst er die Aquariumbedingungen nicht.

4.6 Die Löslichkeit der Kalkmaterialien

Zur Bestimmung der Löslichkeit (Löslichkeitsprodukt) wurde der Versuchskalkreaktor mit folgenden Parametern betrieben: Temperatur = 25°C, Turn-Over (Zulauf) = 24 h, interner Turn-Over (Kreislauf) = 25 s, Medium = Umkehrosmosewasser, CO_2-Zufuhr = ca. 2 Blasen pro Sekunde. Der Reaktor wurde mit dem zu testenden und eingefahrenen Material, das vorher gründlich mit Wasser gespült wurde, um Verschmutzungen und Staub zu entfernen, bestückt und mit Wasser gefüllt. Nachdem die Kreislaufpumpe in Betrieb genommen und der Reaktor vollständig entlüftet wurde, konnten CO_2-Versorgung und Wasserzulauf gestartet werden. Es wurden interner pH-Wert und Leitfähigkeit als Maße für die Karbonathärte protokolliert und in einer Grafik (Abb.16.) aufgetragen.

Nach Start des Systems wurde der Soll-pH-Wert im Reaktor bei den gewählten Versuchsbedingungen nach ca. 2-10 Minuten erreicht. Die Karbonathärte stieg zuerst schnell und dann immer langsamer an um schließlich nach ca. 10 Stunden in der Nähe der Sättigung zu bleiben. Die erreichte Karbonathärte für die weitere Auswertung wurde nach 23-25 Stunden bestimmt.

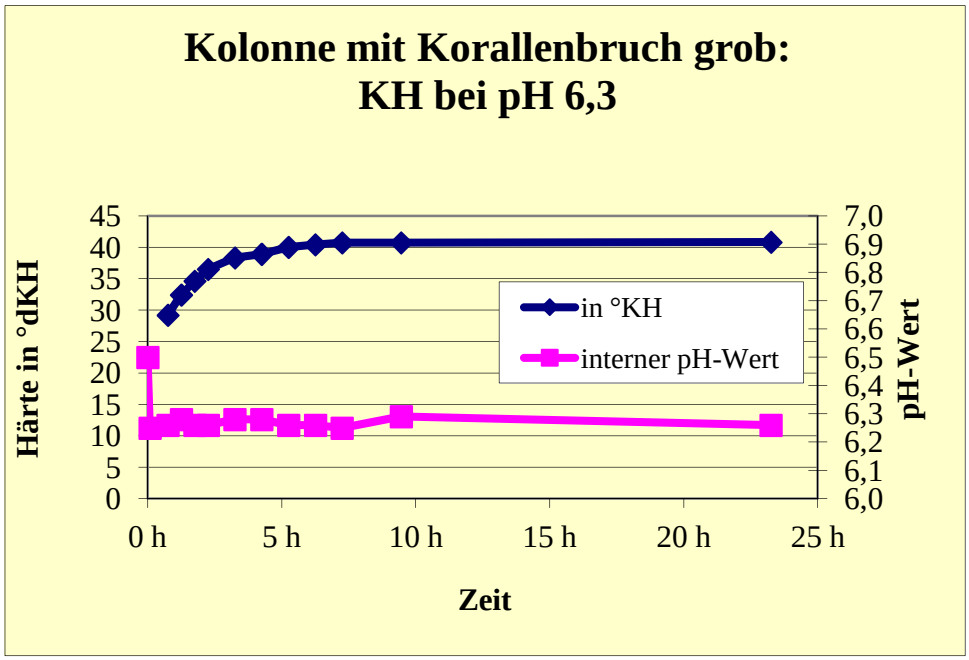

Abb. 16.: Beispiel für eine Sättigungskurve der produzierten Karbonathärte bei Standardbedingungen mit grobem Korallenbruch.

Wenn dieser Versuch bei unterschiedlichen internen pH-Werten (Sollwerte) durchgeführt wird, können die erreichten Sättigungswerte gegen den pH-Wert aufgetragen werden (Abb. 17.).

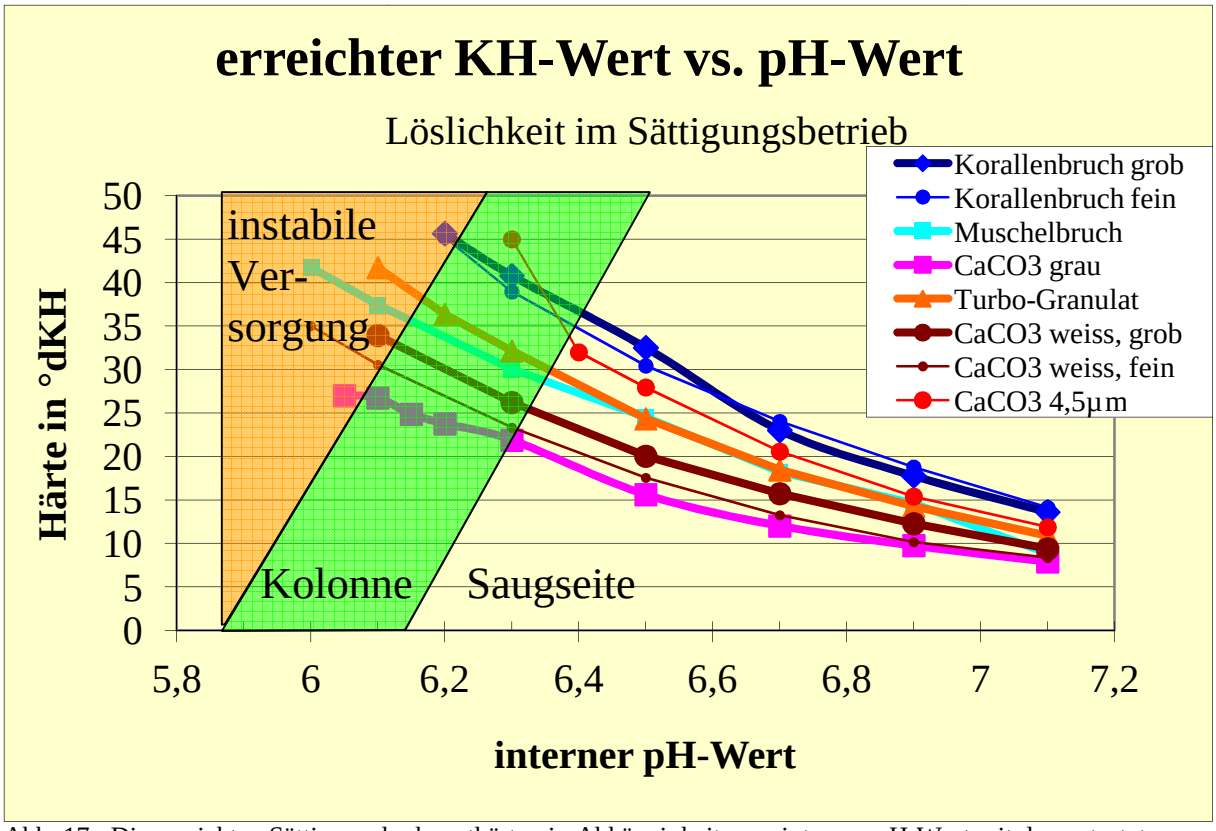

Abb. 17.: Die erreichten Sättigungskarbonathärten in Abhängigkeit vom internen pH-Wert mit den getesteten Kalkmaterialien bei Standardbedingungen (Sättigungsbetrieb).

Es ist deutlich zu erkennen, dass es starke Unterschiede im Löslichkeitsprodukt der Materialien gibt. Am schlechtesten schneidet Calciumcarbonat grau ab. Ein besonders hohes Löslichkeitsprodukt weisen Muschelbruch, *Turbo*-Granulat, Korallenbruch und das Pulvermaterial auf. Zu beachten ist auch, dass die Korngröße bei der Bestimmung des Löslichkeitsproduktes keine Rolle spielt: Korallenbruch grob und fein weisen annähernd die gleichen Werte auf, obwohl sie einen um den Faktor 3 unterschiedlichen Durchmesser aufweisen.

Die Calciumcarbonatgranulate unterschieden sich nicht nur in der Korngröße sondern auch in ihrer Färbung (gleicher Anbieter, aber unterschiedliche Kalkbrüche): das rein weiße Granulat hatte die höchste Leistung, das leicht gelbliche die mittlere und das graue die niedrigste Löslichkeit. Es ist zu vermuten, dass der Reinheitsgrad das Löslichkeitsprodukt beeinflusst: je reiner das Material, desto höher das Löslichkeitsprodukt. Beim Versuchs-pH-Wert von 6,3 liegen zwischen dem grauen und dem schneeweißen Material 4,3°dKH oder 16,5% mehr Löslichkeit. Eine Aussage über die Reinheit des Pulvermaterials anhand der Färbung zu machen war nicht möglich, da dasselbe Material in Pulverform grundsätzlich heller aussieht.

Das Auflösen von Kalkmaterialien ist komplex und es ist unmöglich von allgemeinen Aussagen, wie z.B. "Aragonit löst sich besser auf als Calcit", Rückschlüsse auf ein Produkt zu ziehen. Das hochreine Calcitpulver (4,5 µm) und das *Turbo*-Granulat (beides Calcite) lösen sich z.B. besser als der aragonitische Meermuschelbruch. **Die Löseeigenschaft (Löslichkeitsprodukt) unterschiedlicher Materialien ist nur durch direkten Vergleich bestimmbar.**

Die Grafik 17. zeigt drei unterschiedliche Bereiche: im rechten Bereich (CO_2 wird an der „Saugseite“ der Pumpe zugeführt) wird das zugeführte CO_2 vollständig gelöst und es entstehen keine Blasen zwischen den Kalkstückchen. Wird der grüne Bereich erreicht, entstehen große Gasblasen, so dass der Reaktor mit der CO_2-Versorgung am Pumpeneinlass Probleme bekommt und die Kreislaufpumpe letztendlich stehen bleibt. Der grüne Bereich (CO_2 wird an der „Kolonne“ zugeführt) kann nur noch mit dem Kolonnensystem erreicht werden. Die Kolonne ermöglicht einen ca. 0,3 tieferen pH-Wert (siehe auch Abb. 8.). Im linken Bereich („in-

stabile Versorgung) ist die Kolonne vollständig mit CO_2-Gas gefüllt. Nur geringe CO_2-Zugaben können hier die Kreislaufpumpe zum Stehen bleiben veranlassen. Der orange Bereich kann nur mit Systemen ohne CO_2-Recycling (offene Systeme) erschlossen werden und verbraucht viel Kohlendioxid.

Ebenfalls ist ersichtlich, dass der niedrigste erreichbare pH-Wert des Kalkreaktors abhängig von der produzierten Karbonathärte ist. Somit spielt das verwendete Kalkmaterial ebenfalls eine Rolle bei der Bestimmung der Untergrenze des pH-Wertes in einem Kalkreaktormodell. – Diese Grafik gibt nur die Eigenschaften des benutzten Versuchsreaktors wieder. Andere Reaktoren können einen erheblich davon abweichenden Tiefst-pH-Wert aufweisen: der AquaCare *Turbo*-Reaktor z.B. erreicht mit *Turbo*-Granulat einen pH-Wert von ca. 5,0 bis 5,5 im Gegensatz zu 6,15 des Versuchsreaktors mit grauem Calciumcarbonatbruch.

4.7 Offene Systeme und geschlossene Systeme

Ob für einen Kalkreaktor ein offenes oder ein geschlossenes System benutzt wird, hat jeweils Vor- und Nachteile. Unter einem offenen System versteht BROCKMANN (1995) einen Kalkreaktor ohne CO_2-Recycling, d.h. CO_2-Blasen werden nicht wieder dem internen Kreislauf zugeführt und verlassen ungenutzt das System. Offene Systeme haben den Vorteil, dass sich keine Fremdgase anreichern können und damit die Leistung verringern. Auch kann die Kreislaufpumpe nicht durch eine große Gasblase stehenbleiben.

Im geschlossenen System werden die Gasblasen erneut von der Kreislaufpumpe angesaugt (direkt oder durch einen Injektor) und wieder verwertet. Die üblichen Reaktoren sind normalerweise von einem zum anderen Typen nicht umbaubar.

Der AquaCare *Turbo*-Kalkreaktor in Kombination mit der Steuerung ist ein Zwitter: er kombiniert den sicheren Betrieb der offenen Systeme mit der Wiederverwertbarkeit der Recyclingsysteme durch den empfohlenen Intervallbetrieb mit Entlüftungspause. Das DaStaCo-System funktioniert ähnlich.

Immer wieder liest man die Meinung, dass in Recyclingsystemen kein überschüssiges CO_2 produziert wird. Das eine hat mit dem anderen nichts zu tun. Ein Recyclingsystem kann unter Umständen das Kohlendioxid besser ausnutzen - mehr nicht. Bei zu hoher Einstellung des Reaktors gelangt immer zu viel CO_2 in das Aquariumwasser (Geräte ohne Neutralisierungsstufe).

Offene System können bei ähnlicher Reaktorgeometrie grundsätzlich höhere Leistungen bringen (siehe Abb. 17. orangener Bereich) als geschlossene Systeme mit CO_2-Recycling.

Bei geschlossenen Systemen (die überwiegende Mehrheit der angebotenen Modelle) gibt es einen weiteren Nachteil:

4.8 Kohlendioxid-Recycling – das Problem mit den Fremdgasen

Um laufende Kosten zu sparen, sind viele Kalkreaktoren mit einer CO_2-Recycling-Vorrichtung ausgestattet. Das ist an sich eine gute Sache, denn die CO_2-Kosten für ein großes Aquarium mit immensen Steinkorallenwachstumsraten sind nicht unerheblich.

Ein CO_2-Recycling sorgt dafür, dass blasenförmiges CO_2, das im Reaktor aufgestiegen ist, erneut angesaugt und unten im Reaktor ausgeblasen wird. Ob dies mit einem Injektor im Teilstrom oder direkt im Hauptstrom durchgeführt wird, ist für die Leistung unerheblich.

Alle Systeme mit Recycling haben das Problem, dass sich **Fremdgase anreichern**. Fremdgase im Fall eines Kalkreaktors sind Sauerstoff und Stickstoff. Die Stickstoffkonzentration kann im Riffaquarium eher nicht verändert werden; bleibt der Sauerstoff. Das Ziel in der Riffaquaristik ist eine Sauerstoffsättigung oder sogar eine leichte Sauerstoffübersättigung. Mit starker

Beleuchtung und gutem Korallenwachstum bzw. Pflanzenwachstum (Algenbecken, Seegrasbecken) ist das normalerweise kein Problem.

Für den Betrieb eines Kalkreaktors ist aber gerade dieses Ziel der hohen Sauerstoffkonzentration kontraproduktiv. Durch den Zulauf des Kalkreaktors läuft das Wasser in das System und teilweise perlt der Sauerstoff aus und kann unter diesen Bedingungen auch nicht mehr gelöst werden. Die Gasblase aus Sauerstoff und dem zugeführten Kohlendioxid wird immer größer und je nachdem wie der Kalkreaktor konstruiert ist, bekommt die Kreislaufpumpe zu viel Gas ab und die Pumpe bleibt stehen und läuft eventuell heiß und wird zerstört. Bei Modellen mit Injektor zum CO_2-Recycling ist die Trockenlaufgefahr niedriger.

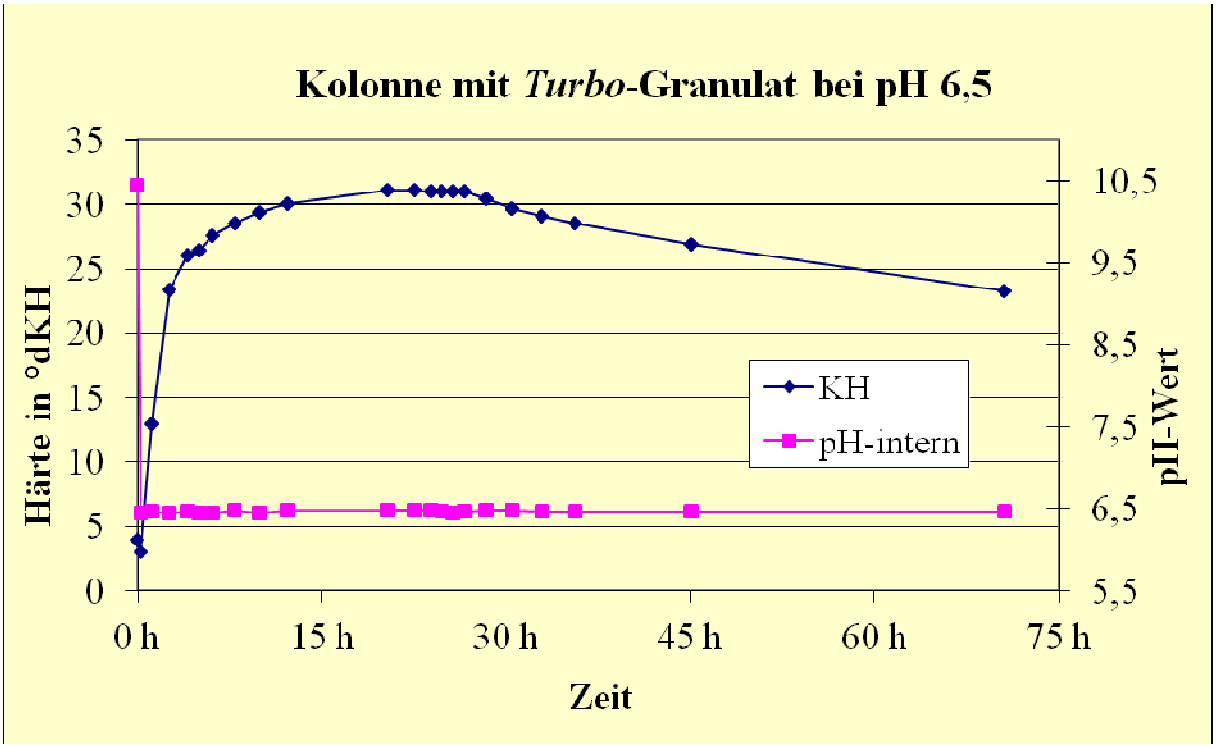

Abb. 18.: Typische Härteverlaufskurve eines geschlossenen Systems. Nach dem Erreichen eines Maximums fällt die Leistung des Systems stetig ab und nähert sich einem Grenzwert an (nicht in der Grafik enthalten).

Aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts des Zulaufwassers muss jedes System entlüftet werden, wenn maximale Leistung gefordert ist. In Abbildung 19. sieht man bei allen Kurven, dass nach dem Start die produzierte Karbonathärte schnell bis zu einem Maximum ansteigt, um dann langsam abzufallen.

Ein Weg, die Entlüftungsphasen zu verringern, ist ein erhöhter Reaktordruck. Bei professionellen Systemen wird mit einer dementsprechenden Druckpumpe das Aquarienwasser dem Reaktor zugeführt. In der Ablaufleitung ist ein Druckhalteventil eingebaut, dass den Reaktordruck regelt. In Abbildung 19. ist zu erkennen, dass bei **höherem Reaktorinnendruck die Leistung** (Steigung ist als Gerade in den jeweiligen Grafen eingezeichnet) **weniger schnell sinkt**, als bei geringerem Druck. Außerdem ist die Leistung bei höherem Druck signifikant höher als bei niedrigem Druck. Bei höherem CO_2-Partialdruck kann einfach mehr Kohlendioxid im Wasser gelöst werden, der pH-Wert ist niedriger, die Lösekraft höher.

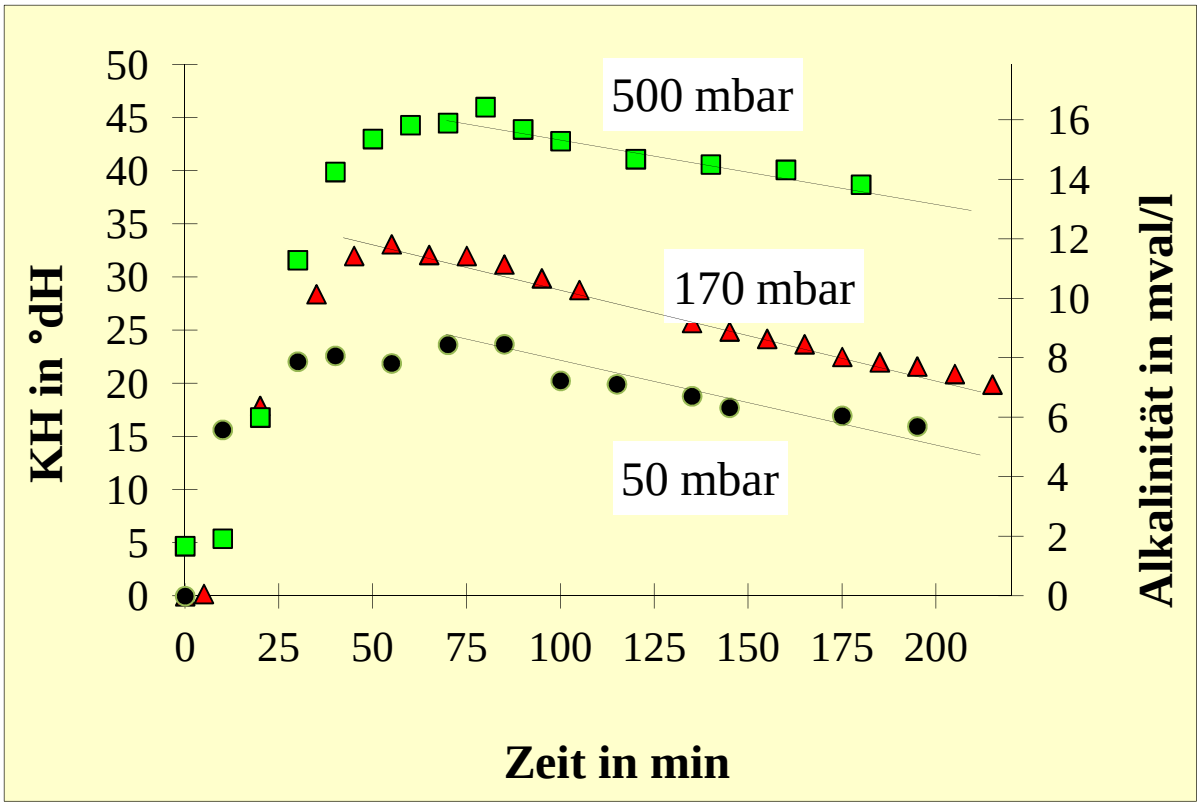

Abb. 19.: Produzierte Härte eines *Turbo*-Kalkreaktors (Größe 7: grüne Quadrate und rote Dreiecke; Größe 1: schwarze Punkte) bei gleicher Durchflussmenge (bezogen auf das Reaktorvolumen) aber bei unterschiedlichem Reaktordruck.

Die Ursache für die geringere Fremdgasanreicherung bei höherem Reaktordruck ist die geringere prozentuale Konzentration der Fremdgase. Sobald mit Sauerstoff und Stickstoff gesättigtes Wasser durch die Zulaufpumpe auf Druck gebracht wird, sinkt ihre prozentuale Konzentration (bei gleicher absoluter Konzentration) und das Ausgasen ist somit verringert.

Für Hobbyaquarien ist der Aufwand eines Druckkalkreaktors zu hoch. Doch eine leichte Verbesserung ist auch damit zu machen, dass der Kalkreaktor nicht über dem Aquarium installiert ist, sondern unterhalb oder sogar im Keller (wenn der Kalkreaktor den Druck aushält!; pro Meter entstehen ca. 0,1 bar = 100 mbar Druck: bitte in den technischen Daten des Reaktors nach dem maximalen Systemdruck sehen).

5 Die Leistung eines Kalkreaktors

Wenn ein Kalkreaktor im Sättigungsbetrieb nicht mehr die erforderliche Leistung für das angeschlossene Aquarium bringt und auch der Einsatz eines Materials mit höherer Löslichkeit nichts mehr erreicht, dann muss der Reaktor vom Sättigungsbereich in den Leistungsbereich gebracht werden - also es muss mehr Wasser durch den Reaktor fließen.

Hier kommen wir zu einem Thema, bei dem sehr viel Verwirrung im Spiel ist. Oft wird in Prospekten die Leistung des Reaktors in produzierter Karbonathärte oder Calciumkonzentration angegeben. Die Karbonathärte, die am Ausgang des Reaktors heraustropft, sagt nicht viel über die Leistung aus. Erst in Verbindung mit der Angabe des Volumenstroms können Aussagen über die Leistung gemacht werden.

Die Leistung ist definiert als der Volumenstrom multipliziert mit der hinzugefügten Karbonathärte (oder Calcium- oder Calciumcarbonatkonzentration oder Alkalinität).

Ein Beispiel:
Reaktor A produziert 50°dH und fördert 50 ml/h; Reaktor B erhöht nur um 30°dH allerdings bei 100 ml/h. Man könnte meinen, dass Reaktor A der leistungsstärkere ist. Berechnet man

die Leistung so produziert Reaktor A 50°dH*50 ml/h = 2500°dH*ml/h, Reaktor B 30°dH*100 ml/h = 3000°dH*ml/h. Reaktor B ist somit das leistungsstärkere Modell.

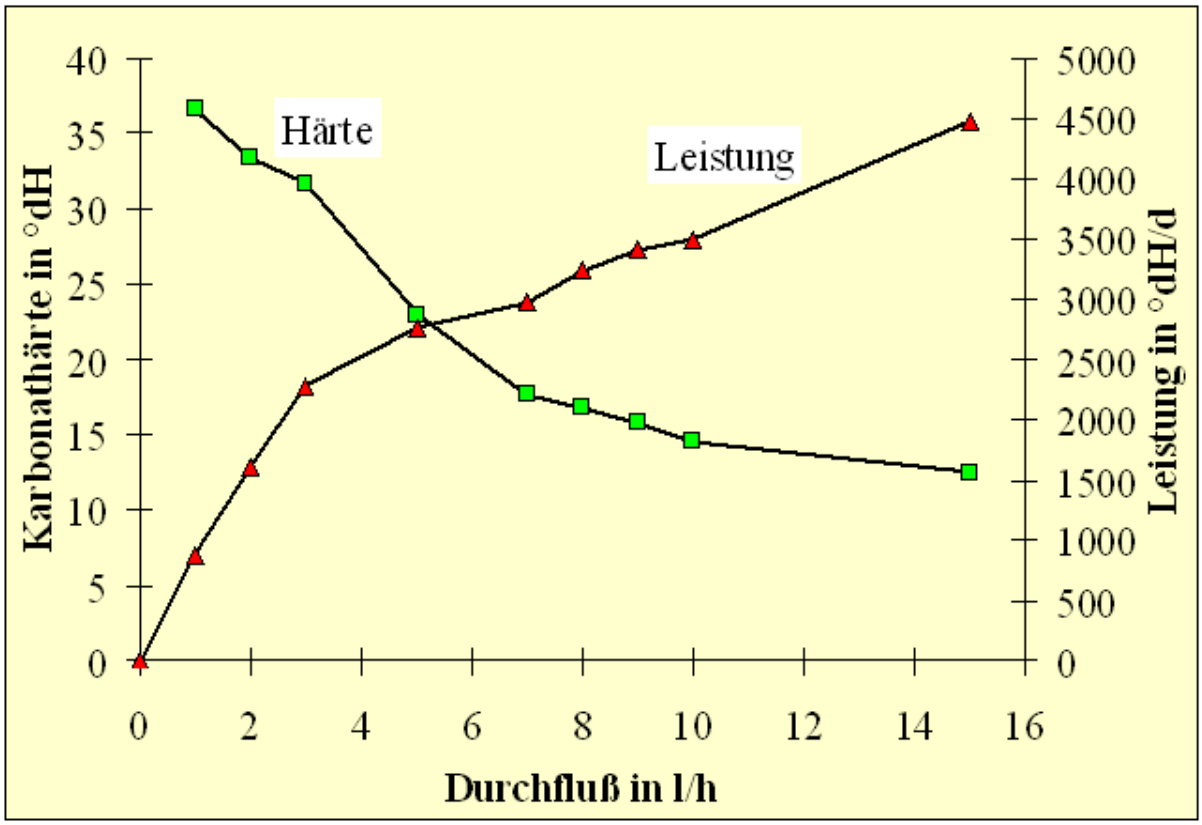

Abb. 20.: Abhängigkeit von Karbonathärte und **Leistung** des Reaktors vom Durchfluss. Gemessen mit dem AquaCare *Turbo*-Kalkreaktor Größe 1, 20°C, pH 5,0 bis 5,5.

Bei niedrigerem Wasserzulauf ist die produzierte Karbonathärte und Calciumkonzentration immer höher als bei hohem Zulauf (siehe Abb. 20. und Abb. 23.). Erst, wenn man die Leistung berechnet, erkennt man, dass die Leistung sich wie eine Sättigungskurve verhält, d.h. nach steilem Anfang flacht die Kurve immer weiter ab, bis sie später fast horizontal verläuft.

Ein Leistungsvergleich zwischen unterschiedlichen Kalkreaktoren ist nur bei exakt gleichen Bedingungen möglich:

Wasserzulauf, Turn-Over (Verhältnis Reaktorvolumen zu Zulaufvolumenstrom), Innendruck, Temperatur, Kalkmaterial, Alter und Körnung des Materials, Füllstand des Reaktors.

5.1 Das Volumen des Kalkreaktors

„2-3 kg Füllmenge ist mindestens erforderlich"; "Kleinstreaktoren können nur geringe Kalkmengen lösen“ (LUTHER & PAWLOWSKY 1997). Diese generellen Angaben sind mit Aussagen vergleichbar, in denen z.B. das Hubraumvolumen eines Autos generalisiert wird, ohne zu differenzieren ob Benziner, Erdgas oder Diesel, ob PKW oder LKW, unterschiedliche Kompression. Es können durchaus kleine Volumina eine sehr hohe Leistung erzeugen – wenn die Bedingungen stimmen. In Abbildung 21. erkennt man, dass der Versuchsreaktor unter durchaus üblichen Bedingungen (pH 6,5) trotz des 11,5fachen höheren Volumens eine erheblich niedrigere Leistung aufweist: bei 5 l/h Durchfluss hat der *Turbo*-Kalkreaktor eine 6mal höhere Leistung als der Versuchsreaktor; und das bei 11,5fach niedrigerem Kalkvolumen und einen Auslauf-pH-Wert (durch eine Neutralisationsstufe) von ca. 7,3 verglichen mit 6,5 des Versuchsreaktors ohne Neutralisierungsstufe.

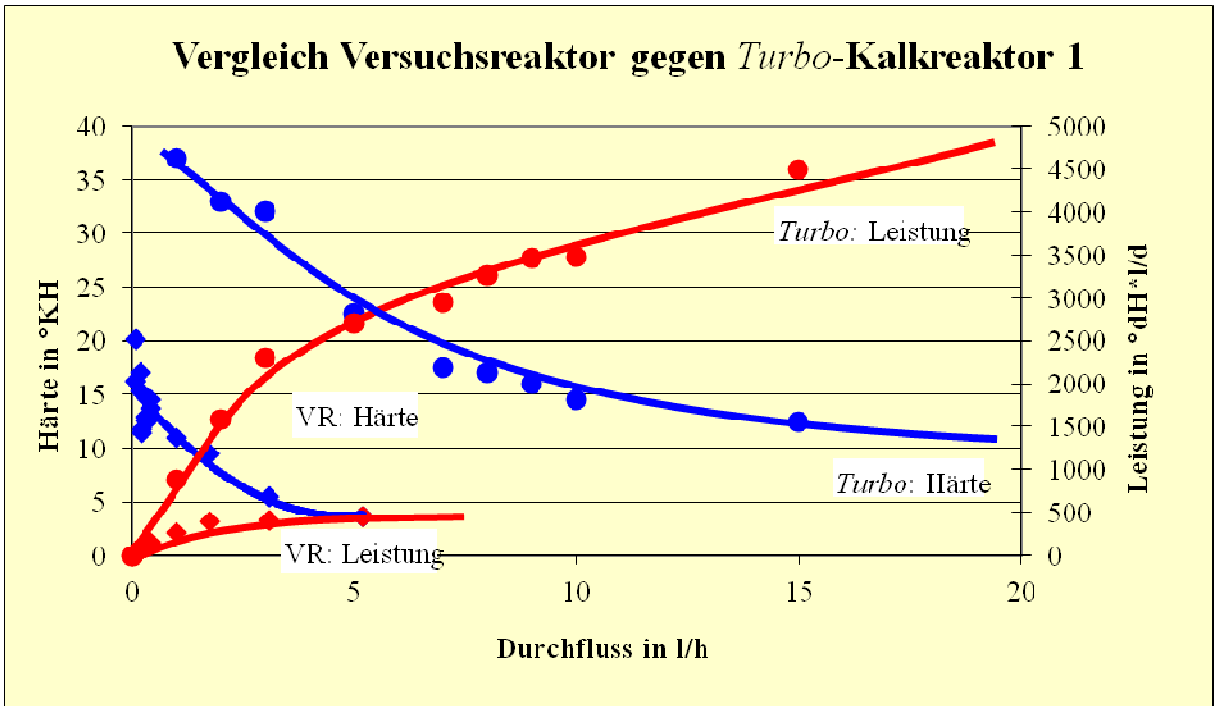

Abb. 21.: Leistungsvergleich zwischen *Turbo*-Kalkreaktor Größe 1 und dem Versuchsreaktor bei 25°C.
VR-Versuchsreaktor ohne Kolonne: Kalkvolumen = 2770 ml, Versuchs-pH-Wert = 6,5
***Turbo*-Kalkreaktor 1 mit Kolonne**: Kalkvolumen = 240 ml, Versuchs-pH-Wert = 5,0-5,5

Bei Vergleichen mit demselben System und mit den gleichen Versuchsbedingungen besteht jedoch ein Zusammenhang zwischen Kalkvolumen und Leistung. Wenn die Leistung eines Kalkreaktors über längere Zeit beobachtet und diese gegen den Kalkmaterialfüllstand aufgetragen wird, sieht man schnell den Zusammenhang (Abbildung 22.). Unter 80% Füllstand nimmt in dem *Turbo*-Kalkreaktor die Leistung proportional zum Kalkmaterialvolumen ab. Dementsprechend sinkt der niedrigste pH-Wert im Reaktor, weil dieser entscheidend von der im Kalkreaktor bestehenden Karbonathärte abhängt.

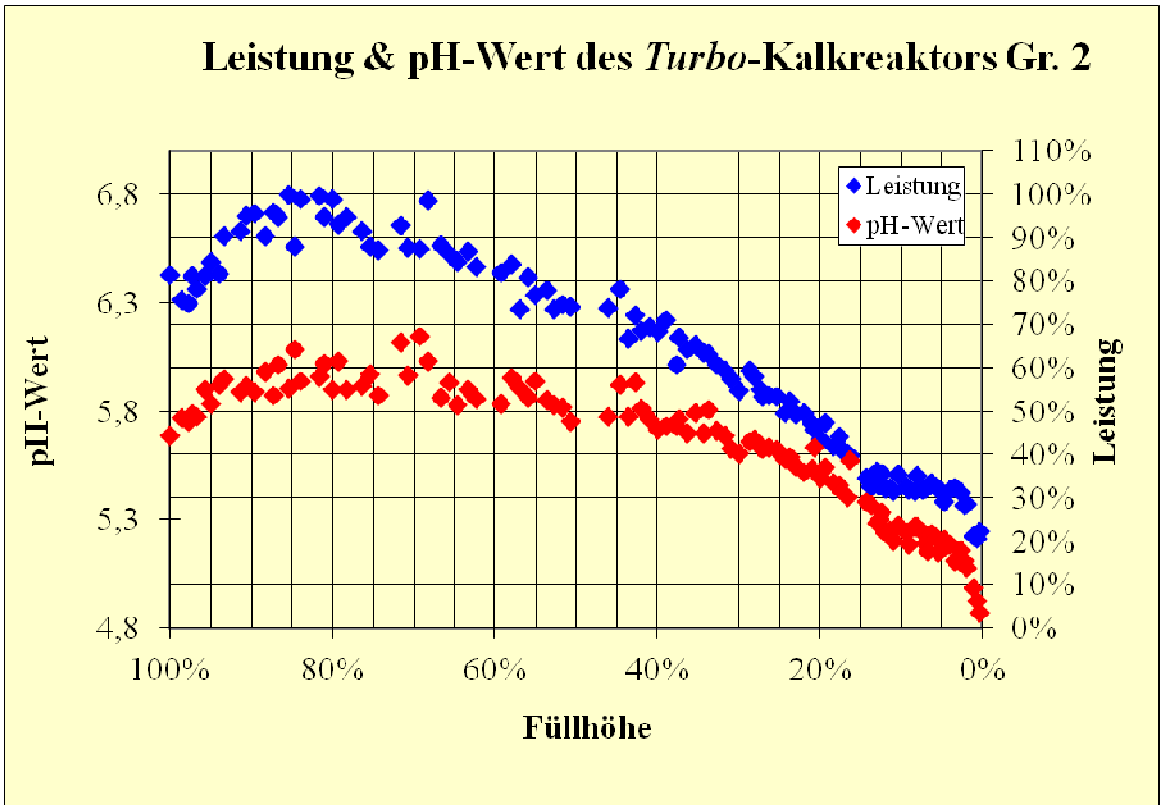

Abb. 22.: Leistung und pH-Wert eines Kalkreaktors in Abhängigkeit vom Füllstand des Kalkmaterials. *Turbo*-Kalkreaktor Größe 2, eingefahrenes *Turbo*-Granulat, BasiTech CO_2-Steuerung mit jeweils 2 Stunden Laufzeit und 1/4 Stunde Pausenzeit, turn-over = 6,5 min, T = 25°C.

Dass über 80% Füllstand die Leistung ebenfalls niedriger ist, hängt mit den hydraulischen Vorgängen im Kalkreaktor zusammen. Bei maximaler Füllung liegt das Kalkmaterial aufgrund des Eigengewichtes dichter zusammen und kann sich nicht bewegen. Erst ab ca. 80% Füllstand liegt das Material lockerer und kann sich sogar ein wenig bewegen - das Material wird somit besser vom Wasser umströmt. Aus obiger Grafik kann für den *Turbo*-Kalkreaktor ein Minimumfüllstand von 20% empfohlen werden. An diesem Punkt wird zumindest noch 50% der Maximalleistung erreicht.

Diese Ergebnisse können nur bedingt auf andere Kalkreaktoren (auch das Versuchssystem) übertragen werden. Grundsätzlich gilt, dass die Leistung mit abnehmendem Füllstand fällt. Die Minimumfüllmarke sollte aber erheblich höher als 20% Volumen gesetzt werden, weil bei Kalkreaktoren mit pH-Regelung (konstanter Wert im Reaktor) die Leistung des Systems überdurchschnittlich bei fallendem Kalkvolumen abfällt. Der *Turbo*-Kalkreaktor steuert den pH-Wert immer auf den niedrigsten möglichen Wert: bei 100% Leistung kann der pH-Wert nicht niedriger als 5,9-6,0 eingestellt werden; bei 20% Leistung liegt der Niedrigst-pH-Wert bereits bei 5,5-5,6 und kann somit das fehlende Kalkvolumen durch eine höhere spezifische Leistung teilweise kompensieren.

5.2 Zusammenfassung der gemessenen Leistungen im Versuchsreaktor

In Abbildung 23. sind die Leistungskurven der unterschiedlichen Materialien im Versuchsreaktor bei pH 6,5 aufgetragen. Um diese anhand von Zahlen vergleichen zu können, kann auf die Eigenschaft der Kurven als Sättigungsfunktion (MICHAELIS-MENTEN-Kinetik) zurückgegriffen werden. Da die maximale Leistung nicht ermittelt werden kann, muss auf mathematischem Wege die sogenannte Halbmaximale-Leistung berechnet werden. In diesem Fall wurde das Verfahren nach LINEWEAVER-BURK benutzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 24. zusammengefasst. Der Muschelbruch hat in dem Versuchsreaktor bei pH 6,5 eindeutig die höchste Leistung, danach folgt das pulverförmige Calciumcarbonat. Es folgen das *Turbo*-Granulat, Korallenbruch grob und Calciumcarbonat, grau. Dass das pulverförmige Calciumcarbonatgranulat erheblich höhere Leistungen aufweist als das Calciumcarbonat-Granulat, ist auf Grund der wesentlich höheren Oberfläche des feinen Pulvers zurückzuführen. Die mit Abstand höchste Leistung des Muschelbruchs ist nicht ohne weitere Analysen (z.B. Reinheitsgrad, Kristallstruktur) zu erklären. Auch bei diesen Ergebnissen im Leistungsmodus des Reaktors besteht eindeutig **kein Zusammenhang zwischen Leistung und Kristallstruktur**: Aragonit (Muschelbruch, Koralle) oder Calcit (*Turbo*-Granulat, Calciumcarbonat grau und pulverförmiges Calciumcarbonat). Auch die in Tabelle 2 aufgeführte **spezifische Oberfläche steht in keinem Zusammenhang zur Leistung des Materials**.

Die obigen Ergebnisse sagen nur etwas bei den gewählten Reaktionsbedingungen pH 6,5 und 25°C aus. In anderen Systemen kann es zu vollkommen anderen Leistungsverhältnissen führen.

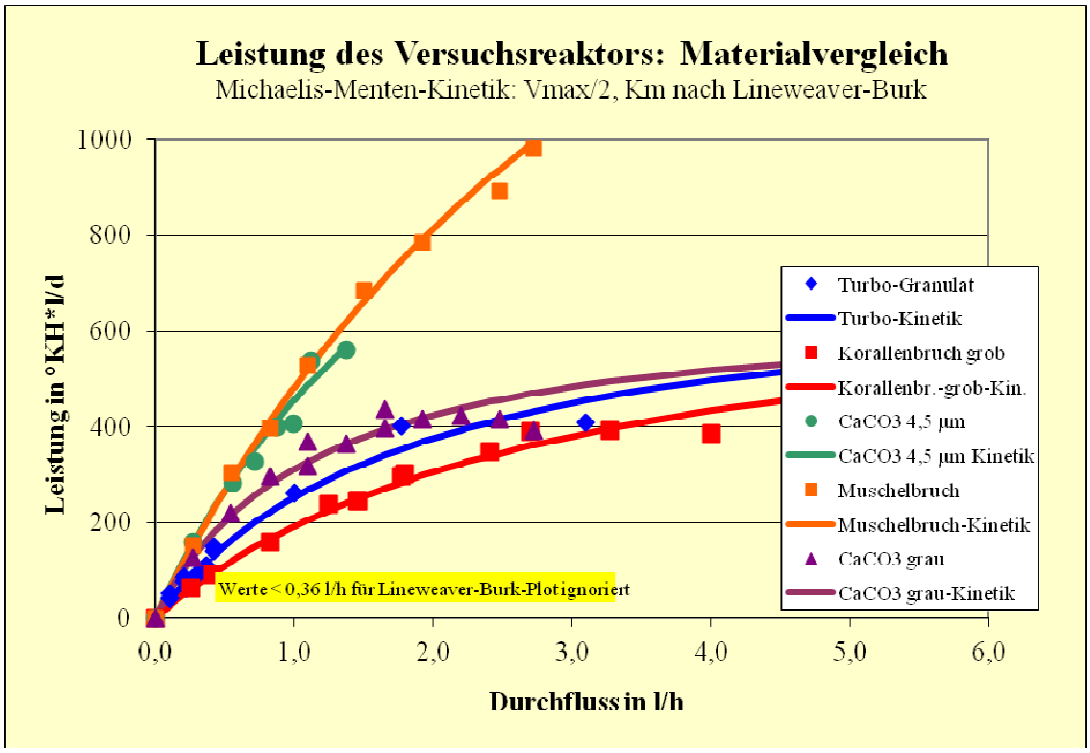

Abb. 23.: Leistungskurven des Versuchsreaktors mit unterschiedlichen Filtermaterialien. Versuchstemperatur 25°C, pH 6,5.

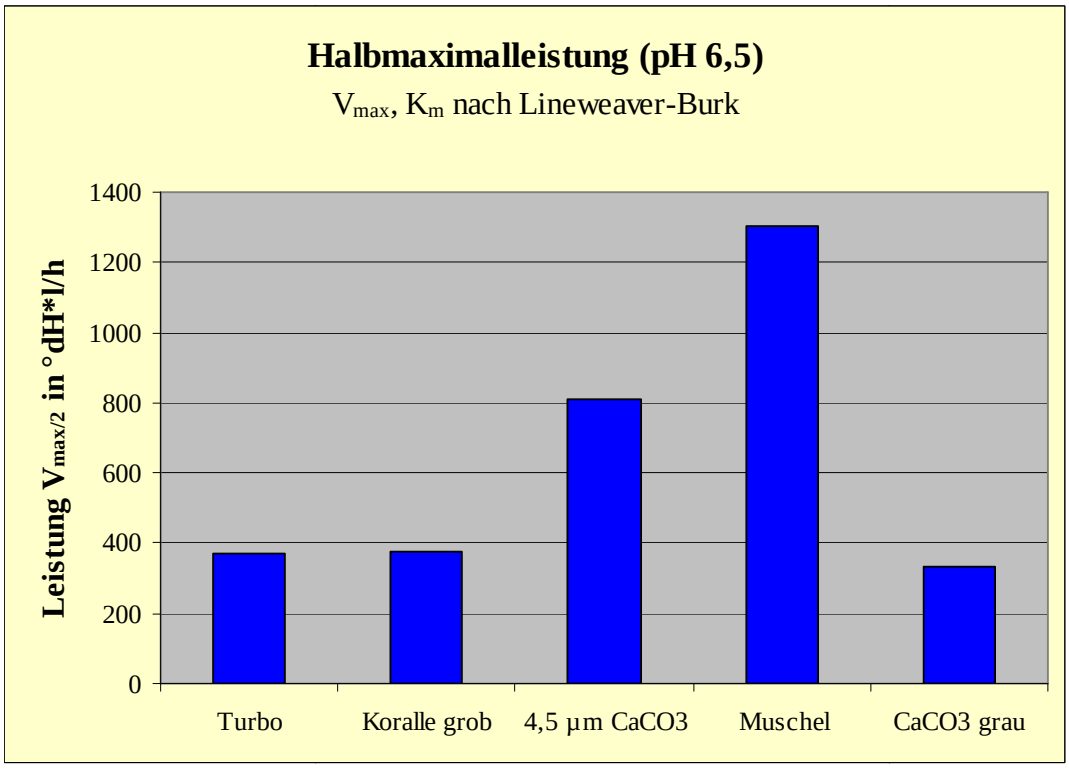

Abb. 24.: Errechnete Halbmaximalleistungen der verwendeten Kalkmaterialien aus Abbildung 23.. Versuchstemperatur 25°C, pH 6,5.

5.3 Neutralisieren oder nicht? – Wie hoch ist die Kohlensäurebelastung im Aquarium?

Leider findet man immer wieder Werbeversprechen, die aussagen, dass mit dem angepriesen Kalkreaktor kein CO_2-in das Aquarium gelangt (u.a. https://www.aquarientechnik-

gralla.de/pages/kalkreaktoren.html, Stand 02.02.2015). **Ein Kalkreaktor erhöht auf jeden Fall die CO_2-Konzentration im Aquarium** (BROCKMANN 1995). Die zur angestiegenen Karbonathärte dazugehörige Gleichgewichtskohlensäure und damit das gelöste CO_2 gelangen definitiv in das Aquariumwasser - muss sie auch: denn ohne diese Gleichgewichtskohlensäure würde der frische produzierte Gelöstkalk wieder als Feststoff ausfallen.

Ob jedoch das vermehrte Kohlendioxid den pH-Wert des Aquarium senkt, ist eine andere Sache. Nur wenn mehr Kohlendioxid als die zum Gleichgewicht gehörende Menge in das Wasser gelangt, sinkt der pH-Wert.

Soll ein Reaktor mit höherem Wasserzulauf betrieben werden (also im Leistungsbetrieb), ist eine Erhöhung des Auslauf-pH-Wertes eines Kalkreaktors notwendig (Neutralisierung) - davon ausgenommen sind Aquarien, die einen generell zu hohen pH-Wert aufweisen:

Die erste Methode ist, das Auslaufwasser des Reaktors über ein **Kalkgranulat** laufen zu lassen (z.B. LUTHER & PAWLOWSKY 1997, ERZ 1998). Der Aquarianer muss jedoch das richtige Granulat und die richtige Menge herausfinden. Auch gibt es Unterschiede in der Wirkung ob das Neutralisierungsgranulat mit der Atmosphäre in Kontakt steht (Rieselfilter) oder nicht (untergetauchtes Material). Wird zu schlecht lösliches oder zu wenig Material benutzt, wird der pH-Wert kaum angehoben. Im entgegengesetzten Fall fällt ein Teil der mühsam im Kalkreaktor produzierten Karbonathärte wieder aus – auf dem Kalkmaterial der Neutralisierungsröhre bildet sich eine Kalkkruste.
Besteht ein Mangel an Magnesium kann in der nachgeschalteten Säule auch ein magnesiumhaltiges Material verwendet werden (z.B. Magnesiumrohr, Magnesiumkammer).

Abb. 25.: Beispiel für eine Magnesiumkammer, die einem Kalkreaktor nachgeschaltet wird.

Die andere Möglichkeit ist eine Neutralisierungsstufe, die mit **Luft betrieben** wird. Das Kalkreaktorwasser läuft durch eine geschlossene Kammer, in der ein Ausströmerstein Luft einbläst. Die aufsteigenden Luftblasen erzeugen Turbulenzen, so dass ein Teil des Kohlendioxids aus dem Wasser in die Luftblasen übergeht (strippen). Als Resultat wird ebenfalls die Kohlensäurekonzentration und damit der pH-Wert gesenkt: im AquaCare *Turbo*-Kalkreaktor als Beispiel von pH 5,5 (Reaktor-pH-Wert) auf 7,0 bis 7,3 (Auslauf-pH-Wert nach der Neutralisierung).
Auch bei dieser Methode der Neutralisierung müssen die Größe der Neutralisierungsröhre und die Begasungsrate zur Kalkreaktorgröße stimmen. Bei zu starker Begasung fällt ebenfalls Kalk als Feststoff wieder aus.

Das säurehaltige Wasser eines Kalkreaktors in den Zulauf eines **Abschäumers** zu leiten - immer wieder wird diese Methode vorgeschlagen (u.a. SEBRALLA 2000) - reduziert den CO_2–Eintrag jedoch nicht. Das im Auslaufwasser gelöste CO_2-Gas wird schneller im Abschäumer verdünnt (mindestens 1000 : 1), als es gestrippt werden kann. Eigene Versuche haben gezeigt, dass in der Neutralisierungsstufe des *Turbo*-Kalkreaktors selbst bei sehr hohem Lufteintrag (Wasser-Luft-Verhältnis größer als 1 : 5), der pH-Wert kaum über 7,5 angehoben werden kann, also ein effektives Ausstrippen bei pH-Werten über 7,5 nicht möglich ist. Je nach Einführung des stark sauren und stark kalkhaltigen Wassers des Kalkreaktors in den Abschäumer kann es sogar zu unerwünschten Verkalkungen kommen, die die Leistung des Abschäumers vermindert oder zusammenbrechen lässt.

Ebenso ist es für die chemische Reaktion in durchmischten Reaktoren völlig unerheblich, an welcher Stelle das Wasser den Kalkreaktor verlässt. Die vertretene These von LUTHER & PAWLOWSKY (1997), dass die geeignetste Stelle fließtechnisch hinter dem (vollständig durchmischten) Kalkbett sein soll, ist unhaltbar, wenn man einmal das Verhältnis Kreislaufvolumenstrom zu Durchlaufvolumenstrom betrachtet. Bei einem Verhältnis Umwälzmenge im Reaktor / Zulauf von mehr als 3000 : 1 (bei unserem Versuchsstandardreaktor unter Standardbedingungen) spielt die Stelle des Ablaufs keine Rolle – die Konzentration an Kohlensäure und den Löseprodukten Calcium und Karbonathärte ist überall im Hauptstrom des Reaktors und im Ablauf als gleich anzusehen. Auch eine „Verschleppung" der aggressiven Kohlensäure (LUTHER & PAWLOWSKY 1997) ist eine eher gewagte These. Die Tatsache, dass im Ablaufwasser eines Kalkreaktors noch aggressive Kohlensäure enthalten ist, hat zwei Ursachen: die langsame Reaktion der Kohlensäure mit dem Kalkmaterial und die (zu) kurze Aufenthaltszeit im Reaktor. Im Leistungsbetrieb wird immer überschüssige (aggressive) Kohlensäure enthalten sein! Um die überschüssige Kohlensäure zu entfernen, ist die einzige praktische Lösung eine nachgeschaltete und vor allem richtig dimensionierte Neutralisierungsstufe.

Nachgeschaltete **Kalkwasserzugabe**, wie bei GLASER (2003) als Idee vorgeschlagen, ist eventuell bei Großanlagen möglich, da die Steuerung des pH-Werts sehr aufwendig ist. Es müssten Karbonathärte und pH-Wert des Auslaufwassers bestimmt werden, der maximale erreichbare pH-Wert kalkuliert, um Kalkausfällungen zu verhindern, und das Kalkwasser pH-Wert-geregelt präzise zudosiert werden. Im Gegensatz zu dieser seriellen Anordnung ist die parallele Zugabe wesentlich einfacher und bei gutem CO_2-Management auch sicher, siehe Kapitel „Die Kombination Kalkreaktor und Kalkwasser".

5.4 Der Einfluss der Temperatur auf die Leistung eines Kalkreaktors

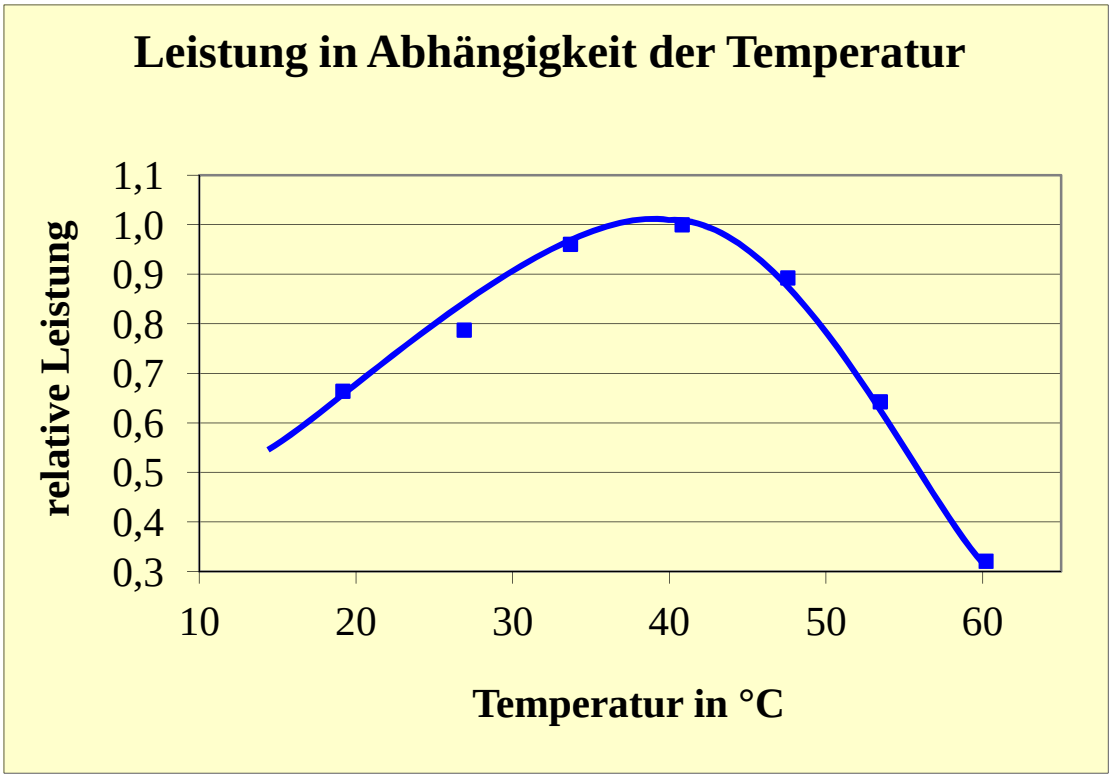

Abb. 26.: Leistung eines Kalkreaktors in Abhängigkeit der Temperatur. Versuchssystem: *Turbo*-Kalkreaktor Größe 6 in PMMA-Ausführung und PVC-C-Verrohrung.

Wie jede chemische Reaktion ist auch die Leistung eines Kalkreaktors temperaturabhängig. Mit zunehmender Temperatur steigt die Leistung (siehe Abb. 26.). Ab ca. 40°C jedoch fällt

die Leistung wieder, weil die Löslichkeit des Kohlendioxids dramatisch abfällt und der pH-Wert nicht mehr auf so niedrige Werte gehalten werden kann.

Im aquaristischen Alltag ist diese Abhängigkeit nicht relevant – außer wenn der Kalkreaktor in einem kalten Raum (z.B. Garage) untergebracht wird. Bei Kaltwasseraquarien muss die benötigte Kalkreaktorgröße nicht angepasst werden, weil auch die Kalkverbrauchsraten in Kaltwassersystemen grundsätzlich niedriger sind. Temperaturen über 30°C sind aquaristisch uninteressant, wohl aber wichtig bei einigen technischen Anwendungen (siehe Abb. 27.).

Abb. 27.: *Turbo*-Kalkreaktor Größe 6 in PMMA-Ausführung und PVC-C-Verrohrung für die industrielle Anwendungen.

6 Steuerung/Regelung des Systems

Die einfachste Lösung ist weder eine Steuerung noch eine Regelung. Es wird einfach eine konstante Wasserzulaufmenge und eine konstante CO_2-Zufuhr eingestellt. Bei kleinen Systemen ist es nicht einfach, so geringe CO_2-Mengen einzustellen. Wird zu viel CO_2 dosiert, kann es nicht mehr vollständig gelöst werden und kann einen Kalkreaktor zum Stillstand bringen – meist wird auch zu viel CO_2 ins Aquarium eingetragen. Voraussetzung ist auf jeden Fall ein präzise arbeitender Druckminderer – die Qualitäten differieren zum Teil gewaltig. – Geregelte Systeme kommen mit einer weit weniger präzisen CO_2-Versorgung aus.

Ebenfalls sehr schwer ist es, eine geringe Wassermenge einzustellen. Für kleine und mittlere Aquarien ist oft eine Dosierung von 1 Tropfen pro Sekunde oder weniger erforderlich. Weitere Ausführung siehe Kapitel "Sicherheit rund um den Kalkreaktor".

Die meisten Kalkreaktoren können mit einer pH-Wert-Regelung ausgerüstet werden: eine pH-Messkette ist im Reaktor eingebaut und misst den pH-Wert. Das Regelgerät wird auf einen Sollwert z.B. von 6,5 eingestellt. Wenn der pH-Wert bei dieser Einstellung über 6,5 steigt, schaltet das Regelgerät ein Magnetventil an, das CO_2 in den Reaktor lässt. Eine Überdosierung ist bei korrekt eingestelltem Sollwert ausgeschlossen, selbst bei schwankender oder ausgefallener Wasserzufuhr. Wichtig ist, dass das System regelmäßig alle 1-2 Monate kalibriert („geeicht“) wird – sonst wird die Messung ungenau. Die pH-Messketten sind Verschleißteile:

Ketten mit Flüssigelektrolyt halten ca. 2-3 Jahre, Typen mit Gelfüllung meist kürzer. Ebenfalls muss auch der niedrigste zu erreichende pH-Wert des Kalkreaktors bekannt sein (abhängig von Reaktortyp, Material, Temperatur, etc.), da bei Unterschreiten dieser Grenze die Kreislaufpumpe des Reaktors stehen bleiben kann.

Kalkreaktoren mit Reaktionskolonne können den pH-Wert auf einen anderen Weg einstellen. Da in der Kolonne eine große Gasblase entsteht, kann die Größe der Blase mit einer Niveaukontrolle gesteuert werden. Sobald die Blase die richtige Größe hat, schaltet ein Niveauschalter die CO_2-Zufuhr aus. Bei diesen Systemen entfallen die regelmäßige Kalibrierung und der Austausch von Messketten. Auch läuft das System unabhängig von allen anderen Faktoren (Durchfluss, Kalkmaterial, Temperatur, Karbonathärte, Alter des Materials, etc.) immer auf dem niedrigsten möglichen pH-Wert!

Abb. 28.: pH-Regelung oder Niveau-Steuerung – beides sind sichere Systeme, um Kalkreaktoren in den Griff zu bekommen. Die Niveau-Steuerung hat den Vorteil, dass der niedrigste erreichbare pH-Wert nicht ermittelt werden muss.

6.1 Welche Karbonathärte sollte im Riffaquarium eingestellt werden?

Die Karbonathärte in **natürlichen Riffen** liegt um 6-7°dKH. Dieser Wert sollte im Meerwasseraquarium nicht unterschritten werden.
In Aquarien mit **höherer Phosphatkonzentration** (>0,05 mg/l) kann die Karbonathärte auf ca. 10°dKH angehoben werden, um die täglichen pH-Wertschwankungen (delta-pH-Wert) niedriger zu halten. Mehr als 12°dKH sollten auf keinen Fall eingestellt werden, um Ausfällungen im Aquarium zu verhindern.
In **phosphatarmen Aquarien** (< 0,05 mg/l) empfehlen wir Karbonathärten von 7 bis 8°. Sollten die pH-Wertschwankungen zwischen Beleuchtungsstart und Beleuchtungsende größer als 0,3 pH-Stufen sein, sollte über die Anschaffung eines beleuchteten Refugiums oder Algenreaktors nachgedacht werden. Werden diese Systeme antizyklisch beleuchtet (tagsüber keine Beleuchtung, nachts mit Beleuchtung), reduzieren sich die pH-Wertschwankungen effektiv.

Eventuell besteht auch ein Zusammenhang zwischen Karbonathärte und das Auftreten von roten Schmieralgen: bei hohen Karbonathärten ist das Wachstum dieser Cyanobakterien geringer (SELLNER & RAMSCH 2000).

In Meerwassersystemen ist die Karbonathärte das Hauptpuffersystem. Das bedeutet, dass bei höheren Karbonathärten die Zugabe von Säuren oder Laugen geringere pH-Wertschwankung verursachen als bei niedrigen Härtegraden. Diesen Zusammenhang sieht man in Abb. 29.

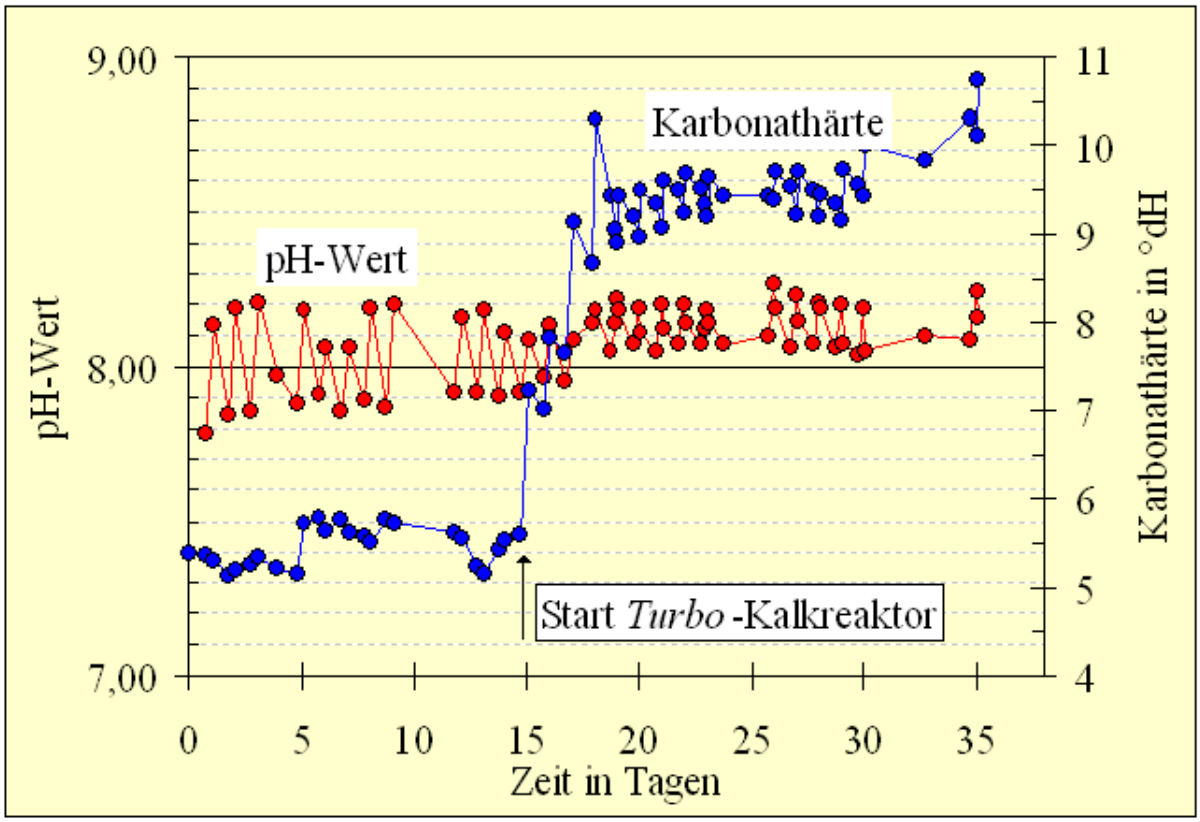

Abb. 29.: Verlauf von pH-Wert und Karbonathärte vor und nach dem Einsatz des AquaCare *Turbo*-Kalkreaktors Größe 1 in einem 400-Liter-Korallenriffaquarium: vor Start des Reaktors schwankte der pH-Wert zwischen 7,8 und 8,2 (0,4 pH-Stufen) bei 5-6°dKH, nach der Inbetriebnahme zwischen 8,05 und 8,2 (0,2 pH-Stufen) bei 9-10°dKH.

Vor Tag 15 sind zwischen Tag und Nacht starke pH-Wertschwankungen (diurnale Oszillation; großer delta-pH-Wert) zu verzeichnen. Nach der Erhöhung der Karbonathärte schwankt der pH-Wert weniger (niedrigerer delta-pH-Wert). Auch liegt der durchschnittliche pH-Wert nach der Anhebung der Karbonathärte ein wenig höher als zuvor.

Ähnliche Ergebnis nach dem Einsatz eines Kalkreaktors konnte ERZ (1998) feststellen: die tägliche Schwankungen vor dem Kalkreaktoreinsatz betrugen 0,6 pH-Stufen bei 5°KH; nach der Installation eines Kalkreaktors machten die Schwankungen lediglich 0,3 pH-Stufen bei 12-15°dKH aus. Bei seinem verwendeten Kalkreaktor und seinen Einstellungen fiel jedoch der pH-Wert im Aquarium von durchschnittlich 8,30 auf 8,05. Dieser Effekt liegt an einer nicht vollständigen Entfernung der Überschusskohlensäure. Eine nachgeschaltete Neutralisation könnte Abhilfe schaffen.

Bei allen Methoden ist darauf zu achten, dass der pH-Wert im Aquarium nie über die Grenze ansteigt, bei der nicht mehr genügend Gleichgewichtskohlensäure im Wasser vorhanden ist. Über dieser Grenze, die natürlich abhängig ist von der erzeugten Karbonathärte, Temperatur u.a., fällt Calciumcarbonat als Feststoff aus. Die Neutralisierungsmethode des Kalkreaktors muss deshalb immer auf das Aquariumsystem angepasst werden.

Zu hohe KH-Werte im Aquarium beinhalten deshalb auch eine Gefahr: ab ca. 12°dH (je nach pH-Wert, Calcium- und Magnesiumkonzentration) kann es passieren, dass Kalk plötzlich ausfällt. Das Resultat ist ein Becken, in dem jeder Gegenstand und sessile Tier mit einem weißen Schleier überzogen sind und die Karbonathärte im Wasser ist drastisch gefallen.

Abb. 30.: *Turbo*-Kalkreaktor der neusten Generation. Eine Magnesiumkammer kann je nach Bedarf angehängt werden.

6.2 Die Einstellung Ihres Kalkreaktors

Die meistgestellte Frage (nach unserem Gefühl) in den Internetforen ist neben der Frage nach dem besten Reaktor die nach der richtigen Einstellung eines Kalkreaktors. Der Aquarianer möchte feste Angaben von CO_2-Blasenzahl und Durchflussvolumenstrom und das auch noch unabhängig vom Modell (das Festhalten an Zahlen ist vielleicht ein deutsches Phänomen).

Als Ziel sollte die höchste Leistung bei niedrigstem Eintrag der aggressiven Kohlensäure sein – eine moderate Leistungserhöhung ohne schädliche Nebenwirkungen ist immer besser als eine Leistungssteigerung um jeden Preis. Die nachfolgende aufgeführte Prozedur gilt immer nur für das **gewählte Kalkmaterial** und dem **gewählten Kalkreaktorsystem**. Wechseln Sie zu einem anderen Substrat oder System, muss der gesamte Ablauf erneut durchgeführt werden. Die Durchführung gilt nur für herkömmliche pH-Wert-geregelten Reaktoren mit Kohlendioxidrecycling – nicht für niveaugesteuerten Kalkreaktoren mit CO_2-Kolonne. Die folgende Prozedur ist auf Sicherheit ausgelegt, um sich nicht in Grenzbereichen bewegen zu müssen.

1. Füllen Sie den Reaktor mit dem gewählten Kalkgestein bis zur Maximalmarke. Natürliche Substrate sollten **gut gewaschen** werden.
2. Nachdem der Reaktor vollständig entlüftet und die Kreislaufpumpe in Betrieb genommen wurde, stellen Sie den Wasserzulauf auf den **niedrigsten möglichen Wert**: turnover mindestens 24 h, d.h. die Zulaufmenge pro Tag sollte das Reaktornutzvolumen (Leervolumen) nicht übersteigen, um nahe am Sättigungspunkt zu arbeiten (Sättigungsbetrieb). Programmieren Sie die pH-Wertregelung auf 6,7, wenn Sie nicht wissen, wie tief Sie den internen pH-Wert einstellen können. Das dosierte CO_2 muss sich immer vollständig auflösen.
3. Um eine Falscheinstellung aufgrund des Einfahrverhaltens einiger Kalkmaterialien zu entgehen, sollte der Kalkreaktor mit dieser Einstellung ca. **1 Woche laufen**, ohne dass der pH-Wert im Reaktor gesenkt wird.
4. Eine Woche später Tag darf sich fast kein CO_2 im Reaktor gesammelt haben. Wenn sich kein Gas gesammelt hat, senken Sie den Soll-pH-Wert um 0,1. Am nächsten Tag sehen Sie erneut nach, ob sich keine Gasblasen gesammelt haben. Die **tägliche pH-Senkung** führen Sie so lange durch, bis sich tatsächlich Gasblasen im Reaktor gebildet haben. Dann stellen Sie den pH-Regler auf den Wert des Vortages zurück. Sie haben nun den **optimalen internen pH-Wert für Ihr Material und für Ihren Reaktor** gefunden.

Der niedrigste pH-Wert eines Kalkreaktors ist abhängig vom verwendeten Modell, des Systemdrucks, des benutzen Materials, des CO_2-Anreicherungssystems und der Temperatur.

5. Messen Sie nun mindestens **wöchentlich die Karbonathärte** im Aquarium. Sollte der Wert nach einer Woche nicht gestiegen sein, erhöhen Sie leicht den Durchfluss durch den Kalkreaktor. Passen Sie auf und drehen den Zulauf nicht zu schnell auf: z.B. von alle 10 Sekunden ein Tropfen auf alle 5 Sekunden ein Tropfen ist nahezu eine Verdopplung der Leistung (gilt nur in der Nähe des Sättigungsbereichs!).
6. Sollte der pH-Wert des Aquariumwassers bei höheren Zulaufvolumenströmen (Leistungsbetrieb) signifikant sinken, dann muss entweder ein **effektiverer Kalkreaktor** installiert und/oder eine **Neutralisierungsstufe** montiert und/oder ein anderes Kalkmaterial verwendet werden. Ein höherer KH-Wert sollte **nie** mit einem zu niedrigen pH-Wert im Aquarium "erkauft" werden.

Reaktoren, die über das CO_2-Niveau gesteuert werden, sollte bei Maximaldurchfluss (siehe Anleitung) betrieben werden. Lediglich die tägliche Laufzeit muss als Regelgröße benutzt werden. Bei diesen Reaktoren kann man sehr gut den Verlauf des Karbonatbedarfs im Laufe der Zeit beobachten, wenn man die tägliche Laufzeit protokolliert. Frisch eingerichtete Becken kommen mit 15 Minuten Laufzeit aus – stark beleuchtete „*Acropora*-Plantagen“ können bis über 50mal höhere Leistungen benötigen.

Grundsätzlich:

- Beobachten Sie stets den pH-Wert und die Karbonathärte im Aquarium und passen dementsprechend die Leistung des Reaktors an. Ist der pH-Wert schon vor dem Kalkreaktorbetrieb zu niedrig gewesen, sollten die Ursache für den zu hohen Kohlendioxidgehalt behoben werden: geringe Luftleistung des Abschäumers, zu hohe CO_2-Konzentration in der Luft (CO_2-Adsorber), schlechte Strömungsverhältnisse, "Gammelecken" im Aquarium oder Filtersystem, unpassendes Fisch-Korallen-Verhältnis, zu geringe Beleuchtung.
- Verändern Sie nicht mehr als 1°dKH pro Woche. Jede Änderung im Aquarium sollte nur langsam durchgeführt werden (außer Maßnahmen bei akuter Gefahr). Eine so schnelle Erhöhung wie in Abb. 29. zu sehen ist sollte auf jeden Fall vermieden werden.

Ein Aquarium kann im Laufe der Zeit sehr unterschiedlichen Bedarf an Gelöstkalk haben. Deswegen müssen Karbonathärte, Calcium- und Magnesiumkonzentration zumindest 1mal pro Monat gemessen werden.

7 Wann benötige ich einen Kalkreaktor?

Abb. 31.: Bei reinen Steinkorallenaquarien mit schnellwachsenden Korallen ist ein Kalkreaktor eine gute Alternative. Aquarium: Frotz.

Als einfache Regel gilt: je größer das Aquarium, je höher der Verbrauch pro Liter (Anteil der starken Verbraucher wie Steinkorallen), je mehr Licht installiert ist, je teurer die zugegebenen Aufhärtsalze, desto sinnvoller ist die Anschaffung eines Kalkreaktors.

Für ein Nano-Aquarium ist der Kalkreaktor sinnlos - ja sogar gefährlich, weil die gesamte dazugehörige Technik zu teuer, zu groß und die Einstellung des Wasserzulaufs einfach zu schwierig ist. Gerade der Zulauf muss sicher und konstant einstellbar sein – bei einem Nano-Aquarium kommt man kaum um eine **gute** Dosierpumpe für den Zulauf herum. Ab ca. 300 bis 500 Liter Riffaquarien halten wir einen Kalkreaktor für sinnvoll.

7.1 Wann ist mein Kalkreaktor am Ende seiner Leistung?

Ein Kalkreaktorsystem ist grundsätzlich an seine Leistungsgrenze gestoßen, wenn die optimale Karbonathärte nicht erreicht werden kann, ohne den pH-Wert des Aquariums signifikant in einen zu tiefen Bereich geraten zu lassen.

Wir empfehlen gegenüber der natürlichen Konzentration von ca. 6-7°dH einen leicht erhöhten KH-Wert von 10±2°dKH. Ähnliche Werte empfehlen LUTHER & PAWLOWSKY (1997) mit 8-10°dKH; ERZ (1998) hält in seinem Aquarium eine Härte von 12-15; BROCKMANN & JANSE (2008) empfehlen 7-10°dH. Bei phosphatlimitierten Aquariensystemen (< 0,05 mg/l PO_4; ultra low P systems) sollte die Karbonathärte nur knapp über 7°dH liegen.

Je höher die Karbonathärte gewählt wird, desto stabiler ist der pH-Wert: seine Schwankungen nehmen mit zunehmender Härte ab (kleinerer delta-pH-Wert). Sinkt jedoch die Kohlendioxidkonzentration unter die Konzentration des Gleichgewichts, dann kann Kalk als Feststoff ausfallen und die komplette Wasserchemie durcheinander bringen.

Einige unserer Kunden haben die Leistung des *Turbo*-Kalkreaktors unterschätzt und am nächsten Tag ein weißes Becken vorgefunden; auch wir haben beim ersten Testen des Prototypen vor über 20 Jahren die Leistung unterschätzt, so dass die Karbonathärte in Abb. 29.

zwischen Tag 15 und 20 viel zu schnell angestiegen ist – es musste während dieser Zeit die tägliche Laufzeit mehrmals gedrosselt werden. Extreme Härteänderungen, wie in diesem Versuch, sollte man auf jeden Fall vermeiden (BROCKMANN & JANSE 2008).

Die erste Maßnahme bei einem überlasteten Reaktor ist das Dahinterschalten einer Neutralisierungsstufe, die ein gut lösliches Kalkmaterial enthält. Die erhöhte CO_2-Zugabe wird teilweise in weitere Härte umgewandelt und somit einerseits die Aufhärtleistung erhöht und andererseits der CO_2-Eintrag ins das Aquarium erniedrigt.

Wenn ein Umbau von einem Recyclingsystem zu einem offenen System möglich ist, kann der interne pH-Wert des Reaktors weiter herabgesetzt werden. Es ist aber auf jeden Fall damit eine erhöhte CO_2-Zufuhr in das Aquarium zu verzeichnen, so dass diese Leistungssteigerung auf jeden Fall mit einer anschließenden wirkungsvollen Neutralisierung einhergehen sollte.

Jeder Reaktor kann mit einem besser löslichen (höheres Löslichkeitsprodukt und/oder höhere Lösegeschwindigkeit) Material ausgerüstet werden. Bei niedrigen internen Zirkulationsgeschwindigkeiten sollte der Reaktor nicht vollständig mit einer kleineren Körnung aufgefüllt werden. Als Alternative kann auf die ursprünglich grobe Körnung eine ca. 10 cm hohe feine Körnung – getrennt mit einem groben Filterschwamm – aufgebracht werden, um die Verstopfungsgefahr nicht unnötig zu erhöhen. Viele Aquarianer haben mit einem effektiveren Granulat die Leistung ihres herkömmlichen Reaktors deutlich erhöht.

Wenn all diese Maßnahmen nicht ausreichend sind, muss der Reaktor gegen ein leistungsstärkeres System ausgetauscht werden: entweder ein größeres Modell des gleichen Reaktortyps oder ein leistungsfähigeres System.

7.2 Die richtige Dimensionierung des Kalkreaktors

Die Auswahl der Kalkreaktormodelle ist leider sehr unübersichtlich und zur Dimensionierung gibt es meist nur die Angabe "für soundso viel Liter". Eine exakte Leistungsangabe ist eher selten, würde aber zumindest einen Modellvergleich ermöglichen. Wie groß nun ein Kalkreaktor sein muss, hängt von mehreren Faktoren ab - im Zweifelsfall eine Nummer Größer wählen, als zu klein:

- Reine Fischaquarien benötigen erheblich weniger Leistung als reine Steinkorallenaquarien.

- Mehr Beleuchtung ermöglicht besseres Korallenwachstum und somit ist eine erhöhte Leistung nötig.

- Schnell wachsende Korallen (*Acropora*-Typ) benötigen mehr Leistung als langsam wachsende (*Porites*-Typ).

- Frisch eingerichtete Aquarien benötigen erheblich weniger Gelöstkalk als alte Systeme mit vollem Besatz und groß gewordenen Tieren.

- Soll die Karbonathärte (und Calciumkonzentration) erhöht werden, ist eine erhöhte Leistung des Reaktors nötig. Nach einer Zeit auf dem höheren Niveau kann der Verbrauch jedoch wieder absinken.

- Große Aquarien benötigen weniger Leistung pro Liter Aquarienvolumen als kleine. Grund dafür ist der vermehrte Freiraum in großen Aquarien.

- Kaltwassersystems benötigen weniger Gelöstkalk als Warmwassersysteme - trotzdem sollte in Kaltwassersystemen die Größe nicht niedriger gewählt werden, weil auch die Leistung der Reaktoren bei abnehmender Temperatur fällt.

Auch bei stabilen Systemen ist mindestens einmal pro Monat die Karbonathärte zu messen. Calcium und Magnesium sollten ebenfalls in diesem Zeitintervall bestimmt werden.

8 Phosphateintrag durch Kalkreaktoren

Bei Diskussionen rund um den Kalkreaktor ist es nur eine Frage der Zeit, wann das Thema auf den Phosphateintrag durch Reaktoren gelenkt wird (BROCKMANN 1995, KNOP 1997, LUTHER & PAWLOWSKY 1997; PALUDA 1996, WOLFF 1997). Je nach Reaktor und je nach verwendetem Material ist zumindest zeitweise eine Freisetzung von Phosphat möglich. FOSSA & NILSEN (2001) nehmen an, dass Phosphat im Korallenbruch gebunden ist und durch Kalkreaktoren gelöst werden kann. Ursache eines Phosphatanstiegs nach dem Installieren eines Kalkreaktors nach ausschließlichem Kalkwassereinsatzes in einem System sollte das Auflösen eines Phosphatpools im Aquarium sein. Auch die Möglichkeit der Phosphatfreisetzung durch im Kalkreaktor befindliche Denitrifikanten wird diskutiert (HÜSTER 1997). BROCKMANN & JANSE 2008 berichteten über die Freisetzung aus einem Kalkreaktor mit frischem Korallenbruch von 0,2 mg/l über mehrere Tage. Eine Abschätzung der absoluten eingebrachten Phosphat-Mengen ergab jedoch eine zu vernachlässigende Masse Phosphat für das Aquariumsystem.

Alle Kalkmaterialien enthalten mehr oder wenig Phosphat. Dieses kann in zwei Formen vorliegen: einerseits können organische Verunreinigungen im Porenraum der Korallenbruchstücke eine Phosphatquelle darstellen, z.B. durch Reste der Korallenpolypen im Korallenbruch- oder Rest von anderen Organismen. Andererseits kann Phosphor im Kristall der Kalkverbindung gebunden sein. Die Konzentration ist abhängig von den ursprünglichen Korallenarten und der Zusammensetzung des damaligen Meerwassers (LAVIGNE et all 2009, SHOTYK et all 1995, CHEN & YU 2011). Auch ist eine Chemosorption von Phosphat an der Calciumcarbonatoberfläche denkbar - gerade, wenn Korallenbruch in phosphatreichen Gewässern abgebaut wird. Dieser Effekt ist von einem unserer Kunden beobachtet worden - allerdings als positiven Effekt des Kalkreaktors: die Ablauf-Phosphat-Konzentration des Reaktors war grundsätzlich niedriger als die Konzentration des Zulaufs. Im *Turbo*-Kalkreaktor sammelt sich feiner Kalkstaub im Sedimentrohr (Abb. 32.) bei einem pH-Wert von ca. 7. An diesem Staub scheint sich eine geringen Menge an Phosphat anzuhängen. Wird das feine Sediment entfernt, wird dieser Phosphatanteil aus dem Aquariumsystem genommen. Der Effekt der Chemosorption ist eher bei Aquarien mit erhöhtem Phosphatgehalt anzunehmen.

Abb. 32.: Im Sedimentrohr des *Turbo*-Kalkreaktors wird wahrscheinlich Phosphat durch Chemosorption am Kalksediment dem Wasser entzogen.

Über die Qualität von Kalkmaterialien gibt es nicht sehr viele Ergebnisse. Der Aufwand für die Bestimmung ist hoch, so dass der Aquarianer diese Untersuchungen nicht machen kann. Die Hersteller der Kalksubstrate geben nur sehr allgemeine Analysen an - der Einsatz dieser Produkte für die Aquaristik ist eine absolute Nischenanwendung; der Haupteinsatzbereich ist die Wasseraufbereitung in Wasserwerken - der exakte Phosphatwert z.B. spielt dort keine Rolle.

Allen uns zugänglichen Analysen (siehe Tab. 4) ist gemein, dass die Analytik folgendermaßen durchgeführt wurde:
1. Waschen des Materials,
2. Auflösen des Materials mit konzentrierter "phosphatfreier" Salzsäure (pH = -1)
3. Neutralisieren mit Natronlauge
4. eventuell Verdünnen der Probe
5. Analyse der Phosphatkonzentration.

Bei Feststoffanalysen (RFA) wurde nur gewaschen, zermahlen, getrocknet und anschließend analysiert.

8.1 Phosphatbestimmung der kalkhaltigen Materialien

Um herauszufinden, ob die oben genannten Methoden das wiederspiegeln, was in Kalkreaktoren passiert, wurden alle benutzten Kalkmaterialproben mit zwei unterschiedliche Aufbereitungsmethoden behandelt.

A) Auflösen des Kalkmaterials in konzentrierter Salzsäure: "HCl-Lösliches"
B) Auflösen des Kalkmaterials in Kohlensäure: "H_2CO_3-Lösliches"

1. Es wurde nur im Kalkreaktor **eingefahrenes Material** benutzt, um Startartefakte (siehe oben) zu vermeiden; alle Proben außer dem 4,5-µm-$CaCO_3$-Pulver wurden so lange mit VE-Wasser gewaschen bis das Waschwasser unter 50 µS/cm aufwies. Anschließen wurde die Probe in der Mikrowell und anschließend in einem Exsikkator getrocknet.

2A. 1,00 g Kalkmaterial mit 32%iger Salzsäure "for analysis", Merck 1.00319.1011 (PO_4 < 0,5 ppm) vollständig aufgelöst bis keine CO_2-Blasen mehr produziert wurden, ad 1000 ml VE-Wasser (<1 µS/cm)
(Die Säure wurde ebenfalls analysiert und die nachgewiesenen Stoffe würden rein rechnerisch folgende zusätzliche Konzentrationen in den HCl-Kalkproben ergeben: Ca: 1,0 µg/l, Ba: 1,1 µg/l, alle anderen Elemente weit unter 0,1 µg/l falls überhaupt nachgewiesen.)

2B. 50 g Kalkmaterial plus 250 ml VE-Wasser (20°C) in 250 ml Weithalsflasche mit CO_2 überschichtet;
Weithalsfalsche verschlossen und für 1 Minuten geschüttelt, Frequenz 2/s,
falls nötig, CO_2-Prozedur wiederholt, um auf über 1000 µS/cm Leitfähigkeit zu kommen,
Proben für 10 min sedimentieren gelassen,
der Überstand wurde zur Analyse verschickt und vor dem Messen durch einen Mikrofilter gegeben.

3. Analyse per ICP-OES

Als Vergleich, ob die RO-Proben wie Meerwasserproben reagieren:
siehe oben, jedoch nicht ad RO-Wasser sondern ad Meerwasser (eine Probe Meerwasser wurde ebenfalls analysiert, um die jeweiligen "Null-Werte" von den Proben abzuziehen).

Probe	**Calcium in mg**	**Phosphat in mg**	**Verhältnis Ca/PO_4**	**Methode**	**Quelle**
HCl-Lösliches: Korallenbruch grob, Indonesien [(n)]	402,5	1,463	**275**	ICP-OES	diese Veröffentlichung
HCl-Lösliches: Korallenbruch fein, Indonesien [(n)]	362,6	0,445	**816**		
HCl-Lösliches: Muschelbruch, online shop [(n)]	380,0	0,776	**490**		
HCl-Lösliches: *Turbo*-Granulat [(k)]	392,8	0,233	**1686**		
HCl-Lösliches: $CaCO_3$ weiß, grob [(k)]	417,8	0,141	**2962**		
HCl-Lösliches: $CaCO_3$ weiß, fein [(k)]	391,7	0,178	**2203**		
HCl-Lösliches: $CaCO_3$ grau [(k)]	411,1	0,251	**1635**		
HCl-Lösliches: $CaCO_3$ Pulver 4,5 µm [(k)]	390,0	0,954	**409**		
H_2CO_2-Lösliches: Korallenbruch grob, Indonesien [(n)]	201,6	8,319	**24**		
H_2CO_2-Lösliches: Korallenbruch fein, Indonesien [(n)]	180,3	1,300	**139**		
H_2CO_2-Lösliches: Muschelbruch, online shop [(n)]	280,8	0,800	**351**		
H_2CO_2-Lösliches: *Turbo*-Granulat [(k)]	165,4	< 0,015**	**> 10789**		
H_2CO_2-Lösliches: $CaCO_3$ weiß, grob [(k)]	180,7	< 0,015**	**> 11787**		
H_2CO_2-Lösliches: $CaCO_3$ weiß, fein [(k)]	249,5	0,304	**822**		
H_2CO_2-Lösliches: $CaCO_3$ grau [(k)]	210,9	< 0,015**	**> 13756**		
H_2CO_2-Lösliches: $CaCO_3$ Pulver 4,5 µm [(k)]	324,6	0,242	**1340**		
HCl-Lösliches: Koralith Reactor Substrate [(?)]	18.002	0,244	**73779**	ICP	BINGMAN 1997
HCl-Lösliches: Super Calc Gold [(?)]	17.864	0,57	**31340**		
HCl-Lösliches: Conklin Limestone Quarry, Lincoln, RI [(k)]	17.467	2,65	**6591**	ICP	HILLER 2001
HCl-Lösliches: Crush Coral Nature's Ocean brand, Atlantic [(n)]	16.395	6,77	**2422**		
HCl-Lösliches: ARM Reactor Substrate [(n)]	3.850	2	**1925**	Photometer	HILLER 2003
HCl-Lösliches: Koralith Reactor Substrate [(n)]	3.850	2,8	**1375**		
HCl-Lösliches: Conklin Limestone Quarry, Lincoln, RI [(k)]	3.000	>6	**<500**		
Korallenbruch Philippinen [(n)]	350.000*	682	**513**	RFA	http://lars-sebralla.com (Stand 2014)
Korallenbruch Indonesien [(n)]		1405	**249**		
Korallenbruch Indonesien [(n)]		951	**368**		
Korallenbruch, Herkunft unbekannt [(n)]		1680	**208**		
Korallenbruch Rotes Meer [(n)]		737	**474**		
Turbo-Granulat, AquaCare [(k)]	388.300	309	**1257**	RFA	http://www.aquacare-shop.de/Turbo-Ca-Granulat (Stand 01.2021)

Tab. 4: Das Verhältnis Calcium zu Phosphat als Reinheitsparameter für Kalkreaktorsubstrate.
ICP-OES: Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectroscopy, induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie, RFA: Röntgenfluoreszenzanalyse
* hier fehlten die Calciumwerte; es wurde angenommen, dass Korallenbruch zu 35% aus Calcium besteht (HOLMES-FARLEY 2003)
** in der ICP-Analyse konnte kein Phosphat nachgewiesen werden; bei der verwendeten Methodik liegt die Nachweisgrenze bei ca. 15 µg/l. Dieser Wert wurde für das Ca/PO_4-Verhältnis verwendet.
(k) = "künstliches" Material, höchstwahrscheinlich Calcit; es sollte beachtet werden, dass diese Materialien aus natürlichen Ausgangsstoffen hergestellt werden
(n) = "natürliches" Material, höchstwahrscheinlich Aragonit

Die Phosphatbelastung von Korallenbruch wird am sinnvollsten mit dem Verhältnis Calcium zu Phosphat beurteilt. Schließlich soll abgeschätzt werden, wie viel Phosphat pro produziertes Calcium durch Kalkreaktoren freigesetzt wird. In Tabelle 4 wird deutlich, dass es enorme Unterschiede des Ca-PO_4-Verhältnis gibt. Die niedrigsten Verhältnisse - also die schlechteste Qualität - weisen zumeist die Korallenbrüche auf.

Die Auswertung ist aber nicht ganz einfach. Zum einen gibt es eine Messproblematik: nur kleine Messfehler bei den Phosphatwerten verursachen eine hohe Abweichung beim Ca-PO_4-Verhältnis - insbesondere die ungenaueren Photometermessungen im niedrigen Konzentrationsbereich tragen zu hohen Fehlern bei.

Zum anderen sagt die Phosphatkonzentration des Materials nicht unbedingt viel aus, um Aussagen zu machen, wie viel unter Kalkreaktorbedingungen (ca. pH 6,5) gelöst wird. Immer wieder hört man Aussagen wie z.B. „Alle von den ehemals lebenden Korallen des eingesetzten Korallenbruchs im Skelett eingelagerten Substanzen und Spurenelemente werden genau in derselben Menge und Zusammensetzung dem Aquarium zugegeben, wie sie ehemals dem natürlichen Meerwasser entzogen wurden“ (u.a. LUTHER & PAWLOWSKY 1997). Diese Aussagen sind nicht haltbar. Unterschiedliche Korallenspezies lagern Mineralien in unterschiedlichen Verhältnissen ein und Korallen nehmen Mineralien in Abhängigkeit von der Meerwasserzusammensetzung auf. So korreliert die eingelagerte Phosphatkonzentration direkt mit der im Meerwasser vorhandenen Phosphatkonzentration (u.a. LAVIGNE et al 2009 und CHEN & YU 2011).

Unsere Versuche zeigten, dass Phosphat aus den Proben sowohl in der schwachen Kohlensäure als auch in konzentrierter Salzsäure gelöst wird. Bei den Vergleich der unterschiedlichen Materialien konnte kein Trend festgestellt werde, ob Phosphat eher schnell (höhere Konzentrationen in den H_2CO_2-Versuchen) oder langsam gelöst wird (höhere Konzentrationen in den HCl-Versuchen). Ähnliche Ergebnisse zeigten die Untersuchungen bei Strontium und Silicium.
Wir nehmen daher an, dass die einfachere Salzsäuremethode realistische Ergebnisse erzielt. Bei der Testung von Korallenbruch muss darauf geachtet werden, dass das Probenvolumen sehr hoch ist. Mehrere hundert Gramm sollten aufbereitet werden, um die natürlichen Schwankungen der unterschiedlichen Korallenfragmente im Material auszugleichen.

8.2 Waschversuche

1. je 100 g **frischer Korallenbruch**, grob, wurde 10-12 mal ("RO-kurz" nur 1x) ad 250 ml VE-Wasser durch jeweils 15 Sekunden Schütteln gewaschen und die Leitfähigkeit des Waschwassers anschließen gemessen. Bei unter 50 µS/cm wurden die Proben weiterverarbeitet.

2. **Wasserstoffperoxid**: die Probe wurde mit 30%iger Wasserstoffperoxidlösung (ad 500 ml) bei ca. 50°C für 1 Stunde unter gelegentlichem manuellem Rühren behandelt.
   Natronlauge: siehe Wasserstoffperoxid jedoch mit 10%iger (w/v) Natronlauge.
   Säure: die Probe wurde in ca. 1%iger Salzsäure (pH 0,6) für 10 Minuten geschwenkt.
   Natronlauge+Säure: zuerst wurde die Probe in Natronlauge behandelt (s.o.), dann mit VE-Wasser gewaschen, anschließend mit Säure (siehe Phosphatbestimmung der kalkhaltigen Proben) behandelt.

3. Die behandelten Proben wurden so lange mit VE-Wasser gespült, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers bei unter 50 µS/cm lag.

4. Alle Proben wurden in der Mikrowelle getrocknet.

5. 50 g des getrockneten Korallenbruchs laut 2B und 3 (s.o.) behandelt und analysiert.

Wenn Korallenbruch eingesetzt werden soll, sollte er vorher unbedingt gewaschen oder ein gewaschenes Produkt erstanden werden. Oft genug finden sich Plastikteile der Verpackungsbeutel und andere Gegenstände im Korallenbruch.

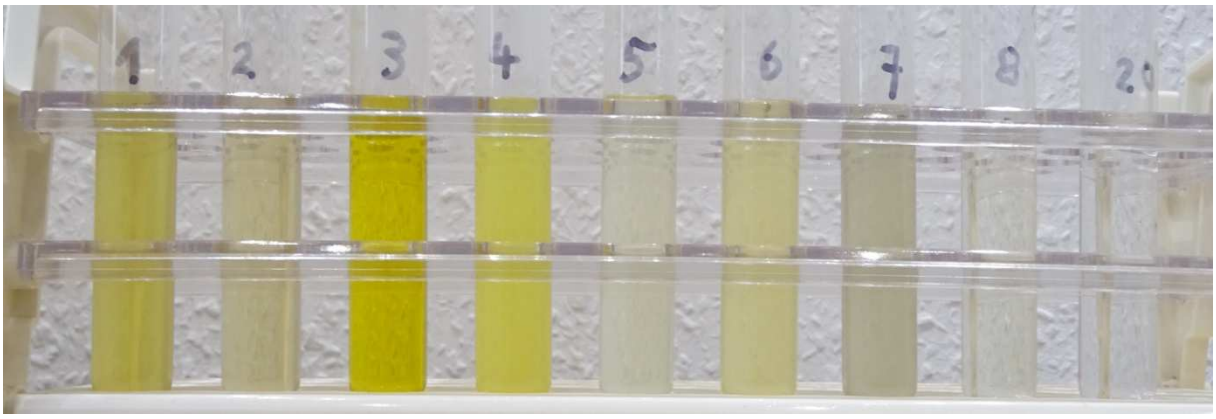

Abb. 33.: Ungewaschene Kalkproben (1 g) in 10 ml konzentrierter Salzsäure aufgelöst: 1 = Korallenbruch grob, 2 = Korallenbruch fein, 3 = Muschelbruch, 4 = *Turbo*-Granulat, 5 = Calciumcarbonat weiß grob, 6 = Calciumcarbonatbruch weiß fein, 7 = Calciumcarbonat grau, 8 = Calciumcarbonat-Pulver 4,5 µm, 20 = die verwendete hochreine Salzsäure.

Dass die verwendeten Kalkproben unterschiedliche Inhaltsstoffe aufweisen, zeigte rein optisch das Auflösen in konzentrierter Salzsäure: Alle Proben außer dem Calciumcarbonatpulver und das grobe weiße Calciumcarbonat zeigten deutliche Verfärbungen, die aus dem Material stammen. Die Verfärbungen werden vermutlich durch das Vorhandensein von Übergangsmetallen (etwa Eisen) oder durch organische Bestandteile verursacht. Der beim Auflösen entstehende Schaum deutet auf organische Inhaltsstoffe. Die drei natürlichen Materialien bildeten braunen bis gelblichen Schaum, die fünf "künstlichen" bildeten keinen Schaum. Bodensatz (HCl-Unlösliches) konnte beim groben Korallenbruch und ganz leicht bei feinen Korallenbruch und den Calciumcarbonatgranulaten beobachtet werden.

Mit einer konzentrierten Lauge können die organischen Überreste der Korallenpolypen aufgelöst und anschließend durch eine gründliche Spülung mit klarem Wasser entfernt werden. Die Vorgehensweise klingt logisch. Bei unseren Versuchen haben wir neben der einfachen Reinigung mit Umkehrosmosewasser (kurz und intensiv), mit Wasserstoffperoxid, mit verdünnter Salzsäure, mit Natronlauge und mit der sequentiellen Kombination Natronlauge-Salzsäure chemisch gewaschen.

Abb. 34.: Typische Schaumbildung beim Waschen von Korallenbruch mit Wasserstoffperoxid, Natronlauge oder Salzsäure.

Bei allen Korallenbruchproben, die anschließend mit konzentrierter Salzsäure aufgelöst wurden, zeigte sich ein wenig weißlicher Schaum ohne erkennbare Tendenz zur verwendeten Waschmethode. Die aufgelösten Proben wiesen alle eine leicht gelbliche Färbung auf.

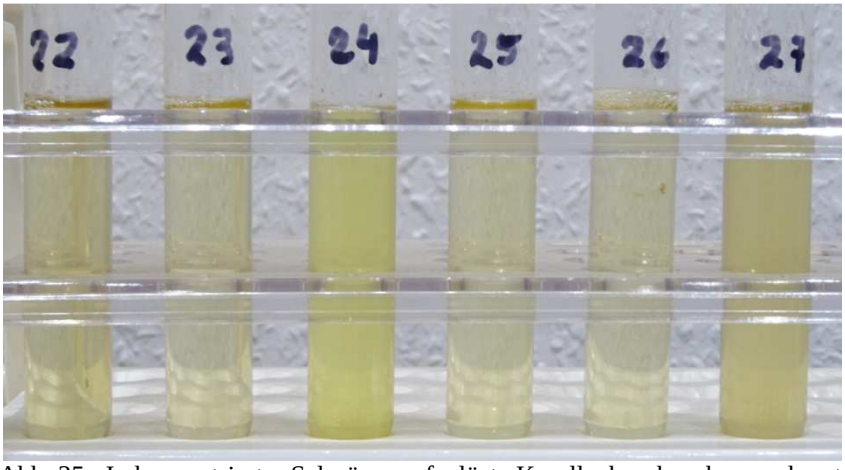

Abb. 35.: In konzentrierter Salzsäure aufgelöste Korallenbruchproben nach unterschiedlicher Waschbehandlung: 22 = nur kurz mit RO-Wasser, 23 = gründlich mit RO-Wasser, 24 = 30%iges Wasserstoffperoxid (50°C), 25 = 1%ige Salzsäure, 26 = 10%ige Natronlauge (50°C), 27 = erst mit Natronlauge, dann mit Salzsäure.

Die anschließenden ICP-Analysen zeigten sehr heterogene Ergebnisse. Es konnte nicht nachgewiesen werden, dass eine chemische Reinigung mit Salzsäure, Natronlauge oder Wasserstoffperoxid einen positiven Einfluss auf die Phosphatfreisetzung hat. Dass organisch gebundenes Phosphat im Korallenbruch signifikant zur Erhöhung der Gesamtkonzentration beiträgt (SHOTYK et al 1995), konnten wir nicht bestätigen.

Es ist auf jeden Fall große Vorsicht mit dem Umgang von den erwähnten Chemikalien angesagt: Schutzbrille, Handschuhe, Kittel. Wir raten dem Laien strikt davon ab, mit diesen Substanzen umzugehen – verätzte Augen lohnen sich nicht. - Die "künstlichen" Materialien sind normalerweise nicht verschmutzt - ein kurzes Durchspülen ist jedoch auch hier sinnvoll, um den Staubanteil zu reduzieren.

Um die Phosphatkonzentration im Riffaquarium im optimalen Bereich zu halten, sollten Phosphatquellen gesenkt werden (außer bei ultra-low-P-Aquarien):

- ✓ Futter in sinnvoller Menge und guter Qualität verwenden;
  Fütterintervalle der Fischgemeinschaft anpassen - zumeist ist "öfter und wenig" besser als "selten und viel".
- ✓ Anpassung der Fischdichte, der Fischgemeinschaft, der Korallengemeinschaft und/oder des Wasserwechsels an das gewählte Aquariumsystem inkl. der verbauten Technik (Abschäumer, Biofilter, etc.).
- ✓ Wasser zum Nachfüllen bzw. für den Wasserwechsel muss phosphatfrei sein. Eine Umkehrosmoseanlage ist zumeist eine sinnvolle Anschaffung. Um die Qualität des Ausgangswassers und des Osmosewassers zu überprüfen ist eine Laboranalyse (etwa Oceamo Reinstwasseranalyse) empfehlenswert.
- ✓
  Abb. 36.: Umkehrosmoseanlagen mit Steuerung, nachgeschaltetem Vollentsalzer und passender Messtechnik.
- ✓ Meersalzmischung mit wenig Phosphat sind denen mit höherem Anteil vorzuziehen.
- ✓ Und nicht zuletzt phosphatarme Kalkreaktorgranulate verwenden.

Durch folgende Methoden können die Phosphatsenken verstärkt werden:

- ✓ Erhöhung des Phosphatverbrauchs durch mehr zooxanthellate Korallen, Algen und durch mehr Beleuchtung und Strömung.
- ✓ Erhöhung des Phosphatverbrauchs durch mehr Bakterioplankton (Bio-Pellets, POC+Globuli) in Ultra-Low-NP-Systemen.
- ✓ Fällreaktion mit Calciumhydroxid (Kalkwassermethode). Hierbei sollten die Fällprodukte regelmäßig abgesaugt werden, da eine Freisetzung von Phosphat aus Bodenschlamm durch Bakterien möglich ist (GLASER 2003, HÜSTER 1997).
- ✓ Fällreaktionen mit Eisen-, Lanthanverbindungen (BROCKMANN 2017, KNOP 2009) oder forcierte Kalkfällung mit Zugabe von Kristallisationskernen (LUTHER & PAWLOWSKY 1998b). Die Anwendung von Lanthan kann auf Grund der beschriebenen Toxizität jedoch problematisch sein (HUA et al. 2017).
- ✓ Adsorbermaterialien auf Eisen- und Aluminiumbasis sind im Regelfall effektiv in der Entfernung von Phosphat, können jedoch zum Eintrag unerwünschter Stoffe (insb. Aluminium) führen und sind zudem kostenintensiv. Es sollte zudem beachtet werden, dass eine zu rasche Senkung von Phosphat zu akuten Problemen bei Korallen führen kann. Deshalb sind diese Produkte vorsichtig einzusetzen, um den Tieren Zeit zu geben, sich an die niedrigeren Konzentrationen anzupassen.
- ✓ Der Einsatz von Stahlwolle, der einige Jahre im Internet als supergünstige Methode propagiert wurden, sollte nicht verwendet werden. Ungewollte Reaktionen können zu Fischverlusten führen. Ob die potentielle Bedrohung auf den gleichen Mechanismen

wie die der Fällmethoden beruhen oder schädliche Legierungsbestandteile in der Stahlwolle (LUTHER & PAWLOWSKY 1998b) ursächlich sind, ist unklar.

9 Sicherheit rund um den Kalkreaktor

- Jedes **elektrische Gerät** in Verbindung mit Meerwasser stellt ein Risiko da. Um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten, sollte die Bedienungsanleitung auf jeden Fall beachtet werden. Wartungsarbeiten sollte man immer nur mit **gezogenem Netzstecker** durchführen. Der Stromkreis, an dem die Aquarientechnik angeschlossen wird, sollte unbedingt mit einem **Fehlerstromschalter** 30 mA abgesichert sein.
  Bei einigen Kalkreaktormodellen mit innen liegender Pumpe wurde der Netzstecker abgeschnitten und durch einen anschraubbaren ersetzt. Dieses Gerät entspricht nicht mehr den Sicherheitspunkten der CE-Verordnung und sollte auf keinen Fall in Betrieb genommen werden.
  Optimal sind Systeme mit Niederspannungspumpen.

Abb. 37.: Fehlerstromschalter können Leben retten. Aquarientechnik sollte unbedingt mit diesem Gerät abgesichert werden. Es gibt auch Mehrfachsteckerleisten mit integriertem Fehlerstromschalter zur nachträglichen Ausrüstung.

- Benutzen Sie mehrere Stromkreisläufe, um bei einem Auslösen des FIs durch ein Gerät nicht die komplette Aquarientechnik außer Betrieb zu setzen.
- Am Aufstellort sollte unbedingt darauf geachtet werden, dass genügend **Luftzirkulation** vorhanden ist. Bei unzureichendem Luftaustausch und einem kleinen Leck in der CO_2-Versorgung kann das Gas, das schwerer ist als Luft, sich sammeln und zur Erstickung führen. Insbesondere in Kellern und bei großen CO_2-Flaschen sollte dieser Punkt beachtet werden. Zur Absicherung kann eine CO_2-Warnanlage installiert werden, die bei erhöhtem **CO_2-Gehalt** die CO_2-Zufuhr stoppt und/oder Alarm schlägt.
- Bei **defekter pH-Wertregelung** (Messkette, Elektronik, Magnetventil) kann es passieren, dass dauernd Kohlendioxid dem Reaktor zugeführt wird. Um bei einer solchen Störung nicht sofort den Aquarienbestand zu verlieren, ist es ratsam, die CO_2-Blasenmenge so einzustellen, dass der Soll-pH-Wert gerade eben erreicht wird - das Magnetventil also die meiste Zeit geöffnet ist. Dieser Punkt kann jedoch nur bei kontinuierlich betriebenen Reaktoren beachtet werden. Bei diskontinuierlichen Systemen, die zwischenzeitlich entlüftet werden müssen, kann diese Vorsichtsmaßnahme nicht getroffen werden, weil die erneute Füllung mit Kohlendioxid schnell geschehen sollte.

Abb. 38.: Ein externer Blasenzähler (Schauglas) ist unverzichtbar für die Einstellung der korrekten Kohlendioxidmenge - einige Reaktoren haben integrierte Zähler.

Es ist zu beachten, dass die Messkette dieser Regelung immer regelmäßig kalibriert und ersetzt wird (RAMSCH 1997). Ebenfalls sind die pH-Pufferlösungen mindestens einmal pro Jahr auszutauschen.

Für alle Fälle kann aber der folgende Punkt zur Sicherheit genutzt werden.

- Eine **pH-Wertregelung im Aquarium** kann so eingestellt werden, dass bei Unterschreitung des Minimum-pH-Wertes (z.B. 7,9) die CO_2-Zufuhr mit einem weiteren Magnetventil gestoppt wird (diese Regelung hat nichts mit der internen Kalkreaktorregelung zu tun!). Diese Sicherheitsmaßnahme hilft nicht nur bei Störfällen sondern auch bei falscher Einstellung des Kalkreaktors. Schnell hat man das Wasserzulaufventilchen zur Wartung aufgedreht und danach vergessen wieder zu drosseln. Der Effekt ohne Sicherheitsmaßnahme kann dramatisch ausfallen. Insbesondere bei sehr großen Aquarien sollte die doppelte Sicherung installiert werden.
- Kalkreaktoren mit **CO_2-Zirkulierung** (geschlossene Systeme) sind nicht so sicher wie „offene Systeme“, die keine CO_2-Wiederverwertung aufweisen. Bei offenen Systemen kann die Kreislaufpumpe des Kalkreaktors nicht durch Gasblasen gestoppt werden. Wenn bei geschlossenen Systemen die Pumpe für längere Zeit trocken läuft, kann sie zerstört werden. Ausnahme sind die geschlossenen Systeme mit Kolonne und Niveausteuerung.
- Jede CO_2-Versorgung sollte ein **Rückschlagventil** beinhalten – diese können jedoch sehr leicht komplett ausfallen oder nur ein wenig Rückfluss verursachen. Ein zweites hintereinander geschaltetes Rückschlagventil reduziert das Risiko. Eine sehr einfache, aber leider nur selten durchgeführte Sicherheitsmaßnahme ist die „**Sicherheitsschleife**“. Dazu wird hinter dem Rückschlagventil aber vor dem Kalkreaktor der CO_2-Schlauch mindestens 1 Meter (besser mehr) nach oben und anschließend wieder nach unten geführt. So hat es das Wasser schwerere, die teure CO_2-Armaturen und -Magnetventile zu erreichen und zu zerstören.
  Es sollten unbedingt nur Rückschlagventile eingebaut werden, die ausdrücklich für CO_2 geeignet sind – **Ventile für Luft sind untauglich**. CO_2-Rückschlagventile arbeiten mit einem Gegendruck, d.h. man schafft es nicht, durch dieses Ventil mittels Lungenkraft in Durchflussrichtung zu pusten.
  Es muss immer **druckfester Schlauch** (vor dem Magnetventil) benutzt werden: Polyethylen (PE, „Umkehrosmoseschlauch“) und Polyamid (PA) sind die gängigen CO_2-geeigneten Schläuche. Wird der Schlauch von starken Leuchten bestrahlt, deren UV-Strahlung die normalen Materialien schnell porös werden lassen, sollte sogar „Teflon“

(PTFE) oder PVDF benutzt werden. Luftschläuche aus Weich-PVC sind nicht geeignet – sie halten dem Druck von 1-2 bar auf Dauer nicht stand.

- Viele Kalkreaktoren, insbesondere die für kleine Aquarien, benötigen einen **stabilen Wasserzulauf** mit sehr geringem Volumenstrom (weniger als 1 Tropfen pro Sekunde). Mit einem einfachen Ventil ist das dauerhaft nicht einzustellen, weil kleinste Partikel im Wasser bereits die kleine Öffnung im Ventil verstopfen. Die Lösung ist eine dauerlauffähige **Dosierpumpe** – allerdings ist diese Lösung nicht ganz billig. Eine Alternative sind **Kleinfilter** vor dem Einstellventilchen (Abb. 39.). Diese filtrieren die Partikel z.B. mit Filterwatte heraus, damit sie nicht mehr vor die Ventilöffnung gelangen und diese verstopfen. Wartungsintervalle von mehreren Monaten für diese kleinen Filter sind möglich.
  Kalkreaktoren, die ihr Wasser mittels Injektor selbst ansaugen, haben sich nach unserer Erfahrung nicht bewährt – die Wasserleistung ist nicht konstant genug.
  – Übrigens: die Partikelbelastung aus einem **Bypass** (Abzweig aus der Druckseite der Hauptpumpe; Cross-Flow-Prinzip) ist geringer, als wenn das Zulaufwasser des Reaktors mit einer extra Pumpe gefördert wird.

Abb. 39.: Kleinfilter mit Filterwatte als Vorfiltration für einen Minikugelhahn

- **Reaktoren mit pH-Messkette** müssen auf jeden Fall öfter gewartet werden. Mindestens einmal pro Monat sollte die pH-Messkette kalibriert werden (sauber arbeiten; keine überalterten Pufferlösungen! Mehr zur pH-Messkettenwartung in RAMSCH 1997). Sollte sich der Messwert während der Kalibrierung nur noch sehr langsam einstellen, sollte die pH-Messkette ausgetauscht werden: Messketten sind Verbrauchsmaterialien und sollten regelmäßig (spätestens alle 2 Jahre) ausgetauscht werden. Eine falsche Messung führt zwangsläufig zu einer falschen Regelung und damit zu Funktionsstörungen. Bei Reaktoren **mit Niveausteuerung** (z.B. AquaCare, DaStaCo) ist eine interne pH-Wertmessung nicht erforderlich, es wird automatisch immer der tiefste erreichbare pH-Wert eingestellt.

Abb. 40.: Niveauschalter an der CO_2-Kolonne steuert die Kohlendioxidzufuhr des Reaktors.

10 Die Kombination Kalkreaktor und Kalkwasser

Oft wird vom gleichzeitigen Betrieb von Kalkreaktor und Kalkwasser (BALLING 1993, BALLING 1996) abgeraten, weil beide Methoden angeblich gegeneinander arbeiten (SEBRALLA 2000). Eine Kombination von Kalkreaktor und Kalkwasser ist grundsätzlich möglich (AQUA-CARE 2012a, AQUACARE 2012b, BROCKMANN & JANSE 2008, GLASER 2003, RAMSCH & SELLNER 2000), wenn auch in einigen wenigen Fälle nicht sinnvoll. Auch die gleichzeitige Dosierung von Härtesalzen (BALLING 1996) ist bei Beachtung der allgemeinen Wasserchemie möglich. Folgende Grundsätze sollte jedoch eingehalten werden:

- Die Ausgänge von Kalkreaktor und Kalkwasserzugabe dürfen sich nicht an der **gleichen Stelle** befinden. Es kann zur Calciumcarbonatausfällungen kommen, die nur Energie und Kohlendioxid gekostet haben, aber für das Aquarium nichts bringen (von einer Phosphatfällung einmal abgesehen). Alternativ können die Zugabe von Kalkwasser und Kalkreaktorwasser auch **zeitlich voneinander getrennt** sein, sofern der Kalkreaktor genügend Leistung bei Intervallbetrieb aufbringt.
- Wenn der Kalkreaktor genügend Leistung aufbringen kann, sollte er nur **während der Beleuchtungsphase** laufen, um den natürlichen pH-Anstieg durch die Photosynthese, bei der überdurchschnittlich CO_2 durch Algen und Zooxanthellen der Korallen verbraucht wird, zu verringern. Nachts sollte der Kalkwasserreaktor/-behälter laufen. Dann wird überdurchschnittlich Kohlendioxid ins Wasser abgegeben. Mit dieser Methode sind sehr geringere pH-Wertschwankungen (niedriger delta-pH-Wert) während des Tagesablaufes zu erwarten.
- Ist der pH-Wert des Aquariumwassers zu hoch, sollte auf die Kalkwasserzugabe verzichtet oder die Neutralisierung des Kalkreaktos vermindert werden. Der Kalkreaktor sollte bei zu tiefem pH-Wert außer Betrieb genommen werden.

Diese Regeln haben vor den folgenden Priorität!

Ist zu wenig Calcium aber genügend Karbonathärte im Wasser vorhanden, sollte die Kalkwassermethode verstärkt werden (alternativ kann die Calciumkomponenten der BALLING-Methode verwendet werden). Die Karbonathärte wird im Allgemeinen nicht durch die Zugabe von Kalkwasser verändert (außer bei hohen CO_2-Konzentrationen im Aquarium).

- Ist zu wenig Karbonathärte im Wasser aber genügend Calcium vorhanden, sollte die Kalkwassermethode reduziert und die Leistung des Kalkreaktors erhöht werden. Alternativ kann die Hydrogencarbonatkomponente der BALLING-Methode erhöht dosiert werden.
- In allen Fällen muss die Magnesiumkonzentration im richtigen Bereich liegen, sonst kann eine Calciumanpassung nahezu unmöglich sein. Magnesium ist ein Fällinhibitor und verhindert bei richtiger Konzentration ein vorzeitiges Ausfällen von Calciumcarbonat.

11 Zusammenfassung

Der Kalkreaktor ist bereits über 20 Jahre alt und doch sind immer noch Modelle auf dem Markt, die nicht ordentlich arbeiten und unsicher Gelöstkalk produzieren.

Bei fehlerfreier Konstruktion, richtiger Einstellung und der Verwendung eines guten Kalkmaterials kann ein Kalkreaktor mit wenig Wartung sicher den geforderten Bedarf der kalkbedüftigen Tiere decken, ohne pH-Stürze im Aquarium zu verursachen.

12 Danksagung

Wir bedanken uns beim Forschungsteam ISAC = Improved Sexual & Asexual Coral-Reproduction (AquaCare, Gladbeck; Advanced Ceramics, Uni-Bremen; Mikrobiologisches Labor Lohmeier, Münster; ZMT Leibniz-Zentrum für Marine Tropenforschung, Bremen) und der AiF, Berlin, für die Unterstützung, ohne die dieser Artikel nicht möglich geworden wäre.

Ebenfalls bedanken wir uns für die Untersuchungen der Proben aus den Löse- und Waschversuchen mittels ICP-OES und die kritischen Anmerkungen bei Dr. Christoph Denk, Oceamo.com

13 Literatur

AQUACARE 2012a: Methoden zur Erhöhung von Calcium und Karbonathärte im Meerwasseraquarium. Internet: http://aquacare.de/index.php/aquaristik/aquaristik-info/tipps-tricks/41-wasserchemie/138-methoden-haerte.html

AQUACARE 2012b: Gesamthärte – Karbonathärte – Calcium – Magnesium (eine Übersicht). Internet: http://aquacare.de/index.php/aquaristik/aquaristik-info/tipps-tricks/41-wasserchemie/137-haerte-uebersicht.html

BALLING, H.-W. 1993: Kalkwasser in der Meeraquaristik. D. Aqua. U. Terr. Z. (DATZ) 12: 809.

BALLING, H.-W. 1996: Riffaquarium: Spurenelemente und Calciumhydrogencarbonat. D. Aqua. U. Terr. Z. (DATZ) 5: 306.

BINGMAN, C. 1997: Calcium carbonate for CaCO3/CO2 reactors: more than meets the eye. Aquarium Frontiers. August, 1997.

BROCKER, W.S. 1991: Der Stoffkreislauf des Ozeans. In: Biologie der Meere. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl..

BROCKMANN, D. 1995: Wer die Wahl hat, hat die Qual – Ein kritischer Vergleich gebräuchlicher Calcium-Dosierverfahren. Das Aquarium 317 (11): 27-33.

BROCKMANN, D. 2017: Phosphatentfernung durch Lanthan - ein Erfahrungsbericht. Koralle 18 (3): 64-69.

BROCKMANN, D., JANSE, M. 2008: Calcium and carbonate in closed marine aquarium systems. In: Advances in coral husbanry in public aquariums. Public aquarium husbandry series, vol. 2. R.J. Leewis and M. Janse (eds.), Burgers' Zoo, Arnhem: 133-142.

CHEN, T. & YU, K. 2011: P/Ca in coral skeleton as a geochemical proxy for seawater phosphorus variation in Daya Bay, northern South China Sea. Marine Pollution Bulletin 62 (10): 2114-2121.

DELBEEK, C, SPRUNG, J. 1996: Das Riffaquarium. 1. Auflage. Grove: Ricordea Publishing Inc..

ERZ, K. 1998: Kalkwasser oder Kalkreaktor? Das Aquarium 344 (2): 36-37.

FOSSA, S. A., NILSEN, A. J. 2001: Korallenriff-Aquarium. Band 1: Grundlagen für den erfolgreichen Betrieb eines Korallenriff-Aquariums. Bornheim: Schmettkamp. 4. Auflage.

GESSERT, L. 1997: Kalkzugabe im Meerwasseraquarium. D. Aqu. u. Terr. Z. (DATZ) 50, **8**: 517-518.

GLASER, A. 2003: Kalkwasser und Kalkreaktor – eine gute Kombination. Der Meerwasser Aquarianer 7 (4): 68-69.

HEBBINGHAUS, R. 1994: Der Löbbecke Kalkreaktor. D. Aqu. u. Terr. Z. (DATZ) (8): 517-522.

HEBBINGHAUS, R. 1995: Einige Ergänzungen zum Löbbecke-Kalkreaktor. D. Aqua. U. Terr. Z. (DATZ) 4: 266.

HILLER, G. 2001: Alternative Calcium Reactor Substrates. http://www.fishchannel.com/saltwater-aquariums/aquarium-frontiers/calcium-reactor-substrates.aspx

HILLER, G. 2003: Short Take: Calcium Reactor Substrate - Phosphate Levels. www.advancedaquarist.com

HOLMES-FARLEY, R. 2003: Aquarium Chemistry: Magnesium and strontium in limewater. www.advancedaquarist.com

HOLMES-FARLEY, R. 2006: A simplified guide to the relationship between calcium, alkalinity, magnesium and pH. www.reefkeeping.com. Stand: 06.2017

Hua, D., Wang, J., Yu, D., Liu, J. 2017: Lanthanum exerts acute toxicity and histopathological changes in gill and liver tissue of rare minnow (Gobiocypris rarus). Ecotoxicology **26,** 1207–1215. https://doi.org/10.1007/s10646-017-1846-8

HÜSTER, R. 1997: Phosphatanstieg, Kalkwasser und Kalkreaktor. Das Aquarium 336 (6): 29-31.

KNOP, D. 1997: Betr.: Phosphatanstieg, Kalkreaktoren. D. Aqu. u. Terr. Z. (DATZ) (2): 132.

KNOP, D. 2009: Phosphat ade, oder Lanthan in der Korallenriffaquaristik. Koralle 57 (3): 58-65.

LAVIGNE, M., MATTHEWS, K.A., GROTTOLI, A.G., COBB, K.M., ANAGNOSTOU, E., CABIOCH, G., SHERRELL, R.M. 2009: Coral skeleton P/Ca proxy for seawater phosphate: Multi-colony calibration with a contemporaneous seawater phosphate record. Geochimica et Cosmochimica Acta 74 (4): 1282-1293.

LUTHER, T., PAWLOWSKY, E. 1997: Stichwort “Phosphat”. Teil 1: die Rolle des Phosphats im Korallenriff-Aquarium unter Berücksichtigung der Anwendung von Kalkreaktoren. Das Aquarium 341 (11): 40-46.

PALUDA, K. 1996: Betr.: Riffaquarium. D. Aqu. u. Terr. Z. (DATZ) 49 (11): 742-743.

RAMSCH, B. 1997: Der pH-Wert und seine Meßverfahren. DAS AQUARIUM Teil 1: Definition und Pufferkapazität **3**: 50-54. Teil 2: Chemische Bestimmung des pH-Wertes mit Indikatoren. **4**: 50. Teil 3: Potentiometrische Bestimmung des pH-Wertes mit pH-sensitiven Meßketten. **5**: 50-52. Teil 4: Besondere Meßsituationen - eine Frage der Meßketten und des Meßsystems. **6**: 51-54. Teil 5: Wartung von Meßketten.**7**: 26-28 .Teil 6: Qualitätskriterien für pH-Meßketten und -Meßgeräte. **8**: 52-53.

RAMSCH, B., SELLNER, B.R. 1996: Der Kohlenstoffkreislauf. D. Aqu. u. Terr. Z. (DATZ) Teil 1: **6**: 398 - 401, Teil 2: **7**: 441 - 443.

RAMSCH, B., SELLNER, B.R. 2000: Karbonathärte in der Meerwasseraquaristik. Koralle 1 (3): 64-66.

SEBRALLA, L. 2000: Kalkwasser – Kalkreaktor – Pro und Contra. http://archiv.korallenriff.de/artikel-kalk.html, Stand: 05.2017.

SELLNER, B & RAMSCH, B. 2000: Rote-Schmieralgen-Gefahr bei niedriger Karbonathärte? D. Aqua. U. Terr. Z. (DATZ) 12: 36.

SHOTYK, W., IMMENHAUSER-POTTHAST, I., VOGEL, H.A. 1995: Determination of nitrate, phosphate and organically bound phosphorus in coral skeletons by ion chromatography.

WOLFF, H.D. 1997: Betr.: Phosphatanstieg und Kalkreaktoren. D. Aqu. u. Terr. Z. (DATZ) (5): 334-335.

ZÖLLNER, A., ILMBERGER, K. 2000: Der rotierenden Kalkreaktor. Der Meerwasser-Aquarianer, 4: 40-41.

14 Analysedaten

14.1 Gemessene Konzentrationen der Kalkproben, Teil 1

Probenbeschreibung	**Ca**	**C**	**O**	**P**	**PO4**	**Mg**	**Sr**	**B**
"HCl-lösliches"								
Korallenbruch grob, Indonesien	402.500 µg/l	120.625 µg/l	482.042 µg/l	477,0 µg/l	1.462,6 µg/l	19.700 µg/l	5.340 µg/l	86,2 µg/l
Korallenbruch fein, Indonesien (gleicher Importeur)	362.600 µg/l	108.668 µg/l	434.257 µg/l	145,0 µg/l	444,6µg/l	8.000 µg/l	6.027 µg/l	46,4 µg/l
Muschelbruch (Internetshop)	380.000 µg/l	113.882 µg/l	455.096 µg/l	253,0 µg/l	775,7 µg/l	200 µg/l	1.816 µg/l	n.n.
Turbo -Granulat (Sintermaterial)	392.800 µg/l	117.718 µg/l	470.425 µg/l	76,0 µg/l	233,0 µg/l	1.300 µg/l	90 µg/l	n.n.
$CaCO_3$ weiß grob	417.800 µg/l	125.210 µg/l	500.366 µg/l	46,0µg/l	141,0 µg/l	1.100 µg/l	79 µg/l	n.n.
$CaCO_3$ weiß fein	391.700 µg/l	117.389 µg/l	469.108 µg/l	58,0µg/l	177,8 µg/l	900 µg/l	64 µg/l	n.n.
$CaCO_3$ grau	411.100 µg/l	123.203 µg/l	492.342 µg/l	82,0 µg/l	251,4 µg/l	1.500 µg/l	149 µg/l	n.n.
$CaCO_3$ 4,5 µm	390.000 µg/l	116.879 µg/l	467.072 µg/l	311,0 µg/l	953,6 µg/l	600 µg/l	74 µg/l	n.n.
H_2CO_3-Lösliches								
Soll-LF = 1000 µS/cm (entspricht ca. 28°dKH)	**Ca**	**C**	**O**	**P**	**PO4**	**Mg**	**Sr**	**B**
Korallenbruch grob, Indonesien	201.600 µg/l	60.418 µg/l	241.440 µg/l	2.713,0 µg/l	8.318,6 µg/l	12.800 µg/l	1029 µg/l	n.n.
Korallenbruch fein, Indonesien	180.300 µg/l	54.034 µg/l	215.931 µg/l	424,0 µg/l	1.300,1 µg/l	16.000 µg/l	3.177 µg/l	781,6 µg/l
Muschelbruch	280.800 µg/l	84.153 µg/l	336.292 µg/l	261,0 µg/l	800,3 µg/l	300 µg/l	1.937 µg/l	n.n.
Turbo -Granulat	165.400 µg/l	49.569 µg/l	198.086 µg/l	5,0 µg/l	15,3 µg/l	1.200 µg/l	337 µg/l	n.n.
$CaCO_3$ weiß grob	180.700 µg/l	54.154 µg/l	216.410 µg/l	5,0 µg/l	15,3 µg/l	800 µg/l	75 µg/l	n.n.
$CaCO_3$ weiß fein	249.500 µg/l	74.773 µg/l	298.806 µg/l	99,0 µg/l	303,6 µg/l	500 µg/l	53 µg/l	n.n.
$CaCO_3$ grau	210.900 µg/l	63.205 µg/l	252.578 µg/l	5,0 µg/l	15,3 µg/l	1.500 µg/l	133 µg/l	n.n.
$CaCO_3$ 4,5 µm	324.600 µg/l	97.279 µg/l	388.747 µg/l	79,0 µg/l	242,2 µg/l	1.200 µg/l	199 µg/l	n.n.

14.2 Gemessene Konzentrationen der Kalkproben, Teil 2

Probenbeschreibung	**Ba**	**Cr**	**Co**	**Fe**	**Cu**	**Li**	**Mn**	**Mo**
"HCl-lösliches"								
Korallenbruch grob, Indonesien	114,3 µg/l	14,1 µg/l	0,6 µg/l	283,4 µg/l	6,1 µg/l	n.n.	86,9 µg/l	1,5 µg/l
Korallenbruch fein, Indonesien (gleicher Importeur)	106,9 µg/l	2,1 µg/l	n.n.	62,2 µg/l	1,4 µg/l	24,0 µg/l	121 µg/l	n.n.
Muschelbruch (Internetshop)	122,8 µg/l	1,6 µg/l	0,5 µg/l	1.682,2 µg/l	0,4 µg/l	21,0 µg/l	44,7 µg/l	1,5 µg/l
Turbo -Granulat (Sintermaterial)	109,2 µg/l	0,8 µg/l	0,7 µg/l	378,2 µg/l	0,5 µg/l	n.n.	126,9 µg/l	n.n.
$CaCO_3$ weiß grob	111,7 µg/l	0,3 µg/l	n.n.	93,4 µg/l	n.n.	n.n.	486 µg/l	1,6 µg/l
$CaCO_3$ weiß fein	106,8 µg/l	0,8 µg/l	n.n.	198,2 µg/l	0,8 µg/l	28,0 µg/l	101,9 µg/l	1,2 µg/l
$CaCO_3$ grau	108,2 µg/l	0,4 µg/l	0,6 µg/l	141,7 µg/l	n.n.	n.n.	155,5 µg/l	1,6 µg/l
$CaCO_3$ 4,5 µm	102,6 µg/l	2,3 µg/l	n.n.	40,1 µg/l	n.n.	n.n.	14,0µg/l	1,4 µg/l
H_2CO_3-Lösliches								
Soll-LF = 1000 µS/cm (entspricht ca. 28°dKH)	**Ba**	**Cr**	**Co**	**Fe**	**Cu**	**Li**	**Mn**	**Mo**
Korallenbruch grob, Indonesien	62,0 µg/l	1,1 µg/l	1,7 µg/l	14,7 µg/l	3,2 µg/l	n.n.	364,0 µg/l	2,8 µg/l
Korallenbruch fein, Indonesien	13,3 µg/l	1,6 µg/l	4,0 µg/l	5,0 µg/l	8,8 µg/l	24,0 µg/l	55,3 µg/l	3,6 µg/l
Muschelbruch	58,3 µg/l	0,5 µg/l	4,1 µg/l	1,2 µg/l	2,1 µg/l	34,0 µg/l	82,9 µg/l	n.n.
Turbo -Granulat	152,7 µg/l	1,2 µg/l	0,7 µg/l	n.n.	n.n.	41,0 µg/l	0,6 µg/l	1,1 µg/l
$CaCO_3$ weiß grob	124,8 µg/l	n.n.	5,4 µg/l	n.n.	n.n.	30,0 µg/l	09 µg/l	1,1 µg/l
$CaCO_3$ weiß fein	69,0 µg/l	n.n.	0,6 µg/l	2,7 µg/l	1,3 µg/l	n.n.	74,0 µg/l	1,4 µg/l
$CaCO_3$ grau	125,6 µg/l	0,2 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.	29,0 µg/l	9,5 µg/l	1,1 µg/l
$CaCO_3$ 4,5 µm	41,7 µg/l	0,3 µg/l	n.n.	1,0 µg/l	1,0 µg/l	n.n.	0,3µg/l	2,8 µg/l

14.3 Gemessene Konzentrationen der Kalkproben, Teil 3

Probenbeschreibung	**Ni**	**Rb**	**V**	**Zn**	**Sn**	**Al**	**Bi**	**Pb**
"HCl-lösliches"								
Korallenbruch grob, Indonesien	1,1 µg/l	n.n.	4,7 µg/l	37,5 µg/l	3,8 µg/l	239,4 µg/l	9,2 µg/l	17,2 µg/l
Korallenbruch fein, Indonesien (gleicher Importeur)	n.n.	n.n.	2,1 µg/l	19,5 µg/l	n.n.	47,4 µg/l	n.n.	n.n.
Muschelbruch (Internetshop)	n.n.	n.n.	3,7 µg/l	24,5 µg/l	n.n.	75,4 µg/l	n.n.	74,9 µg/l
Turbo -Granulat (Sintermaterial)	2,8 µg/l	n.n.	2,4 µg/l	36,6 µg/l	4,5 µg/l	281,8 µg/l	n.n.	17,6 µg/l
$CaCO_3$ weiß grob	1,6 µg/l	n.n.	1,8 µg/l	35,1 µg/l	n.n.	30,3 µg/l	n.n.	17,5 µg/l
$CaCO_3$ weiß fein	2,3 µg/l	n.n.	2,1 µg/l	34,5 µg/l	4,1 µg/l	18,1µg/l	n.n.	n.n.
$CaCO_3$ grau	1,1 µg/l	n.n.	2,0 µg/l	32,9 µg/l	3,4 µg/l	18,5 µg/l	n.n.	n.n.
$CaCO_3$ 4,5 µm	1,1 µg/l	n.n.	2,7 µg/l	31,9 µg/l	5,3 µg/l	14,6 µg/l	n.n.	n.n.
H_2CO_3-Lösliches								
Soll-LF = 1000 µS/cm (entspricht ca. 28°dKH)	**Ni**	**Rb**	**V**	**Zn**	**Sn**	**Al**	**Bi**	**Pb**
Korallenbruch grob, Indonesien	8,2 µg/l	n.n.	2,4 µg/l	20,4 µg/l	n.n.	9,0 µg/l	n.n.	n.n.
Korallenbruch fein, Indonesien	n.n.	n.n.	2,0 µg/l	30,5 µg/l	4,7 µg/l	12,9 µg/l	n.n.	n.n.
Muschelbruch	n.n.	n.n.	1,9 µg/l	18,9 µg/l	6,8 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.
Turbo -Granulat	1,2 µg/l	n.n.	1,6 µg/l	1,5 µg/l	n.n.	n.n.	10,7µg/l	n.n.
$CaCO_3$ weiß grob	4,0 µg/l	n.n.	1,5 µg/l	1,5 µg/l	7,8 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.
$CaCO_3$ weiß fein	1,1 µg/l	n.n.	1,5 µg/l	29,2 µg/l	4,5 µg/l	5,0µg/l	n.n.	n.n.
$CaCO_3$ grau	3,5 µg/l	n.n.	1,4 µg/l	1,3 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
$CaCO_3$ 4,5 µm	0,7 µg/l	n.n.	2,7 µg/l	17,0 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

14.4 Gemessene Konzentrationen der Kalkproben, Teil 4

Probenbeschreibung	**Ti**	**Cd**	**La**	**As**	**Si**
"HCl-lösliches"					
Korallenbruch grob, Indonesien	11,1 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.	143,0 µg/l
Korallenbruch fein, Indonesien (gleicher Importeur)	1,5 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.	81,0 µg/l
Muschelbruch (Internetshop)	5,7 µg/l	n.n.	n.n.	9,4 µg/l	191,0 µg/l
Turbo -Granulat (Sintermaterial)	9,5 µg/l	n.n.	3,1 µg/l	n.n.	254,0 µg/l
$CaCO_3$ weiß grob	1,0 µg/l	n.n.	n.n.	9,5 µg/l	7,0 µg/l
$CaCO_3$ weiß fein	n.n.	n.n.	3,1 µg/l	n.n.	n.n.
$CaCO_3$ grau	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
$CaCO_3$ 4,5 µm	n.n.	1,2 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.
H_2CO_3-Lösliches					
Soll-LF = 1000 µS/cm (entspricht ca. 28°dKH)	**Ti**	**Cd**	**La**	**As**	**Si**
Korallenbruch grob, Indonesien	n.n.	n.n.	n.n.	9,0 µg/l	114,0 µg/l
Korallenbruch fein, Indonesien	n.n.	n.n.	n.n.	10,0 µg/l	312,0 µg/l
Muschelbruch	n.n.	n.n.	n.n.	10,6 µg/l	85,0 µg/l
Turbo -Granulat	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	223,0 µg/l
$CaCO_3$ weiß grob	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	80,0 µg/l
$CaCO_3$ weiß fein	n.n.	n.n.	n.n.	10,2 µg/l	38,0 µg/l
$CaCO_3$ grau	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
$CaCO_3$ 4,5 µm	n.n.	n.n.	n.n.	11,1 µg/l	12,0 µg/l

14.5 Gemessene Konzentrationen der Waschproben, Teil 1

"HCl-lösliches"	Ca	C	O	P	PO4	Mg	Sr	B
nur RO-Waschen kurz (2,25 mS/cm)	382.100 µg/l	114.512 µg/l	457.611 µg/l	104,0 µg/l	318,9 µg/l	1.000 µg/l	7.611 µg/l	46,3 µg/l
nur RO-Waschen (< 50 µS/cm)	371.700 µg/l	111.395 µg/l	445.155 µg/l	119,0 µg/l	364,9 µg/l	1.600 µg/l	6.999 µg/l	45,0 µg/l
H2O2-Waschen (50°C)	365.500 µg/l	109.537 µg/l	437.730 µg/l	146,0 µg/l	447,7 µg/l	800 µg/l	6.989 µg/l	37,2 µg/l
HCl-Waschen	375.400 µg/l	112.504 µg/l	449.587 µg/l	95,0µg/l	291,3 µg/l	700 µg/l	7.090 µg/l	49,3 µg/l
NaOH-Waschen (50°C)	376.300 µg/l	112.773 µg/l	450.664 µg/l	122,0 µg/l	374,1 µg/l	800 µg/l	7.179 µg/l	42,0 µg/l
NaOH+HCl-Waschen	369.600 µg/l	110.765 µg/l	442.640 µg/l	189,0 µg/l	579,5 µg/l	800 µg/l	7.077 µg/l	44,5 µg/l
H_2CO_3-Lösliches	**Ca**	**C**	**O**	**P**	**PO4**	**Mg**	**Sr**	**B**
nur RO-Waschen kurz (2,25 mS/cm)	339.400 µg/l	101.715 µg/l	406.472 µg/l	1.013,0 µg/l	3.106,1 µg/l	62.700 µg/l	1.648 µg/l	203,3 µg/l
nur RO-Waschen (< 50 µS/cm)	247.300 µg/l	74.113 µg/l	296.171 µg/l	1.145,0 µg/l	3.510,8 µg/l	18.800 µg/l	1.549µg/l	294,2 µg/l
H2O2-Waschen (50°C)	270.300 µg/l	81.006 µg/l	323.717 µg/l	3.444,0 µg/l	10.560,0 µg/l	15.400 µg/l	1.807 µg/l	776 µg/l
HCl-Waschen	264.200 µg/l	79.178 µg/l	316.411 µg/l	895,0µg/l	2.744,2 µg/l	7.600 µg/l	3.059 µg/l	49,0 µg/l
NaOH-Waschen (50°C)	238.800 µg/l	71.566 µg/l	285.992 µg/l	388,0 µg/l	1.189,7 µg/l	26.000 µg/l	2.333 µg/l	62,5µg/l
NaOH+HCl-Waschen	230.600 µg/l	69.109 µg/l	276.171 µg/l	606,0 µg/l	1.858,1 µg/l	5.100 µg/l	2.770 µg/l	381,4 µg/l

14.6 Gemessene Konzentrationen der Waschproben, Teil 2

"HCl-lösliches"	Ba	Cr	Co	Fe	Cu	Li	Mn	Mo
nur RO-Waschen kurz (2,25 mS/cm)	117,9 µg/l	0,8 µg/l	nn.	78,4 µg/l	0,6 µg/l	26,0 µg/l	4,8 µg/l	1,2 µg/l
nur RO-Waschen (< 50 µS/cm)	115,2 µg/l	0,6 µg/l	n.n.	57,3 µg/l	n.n.	n.n.	4,0 µg/l	n.n.
H2O2-Waschen (50°C)	119,2 µg/l	0,9 µg/l	n.n.	238,2 µg/l	0,9 µg/l	n.n.	12,6 µg/l	1,5 µg/l
HCl-Waschen	114,6 µg/l	n.n.	n.n.	77,1 µg/l	0,4 µg/l	22,0µg/l	6,9 µg/l	1,4 µg/l
NaOH-Waschen (50°C)	122,6 µg/l	0,7 µg/l	n.n.	67,1 µg/l	0,9 µg/l	n.n.	5,6 µg/l	1,1 µg/l
NaOH+HCl-Waschen	112,4 µg/l	0,8 µg/l	0,6 µg/l	166,7 µg/l	0,7 µg/l	n.n.	4,6 µg/l	n.n.
H_2CO_3-Lösliches	**Ba**	**Cr**	**Co**	**Fe**	**Cu**	**Li**	**Mn**	**Mo**
nur RO-Waschen kurz (2,25 mS/cm)	37,8 µg/l	0,3 µg/l	nn.	3,6 µg/l	3,5 µg/l	n.n.	87,9 µg/l	1,8 µg/l
nur RO-Waschen (< 50 µS/cm)	40,6 µg/l	0,7 µg/l	n.n.	7,1µg/l	11,3 µg/l	n.n.	88,2 µg/l	2,6 µg/l
H2O2-Waschen (50°C)	39,0 µg/l	2,1 µg/l	n.n.	2,6 µg/l	7,1µg/l	n.n.	111,0 µg/l	2,3 µg/l
HCl-Waschen	36,4 µg/l	0,5 µg/l	0,6 µg/l	2,7 µg/l	1,5 µg/l	n.n.	40,4 µg/l	5,3 µg/l
NaOH-Waschen (50°C)	40,2 µg/l	0,8 µg/l	0,9 µg/l	9,2 µg/l	5,1 µg/l	n.n.	162,6 µg/l	1,1 µg/l
NaOH+HCl-Waschen	28,7 µg/l	0,5 µg/l	0,8 µg/l	7,6 µg/l	18 µg/l	n.n.	71,8 µg/l	1,6 µg/l

14.7 Gemessene Konzentrationen der Waschproben, Teil 3

"HCl-lösliches"	**Ni**	**Rb**	**V**	**Zn**	**Sn**	**Al**	**Bi**	**Pb**
nur RO-Waschen kurz (2,25 mS/cm)	n.n.	n.n.	1,5 µg/l	28,5 µg/l	5,6 µg/l	44,1 µg/l	n.n.	n.n.
nur RO-Waschen (< 50 µS/cm)	n.n.	n.n.	1,4 µg/l	26,2 µg/l	4,2 µg/l	33,1 µg/l	n.n.	n.n.
H2O2-Waschen (50°C)	n.n.	n.n.	2,0 µg/l	32,2 µg/l	3,9 µg/l	122,3 µg/l	n.n.	n.n.
HCl-Waschen	n.n.	n.n.	1,3 µg/l	30,8 µg/l	n.n.	47,2 µg/l	n.n.	n.n.
NaOH-Waschen (50°C)	n.n.	n.n.	1,6 µg/l	33,5 µg/l	4,8 µg/l	46,6 µg/l	n.n.	n.n.
NaOH+HCl-Waschen	n.n.	n.n.	1,3 µg/l	31,1 µg/l	n.n.	126,8 µg/l	n.n.	n.n.
H_2CO_3-Lösliches	**Ni**	**Rb**	**V**	**Zn**	**Sn**	**Al**	**Bi**	**Pb**
nur RO-Waschen kurz (2,25 mS/cm)	n.n.	n.n.	3,8 µg/l	17,1 µg/l	5,6 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.
nur RO-Waschen (< 50 µS/cm)	n.n.	n.n.	3,1 µg/l	35,6 µg/l	n.n.	5,3 µg/l	n.n.	n.n.
H2O2-Waschen (50°C)	3,7 µg/l	n.n.	3,2 µg/l	28,3 µg/l	6,8µg/l	n.n.	n.n.	n.n.
HCl-Waschen	n.n.	n.n.	2,8 µg/l	14,6 µg/l	6,6 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.
NaOH-Waschen (50°C)	n.n.	n.n.	2,4 µg/l	59,3 µg/l	7,1 µg/l	9,9 µg/l	n.n.	n.n.
NaOH+HCl-Waschen	n.n.	n.n.	2,4 µg/l	10,6 µg/l	3,7 µg/l	11,6 µg/l	n.n.	n.n.

14.8 Gemessene Konzentrationen der Waschproben, Teil 4

"HCl-lösliches"	**Ti**	**Cd**	**La**	**As**	**Si**
nur RO-Waschen kurz (2,25 mS/cm)	1,0 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.	40,0 µg/l
nur RO-Waschen (< 50 µS/cm)	1,5 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.	27,0 µg/l
H2O2-Waschen (50°C)	3,0 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.	181,0 µg/l
HCl-Waschen	1,0 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.	63,0 µg/l
NaOH-Waschen (50°C)	1,0 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.	50,0 µg/l
NaOH+HCl-Waschen	2,7 µg/l	n.n.	n.n.	n.n.	189,0 µg/l
H_2CO_3-Lösliches	**Ti**	**Cd**	**La**	**As**	**Si**
nur RO-Waschen kurz (2,25 mS/cm)	n.n.	n.n.	n.n.	11,2 µg/l	1.348,0 µg/l
nur RO-Waschen (< 50 µS/cm)	n.n.	n.n.	n.n.	10,9 µg/l	211,0 µg/l
H2O2-Waschen (50°C)	n.n.	n.n.	n.n.	13,4 µg/l	168,0 µg/l
HCl-Waschen	n.n.	n.n.	n.n.	12,8 µg/l	154,0 µg/l
NaOH-Waschen (50°C)	n.n.	n.n.	n.n.	10,7 µg/l	341,0 µg/l
NaOH+HCl-Waschen	n.n.	n.n.	n.n.	10,9 µg/l	137,0 µg/l