

Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatetechnik

Technische Universität München

Blasenbildung von in Flüssigkeiten gelösten Gasen

Sven Fischer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. E. Geiger
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. K. Sommer
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. H. Weisser

Die Dissertation wurde am 30.10.2001 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 23.11.2001 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatetechnik der Technischen Universität München in Weihenstephan unter der Leitung von Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer in der Zeit von 1996 bis 2001.

An dieser Stelle möchte ich mich für die Unterstützung aller bedanken, die die Anfertigung der vorliegenden Arbeit ermöglicht haben. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Professor Sommer für die wissenschaftliche Betreuung und die zahlreichen wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Horst Weisser, Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Weiterhin danke ich allen Kollegen des Lehrstuhls, meinen Diplomanden und studentischen Mitarbeitern für ihre Hilfsbereitschaft und das große Engagement. Sie haben einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herzlich möchte ich Frau PD Dr.-Ing. habil. Annette Schwill-Miedaner danken, die mich schon als Semesterarbeiter für den Lehrstuhl gewonnen und die ganze Zeit über unterstützt hat.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Gerhard Hauser für die äußerst angenehme und wertvolle Zusammenarbeit am Lehrstuhl und die vielen anregenden Diskussionen.

Meiner lieben Frau Beate, die mich in der Phase des „Zusammenschreibens“ weitestgehend von allen anfallenden Arbeiten entlastet und mir zudem tatkräftig geholfen hat, danke ich ganz besonders.

Diese Arbeit widme ich meinen Eltern Christa und Wolfgang Fischer. Sie haben mich immer in meinen Vorhaben unterstützt und dadurch das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglicht. Dafür bin ich ihnen sehr dankbar.

Obertraubling, im Oktober 2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
2	Theorie	3
2.1	Grundlagen der Blasenbildung.....	3
2.1.1	Blasenkeim	3
2.1.2	Mikroblase.....	4
2.1.3	Keimbildung.....	4
2.1.3.1	Klassische homogene Keimbildungstheorie	5
2.1.3.2	Klassische heterogene Keimbildungstheorie	6
2.1.4	Homogene Blasenbildung	7
2.1.5	Heterogene Blasenbildung	8
2.1.6	Blasenbildung an vorhandenen Keimen.....	9
2.1.6.1	Gasblasen	9
2.1.6.2	Gasreste	10
2.1.7	Stabilität von Blasen.....	11
2.1.8	Gushing	15
2.1.9	Visualisierung von Blasenkeimen.....	16
2.2	Grenzflächenerscheinungen	17
2.2.1	Benetzungseigenschaften	18
2.2.2	Gaseinschluss an festen Oberflächen.....	20
2.2.3	Einfluss der Benetzbarkeit auf die Blasengröße	21
2.2.3.1	Hydrophile Oberfläche oder kleiner Kontaktwinkel.....	21
2.2.3.2	Hydrophobe Oberfläche oder großer Kontaktwinkel.....	22
2.2.4	Grenzflächenaktivität	23
2.2.4.1	Gleichgewichtsbelegung	24
2.2.4.2	Adsorptionskinetik	25
2.3	Grundlagen der Stoffaustauschvorgänge	29
2.3.1	Löslichkeit von Gasen.....	29
2.3.2	Dampfdruck.....	32
2.3.3	Kohlensäureformen	34
2.3.4	Stofftransport im Ungleichgewicht.....	35
2.3.5	Stoffaustausch im ruhenden System	35
2.3.6	Stoffaustausch im bewegten System.....	36

2.3.6.1	Zweifilmtheorie.....	36
2.3.6.2	Penetrationstheorie.....	39
2.3.6.3	Sherwoodgleichungen für den Stoffübergang.....	39
2.4	Berechnung des Blasenwachstums.....	45
2.4.1	Expansion durch Absenkung des Systemdrucks.....	45
2.4.1.1	Einfluss der Oberflächenspannung.....	46
2.4.2	Zustand der Übersättigung.....	47
3	Material und Methoden.....	50
3.1	Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung.....	50
3.1.1	Statische Oberflächenspannung.....	50
3.1.2	Dynamische Oberflächenspannung.....	51
3.1.3	Blasenalter und Oberflächenalter.....	52
3.2	Versuche zum Aufschäumverhalten.....	53
3.2.1	Aufbau der Messeinrichtung.....	53
3.2.1.1	Gasversorgung.....	54
3.2.1.2	Temperaturmessung.....	54
3.2.1.3	Druckmessung.....	55
3.2.1.4	pH-Wert-Bestimmung.....	55
3.2.2	Versuchsdurchführung.....	55
3.2.2.1	Aufkarbonisieren ohne Schütteln.....	55
3.2.2.2	Aufkarbonisieren durch Schütteln.....	55
3.3	Partikelgrößenmessung mittels Photonenkorrelationsspektroskopie.....	56
3.3.1	Prinzip der Photonenkorrelationsspektroskopie.....	56
3.3.1.1	Rayleigh-Bereich.....	57
3.3.1.2	Fraunhofer Bereich.....	57
3.3.1.3	Übergangsbereich.....	57
3.3.2	Aufbau.....	57
3.3.2.1	Messeinrichtung.....	57
3.3.2.2	Druckmessküvette.....	58
3.3.3	Messparameter der PCS.....	58
3.3.3.1	Laserleistung.....	58
3.3.3.2	Experimental Duration.....	58
3.3.3.3	Sample Time.....	58
3.3.3.4	Rate.....	59

3.3.3.5	Spezifische Messrate	59
3.3.3.6	Blende.....	59
3.3.3.7	Autokorrelationsfunktion	59
3.3.3.8	Mittlerer Durchmesser.....	60
3.3.4	Durchführung der Messungen.....	61
3.3.4.1	Hopfenextraktlösungen	61
3.3.4.2	Gushingbier	61
3.3.4.3	Konzentration der Messlösung.....	61
3.3.4.4	Messungen ohne Druck.....	61
3.3.4.5	Messungen unter Druck	62
3.3.4.6	Statistische Auswertung der Daten	62
3.4	Blasenbildung an Feststoffoberflächen	63
4	Ergebnisse und Diskussion.....	65
4.1	Dynamische Oberflächenspannung.....	65
4.1.1	Gaseinfluss	65
4.1.2	Biere mit unterschiedlichen Alkoholgehalten	66
4.1.3	Einfluss der Malzinhaltstoffe.....	68
4.1.4	Einfluss der Hopfeninhaltsstoffe	69
4.1.5	Einfluss von Ethanol	70
4.1.6	Einfluss von höheren Alkoholen	72
4.1.7	Einfluss der Strukturisomerie.....	74
4.1.8	Einfluss von Glycerin.....	75
4.1.9	Untersuchung eines Alkoholgemisches	76
4.2	Aufschäumverhalten.....	79
4.2.1.1	Metallionen.....	79
4.2.1.2	Isomerisierter Hopfenextrakt.....	80
4.2.1.3	Isomerisierter Hopfenextrakt und Partikeln	80
4.3	Partikelgrößenmessungen.....	81
4.3.1	Hopfenextraktlösung	81
4.3.2	Gushingbier	86
4.4	Berechnung des Blasenwachstums.....	88
4.4.1	Blasenwachstum durch Absenkung des Systemdrucks.....	88
4.4.2	Kritischer Blasendurchmesser.....	89
4.4.3	Blasenwachstum durch Diffusion	92

4.4.4	Einfluss der Partikelgröße auf die Aktivität von Gasresten	98
4.4.5	Abschätzung der Keimanzahl.....	100
4.5	Blasenbildung an Feststoffoberflächen	104
5	Schlussfolgerungen	113
6	Zusammenfassung.....	117
7	Literaturverzeichnis.....	119

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Blasenbildung durch Dichtefluktuationen.....	6
Abb. 2.2	Einteilung der Blasenbildung in de novo Bildung und Bildung an bereits vorhandenen Keimen.....	8
Abb. 2.3	Einteilung der Blasenbildung in homogen und heterogen.....	9
Abb. 2.4	Lokalisation von Gasresten.....	10
Abb. 2.5	Modell variierender Permeabilität zur Stabilisierung von Mikroblasen nach Yount [36].....	13
Abb. 2.6	Vektorielle Definition der Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten und Festkörpern nach Dörfler [51].....	17
Abb. 2.7	Der Kontaktwinkel θ eines Dreiphasensystems bei einer Kapillaren.....	19
Abb. 2.8	a) Vorrückende Flüssigkeitsfront einer Flüssigkeit über einer Vertiefung nach Bankoff [53]. b) Zurückweichende Flüssigkeitsfront aus einer Vertiefung (unterschiedliche Flüssigkeiten) nach Bankoff [53]......	20
Abb. 2.9	Ausdehnung einer Blase auf einer a) hydrophilen und b) hydrophoben Oberfläche.....	22
Abb. 2.10	Verhalten der oberflächenaktiven Substanzen auf einer Mikroblase bei Kompression.....	24
Abb. 2.11	Randbedingungen für die Belegung einer neu gebildeten Phasengrenzfläche.....	27
Abb. 2.12	Anschauungsmodell mit Nomenklatur a) Ungleichgewicht b) Gleichgewicht.....	29
Abb. 2.13	Absorptionskoeffizient ξ_i von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser über der Temperatur ϑ nach Rammert [25]......	31
Abb. 2.14	Absorptionskoeffizient ξ_{CO_2} von Kohlendioxid in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur ϑ nach Rammert [62].....	32
Abb. 2.15	Dampfdruck von Wasser und von Ethanol-Wassergemischen bei unterschiedlichen Temperaturen nach Lange [65]......	34
Abb. 2.16	Anteile der Kohlensäureformen an der Gesamtkohlensäure in Abhängigkeit vom pH-Wert bei $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ nach Schulze [66]......	35
Abb. 2.17	Zweifilmtheorie nach Lewis und Whitman [68]......	38

Abb. 2.18	Stoffübergangskoeffizient im Übergangsbereich starrer zu beweglichen Blasen für CO ₂ - in Wasser-Glycerin Lösung; $\vartheta = 25\text{ °C}$ nach Liepe [30].....	42
Abb. 2.19	Sherwoodzahlen in Abhängigkeit vom Blasendurchmesser für $Re \leq 1$ bei Bier. Parameter des Modellbieres: $\vartheta = 20\text{ °C}$; $\Delta\rho = 1013\text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6\text{ mPas}$; $Sc = 890$	43
Abb. 2.20	Sherwood-Zahlen in Abhängigkeit vom Blasendurchmesser bei Bier. Parameter des Modellbieres: $\vartheta = 20\text{ °C}$; $\Delta\rho = 1013\text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6\text{ mPas}$; $Sc = 890$	45
Abb. 3.1	Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Wilhelmy-Methode.	50
Abb. 3.2	Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung mit der Blasen-druckmethode.	51
Abb. 3.3	Druckverlauf während einer Messung der dynamischen Oberflächenspannung mit der Methode des maximalen Blasendrucks nach Ohlerich [80].	53
Abb. 3.4:	Messzelle für Aufschäumversuche.....	54
Abb. 4.1	Gaseinfluss auf die dynamischen Oberflächenspannungen von Wasser, Bier und Sekt mit Konfidenzintervallen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$	65
Abb. 4.2	Dynamische Oberflächenspannungen mit Konfidenzintervallen von Bieren mit unterschiedlichen Alkoholgehalten bei $\vartheta = 20\text{ °C}$	66
Abb. 4.3	Dynamische Oberflächenspannungen mit Konfidenzintervallen von alkoholfreien Bieren bei $\vartheta = 20\text{ °C}$	68
Abb. 4.4	Dynamische Oberflächenspannungen ungehopfter Würze mit Konfidenzintervallen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$	68
Abb. 4.5	Dynamische Oberflächenspannungen verschiedener Hopfenextrakt-Lösungen und Einsatzkonzentrationen mit Konfidenzintervallen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$	69
Abb. 4.6	Zeitabhängigkeit der statischen Oberflächenspannung einer isomerisierten Hopfenextrakt-Lösung gegen Luft und Kohlendioxid mit Konfidenzintervallen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$	70
Abb. 4.7	Dynamische Oberflächenspannung von Ethanol-Lösungen verschiedener Konzentrationen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$	71
Abb. 4.9	Vergleich von unterschiedlichen Alkohol-Lösungen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$	72
Abb. 4.10	Einfluss der Strukturisomerie auf die dynamische Oberflächenspannung von Propanol bei $\vartheta = 20\text{ °C}$. Werte von n-Propanol mit Linien verbunden (geschlossene Symbole), Werte von i-Propanol ohne Linien (offene Symbole).	75

Abb. 4.12	Dynamische Oberflächenspannung von Glycerin-Lösungen mit Konfidenzintervallen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$	76
Abb. 4.13	Vergleich dynamischer Oberflächenspannungen alkoholhaltiger Flüssigkeiten mit Konfidenzintervallen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$	78
Abb. 4.14	Mittlere Durchmesser verschiedener Ansätze isomerisierter Hopfenextrakt-Lösungen mit Konfidenzintervallen.....	82
Abb. 4.15	Partikelgrößenverteilung einer Hopfenextraktlösung mit Konfidenzintervallen und Einfluss von Druck bzw. Schütteln unter Druck.....	84
Abb. 4.16	Berechnete Werte für die Veränderung des Blasendurchmessers bei Kompression um $\Delta p = 3,0\text{ bar}$; $\vartheta = 20\text{ °C}$; $c_{\text{CO}_2} = 7,4\text{ g/l}$; $p_1 = 4,3\text{ bar}$; ($s = \sigma$).....	85
Abb. 4.17	Maximal mögliche Kompression von Blasen bei einem Differenzdruck von $\Delta p = 3,0\text{ bar}$ und einer Oberflächenspannung von $\sigma = 0\text{ mN/m}$	85
Abb. 4.18	Partikelgrößenmessungen von Gushingbier mit Konfidenzintervallen unter Druck und drucklos gemessen; $c_{\text{CO}_2} = 4,5\text{ g/l}$; $x_{\text{eth}} = 5,2\text{ vol \%}$; $\vartheta = 20\text{ °C}$	87
Abb. 4.19	Partikelgrößenverteilungen von gealtertem Gushingbier mit Konfidenzintervallen unter Druck und drucklos gemessen; $c_{\text{CO}_2} = 4,5\text{ g/l}$; $x_{\text{eth}} = 5,2\text{ vol \%}$; $\vartheta = 20\text{ °C}$	88
Abb. 4.20	Blasendurchmesser im Gleichgewicht und nach Entspannung auf $p_{\text{sys},1} = 1\text{ bar}$ für verschiedene Oberflächenspannungen $\vartheta = 20\text{ °C}$; $c_{\text{CO}_2} = 5,6\text{ g/l}$; $p_{\text{sys},0} = 3,3\text{ bar}$; ($s = \sigma$).....	89
Abb. 4.21	Kritische Blasendurchmesser in Abhängigkeit der Oberflächenspannung für verschiedene Druckdifferenzen Δp ; ($D_p = \Delta p$).....	90
Abb. 4.22	Abhängigkeit des kritischen Blasendurchmessers von der Temperatur für verschiedene Kohlendioxidkonzentrationen c_{CO_2} bei Bier; $\sigma^* = 42\text{ mN/m}$, $x_{\text{eth}} = 5,0\text{ vol \%}$	91
Abb. 4.23	Abhängigkeit des kritischen Blasendurchmessers von der Temperatur für verschiedene Kohlendioxidkonzentrationen c_{CO_2} bei Bier; $\sigma_{\text{comp}} = 10\text{ mN/m}$; $x_{\text{eth}} = 5,0\text{ vol \%}$	92
Abb. 4.24	Aktivität von Blasenkeimen bei unterschiedlichen Ausgangsblasendurchmessern; Parameter des Modellbieres: $\sigma_0 = 0\text{ mN/m}$; $\sigma^* = 42\text{ mN/m}$; $c_{\text{CO}_2} = 6,0\text{ g/l}$; $x_{\text{eth}} = 5,0\text{ vol \%}$; $\vartheta = 25\text{ °C}$; $p_{\text{ges}}^* = 4,0\text{ bar}$; $\rho = 1015\text{ kg/m}^3$; $\Delta\rho = 1013\text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6\text{ mPas}$	94

Abb. 4.25	Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Blasendurchmessers nach Gl. (2.79) für Bsp. 1) $d_{Bl,0} = 100 \text{ nm}$, Bsp. 2) $d_{Bl,0} = 200 \text{ nm}$, Bsp. 3) $d_{Bl,0} = 220 \text{ nm}$ Parameter des Modellbieres: $\sigma_0 = 0 \text{ mN/m}$; $\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$; $c_{CO_2} = 6,0 \text{ g/l}$; $x_{eth} = 5,0 \text{ vol \%}$; $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $p^*_{ges} = 4,0 \text{ bar}$; $\rho = 1015 \text{ kg/m}^3$; $\Delta\rho = 1013 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6 \text{ mPas}$	95
Abb. 4.26	Verhalten einer Blase mit Ausgangsblasendurchmesser Bsp. 1) $d_{Bl,0} = 100 \text{ nm}$; Bsp. 2) $d_{Bl,0} = 200 \text{ nm}$ Bsp. 3) $d_{Bl,0} = 220 \text{ nm}$ in Abhängigkeit der Zeit. Parameter des Modellbieres: $\sigma_0 = 0 \text{ mN/m}$; $\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$; $c_{CO_2} = 6,0 \text{ g/l}$; $x_{eth} = 5,0 \text{ vol \%}$; $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $p^*_{ges} = 4,0 \text{ bar}$; $\rho = 1015 \text{ kg/m}^3$; $\Delta\rho = 1013 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6 \text{ mPas}$	96
Abb. 4.27	Ausgangsblasendurchmesser in Abhängigkeit der Temperatur, die beim Entlasten auf $p_{sys,1} = 1 \text{ bar}$ den kritischen Durchmesser überschreiten, für verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen. Parameter des Modellbieres: $\sigma_0 = 0 \text{ mN/m}$; $\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$; $x_{eth} = 5,0 \text{ vol \%}$; $\rho = 1015 \text{ kg/m}^3$; $\Delta\rho = 1013 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6 \text{ mPas}$	97
Abb. 4.28	Ausgangsblasendurchmesser in Abhängigkeit der Temperatur, die beim Entlasten auf $p_{sys,1} = 1 \text{ bar}$ den kritischen Durchmesser überschreiten, für verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen. Parameter des Modellbieres: $\sigma_0 = 10 \text{ mN/m}$; $\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$; $x_{eth} = 5,0 \text{ vol \%}$; $\rho = 1015 \text{ kg/m}^3$; $\Delta\rho = 1013 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6 \text{ mPas}$	98
Abb. 4.29	Aktivität von Gasresten an Partikeln unterhalb des kritischen Blasendurchmessers; a) hydrophiles Partikel b) hydrophobes Partikel.	100
Abb. 4.30	Einfluss des Ausgangsblasendurchmessers $d_{Bl,0}$ auf die Keimanzahl zur Bildung von $V_{gas} = 10 \text{ cm}^3$. Parameter des Modellbieres: $\vartheta = 20^\circ\text{C}$; $\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$; $x_{eth} = 5,0 \text{ vol \%}$; $\rho = 1015 \text{ kg/m}^3$; $\Delta\rho = 1013 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6 \text{ mPas}$	101
Abb. 4.31	Keimanzahl zur Bildung eines Gasvolumens von $V_{gas} = 10 \text{ cm}^3$ in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Kohlendioxidkonzentrationen. $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$; $x_{eth} = 5,0 \text{ vol \%}$; $\rho = 1015 \text{ kg/m}^3$; $\Delta\rho = 1013 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6 \text{ mPas}$	102
Abb. 4.32	Keimanzahl zur Bildung eines Gasvolumens von $V_{gas} = 10 \text{ cm}^3$ über der Zeit für verschiedene Temperaturen. $c_{CO_2} = 4,5 \text{ g/l}$; $x_{eth} = 5,0 \text{ vol \%}$	103
Abb. 4.33	Blasen an einer Plexiglasoberfläche nach $t = 10 \text{ min}$, a) Kohlendioxid Versuch 1, b) Stickstoff Versuch 4.	105
Abb. 4.34	Blasenwachstum einzelner anhaftender Kohlendioxidblasen und berechnete Verläufe für verschiedene Ausgangsblasendurchmesser und Drücke. Versuch 1: $Sh = 2$; $\sigma^* = 71 \text{ mN/m}$; $\vartheta = 28,8 \text{ }^\circ\text{C}$	106
Abb. 4.35	Blasenwachstum einzelner anhaftender Stickstoffblasen und berechnete Verläufe. Versuch 2-4; $Sh = 2$; $\sigma = 71 \text{ mN/m}$	107

Abb. 4.36	Anzahl aufsteigender Blasen mit Konfidenzintervallen im Zeitraum von $2 \text{ min} < t < 36 \text{ min}$; Versuche 1-4.	108
Abb. 4.37	Anzahl aufsteigender Blasen pro Zeiteinheit in der Zylinderzelle. Versuch 1: Kohlendioxid, $\sigma^* = 71 \text{ mN/m}$; $p_{\text{sys},1} = 3,9 \text{ bar}$	110
Abb. 4.38	Anzahl aufsteigender Blasen pro Zeiteinheit in der Zylinderzelle. Versuch 2: Stickstoff; $\sigma^* = 71 \text{ mN/m}$; $p_{\text{sys},1} = 3,5 \text{ bar}$	110
Abb. 4.39	Anzahl aufsteigender Blasen pro Zeiteinheit in der Zylinderzelle. Versuch 3: Stickstoff; $\sigma^* = 71 \text{ mN/m}$; $p_{\text{sys},1} = 3,0 \text{ bar}$	111
Abb. 4.40	Anzahl aufsteigender Blasen pro Zeiteinheit in der Zylinderzelle. Versuch 4: Stickstoff; $\sigma^* = 71 \text{ mN/m}$; $p_{\text{sys},1} = 2,5 \text{ bar}$	111

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Aufstiegsgeschwindigkeiten von Blasen in Bier ($\Delta\rho = \text{const.}$, $d_{\text{Bl}} = \text{const.}$)	41
Tabelle 4.1	Löslichkeit von verschiedenen Alkoholen in Wasser	73
Tabelle 4.2	Spezifizierung des Alkoholgemisches	76
Tabelle 4.3	Vergleichbarkeit verschiedener Ansätze von isomerisiertem Hopfenextrakt.....	81
Tabelle 4.4	Mittlere Durchmesser MD einer Hopfenextrakt-Lösung und Einfluss von Druck und Schütteln unter Druck.....	83
Tabelle 4.5	Versuchsparameter zur Blasenbildung an Feststoffoberflächen	104

Formelzeichen und Indizes

Formelzeichen

a		Konfidenz
a_i		Aktivität des Stoffes i
A	m^2	Fläche
Ar		Archimedes-Zahl
c	g/l	Konzentration eines Stoffes in einer Flüssigkeit
c_i	g/l	Konzentration des Stoffes i in einer Flüssigkeit
\tilde{c}	kmol/l	molare Konzentration eines Stoffes
C		Konstante
d	m	Durchmesser
d_{Bl}	m	Blasendurchmesser
$d_{Bl,k}$	m	kritischer Blasendurchmesser
$d_{Bl,0}$	m	Ausgangsblasendurchmesser
\dot{d}_{Bl}	m/s	Wachstums bzw. Lösegeschwindigkeit der Blase
d_{Ki}	m	Kapillarrinnendurchmesser
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient eines Gases in der Flüssigkeit
f_i		Konzentrationsaktivitätskoeffizient des Stoffes i
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
$g_{ln}(k, \Delta t)$		Autokorrelationsfunktion
h	m	Steigung
H	kJ/mol	Verdampfungsenthalpie
j		Laufvariable
J	n/(l h)	Keimbildungsrate
J_{het}	n/(l h)	heterogene Keimbildungsrate
J_{hom}	n/(l h)	homogene Keimbildungsrate
l	m	Länge
k	J/K	Boltzmann-Konstante
k	m/s	Stoffdurchgangskoeffizient
k		Betrag des Wellenvektors
k_{ads}		Geschwindigkeitskonstante für die Adsorption
k_{des}		Geschwindigkeitskonstante für die Desorption
K_F		Flüssigkeitskennzahl
m	kg	Masse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
M	g/mol	Molare Masse
n	mol	Stoffmenge
n		spezifische Messrate
\dot{n}	mol/s	Molstromdichte
n_s		Gesamtmenge an adsorbierten Substanzen
n_m		Brechungsindex des Dispersionsmittels

N		Anzahl der Moleküle
N_A		Avogadro-Zahl
N_A		Anzahl der besetzten Plätze an der Oberfläche, Gl. (2.31)
N_S		Gesamtzahl aller Plätze an der Oberfläche Gl. (2.31)
p	bar	absoluter Druck
p_a	bar	Atmosphärendruck
p_{Bl}	bar	Blasendruck
p_{gas}	bar	Gasdruck
p_{ges}	bar	Gesamtdruck
p_H	bar	Druck in der Blasenhaut
p_{H_2O}	bar	Dampfdruck des Wassers
p_i	bar	Partialdruck eines Stoffes i
p_{in}	bar	Innendruck
p_R	bar	Druck im Reservoir
p_{sys}	bar	Systemdruck
p_U	bar	Umgebungsdruck
P	W	Leistung
P		Wahrscheinlichkeit
r	m	Radius
r		Rate
r_c	m	Vertiefungsradius
r_e	m	Ablösungsradius
R	J/mol·K	allgemeine Gaskonstante
Re		Reynolds-Zahl
s	m	Wandstärke
S		Übersättigung
Sc		Schmidt-Zahl
Sh		Sherwood-Zahl
ST	s	Sample Time
t	s	Zeit
t_m		Wert der Studentschen t-Verteilung für m Freiheitsgrade
T	K	Temperatur
U	m	Umfang
v	m/s	Geschwindigkeit
v_{st}	m/s	Geschwindigkeit im Stokes-Bereich
V	m ³	Volumen
w_f	m/s	Geschwindigkeit
W	J	Arbeit
x	kg/kg	Gewichtsanteil in der Flüssigkeit
X	mol	Gleichgewichtsmolanteil
X_{p1}	mol	Gleichgewichtsmolanteil beim Druck p_1
X_{p2}	mol	Gleichgewichtsmolanteil beim Druck p_2

\hat{y}	vol %	Volumenanteil in der Gasphase
z	m	Relativkoordinate zur Oberfläche
α	°	Streuwinkel
β	°	Vertiefungswinkel
β_l	m ² /s	flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient
γ	mN/m	Grenzflächenspannung
$\gamma_{l,g}$	mN/m	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas
$\gamma_{s,g}$	mN/m	Grenzflächenenergie zwischen Feststoff und Gas
$\gamma_{s,l}$	mN/m	Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Flüssigkeit
Γ	mN/m	Grenzflächenbelegung
Γ	mN/m	Oberflächendruck
δ	m	Grenzschichtdicke
Δ		Differenz
Δc	g/l	Konzentrationsdifferenz
Δ_i		mit dem Stoff i besetzte Fläche (Bedeckungsgrad)
Δp	bar	Druckdifferenz
$\Delta p_{\ddot{u}}$	bar	Überdruck
η	Ns/m ²	dynamische Viskosität
ϑ	°C	Temperatur
θ	°	Kontaktwinkel
θ	°	Oberflächendehnung
λ_0	m	Wellenlänge des Laserlichts
μ_i		chemisches Potential
$\mu_{i,Gr}$		chemisches Potential in der Grenzschicht
$\mu_{i,V}$		chemisches Potential in der Volumenphase
ν	m ² /s	kinematische Zähigkeit
ξ	g/lbar	Absorptionskoeffizient
ρ_g	kg/m ³	Dichte des Gases
ρ_l	kg/m ³	Dichte der Flüssigkeit
σ		Standardabweichung
σ	mN/m	Oberflächenspannung
σ_{comp}	mN/m	Oberflächenspannung einer komprimierten Oberflächen
σ_{dyn}	mN/m	dynamische Oberflächenspannung
σ_{stat}	mN/m	statische Oberflächenspannung
σ^*	mN/m	Oberflächenspannung im Gleichgewicht
Σ		Summe

Indizes

a	atmospheric (atmosphärisch)
ads	Adsorption
A	Avogadro
Bl	Blase
c	cavity (Vertiefung)
d	Dampfdruck
des	Desorption
dyn	dynamisch
Ent	Entlastung
eth	Ethanol
Fl	Flüssigkeit
FS	Fruchtsaft
g	gas (Gas)
gas	Gas
ges	gesamt
G	Volumenphase in der Gasphase
Gr	Grenzschicht
het	heterogen
hom	homogen
H	Haut
H ₂ O	Wasser
i	Stoff i
in	innen
k	kritisch
kor	Korrektur
l	liquid (flüssig, Flüssigkeit)
L	Volumenphase in der Flüssigkeit
min	minimal
max	maximal
NaCl,GS	Salz, Grundstoff oder Gesamtsäure
R	Reservoir
s	solid (fest)
st	Stokes
sys	System
S	surface (Oberfläche)
sac,ex	Zucker und Extrakt
U	Umgebung
V	Volumenphase

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Blasenbildung spielt in vielen biologischen, chemischen und verfahrenstechnischen Prozessen eine bedeutende Rolle. In vielen Fällen ist eine Blasen- und Schaumbildung gewollt, wie zum Beispiel bei der Herstellung von Lebensmitteln wie Brot, Speiseeis, Cremes oder bei Abscheidungsprozessen durch Flotation, Gaswäsche oder Schaumfraktionierung. Durch Blasenbildung und die damit verbundene Schaumbildung kann eine sichere und wirtschaftliche Prozessführung aber auch behindert werden, beispielsweise bei Kochprozessen, Gärprozessen, Umpump-, Abfüll- und Reinigungsvorgängen sowie bei plötzlicher Druckentlastung von mit Gas gesättigten Flüssigkeiten.

Das dramatischste Beispiel für Blasenbildung ist die Eruption des Nyos-Sees in Kamerun 1986, bei der mehr als 1000 Menschen starben. Der Grund für den Ausbruch war eine plötzliche Freisetzung von großen Mengen an Kohlendioxid, das in tiefen Schichten des Sees gelöst war [1]. Auch im menschlichen Körper kann es zu Blasenbildung kommen. Bei der Taucherkrankheit bilden sich durch die zu schnelle Druckabnahme Stickstoffblasen [2].

Blasen entstehen nicht ohne weiteres neu in einer Flüssigkeit. Selbst wenn gelöste Gase darin enthalten sind, ist eine Blasenbildung *de novo* unwahrscheinlich, da dazu extreme Übersättigungen notwendig sind. Um Blasen zu bilden, sind Blasenkeime nötig. Die Struktur und stoffliche Zusammensetzung der Blasenkeime ist noch nicht genügend erforscht. Als Blasenkeime kommen Gasreste an Feststoffpartikeln und an Wandungen oder stabilisierte Mikroblasen in Frage. In beiden Fällen ist die Oberflächenspannung bzw. die Benetzbarkeit von Oberflächen für das mechanische Gleichgewicht von zentraler Bedeutung. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten und die Benetzbarkeit von Oberflächen wird durch das Vorhandensein grenzflächenaktiver Substanzen beeinflusst. Die grenzflächenaktiven Substanzen entscheiden darüber, ob Gasreste oder Mikroblasen in einer Flüssigkeit stabil sind und als Blasenkeime dienen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Blasenbildung genauer zu untersuchen und die physikalischen Ursachen der Phänomene wie Gushing, worunter das spontane Aufschäumen eines Getränks beim Öffnen der Flasche verstanden wird, zu erforschen. Hierzu gehört die Suche nach einem gemeinsamen Mechanismus der Blasenbildung, der unabhängig von der Zusammensetzung eines Getränks immer gleich abläuft.

Im experimentellen Teil der Arbeit wurden Aufschäumversuche mit gashaltigen Flüssigkeiten durchgeführt und die Blasenbildung mit Hilfe von optischen Methoden beobachtet. Weiterhin wurden mittels Photonenkorrelationsspektroskopie Partikelgrößen im Submikronbereich gemessen. Um die dynamischen Vorgänge des Stoffaustauschs und somit des Blasenwachstums oder -schrumpfens zu untersuchen, wurden dynamische Oberflächenspannungen gemessen.

Um zwischen Gasresten und Mikroblasen als mögliche Blasenkeime zu unterscheiden, wurde das Verhalten von Blasenkeimen im Gleichgewicht und nach Druckentlastung modellhaft berechnet. In diesem Zusammenhang ist der kritische Blasendurchmesser von besonderer Bedeutung. Der kritische Blasendurchmesser stellt die Mindestgröße dar, ab der ein Blasenkeim anwächst. Hierzu wurde ein einfaches Modell vorgeschlagen, das dazu beiträgt, die Stabilität von Blasenkeimen und das Verhalten bei Druckentlastung zu erklären. Die physikalischen Parameter Druck, Temperatur, Gaskonzentrationen und Oberflächenspannung wurden variiert und deren Einfluss auf den kritischen Blasendurchmesser aufgezeigt. Somit ist es möglich, die Aktivität von Blasenkeimen zu bestimmen und einen Überblick über Blasenkeimanzahlen zu erhalten. Anhand der experimentellen Ergebnisse wurden die entwickelten Modelle zum Blasenwachstum überprüft und diskutiert.

2 Theorie

2.1 Grundlagen der Blasenbildung

Zunächst kann die Blasenbildung in zwei grundsätzliche Mechanismen eingeteilt werden: die spontane und die erzwungene Blasenbildung [3]. Unter erzwungener Blasenbildung versteht man die Blasenbildung durch das Eindüsen von Gas in eine Flüssigkeit und den mechanischen Eintrag von Blasen durch Rühren, Schütteln usw. Im Folgenden soll aber nur auf die spontane Blasenbildung eingegangen werden. Lubetkin [3] unterscheidet dabei sechs verschiedene Möglichkeiten der spontanen Blasenbildung:

- Homogene Keimbildung
- Heterogene Keimbildung
- Kavitation
- Elektrolyse
- Harvey nuclei
- bereits existierende, stabilisierte freie Blasen

Auf die Blasenbildung durch Kavitation und durch Elektrolyse wird nicht weiter eingegangen, die anderen Möglichkeiten werden in den folgenden Abschnitten erörtert. Da man die verschiedenen Möglichkeiten der Blasenbildung unterschiedlich deutet und gewichtet, ergeben sich teilweise widersprüchliche Aussagen. Einige Ansätze werden deshalb im Einzelnen dargestellt. Andere Begriffe, die in diesem Zusammenhang notwendig sind, müssen zunächst noch definiert werden. Anschließend wird ein Überblick über die verschiedenen Blasenbildungsmechanismen gegeben.

2.1.1 Blasenkeim

Mit Blasenkeim wird eine Gasmasse bezeichnet, die das Anfangsstadium der Blasenbildung darstellt [4]. Das Endstadium der Blasenbildung ist eine makroskopisch sichtbare Blase.

Wird nach der Druckentlastung ein bestimmter Blasendurchmesser, der sogenannte kritische Blasendurchmesser $d_{Bl,k}$ erreicht, wächst der Blasenkeim weiter an. Ein solcher Keim wird als aktiv bezeichnet. Ist der Blasendurchmesser kleiner als der kritische Blasendurchmesser, bleibt der Blasenkeim inaktiv.

Eine strenge Abgrenzung zwischen einem Blasenkeim und einer Blase existiert nicht, weder bezüglich der Form noch bezüglich der Größe [5]. Ein Blasenkeim kann sowohl ein Gasrest in einer Vertiefung bzw. an einer Feststoffpartikel sein, oder es kann sich um eine durch oberflächenaktive Stoffe stabilisierte, sich frei bewegende Mikroblase unterhalb der Sichtbarkeitsgrenze handeln.

2.1.2 Mikroblase

Als Mikroblase wird eine Blase in einem Größenordnungsbereich von wenigen Nanometern bis zu mehreren Mikrometern bezeichnet. Mikroblasen können als Blasenkeime dienen. Von manchen Autoren [6, 7, 8] wird der Begriff auch für sichtbare Blasen gebraucht, deren Durchmesser 100 μm oder mehr beträgt. Im Folgenden wird der Begriff jedoch nur für Blasen bis zu einer Grenze von maximal 10 μm verwendet. Mikroblasen können frei in der Flüssigkeit schweben oder, wenn sie von einer Schicht grenzflächenaktiver Substanzen mit hoher Dichte umgeben sind, aussedimentieren. Nach Mulhearn [9] werden sogar Blasen bis zu einer Größe von $d_{\text{Bl}} = 60 \mu\text{m}$ durch Blasenhäute aus oberflächenaktiven Substanzen in Schwebelage gehalten. Bei Blasen, die nur wenige Nanometer Durchmesser besitzen ist es denkbar, dass aufgrund der Oberflächenspannung das Gas in einem überkritischen Zustand vorliegt [10].

2.1.3 Keimbildung

In der Literatur wird der Begriff Keimbildung (nucleation) unterschiedlich verwendet. Der Grund hierfür ist, dass die Begriffe Keim und Blase nicht immer unterschieden werden. Dementsprechend werden die Begriffe Keimbildung und Blasenbildung oft synonym verwendet. Im Englischen wird die Blasenbildung auch mit „bubble nucleation“ bezeichnet [10]. Es erscheint jedoch sinnvoll, zwischen Keim- und Blasenbildung zu unterscheiden, da der Zeitpunkt der Keimbildung nicht mit dem Zeitpunkt der Blasenbildung zusammenfallen muss.

Jones [10] definiert die Keimbildung (nucleation) als „jeden Prozess, der zu einer autogenen Bildung von Blasen führt“. Er schlägt vier Typen der Keimbildung vor:

Typ 1: klassische homogene Keimbildung

Typ 2: klassische heterogene Keimbildung

Typ 3: pseudoklassische Keimbildung

Typ 4: nicht klassische Keimbildung

In Typ 1 und Typ 2 werden Keime de novo gebildet, wohingegen bei Typ 3 und Typ 4 bereits Keime d. h. Gasreste vorhanden sind. Deshalb wäre hier der Begriff Blasenbildung sinnvoller, da keine Keime gebildet werden, sondern schon vorhanden sind. In dieser Arbeit wird zwischen Keimbildung und Blasenbildung unterschieden. Von Keimbildung wird nur gesprochen, wenn Keime neu gebildet werden.

2.1.3.1 Klassische homogene Keimbildungstheorie

Die ersten Arbeiten aus den dreißiger Jahren zur homogenen Keimbildungstheorie stammen von Volmer und Weber [11], Farkas [12] sowie Becker und Döring [13]. Das sogenannte klassische Modell der homogenen Keimbildung bezieht sich auf reine Stoffsysteme wie z. B. überhitztes Wasser. Homogen deshalb, weil eine absolut reine Flüssigkeit angenommen wird ohne jegliche äußere Störung wie etwa durch feste Wände oder energiereiche Strahlung. Diese Theorie führt zu sehr großen Überhitzungstemperaturen und wurde deshalb fast nie auf Siedeprobleme angewandt.

Der Einfluss von in Flüssigkeit gelöstem Gas auf die homogene Keimbildung wurde von Mori [14] und Forest [15] untersucht. Dabei ergab sich, dass die Wahrscheinlichkeit der Blasenbildung mit zunehmendem Gasgehalt steigt. Solche Übersättigungen werden aber bei karbonisierten Getränken nicht erreicht. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Blase nach dieser Theorie entsteht, ist äußerst gering [15]. Dennoch sollen die theoretischen Grundlagen dargestellt werden.

Die Gasmoleküle in der Flüssigkeit sind statistischen Schwankungen bezüglich ihres Aufenthaltsortes unterworfen. Diese Schwankungen werden als Dichtefluktuationen bezeichnet. Lokale Anhäufungen von CO₂-Molekülen bilden sogenannte Cluster [16]. Diese Cluster sind in einem untersättigten bzw. gesättigten System nicht existenzfähig. Entstehende Cluster erreichen nur geringe Abmessungen und lösen sich wieder auf. In einem übersättigten System

kann jedoch die Zahl der zufällig zusammentreffenden Moleküle groß genug sein, so dass ein Blasenkeim mit kritischem Blasendurchmesser und somit eine Blase entsteht (Abb. 2.1). Wilt [17] stellte fest, dass im Fall der homogenen Keimbildung eine Übersättigung von $p_{CO_2}^*/p_U > 1000$ benötigt wird, um eine Keimbildungsrate von $J_{hom} = 1 \text{ Blase} / (1 \text{ h})$ zu erreichen. Demnach ist die Blasenbildung durch homogene Keimbildung in Getränken ohne Bedeutung.

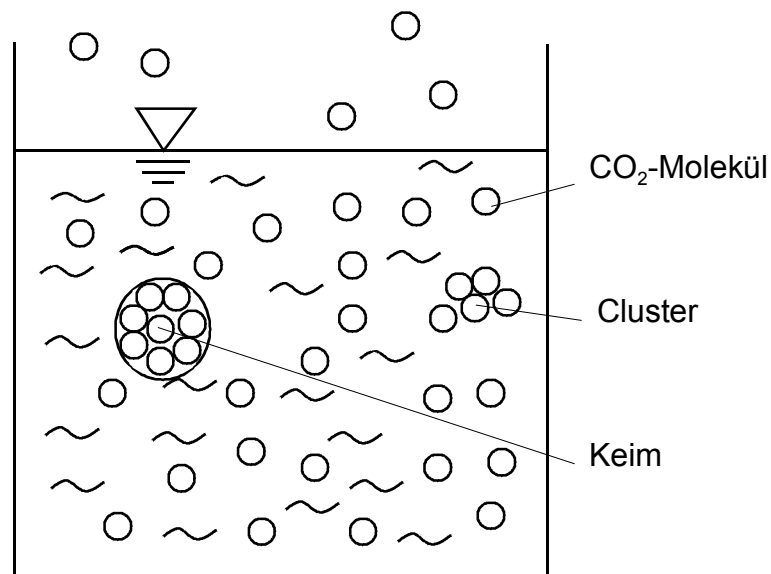


Abb. 2.1 Blasenbildung durch Dichtefluktuationen.

2.1.3.2 Klassische heterogene Keimbildungstheorie

Neben der homogenen Keimbildung gibt es die heterogene Keimbildung, d. h. die Blasenbildung durch Dichtefluktuation an vollständig benetzten Oberflächen oder Partikeln. Oberflächenstrukturen, die die Blasenbildung erleichtern, werden Keimstellen genannt. Burow [18] untersuchte verschiedene Keimstellengeometrien. Dabei wurden idealisierte Keimstellen angenommen und die jeweilige Wahrscheinlichkeit der Blasenbildung berechnet. Versuche mit künstlichen Vertiefungen brachten jedoch keine Übereinstimmung zu den berechneten Werten. Bei Siedebeginn werden bedeutend kleinere Überhitzungen beobachtet. Diese heterogene Keimbildungstheorie kann folglich nicht auf die Praxis übertragen werden. Auch die Anwendung auf gashaltige Flüssigkeiten ist problematisch.

Im Fall der heterogenen Keimbildung ist unter einer Übersättigung von $p_{CO_2}^*/p_U = 20$ keine heterogene Keimbildung möglich [17]. Ryan und Hemmingsen [19] zeigen, dass die Keimbildung an vollständig benetzten Oberflächen nur geringfügig erleichtert wird. Am wahrscheinlichsten ist eine heterogene Keimbildung auf sehr rauher hydrophober Oberfläche.

Im Gegensatz dazu hält Lubetkin [3] die Blasenbildung nach dieser Theorie selbst bei Übersättigungen, wie sie in Getränken vorkommen für wahrscheinlich. Die von ihm angegebene Formel für die heterogene Keimbildung lautet [3]:

$$J_{\text{het}} = C \cdot \exp\left[-16 \cdot \pi \cdot S^3 \cdot f(\theta, \beta) / 3 \cdot k \cdot T(S \cdot p_1)^2\right] \quad (2.1)$$

mit
$$S = \frac{X_{p1}}{X_{p2}} - 1 \quad (2.2)$$

und
$$f(\theta, \beta) = \left[2 - 2 \cdot \sin(\theta - \beta) + \cos \theta \cdot \cos^2(\theta - \beta) / \sin \beta\right] / 4 \quad (2.3)$$

Mit J_{het} wird die heterogene Keimbildungsrate bezeichnet. Sie ist definiert als die Anzahl an gebildeten Blasen pro Zeiteinheit in einem betrachteten Volumen. S ist die in Gleichung (2.2) definierte Übersättigung, wobei X_{p1} dem Gleichgewichtsmolanteil des Gases unter dem Druck p_1 entspricht und X_{p2} dem Gleichgewichtsmolanteil beim Druck p_2 . C ist eine Konstante, die ursprünglich nach Döring [20] für die homogene Keimbildung in einem Einstoffsystem definiert wurde. Die Konstante wurde von verschiedenen Autoren neu definiert [21, 22, 23]. Auf die genaue Darstellung wird mit dem Hinweis auf die jeweilige Literatur verzichtet. Die Änderung der Konstante C auf die Keimbildungsrate J_{het} bei der heterogenen Keimbildung ist klein, verglichen mit dem Einfluss des Kontaktwinkels θ und des Öffnungswinkels einer Vertiefung β . Mit der von Lubetkin [3] vorgeschlagenen Funktion $f(\theta, \beta)$ kann jedoch jede beliebige Keimbildungsrate J_{het} berechnet werden. Der gewählte Ansatz erscheint deshalb für die Berechnung der Keimbildungsrate unzweckmäßig.

Ein Hinweis auf Blasenbildung nach dem heterogenen Keimbildungsmechanismus bei Übersättigungen, wie sie in Getränken vorkommen, wird in [24] gegeben. Dort wird die Anzahl platzender Blasen an der Oberfläche mit Hilfe eines Mikrophons gemessen. Da sich in den Versuchen kein Unterschied zwischen der Zahl an gebildeten Blasen direkt nach Absenkung des Systemdrucks und zu einem späteren Zeitpunkt ergab, wird die Blasenbildung an vorhandenen Gasresten oder Mikroblasen für unwahrscheinlich gehalten. Die Blasen seien deshalb heterogen, das heißt an vollständig benetzten Oberflächen entstanden.

2.1.4 Homogene Blasenbildung

Mit homogener Blasenbildung wird die Blasenbildung bezeichnet, bei der die Keime durch Dichtefluktuationen entstanden sind. Bei der homogenen Blasenbildung sind also im Gleichgewicht keine Keime vorhanden. Die Keimbildung fällt mit der Blasenbildung zusammen.

Die homogene Blasenbildung ist aus oben angeführten Gründen für die meisten technischen Anwendungen ohne Bedeutung.

2.1.5 Heterogene Blasenbildung

Aufgrund unterschiedlicher Definitionen der heterogenen Blasenbildung ergeben sich widersprüchliche Aussagen: so wird z. B. nach Rammert [25] fast keine Blase heterogen gebildet, nach Zuidberg [5] und Thormählen [16] hingegen werden alle Blasen heterogen gebildet. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Blasenbildung im ersten Fall zunächst in de novo gebildete und bereits existierende Keime untergliedert wird (Abb. 2.2), im anderen Fall wird zunächst in homogene und heterogene Blasenbildung (Abb. 2.3) unterteilt.

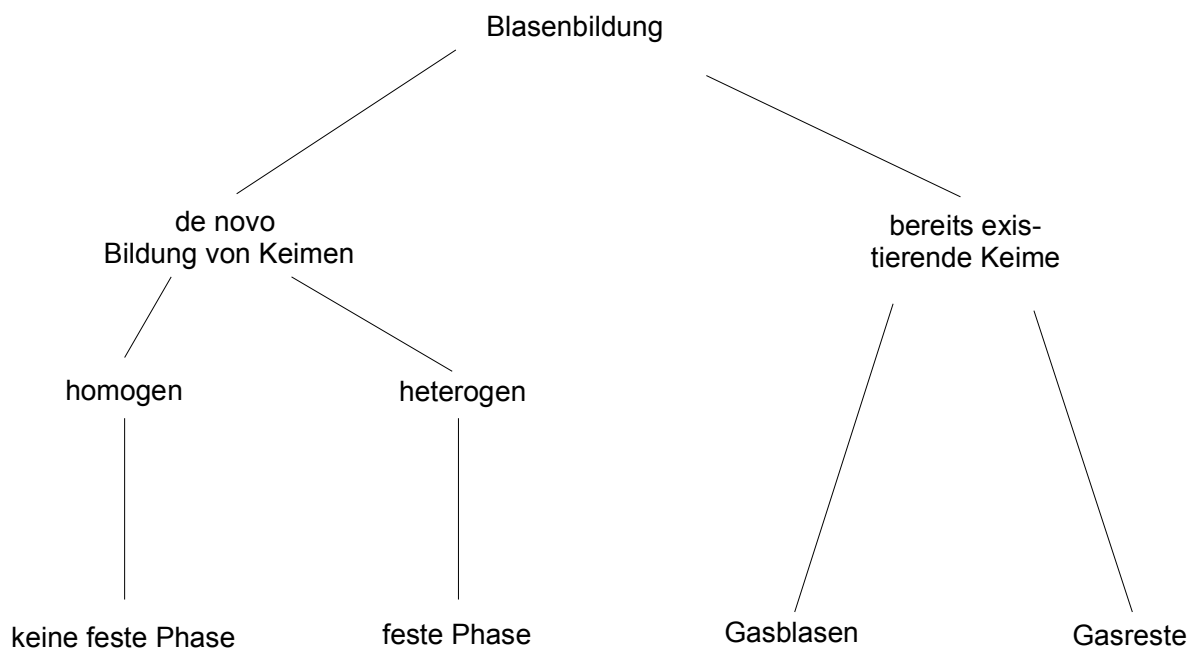


Abb. 2.2 Einteilung der Blasenbildung in de novo Bildung und Bildung an bereits vorhandenen Keimen.

Demnach schließt die heterogene Blasenbildung die Blasenbildung an bereits vorhandenen Keimen mit ein. Die Aussage, dass Blasen an bereits vorhandenen Keimen gebildet werden, gilt jedoch für alle drei Autoren. Da in der klassischen heterogenen Keimbildungstheorie heterogen als Vorhandensein einer vollständig benetzten Wand definiert ist, erscheint die Unterteilung nach Abb. 2.2 sinnvoll. Als heterogen gebildete Blasen werden im Folgenden nur die Blasen bezeichnet, die durch heterogene Keimbildung de novo entstanden sind.

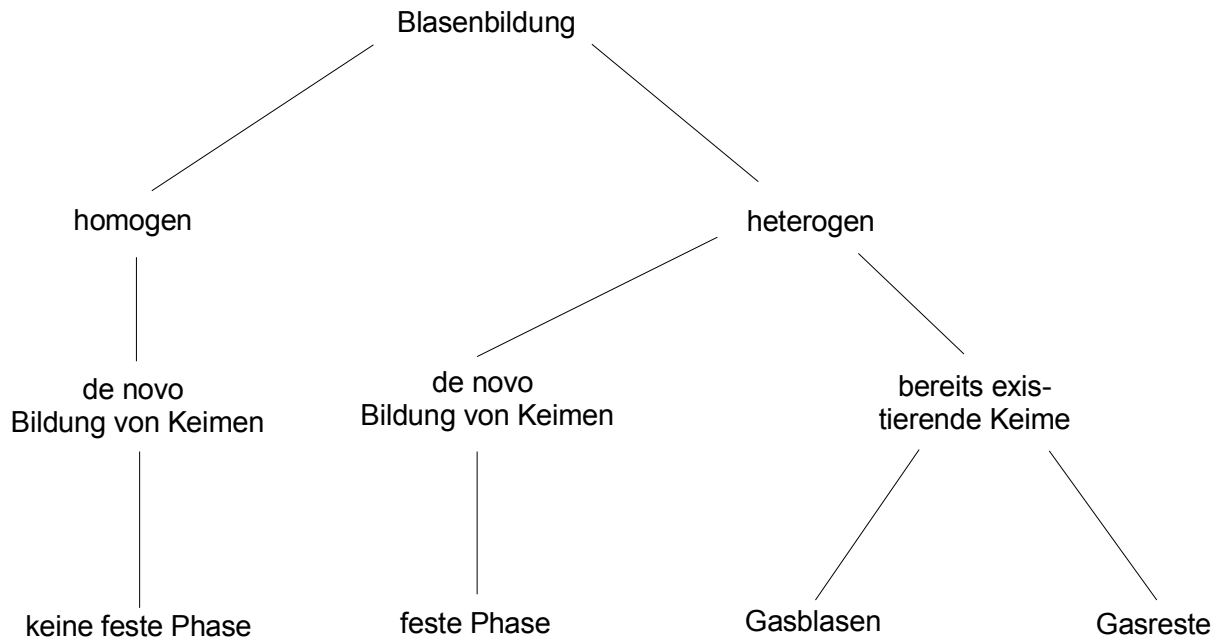


Abb. 2.3 Einteilung der Blasenbildung in homogen und heterogen.

2.1.6 Blasenbildung an vorhandenen Keimen

Der wahrscheinlichste Mechanismus, durch den in technischen Systemen makroskopische Blasen gebildet werden können, ist durch Keime in Form von Gasblasen oder anhaftenden Gasresten. Harvey et al. [4] haben bereits 1944 grundlegende Untersuchungen zu diesem Thema gemacht. Dabei ging es um die Herkunft von Blasen im Blut von Tieren. Hintergrund war die Untersuchung der Taucherkrankheit sowie der Höhenkrankheit. Die in der angelsächsischen Literatur als „Harvey nuclei“ bezeichneten Blasenkeime haften meistens an Feststoffoberflächen, können aber auch frei in der Flüssigkeit schweben [3, 5].

2.1.6.1 Gasblasen

Durch Schütteln einer Flüssigkeit in einer geschlossenen Flasche werden Gasblasen unterschiedlicher Größe gebildet. Je größer eine Blase ist, desto größer ist ihr Auftrieb und desto schneller steigt sie nach oben. Wird eine Flasche mit einem kohlendioxidhaltigen Getränk direkt nach dem Schütteln geöffnet, kommt es zu starkem Aufschäumen. Die eingeschlagenen Blasen dienen dabei als Blasenkeime. Am Druckniveau ändert sich durch das Schütteln der geschlossenen Flasche nichts, vorausgesetzt es herrschte zwischen Gasraum und Flüssigkeit Gleichgewicht. Es ist die große Gasoberfläche der Blasen, die für kurze Diffusionswege und damit für eine schnelle CO_2 -Entbindung sorgt. Nach längerer Wartezeit sind viele Blasen

durch ihren Auftrieb aufgestiegen. Das Getränk hat sich „beruhigt“. Ein Teil der Blasen kann aber über längere Zeit im Getränk verbleiben. So lassen sich im System Wasser/CO₂ noch nach einer Woche Gasentbindungsmechanismen beobachten, die auf stabile Mikroblasen zurückzuführen sind [26]. Einerseits können Blasen durch Adhäsionskräfte an der Behälterwand oder an Feststoffpartikeln haften bleiben, andererseits können Blasen durch Anreicherung von grenzflächenaktiven Stoffen daran gehindert werden, sich aufzulösen. Der Mechanismus, nach dem dies erfolgt, wird unter 2.1.7 erläutert.

2.1.6.2 Gasreste

Gasreste in Oberflächenstrukturen entstehen bei der Ausbreitung der Flüssigkeit über der Grenzfläche. Diese Gasreste schaffen Phasengrenzflächen zwischen der festen, flüssigen und gasförmigen Phase.

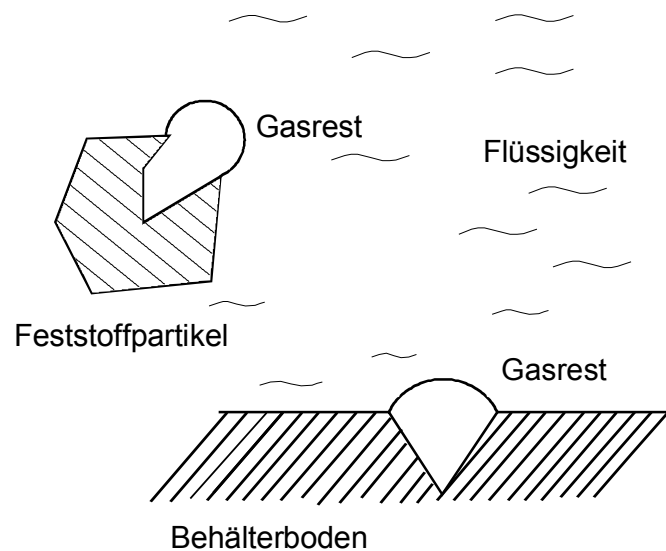


Abb. 2.4 Lokalisation von Gasresten.

Gasreste können sowohl an Oberflächen als auch an Partikeln vorhanden sein (Abb. 2.4). Jede Oberfläche weist mikroskopisch kleine Vertiefungen auf, in denen Gasreste bestehen bleiben. Es hängt von der Flüssigkeit und der Oberfläche ab, welcher Kontaktwinkel sich einstellt. Horsthemke [27] hat den Einfluss der Oberfläche auf diesen Winkel untersucht. Bestehen Gasreste zunächst nur aus Luft, dann diffundiert CO_2 aus der CO_2 -haltigen Flüssigkeit in diesen Gasrest. Dieser Vorgang ist unabhängig vom Druck im Gasrest und dauert solange, bis dort der CO_2 -Partialdruck dem CO_2 -Gleichgewichtsdruck der Flüssigkeit entspricht.

2.1.7 Stabilität von Blasen

Der Innendruck p_{Bl} von Blasen in einer Flüssigkeit liegt über dem umgebenden Druck p_{U} . Die Laplace-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz $\Delta p = p_{\text{Bl}} - p_{\text{U}}$, der Oberflächenspannung σ und dem Blasendurchmesser d_{Bl} :

$$\Delta p = \frac{4 \cdot \sigma}{d_{\text{Bl}}} \quad (2.4)$$

Wenn sich eine Blase in einer reinen Flüssigkeit befindet, die im Gleichgewicht mit der darüber liegenden Gasphase ist, dann schrumpft diese Blase aufgrund der Oberflächenspannung, wenn sie nicht vorher durch den Auftrieb aufsteigt. Demnach dürfte es in Flüssigkeiten, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, gar keine stabilen Blasen geben. Handelt es sich jedoch nicht um ein reines System, sondern sind geringste Mengen oberflächenaktiver Stoffe vorhanden, dann wird oft eine vollständige Auflösung der Blase verhindert. Dazu reichen teilweise schon geringste Verunreinigungen aus.

Die Gleichung für den Stoffübergang ist gegeben durch

$$\dot{m} = \beta_l \cdot A \cdot \Delta c \quad (2.5)$$

Darin ist \dot{m} der Massenstrom durch die Fläche A , β_l der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient und Δc die Konzentrationsdifferenz zwischen dem Gas in der Blase und dem gelösten Gas in der umgebenden Flüssigkeit. Blasen können nur dann über unbegrenzte Zeit stabil sein, wenn kein Stoffaustausch mehr stattfindet, d. h. wenn $\dot{m} = 0$ ist. Das bedeutet, dass entweder der Stoffübergangskoeffizient $\beta_l = 0$ oder die Konzentrationsdifferenz $\Delta c = 0$ werden muss. Der Stoffübergangskoeffizient wird dann null, wenn kein Gas mehr durch die Blasenwand diffundieren kann, wie das bei einer völlig gasundurchlässigen Membran der Fall wäre. Fox und Herzfeld [28] haben vermutet, dass es sich bei den organischen Blasenhäuten um undurchlässige Membranen handelt, die die Diffusion behindern. Durch Absenkung des Systemdrucks reißt diese Membran und Gas kann wieder in die Blase

eindiffundieren. Durch nachfolgende Untersuchungen wurde dieses Modell aber verworfen. Untersuchungen von Stoffübergängen bei Blasen in tensidhaltigen Lösungen gehen zwar von einer Herabsetzung der Diffusionsgeschwindigkeit und damit des Stoffaustauschs aus [29, 30, 31], eine vollständige Blockierung der Diffusion durch oberflächenaktive Substanzen, selbst bei komprimierten Oberflächen, erscheint jedoch unwahrscheinlich.

Für die Stabilität einer Blase bedeutet das, dass sie nur für unbegrenzte Zeit existieren kann, wenn kein Konzentrationsgradient bzw. keine Druckdifferenz mehr herrscht. In diesem Fall muss die Oberflächenspannung $\sigma = 0$ werden. Nur dann sind die Drücke innerhalb und außerhalb der Blase gleich.

Guggenberger [32] geht auf die Stabilisierung von Mikroblasen ein. Danach senkt sich die Oberflächenspannung beim Schrumpfvorgang bis auf Werte von $\sigma = 0$ oder sogar $\sigma < 0$ ab. Die Kugelform der Mikroblasen geht dann über oft sehr kurzlebige, eiförmige Zwischenstufen durch Faltung und Überlappung des Grenzflächenfilmes in die unterschiedlichsten Endformen über. Die „Blasenhaut“ umschließt und stabilisiert daher durch ihre Unlöslichkeit und ihre mechanische Festigkeit einen Gasrest im Innern der Flüssigkeit über lange Zeit.

Yount et al. [33, 34, 35, 36] entwickelten ein Modell zur Stabilisierung von Blasen und bezeichneten es als „Modell variierender Permeabilität“ (Abb. 2.5). Sie gehen davon aus, dass Mikroblasen durch Kompression von oberflächenaktiven Substanzen auf der Blasenoberfläche stabil sein können. Ausgehend von der Laplace-Gleichung kommt ein Oberflächendruck $4 \cdot \Gamma / d_{Bl}$ hinzu.

$$p_{\text{gas}} + \frac{4 \cdot \Gamma}{d_{Bl}} = p_U + \frac{4 \cdot \sigma}{d_{Bl}} \quad (2.6)$$

Der Oberflächendruck kann auch als die Kompression der oberflächenaktiven Substanzen aufgefasst werden, wodurch die Oberflächenspannung abgesenkt wird. Die neue Oberflächenspannung σ' ist damit definiert als:

$$\sigma' = \sigma - \Gamma \quad (2.7)$$

Im Gleichgewichtszustand heben sich die Oberflächenspannung und der Oberflächendruck auf. Eine Annahme geht davon aus, dass um die Blase ein angrenzendes Reservoir an oberflächenaktiven Substanzen herrscht, die keinen Druckgradient aufnehmen können, weil sie nicht ausgerichtet sind. Stabilisierte Mikroblasen sind demnach über unbegrenzte Zeit stabil.

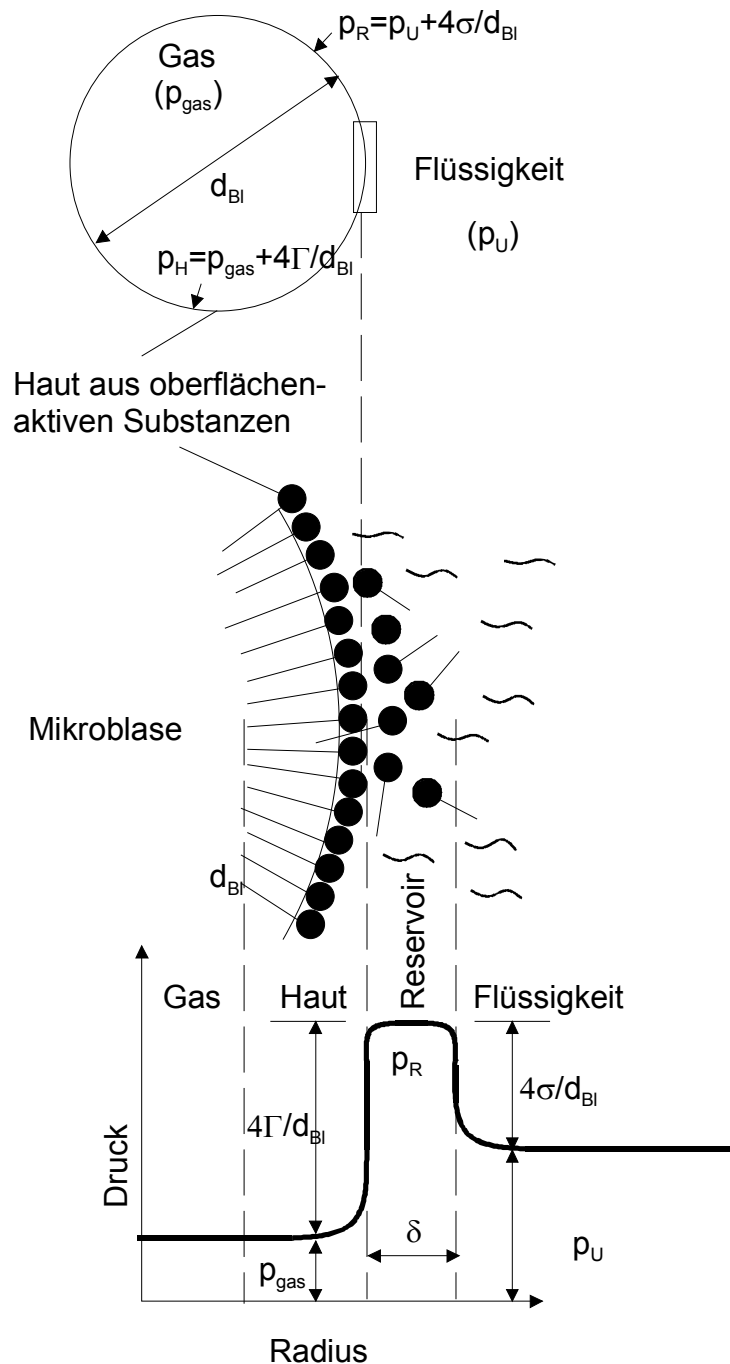


Abb. 2.5 Modell variierender Permeabilität zur Stabilisierung von Mikroblasen nach Yount [36].

Auch in diesem Modell ist im Normalfall die Membran gasdurchlässig. Nur im Fall schneller und starker Kompression durch plötzliche starke Erhöhung des Systemdrucks ($\Delta p > 8,5$ bar) wird die Membran undurchlässig. Mit Hilfe dieses Modells konnten Versuche zur Blasenbildung in Gelatine quantitativ beschrieben werden. Gelatineproben mit homogen verteilten Mikroblasen wurden verschieden stark komprimiert und nach Einstellung des Gleichge-

wichtsdrucks wieder entspannt. Die entstehenden Blasen wurden gezählt. Die Zahl der Blasen nimmt mit zunehmender Kompression ab. Die stabilisierten Blasen sind jedoch gegenüber Druckschwankungen sehr widerstandsfähig, so dass ein sehr hoher Druck benötigt wird, um Mikroblasen aufzulösen.

Liebermann [37] untersuchte die Lösbarkeit von aufsteigenden und stationären Luftblasen in Wasser. Diffundiert die Luft der Blase in die Flüssigkeit, so bleiben selbst in sehr reinem Wasser hydrophobe Partikeln zurück, die dann als aktive Keime für die Blasenbildung wirken. Für Blasen, die kleiner als $d_{Bl} = 1 \mu\text{m}$ und an hydrophobe Partikeln gebunden sind, wurde nachgewiesen, dass sie nicht lösbar sind und unbegrenzt lange existieren können [16].

Johnsen und Cooke [38] beobachteten in den achtziger Jahren Luftblasen in Seewasser. Sie verfolgten unter dem Mikroskop die Veränderungen von Blasen über einen Zeitraum von 30 Stunden. Dabei stellten sie fest, dass zahlreiche Blasen zunächst unter der Wirkung des Laplacedruckes schrumpften. Bei einigen dieser Blasen kam das Schrumpfen aber bei Durchmessern zwischen $d_{Bl} = 13,5 \mu\text{m}$ und weniger als $d_{Bl} = 1 \mu\text{m}$ zum Stillstand. Die äußere Form dieser stabilen Mikroblasen war häufig nicht mehr sphärisch, sondern zeigte leichte Beulen und Dellen. Wurde die Beobachtungszelle unter Überdruck gebracht, lösten sich die Blasen zunehmend auf. An der Auflösungsstelle konnte jeweils eine Schliere beobachtet werden. Dabei handelte es sich offenbar um Reste des Films, der die Blase an der Oberfläche eingehüllt hatte.

1984 veröffentlichte Yount [39] Untersuchungen von Mikroblasen mit Hilfe verschiedener Mikroskope. Ziel der Untersuchung war die Verifizierung eines von ihm abgeleiteten Gesetzes für die Größenverteilung der Blasen. Nach diesem Gesetz sollte die Anzahl der Blasen mit abnehmendem Radius exponentiell zunehmen. Die Untersuchungen bestätigten das Gesetz in dem beobachteten Intervall von Durchmessern $d_{Bl} = 0,4\text{-}2,8 \mu\text{m}$. Die Ergebnisse legen nahe, dass noch eine große Anzahl nicht beobachteter kleinerer Blasen existierte. Die kleinsten Blasen sollen die Größe einiger Moleküle haben ($d_{Bl} = 20 \text{nm}$). Bei den mikroskopischen Beobachtungen von Yount gelang es auch, die Moleküle der Blasenhaut durch Osmiumtetroxid nachzuweisen. Dabei ist zu erkennen, dass jede Blase von einer dicken angefärbten Schicht umgeben ist. Teilweise sind auch mehrere kleinste Blasen mit einer gemeinsamen Blasenhülle zu erkennen. In einer Bilderfolge können Vorgänge wie Disproportionierung, das heißt das Anwachsen von großen Blasen auf Kosten benachbarter kleinerer Blasen,

beobachtet werden, was darauf hinweist, dass noch ein Laplacedruck vorhanden ist. Das bedeutet, dass die resultierende Oberflächenspannung in diesem Fall $\sigma' > 0$ ist. Weitere elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen mehrere unförmige Mikroblasen, die zusammen völlig unregelmäßige Strukturen bilden, in denen verschiedenste Krümmungsradien ähnlich wie im Polyederschaum vorliegen.

2.1.8 Gushing

Gushing oder „Wildwerden“ bezeichnet das schlagartige Übersäumen eines Getränks nach dem Öffnen einer Flasche. Dabei muss die Flasche nicht geschüttelt, bzw. unsachgemäß gelagert worden sein. Gushing kann in allen karbonisierten Getränken vorkommen, häufig in Bier und Sekt aber auch in alkoholfreien Getränken sogar in Mineral- und Tafelwasser. Das Phänomen gibt es, seit karbonisierte Getränke in Flaschen abgefüllt und verschlossen werden. Bereits 1909 erschien ein Artikel in der Wochenschrift für Brauerei über das „Wildwerden“ des Malzbieres [40].

Gushing kann vielfältige Ursachen haben, die von den Inhaltsstoffen des Getränks abhängen. Bei Bier unterscheidet man zwischen rohstoffbedingtem und technisch/technologisch bedingtem Gushing [41]. Rohstoffbedingtes Gushing wird auch als primäres Gushing bezeichnet. Die Ursachen hierfür sind in der Gerste beziehungsweise dem Malz zu suchen. Primäres Gushing ist dadurch gekennzeichnet, dass in manchen Jahren, in denen während der Blüte feuchte Witterung herrschte, es zu epidemieartigem Gushing in vielen Brauereien gleichzeitig kommt. Liegen die Ursachen in der Bierbereitung, wird von sekundärem Gushing gesprochen.

Es sind meistens mehrere Faktoren am Gushing beteiligt, welche wiederum völlig unterschiedlicher Art sein können. Zum Beispiel werden aufgeführt [42, 43, 44, 45, 46]:

- Schimmelpilze bzw. deren Stoffwechselprodukte
- anorganische Partikeln (Calciumoxalat, Kieselgur)
- hohe CO₂-Gehalte
- Fremdgase (Stickstoff, Sauerstoff)
- Metallionen
- isomerisierte Hopfenextrakte

Schimmelpilzbefall wird als Hauptursache für das primäre Gushing angesehen, während unter anderem eine Reihe unterschiedlicher Partikeln für das sekundäre Gushing verantwortlich gemacht werden. Meistens handelt es sich dabei um Verunreinigungen, die nur in Ausnahmefällen im Bier zu finden sind, wie zum Beispiel Rückstände der Kieselgurfiltration [47]. Manche Faktoren, zum Beispiel Eisenionen haben eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Bieres zur Folge [32].

Durch Membranfiltration kann die Gushingneigung eines Bieres verändert werden [44]. So wurde bei Einsatz einer Membran mit einer Porenweite von $d = 0,1 \mu\text{m}$ das Gushing vollständig unterdrückt, bei $d = 0,45 \mu\text{m}$ und $d = 0,65 \mu\text{m}$ noch in der Hälfte der Fälle. Eine Porenweite von $d = 0,8 \mu\text{m}$ verringerte das Gushing gegenüber der unfiltrierten Probe nur noch geringfügig.

Es herrscht Einigkeit darüber, dass Blasenkeime im Bier vorhanden sein müssen, um eine schlagartige CO_2 -Entbindung hervorzurufen [48, 49]. Blasenkeime können sowohl Feststoffpartikeln als auch stabilisierte Blasen sein. Zu klären ist noch, welche Blasenkeime für das Gushing verantwortlich sind.

2.1.9 Visualisierung von Blasenkeimen

Ohgaki et. al., Osaka, haben in Zusammenarbeit mit dem Brauerei-Forschungslabor von Sapporo, Shizuoka, Blasenkeime in Bier mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops sichtbar gemacht [50]. Die Probennahme erfolgt durch Tiefgefrieren von Bier in flüssigem Stickstoff. Danach wird die Probe bei tiefer Temperatur ($\vartheta = -160 \text{ }^\circ\text{C}$) geschnitten. Es entsteht eine glatte Schnittfläche, die Poren aufweist, welche von Blasen herrühren. Aus verschiedenen polymerisierten Kohlenwasserstoffen wird ein Film erzeugt, der diese Hohlräume auskleidet. Dieser Film wird mit Osmium unter Plasma bedampft und unter dem Elektronenmikroskop betrachtet.

Sind Feststoffpartikeln in der Probe enthalten, so werden diese geschnitten, so dass sich keine Hohlräume ergeben. Nur bei Blasen werden die Hohlräume mit Kohlenwasserstoffen gefüllt und können nach der Bedampfung sichtbar gemacht werden.

Die Probennahme erfolgt bisher nur nach Öffnen der Dose bzw. Flasche. Das heißt aktive Blasenkeime, die beim Öffnen schlagartig anwachsen sind dadurch nicht mehr sichtbar. Bei den sichtbargemachten Blasen kann es sich deshalb nur um inaktive Blasenkeime handeln, bzw. um Artefakte durch das Tiefgefrieren der Probe. Die Durchmesser der gemessenen Blasen liegen im Bereich von $d_{Bl} = 100\text{-}200\text{ nm}$. Da es sich in den Mehrzahl der untersuchten Biere nicht um Gushingbier handelt, muss davon ausgegangen werden, dass schon in normalem Bier erhebliche Anzahlen von inaktiven Blasenkeimen vorhanden sind. Die Untersuchung von Gushingbier auf gleiche Weise ergab identische Blasengrößen.

2.2 Grenzflächenerscheinungen

Phasengrenzflächen unterscheiden sich von Volumenphasen durch besondere Eigenschaften. Infolge der spezifischen Lage der Moleküle, Ionen oder Atome bestehen in einer Grenzflächenschicht andere Wechselwirkungskräfte als im Volumen kondensierter Phasen. Es kommt zu besonderen Grenzflächenerscheinungen. Diese Grenzflächenerscheinungen führen z. B. zur Bildung von Tropfen und Blasen, da die Verkleinerung der Grenzfläche mit einem Energiegewinn verbunden ist. Handelt es sich um eine Grenzfläche zwischen einer festen oder flüssigen Phase und einem Gas, wird von einer Oberfläche gesprochen.

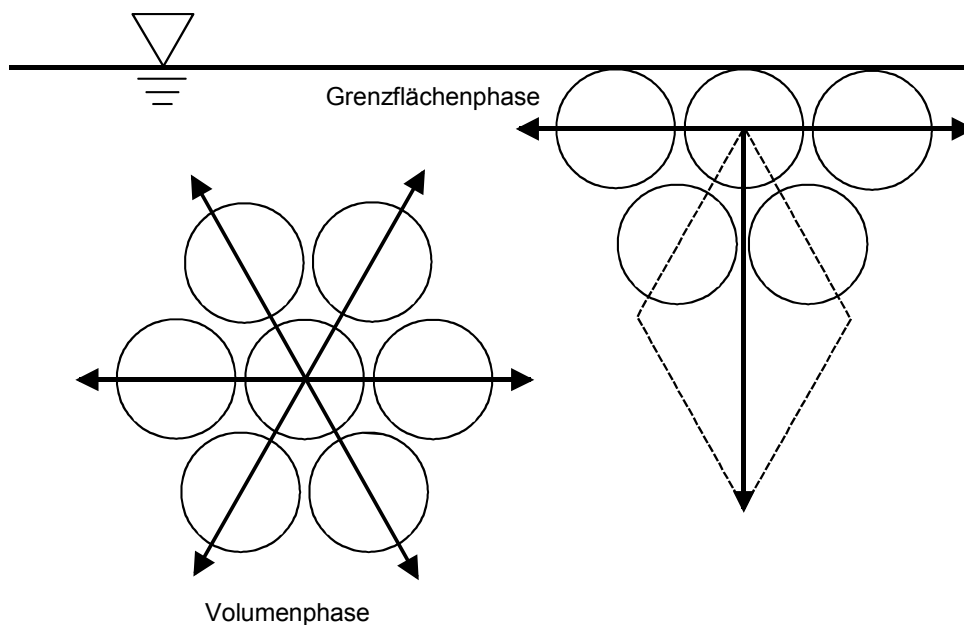


Abb. 2.6 Vektorielle Definition der Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten und Festkörpern nach Dörfler [51].

Während sich im Flüssigkeitsinnern die Anziehungskräfte der Moleküle gegenseitig aufheben, kommt es an einer Grenzfläche zu einer in das Innere der Phase gerichteten Zugkraft.

Diese Zugkraft erzeugt die Grenzflächenspannung γ (Abb. 2.6). Die Oberflächenspannung σ ist ein Spezialfall der Grenzflächenspannung γ . Das Verhältnis aus der an einer Flüssigkeit verrichteten Arbeit ΔW und der dadurch hervorgerufenen Oberflächenvergrößerung ΔA heißt spezifische Oberflächenarbeit oder Oberflächenspannung.

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad \left(\frac{\text{J}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}}{\text{m}} \right) \quad (2.8)$$

Im Zähler und Nenner können jeweils Meter gekürzt werden, so dass sich die Einheit Kraft pro Länge ergibt. Teilweise wird auch noch die alte Einheit dyn/cm verwendet.

2.2.1 Benetzungseigenschaften

Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen der Flüssigkeit und der festen Phase haben große Bedeutung in Hinsicht darauf, ob es zur Blasenbildung kommt oder nicht. Des Weiteren entscheiden diese Kräfte, ob ein bereits vorhandener Keim stabil sein wird [5].

Taucht man eine Glaskapillare in Wasser oder eine andere benetzende Flüssigkeit, so steigt das Wasser in der Kapillare nach oben. Die Adhäsion zwischen Wand und Flüssigkeit ist um so größer, je mehr Kapillarfläche benetzt wird. Indem die Flüssigkeit die Wand benetzt, wird die Oberfläche der Flüssigkeit im Innern der Kapillare gekrümmt (Abb. 2.7). Sind die Adhäsionskräfte zwischen Kapillarwand und Flüssigkeit schwächer als die Kohäsionskräfte innerhalb der Flüssigkeit (beispielsweise bei Quecksilber und Glas), so versucht sich die Flüssigkeit von den Wänden der Kapillare zurückzuziehen. Hierdurch wird die Oberfläche der Flüssigkeit innerhalb der Kapillare nach oben gekrümmt, d. h. nun liegt die konkave Seite des Meniskus, auf der der größere Druck herrscht, unten.

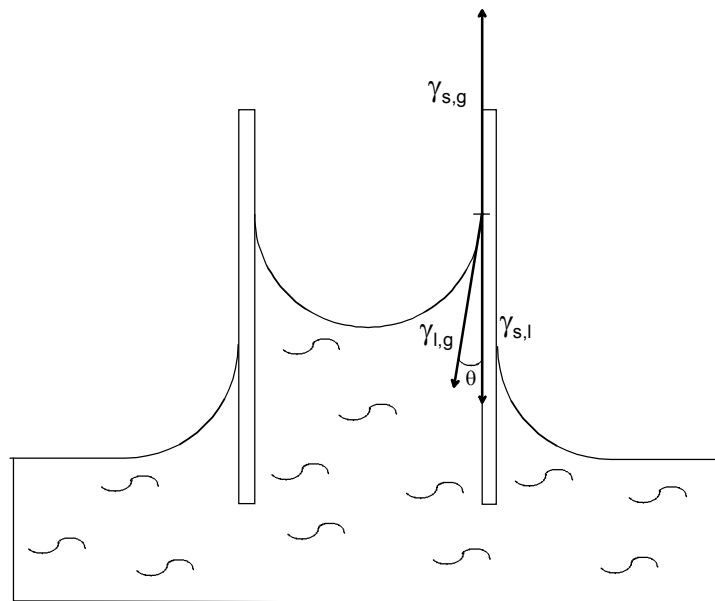


Abb. 2.7 Der Kontaktwinkel θ eines Dreiphasensystems bei einer Kapillaren.

Der Winkel zwischen dem Rand des Meniskus und der Wand der Kapillare ist häufig von null verschieden. Man bezeichnet diesen Winkel als Kontaktwinkel θ . Der Wert dieses Winkels ergibt sich durch das Kräftegleichgewicht an der Grenzlinie zwischen der Flüssigkeit und der Wand der Kapillaren. Wenn die Grenzflächenspannung fest/gasförmig, fest/flüssig und flüssig/gasförmig mit $\gamma_{s,g}$, $\gamma_{s,l}$ und $\gamma_{l,g}$ bezeichnet wird, dann folgt nach Umstellen der Gleichung aus der Bedingung des Kräftegleichgewichts:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s,g} - \gamma_{s,l}}{\gamma_{l,g}} \quad (2.9)$$

Probleme bei der Ermittlung des Kontaktwinkels können unter anderem durch Oberflächenrauigkeit und durch Inhomogenitäten auftreten. Ein weiteres Problem ist die Veränderung des Kontaktwinkels bei Ausbreitung und Zurückweichen der flüssigen Phase auf der festen Phase. So vergrößert er sich bei Ausbreitung (maximaler Kontaktwinkel θ_{\max}) und verkleinert sich beim Zurückweichen (minimaler Kontaktwinkel θ_{\min}) der Flüssigkeitsfront. Dieses Phänomen wird als Hysterese des Kontaktwinkels bezeichnet. Generell werden Oberflächen, welche mit Wasser einem Kontaktwinkel kleiner 90° bilden, als hydrophil und Oberflächen mit einem Kontaktwinkel größer 90° als hydrophob bezeichnet [52].

2.2.2 Gaseinschluss an festen Oberflächen

Gaseinschlüsse an festen Oberflächen können als Blasenkeime fungieren. Abb. 2.8 a zeigt die Voraussetzung für den Gaseinschluss beim Vordringen der Flüssigkeit über einer Vertiefung nach Bankoff [53]. Wenn der Kontaktwinkel θ_{\min} größer als der Scheitelpunktwinkel 2β ist, berührt die Flüssigkeitsfront erst die gegenüberliegende Seite, bevor sie die tiefste Stelle der Vertiefung erreicht. Somit ist die Voraussetzung für Gaseinschlüsse in konisch geformten Vertiefungen:

$$\theta_{\min} > 2\beta. \quad (2.10)$$

Abb. 2.8 b zeigt die Voraussetzung für die vollständige Wasserverdrängung aus einer Vertiefung beim Zurückweichen der flüssigen Phase. Wenn der Kontaktwinkel θ_{\max} kleiner als $\pi-2\beta$ ist, erreicht die Gasphase zuerst die gegenüberliegende Seite, bevor die Vertiefung vollständig von der flüssigen Phase befreit ist. Somit ist die Voraussetzung für das Verbleiben von Flüssigkeit in einer Vertiefung beim Zurückweichen der Flüssigkeit:

$$\theta_{\max} < \pi-2\beta. \quad (2.11)$$

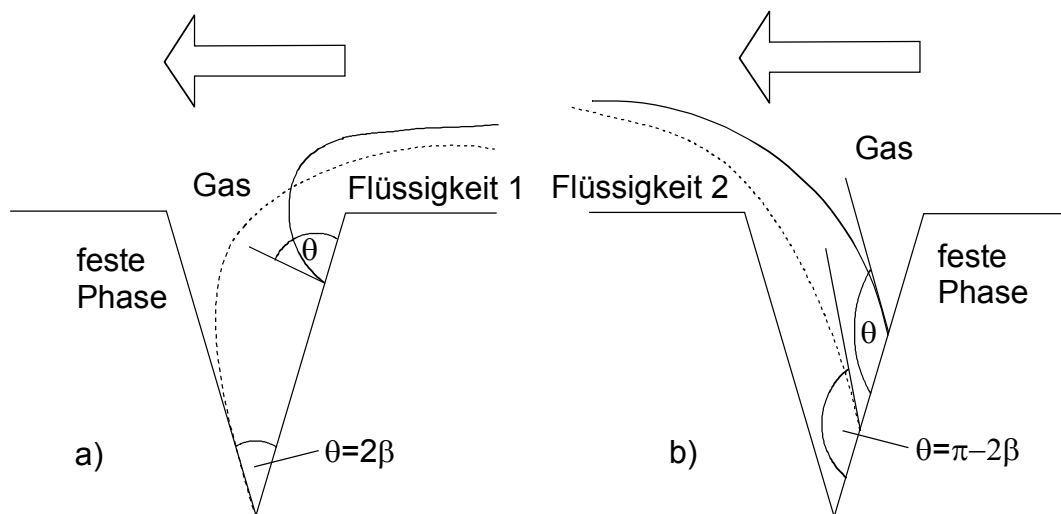


Abb. 2.8 a) Vorrückende Flüssigkeitsfront einer Flüssigkeit über einer Vertiefung nach Bankoff [53].
 b) Zurückweichende Flüssigkeitsfront aus einer Vertiefung (unterschiedliche Flüssigkeiten) nach Bankoff [53].

Aus den beiden genannten Ungleichungen entstehen vier Klassen von Vertiefungen:

- Gas wird eingeschlossen aber keine Flüssigkeit ($\theta_{\min} > 2\beta \cap \theta_{\max} > \pi-2\beta$),
- Flüssigkeit wird eingeschlossen aber kein Gas ($\theta_{\min} < 2\beta \cap \theta_{\max} < \pi-2\beta$),
- Gas und Flüssigkeit werden eingeschlossen ($\theta_{\min} > 2\beta \cap \theta_{\max} < \pi-2\beta$),

- weder Gas noch Flüssigkeit werden eingeschlossen ($\theta_{\min} < 2\beta \cap \theta_{\max} > \pi - 2\beta$).

Daraus folgt, dass für $\beta < 45^\circ$ entweder Gas oder Flüssigkeit oder beides eingeschlossen wird. Im Bereich $90^\circ > \beta > 45^\circ$ besteht die Möglichkeit, dass weder Gas noch Flüssigkeit eingeschlossen werden.

2.2.3 Einfluss der Benetzbarkeit auf die Blasengröße

Bei der Blasenbildung an Vertiefungen von festen Oberflächen kann man je nach Benetzungseigenschaften von Flüssigkeiten zwei Mechanismen unterscheiden.

2.2.3.1 Hydrophile Oberfläche oder kleiner Kontaktwinkel

Im Fall der hydrophilen Oberfläche wächst der Blasenberührungsradius maximal auf den Vertiefungsradius r_c an [53]. Der Grund hierfür liegt in den parallel zur Oberfläche wirkenden Oberflächenspannungskomponenten, welche die Ausbreitung der Gasfront über den Rand der Vertiefung stoppen (Abb. 2.9).

Ist der maximale Blasenberührungsradius erreicht, kann das Blasenvolumen aber dennoch weiter ansteigen. Die Ablösung der Blase erfolgt, wenn ein bestimmtes Blasenvolumen erreicht ist, das maximale Blasenvolumen V_{\max} . Setzt man an einer horizontalen Oberfläche die Auftriebskraft einer sphärischen Blase gleich der Haftkraft, die aus der Oberflächenspannung resultiert, so erhält man nach Auflösung der Gleichung nach V_{\max} folgende Gleichung:

$$V_{\max} = \frac{2\pi r_c \gamma \sin \theta}{(\rho_l - \rho_g)g} \quad (2.12)$$

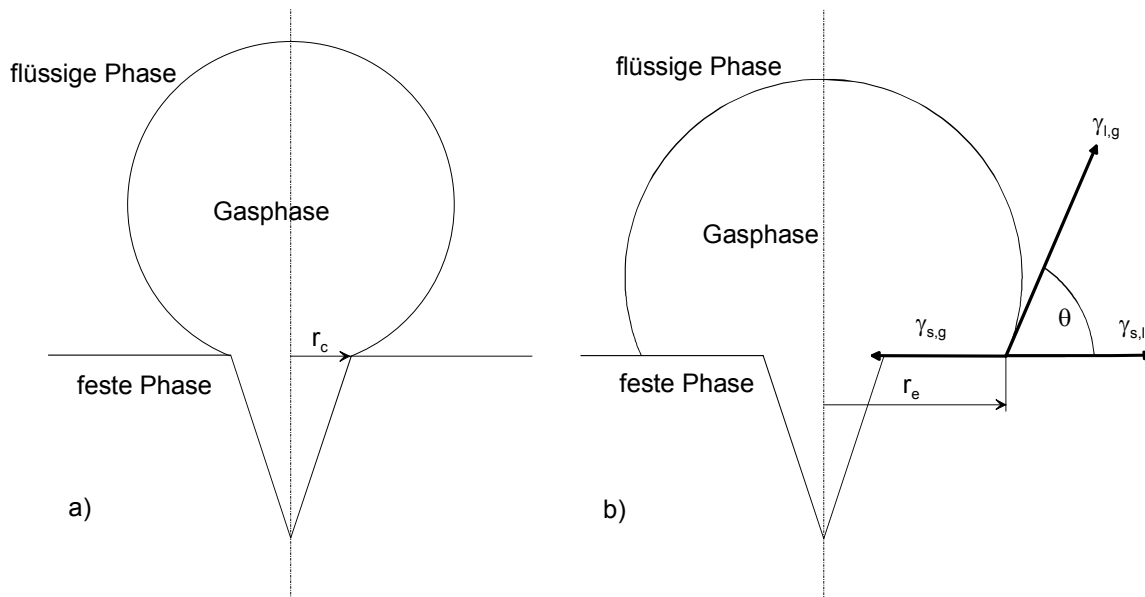


Abb. 2.9 Ausdehnung einer Blase auf einer a) hydrophilen und b) hydrophoben Oberfläche.

Versuche zeigen, dass die Blase, kurz vor ihrer Ablösung einen Hals zwischen der Blase und der Oberfläche bildet [54]. Der scheinbare Kontaktwinkel zur horizontalen Oberfläche ist in diesem Fall kurz vor der Ablösung $\theta = 90^\circ$. Aus (2.12) wird damit:

$$V_{\max} = \frac{2\pi r_c \gamma}{(\rho_l - \rho_g)g} \quad (2.13)$$

2.2.3.2 Hydrophobe Oberfläche oder großer Kontaktwinkel

Im Gegensatz zu der hydrophilen Oberfläche wird hier der Blasenberührungsradius nicht vom Vertiefungsradius r_c beeinflusst. Der Blasenberührungsradius wächst über den Vertiefungsradius hinaus.

Lin [54] fand durch Versuche heraus, dass bei einem Kontaktwinkel $\theta > 55^\circ$ die resultierende horizontale Kraft bewirkt, dass sich die Gasfront über den Rand der Vertiefung hinaus ausbreiten kann. Die Gleichung für die Spreitungskraft lautet:

$$F = 2\pi r_e (\gamma_{s,l} + \gamma_{l,g} \cos \theta - \gamma_{s,g}) \quad (2.14)$$

Benetzt eine Flüssigkeit die Oberfläche nicht, so ist der Kontaktwinkel groß und die Gasfront breitet sich aus. Damit wird r_c zu r_e . Daraus resultiert wie in Abb. 2.9 b gezeigt wird:

$$V_{\max} = \frac{2\pi r_e \gamma \sin \theta}{(\rho_l - \rho_g)g} \quad (2.15)$$

Auch hier wird im Moment der Blasenablösung $\sin \theta = 1$.

Für $r_e = r_{\max}$ gilt:

$$r_{\max} = \sqrt{\frac{3\gamma}{4(\rho_l - \rho_g)g}} \quad (2.16)$$

In allen Fällen zieht eine Verschlechterung der Benetzbarkeit oder die Vergrößerung des Kontaktwinkels eine Vergrößerung des Blasen Volumens mit sich [5].

2.2.4 Grenzflächenaktivität

Stoffe, deren Zusatz zu einer Flüssigkeit eine Erniedrigung der Oberflächenspannung bewirkt, werden als grenzflächenaktiv bezeichnet. Führen bereits geringe Mengen des Stoffes zu einer drastischen Verringerung der Oberflächenspannung, spricht man von einem Tensid [79]. In stark verdünnten wässrigen Lösungen liegen grenzflächenaktive Substanzen molekulardispers vor und werden in der Grenzfläche orientiert adsorbiert. Die hydrophilen Gruppen sind dem Wasser zugekehrt, der apolare Rest der weniger polaren Phase, also der Gasphase oder einer Feststoffphase. Bei steigender Volumenkonzentration steigt die Oberflächenkonzentration bis zur vollständigen oder weitgehenden Belegung der Grenzfläche. Darüber hinaus können keine grenzflächenaktiven Moleküle mehr in die Grenzschicht eingebaut werden. Ab einer für das jeweilige System genau bestimmten Konzentration, der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc), lagern sich die grenzflächenaktiven Substanzen zu dynamischen Aggregaten, den sogenannten Mizellen zusammen. In diesem Zustand ändert sich die Oberflächenspannung nicht mehr. Die Oberflächenbelegung entspricht der monomolekularen Belegung im Gleichgewicht Γ_{\max}^* einer wenig gekrümmten Oberfläche. Die Oberflächenbelegung kann nur dann weiter gehen, wenn die Oberfläche komprimiert wird, wie dies beim Schrumpfen von Blasen durch Diffusion des Gases in die Umgebung der Fall ist. Die Oberflächenspannung sinkt dann weiter ab, kann theoretisch den Wert $\sigma = 0$ oder sogar negative Werte annehmen [32]. In diesem Fall spricht man von sterischer Hemmung der einzelnen grenzflächenaktiven Substanzen auf der Oberfläche. Der Kapillardruck verschwindet somit und es herrscht ein Gleichgewicht zwischen der Gaskonzentration des gelösten Gases in der Flüssigkeit und dem Partialdruck des Gases in der Blase, ohne dass diese zusammenfällt. Ab einem bestimmten Punkt kommt es dann zu Faltungen der monomolekularen Schicht. Abb. 2.10 verdeutlicht einen denkbaren Übergang von einer Monoschicht zu einer Polyschicht. Handelt es sich um ebene Grenzflächen, so werden die oberflächenaktiven Substanzen zur Gasseite hin gedrängt. Aufgrund der Kugelform wird ein ähnlicher Mechanismus vorgeschlagen, bei dem die oberflä-

chenaktiven Substanzen gleichzeitig in das Gasinnere und in das Flüssigkeitsinnere gedrängt werden.

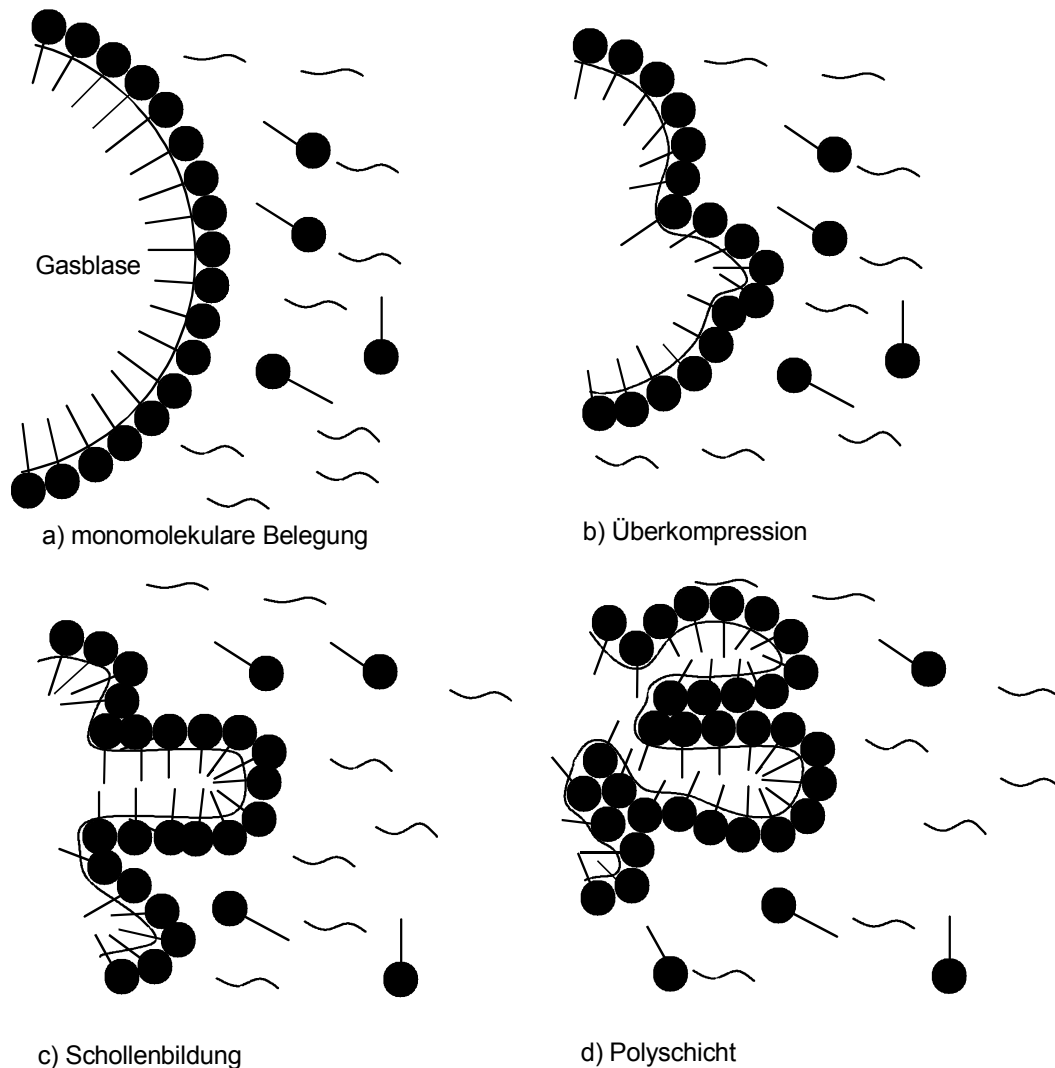


Abb. 2.10 Verhalten der oberflächenaktiven Substanzen auf einer Mikroblase bei Kompression.

2.2.4.1 Gleichgewichtsbelegung

Die Anreicherung der Grenzfläche mit grenzflächenaktiven Stoffen lässt sich durch die Belegung Γ beschreiben. Sie ist ein Maß für die Größe der Überschuss-Stoffmenge, die sich im grenzflächennahen Bereich befindet. Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung σ von der Grenzflächenbelegung Γ lässt sich unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration aus der Gibbs-Duhemschen Gleichung herleiten:

$$d\sigma + \sum_{i=1}^n \Gamma_i \cdot d\mu_{i, \text{Gr}} = 0 \quad (2.17)$$

Hierbei ist $\mu_{i,Gr}$ das chemische Potential der Grenzschicht. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale der Komponente i in der Volumenphase $\mu_{i,V}$ und in der Grenzfläche $\mu_{i,Gr}$ gleich:

$$\mu_{i,V} = \mu_{i,Gr} = \mu_i \quad (2.18)$$

Für die Änderung des chemischen Potentials der Volumenphase gilt:

$$d\mu_{i,V} = R \cdot T \cdot d \ln a_i = R \cdot T \cdot d \ln f_i \cdot c_i \quad (2.19)$$

wobei a_i die Aktivität und f_i der Konzentrationsaktivitätskoeffizient sind [79]. Weiterhin sind R die allgemeine Gaskonstante, T die Absoluttemperatur und c_i die Konzentration der Komponente i in der Flüssigkeit. In idealen Mischungen gilt $f_i = 1$. In realen Mischungen hängt f_i von der Temperatur, dem Druck, und der Konzentration ab. Außerdem ist f_i abhängig vom gewählten Standardzustand. Zwei wichtige Standardzustände ergeben sich aus dem Raoult'schen Grenzgesetz und dem Henry'schen Grenzgesetz [52]. Für stark verdünnte Lösungen wird die Henry'sche Festlegung verwendet, das bedeutet $f_i = 1$ für $c_i \rightarrow 0$. Bei einer grenzflächenaktiven Komponente ($i = 1$) lautet die sich daraus ergebende Gibbs-Gleichung [55]:

$$\Gamma = - \frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \ln c} \quad (2.20)$$

Grenzflächenaktive Substanzen ($\partial \sigma / \partial \ln c < 0$) senken bei ihrer Zugabe die Oberflächenspannung, während stark hydratisierte Elektrolyte wie NaCl an der Wasseroberfläche negativ adsorbiert werden ($\partial \sigma / \partial \ln c > 0$), das heißt zu einer Zunahme der Oberflächenspannung führen.

Die empirisch gefundene Szyskowsky-Gleichung gibt einen quantitativen Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und der Konzentration der oberflächenaktiven Substanz i an

$$\sigma = \sigma_0 - a_s \cdot \ln \left(1 + \frac{c_i}{b_s} \right), \quad (2.21)$$

wobei σ_0 die Oberflächenspannung des Systems ohne die Komponente i ist, c_i die Volumenkonzentration des Stoffes i und a_s und b_s stoffspezifische Konstanten sind [79]. Für a_s gilt $a_s = R \cdot T \cdot \Gamma_{\max}^*$. Somit fehlt zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Gemischen noch die maximal mögliche Belegung Γ_{\max}^* und die stoffspezifische Konstante b_s , die einer Konzentration entspricht.

2.2.4.2 Adsorptionskinetik

Die Adsorption von Molekülen ist diffusionsbedingt. Das Konzentrationsgefälle ist die treibende Kraft für die Adsorption von Molekülen an einer Grenzschicht. Wenn eine Oberfläche

spontan neu gebildet wird, herrscht in der Flüssigkeit die Konzentration c_0 , die der Konzentration in der Bulkphase (nicht der Gleichgewichtskonzentration) entspricht. In der neu gebildeten Grenzschicht ist die Konzentration $c_{z=0} = 0$ (Abb. 2.11). Wenn, wie im Falle von oberflächenaktiven Substanzen, eine positive Adsorption in der Grenzfläche stattfindet, das heißt das Gleichgewicht noch nicht eingestellt ist, dann herrscht ein Konzentrationsgefälle zur Grenzfläche hin und es diffundieren Moleküle aus der Bulkphase in die Grenzschicht. Die Berechnung des Belegungsprozesses erfordert die Berücksichtigung der sich ändernden Oberfläche. Bei der Blasenbildung dehnt sich die Oberfläche aus. Für die konstante Oberflächen-dehnung θ gilt:

$$\theta = \frac{1}{A} \cdot \frac{dA}{dt} \quad (2.22)$$

Im stationären Zustand ist die Menge an oberflächenaktiven Substanzen, die pro Sekunde an der expandierenden Oberfläche adsorbiert wird, gleich der Gleichgewichtsbelegung Γ multipliziert mit der Oberflächendehnung pro Sekunde [56].

$$\frac{1}{A} \cdot \dot{n}_s = \Gamma \cdot \theta \quad (2.23)$$

Hierbei ist $\dot{n}_s = dn_s/dt$ und n_s die Gesamtmenge an adsorbierten Substanzen.

Es gilt weiterhin:

$$D_T \cdot \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial t} - \left(\theta \cdot z \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (2.24)$$

mit der Relativkoordinate z zur Blasenoberfläche, wobei $z = 0$ auf der Blasenoberfläche liegt. An der Blasengrenzfläche gilt [57]:

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{d\Gamma \cdot A}{dt} = D_T \cdot \left[\frac{\partial c}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (2.25)$$

Die zugehörigen Randbedingungen sind: $c_{\infty,t} = c_0$, $C_{z>0,t=0} = c_0$ und $c_{z=0,t=0} = 0$.

Die Geschwindigkeit, mit der die Belegung vor sich geht wurde von Miller [57] für Tropfen hergeleitet. Als Näherung für kleine t ergibt sich die Beziehung von Delahay [58]:

$$\Gamma(t) = 2c_0 \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot D \cdot t}{7 \cdot \pi}} \quad (2.26)$$

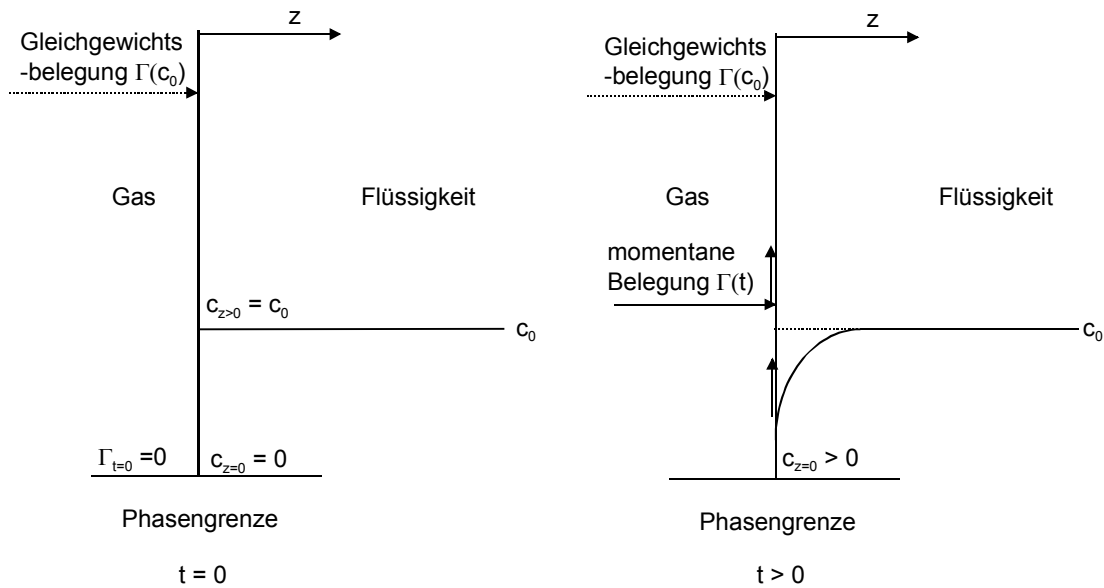


Abb. 2.11 Randbedingungen für die Belegung einer neu gebildeten Phasengrenzfläche.

Die obige Berechnung kann für Stoffe eingesetzt werden, bei denen es eine kritische Mizellbildungskonzentration bzw. eine maximale Belegung Γ_{\max}^* gibt. Für verschiedene Systeme können die Werte für Γ_{\max}^* der Literatur entnommen werden [59].

Für Ethanol, das in beliebigen Verhältnissen mit Wasser mischbar ist, kann Gl. (2.26) nicht angewandt werden. Da jedoch die Oberflächenspannung zum Zeitpunkt $t = 0$ von Interesse ist, soll die dynamische Oberflächenspannung σ_{dyn} für $t = 0$ extrapoliert werden. Dies ist aufgrund der folgenden Überlegungen möglich. Die Anzahl der Moleküle N_{ads} , die pro Zeiteinheit an der Oberfläche adsorbiert werden, ist proportional zur Konzentration c_i und dem Anteil der unbesetzten Oberfläche $1 - \Delta_i$.

$$N_{\text{ads}} = b_a \cdot c_i (1 - \Delta_i) \quad (2.27)$$

Die Zahl N_{des} der pro Zeiteinheit desorbierten Teilchen sei proportional zum Anteil der besetzten Oberfläche:

$$N_{\text{des}} = b_d \cdot \Delta_i \quad (2.28)$$

Aus der Bedingung für das dynamische Gleichgewicht $N_{\text{ads}} = N_{\text{des}}$ folgt:

$$b_a \cdot c_i \cdot (1 - \Delta_i) = b_d \cdot \Delta_i \quad (2.29)$$

bzw.

$$\Delta_i = \frac{c_i}{c_i + \frac{b_d}{b_a}} \quad (2.30)$$

Die Oberflächenkonzentration ist proportional zum Bedeckungsgrad Δ_i . Mit Hilfe des Adsorptionsmodells nach Langmuir kann die abnehmende dynamische Oberflächenspannung berechnet werden [60]. Die Anzahl der Plätze an der Oberfläche, die durch Ethanol-Moleküle besetzt sind, sei N_A und die Gesamtzahl aller Plätze N_S . Die Zunahme der adsorbierten Moleküle kann ausgedrückt werden durch:

$$\frac{dN_A}{dt} = k_{ads} \cdot c(N_S - N_A) - k_{des} \cdot N_A, \quad (2.31)$$

wobei k_{ads} und k_{des} die Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption bzw. Desorption sind. Im Gleichgewicht wird N_A als $N_{A,GI}$ ausgedrückt, dN_A/dt wird dann 0 und die Gleichung kann geschrieben werden als:

$$N_{A,GI} = \frac{k_{ads} \cdot c}{k_{ads} \cdot c + k_{des}} \cdot N_S \quad (2.32)$$

Durch Eliminieren von N_S und Einsetzen von $k_{ads} \cdot c + k_{des} = k_1$ wird aus Gl. (2.32)

$$\frac{dN_A}{dt} = k_1 \cdot (N_{A,GI} - N_A) \quad (2.33)$$

Durch die Randbedingungen von $N_A = N_0$ zum Zeitpunkt $t = 0$ und $N_A = N_{A,GI}$ für $t \rightarrow \infty$ ergibt sich die Gleichung:

$$N_A = N_{A,GI} + (N_0 - N_{A,GI}) \cdot e^{-k_1 t} \quad (2.34)$$

Durch die Annahme, dass die dynamische Oberflächenspannung linear mit der Besetzung der Oberfläche abnimmt, ergibt sich für die Oberflächenspannung zum Zeitpunkt t :

$$\sigma(t) = \sigma^* + (\sigma_0 - \sigma^*) \cdot e^{-k_1 t} \quad (2.35)$$

Werden die dynamischen Oberflächenspannungen für verschiedene Blasenalter t gemessen, kann durch Auftragung von $\ln(\sigma(t) - \sigma^*)$ über der Zeit, die entstehende Gerade für $t \rightarrow 0$ extrapoliert werden. Die Konstante k_1 entspricht der Steigung der Geraden.

2.3 Grundlagen der Stoffaustauschvorgänge

Zur Beschreibung der Stoffaustauschvorgänge bei Flüssigkeiten und angrenzenden Gasphasen wird die in Abb. 2.12 dargestellte Nomenklatur verwendet.

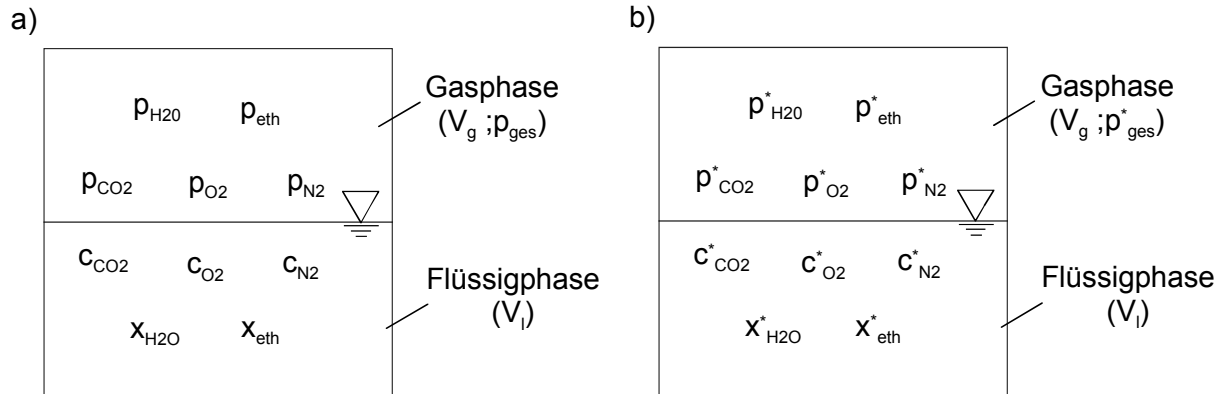


Abb. 2.12 Anschauungsmodell mit Nomenklatur

a) Ungleichgewicht

b) Gleichgewicht.

Die gelöste Menge der Gase in der Flüssigkeit wird durch die Konzentrationen c_{CO_2} , c_{O_2} und c_{N_2} charakterisiert, während die Anteile in der Gasphase durch die Partialdrücke p_{CO_2} , p_{O_2} und p_{N_2} erfasst werden. Die Flüssigkeit besitzt den Gewichtsanteil x_1 . Im Fall alkoholischer Getränke setzt sich x_1 aus den Gewichtsanteilen x_{H_2O} und x_{eth} zusammen. Diese Gewichtsanteile stehen ebenfalls im Stoffaustausch mit der Gasphase und haben dort einen Partialdruck. Dieser Partialdruck p_1 setzt sich, im Beispiel des alkoholischen Getränkes, aus p_{H_2O} und p_{eth} zusammen. Der Gesamtdruck p_{ges} der Gasphase setzt sich somit aus den Komponenten p_{CO_2} , p_{O_2} , p_{N_2} und p_1 zusammen. Ist der Molekülstrom eines Stoffes aus der Flüssigkeit in die Gasphase genauso groß wie der Molekülstrom aus der Gasphase in die Flüssigkeit, so ist der Nettomolekülstrom gleich null. Die beiden Phasen befinden sich im thermischen und mechanischen Gleichgewicht. Im Gleichgewicht werden die Konzentrationen, Drücke und die Gewichtsanteile mit einem obenstehenden Stern [*] indiziert.

2.3.1 Löslichkeit von Gasen

Im Fall des Gleichgewichtszustandes liegen definierte Konzentrationen der Gase in der Flüssigkeit und Drücke in der Gasphase vor. Zu deren Berechnung wendet man das Henry-Gesetz

$$c_i^* = \xi_i \cdot p_i^* \quad (2.36)$$

an. Der Absorptionskoeffizient ξ_i wird vom Stoffsystem und von der Temperatur beeinflusst. Er ist bis zu bestimmten Drücken und bei unveränderten übrigen Größen in erster Näherung konstant. Das Henry-Gesetz gilt nur für eine rein physikalische Absorption bei der keine Stoffumsetzungen auftreten. Damit kann es für die Absorption von Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff in Wasser angewendet werden.

Setzt sich die Gasphase aus mehreren Gaskomponenten i zusammen, so entspricht nach Dalton der Gesamtdruck p_{ges} der Summe aller Teildrücke p_i der Einzelkomponenten i :

$$p_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^n p_i \quad (2.37)$$

und

$$p_{\text{ges}}^* = \sum_{i=1}^n p_i^* \quad (2.38)$$

Die im Wasser gelösten Gase Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff sind Nichtelektrolyte. Sie liegen als elektrisch neutrale Moleküle in undissoziierter Form vor. Unpolare Moleküle, wie z.B. Sauerstoff und Stickstoff, werden beim Lösen primär in Hohlräume zwischen die Wassermoleküle eingelagert. Dadurch ändert sich die Anordnung der Wassermoleküle in der Umgebung des gelösten Moleküls. Eine weitere Einlagerung von Fremdmolekülen wird dadurch wesentlich erschwert. Die Löslichkeit für unpolare Stoffe ist deshalb gering. Wesentlich höhere Löslichkeiten treten bei einem polaren Nichtelektrolyten wie Kohlendioxid auf. Das CO_2 -Molekül weist eine unsymmetrische Ladungsverteilung auf. Mit den ebenfalls polaren Wassermolekülen bilden sich Wasserstoffbrücken aus, über die sich Assoziate zusammenschließen. CO_2 -Moleküle dringen daher gut in das Gefüge der Wassermoleküle ein [61].

Rammert [25] gibt für die Absorptionskoeffizienten für Sauerstoff und Stickstoff in Wasser Polynome an, die mit Hilfe von Werten aus Stoffwertesammlungen erstellt wurden. Die Polynome haben für den Temperaturbereich von 0 °C bis 60 °C Gültigkeit.

$$\xi_{\text{O}_2} = 69,54 - 1,895 \vartheta + 0,03805 \vartheta^2 - 4,069 \cdot 10^{-4} \vartheta^3 + 1,760 \cdot 10^{-6} \vartheta^4 \quad (2.39)$$

$$\xi_{\text{N}_2} = 28,30 - 0,6342 \vartheta + 0,01019 \vartheta^2 - 6,671 \cdot 10^{-5} \vartheta^3 \quad (2.40)$$

Abb. 2.13 zeigt einen Vergleich der Löslichkeiten von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser als Funktion der Temperatur bei einem Druck von 1,0 bar.

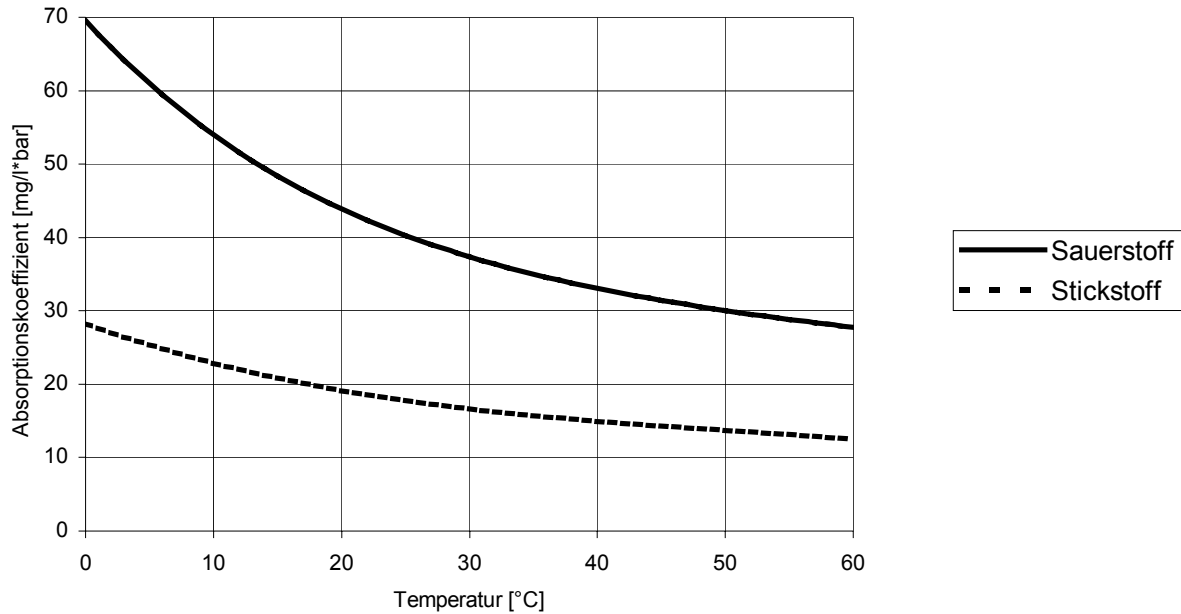


Abb. 2.13 Absorptionskoeffizient ξ_i von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser über der Temperatur ϑ nach Rammert [25].

Für Kohlendioxid gibt Rammert [62] ebenfalls eine Zahlenwertgleichung an, mit der sich der CO_2 -Absorptionskoeffizient allgemein in Abhängigkeit der Getränkeinhaltsstoffe und der Temperatur berechnen lässt.

$$\begin{aligned}
 \xi_{\text{CO}_2} = & 3,368 + 0,07(1 - c_{\text{O}_2}^*/\vartheta) - (0,014 - 0,00044 \cdot c_{\text{O}_2}^*)p_{\text{CO}_2}^* - 0,12723 \vartheta \\
 & + 2,8256 \cdot 10^{-3} \vartheta^2 - 3,3597 \cdot 10^{-5} \vartheta^3 + 1,5933 \cdot 10^{-7} \vartheta^4 - (0,47231 - \\
 & 0,02988 \vartheta + 1,1605 \cdot 10^{-3} \vartheta^2 - 2,2510 \cdot 10^{-5} \vartheta^3 + 1,5933 \cdot 10^{-7} \vartheta^4) \\
 & (c_{\text{sac,ex}}/128 + x_{\text{eth}}/43 + c_{\text{NaCl,GS}}/27 + x_{\text{FS}}/50)
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

Die Eingabegrößen und Bereichsgrenzen der Gleichung lauten:

$c_{\text{O}_2}^*$	O_2 -Gleichgewichtskonzentration im mg/l mit $0 \text{ mg/l} \leq c_{\text{O}_2}^* \leq 10 \text{ mg/l}$, sowie $c_{\text{N}_2}^* \approx 1,6 \cdot c_{\text{O}_2}^*$
$p_{\text{CO}_2}^*$	CO_2 -Gleichgewichtsdruck in bar mit $0 \text{ bar} \leq p_{\text{CO}_2}^* \leq 10 \text{ bar}$
ϑ	Getränketemperatur im Gleichgewichtszustand in °C mit $0 \text{ °C} \leq \vartheta \leq 60 \text{ °C}$
$c_{\text{sac,ex}}$	Zucker- und Extraktgehalt in g/l mit $0 \text{ g/l} \leq c_{\text{sac,ex}} \leq 300 \text{ g/l}$
x_{eth}	Ethanolgehalt in vol % mit $0 \text{ vol \%} \leq x_{\text{eth}} \leq 20 \text{ vol \%}$

$c_{\text{NaCl,GS}}$ Salz-, Grundstoff- oder Gesamtsäurekonzentration in g/l mit $0 \text{ g/l} \leq c_{\text{GS}} \leq 50 \text{ mg/l}$

x_{FS} Fruchtsaftgehalt in mas % mit $10 \text{ mas \%} \leq x_{\text{FS}} \leq 20 \text{ mas \%}$

Als Ausgabegröße der Zahlenwertgleichung erhält man den Absorptionskoeffizienten ξ_{CO_2} von Kohlendioxid in Wasserlösungen oder Getränken im Bereich $0,7 \text{ g/(l}\cdot\text{bar)} \leq \xi_{\text{CO}_2} \leq 3,4 \text{ g/(l}\cdot\text{bar)}$.

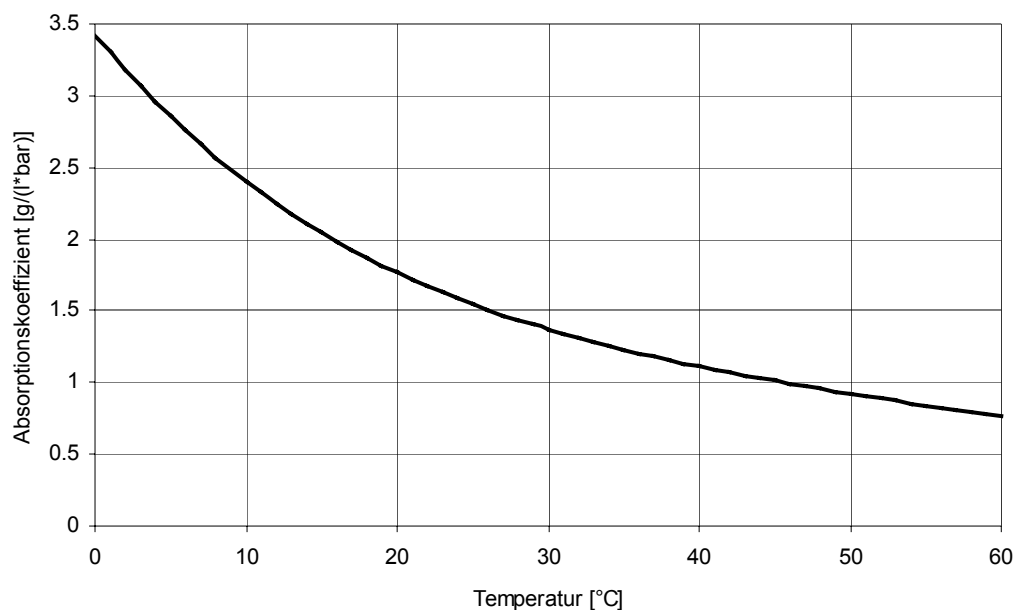


Abb. 2.14 Absorptionskoeffizient ξ_{CO_2} von Kohlendioxid in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur ϑ nach Rammert [62].

Abb. 2.14 zeigt den Absorptionskoeffizienten des Kohlendioxids in reinem Wasser in Abhängigkeit der Temperatur. Die Löslichkeit von Kohlendioxid ist demnach viel höher als die Löslichkeit der Gase Stickstoff und Sauerstoff.

2.3.2 Dampfdruck

Ähnlich wie Gasmoleküle sind auch die Flüssigkeitsmoleküle in ständiger Bewegung. Von diesen sind die energiereichsten Moleküle in der Lage, die ins Flüssigkeitsinnere gerichteten Kräfte zu überwinden und in die Dampfphase zu wechseln. Dort verhalten sie sich wie Gasmoleküle. Ein Teil der Moleküle in der Dampfphase treten beim Aufprall auf die Flüssigkeitsoberfläche wieder in die Flüssigkeitsphase ein. Die Gesamtheit aller in die Dampfphase übergewechselten Moleküle übt einen Druck aus, den man als den Dampfdruck der Flüssigkeit bezeichnet. Dadurch erreicht bei konstanter Temperatur jede Flüssigkeit in einem abge-

schlossenen Gefäß ein (dynamisches) Gleichgewicht mit ihrem Dampf. Den Dampf im Gleichgewicht bezeichnet man als Sättigungsdampfdruck [63].

Die Werte des Sättigungsdampfdruckes kann Tabellenwerken [64] entnommen werden. Rammert [25] gibt für den Dampfdruck von Wasser folgende Gleichung an:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^* = (643,5 + 18,47 \vartheta + 3,572 \vartheta^2 - 0,03372 \vartheta^3 + 9,681 \cdot 10^{-4} \vartheta^4) 10^{-5} \quad (2.42)$$

Ein weiterer Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Temperatur kann mit der Gleichung von Clausius und Clapeyron hergestellt werden.

$$\ln\left(\frac{p^*}{p}\right) = \frac{\Delta H_{\text{V,m}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \quad (2.43)$$

Dabei ist $\Delta H_{\text{V,m}}$ der gemittelte Wert der (temperaturabhängigen) molaren Verdampfungsenthalpie aus dem Intervall zwischen T und T^* der Flüssigkeit. R ist die universelle Gaskonstante. Für T und dem dazugehörigen p werden bekannte Werte entweder direkt aus der Dampfdrucktafel oder bekannten, markanten Punkten (Tripel-, Siedepunkt etc.) eingesetzt [52].

Bei alkoholischen Getränken kommt zum Dampfdruck des Wassers noch der Dampfdruck des Ethanol. Die Dampfdrücke von Ethanol-Wassergemischen mit $x_{\text{eth}} = 5 \text{ vol } \%$ bzw. $x_{\text{eth}} = 11 \text{ vol } \%$ berechnen sich nach folgenden Gleichungen [65]:

$$p_{5\% \text{eth}}^* = (801,3 + 33,86 \vartheta + 3,714 \vartheta^2 - 0,02603 \vartheta^3 + 0,001051 \vartheta^4) 10^{-5} \quad (2.44)$$

$$p_{11\% \text{eth}}^* = (940,1 + 45,62 \vartheta + 3,942 \vartheta^2 - 0,02122 \vartheta^3 + 0,001149 \vartheta^4) 10^{-5} \quad (2.45)$$

Die Dampfdrücke von Wasser und Ethanol-Wassergemischen sind in Abb. 2.15 für verschiedene Temperaturen aufgetragen.

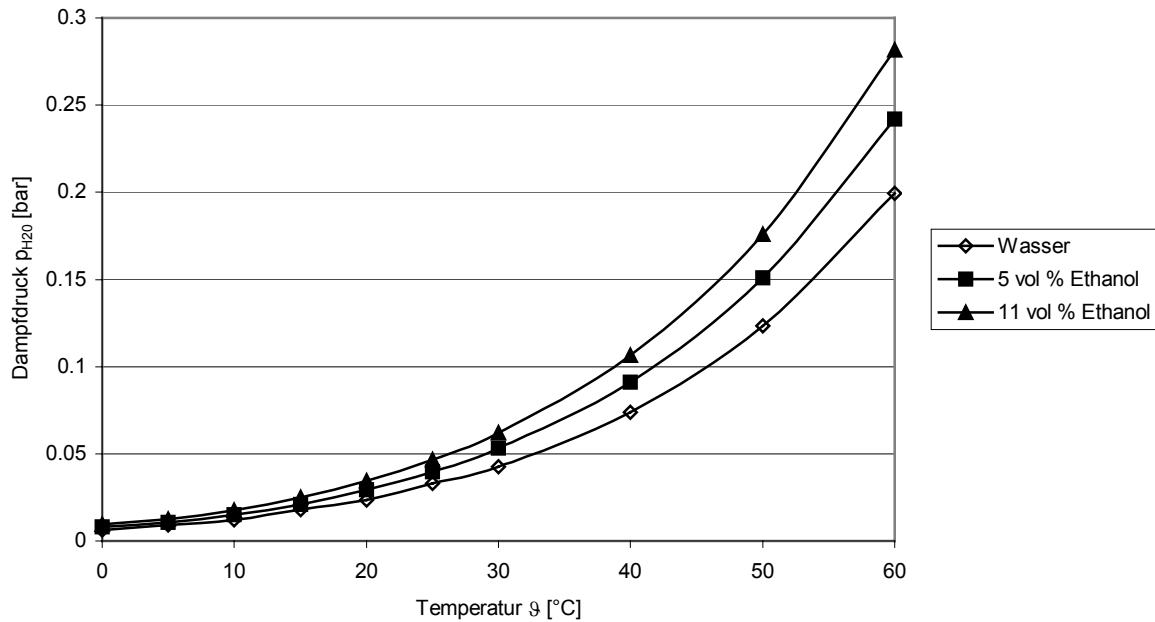


Abb. 2.15 Dampfdruck von Wasser und von Ethanol-Wassergemischen bei unterschiedlichen Temperaturen nach Lange [65].

Es ist zu erkennen, dass bei Temperaturen bis maximal $\vartheta = 25$ °C die Dampfdrücke der gezeigten Flüssigkeiten den Wert von $p_1 = 0,05$ bar nicht überschreiten. Aus diesem Grund werden die Dampfdrücke bei den Berechnungen des Blasenwachstums nicht berücksichtigt.

2.3.3 Kohlensäureformen

Löst sich CO_2 in Wasser, so entsteht durch eine chemische Reaktion Kohlensäure H_2CO_3 , die in HCO_3^- und CO_3^{2-} dissoziiert. Die Anteile der einzelnen Kohlensäureformen sind stark vom pH-Wert des Wassers abhängig. In Abb. 2.16 sind diese Kohlensäureanteile als Funktion des pH-Wertes aufgetragen [66].

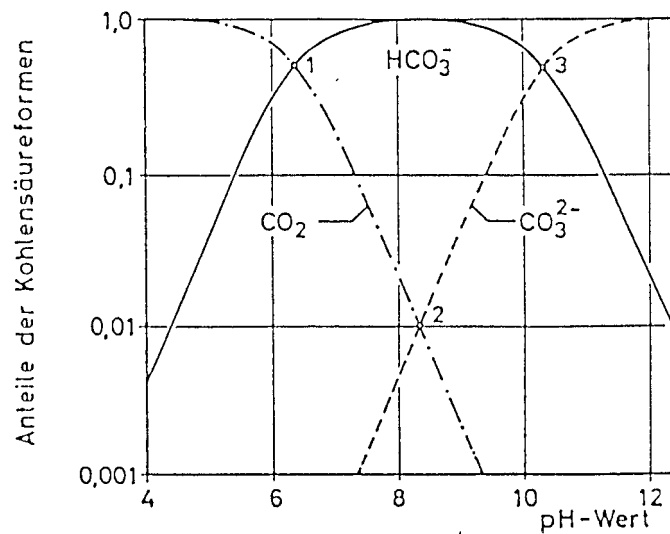


Abb. 2.16 Anteile der Kohlensäureformen an der Gesamtkohlensäure in Abhängigkeit vom pH-Wert bei $\vartheta = 25\text{ °C}$ nach Schulze [66].

Es ist zu erkennen, dass im Bereich von $\text{pH} = 4$ bis $\text{pH} = 6$ die Kohlensäure fast ausschließlich als CO_2 vorliegt. Auch in Bier liegt das Kohlendioxid zu 98-99 % als physikalisch gelöstes CO_2 vor [67].

2.3.4 Stofftransport im Ungleichgewicht

Wird der Systemdruck p_{ges} im obigen Anschauungsmodell (Abb. 2.12 b) abgesenkt, ist mehr Gas in der Flüssigkeit gelöst, als dem Partialdruck über der Flüssigkeit entspricht. Die Lösung ist übersättigt. Es herrscht somit ein Konzentrationsgefälle, das einen Stoffaustausch bewirkt. Der Stoffaustausch setzt sich zusammen aus dem Stofftransport in der Flüssigkeit (Diffusion), dem Stoffübergang in einer flüssigkeitsseitigen Grenzschicht, dem Stoffübergang in einer gasseitigen Grenzschicht und dem Stofftransport im Innern der Gasphase. Der Stoffdurchgang setzt sich aus den zwei Stoffübergängen zusammen.

2.3.5 Stoffaustausch im ruhenden System

An den Phasengrenzflächen gasförmig/flüssig stellt sich sehr schnell der Gleichgewichtszustand ein. Dadurch verarmt die Flüssigkeit in der Phasengrenzfläche an Gasmolekülen, was zu einer Konzentrationsdifferenz zwischen der Konzentration an der Phasengrenze und der im Kern der Flüssigkeit führt. Diese Konzentrationsdifferenz hat eine Diffusion der Gasmoleküle aus dem Kern der Flüssigkeit in den Bereich der verarmten Grenzschicht zur Folge. Der aus der Flüssigkeit austretende Stoffstrom hängt daher ausschließlich von der Geschwindigkeit

dieses Nachtransportes ab. Infolge dieser Vorgänge weitet sich bei einer unbewegten Flüssigkeit der Bereich mit geringer Gaskonzentration in Richtung zum Flüssigkeitsinnern aus.

Die reine Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten ist sehr langsam. Daraus ergibt sich die Verzögerung der CO₂-Desorption, die erst die Abfüllung und den Ausschank kohlenensäurehaltiger Getränke ermöglicht.

Im ruhenden System herrscht keine konstante Gaskonzentration im Flüssigkeitsinnern. Die Diffusion ist instationär. Mathematisch lässt sich dieser Prozess mit dem zweiten Fick'schen Gesetz beschreiben:

$$\frac{\partial c_i(z, t)}{\partial t} = D_{i,l} \frac{\partial^2 c_i(z, t)}{\partial z^2} \quad (2.46)$$

Die Konzentrationsänderung mit der Zeit t an einer bestimmten Stelle z ist proportional zum Diffusionskoeffizienten $D_{i,l}$, und zur Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung $\partial^2 c_i$ mit dem Ort z .

2.3.6 Stoffaustausch im bewegten System

In einem bewegten System herrscht Konvektion, d. h. dass durch (erzwungene) Fluidbewegung immer die volle Konzentration des Stoffes i im Flüssigkeitsinnern herrscht. Dadurch vereinfacht sich die Berechnung des Stoffaustausches. Der Stoffdurchgang in bewegten Systemen wird durch die allgemeine Stoffaustauschgleichung dargestellt:

$$\dot{n} = k \cdot \Delta c \quad (2.47)$$

\dot{n} entspricht der molaren Molstromdichte pro Flächeneinheit, k dem Stoffdurchgangskoeffizient und Δc der Konzentrationsdifferenz zwischen den Phasen.

2.3.6.1 Zweifilmtheorie

Lewis und Whitman [68] haben 1924 für den Stoffaustausch im bewegten System die sogenannte Zweifilmtheorie oder Zweischichtenhypothese formuliert. Auf dieser Theorie bauen viele weitere Untersuchungen auf.

Es wird davon ausgegangen, dass im Innern der Flüssigkeitsphase und im Innern der Gasphase durch Konvektion jeweils die volle Gaskonzentration des Gases i $c_{i,G}$ und $c_{i,L}$ herrscht. Der zeitbestimmende Schritt des Stoffaustausches ist die Diffusion des Gases durch die beiden Grenzschichten auf der Gasseite δ_g und auf der Flüssigkeitsseite δ_l (Abb. 2.17). Das Vorhandensein einer Grenzschicht mit einer definierten Dicke δ und einer zur Phasengrenze hin linear auf $c_{i,g}$ bzw $c_{i,l}$ abnehmenden Konzentration ist dabei eine starke Vereinfachung, die

die Berechnung erleichtert. Das Konzentrationsgefälle ist auch hier die treibende Kraft für die Diffusion aus dem Flüssigkeitsinnern in das Innere der Gasphase. Die Menge an Molekülen in den Grenzschichten ist gering, das heißt alle Moleküle, die in die Grenzschichten eintreten, treten auf der anderen Seite wieder aus, so dass gilt:

$$k_g(c_{i,G} - c_{i,g}) = k_l(c_{i,L} - c_{i,l}) \quad (2.48)$$

Es wird zwischen drei Fällen bezüglich der Gaslöslichkeit unterschieden. Die gasseitige Grenzschicht ist bei sehr gut löslichem Gas, zum Beispiel Salzsäure, der zeitbestimmende Schritt, so dass Gleichung (2.47) als .

$$\dot{n} = k_g(c_{i,G} - c_{i,g}) \quad (2.49)$$

geschrieben werden kann. Handelt es sich hingegen um ein Gas mit geringer Löslichkeit, zum Beispiel Sauerstoff, spielt die gasseitige Grenzschicht eine untergeordnete Rolle, so dass deren Widerstand vernachlässigt werden kann. Gleichung (2.47) nimmt dann die Form

$$\dot{n} = k_l(c_{i,L} - c_{i,l}) \quad (2.50)$$

an. Für den dritten Fall, bei mittlerer Löslichkeit, kann weder die eine noch die andere Grenzschicht vernachlässigt werden.

Die wichtigste Folgerung der Zweifilmtheorie ist, dass die Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{i,g}$ und $\beta_{i,l}$ mit Schichtenkoeffizienten übereinstimmen, die aus dem Verhältnis des Diffusionskoeffizienten D_i des Gases in der jeweiligen Phase zur Grenzschichtdicke δ besteht.

$$\beta_{i,l} = \frac{D_{i,l}}{\delta_l} \quad (2.51)$$

$$\beta_{i,g} = \frac{D_{i,g}}{\delta_g} \quad (2.52)$$

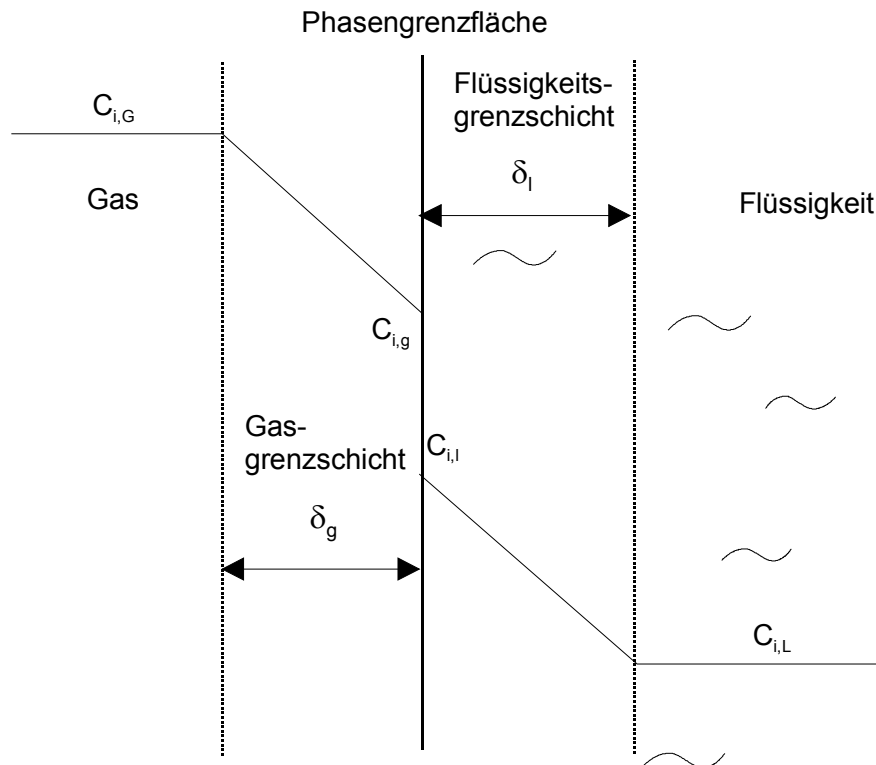


Abb. 2.17 Zweifilmtheorie nach Lewis und Whitman [68].

Der Stoffdurchgangskoeffizient k_i ergibt sich aus der Summe der Stoffübergangswiderstände zu :

$$k_i = \frac{1}{\left[\frac{1}{\beta_{i,l}} + \frac{1}{H \cdot \beta_{i,g}} \right]} \quad (2.53)$$

mit der Gleichgewichtskonstanten (Henrykonstanten)

$$H = \frac{C^*_{i,G}}{C^*_{i,L}} \quad (2.54)$$

Nach Untersuchungen von Mitsutake und Sakai [69] beträgt der gaseitige Widerstand im System Wasser/ CO_2 nur etwa 3 % des Gesamtwiderstandes. Für die im Folgenden aufgeführten Betrachtungen wird deshalb der gaseitige Widerstand vernachlässigt. Somit kann der Stoffdurchgangskoeffizient k_i durch den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizient $\beta_{i,l}$ ersetzt werden.

Die Gleichung der Stoffstromdichte lässt sich damit in folgender Form schreiben:

$$\dot{n}_i = \frac{D_{i,l}}{\delta_l} [c_{i,l} - c_{i,L}] \quad (2.55)$$

Sie besagt, dass die Stoffstromdichte proportional dem Diffusionskoeffizienten $D_{i,l}$ ist [70].

2.3.6.2 Penetrationstheorie

Eine zweite Stoffaustauschhypothese, die Bedeutung erlangt hat, ist die 1935 veröffentlichte Penetrationstheorie nach Higbie [71]. Es wird davon ausgegangen, dass kleine Flüssigkeitselemente existieren, die sich wie Festkörper verhalten und an der Phasengrenze keinerlei Scherbeanspruchung unterliegen. Die kleinen Flüssigkeitselemente sättigen sich an der Phasengrenze mit Gas und gelangen dann wieder ins Flüssigkeitsinnere. Der Diffusionsprozess ist also instationär. Alle Elemente haben die gleiche Verweilzeit an der Phasengrenze und gelangen dann wieder in tiefere Schichten [70].

Die mathematische Beschreibung der instationären Diffusion des in der Phasengrenzfläche befindlichen Festkörpers ergibt einen Stoffübergangskoeffizienten, der proportional der Wurzel des Diffusionskoeffizienten $D_{i,L}$ ist. Mit τ wird die Verweilzeit der Flüssigkeitselemente an der Phasengrenze bezeichnet.

$$\beta_{a,L} = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_{i,L}}{\pi \cdot \tau}} \quad (2.56)$$

Das ist das wichtigste Ergebnis der Penetrationstheorie. Von verschiedenen Autoren wurde die Penetrationstheorie aufgegriffen und modifiziert bzw. weiterentwickelt, z. B. von Danckwerts [72], der unterschiedliche Verweilzeiten der einzelnen Elemente in der Grenzschicht berücksichtigt.

2.3.6.3 Sherwoodgleichungen für den Stoffübergang

Aufgrund der unbekanntenen Oberflächendynamik ist man im Fall des Stoffaustauschs bei Blasen auf experimentelle Ergebnisse angewiesen. Die Gleichungen für die Stoffübergangskoeffizienten werden in Form der dimensionslosen Sherwoodzahl mit

$$\text{Sh} = \text{Sh}_{i,L} = \frac{\beta_{i,L} \cdot d_{\text{Bl}}}{D_{i,L}} = f(\text{Re}, \text{Sc}) \quad (2.57)$$

wiedergegeben. Darin ist d_{Bl} der Blasendurchmesser. Die Sherwoodzahl ist abhängig von der Reynoldszahl Re und der Schmidtzahl Sc . Die dimensionslose Reynoldszahl ist ein Maß für das Verhältnis der Trägheitskraft zur Widerstandskraft und ist definiert als

$$\text{Re} = \frac{v \cdot d_{\text{Bl}}}{\nu} \quad (2.58)$$

mit der Aufstiegsgeschwindigkeit v der Blase und der kinematischen Viskosität ν der Flüssigkeit.

Die ebenfalls dimensionslose Schmidtzahl Sc charakterisiert das Verhältnis der Impulsübertragung zur Stoffübertragung. Es gilt:

$$Sc = \frac{\nu}{D_{i,L}} \quad (2.59)$$

Für die einzelnen Systeme ist die Schmidtzahl somit festgelegt und nur noch von der Temperatur abhängig. Bei $\vartheta = 20 \text{ °C}$ ergibt sich z. B. für das System $\text{CO}_2/\text{Wasser}$ $Sc_{\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}} \cong 5 \cdot 10^2$, für das System CO_2/Bier ein Wert von ca. $Sc_{\text{CO}_2,\text{Bier}} \cong 9 \cdot 10^2$.

Die mittlere Sherwood-Zahl ist um so größer, je größer die Beweglichkeit der Phasengrenzfläche ist. Für $(Re \cdot Sc) \rightarrow 0$ nähert sich die mittlere Sherwood-Zahl dem konstanten Endwert $Sh = 2$. Für Mikroblasen, die sich in Schwebelage befinden, ist dies der Fall. Dort ist $Re \cong 0$. Das bedeutet, dass mit einer Sherwood-Zahl von $Sh = 2$ gerechnet werden kann. Somit können die Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{i,L}$ für diesen Fall bestimmt werden.

Wächst die Blase aufgrund der Expansion und aufgrund eindiffundierendes Gases an, dann erfährt die Blase einen merklichen Auftrieb. Das bedeutet, dass die Blase umströmt wird. Für Blasen bis zu einer Größenordnung von $d_{\text{Bl}} = 80 \text{ }\mu\text{m}$ bei Wasser bzw. $d_{\text{Bl}} = 100 \text{ }\mu\text{m}$ bei Bier ist die Blasenströmung laminar, die Reynoldszahl liegt unter $Re = 0,25$ so dass nur die Zähigkeit berücksichtigt werden muss. Für diesen Bereich kann die Aufstiegsgeschwindigkeit mit Hilfe der Beziehung

$$c_w(Re) = \frac{24}{Re} = \frac{24 \cdot \nu}{v \cdot d_{\text{Bl}}} \quad (2.60)$$

direkt berechnet werden. Für die Auftriebsgeschwindigkeit v_{st} ergibt sich:

$$v_{\text{st}} = \frac{1}{18} \cdot \frac{\Delta\rho}{\eta} \cdot g \cdot d_{\text{Bl}}^2 \quad (2.61)$$

Für eine Blase in Bier ergeben sich für konstante Durchmesser d_{Bl} somit etwa folgende Aufstiegsgeschwindigkeiten:

Tabelle 2.1 Aufstiegsgeschwindigkeiten von Blasen in Bier ($\Delta\rho = \text{const.}$, $d_{\text{Bl}} = \text{const.}$)

Blasendurchmesser d_{Bl} [μm]	Aufstiegsgeschwindigkeit v_{st}
1	3 cm/d
10	12 cm/h
100	0,3 cm/s

Im Übergangsbereich ist eine geschlossene Lösung für die Aufstiegsgeschwindigkeit nicht möglich. Man hat deshalb für den gesamten Bereich $\text{Re} < 3 \cdot 10^5$ eine Darstellung in dimensionsloser Form entwickelt. Zunächst gilt nach [73] für den Widerstandsbeiwert:

$$c_w(\text{Re}) = \frac{24}{\text{Re}} + \frac{5,66}{\sqrt{\text{Re}}} + 0,33 \quad (2.62)$$

Weiterhin gilt:

$$\frac{4}{3} \cdot \left(\frac{\text{Re}}{c_w(\text{Re})} \right) = \frac{v^3 \cdot \rho_F}{\Delta\rho \cdot v \cdot g} = \Omega. \quad (2.63)$$

Die Ω -Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl. Sie hängt nicht explizit vom Blasendurchmesser d_{Bl} ab. Um die Auftriebsgeschwindigkeit der Blasen bestimmen zu können, wird noch eine weitere Gleichung benötigt. Sie ist durch die Archimedes-Zahl gegeben

$$\frac{3}{4} \cdot \text{Re}^2 \cdot c_w(\text{Re}) = d_{\text{Bl}}^3 \cdot g \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho_F} \cdot \frac{1}{v^2} = \text{Ar}. \quad (2.64)$$

Die Archimedes-Zahl Ar ist ebenfalls eine dimensionslose Kennzahl, die nicht explizit von der Auftriebsgeschwindigkeit v abhängt. Mit Hilfe der Gleichungen (2.63) und (2.64) kann die Auftriebsgeschwindigkeit für einen vorgegebenen Blasendurchmesser durch Iteration bestimmt werden. Ist die Auftriebsgeschwindigkeit bekannt, kann die Reynoldszahl berechnet werden. Zur Berechnung des Stoffübergangs ist noch die Kenntnis der Sherwood-Zahl nötig. Wie in Abb. 2.18 zu erkennen ist, gibt es verschiedene Bereiche der Blasenströmung, die Einfluss auf die Stoffübergangskoeffizienten haben.

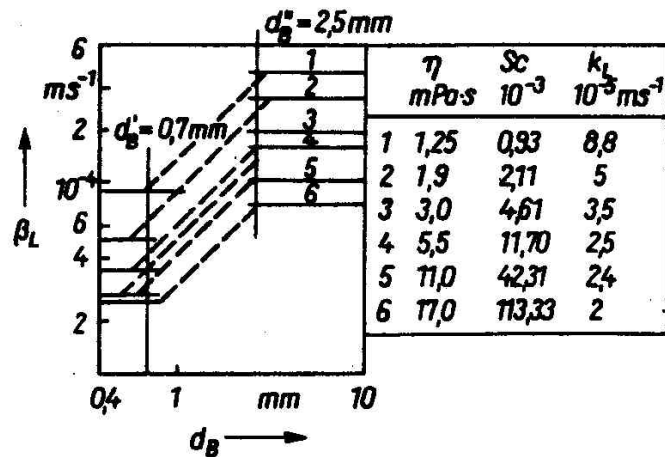


Abb. 2.18 Stoffübergangskoeffizient im Übergangsbereich starrer zu beweglichen Blasen für CO_2 - in Wasser-Glycerin Lösung; $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ nach Liepe [30].

Für den Bereich $d_{\text{Bl}} < 0,7 \text{ mm}$ verhalten sich die Blasen sowohl in reinen als auch in tensidhaltigen Flüssigkeiten wie Kugeln mit starrer Phasengrenzfläche [5, 30, 74]. Im Bereich $d_{\text{Bl}} > 0,7 \text{ mm}$ wird die Phasengrenzfläche beweglich, was zu einer Erhöhung der Stoffübergangskoeffizienten führt. Ab einem Blasendurchmesser von $d_{\text{Bl}} = 2,5 \text{ mm}$ ist die Blasengrenzfläche voll beweglich. Zusätzlich lassen sich noch verschiedene Bereiche der Umströmung unterscheiden, von der die Beweglichkeit der Phasengrenzfläche abhängt. Für Blasen mit $0,2 \text{ mm} < d_{\text{Bl}} < 2,5 \text{ mm}$ liegt die Blasenumströmung im Übergangsbereich und für $d_{\text{Bl}} > 2,5 \text{ mm}$ ist die Blasenumströmung turbulent. Oberflächenaktive Substanzen verändern die Bereiche und können sogar dazu führen, dass der Übergangsbereich ganz fehlt [25].

Für den Bereich niedriger Reynoldszahlen ($\text{Re} < 1$) gibt es verschiedene Sherwood-Gleichungen. Für kleine Kugeln mit starrer Oberfläche und $\text{Re} < 1$ ist von Brauer [70] die Gleichung :

$$\text{Sh} = 2 + \frac{0,333 \cdot (\text{Re} \cdot \text{Sc})^{0,84}}{1 + 0,331 \cdot (\text{Re} \cdot \text{Sc})^{0,507}} \quad (2.65)$$

formuliert worden. Liepe [30] gibt für die Berechnung von kugelförmigen Blasen ohne innere Zirkulation ($\text{Ar} < 18$, $\text{Re} < 1$, Wasser: $d_{\text{Bl}} < 0,12 \text{ mm}$) die folgende Gleichung an:

$$\text{Sh} = 2 + 0,38 \cdot (\text{Ar} \cdot \text{Sc})^{1/3} \quad (2.66)$$

Für Blasen mit innerer Zirkulation ($\text{Re} < 1$) wird von Liepe [30] folgende Gleichung angegeben:

$$\text{Sh} = 2 + \frac{0,651 \cdot (\text{Re} \cdot \text{Sc})^{1/2}}{1 + (\text{Re} \cdot \text{Sc})^{-1,22}} \quad (2.67)$$

Für formstabile Kugelblasen mit beweglicher Oberfläche ($Re < 1$) gilt nach Levich bzw. Calderbank [75, 76]:

$$Sh = 2 + 0.65 \cdot (Re \cdot Sc)^{1/2} \quad (2.68)$$

Diese vier Gleichungen sind zusammen in Abb. 2.19 aufgetragen. Hierin wird nur der Bereich für $Re \leq 1$ berücksichtigt.

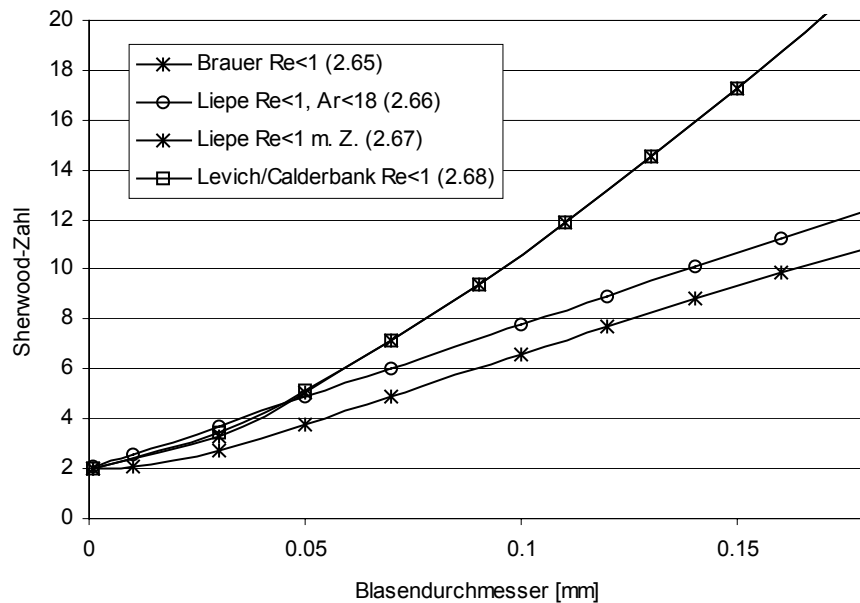


Abb. 2.19 Sherwoodzahlen in Abhängigkeit vom Blasendurchmesser für $Re \leq 1$ bei Bier. Parameter des Modellbieres: $\vartheta = 20 \text{ °C}$; $\Delta\rho = 1013 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6 \text{ mPas}$; $Sc = 890$.

Für Reynoldszahlen $Re > 1$ wird von Brauer [70] folgende Beziehung angegeben ($1 < Re < 5000$):

$$Sh = 2 + 9.45 \cdot 10^{-4} \cdot Re^{1.07} \cdot Sc^{0.888} \quad (2.69)$$

Dabei fällt auf, dass für Reynoldszahlen im Bereich $Re \cong 1$ die Sherwoodzahl bei Bier mit $Sh_{Re=1, \text{Bier}} = 2,4$ deutlich unter den anderen Kurven liegt. Eine weitere Gleichung von Gläser [77]:

$$Sh = 2 + 1.5 \cdot 10^{-2} \cdot Re^{0.89} \cdot Sc^{0.7} \quad (2.70)$$

liefert etwas höhere Werte, die jedoch mit $Sh_{Re=1, \text{Bier}} = 3,8$ auch unterhalb der Werte nach Gleichung (2.65) liegen. Für Kugelblasen im Bereich ($18 < Ar < 645$, Wasser: $0,12 \text{ mm} < d_{Bl} < 0,4 \text{ mm}$) gibt Liepe [30] folgende Beziehung an:

$$Sh = 2 + 0.22 \cdot Ar^{5/12} \cdot Sc^{1/3} \quad (2.71)$$

Sie liefert für $Re = 1$ bei Bier $Sh_{Re=1, \text{ Bier}} = 9,8$.

Für Kugelblasen ab einer Archimedeszahl von $Ar = 645$ wird die Gleichung

$$Sh = 2 + 0.385 \cdot (Ar \cdot Sc)^{\frac{1}{3}} \quad (2.72)$$

von Liepe [30] angegeben ($645 < Ar < 345 \cdot K_F^2$; Wasser $0,4 \text{ mm} < d_{Bl} < 1,5 \text{ mm}$). Darin ist K_F die Flüssigkeitskennzahl, die definiert ist als:

$$K_F = \frac{\sigma^3 \cdot \rho_F}{g \cdot \eta^4} \quad (2.73)$$

Ein Vergleich der beiden Reynolds-Bereiche (Abb. 2.20) zeigt, dass nur geringe Unterschiede zwischen Gleichung (2.66), (2.70), (2.71) und Gleichung (2.72) herrschen. Da es nicht wahrscheinlich erscheint, dass mit zunehmender Reynoldszahl die Sherwood-Zahl ohne Berücksichtigung der Grenzflächenbelegung sprunghaft wieder abnimmt, wird Gleichung (2.66) für den gesamten Bereich bis ca. $d_{Bl} = 1,5 \text{ mm}$ verwendet. Bis zu diesem Bereich haben Blasen noch eine kugelförmige Gestalt. Größere Blasen nehmen zunächst eine ellipsoide Form an. Für die Berechnung der Aufstiegsgeschwindigkeit solch großer Blasen wird auf Özkurt [74] verwiesen.

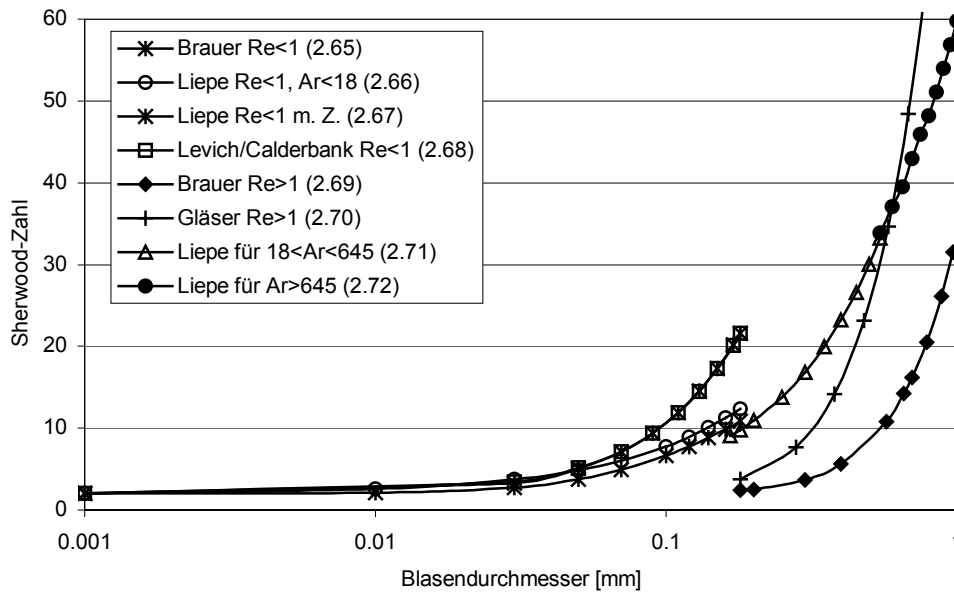


Abb. 2.20 Sherwood-Zahlen in Abhängigkeit vom Blasendurchmesser bei Bier. Parameter des Modellbieres: $\vartheta = 20 \text{ °C}$; $\Delta\rho = 1013 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6 \text{ mPas}$; $Sc = 890$.

2.4 Berechnung des Blasenwachstums

2.4.1 Expansion durch Absenkung des Systemdrucks

Für die Berechnungen des Blasenwachstums wird davon ausgegangen, dass sich im Gleichgewicht stabilisierte Mikroblasen in der Flüssigkeit befinden. Diese Blasen besitzen einen Durchmesser $d_{BI,0}$. Die Masse des Gases in der Blase ist gegeben durch das ideale Gasgesetz

$$m_{BI} = \frac{\rho_{BI} \cdot V_{BI}}{R \cdot T} \quad (2.74)$$

An der Masse soll sich bei der Expansion nichts ändern, das bedeutet $m_{BI} = \text{const.}$ und damit

$$\rho_{BI,0} \cdot V_{BI,0} = \rho_{BI,1} \cdot V_{BI,1} \quad (2.75)$$

Der Blasendruck im Gleichgewicht setzt sich unter Vernachlässigung des hydrostatischen Drucks aus dem Gleichgewichtsdruck $p_{\text{sys},0}$ und dem Kapillardruck zusammen:

$$\rho_{BI,0} = p_{\text{sys},0} + \frac{4 \cdot \sigma}{d_{BI,0}} \quad (2.76)$$

Nach der Entspannung setzt sich der Blasendruck aus dem Umgebungsdruck $p_{\text{sys},1}$ und dem Kapillardruck zusammen:

$$p_{\text{Bl},1} = p_{\text{sys},1} + \frac{4 \cdot \sigma}{d_{\text{Bl},1}} \quad (2.77)$$

daraus ergibt sich die Gleichung:

$$m_{\text{Bl}} \cdot R \cdot T = \left(\frac{p_{\text{sys},1} \cdot d_{\text{Bl},1}^3}{p_{\text{sys},0} \cdot d_{\text{Bl},0}^3} + 4 \cdot \frac{\sigma \cdot (d_{\text{Bl},1}^2 - d_{\text{Bl},0}^2)}{p_{\text{sys},0} \cdot d_{\text{Bl},0}^3} \right) \quad (2.78)$$

mit der der gesuchte Blasendurchmesser $d_{\text{Bl},1}$ nach der Entspannung berechnet werden kann.

2.4.1.1 Einfluss der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung, die den Kapillardruck bestimmt, spielt im Gleichgewicht und beim Entlasten eine große Rolle. Im Gleichgewicht hat die Oberflächenspannung maßgeblichen Einfluss darauf, ob eine Mikroblase stabil ist. Beim Entlasten hängt es von der Oberflächenspannung ab, ob Blasenkeime den kritischen Blasendurchmesser überschreiten oder nicht. Für die Berechnungen können insgesamt 5 Fälle unterschieden werden:

1. $\sigma = 0 = \text{const.}$
2. $\sigma = \sigma_{\text{comp}} = \text{const.}$
3. $\sigma = \sigma^* = \text{const.}$
4. $\sigma = f(d_{\text{Bl}})$
5. $\sigma = f(d_{\text{Bl}}, t)$

ad 1. Die Annahme, dass im Gleichgewicht die Oberflächenspannung $\sigma = 0$ ist, spricht für über lange Zeit stabile Mikroblasen. Zur Abschätzung, was passiert, wenn die Oberflächenspannung nach dem Entspannen immer noch null ist, dient dieser erste Extremfall.

ad 2. Die Oberflächenspannung besitzt einen konstanten Wert $\sigma = \sigma_{\text{comp}}$, der sich bei der Entspannung nicht ändert. Die kleinsten Werte für Bier wurden von Ronteltap [78] gemessen und liegen im Bereich von $\sigma_{\text{comp}} = 10 \text{ mN/m}$.

ad 3. Die Oberflächenspannung besitzt einen konstanten Gleichgewichtswert σ^* . Mit dieser Annahme werden die meisten Abschätzungen durchgeführt [5, 25, 78].

ad 4. Für diesen Fall wird angenommen, dass die Oberflächenspannung eine Funktion des Blasendurchmessers ist. Hierfür wurde ein Modell entwickelt, das den Anstieg der Oberflächenspannung durch die Bildung neuer Oberfläche berücksichtigt. Der Anstieg der Oberflächenspannung wird dabei über das Mischungsgesetz berechnet. Dem Anteil an neu gebil-

der Oberfläche wird die Oberflächenspannung im Gleichgewicht σ^* zugeordnet. Die Oberflächenspannung zum Zeitpunkt 0 beträgt entweder $\sigma_0 = 0$ oder $\sigma_0 = \sigma_{\text{comp}}$.

Damit ergibt sich für die Oberflächenspannung $\sigma(d_{\text{Bl}})$:

$$\sigma(d_{\text{Bl}}) = \frac{d_{\text{Bl},0}^2 \cdot \sigma_0 + (d_{\text{Bl}}^2 - d_{\text{Bl},0}^2) \cdot \sigma^*}{d_{\text{Bl}}^2} \quad (2.79)$$

ad 5. Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, ist die Oberflächenspannung zeitabhängig $\sigma = f(t)$. Die dynamische Oberflächenspannung σ_{dyn} bei der Bildung neuer Oberfläche, dies ist beim Entspannen der Fall, ist höher als die dazugehörige statische Oberflächenspannung σ^* . Deshalb könnte der neu gebildeten Oberfläche die dazugehörige Oberflächenspannung σ_{dyn} zugeordnet werden. Es ist aber davon auszugehen, dass durch Spreitung der oberflächenaktiven Substanzen auf der neu gebildeten Oberfläche die Oberflächenspannung sofort wieder erniedrigt wird. Dieser Effekt ist als Marangonieffekt bekannt [74]. Zudem geht Yount [36] von einem Reservoir an oberflächenaktiven Substanzen aus, die im Falle der Entspannung die neu gebildete Oberfläche belegen können. Deshalb erscheint es nicht sinnvoll, die höheren Werte der dynamischen Oberflächenspannung einzusetzen.

Weideneder [42] untersuchte die statische Oberflächenspannung von Bier im Zusammenhang mit malzverursachtem Gushing. Die Ergebnisse lassen eine Korrelation zwischen niedriger Oberflächenspannung und erhöhtem Überschäumvolumen erkennen, wobei Werte im Bereich von $\sigma^* = 46\text{-}47$ mN/m kein Überschäumen erkennen ließen und Werte im Bereich $\sigma^* = 41\text{-}45$ mN/m schon zu starkem Überschäumen führten. Als Ursache wird eine erhöhte Konzentration von hydrophoben Aminosäuren in mit Schimmelpilzen befallenen Bieren angegeben, die zu einer Reduzierung der Oberflächenspannung führt. Eine Reduzierung der Oberflächenspannung ist auch durch Eiweißstoffe möglich, die an der Grenzfläche ihre frühere Löslichkeit verloren haben [32].

2.4.2 Zustand der Übersättigung

Eine Blase, die größer als der kritische Blasendurchmesser ist und sich in einer übersättigten Lösung befindet, wächst durch Stofftransport weiter an. Die Wachstumsgeschwindigkeit lässt sich aus dem Ansatz für die Gasbilanz der Blase berechnen:

$$\dot{M}_i = \frac{dM_i}{dt} = \rho_g \cdot \frac{dV_{\text{Bl}}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \rho_g \cdot A_{\text{Bl}} \cdot \frac{dd_{\text{Bl}}}{dt} \quad (2.80)$$

mit der Gleichung für den Stoffaustausch

$$\dot{M}_i = \beta_{l,i} \cdot A_{BI} \cdot (c_i^* - c_i) \quad (2.81)$$

erhält man:

$$dd_{BI} = -\frac{2}{\rho_g} \cdot \beta_{l,i} (c_i^* - c_i) \cdot dt \quad (2.82)$$

daraus ergibt sich mit den am Stoffaustausch beteiligten Gaskomponenten i:

$$\dot{d}_{BI} = \frac{dd_{BI}}{dt} = -\frac{2 \cdot \tilde{R} \cdot T}{\rho_{ges}} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\beta_{l,i}}{\tilde{M}_i} \cdot (\xi_i \cdot y_i \cdot \rho_{ges} - c_i) \quad (2.83)$$

Zur Lösung dieser Gleichung fehlt der Stoffdurchgangskoeffizient $\beta_{l,i} = D_{l,i}/\delta_l$. Der Diffusionskoeffizient $D_{l,i}$ ist konstant. Die Grenzschichtdicke δ richtet sich nach den Strömungsverhältnissen und der Blasengrenzschicht. Für die in Frage kommenden Blasengrößen ist anfänglich nur der laminare Bereich von Bedeutung, also der Bereich schleichender Umströmung. Für eine Blase ohne Umströmung ($Re \cong 0$) ergibt sich damit für den Stoffdurchgangskoeffizient $\beta_{l,i} = D_{l,i}/\delta = 2$. Für $Re > 0$ hängt der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient von der Sherwoodzahl ab [30].

$$\beta_{L,i} = \frac{D_{l,i} \cdot Sh_{L,i}(d_{BI})}{d_{BI}} \quad (2.84)$$

Für Blasen mit Umströmung im Bereich $Re < 0,25$ kann für die Blasenauftiegeschwindigkeit v_{st} eine geschlossene Lösung angegeben werden:

$$v_{st} = \frac{1}{18} \cdot \frac{\Delta\rho}{\eta} \cdot g \cdot d_{BI}^2 \quad (2.85)$$

Hierin ist $\Delta\rho$ die Dichtedifferenz zwischen Flüssigkeit und Blase, η die Viskosität der Flüssigkeit und g die Erdbeschleunigung. Die Blasengröße in Wasser bei 20 °C und $Re = 0,25$ beträgt etwa $d_{BI} = 80 \mu\text{m}$.

Nachdem in Getränken neben Kohlendioxid auch Stickstoff und Sauerstoff vorliegen, muss für die Berechnung des Stoffaustausches an Blasen ein Differentialgleichungssystem für drei Gaskomponenten gelöst werden. Der Ansatz für die molaren Gasanteile in der Gasphase \tilde{y}_i für die Blasenwachstumsgeschwindigkeit nach Rammert [25] lautet:

$$\begin{aligned} \dot{N}_i &= \partial \left(\frac{\tilde{y}_i \cdot n_g \cdot V_{BI}}{\partial t} \right) = n_g \cdot \left(\frac{\tilde{y}_i \cdot \partial V_{BI}}{\partial t} + V_{BI} \cdot \frac{\partial \tilde{y}_i}{\partial t} \right) = n_g \cdot \left(\frac{\tilde{y}_i \cdot A_{BI}}{2} \cdot \frac{\partial d_{BI}}{\partial t} + V_{BI} \cdot \frac{\partial \tilde{y}_i}{\partial t} \right) \\ &= \frac{p}{\tilde{R} \cdot T} \cdot \left(\frac{\tilde{y}_i \cdot A_{BI}}{2} \cdot \dot{d}_{BI} + \frac{A_{BI} \cdot d_{BI}}{6} \cdot \dot{\tilde{y}}_i \right) = -\frac{A_{BI} \cdot \beta_{l,i}}{\tilde{M}_i} \cdot (c_i^* - c_i) \end{aligned} \quad (2.86)$$

Nach $\dot{\tilde{y}}_i$ aufgelöst und Gleichungen (2.36) und (2.83) eingesetzt, ergibt sich die Differentialgleichung für die Änderung $\dot{\tilde{y}}_i$ des Gasanteils in der Blase mit der Zeit in Abhängigkeit vom Blasendurchmesser und Stofftransport.

$$\dot{\tilde{y}}_i = \frac{6 \cdot \tilde{R} \cdot T}{d_{Bl} \cdot p_{ges}} \left[\tilde{y}_i \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\beta_{l,i}}{\tilde{M}_i} \cdot (\xi_i \cdot \tilde{y}_i \cdot p_{ges} - c_i) - \frac{\beta_{l,i}}{\tilde{M}_i} \cdot (\xi_i \cdot \tilde{y}_i \cdot p_{ges} - c_i) \right] \quad (2.87)$$

Durch Kopplung der Gleichungen (2.83) und (2.87) liegt ein Differentialgleichungssystem 1. Ordnung vor. Für das Stoffsystem Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickstoff und Flüssigkeit lautet es unter Vernachlässigung des Dampfdruckes:

$$\dot{d}_{Bl} = - \frac{2 \cdot \tilde{R} \cdot T}{p_{ges}} \left[\frac{\beta_{l,CO_2}}{\tilde{M}_{CO_2}} \cdot (\xi_{CO_2} \cdot \tilde{y}_{CO_2} \cdot p_{ges} - c_{CO_2}) + \frac{\beta_{l,N_2}}{\tilde{M}_{N_2}} \cdot (\xi_{N_2} \cdot \tilde{y}_{N_2} \cdot p_{ges} - c_{N_2}) + \frac{\beta_{l,O_2}}{\tilde{M}_{O_2}} \cdot (\xi_{O_2} \cdot \tilde{y}_{O_2} \cdot p_{ges} - c_{O_2}) \right] \quad (2.88)$$

$$\dot{\tilde{y}}_{CO_2} = \frac{6 \cdot \tilde{R} \cdot T}{d_{Bl} \cdot p_{ges}} \left[\tilde{y}_{CO_2} \cdot \sum_{i=1}^3 \frac{\beta_{l,i}}{\tilde{M}_i} \cdot (\xi_i \cdot \tilde{y}_i \cdot p_{ges} - c_i) - \frac{\beta_{l,CO_2}}{\tilde{M}_{CO_2}} \cdot (\xi_{CO_2} \cdot \tilde{y}_{CO_2} \cdot p_{ges} - c_{CO_2}) \right] \quad (2.89)$$

$$\dot{\tilde{y}}_{N_2} = \frac{6 \cdot \tilde{R} \cdot T}{d_{Bl} \cdot p_{ges}} \left[\tilde{y}_{N_2} \cdot \sum_{i=1}^3 \frac{\beta_{l,i}}{\tilde{M}_i} \cdot (\xi_i \cdot \tilde{y}_i \cdot p_{ges} - c_i) - \frac{\beta_{l,N_2}}{\tilde{M}_{N_2}} \cdot (\xi_{N_2} \cdot \tilde{y}_{N_2} \cdot p_{ges} - c_{N_2}) \right] \quad (2.90)$$

$$\dot{\tilde{y}}_{O_2} = 1 - \dot{\tilde{y}}_{CO_2} - \dot{\tilde{y}}_{N_2} \quad (2.91)$$

Die Lösung dieses in erster Ordnung gekoppelten linearen Differentialgleichungssystems erfolgt numerisch nach dem Runge-Kutta-Verfahren mit Hilfe eines in Math-Cad 7.0 geschriebenen Programms.

3 Material und Methoden

3.1 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung

3.1.1 Statische Oberflächenspannung

Die statische Oberflächenspannung kann mit verschiedenen Systemen gemessen werden, z. B. mit Hilfe der Plattenmethode nach *Wilhelmy* oder der Ringmethode von *du Noüy*. Für Systeme, die oberflächenaktive Substanzen beinhalten, bietet sich die Plattenmethode nach *Wilhelmy* an. Hierbei wird ein dünnes Platinplättchen, das am Ende eines Waagebalkens hängt, senkrecht auf eine Flüssigkeitsoberfläche gesetzt.

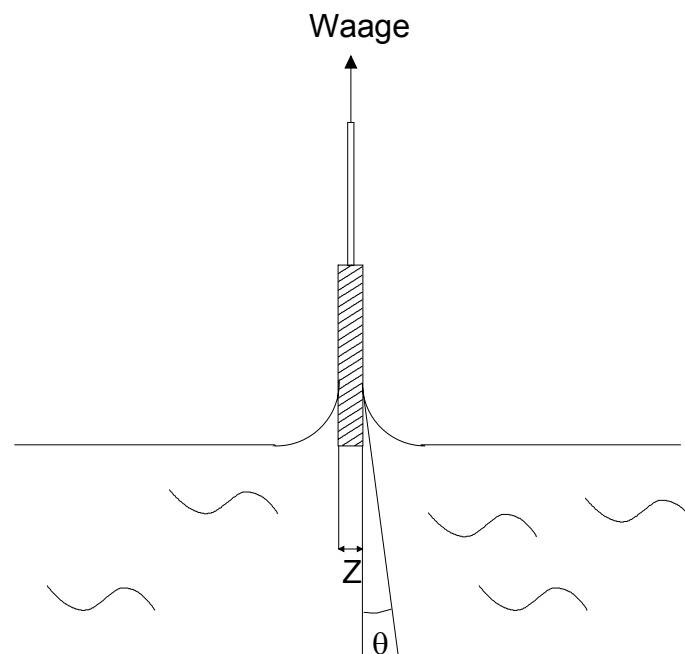


Abb. 3.1 Bestimmung der Oberflächenspannung nach der *Wilhelmy*-Methode.

Durch die Benetzung der Platte mit Flüssigkeit zieht sich eine dünne Flüssigkeitslamelle nach oben. Die senkrecht nach unten wirkende Komponente der Oberflächenkraft muss nun am anderen Ende des Waagebalkens kompensiert werden, um die Platte in ihrer ursprünglichen Lage zu belassen. Wenn die Platte einen rechteckigen Querschnitt mit der Länge l und der Dicke z hat, so ist das Gewicht der Flüssigkeitslamelle G_l , das sich aus der Differenz des Plattengewichts nach dem Aufsetzen auf die Flüssigkeitsoberfläche und dem an der Luft ergibt, durch

$$G_l = 2 \cdot (l + z) \cdot \sigma \cdot \cos \theta \quad (3.1)$$

gegeben [79]. Für die aufgeraute Platinplatte wird ein Kontaktwinkel von $\theta = 0$ angenommen. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (3.1) in

$$G_l = 2 \cdot (l + z) \cdot \sigma \quad (3.2)$$

Über die gemessene Kraft G_l kann bei bekannter Plattengeometrie die Oberflächenspannung direkt berechnet werden.

3.1.2 Dynamische Oberflächenspannung

Oberflächenaktive Substanzen benötigen Zeit, um sich an eine neu gebildete Oberfläche anzulagern. Diese Zeitabhängigkeit wird mit der dynamischen Oberflächenspannung erfasst. Im Falle der Blasenbildung von gelösten Gasen ist die dynamische Oberflächenspannung von Bedeutung. Eine Möglichkeit, diese zu messen, ist die Blasendruckmethode. Dabei wird eine Kapillare definierten Durchmessers in eine Flüssigkeit getaucht und mit Gas durchströmt, so dass sich periodisch Blasen am Kapillarende bilden (Abb. 3.2).

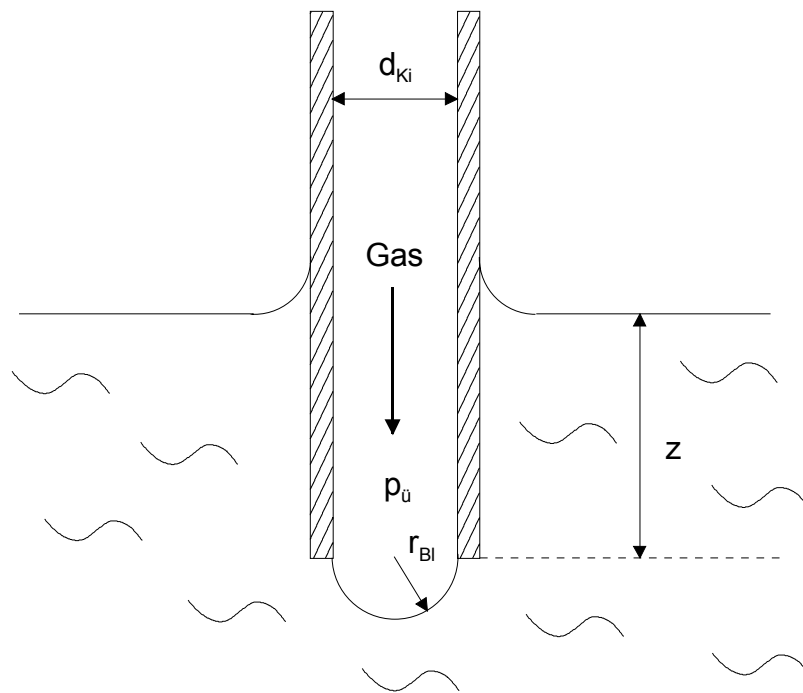


Abb. 3.2 Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung mit der Blasendruckmethode.

Der Kapillardruck wird dabei gemessen. Der maximale Druck in der Blase ist dann erreicht, wenn sie die Form einer Halbkugel mit dem Radius $r_{Bl} = 1/2 \cdot d_{Ki}$ hat. Mit dem maximalen

Überdruck in der Kapillare, dem bekannten Kapillardurchmesser d_{ki} und der Eintauchtiefe z der Kapillare ergibt sich die Oberflächenspannung σ

$$\sigma = \frac{1}{4} \cdot d_{ki} \cdot (p_{\bar{u}} - z \cdot g \cdot \rho_l). \quad (3.3)$$

Wird der Volumenstrom des Gases, das durch die Kapillare geleitet wird, variiert, dann ändert sich die Zeit bis zum Abriss der Blase. Bei großem Volumenstrom werden die Blasen schnell gebildet und reißen dementsprechend schnell ab. Oberflächenaktive Substanzen können sich aber teilweise nicht so schnell an die neu gebildete Oberfläche anlagern. Je größer die Blasenfrequenz, desto geringer ist das Oberflächenalter und desto weniger oberflächenaktive Substanzen gelangen an die neu gebildete Oberfläche. Durch Variation des Volumenstroms kann dieser Einfluss gemessen werden. Mit der Blasendruckmethode wird die dynamische Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Oberflächenalters bzw. der Blasenfrequenz bestimmt. Damit können die Verhältnisse, die bei der Blasenbildung vorliegen, genauer untersucht werden.

3.1.3 Blasenalter und Oberflächenalter

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die dynamische Oberflächenspannung darzustellen. Eine Möglichkeit ist die Auftragung der Oberflächenspannung über der Blasenfrequenz. Als Blasenfrequenz wird dabei die Zeitdifferenz zwischen zwei Druckmaxima definiert. Der Kehrwert dazu gibt das Blasenalter Δt_{Bl} an. Das Oberflächenalter Δt_0 hingegen ist viel kürzer als das Blasenalter (Abb. 3.3). Es ist definiert als die Zeitdifferenz zwischen Druckmaximum und Druckminimum. Die Umrechnung von Blasenfrequenz in Oberflächenalter ist nicht ohne weiteres möglich.

Zusätzlich muss noch zwischen dem oben definierten Oberflächenalter Δt_0 und dem effektiven Oberflächenalter Δt_{eff} unterschieden werden. Da sich während der Blasenbildung die Oberfläche ständig vergrößert, entspricht die gemessene Zeit Δt_0 nicht dem effektiven Oberflächenalter Δt_{eff} bei gleichbleibender Oberflächengröße, sondern es gilt [74]:

$$\Delta t_{eff} = \frac{3}{7} \cdot \Delta t_0 \quad (3.4)$$

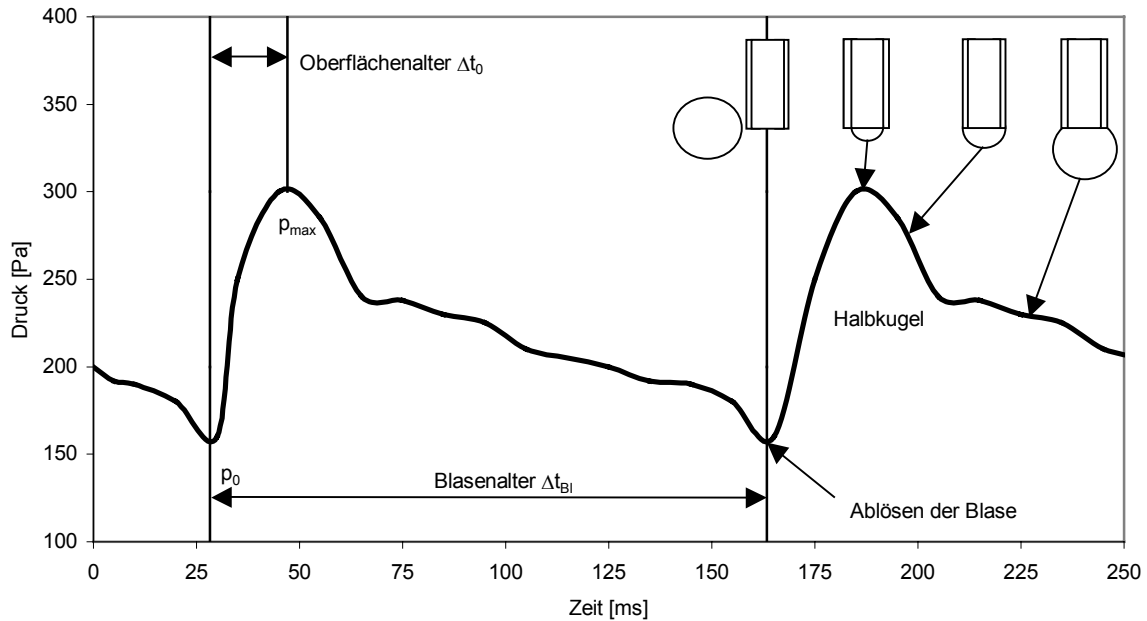


Abb. 3.3 Druckverlauf während einer Messung der dynamischen Oberflächenspannung mit der Methode des maximalen Blasendrucks nach Ohlerich [80].

Es muss also berücksichtigt werden, dass bei der Auftragung der dynamischen Oberflächenspannung über dem Blasenalter, das zugrundeliegende Oberflächenalter viel geringer ist.

3.2 Versuche zum Aufschäumverhalten

3.2.1 Aufbau der Messeinrichtung

Die Messzelle in Abb. 3.4, die für diese Versuche entwickelt wurde, besteht aus Polymethylmethacrylat (Plexiglas) und besitzt ein Volumen von $V_{\text{ges}} = 1,0$ Liter. Sie verfügt über vier Anschlüsse:

- eine Gas-Zuleitung mit Absperrhahn,
- einen Anschluss für einen Druckaufnehmer,
- einen Anschluss für einen Temperaturmessfühler und
- einen Absperrhahn zum schlagartigen Entspannen.

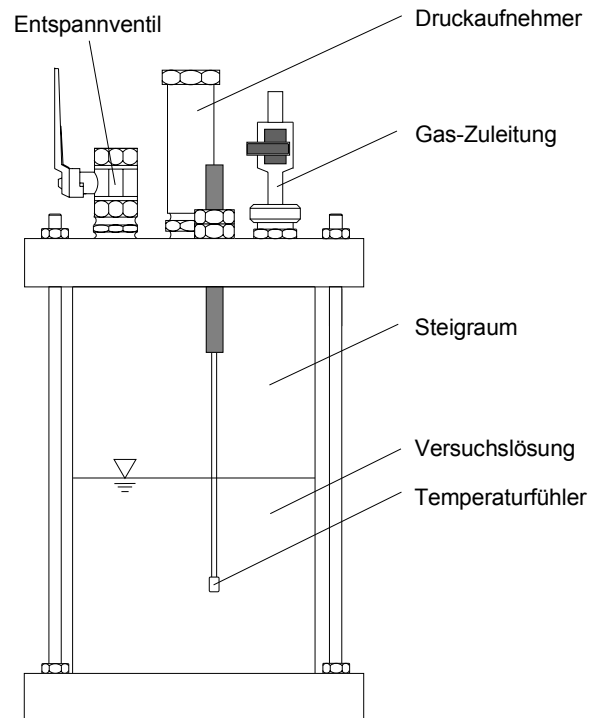


Abb. 3.4: Messzelle für Aufschäumversuche.

Für die Versuche mit der Messzelle wurde ein Flüssigkeitsvolumen von $V_1 = 500$ ml entsprechend der Füllmenge einer Flasche gewählt und ein ebenso großer Steigraum, der es erlaubt, das Aufschäumen anhand der sich bildenden Schaumkrone zu verfolgen.

3.2.1.1 Gasversorgung

Die Gase Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff der Firma Air Liquide wurden in Gasflaschen bereitgestellt. Mischgase bestehend aus Kohlendioxid und Stickstoff wurden zum Teil mit Hilfe eines Gasmischers der Fa. Beverage Systems und einem Puffertank selbst hergestellt, teilweise wurde konfektioniertes Mischgas (Aligal 13, Aligal 15) der Fa. Air Liquide eingesetzt. Die CO_2 -Konzentration des eingesetzten Mischgases wurde mit Hilfe eines CO_2 -Messgerätes überprüft. Über Druckminderer und PVC-Gasleitungen sind die Gasflaschen mit der Messzelle verbunden.

3.2.1.2 Temperaturmessung

Zur Temperaturmessung wird ein Thermometer der Firma Impac, Typ Tastoherm D 200 verwendet, dessen Messfühler mit Hilfe einer Quetschdichtung in der Messzelle befestigt ist.

3.2.1.3 Druckmessung

Ein Druckaufnehmer der Firma Haenni Modell EDR 411, ausgerüstet mit einer digitalen Anzeige Modell ZED 525 der gleichen Firma dient der Überwachung des Druckes.

3.2.1.4 pH-Wert-Bestimmung

Die Bestimmung der pH-Werte erfolgte mit Hilfe eines Titrators der Firma Mettler Typ DL 25. Dieser verfügt über eine Einstab pH-Elektrode. Vor den Messungen wurde diese Elektrode mit Pufferlösungen $\text{pH} = 4,01$ und $\text{pH} = 7,00$ kalibriert.

3.2.2 Versuchsdurchführung

Für sämtliche Versuche wurde deionisiertes, mikrofiltriertes Wasser verwendet. Der eingesetzte Membranfilter der Firma Ultrafilter, Typ PF-EG 0032 besitzt eine Porenweite von $d = 0,1 \mu\text{m}$.

3.2.2.1 Aufkarbonisieren ohne Schütteln

Die mit $V_1 = 0,5 \text{ l}$ Probenflüssigkeit gefüllte Messzelle wird mit CO_2 gespült und anschließend verschlossen. Beim Aufkarbonisieren ohne Schütteln bleibt die CO_2 -Zuleitung geöffnet. Wie Vorversuche gezeigt haben, ist innerhalb von etwa $t = 18$ Stunden die Flüssigkeit mit CO_2 gesättigt und es hat sich ein Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und dem Gasphase eingestellt.

3.2.2.2 Aufkarbonisieren durch Schütteln

Das Aufkarbonisieren durch Schütteln geht durch die Bildung großer Oberflächen und damit kurzer Diffusionswege sehr schnell. Die Messzelle wird mit CO_2 gespült und unter einen CO_2 -Überdruck gesetzt. Anschließend wird die CO_2 -Zuleitung an der Messzelle geschlossen. Durch waagerechtes manuelles Schütteln wird ein Gleichgewicht zwischen Gasphase und Flüssigkeit hergestellt. Das Gleichgewicht stellte sich nach ca. 40-maligem Schütteln ein. Um vergleichbare Messungen zu erhalten wurde immer genau 50-mal geschüttelt. Anschließend wurde die CO_2 -Zuleitung kurz wieder geöffnet, so dass im Kopfraum wieder $p_{\text{ü},1} = 4,0 \text{ bar}$ Überdruck entstanden. Nach erneutem Schließen des Kugelhahnes wurde der Schüttelvorgang wiederholt. Der Gleichgewichtsdruck stellte sich nun schneller ein, dennoch wurde wieder genau 50-mal geschüttelt. Der Vorgang wurde noch ein drittes Mal wiederholt, so dass der Gleichgewichtsdruck knapp unter dem Ausgangsdruck $p_{\text{ü},1}$ lag. Die CO_2 -Zuleitung wurde nochmals kurz geöffnet. Während der anschließenden Ruhephase blieb die CO_2 -Zuleitung geschlossen.

3.3 Partikelgrößenmessung mittels Photonenkorrelationsspektroskopie

3.3.1 Prinzip der Photonenkorrelationsspektroskopie

Grundlage dieser Methode ist die Beobachtung der Streuung von kohärentem Licht an Partikeln. Die Photonenkorrelationsspektroskopie kurz PCS ist eine dynamische Streulichtmessung. Partikeln, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind, unterliegen der Brownschen Molekularbewegung. Je kleiner eine Partikel ist, desto schneller bewegt sie sich.

Wird durch eine Probe Licht gestrahlt, so polarisiert der elektrische Feldvektor des einfallenden Lichts die Moleküle und Partikeln der Probensubstanz. Dadurch wird ein Dipol induziert. Dieser Dipol schwingt mit der Frequenz des einfallenden Lichts. Ein schwingender Dipol emittiert wiederum elektromagnetische Energie. Diese Sekundäremission verursacht Lichtstreuung [51].

Die Bewegung der als Strahlungsquelle fungierenden dispergierten Partikeln relativ zum Intensitätsdetektor macht sich im Doppler-Effekt bemerkbar. Die Frequenzverschiebung des Doppler-Effekts äußert sich auch in der Intensitätsänderung des Streulichts als Funktion der Zeit [79]. Diese Änderungen der Streulichtintensität werden gemessen und über den Diffusionskoeffizient D die Partikelgröße bestimmt. Der Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Diffusionsgeschwindigkeit ist gegeben durch die Stokes-Einstein-Gleichung:

$$D = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (3.5)$$

Darin ist R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, N_A die Avogadrozahl, η die dynamische Viskosität des Dispersionsmittels und r der Kugelradius. Es wird also angenommen, dass es sich um kugelförmige Partikeln handelt. Die Masse der Partikeln taucht in dieser Gleichung nicht auf. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich Blasen und Feststoffpartikeln gleich schnell bewegen und dementsprechend gleich gemessen werden.

Zur volumetrischen Gewichtung der Intensitätsverteilung bzw. zur Umrechnung in eine Massenverteilung ist die Kenntnis der Streukoeffizienten erforderlich, die das Lichtstreuverhalten der Partikeln beschreiben. Es können drei Bereiche unterschieden werden:

3.3.1.1 Rayleigh-Bereich

Der Rayleigh-Bereich gilt für sehr kleine Partikeln bis zu einer Partikelgrößen von $\lambda/20$ [51]. Im Fall des Argonionenlasers mit einer Wellenlänge von $\lambda = 514$ nm sind das nur rund $d = 30$ nm. Die Streuung ist in diesem Bereich isotrop und die Streuintensität ist der 6. Potenz des Partikeldurchmessers proportional.

3.3.1.2 Fraunhofer Bereich

Ist der Partikeldurchmesser wesentlich größer als die Laserwellenlänge, dann erzeugen Partikeln im Strahlengang eines Lasers ein Beugungsbild im Unendlichen in der Form von konzentrischen Ringen. Der Durchmesser der Partikeln kann nach der Fraunhoferschen Beugungstheorie ermittelt werden.

3.3.1.3 Übergangsbereich

Im Übergangsbereich ist die Streuung anisotrop und wird auch als Mie-Streuung bezeichnet [81]. Die Mie-Theorie beschreibt das Streuverhalten einer homogenen Kugel im ebenen, monochromatischen Wellenfeld. Ihr Ergebnis ist ein Ausdruck für die Streuintensität als Funktion des Streuwinkels, des Polarisationswinkels, des Kugeldurchmessers, der Lichtwellenlänge und des Brechungsindex relativ zum umgebenden Medium [82]. Die Umrechnung für die mit der PCS gemessenen Partikeln erfolgt nach der Mie-Theorie. Damit kann der gesamte Bereich von wenigen Nanometern bis etwa $d = 3$ μm abgedeckt werden.

3.3.2 Aufbau

3.3.2.1 Messeinrichtung

Das Photonenkorrelationsspektrometer SEM F-60 der Firma SEMATech ist ein Messgerät, das es erlaubt, Partikeln im Bereich von etwa $d = 3$ μm bis $d = 10$ nm zu messen. Als Lichtquelle dient ein luftgekühlter Argonionenlaser der Firma Uniphase, Typ 2213-75GLYVW. Der grüne Laserstrahl, mit einer Wellenlänge von $\lambda = 514,5$ nm, wird über eine Sammellinse durch eine Glasmessküvette gelenkt. Diese Glasmessküvette der Marke Schott, Typ Fiolax 12×70 mm steht in einem temperierbaren Peltierblock und wird konstant auf einer eingestellten Messtemperatur gehalten. Durch Partikeln in der Probe gestreutes Licht wird im Winkel von $\alpha = 59^\circ$ von einem Photomultiplier aufgefangen. Vorher passiert das gestreute Licht noch einen Interferenzfilter und eine auswechselbare Blende. Die im Photomultiplier gezählten Photonen werden über Spannungsimpulse an einen Korrelator weitergeleitet, der wiederum mit einem Rechner verbunden ist.

3.3.2.2 Druckmessküvette

Die Druckmessküvette besteht aus einem Zentrifugenglas, einem PVC-Druckschlauch von $l = 10$ cm Länge und einem Kugelhahn, wie er in der Schankanlagentechnik Verwendung findet. Durch ein Verbindungsstück kann der Plexiglaszelle direkt unter Druck eine Probe entnommen werden, ohne dabei das Druckniveau und damit auch die Partikelgrößenverteilung maßgeblich zu beeinflussen. Dadurch, dass die Verbindung zur Druckmessküvette nicht unter Druck steht, ergibt sich ein geringer Druckabfall von $\Delta p = 0,5$ bar bis $\Delta p = 0,7$ bar. Nach Messung der Verteilung kann überprüft werden, ob die ursprüngliche Probe aus der Plexiglaszelle wirklich Gushing zeigte. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, den Druck auf einen beliebigen Wert bis zu $\Delta p_{ii} = 8,0$ bar zu erhöhen.

3.3.3 Messparameter der PCS

3.3.3.1 Laserleistung

Die Leistung P des Lasers lässt sich von $P = 3$ mW bis $P = 110$ mW einstellen. Welche Leistung im Einzelfall gewählt wird, hängt von der Probenkonzentration ab. Je konzentrierter die Probe desto geringer kann die Leistung gewählt werden.

3.3.3.2 Experimental Duration

Die Experimental Duration ED ist die Dauer einer Messung. Sie richtet sich nach der Probenmatrix und beträgt $ED = 1-10$ min. Ausschlaggebend ist dabei, wie schnell sich die Partikelgrößenverteilung stabilisiert. Die Stabilisierungsdauer hängt wiederum davon ab, ob es sich um mono- oder polydisperse Systeme handelt. Die meisten Messungen erfolgten bei einer Messdauer von $ED = 5$ min.

3.3.3.3 Sample Time

Das Messgerät verfügt über 12 logarithmisch angeordnete Kanäle, was 4096 linear angeordneten Kanälen entspricht. Diese sind abwechselnd geöffnet und zählen die auftreffenden Photonen. Mit der Sample Time ST wird die Messzeit pro Kanal bezeichnet. Die Einstellung lässt sich zwischen $t = 800$ ns und $t = 1,0$ s variieren. Welche Messzeit pro Kanal einzustellen ist, richtet sich nach der Partikelgröße. Je kleiner die Partikel, um so kleiner sollte die Messzeit gewählt werden. Liegen zusätzlich noch größere Partikel vor, kann dies dazu führen, dass die kleinen Partikel nicht mehr gut erkannt werden, weil die großen Partikel eine lange ST erfordern. Dennoch erkennt das Gerät bis zu drei verschiedene Fraktionen einer Probe.

3.3.3.4 Rate

Die Rate r gibt die Anzahl der gezählten Photonen pro Sekunde an. Sie wird in kHz angegeben.

3.3.3.5 Spezifische Messrate

Die spezifische Messrate n ist das Produkt aus der Rate r und der eingestellten Messzeit pro Kanal:

$$n = ST \cdot r \quad (3.6)$$

Mit Hilfe von n lässt sich die Einstellung der Laserleistung kontrollieren. Die spezifische Messrate sollte etwa im Bereich von $n = 0,5$ liegen. Das bedeutet, dass jedes zweite Mal im ersten Kanal ein Photon gezählt wird. Bei größeren Partikeln kann der Wert durch die größere Messzeit ST auch höher liegen. Die Intensität der Streulichtstrahlung kann bei gleicher Leistung aber verschiedenen Messzeiten über n gut verglichen werden.

3.3.3.6 Blende

Die Wahl der Blende hat Einfluss auf den Signal-Rauschabstand. Es besteht die Möglichkeit, zwischen drei verschiedenen Lochblenden auszuwählen. Die Blenden verfügen über einen Durchmesser von 200 μm , 100 μm und 50 μm . Als Standard wurde mit der 100 μm -Blende gemessen. Bei Versuchen mit der 200 μm -Blende konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. Proben, die bei maximaler Leistung P_{max} und 100 μm -Blende nicht messbar waren, konnten auch mit der größeren Blende wegen des zu niedrigen Signal-Rauschabstandes nicht vermessen werden.

3.3.3.7 Autokorrelationsfunktion

Intensitätsfluktuationen werden durch die zeitliche Autokorrelationsfunktion

$$g_{\text{in}}(\mathbf{k}, \Delta t) = \overline{I(\mathbf{k}, t) \cdot I(\mathbf{k}, t + \Delta t)} \quad (3.7)$$

für die Intensität der Streuwelle beschrieben. Der Betrag des Wellenvektors k ist definiert als

$$k = (4\pi n_m / \lambda_0) \sin(\alpha / 2), \quad (3.8)$$

wobei n_m der Brechungsindex des Dispersionsmittels, λ_0 die Wellenlänge des Laserlichts und α der Streuwinkel ist [79]. Der Strich über den Symbolen steht für die statistische Mittelwertbildung. Um den Mittelwert zu erhalten, misst man zur Zeit t die Intensität $I(\mathbf{k}, t)$, danach ermittelt man die Intensität zur Zeit $t + \Delta t$ und multipliziert beide Werte miteinander. Diese Messungen werden für gleiche Δt sehr oft wiederholt, um darüber das arithmetische Mittel zu berechnen.

Der Zeitabstand, in dem zwei verschiedene Zustände gemessen werden, ist die eingestellte Sample Time ST. Wird die ST sehr kurz gewählt, beispielsweise $ST = 1 \mu\text{s}$, so sind die Unterschiede zwischen zwei verschiedenen Kanälen gering, das heißt die Korrelation zwischen diesen Kanälen ist hoch. Mit steigender Messzeit nimmt die Korrelation ab. Bei kleinen Partikeln klingt die AKF sehr schnell ab, die Messzeit pro Kanal muss also kurz gewählt werden. Bei großen Partikeln und kurzen Messzeiten kann kein Unterschied mehr zwischen den einzelnen Kanälen festgestellt und so auch keine Partikelgrößenverteilung errechnet werden, die AKF bricht zusammen. Die Messzeit pro Kanal muss dann verlängert werden, um die langsameren Bewegungen der großen Partikeln zu erfassen.

3.3.3.8 Mittlerer Durchmesser

Bei den angegebenen mittleren Durchmessern handelt es sich um die Modalwerte der Intensitätsverteilungen, also diejenige Partikelgröße, die den größten Anteil am dynamischen Streulicht hat. In der Summenverteilung stellt dieser Punkt den Wendepunkt dar, in der Dichteverteilung das Kurvenmaximum. Die Wendepunkte der Intensitätsverteilungen liegen bei kleinen Partikelgrößen, vergleichsweise weit weg vom Medianwert X_{50} . Der Medianwert liegt bei der Partikelgröße, bei der die Hälfte des Streulichts von größeren Partikeln stammt und die Hälfte des Streulichts von kleineren. Aufgrund der mathematischen Anpassung der zeitlichen Änderungen des Streulichts an die Autokorrelationsfunktion, kommt es an den Rändern der Verteilung immer zu stärkeren Abweichungen, was sich in sehr breiten Konfidenzintervallen für den oberen Messbereich bemerkbar macht. Der Modalwert hingegen ist sehr stabil und Wiederholungsmessungen ergeben kleine Streuungen des Modalwertes. Deshalb wird bei diesen Auswertungen der Modalwert angegeben. Der angegebene Bereich kennzeichnet das zugehörige 95 %-Konfidenzintervall.

Die Untersuchung der Partikelgrößenverteilung hat folgende Aufgaben: Zum einen dient sie dem Nachweis von Partikeln, die als Blasenkeime dienen können. Es soll also festgestellt werden, ob überhaupt messbare Partikeln bei der Blasenbildung in Versuchslösungen eine Rolle spielen. Zum zweiten können die Veränderungen der Partikelgrößenverteilung vor, während und nach der Druckbeaufschlagung untersucht werden. In begrenztem Umfang können auch Aussagen über die Partikelmengen gemacht werden. Darüber hinaus sollen Ähnlichkeiten bei den verschiedenen zum Aufschäumen neigenden Versuchslösungen gefunden werden, die Aufschluss über den zugrundeliegenden Mechanismus der Gasentbindung geben könnten.

3.3.4 Durchführung der Messungen

3.3.4.1 Hopfenextraktlösungen

Für die Versuche mit Hopfenextraktlösungen wurde ausschließlich deionisiertes, filtriertes Wasser verwendet. Der Membranfilter der Firma Ultrafilter, Typ PF-EG 0032 besitzt eine Porenweite von $d = 0,1 \mu\text{m}$. Nach der Aufbereitung ließen sich im Wasser keine Partikeln messen. Der pH-Wert des Wassers lag im neutralen Bereich. Die Proben wurde in der Plexiglassmesszelle hergestellt (Kapitel 3.1.3) und isobar entnommen.

3.3.4.2 Gushingbier

Die Partikelgrößenverteilungen in Gushingbier wurden sowohl unter Druck als auch drucklos gemessen. Zur isobaren Probennahme wurde das Bier auf $\vartheta = -6 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Danach konnte die Flasche geöffnet werden, ohne dass es zu einer nennenswerten Absenkung des Systemdrucks führte und damit zu einem Anwachsen etwaiger Blasenkeime. Die Probe wurde in eine Druckmesszelle gefüllt und die Flasche wieder verschlossen. Nach dem Erwärmen zeigte das Bier unverändert Gushing. Auch die Probe in der Druckmesszelle schäumte nach dem Öffnen auf. In Vorversuchen wurde der Einfluss der Unterkühlung auf die Partikelgrößenverteilung untersucht. Bei einer einmaligen Unterkühlung konnte keine Veränderung der Partikelgrößenverteilung gemessen werden.

3.3.4.3 Konzentration der Messlösung

Grundsätzlich sind für die Photonenkorrelationsspektroskopie geringe Probenkonzentrationen notwendig. Gering bedeutet, dass die Messlösung in der Küvette mit bloßem Auge keine oder eine nur ganz leichte Trübung aufweist. Es ist darauf zu achten, dass es nicht zu Mehrfachstreuungen und somit zu Fehlmessungen kommt. Bei einem Blick in den Messschacht sollte der Laserstrahl in der Küvette sichtbar sein. Zu niedrige Konzentrationen führen dazu, dass die Probe nicht mehr messbar ist, weil der Signal-Rauschabstand zu klein wird. Teilweise musste, bedingt durch geringe Konzentrationen der Messlösungen, die maximale Laserleistung P_{max} eingestellt werden. Es wurde dann mit $P_{\text{max}} = 110 \text{ mW}$ gearbeitet. Bei wenigen Proben konnte auch mit dieser Verfahrensweise keine Messung durchgeführt werden, da die Konzentration zu niedrig war. Eine Verdünnung der Proben war in keinem Fall nötig.

3.3.4.4 Messungen ohne Druck

Die gereinigte Glassmessküvette wurde mit der zu messenden Flüssigkeit gefüllt, anschließend mit einem Papiertuch außen abgetrocknet, senkrecht in den Messschacht eingesetzt und abge-

deckt. Die am Peltierelement eingestellte Messtemperatur betrug $\vartheta = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Nach Beruhigung und Erreichen von ϑ konnte die Probe gemessen werden.

3.3.4.5 Messungen unter Druck

Um die Veränderung der Partikelgrößenverteilungen bei Druckbeaufschlagung verfolgen zu können, wurde eine Messküvette konstruiert, die es erlaubte, unter Druck zu messen. Dazu war es nötig, dickwandigeres Glas zu verwenden. Als Messküvette dienten hierbei Zentrifugengläser aus Duranglas der Firma Schott mit gleichem Außendurchmesser aber einer größeren Wandstärke von $s_1 = 1,0 \text{ mm}$ gegenüber $s_2 = 0,2 \text{ mm}$. Die neuen Messküvetten wurden mit Hilfe von Latexkügelchen definierten Durchmessers auf ihre Eignung hin überprüft. Es ergab sich kein Unterschied in den Messergebnissen im Vergleich zu den herkömmlichen Messküvetten. Bei der durchgeführten Druckprüfung hielten sie einem inneren Überdruck von $\Delta p_{\text{ü}} = 12 \text{ bar}$ stand und erwiesen sich somit als geeignet.

3.3.4.6 Statistische Auswertung der Daten

Eine Probe wurde dreimal hintereinander gemessen und die Ergebnisse protokolliert. Bei stark divergierenden Messungen hinsichtlich des mittleren Durchmessers und der Rate r bzw. der spezifischen Messrate n wurden noch zwei weitere Messungen durchgeführt. Wenn ersichtlich war, dass es sich um eine Fehlmessung handelte, was meistens an einer gegenüber den anderen Messungen plötzlich stark erhöhten Rate r erkennbar war, wurde dieser Wert verworfen. Eine Messung konnte auch durch sehr wenige, sehr große Partikeln, die in den Lichtstrahl gerieten, gestört werden. Dies zeigte sich in einem rapiden Anstieg der Messrate und in einer Erhöhung des eigentlich schon stabilen mittleren Durchmessers. Oft fiel in solchen Fällen die Autokorrelationsfunktion zusammen. Das bedeutet, dass keine Messung der Partikelgrößenverteilung mehr möglich war. Die Messung wurde dann abgebrochen und wiederholt.

Um statistisch abgesicherte Werte zu bekommen, wurde aus den Messwerten $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ der Mittelwert X_M gebildet.

$$X_M = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} \quad (3.9)$$

Danach wurde die Standardabweichung σ_{n-1} nach folgender Formel berechnet:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X_M)^2}{n-1}} \quad (3.10)$$

Zur Ermittlung des Konfidenzintervalls für die mittleren Durchmesser diente die Studentische t-Verteilung. Es wurde hierbei eine statistische Wahrscheinlichkeit P von $P = 95 \%$ gewählt. Daraus ergibt sich eine Irrtumswahrscheinlichkeit α von $\alpha = 0,05$. Bei n Messwerten ergeben sich $m = n-1$ Freiheitsgrade. Aus der Tabelle für die Studentische t-Verteilung [83] wurde für diesen Parameter der zugehörige Wert t_m entnommen und die Konfidenzintervalle a mit folgender Formel berechnet:

$$a = \frac{t_m \cdot \sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad (3.11)$$

Die Angabe der mittleren Durchmesser MD erfolgt mit Angabe von Konfidenzintervallen als $X_M \pm a$. Dabei wurden die Werte für den mittleren Durchmesser auf volle 10 Nanometer auf- bzw. abgerundet, die Angaben für die Konfidenzintervalle immer auf volle 10 Nanometer aufgerundet. Bei den Raten r wurde der Mittelwert nach obenstehender Formel berechnet und auf jeweils 10 kHz gerundet.

3.4 Blasenbildung an Feststoffoberflächen

Um das Blasenwachstum von anhaftenden Blasen zu verfolgen, wurde Wasser in der oben beschriebenen Plexiglassmesszelle mit Kohlendioxid und Stickstoff beaufschlagt und nach Absenkung des Systemdrucks das Blasenwachstum verfolgt. Hierzu wurden nach bestimmten Zeiten nach der Druckabsenkung Aufnahmen mit einer Digital-Kamera, Olympus® C-1400XL gemacht. Die Kamera ist mit einem Olympus®-Objektiv 9,2-28 mm, F 2,8-3,9 ausgestattet. Auf dem Objektiv befindet sich ein Olympus®-Konverter WCON-08, der die Brennweite um den Faktor $f = 0,8$ verkürzt. Die Bildauflösung der Aufnahmen betrug 1280×1024 Bildpunkte. Die Daten wurden von der Kamera auf einen PC übertragen und dort mit der Bildanalysesoftware ImageC (Version 2.51a) bearbeitet und ausgewertet.

Zur Größenkalibrierung in ImageC wurden an der Außenwand der Zylinderzelle zwei senkrecht aufeinander stehende Lineale angebracht. Vor der Auswertung wurde mit deren Hilfe jede Aufnahme kalibriert. Bei der Auswertung wurden immer an gleicher Stelle, identische, rechteckige Flächen herausgenommen. Die Bildinhalte wurden mit verschiedenen Filterprozeduren bearbeitet und ausgewertet.

Für die Versuche wurden die Flüssigkeiten unter Überdruck bis zur Gleichgewichtseinstellung gerührt. Das Blasenwachstum wurde nur an der Wandung der Messzelle beobachtet.

Für die Versuche mit Kohlendioxid wurden einzelne Blasen über einen Zeitraum von $t = 40$ min beobachtet und ausgewertet. Für die Versuche mit Stickstoff wurden Partikelgrößenverteilungen der Blasen erstellt und jeweils der X_{50} -Wert der Verteilungen aufgezeichnet und mit den Berechnungen verglichen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Dynamische Oberflächenspannung

4.1.1 Gaseinfluss

Zunächst wurde der Einfluss des Gases auf die dynamische Oberflächenspannung untersucht. Bei der Angabe der Oberflächenspannung wird normalerweise das Gas vernachlässigt. Das Stoffpaar, für das die Oberflächenspannung gilt, besteht fast immer aus der Flüssigkeit und Luft. Wird die Luft durch andere Gase ersetzt, kann sich die Oberflächenspannung ändern. Um dies zu überprüfen, wurden die Gase Kohlendioxid, Stickstoff und Sauerstoff betrachtet. Es stellte sich heraus, dass nur ein sehr geringer Unterschied zwischen den Ergebnissen mit CO_2 und denen mit N_2 besteht. Abb. 4.1 zeigt die dynamischen Oberflächenspannungen von deionisiertem Wasser, einem Vollbier und einem Sekt jeweils gegenüber Stickstoff und gegenüber Kohlendioxid nach der unter 3.1.2 beschriebenen Methode.

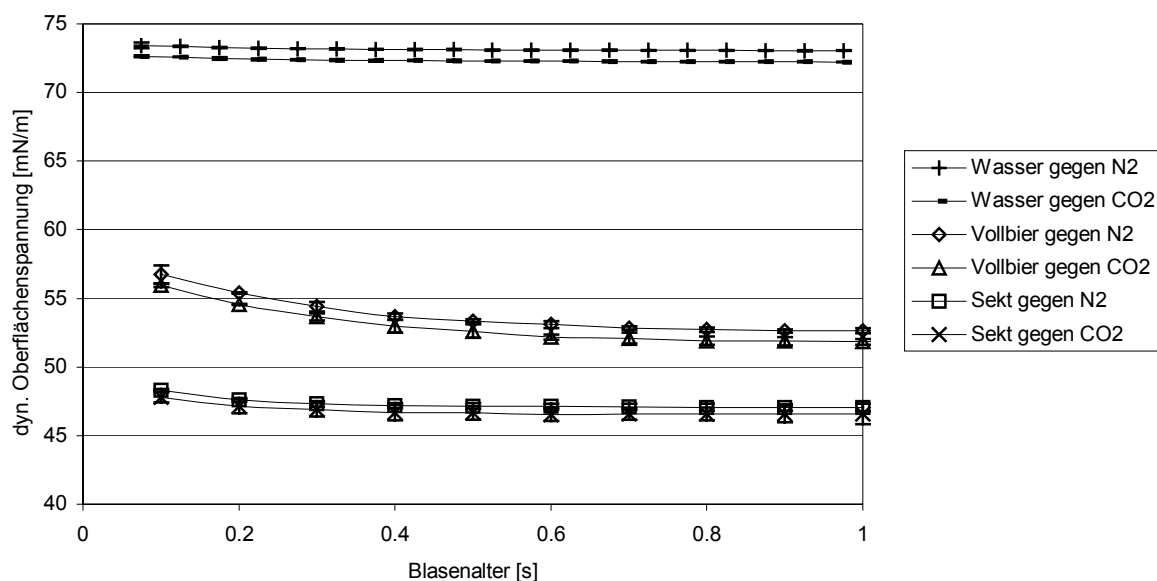


Abb. 4.1 Gaseinfluss auf die dynamischen Oberflächenspannungen von Wasser, Bier und Sekt mit Konfidenzintervallen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$.

Die Werte gegenüber CO_2 sind durchweg niedriger als die gegenüber N_2 . Der Unterschied ist signifikant, beträgt jeweils aber durchschnittlich nur ungefähr $\Delta\sigma = 1\text{ mN/m}$. Zwischen Luft, N_2 und O_2 als Gas bestand kein messbarer Unterschied, das bedeutet: Kohlendioxid liefert für

die dynamische Oberflächenspannung signifikant niedrigere Werte als Luft, reiner Stickstoff und reiner Sauerstoff.

Bei der Variation der CO_2 -Konzentration der Probenflüssigkeiten konnte in keinem der Fälle ein Unterschied zwischen den karbonisierten Proben und den entgasten Proben festgestellt werden. Als Blasenalter wird die Zeit zwischen zwei Druckmaxima definiert [84], deswegen ist es unerheblich, ob das Gas in der Blase ausschließlich durch das in die Kapillare geleitete Gas entsteht oder ob zusätzlich aus der Probenflüssigkeit Gas in die Blase diffundiert. Auch bei unterschiedlichen Gasen, z. B. N_2 -Blasen in CO_2 -haltigen Flüssigkeiten konnte kein Einfluss der Konzentration an gelöstem Gas auf die dynamische Oberflächenspannung festgestellt werden.

4.1.2 Biere mit unterschiedlichen Alkoholgehalten

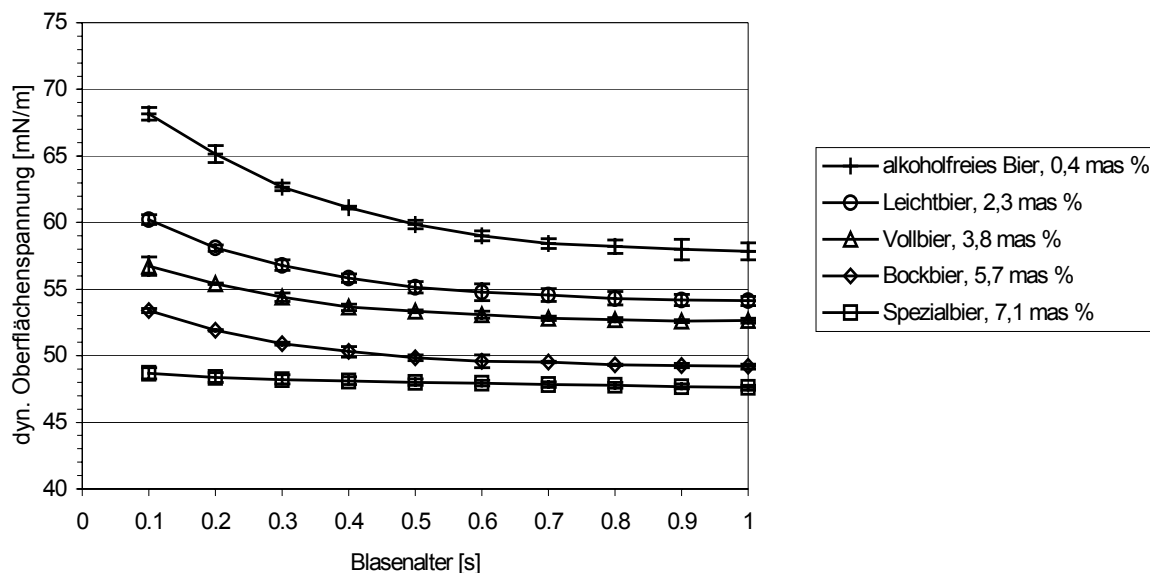


Abb. 4.2 Dynamische Oberflächenspannungen mit Konfidenzintervallen von Bieren mit unterschiedlichen Alkoholgehalten bei $\vartheta = 20\text{ °C}$.

Wie schon in Abb. 4.1 erkennbar, sind große Unterschiede zwischen den einzelnen Flüssigkeiten vorhanden. In Abb. 4.2 sind die dynamischen Oberflächenspannungen von Bieren mit unterschiedlichen Alkoholgehalten über dem Blasenalter aufgetragen. Es zeigte sich, dass die dynamische Oberflächenspannung für geringes Blasenalter maßgeblich vom Ethanolgehalt abhängt. „Alkoholfreies Bier“, das aus Geschmacksgründen normalerweise einen Ethanolgehalt von $x_{\text{eth}} = 0,5\text{ vol \%}$ (= 0,4 mas %) Ethanol enthält, liefert im untersuchten Zeitintervall die höchsten Werte. Für geringe Blasenalter ($t = 0,5\text{--}0,1\text{ s}$) steigt der Wert stark an, das be-

deutet, dass neu gebildete Blasen eine höhere Oberflächenspannung besitzen. Der höchste gemessene Wert betrug ca. $\sigma_{\text{dyn}} = 68,2 \text{ mN/m}$ für ein Blasenalter von $t = 0,1 \text{ s}$. Für eine Ethanollösung von $x_{\text{eth}} = 0,5 \text{ mas } \%$ wurde für dieses Blasenalter ein Wert von $\sigma_{\text{dyn}} = 71,3 \text{ mN/m}$ gemessen. Die anderen Bierinhaltsstoffe haben folglich nur geringen Einfluss auf die dynamische Oberflächenspannung bei niedrigem Blasenalter. Mit zunehmendem Ethanolgehalt nimmt die dynamische Oberflächenspannung ab. Schon nach $t = 0,6 \text{ s}$ ist im betrachteten Zeitintervall keine maßgebliche Veränderung mehr erkennbar. Die Ergebnisse der Messungen der statischen Oberflächenspannungen liegen jedoch noch deutlich unter den Werten für $t = 1 \text{ s}$. Anhand der Oberflächenspannung im Gleichgewicht, die mit der *Wilhelmy*-Platte bestimmt wurde, konnte kein Rückschluss auf den Ethanolgehalt gezogen werden. Die Werte der untersuchten Biere lagen im Bereich von $\sigma^* = 38\text{-}45 \text{ mN/m}$, wobei Messwerte von alkoholfreien Bieren ebenfalls unter $\sigma^* = 40 \text{ mN/m}$ lagen.

In Sekt ist der Gehalt an oberflächenaktiven Substanzen kleiner als in Bier [85]. Dennoch ist, wie in Abb. 4.1 zu sehen, die dynamische Oberflächenspannung deutlich unter der von Vollbier. Die oberflächenaktiven Substanzen sind zu langsam, um innerhalb des betrachteten Zeitraums die Oberflächenspannung zu senken.

Wie stark die dynamischen Oberflächenspannungen für niedrige Blasenalter variieren zeigt Abb. 4.3. Hier sind die Werte für fünf verschiedene alkoholfreie Biere aufgetragen. Die Werte für geringes Blasenalter liegen nur wenig unterhalb denen für Wasser. Zwischen den einzelnen Bieren können Unterschiede von bis zu $\Delta\sigma = 6 \text{ mN/m}$ beobachtet werden, die sich nur zum geringen Teil mit Unterschieden im Ethanolgehalt erklären lassen.

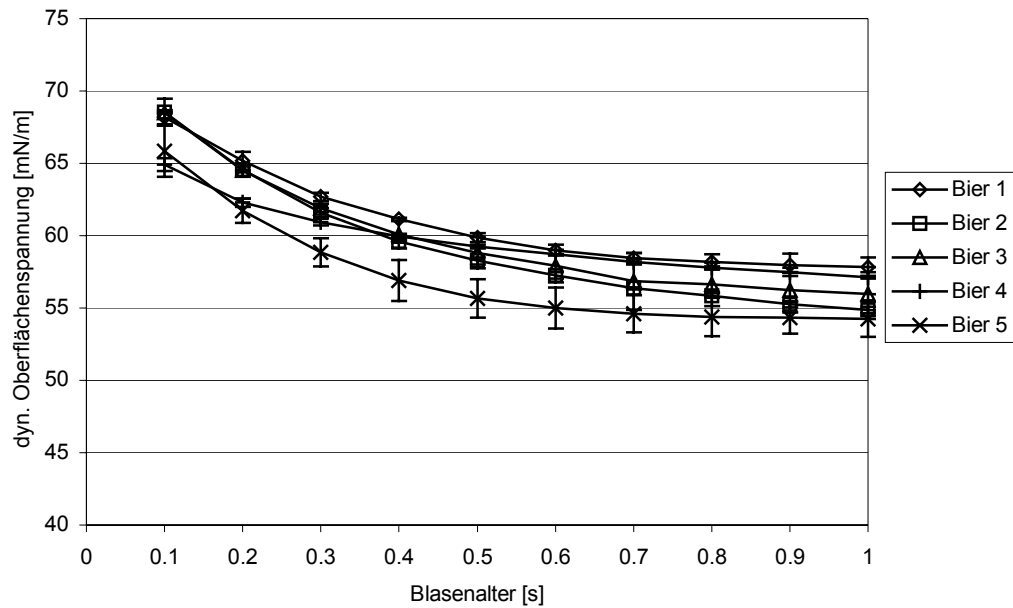


Abb. 4.3 Dynamische Oberflächenspannungen mit Konfidenzintervallen von alkohol-freien Bieren bei $\vartheta = 20\text{ °C}$.

4.1.3 Einfluss der Malzinhaltstoffe

In Abb. 4.4. sind die dynamischen Oberflächenspannungen von ungehopften Würzen mit unterschiedlichem Stammwürzegehalt aufgetragen.

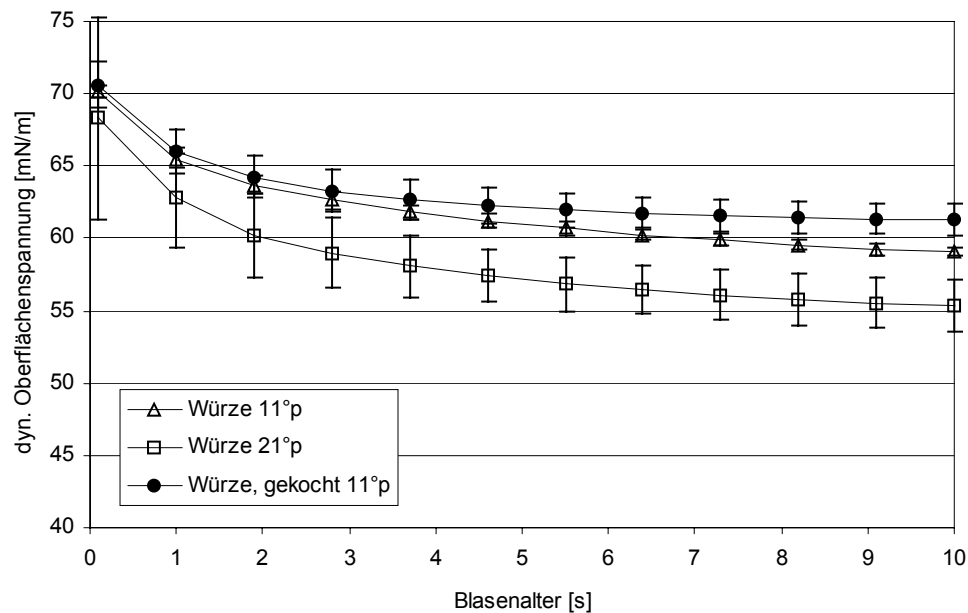


Abb. 4.4 Dynamische Oberflächenspannungen ungehopfter Würze mit Konfidenzinter-vallen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$.

Da sich im Gegensatz zu den bisherigen Messungen, die dynamische Oberflächenspannung im Bereich zwischen $t = 1$ s und dem maximal messbaren Blasenalter von $t = 10$ s ändert, ist nun der ganze Bereich bis zu einem Blasenalter von $t = 10$ s aufgetragen. Die Malzinhaltstoffe senken die dynamische Oberflächenspannung bei geringem Blasenalter nur wenig. Für ein Blasenalter von $t = 0,1$ s sind die Werte nicht von Wasser unterscheidbar. Ein Grund hierfür sind die großen Schwankungen zu Beginn der Messungen. Die oberste Kurve gibt die Ergebnisse einer gekochten Würze wieder. Die Kochzeit betrug $t = 60$ Minuten, wobei kein Hopfen zugefügt wurde. Die dynamische Oberflächenspannung lässt sich erst nach mehreren Sekunden von der ungekochten Probe unterscheiden, wobei die Werte wahrscheinlich durch Ausfällung höhermolekularer Eiweißfraktionen etwas höher sind. Es können also nicht die Malzinhaltstoffe in der Würze sein, die für die Absenkung der dynamischen Oberflächenspannung bei Bier im Bereich von $t = 0,1$ s verantwortlich sind. Die „schnellen“ oberflächenaktiven Substanzen sind demnach durch die Gärung entstanden oder werden durch den Hopfen eingebracht.

4.1.4 Einfluss der Hopfeninhaltsstoffe

Abb. 4.5 zeigt die dynamischen Oberflächenspannungen von Hopfenextrakten in unterschiedlichen Konzentrationen.

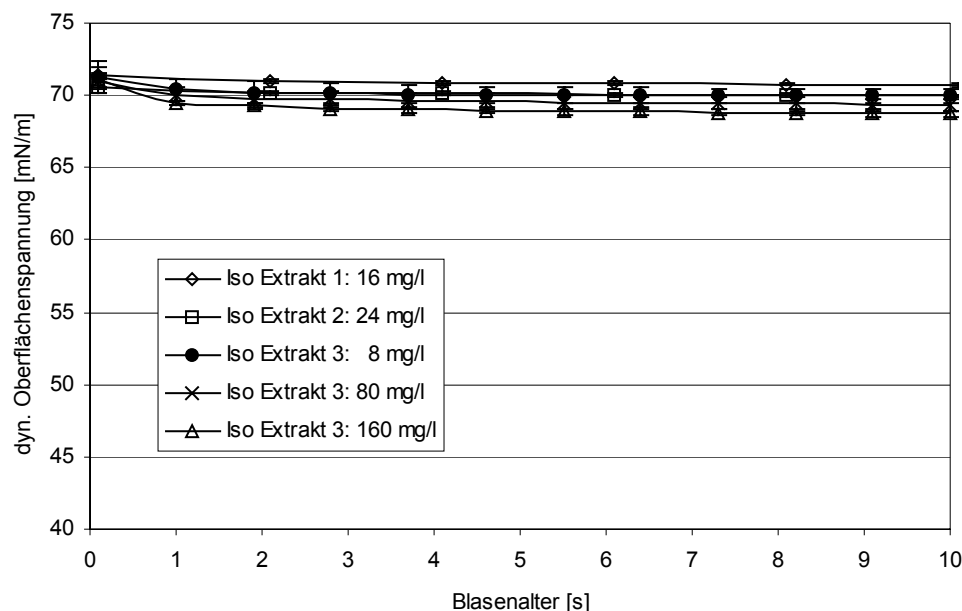


Abb. 4.5 Dynamische Oberflächenspannungen verschiedener Hopfenextrakt-Lösungen und Einsatzkonzentrationen mit Konfidenzintervallen bei $\vartheta = 20$ °C.

Die dynamische Oberflächenspannung sinkt bis zu einem Blasenalter von $t = 10$ s nur wenig unter den Wert von Wasser. Wird ein anderes Zeitintervall betrachtet, zeigt sich, dass die

Oberflächenspannung von Lösungen mit isomerisiertem Hopfenextrakt eine starke Zeitabhängigkeit aufweist. Innerhalb von Minuten oder sogar Stunden sinken die Werte für diese Hopfenprodukte auf niedrige Werte im Bereich von $\sigma_{\text{stat}} = 45 \text{ mN/m}$ ab. Abb. 4.6 zeigt einen Versuch, bei dem die Oberflächenspannung mit der *Wilhelmy*-Platte gemessen wurde. Die Platte wurde auf die Oberfläche der Probe abgesenkt und die Oberflächenspannung über der Zeit aufgetragen. Wenn man voraussetzt, dass sich im Moment des Anspringens der Platte neue Oberfläche bildet, kann der Wert über dem Oberflächenalter aufgetragen werden.

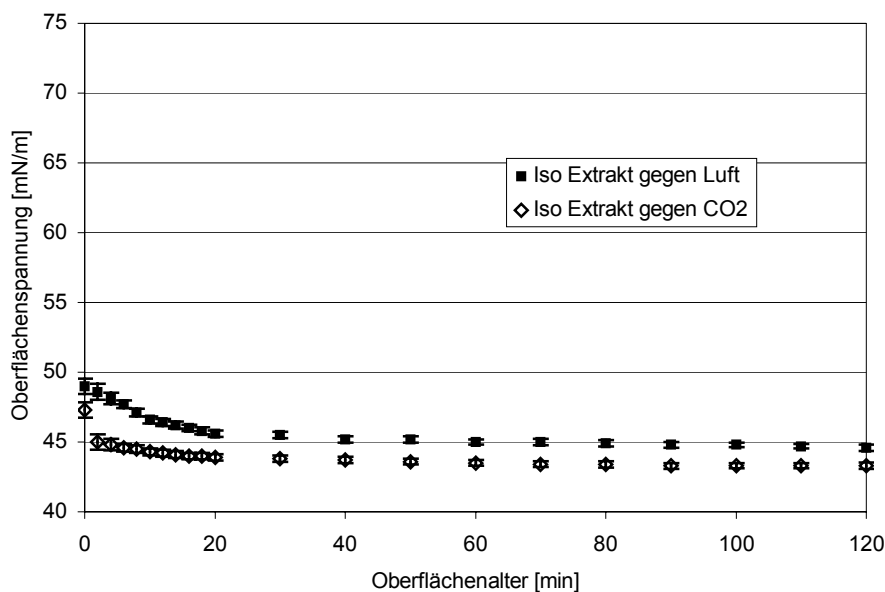


Abb. 4.6 Zeitabhängigkeit der statischen Oberflächenspannung einer isomerisierten Hopfenextrakt-Lösung gegen Luft und Kohlendioxid mit Konfidenzintervallen bei $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

In Abb. 4.6 wird der Unterschied zwischen den beiden Gasen CO_2 und Luft sichtbar. Die unteren Werte sind gegenüber CO_2 gemessen. Der Unterschied zwischen den beiden Gasen ist teilweise $\Delta\sigma > 3 \text{ mN/m}$. Isomerisierter Hopfenextrakt ist somit nur bei der Bildung und Stabilisierung von Schaum bzw. bei der Stabilisierung von Mikroblasen von Bedeutung.

4.1.5 Einfluss von Ethanol

Ethanol besitzt großen Einfluss auf die Erniedrigung der dynamischen Oberflächenspannung. Um diesen Einfluss genau zu untersuchen, wurden von verschiedenen Ethanollösungen die dynamischen Oberflächenspannungen gemessen (Abb. 4.7). Die durchgezogenen Linien stellen die nach der Langmuir Adsorptionsisotherme berechneten Kurven dar. Die gestrichelten Linien geben die Werte nach Segawa [60] wieder, die ebenfalls nach Gl.(2.35) berechnet wurden.

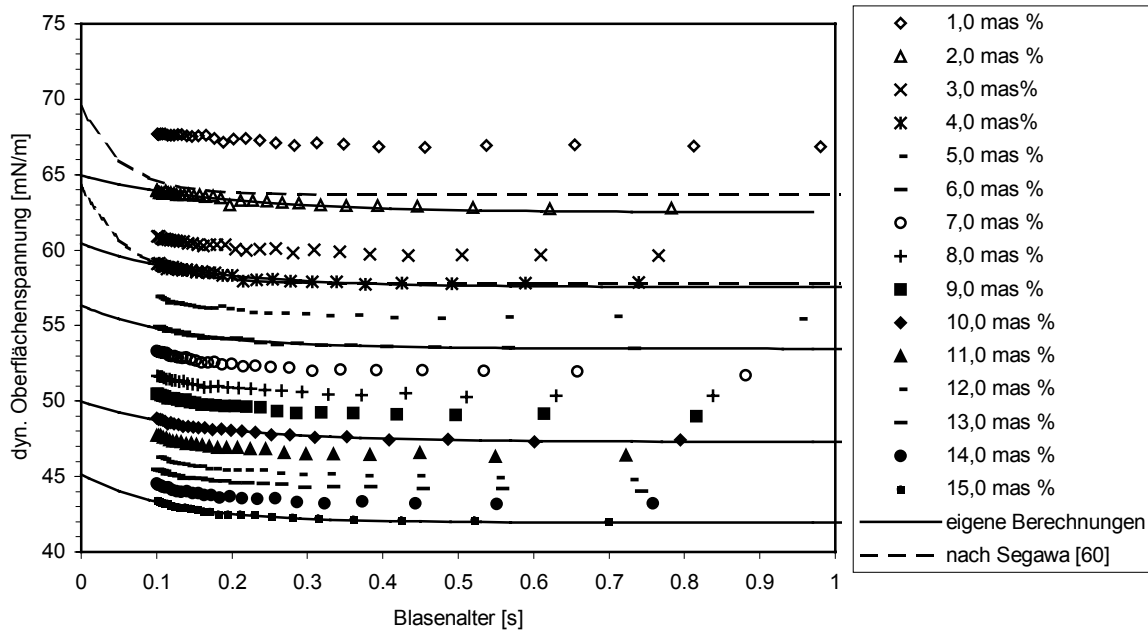


Abb. 4.7 Dynamische Oberflächenspannung von Ethanol-Lösungen verschiedener Konzentrationen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$.

Im untersuchten Zeitintervall besteht eine sehr geringe Abhängigkeit der dynamischen Oberflächenspannung vom Blasenalter. Die Ethanolmoleküle erreichen sehr schnell die neu gebildete Oberfläche und sind so in der Lage, die dynamische Oberflächenspannung zu senken. Von Interesse für die spontane Bildung von Blasen aufgrund von vorhandenen Gasresten oder stabilisierten Mikroblasen ist, welcher Wert für die Oberflächenspannung (a) im Gleichgewicht und (b) sofort nach Absenkung des Systemdrucks herrscht. Deshalb ist der Wert σ_0 für $t \rightarrow 0$ nach Gl. (2.35) extrapoliert worden. Zum Vergleich wurden Werte aus der Literatur [60] herangezogen. Wie in Abb. 4.7 zu erkennen, differieren die beiden Werte für σ_0 stark. Nach [60] beträgt der Wert σ_0 für eine Lösung mit $x_{\text{eth}} = 5,0\text{ vol \%}$ ($= 3,95\text{ mas \%}$) $\sigma_0 = 64,3\text{ mN/m}$. Die Berechnung auf Basis der eigenen Messwerte ergibt für $x_{\text{eth}} = 4,0\text{ mas \%}$ einen Wert von $\sigma_0 = 60,4\text{ mN/m}$.

In der Literatur wird für den Diffusionskoeffizienten von Ethanol in wässriger Ethanollösung mit $x_{\text{eth}} = 10 \text{ vol } \%$ ein Wert von $D = 9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ angegeben [86]. Der Diffusionskoeffizient von Wassermolekülen in gleicher Lösung beträgt $D = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [86]. Somit bewegen sich die Ethanolmoleküle langsamer als die Wassermoleküle, womit die Diskrepanz zwischen dynamischer und statischer Oberflächenspannung erklärt werden kann [74].

4.1.6 Einfluss von höheren Alkoholen

Nachdem die Hopfen- und Malzinhaltstoffe nicht im vorliegenden Umfang in der Lage sind, die dynamische Oberflächenspannung abzusinken, müssen noch weitere grenzflächenaktive Stoffe bei der Gärung bzw. Lagerung entstanden sein. Deshalb wurde untersucht, in wie weit höhere Alkohole an der Erniedrigung der dynamischen Oberflächenspannung beteiligt sind. Zunächst soll ein Vergleich von in Bier vorkommenden höheren Alkoholen zeigen, welcher Alkohol den größten Einfluss auf die Erniedrigung bei geringem Blasenalter hat und ob bei diesen Alkoholen eine Zeitabhängigkeit zu erkennen ist. Abb. 4.8 zeigt den Vergleich von verschiedenen Alkohollösungen ($x = 1,0 \text{ mas } \%$).

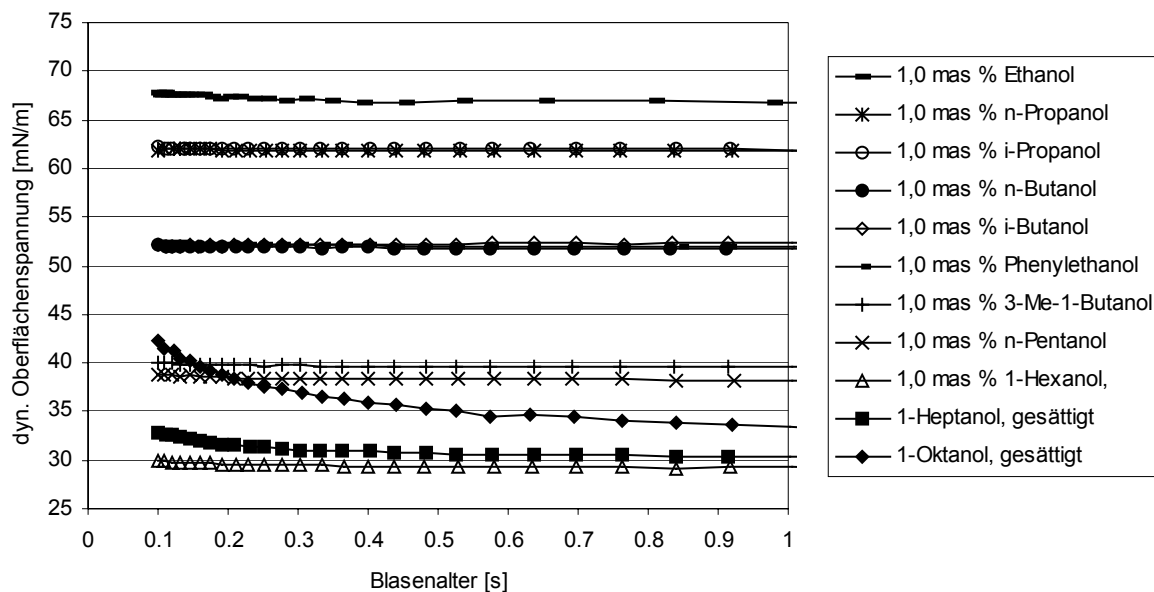


Abb. 4.8 Vergleich von unterschiedlichen Alkohol-Lösungen bei $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Mit zunehmender Kohlenstoffzahl sinkt die Oberflächenspannung bei gleicher Alkoholkonzentration. Dabei ist kein Unterschied zwischen den primären (n) und sekundären (i) Alkoholen zu erkennen. Eine Ausnahme bezüglich des Verhaltens bildet Phenylethanol. Der Phenylrest verhält sich wie eine Methylgruppe, weist also in einer Konzentration von $x = 1,0 \text{ mas } \%$ die gleiche dynamische Oberflächenspannung auf wie Butanol. Wie schon bei

Ethanol kann auch in dieser Versuchsreihe fast keine Zeitabhängigkeit beobachtet werden. Das könnte sowohl mit der kleinen Molekülgröße, also der vergleichsweise großen Diffusionsgeschwindigkeit zusammenhängen, als auch mit der guten Löslichkeit der Alkohole in Wasser. Die Löslichkeit der Alkohole wird durch das Verhältnis der Größe des hydrophoben Alkylrests zur hydrophilen OH-Gruppe bedingt. Ethanol und n-Propanol haben noch einen ähnlichen Charakter wie Wasser, denn die Hydroxi-Gruppe macht einen wesentlichen Anteil des Gesamtmoleküls aus. Mit steigender C-Zahl überwiegt der hydrophobe Charakter, die Wasserlöslichkeit nimmt ab. Die Löslichkeit der Alkohole in Wasser bei $\vartheta = 20\text{ °C}$ gibt Tabelle 4.1 wieder [87].

Tabelle 4.1 Löslichkeit von verschiedenen Alkoholen in Wasser

Verbindung	Löslichkeit [g Alkohol in 100 g Wasser]
Ethanol	unbegrenzt mischbar
n-Propanol	unbegrenzt mischbar
n-Butanol	6,8
n-Pentanol	2,6
n-Hexanol	1,0
n-Heptanol	0,4
n-Oktanol	0,1

Während Ethanol und n-Propanol noch unbegrenzt mit Wasser mischbar sind, beträgt die Löslichkeit von n-Butanol nur noch 6,8 g/100 g. Bei n-Hexanol sind gerade noch $x_{\text{hex}} = 1,0$ mas % löslich. Die dynamische Oberflächenspannung ist im untersuchten Zeitintervall mit $\sigma_{\text{dyn}} = 29,9\text{-}29,5$ mN/m am niedrigsten. Da jedoch keine ausgeprägte Zeitabhängigkeit der dynamischen Oberflächenspannung zu erkennen ist, kann die Löslichkeit nicht der Grund für eine schnelle Adsorption an einer neu gebildeten Oberfläche und somit der dynamischen Oberflächenspannung sein. Gesättigte n-Heptanol- und n-Oktanol-Lösungen zeigen höhere Werte als n-Hexanol. Zudem ist bei diesen beiden Alkoholen eine Zeitabhängigkeit der dynamischen Oberflächenspannung zu erkennen. Die Löslichkeit von n-Heptanol bzw. n-Oktanol in Wasser beträgt nur etwa $x_{\text{hep}} = 0,4$ mas % bzw. $x_{\text{okt}} = 0,1$ mas %. Die langen Moleküle benötigen mehr Zeit, um an eine neu gebildete Oberfläche zu diffundieren, für ein

Blasenalter von $t = 10$ s werden nähern sich die Kurven von n-Heptanol und n-Oktanol bis auf $\Delta\sigma = 1$ mN/m der von n-Hexanol an.

Die Ergebnisse zeigen, dass höhere Alkohole in noch größerem Umfang in der Lage sind, die dynamische Oberflächenspannung für geringe Blasenalter zu senken. Ob die Konzentration der höheren Alkohole in Bier ausreicht, um die Differenz zwischen den Bier und Ethanol-lösungen zu erklären, wird in 4.1.9 untersucht.

4.1.7 Einfluss der Strukturisomerie

In Abb. 4.9 sind die dynamischen Oberflächenspannungen steigender Konzentrationen von n-Propanol und i-Propanol aufgetragen. Zur Unterscheidung ist n-Propanol im Gegensatz zu i-Propanol mit Linien verbunden. Bis zu einer Konzentration von $x_{\text{prop}} = 1,0$ mas % besteht kein Unterschied der dynamischen Oberflächenspannungen zwischen den Strukturisomeren. Ab einer Konzentration von $x_{\text{prop}} = 2,0$ mas % ist jedoch die dynamische Oberflächenspannung von n-Propanol niedriger als die des isomeren Propylalkohols. Bei einer Konzentration von $x_{\text{prop}} = 4,0$ mas % beträgt der Unterschied im untersuchten Intervall etwa $\Delta\sigma = 2$ mN/m. Die Verläufe lassen keine exponentielle Abhängigkeit der dynamischen Oberflächenspannung vom Blasenalter erkennen, wie dies bei Ethanol durch die Berechnung nach Gl. (2.35) zu erwarten ist.

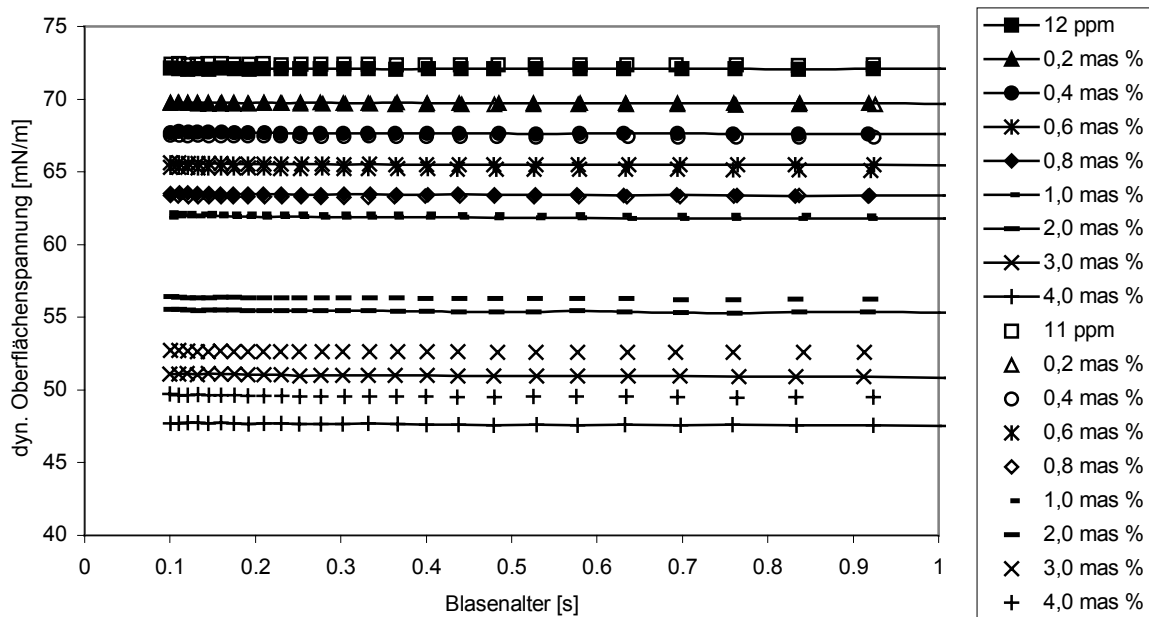


Abb. 4.9 Einfluss der Strukturisomerie auf die dynamische Oberflächenspannung von Propanol bei $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Werte von n-Propanol mit Linien verbunden (geschlossene Symbole), Werte von i-Propanol ohne Linien (offene Symbole).

4.1.8 Einfluss von Glycerin

Ein mehrwertiger Alkohol, der in Mengen von $x = 436\text{--}3100\text{ ppm}$ in Bier vorkommt ist Glycerin [88]. Das Verhalten von Glycerin an neu gebildeten Oberflächen wurde ebenfalls untersucht (Abb. 4.10). Danach senkt Glycerin die dynamische Oberflächenspannung in der in Bier vorkommenden Konzentration im untersuchten Zeitintervall nicht. Zwischen den untersuchten Konzentrationen ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Der statische Wert der Oberflächenspannung für reines Glycerin beträgt $\sigma_{\text{stat}} = 62,53\text{ mN/m}$ bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [89]. Somit besitzt Glycerin als Reinsubstanz eine für Alkohole sehr hohe Oberflächenspannung.

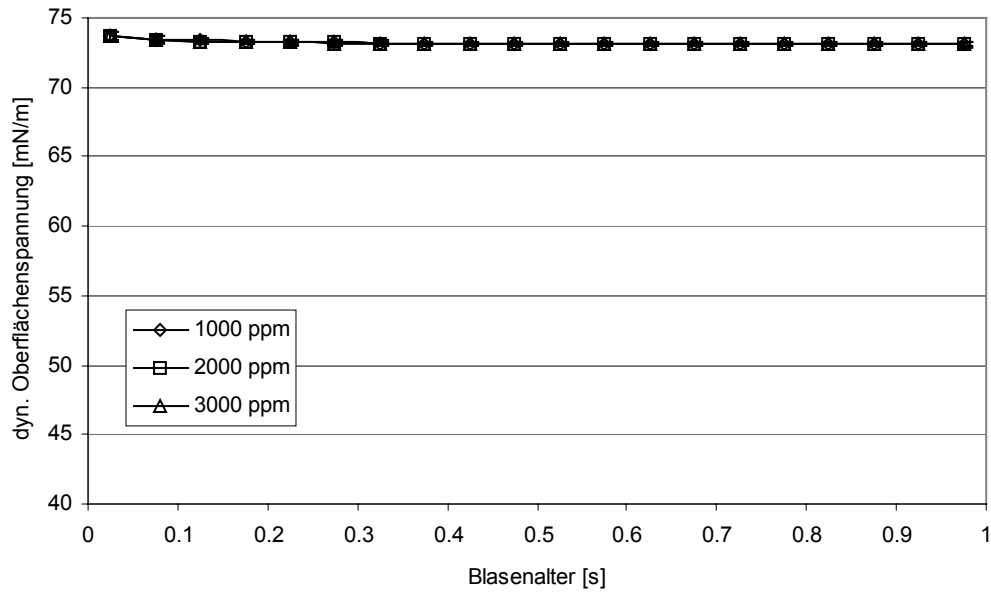


Abb. 4.10 Dynamische Oberflächenspannung von Glycerin-Lösungen mit Konfidenzintervallen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$.

4.1.9 Untersuchung eines Alkoholgemisches

Höhere Alkohole kommen in einem Umfang von $x = 60\text{-}100\text{ ppm}$ in Bier vor [88]. Anhand eines Alkoholgemisches, das aus den in Bier vorkommenden Alkoholen besteht, soll untersucht werden, inwiefern die dynamische Oberflächenspannung bei niedrigem Blasenalter ausschließlich durch das Vorhandensein von Alkoholen erklärt werden kann. Hierzu wurden die Alkohole ausgewählt, die in etwas höherer Konzentration im Bier vorhanden sind.

Tabelle 4.2 Spezifizierung des Alkoholgemisches

Alkohol	Vorkommen [88]	Menge
Ethanol	3,5- 4,8 mas %	4,0 mas %
n-Propanol	7-16 ppm	11 ppm
Iso-Butanol	5-20 ppm	12 ppm
3 Me-1-Butanol	30-70 ppm	50 ppm
β -Phenylethanol	8-35 ppm	22 ppm

Die dynamische Oberflächenspannung dieses Alkoholgemisches wurde untersucht. Die Messwerte lassen sich nicht von denen einer reinen Ethanol-Lösung unterscheiden (Abb. 4.11). Die höheren Alkohole sind also in den im Bier vorkommenden Konzentrationen nicht an der Erniedrigung der dynamischen Oberflächenspannung beteiligt. Die Kurve für Vollbier mit einem Ethanolgehalt von $x_{\text{eth}} = 3,8 \text{ mas } \%$ liegt noch unterhalb der des Alkoholgemisches. Es müssen also noch weitere Stoffe im Bier sein, die die dynamische Oberflächenspannung bei geringem Blasenalter gegenüber einer vergleichbaren Alkoholmischung absenken. Ob diese aus dem Malz stammen oder bei der Gärung entstehen, kann aufgrund der Messungen nicht entschieden werden.

Wie gezeigt wurde, ist die Oberflächenspannung stark zeitabhängig. Die Oberflächenspannung steigt mit abnehmendem Oberflächen- bzw. Blasenalter. Oberflächenaktive Substanzen benötigen Zeit, um eine neu gebildete Oberfläche zu erreichen und sich auszurichten. In Bier und in Sekt nähert sich der Wert für die dynamische Oberflächenspannung für $t \rightarrow 0$ dem Wert σ_0 einer Ethanol-Lösung gleicher Konzentration. Bei der Blasenbildung an vorhandenen Gasresten muss diese höhere Oberflächenspannung berücksichtigt werden. Für eine Abschätzung der Oberflächenspannung einer neu gebildeten Oberfläche in Bier oder Sekt kann der Wert für die dynamische Oberflächenspannung einer Ethanol-Lösung gleicher Konzentration herangezogen werden, da nur die Ethanol-Moleküle in der Lage sind, die neu gebildete Oberfläche schnell genug zu erreichen.

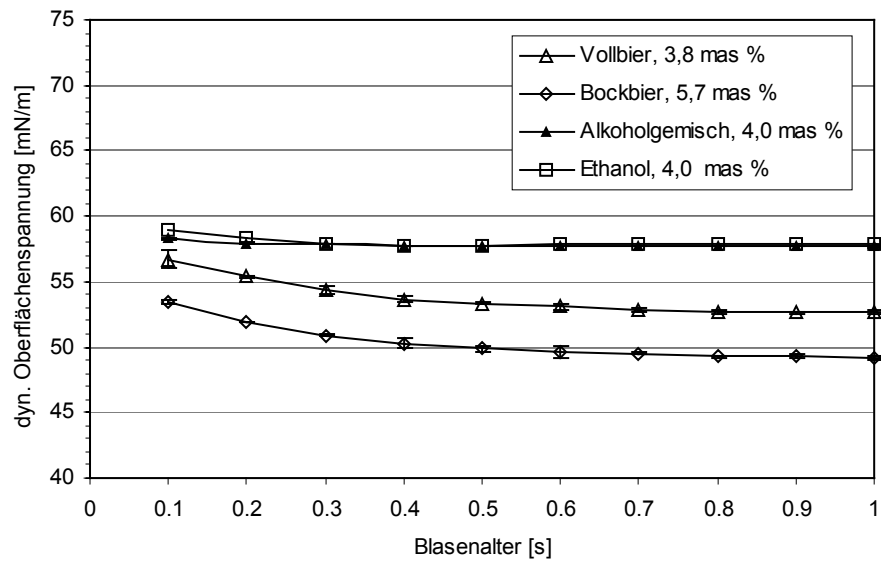


Abb. 4.11 Vergleich dynamischer Oberflächenspannungen alkoholhaltiger Flüssigkeiten mit Konfidenzintervallen bei $\vartheta = 20\text{ °C}$.

4.2 Aufschäumverhalten

Um den Einfluss von Partikeln auf das Gushing zu untersuchen, wurden hydrophobe Latexkügelchen (Latices) mit unterschiedlichen Durchmessern im Bereich von $d = 69 \text{ nm}$ bis $d = 2,5 \mu\text{m}$ in deionisiertem, mikrofiltriertem Wasser suspendiert. Der Gleichgewichtsdruck von $p_{\text{sys},0} = 5,0 \text{ bar}$ wurde durch Schütteln eingestellt. Die Ruhephasen betragen $t_{r1} = 2 \text{ min}$ und $t_{r2} = 30 \text{ min}$. Es kam in keinem Fall zu schlagartiger Blasenbildung, die einen Hinweis darauf geben könnte, dass diese Partikeln als Blasenkeime wirken. Dementsprechend können auch keine Gasreste anhaften, die bei Absenkung des Systemdrucks anwachsen. Als nächstes diente Kieselgur als Partikelzusatz. Auch hier war nach anschließendem Aufkarbonisieren durch Schütteln keine verstärkte Blasenbildung zu beobachten. Ähnliche Ergebnisse erbrachten PVPP und Aktivkohle. Es gelang also nicht, nur durch Partikelzusätze unterschiedlicher Art, Gushing in reinem Wasser auszulösen.

4.2.1.1 Metallionen

Wie Guggenberger [32] beschrieben, lässt sich Gushing mit Hilfe von dreiwertigen Eisenionen hervorrufen, die destilliertem Wasser als Eisenchlorid FeCl_3 zugesetzt werden. Zunächst wurden Eisenchloridlösungen mit verschiedenen pH-Werten hergestellt und durch Schütteln aufkarbonisiert. Nach einer Ruhephase von jeweils $t_r = 2 \text{ min}$ konnte bei manchen Proben, die einen pH-Wert zwischen $\text{pH} = 4$ und $\text{pH} = 5$ aufwiesen, Gushing beobachtet werden. Voraussetzung war jedoch die Zugabe von geringen Mengen Ethanol ($x_{\text{eth}} = 1,0 \text{ mas } \%$). Als nächstes wurden die gleichen Lösungen hergestellt, und ohne zu schütteln aufkarbonisiert. Beim anschließenden Entspannen kam es zu keinem Aufschäumen, vergleichbar mit dem der vorherigen Versuche. Es war also trotz ansonst gleicher Inhaltsstoffe ein gravierender Unterschied zwischen den nicht geschüttelten und den geschüttelten Proben zu verzeichnen.

Ebenso wie Eisenionen konnten dreiwertige Aluminiumionen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration Gushing erzeugen. Die Aluminiumionen wurden dabei in Form von Aluminiumchlorid AlCl_3 dem Wasser zugegeben und die Messzelle durch Schütteln aufkarbonisiert.

4.2.1.2 Isomerisierter Hopfenextrakt

Auch mit Hilfe von isomerisiertem Hopfenextrakt war es möglich, in reinem Wasser Gushing hervorzurufen. Der verwendete Extrakt enthielt ca. 20 % Iso- α -Säure-Anteil. Nach vorherigem Schütteln war ein äußerst heftiges Überschäumen zu beobachten, wobei jeweils ein Teil des Inhalts aus der Messzelle herausschoss. Die Ruhephase zwischen Schütteln und Öffnen spielte dabei eine untergeordnete Rolle. So war auch nach einer Ruhephase von zwei Wochen noch Gushing festzustellen. Wegen der sehr guten Reproduzierbarkeit der Versuche, wurde die Hopfenextraktlösung als Standardlösung zur Gushingerzeugung verwendet. Bei der Vergleichsprobe, die nur durch Stehen lassen unter CO₂-Überdruck aufkarbonisiert wurde, ergab sich kein Gushing.

4.2.1.3 Isomerisierter Hopfenextrakt und Partikeln

Der Hopfenextraktlösung wurden in einer weiteren Messreihe unterschiedliche Partikeln zugesetzt. Ziel war es, Gushing ohne vorheriges Schütteln hervorzurufen. Die Proben wurden nach der Partikelzugabe durch Stehen lassen unter CO₂-Überdruck aufkarbonisiert. Beim Entspannen konnte kein Aufschäumen beobachtet werden, das mit dem Überschäumen bei geschüttelten Proben vergleichbar war. Lediglich ein stärkeres, konstantes Perlen war bei der Probe mit Aktivkohlezusatz zu verzeichnen, das aber zu keiner Schaumbildung führte.

Die Versuchsergebnisse legen den Schluss nahe, dass es nicht ausreicht, wenige Blasenkeime in Form von Gasresten am Boden oder an der Wandung zu haben. Vielmehr erscheint es notwendig, dass die ganze Flüssigkeit von Blasenkeimen durchsetzt ist. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit der Messzelle bzw. von Flaschen ist als klein zu bezeichnen.

4.3 Partikelgrößenmessungen

4.3.1 Hopfenextraktlösung

Zunächst wurden die mittleren Partikeldurchmesser von Lösungen isomerisierten Hopfenextrakts verglichen, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Als Messlösung diente der Standard von $V = 3$ Tropfen ($= 0,55$ ml) Hopfenextrakt auf $V_1 = 500$ ml Wasser. Die Ansätze wurden durch vorsichtiges Umrühren mit einem Glasstab homogenisiert. Die Messungen erfolgten bei Atmosphärendruck also drucklos und ohne dass die Lösungen vorher geschüttelt wurden (Tabelle 4.3):

Tabelle 4.3 Vergleichbarkeit verschiedener Ansätze von isomerisiertem Hopfenextrakt

Ansatz Nr.	P mW	ST μ s	Rate kHz	n	MD Nm
1	110	4	50	0,2	70+/-30
2	110	2	140	0,3	100+/-40
3	110	2	60	0,1	80+/-20
4	110	6	90	0,5	110+/-30
5	110	2	70	0,1	100+/-20

Es musste bei allen Ansätzen die größtmögliche Leistung von $P_{\max} = 110$ mW eingestellt werden. Die Konzentration der Partikeln war also äußerst gering. Sowohl bei der spezifischen Messrate n , als auch beim mittleren Durchmesser MD ergaben sich bei den Ansätzen unterschiedliche Werte. Die spezifische Messrate schwankte zwischen $n = 0,1$ und $n = 0,5$, der mittlere Durchmesser MD bei den fünf Ansätzen zwischen $MD_1 = 70$ nm und $MD_4 = 110$ nm. Betrachtet man die Konfidenzintervalle für eine 95 %ige Wahrscheinlichkeit (Abb. 4.12), so zeigt sich, dass es sich um keine signifikanten Unterschiede handelt. Die mittleren Durchmesser von $MD = 80$ nm bis $MD = 100$ nm liegen in allen fünf Konfidenzintervallen.

Aufgrund der Schwankungen wurde bei jedem Versuch vorher die Partikelgrößenverteilung der drucklosen, nicht geschüttelten Lösung gemessen. Um verlässliche Aussagen über die Veränderungen während und nach der Druckbeaufschlagung zu machen, wurden nur Partikelgrößenverteilungen aus einer Messreihe miteinander verglichen.

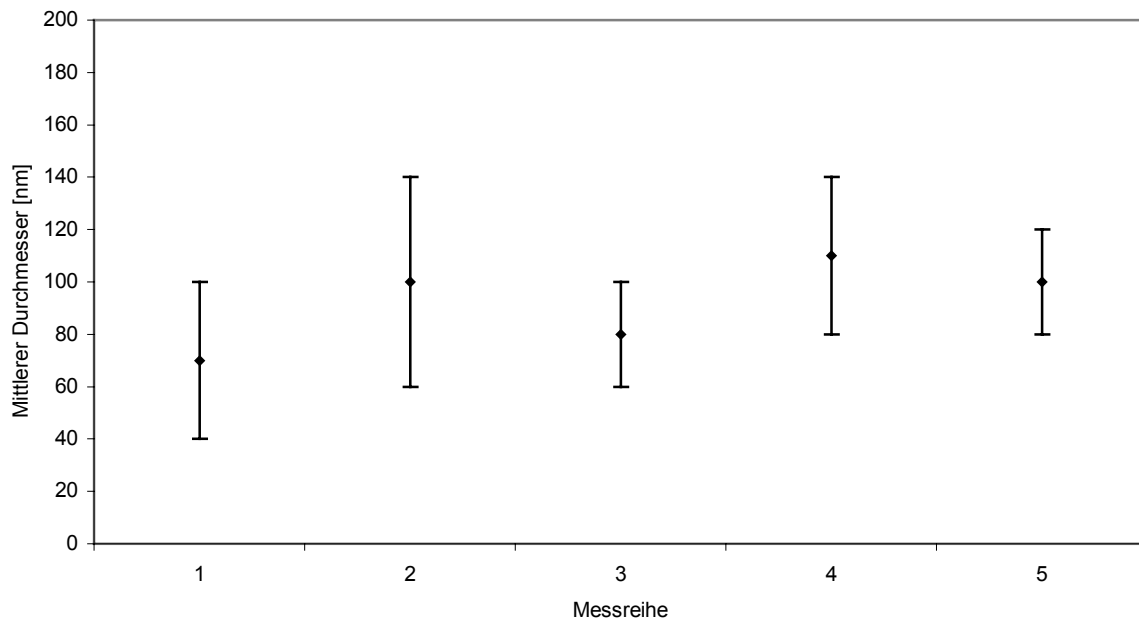


Abb. 4.12 Mittlere Durchmesser verschiedener Ansätze isomerisierter Hopfenextrakt-Lösungen mit Konfidenzintervallen.

Die Partikelgrößenverteilung einer Hopfenextraktlösung und den Einfluss von CO₂-Druck und Schütteln auf die mittleren Durchmesser dieser Lösungen zeigt Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4 Mittlere Durchmesser MD einer Hopfenextrakt-Lösung und Einfluss von Druck und Schütteln unter Druck.

Messreihe Nr.	Zeit	Schütteln	Gasart	Druck bar(abs)	Leistung mW	ST μ s	Rate kHz	MD nm
1		nein		1,0	110	2	60	80+/-20
2		nein		5,0	110	2	50	80+/-50
3		ja	CO ₂	4,3	110	2	500	110+/-10
4		ja	CO ₂	7,3	110	2	600	120+/-20
5	60 h	ja	CO ₂	7,3	110	2	920	130+/-10

Für Messreihe 1 ergab sich ein mittlerer Durchmesser der Partikeln von $MD_1 = 80$ nm. Die Messungen wurden drucklos durchgeführt, der angegebene Druck entspricht Atmosphärendruck. Es wird angenommen, dass unter den gemessenen Partikeln keine oder nur sehr wenige Blasen sind.

Der mittlere Durchmesser blieb nach CO₂-Druckaufgabe von $\Delta p_{CO_2} = 4,0$ bar konstant. Bei dieser zweiten Messreihe handelt es sich um keinen Gleichgewichtsdruck. Auch bei dieser Messreihe wird angenommen, dass keine bzw. nur sehr wenige Blasen vorhanden sind.

Aus der Messzelle wurde eine geschüttelte Probe unter Druck entnommen und gemessen. Es wird nun davon ausgegangen, dass sich die gemessenen Partikeln aus Blasen und Feststoffpartikeln zusammensetzen. Eine Unterscheidung ist zu diesem Zeitpunkt nicht möglich. Das Messgerät erfasst alle Partikeln, die einen anderen Brechungsindex als das Lösungsmittel besitzen. So werden Blasen und Feststoffpartikeln gleichermaßen erfasst. Bei einem Gleichgewichtsdruck von $p^*_3 = 4,3$ bar ergab sich ein etwas größerer mittlerer Durchmesser von $MD_3 = 110$ nm, wobei die maximal gemessenen Durchmesser bei $d_{max} \cong 400$ nm liegen. Zu größeren Durchmessern hin werden die Konfidenzintervalle immer größer, so dass es schwierig ist, genaue Aussagen über die maximale Partikelgröße zu treffen (Abb. 4.13).

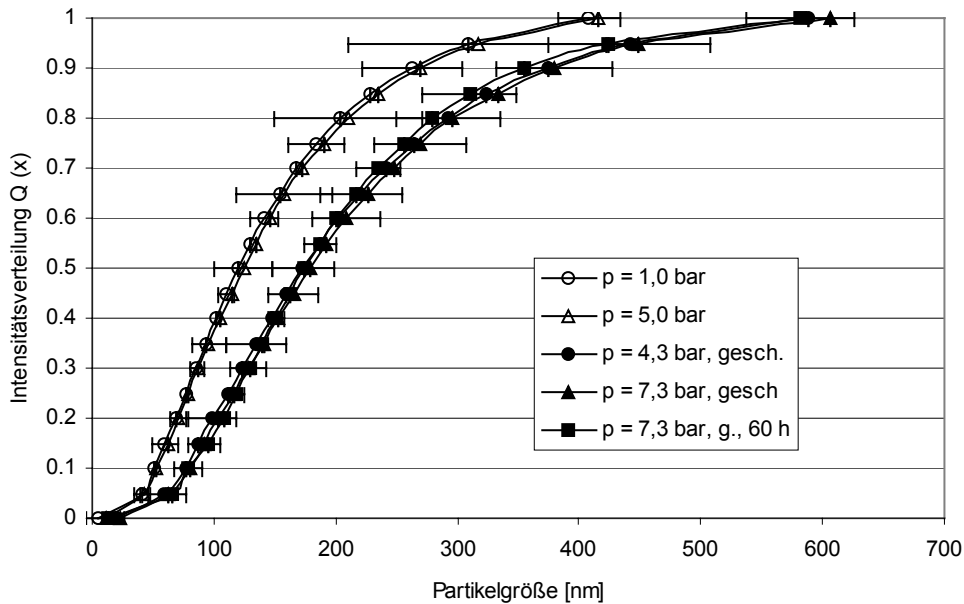


Abb. 4.13 Partikelgrößenverteilung einer Hopfenextraktlösung mit Konfidenzintervallen und Einfluss von Druck bzw. Schütteln unter Druck.

Die Probe wurde nun mit einem zusätzlichen Druck $\Delta p_{\text{CO}_2} = 3,0$ bar beaufschlagt. Es herrschte nun ein Gesamtdruck von $p_4 = 7,3$ bar, wobei dieser wiederum kein Gleichgewichtsdruck war. Zunächst wurde davon ausgegangen, dass sich bei vorhandenen Blasen bei einer Erhöhung des Systemdrucks die Partikelgrößenverteilung verändert. Der zusätzliche Druck komprimiert den Gasinhalt der Blasen. Bei Feststoffpartikeln oder emulgierten Tröpfchen ist aufgrund der Inkompressibilität keine Veränderung der Partikelgrößenverteilung zu erwarten. Die Messung zeigte jedoch keine signifikante Veränderung der Partikelgrößenverteilung (Abb. 4.13). Eine Berechnung der Blasendurchmesser mit Hilfe der Gleichung (2.78) nach der Kompression für verschiedene Oberflächenspannungen (Abb. 4.14) zeigt, dass ein Differenzdruck von $\Delta p = 3,0$ bar nur geringe Auswirkungen auf den Endblasendurchmesser haben kann. Die größten Differenzen ergeben sich bei einer Oberflächenspannung von $\sigma = 0$ mN/m. Eine Blase mit $d_{\text{Bl},0} = 800$ nm wird auf $d_{\text{Bl},1} = 670$ nm komprimiert. Bei kleineren Blasen ist die Kompression entsprechend geringer. Bei $d_{\text{Bl},0} = 100$ nm ist die Änderung des Durchmessers vernachlässigbar. Wie von verschiedenen Autoren berichtet [33, 38], führt zusätzlicher Druck bis zu einer bestimmten Höhe bei stabilisierten Mikroblasen zu keiner Veränderung des Blasendurchmessers. Die Blasenhülle nimmt den Druck auf. Damit kann eine gleichbleibende Partikelgrößenverteilung trotz Existenz von Blasen erklärt werden.

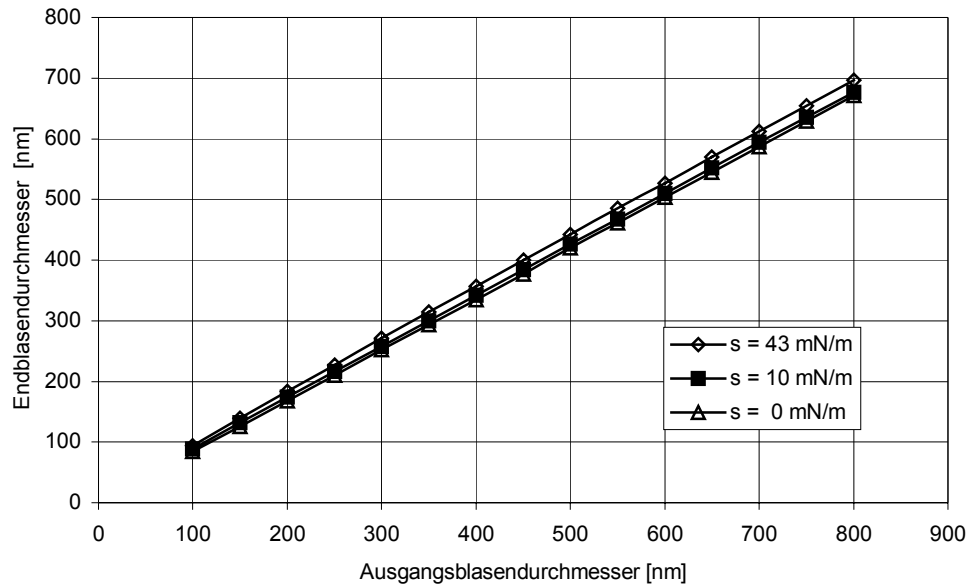


Abb. 4.14 Berechnete Werte für die Veränderung des Blasendurchmessers bei Kompression um $\Delta p = 3,0$ bar; $\vartheta = 20$ °C; $c_{\text{CO}_2} = 7,4$ g/l; $p_1 = 4,3$ bar; ($s = \sigma$).

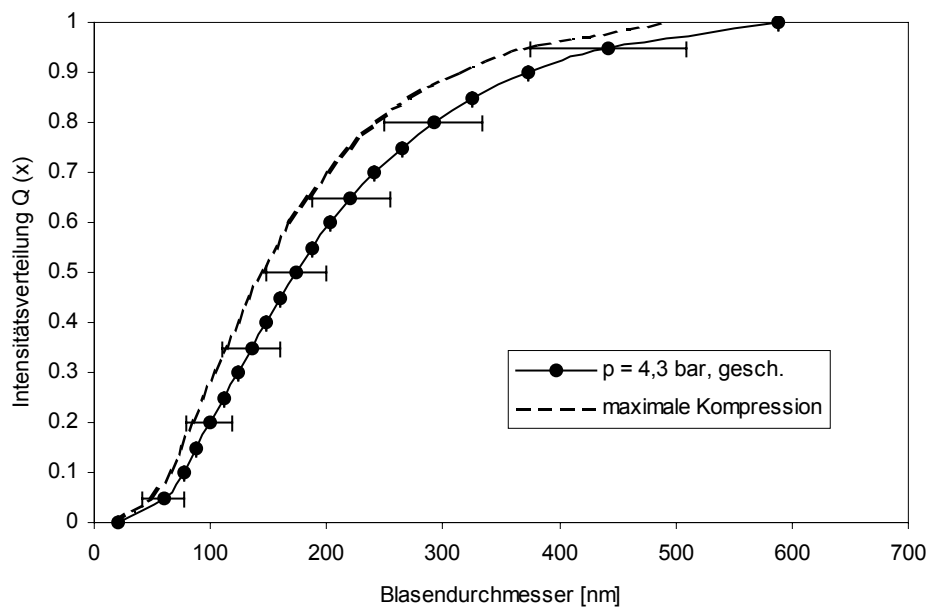


Abb. 4.15 Maximal mögliche Kompression von Blasen bei einem Differenzdruck von $\Delta p = 3,0$ bar und einer Oberflächenspannung von $\sigma = 0$ mN/m.

Abb. 4.15 zeigt die berechnete Partikelgrößenverteilung nach Kompression im Vergleich mit der gemessenen Partikelgrößenverteilung vor der Kompression mit Konfidenzintervallen. Diese Partikelgrößenverteilung ist die kleinste zu erwartende, wobei drei Annahmen gemacht werden:

1. bei den in der Lösung vorhandenen Partikeln handelt sich ausschließlich um Blasen
2. die Oberflächenspannung der Blasenhülle ist $\sigma = 0$ mN/m
3. trotz sterischer Hemmung der oberflächenaktiven Substanzen auf der Blasenhülle schrumpft die Blase unter äußerem Überdruck weiter.

Die Konfidenzintervalle zeigen, dass die bei Existenz von Blasen zu erwartende Partikelgrößenverteilung von der vorhergehenden selbst dann nicht unterschieden werden könnte, wenn alle drei Annahmen gelten würden. Die Hypothese, durch zusätzlichen Druck von $\Delta p = 3,0$ bar eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung zu erkennen [90], muss deshalb verworfen werden.

Die Intensitätsverteilung betont sehr stark die groben Partikeln, da der Durchmesser in die Intensität des Streulichts in der 6. Potenz eingeht [51]. Werden maximale Partikeldurchmesser von $d = 600-700$ nm gefunden (Abb. 4.13), kann davon ausgegangen werden, dass auch keine größeren Partikeln in nennenswerten Konzentrationen vorhanden sind. Nach $t_r = 60$ Stunden erfolgte noch eine Messung, wobei wiederum keine signifikante Veränderung hinsichtlich des mittleren Durchmessers feststellbar war. Die Verteilung war über die Zeit von $t_r = 60$ h stabil, das bedeutet, dass die gemessenen Partikeln nicht flotieren, aggregieren oder aussedimentieren.

Messungen während oder nach einer Druckabsenkung waren durch die einsetzende Blasenbildung und damit verbundene Konvektion nicht möglich. Nach Entspannung auf Atmosphärendruck waren sichtbare Schlieren entstanden, die eine Messung mit der PCS unmöglich machten.

4.3.2 Gushingbier

Abb. 4.16 zeigt Beispiele für Partikelgrößenverteilungen von Gushingbier unter Druck und drucklos gemessen. Die Partikeln waren in der Probe, die unter Druck gemessen wurde, signifikant größer. Der X_{50} -Wert der Proben unter Druck lag im Bereich von $X_{50} = 130-140$ nm, während er bei den drucklosen Proben bei $X_{50} = 80-90$ nm lag.

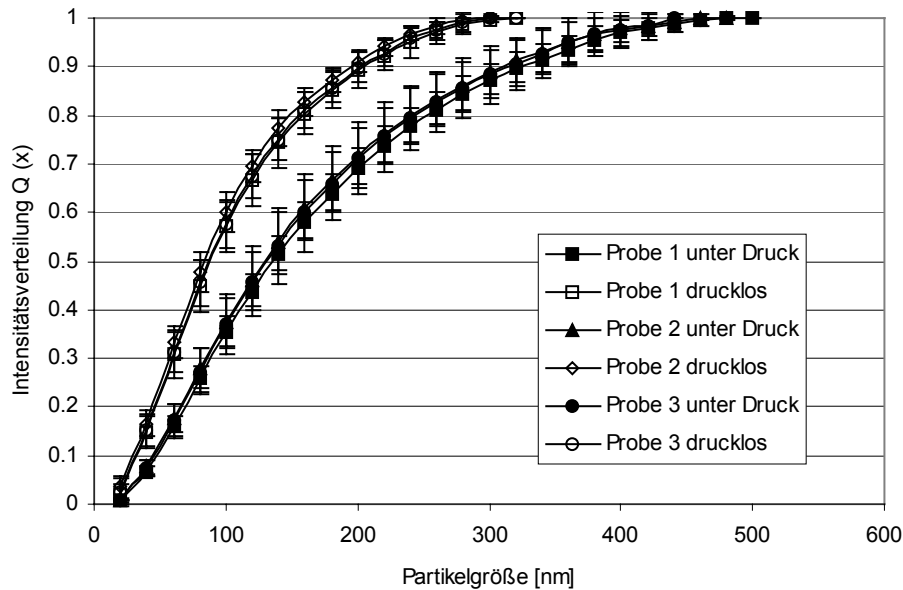


Abb. 4.16 Partikelgrößenmessungen von Gushingbier mit Konfidenzintervallen unter Druck und drucklos gemessen; $c_{\text{CO}_2} = 4,5 \text{ g/l}$; $x_{\text{eth}} = 5,2 \text{ vol \%}$; $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei den Messungen unter Druck ergaben sich in den meisten Fällen gröbere Partikeln als bei den drucklosen Messungen. Es gab aber auch Fälle (hier nicht aufgeführt), bei denen die Partikelgrößenverteilungen unverändert blieben. Auffallend war, dass sich bei Alterung der Biere die Partikelgrößenverteilungen zu gröberen Partikeln hin verschob (Abb. 4.17). Das Aufschäumverhalten dieser Proben blieb jedoch über Monate unverändert. Das legt den Schluss nahe, dass die groben Partikeln, die durch Lagerung über Monate entstehen, nicht für das Gushing verantwortlich sind. Die maximalen Partikeldurchmesser der gemessenen Proben liegen für die Messungen von frischem Bier unter Druck im Bereich $d = 500 \text{ nm}$ und für die Messungen von gealtertem Bier unter Druck bei etwa $d = 1000 \text{ nm}$. Nach Absenkung des Systemdrucks waren keine „Partikeln“ mit einem Durchmesser von $d > 380 \text{ nm}$ vorhanden.

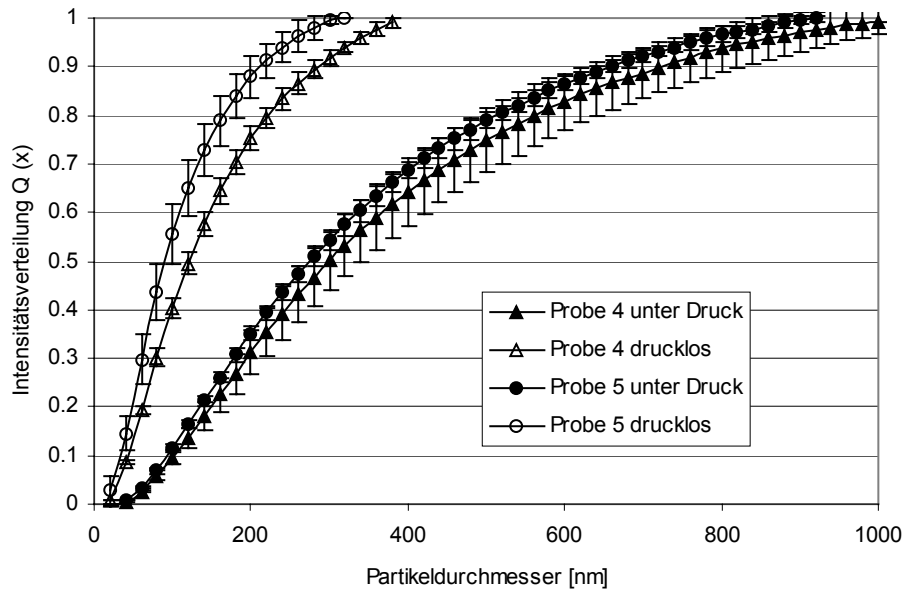


Abb. 4.17 Partikelgrößenverteilungen von gealtertem Gushingbier mit Konfidenzintervallen unter Druck und drucklos gemessen; $c_{\text{CO}_2} = 4,5 \text{ g/l}$; $x_{\text{eth}} = 5,2 \text{ vol \%}$; $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4 Berechnung des Blasenwachstums

4.4.1 Blasenwachstum durch Absenkung des Systemdrucks

Das Blasenwachstum durch Absenkung des Systemdrucks lässt sich, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, berechnen. Abb. 4.18 zeigt, wie stark eine Blase durch Absenkung des Systemdrucks anwächst. Der Sättigungsdruck beträgt $p_s = 3,3 \text{ bar}$. Als Parameter sind verschiedene Oberflächenspannungen aufgetragen. Für eine konstante Oberflächenspannung $\sigma = 0$ wächst der Durchmesser nach

$$d_{\text{BI}} = \sqrt[3]{\frac{p_{\text{ges}}^*}{p_a} d_{\text{BI},0}^3} \quad (4.1)$$

an. Eine Oberflächenspannung von Wasser bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,7 \text{ mN/m}$) ergibt deutlich kleinere Blasendurchmesser als für $\sigma = 0$ berechnet werden. Das liegt daran, dass der Quotient $p_{\text{sys}}^*/p_{\text{sys},1}$ zwischen Gleichgewicht p_{sys}^* und Gesamtdruck nach Entspannung $p_{\text{sys},1}$ bei gleichbleibender Druckdifferenz $\Delta p = 2,3 \text{ bar}$ für große Kapillardrücke kleiner ist.

Mit $\sigma = \sigma(d_{BI})$ wird die variable Oberflächenspannung nach Gleichung (2.79) bezeichnet. Die Werte für die Oberflächenspannung, die sich danach im Zustand 1 nach Entspannung ergeben, schwanken zwischen $\sigma_{var} = 11,5 \text{ mN/m}$ für eine Blase mit $d_{BI,0} = 0,1 \mu\text{m}$ und $\sigma_{var} = 20,2 \text{ mN/m}$ für eine Blase von $d_{BI,0} = 1,0 \mu\text{m}$ Durchmesser.

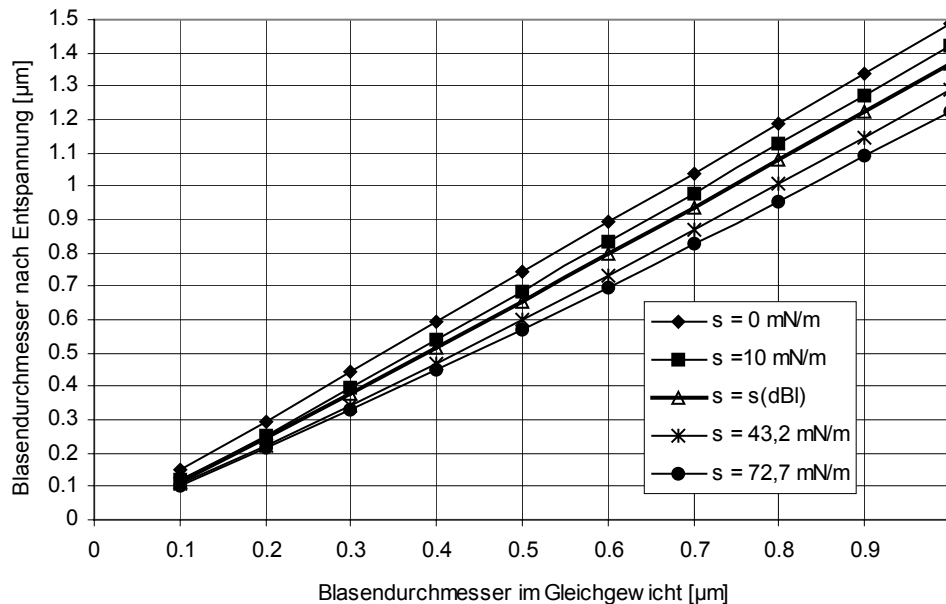


Abb. 4.18 Blasendurchmesser im Gleichgewicht und nach Entspannung auf $p_{\text{sys},1} = 1 \text{ bar}$ für verschiedene Oberflächenspannungen $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $c_{\text{CO}_2} = 5,6 \text{ g/l}$; $p_{\text{sys},0} = 3,3 \text{ bar}$; ($s = \sigma$).

4.4.2 Kritischer Blasendurchmesser

Ob ein Blasenkeim aktiv wird, das heißt ob aus einer Mikroblase eine makroskopische Blase entsteht, hängt davon ab, auf welchen Durchmesser die Mikroblasen bei Absenkung des Systemdrucks anwachsen. Der kritische Blasendurchmesser in der übersättigten Lösung muss überschritten werden. Wie groß dieser kritische Blasendurchmesser $d_{BI,k}$ ist, hängt von mehreren Faktoren ab: primär von der Oberflächenspannung σ und dem Differenzdruck Δp . Abb. 4.19 zeigt die kritischen Blasendurchmesser in Abhängigkeit der Oberflächenspannung für verschiedene Druckdifferenzen Δp . Mit Druckdifferenz wird die Differenz zwischen dem Gleichgewichtsdruck p_{ges}^* und dem Entspannungsdruck $p_{\text{sys},1}$ bezeichnet. Alle Geraden laufen im Ursprung zusammen, wenn die Oberflächenspannung null ist, wird der kritische Blasendurchmesser ebenfalls null.

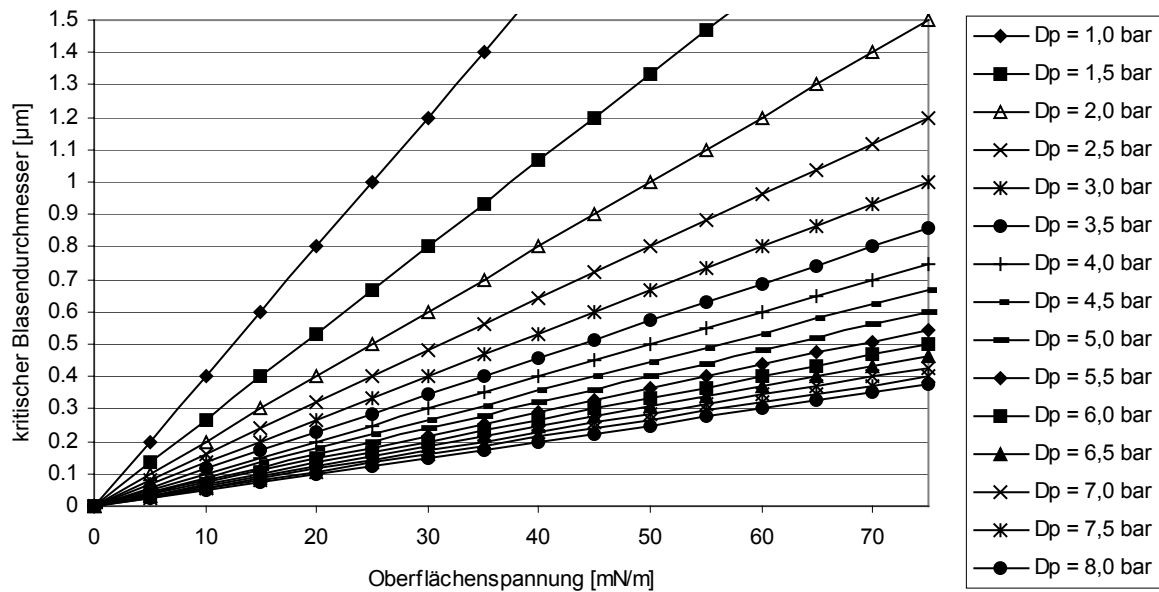


Abb. 4.19 Kritische Blasendurchmesser in Abhängigkeit der Oberflächenspannung für verschiedene Druckdifferenzen Δp ; ($D_p = \Delta p$).

Für reines Wasser ergeben sich bei den angegebenen Druckdifferenzen kritische Blasendurchmesser von mindestens $d_{Bl,k} = 300 \text{ nm}$. Unter der Voraussetzung, dass sich die Gase ideal verhalten, ist der kritische Blasendurchmesser unabhängig vom Gas, wenn jeweils nur ein Gas vorliegt. Weiterhin ist der kritische Durchmesser unabhängig vom Druckniveau. Für gleiche Druckdifferenzen ergeben sich gleiche kritische Blasendurchmesser. In diesem Zusammenhang wird oft einer Übersättigung ein kritischer Blasendurchmesser zugeordnet [17]. Dies erscheint aber nicht sinnvoll, da die Übersättigung den Quotient aus Gleichgewichtsdruck und Entspannungsdruck darstellt. Wird von $p_{\text{sys},0} = 5,0 \text{ bar}$ auf $p_{\text{sys},1} = 1,0 \text{ bar}$ entspannt, dann ist die Übersättigung $ss_2 = 5$ bzw. $ss_1 = 4$ (nach Gleichung (2.2)). Der gleiche kritische Blasendurchmesser ergibt sich bei einer Absenkung des Gesamtdrucks von $p_{\text{sys},0} = 20 \text{ bar}$ auf $p_{\text{sys},1} = 16 \text{ bar}$, wobei die Übersättigung hier nur $ss_2 = 1,2$ bzw. $ss_1 = 0,2$ beträgt.

Die Druckdifferenz hängt wiederum von der Kohlendioxidkonzentration c_{CO_2} und der Temperatur ϑ ab. Dementsprechend ergeben sich für die verschiedenen Systeme ganz unterschiedliche kritische Blasendurchmesser. Abb. 4.20 zeigt die kritischen Blasendurchmesser in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Kohlendioxidkonzentrationen bei Bier mit einer konstanten Oberflächenspannung von $\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$ und einem Ethanolgehalt von $x_{\text{eth}} = 5,0 \text{ vol } \%$. Bei geringen Kohlendioxidkonzentrationen c_{CO_2} ergeben sich sehr große

kritische Blasendurchmesser. Mit zunehmender Konzentration nimmt der kritische Blasendurchmesser ab. Je höher die Temperatur, desto kleiner ist der kritische Blasendurchmesser. Trotzdem ergeben die Berechnungen bei dieser Oberflächenspannung sehr große Durchmesser, die bei den Partikelgrößenmessungen in Abschnitt 4.2 nicht gefunden wurden.

Wird davon ausgegangen, dass sich eine Oberflächenspannung für komprimierte Oberflächen von $\sigma_{\text{comp}} = 10 \text{ mN/m}$ einstellt, ergibt sich eine andere Situation (Abb. 4.21). Bei Konzentrationen von $c_{\text{CO}_2} = 4,0 \text{ g/l}$ besteht noch eine starke Temperaturabhängigkeit. Während bei einer Temperatur von $\vartheta = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ der kritische Blasendurchmesser bei ca. $d_{\text{Bl,k}} = 0,9 \text{ }\mu\text{m}$ liegt, sinkt er bei $\vartheta = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $d_{\text{Bl,k}} = 0,4 \text{ }\mu\text{m}$. Das kann schon darüber entscheiden, ob es zu Aufschäumen kommt oder nicht, da sehr viele Blasen in diesem Bereich vorhanden sein können. Diese Theorie wird durch die Beobachtung gestützt, dass es bei sehr kaltem Bier nicht mehr zum Aufschäumen kommt. Vorhandene Blasen bzw. Gasreste bleiben bei tiefen Temperaturen inaktiv.

Je höher die Konzentration, desto geringer ist der Temperatureinfluss. Der Ethanolgehalt hat, wenn auch nur geringen Einfluss auf die Löslichkeit des Gases und damit auf die Druckdifferenzen, die für den kritischen Blasendurchmesser entscheidend sind.

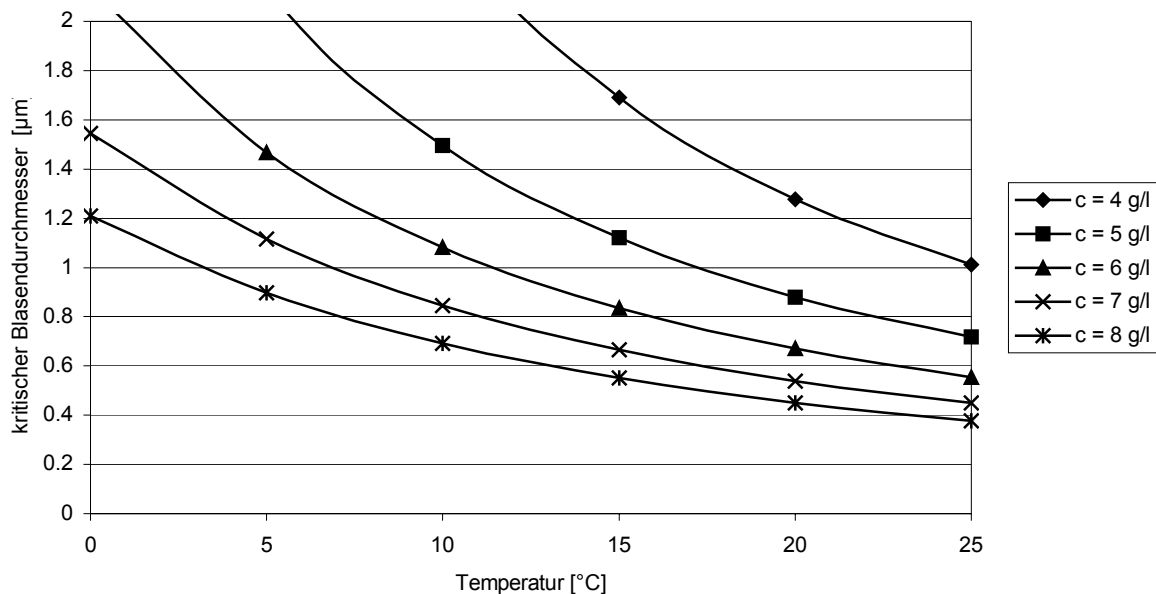


Abb. 4.20 Abhängigkeit des kritischen Blasendurchmessers von der Temperatur für verschiedene Kohlendioxidkonzentrationen c_{CO_2} bei Bier; $\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$, $x_{\text{eth}} = 5,0 \text{ vol } \%$.

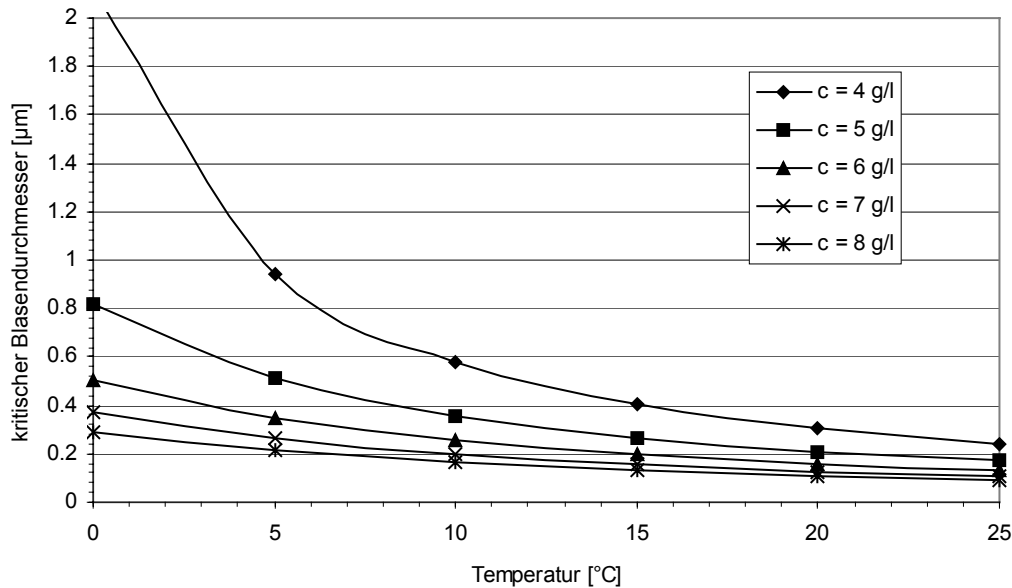


Abb. 4.21 Abhängigkeit des kritischen Blasendurchmessers von der Temperatur für verschiedene Kohlendioxidkonzentrationen c_{CO_2} bei Bier; $\sigma_{\text{comp}} = 10 \text{ mN/m}$; $x_{\text{eth}} = 5,0 \text{ vol } \%$.

4.4.3 Blasenwachstum durch Diffusion

Wie oben beschrieben, verändert sich der Durchmesser einer Mikroblase beim Absenken des Systemdrucks schlagartig. Was danach bei kleinen Blasen passiert, wird in Abb. 4.22 anhand von drei Beispielen verdeutlicht.

Im ersten Beispiel wird eine Blase mit einem Durchmesser von $d_{\text{Bl},0} = 100 \text{ nm}$ betrachtet. Zum Zeitpunkt $t = 0$ herrscht ein Gleichgewicht bei einem Systemdruck von $p_{\text{sys},0} = 4,0 \text{ bar}$. Unter der Annahme die Oberflächenspannung sei variabel und im Gleichgewicht $\sigma_0 = 0$ ($\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$) weist eine solche Blase keinen Kapillardruck auf. Somit ergibt sich ein Blaseninnendruck $p_{\text{Bl},0}$, der dem Systemdruck entspricht: $p_{\text{sys},0} = p_{\text{Bl},0} = 4,0 \text{ bar}$. In diesem Zustand sind Mikroblasen über unbegrenzte Zeit in der Flüssigkeit stabil. Der Druck wird zum Zeitpunkt $t = 1$ auf $p_{\text{sys},1} = 1,0 \text{ bar}$ abgesenkt. Dadurch wächst die Blase nach Gleichung (2.78) auf $d_{\text{Bl},1} = 120 \text{ nm}$ an. Gleichzeitig steigt die Oberflächenspannung nach Gleichung (2.79) durch die neu gebildete Oberfläche auf $\sigma_1 = 13,0 \text{ mN/m}$ an. Dadurch ergibt sich ein Kapillardruck von $p_{\text{kap},1} = 4,3 \text{ bar}$, der zu einem Blaseninnendruck von $p_{\text{Bl},1} = 5,3 \text{ bar}$ führt. Die CO_2 -Konzentration in der Flüssigkeit ist aber noch im Gleichgewicht mit $p_{\text{sys},0} = 4,0 \text{ bar}$. Deshalb herrscht ein ins Flüssigkeitsinnere gerichteter CO_2 -Konzentrationsgradient, der die Mikroblase wieder zum Schrumpfen bringt. Ein solcher Blasenkeim ist inaktiv.

Im zweiten Beispiel wird eine Blase von $d_{\text{Bl},0} = 200 \text{ nm}$ betrachtet. Die sonstigen Voraussetzungen wie Systemdruck und Oberflächenspannung bleiben gleich. Zum Zeitpunkt $t = 1$ ist die Blase durch die variable Oberflächenspannung auf $d_{\text{Bl},1} = 255 \text{ nm}$ angewachsen. Nach dieser Volumenänderung ist der Innendruck der Blase mit $p_{\text{Bl},1} = 3,5 \text{ bar}$ kleiner als der Gleichgewichtsdruck $p_{\text{sys},0} = 4,0 \text{ bar}$, so dass ein in die Blase gerichteter CO_2 -Stoffstrom die Blase weiterhin zum Anwachsen bringt. Durch das Anwachsen steigt die Oberflächenspannung, so dass der kritische Blasendurchmesser unterschritten wird. Das Blasenwachstum kommt zum Stillstand. Ein solcher Blasenkeim ist somit ebenfalls inaktiv.

Im dritten Beispiel beträgt der Ausgangsblasendurchmesser $d_{\text{Bl},0} = 220 \text{ nm}$. Die sonstigen Bedingungen sind konstant. Die Blase wächst durch Entspannung schlagartig auf $d_{\text{Bl},1} = 285 \text{ nm}$. Die zugehörige Oberflächenspannung beträgt $\sigma_1 = 16,5 \text{ mN/m}$. Durch das Anwachsen steigt zwar die Oberflächenspannung, der kritische Blasendurchmesser wird aber nicht mehr unterschritten. Das bedeutet, dass der Blasenkeim zu einer makroskopisch sichtbaren Blase anwächst.

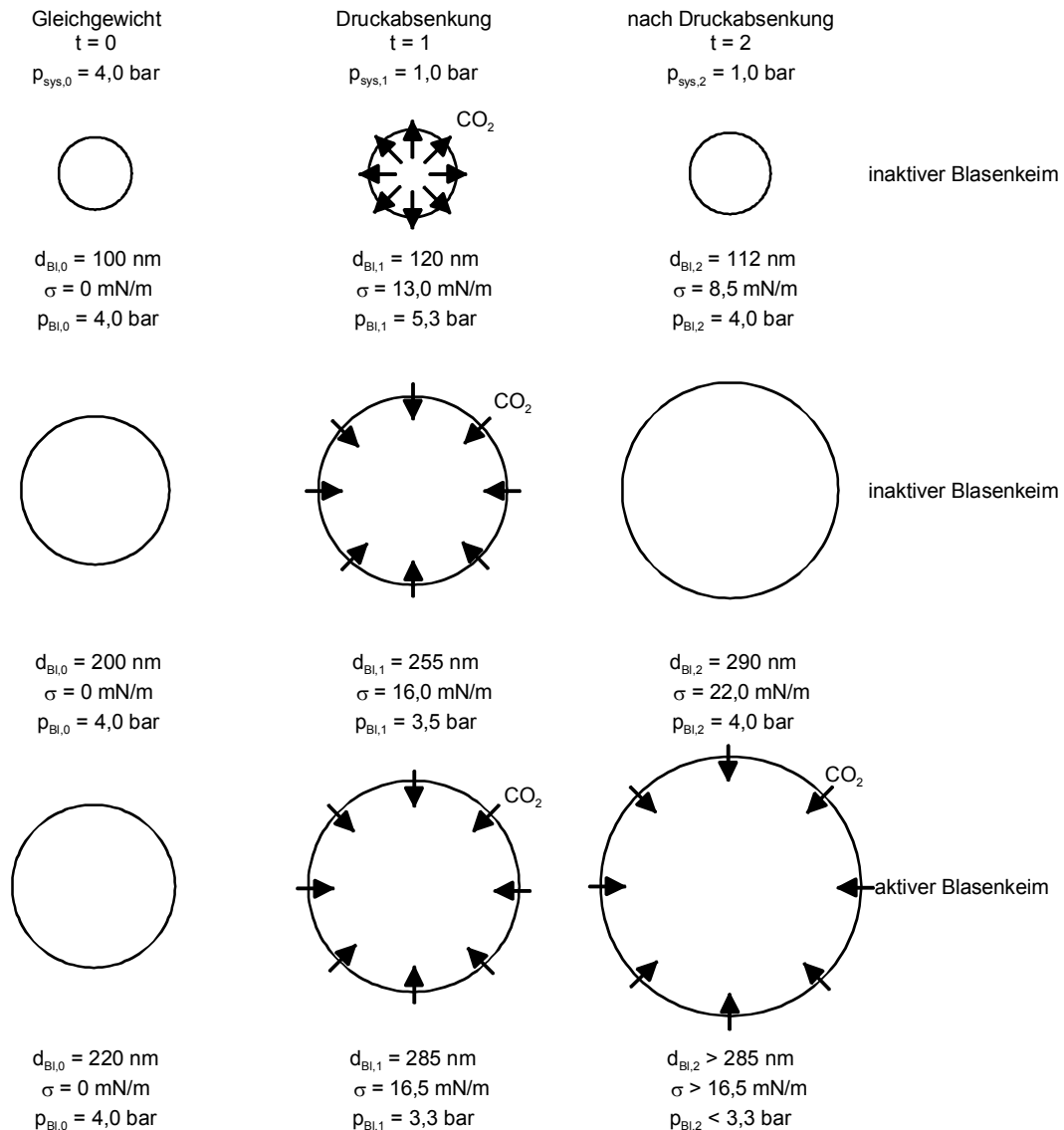


Abb. 4.22 Aktivität von Blasenkeimen bei unterschiedlichen Ausgangsblasendurchmessern; Parameter des Modellbieres: $\sigma_0 = 0 \text{ mN/m}$; $\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$; $c_{\text{CO}_2} = 6,0 \text{ g/l}$; $x_{\text{eth}} = 5,0 \text{ vol } \%$; $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_{\text{ges}}^* = 4,0 \text{ bar}$; $\rho = 1015 \text{ kg/m}^3$; $\Delta\rho = 1013 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6 \text{ mPas}$.

Anhand von Abb. 4.23 können die drei Beispiele genauer erklärt werden. Die Abbildung zeigt die Veränderung der Oberflächenspannung durch das Anwachsen der Blasenkeime und die zugehörigen kritischen Blasendurchmesser. Es ergeben sich insgesamt fünf mögliche Fälle, von denen das Blasenwachstum abhängt, wobei nur drei Beispiele näher erläutert werden:

- 1) die Gerade und die Kurve schneiden sich in zwei Punkten und durch Absenkung des Systemdrucks bleibt die Blase kleiner als der kritische Blasendurchmesser (Beispiel 1).

- 2) die Gerade und die Kurve schneiden sich in zwei Punkten und durch Absenkung des Systemdrucks ist die Blase zunächst größer als der kritische Blasendurchmesser (Beispiel 2).
- 3) die Gerade und die Kurve berühren sich und durch Absenkung des Systemdrucks ergibt sich ein Punkt unterhalb des Berührungspunktes.
- 4) die Gerade und die Kurve berühren sich und durch Absenkung des Systemdrucks ergibt sich ein Punkt oberhalb des Berührungspunktes.
- 5) die Gerade und die Kurve berühren sich nicht (Beispiel 3).

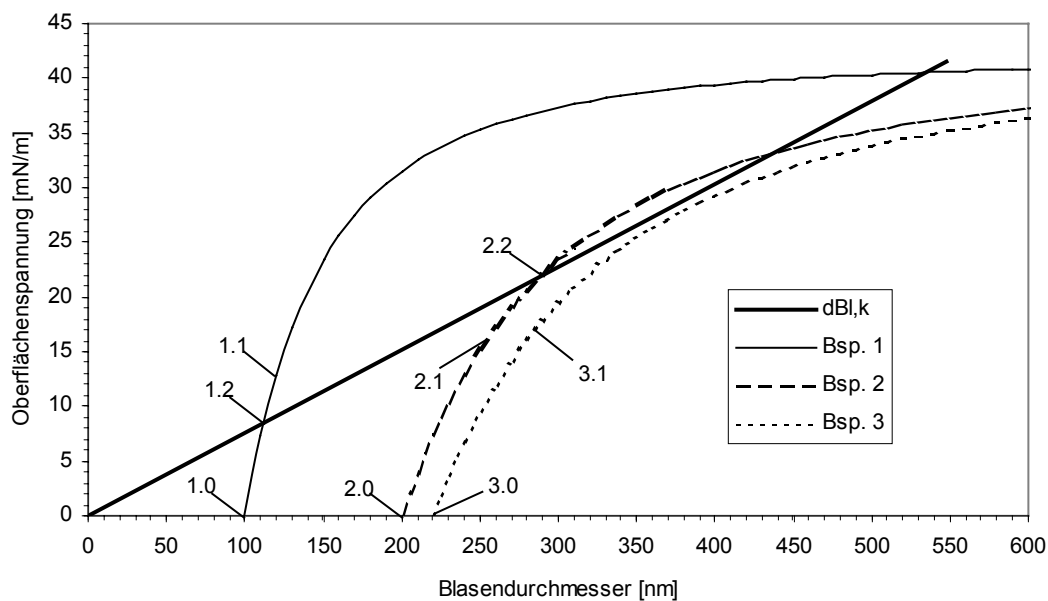


Abb. 4.23 Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Blasendurchmessers nach Gl. (2.79) für Bsp. 1) $d_{Bl,0} = 100$ nm, Bsp. 2) $d_{Bl,0} = 200$ nm, Bsp. 3) $d_{Bl,0} = 220$ nm Parameter des Modellbieres: $\sigma_0 = 0$ mN/m; $\sigma^* = 42$ mN/m; $c_{CO_2} = 6,0$ g/l; $x_{eth} = 5,0$ vol %; $\vartheta = 25$ °C; $p_{ges}^* = 4,0$ bar; $\rho = 1015$ kg/m³; $\Delta\rho = 1013$ kg/m³; $\eta = 1,6$ mPas.

Im Beispiel 1 wächst die Blase von $d_{Bl,0} = 100$ nm (1.0) durch die Entspannung schlagartig auf $d_{Bl,1} = 120$ nm (1.1) an. Die zugehörige Oberflächenspannung beträgt dann $\sigma_1 = 13,0$ mN/m. Der kritische Blasendurchmesser bei dieser Oberflächenspannung beträgt $d_{Bl,k} = 170$ nm. Das bedeutet, dass die Blase wieder schrumpft. Sie schrumpft bis zum Schnittpunkt der beiden Kurven bei $d_{Bl,2} = 112$ nm (1.2) und bleibt zunächst bei dieser Größe. Die Oberflächenspannung beträgt dann $\sigma_2 = 8,5$ mN/m.

Im zweiten Beispiel beträgt der Ausgangsblasendurchmesser $d_{B1,0} = 200 \text{ nm}$ (2.0). Durch das Entspannen auf $p_{\text{sys},1} = 1,0 \text{ bar}$ wächst die Blase schlagartig auf $d_{B1,1} = 255 \text{ nm}$ an (2.1). Die Oberflächenspannung beträgt dann $\sigma_1 = 16,0 \text{ mN/m}$. Die Blase ist somit größer als der kritische Blasendurchmesser für diese Oberflächenspannung, weshalb sie weiter anwächst. Durch das Anwachsen steigt die Oberflächenspannung, so dass der kritische Blasendurchmesser unterschritten wird. Das Blasenwachstum kommt zum Stillstand (2.3). Der Schnittpunkt liegt bei $d_{B1,2} = 290 \text{ nm}$, die zugehörige Oberflächenspannung beträgt $\sigma_2 = 22,0 \text{ mN/m}$.

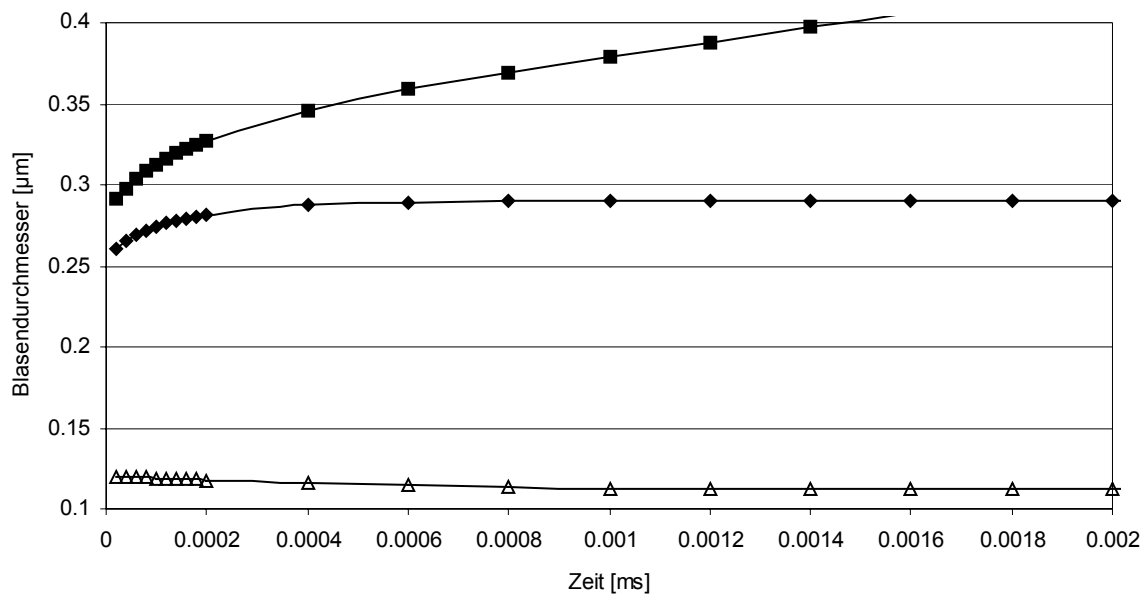


Abb. 4.24 Verhalten einer Blase mit Ausgangsblasendurchmesser Bsp. 1) $d_{B1,0} = 100 \text{ nm}$; Bsp. 2) $d_{B1,0} = 200 \text{ nm}$ Bsp. 3) $d_{B1,0} = 220 \text{ nm}$ in Abhängigkeit der Zeit. Parameter des Modellbieres: $\sigma_0 = 0 \text{ mN/m}$; $\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$; $c_{\text{CO}_2} = 6,0 \text{ g/l}$; $x_{\text{eth}} = 5,0 \text{ vol \%}$; $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_{\text{ges}}^* = 4,0 \text{ bar}$; $\rho = 1015 \text{ kg/m}^3$; $\Delta\rho = 1013 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6 \text{ mPas}$.

Im Beispiel 3 wird von einem Blasendurchmesser von $d_{B1,0} = 220 \text{ nm}$ ausgegangen (3.0). Durch das Absenken des Systemdrucks wächst die Blase schlagartig auf $d_{B1,1} = 285 \text{ nm}$ an (3.1) Da die Blase aber immer größer als der kritische Blasendurchmesser bleibt, kann diese weiter anwachsen.

Abb. 4.24 zeigt den zugehörigen zeitlichen Verlauf des Blasenwachstums bzw. des Schrumpfens, der mit Hilfe des unter 2.4.2 beschriebenen Gleichungssystems. Die drei Kurven geben die oben diskutierten Beispiele wieder. Die Zeit zur Absenkung des Systemdrucks wird darin vernachlässigt. Das Wachstum bzw. der Schrumpfprozess beginnt direkt nach der Entlastung.

Es ist zu erkennen, dass es sich bei dem Schrumpfprozess und dem Anwachsen bis zum Gleichgewicht um einen sehr schnellen Prozess handelt, der weniger als eine Mikrosekunde dauert. Die Einstellung eines neuen Gleichgewichts der grenzflächenaktiven Stoffe durch Diffusion aus dem Flüssigkeitsinnern bzw. in das Flüssigkeitsinnere wird deshalb vernachlässigt.

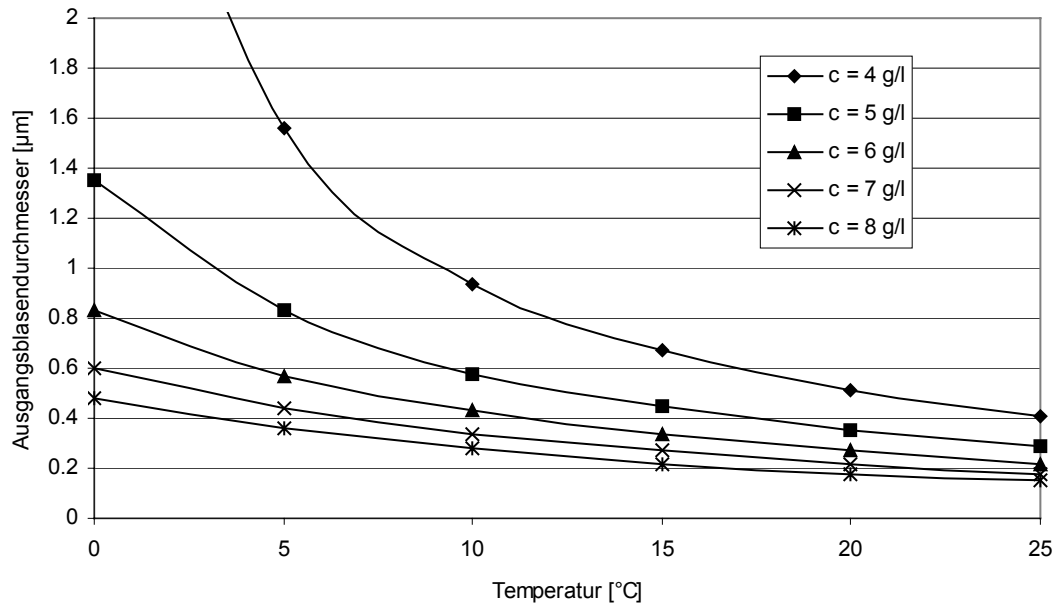


Abb. 4.25 Ausgangsblasendurchmesser in Abhängigkeit der Temperatur, die beim Entlasten auf $p_{\text{sys},1} = 1$ bar den kritischen Durchmesser überschreiten, für verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen. Parameter des Modellbieres: $\sigma_0 = 0$ mN/m; $\sigma^* = 42$ mN/m; $x_{\text{eth}} = 5,0$ vol %; $\rho = 1015$ kg/m³; $\Delta\rho = 1013$ kg/m³; $\eta = 1,6$ mPas.

Für verschiedene Temperaturen bzw. verschiedene CO₂-Konzentrationen ergeben sich unterschiedliche Geraden für den kritischen Blasendurchmesser. Für diese Kurven wurde der kleinste Ausgangsblasendurchmesser bestimmt, der keinen Berührungspunkt mit der Gerade des kritischen Blasendurchmessers besitzt (Abb. 4.25). Diese Ausgangsblasendurchmesser sind über der Temperatur für verschiedene Kohlendioxidkonzentrationen c_{CO_2} aufgetragen.

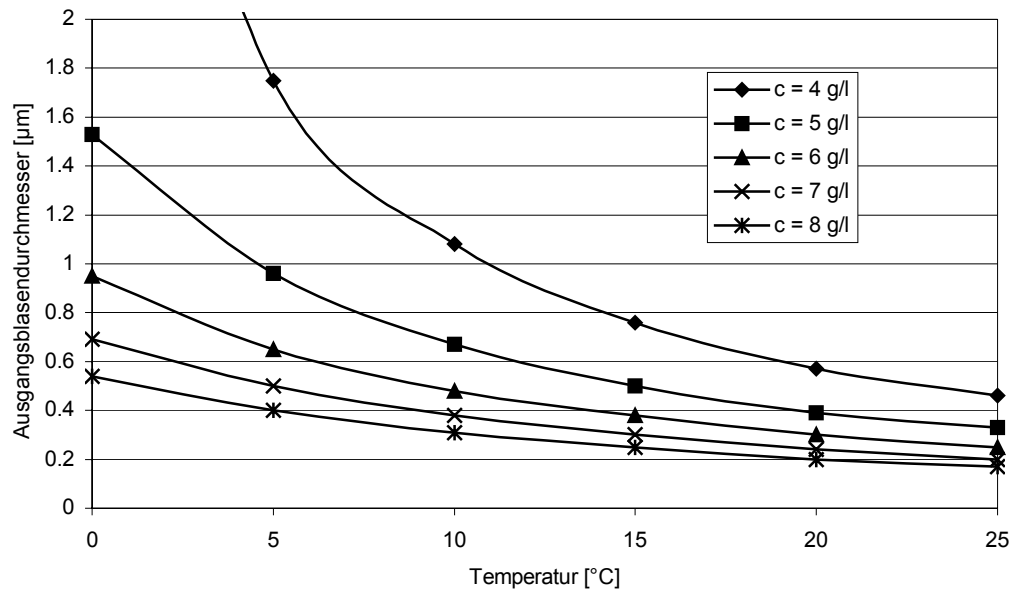


Abb. 4.26 Ausgangsblasendurchmesser in Abhängigkeit der Temperatur, die beim Entlasten auf $p_{\text{sys},1} = 1$ bar den kritischen Durchmesser überschreiten, für verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen. Parameter des Modellbieres: $\sigma_0 = 10$ mN/m; $\sigma^* = 42$ mN/m; $x_{\text{eth}} = 5,0$ vol %; $\rho = 1015$ kg/m³; $\Delta\rho = 1013$ kg/m³; $\eta = 1,6$ mPas.

Abb. 4.25 zeigt, dass für niedrige Temperaturen große Unterschiede zwischen den CO₂-Konzentrationen herrschen, diese sich aber mit steigenden Temperaturen und damit sinkender Löslichkeit angleichen. Ein Vergleich der beiden Abbildungen (Abb. 4.25 und Abb. 4.26) zeigt nur geringe Unterschiede. Bei Bier mit einer CO₂-Konzentration von $c_{\text{CO}_2} = 5,0$ g/l und einer Temperatur von $\vartheta = 10$ °C beträgt der Ausgangsblasendurchmesser, der zu makroskopischen Blasen führt $d_{\text{Bl}} = 580$ nm, wenn die Oberflächenspannung im Gleichgewicht null ist, $d_{\text{Bl}} = 670$ nm hingegen, wenn die Oberflächenspannung im Gleichgewicht $\sigma_0 = 10$ mN/m beträgt. Steigt die Temperatur, werden mehr potentielle Blasenkeime aktiv, was die Gefahr des Aufschäumens erhöht [42, 91].

4.4.4 Einfluss der Partikelgröße auf die Aktivität von Gasresten

Eine ähnliche Betrachtung kann mit Feststoffpartikeln angestellt werden. Blasenbildung kann von Feststoffpartikeln mit anhaftenden Gasresten hervorgerufen werden. Um eine Aussage über die Aktivität der anhaftenden Gasreste zu bekommen, ist die Frage von entscheidender Bedeutung, ob Einzelpartikeln mit anhaftendem Gasrest aktive Blasenkeime sein können, wenn sie kleiner sind als der kritische Blasendurchmesser.

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, können sich Gasreste bei Übersättigung der Flüssigkeit auf einer Oberfläche ausbreiten, wenn diese hydrophob ist. Auch wenn die Keimstelle kleiner ist als der kritische Blasendurchmesser, der sich im Moment der Entspannung ergibt, kann sich jeder beliebige Krümmungsradius ausbilden. Eine Keimstelle auf einer großen Oberfläche kann somit immer aktive Keime produzieren.

Anders verhält es sich, wenn sich Einzelpartikeln, die kleiner als der kritische Blasendurchmesser sind, sich in Schwebelage befinden. Abb. 4.27 verdeutlicht den Sachverhalt anhand zweier Einzelpartikeln mit anhaftendem Gasrest. Im Gleichgewicht sei der Gasrest stabil. Im Moment der Druckabsenkung wächst der Gasrest an. Nach Lin [54] kann sich im Fall a) einer hydrophilen Partikel der Gasrest nicht über den Rand hinaus ausbreiten. Es diffundiert solange Gas in den Rest ein, bis der Krümmungsradius kleiner als der des kritischen Blasendurchmessers ist. Dann kommt die Diffusion zum Stillstand, da sich durch den kleineren Krümmungsradius im Innern des Gasrests ein so großer Kapillardruck aufbaut, dass kein Konzentrationsgefälle nach innen mehr besteht ($t=2$).

Im Fall b) kann nach Absenkung des Systemdrucks der Gasrest über den Rand der Vertiefung hinaus anwachsen ($t=2$). Der größte Krümmungsradius ergibt sich, wenn die ganze Partikel mit Gas umgeben ist ($t=3$). Selbst dann ist der Krümmungsradius noch kleiner als der des zugehörigen kritischen Durchmessers. Das Blasenwachstum wird also zum Stillstand kommen. Ganz anders verhält es sich, wenn sich ein Gasrest zwischen zwei Partikeln befindet. In dieser Situation ist es denkbar, dass sich immer eine Krümmung der Oberfläche ergibt, die größer ist als die des kritischen Blasendurchmessers. In diesem Fall können auch Partikeln, die kleiner sind als der kritische Durchmesser, als aktive Keime wirken. Es muss also davon ausgegangen werden, dass alle Partikeln, also Feststoffpartikeln mit anhaftendem Gasrest sowie stabilisierte Blasen, im Moment des Entspannens größer sein müssen als der kritische Blasendurchmesser, um als aktiver Keim zu fungieren.

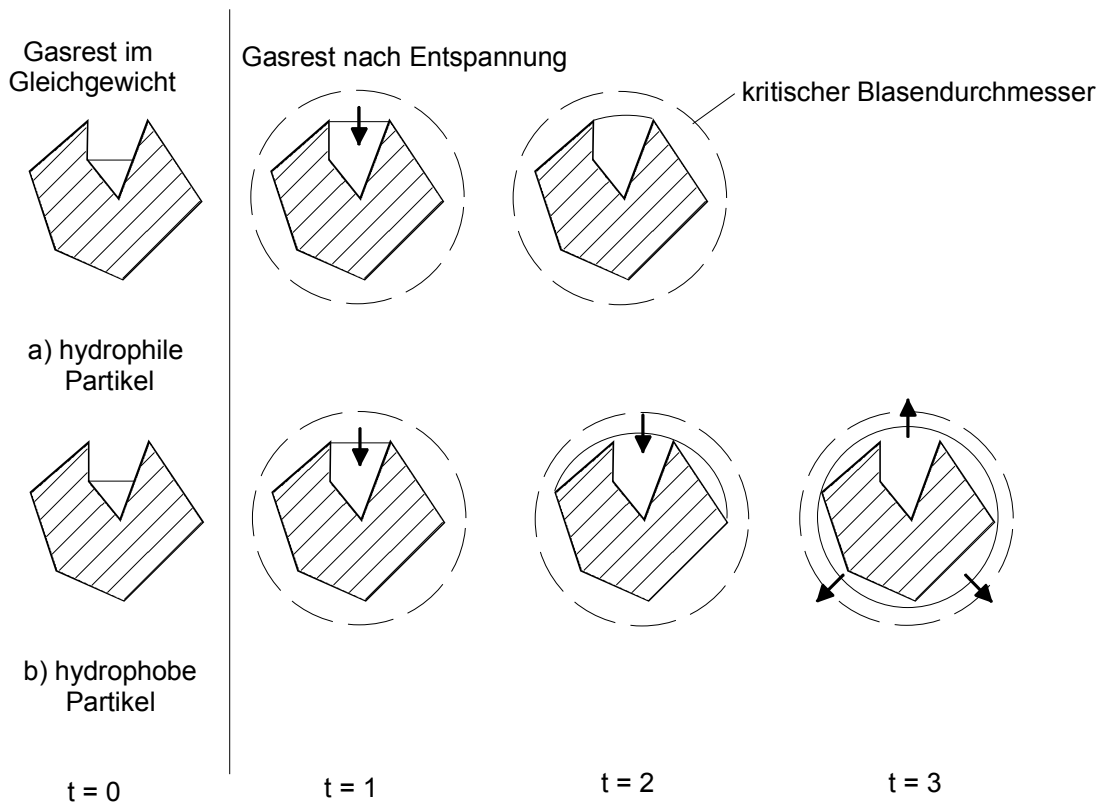


Abb. 4.27 Aktivität von Gasresten an Partikeln unterhalb des kritischen Blasendurchmessers; a) hydrophile Partikel b) hydrophobe Partikel.

4.4.5 Abschätzung der Keimanzahl

Im Folgenden wird berechnet, wie viele aktive Blasenkeime benötigt werden, um ein Aufschäumen zu bewirken. Die Abschätzungen sind so ausgelegt, dass immer ein Gasvolumen von $V_{\text{gas}} = 10 \text{ cm}^3$ gebildet wird. Bei größeren Gasmengen sind die Keimanzahlen entsprechend größer, wobei weitere Einflüsse bei der Bildung großer Gasmengen zu erwarten sind, die eine Berechnung erschweren. Das Gas soll innerhalb einer definierten Zeit t in die Blasen diffundieren, die oberhalb des kritischen Blasendurchmessers für variable Oberflächenspannungen liegen.

Zunächst soll untersucht werden, welchen Einfluss der Ausgangsblasendurchmesser auf das gebildete Gasvolumen hat. Dazu sind in Abb. 4.28 die Keimanzahlen über der Zeit für verschiedene Ausgangsblasendurchmesser aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, dass sich nach $t = 0,1 \text{ s}$ der Ausgangsblasendurchmesser im untersuchten Bereich zwischen $0,3 \mu\text{m} < d_{\text{Bl},0} < 10 \mu\text{m}$ nicht mehr auswirkt. Der Grund hierfür ist die geringe Oberfläche, an der der Stoffaustausch stattfindet. Der Massenstrom in die Blasen ist zunächst so klein, dass,

obwohl ein schnelles Blasenwachstum stattfindet, die Massendifferenz äußerst gering ist. Innerhalb der folgenden Sekunden ist kein Unterschied mehr sichtbar. Aus diesem Grund kann für die folgenden Abschätzungen der Ausgangsblasendurchmesser vernachlässigt werden, wenn sichergestellt ist, dass der kritische Blasendurchmesser überschritten wird.

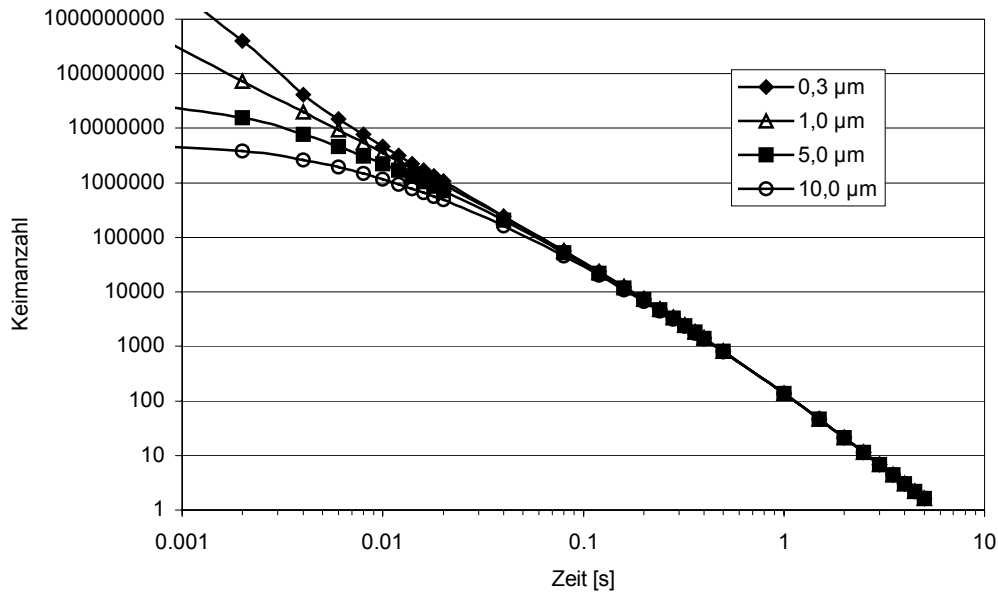


Abb. 4.28 Einfluss des Ausgangsblasendurchmessers $d_{B1,0}$ auf die Keimanzahl zur Bildung von $V_{\text{gas}} = 10 \text{ cm}^3$. Parameter des Modellbieres: $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$; $c_{\text{CO}_2} = 5,5 \text{ g/l}$; $x_{\text{eth}} = 5,0 \text{ vol } \%$; $\rho = 1015 \text{ kg/m}^3$; $\Delta\rho = 1013 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6 \text{ mPas}$.

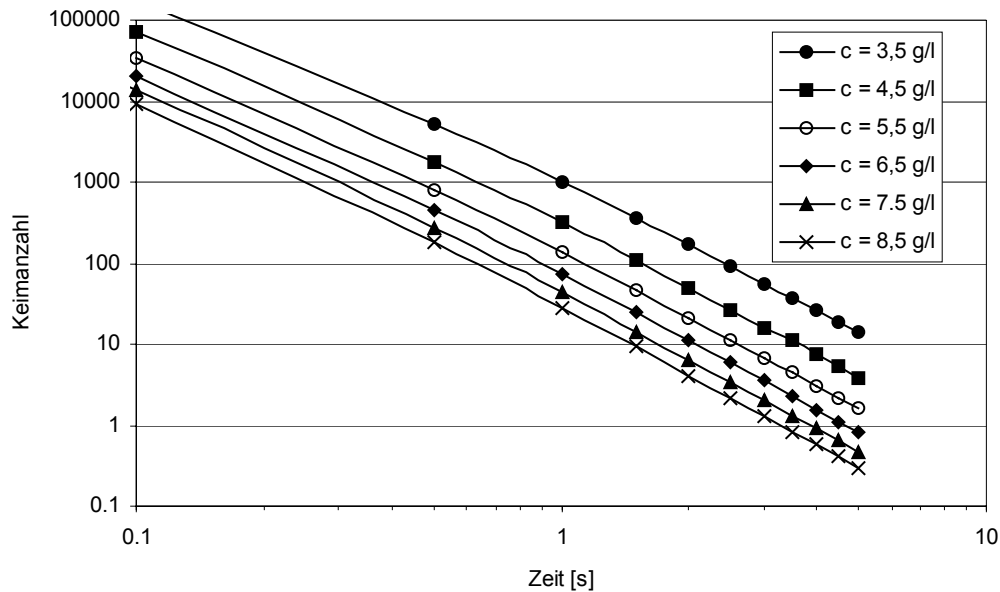


Abb. 4.29 Keimanzahl zur Bildung eines Gasvolumens von $V_{\text{gas}} = 10 \text{ cm}^3$ in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Kohlendioxidkonzentrationen. $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\sigma^* = 42 \text{ mN/m}$; $x_{\text{eth}} = 5,0 \text{ vol } \%$; $\rho = 1015 \text{ kg/m}^3$; $\Delta\rho = 1013 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,6 \text{ mPas}$.

Abb. 4.29 zeigt die Keimanzahl, die nötig ist, um das Gasvolumen innerhalb einer bestimmten Zeit t zu bilden. Es fällt auf, dass für Zeiten $t < 1 \text{ s}$ sehr viele Keime benötigt werden, um das Gasvolumen zu bilden. Innerhalb der folgenden Sekunden sinkt die benötigte Keimanzahl deutlich. Das deckt sich mit der Beobachtung, dass bei Gushing das Übersäumen erst „verzögert“ auftritt, das heißt, dass zwischen dem Zeitpunkt des Öffnens der Flasche und dem Übersäumen 1-3 Sekunden vergehen [32, 92]. Je höher die Kohlendioxidkonzentration im Bier, desto weniger Keime werden benötigt. Bei einer Sekunde werden bei $c_{\text{CO}_2} = 4,5 \text{ g/l}$ ca. $n = 300 \text{ Keime/cm}^3$ benötigt. Bei Erhöhung des Gleichgewichtsdrucks auf $c_{\text{CO}_2} = 8,5 \text{ g/l}$ sind dazu nur noch ca. $n = 28 \text{ Keime/cm}^3$ nötig. Weideneder [44] fand in einem aus fusarieninfiziertem Malz selbst hergestellten Gushingbier ($c_{\text{CO}_2} = 9 \text{ g/l}$) mit optischen Methoden eine durchschnittliche Blasendichte von $n = 2900 \text{ Blasen/cm}^3$.

Die eigenen Untersuchungen zum Aufschäumverhalten sowie Literaturhinweise [49] bestätigen, dass die Bildung makroskopischer Blasen nicht auf den Boden bzw. die Wandung begrenzt ist, sondern im gesamten Flüssigkeitsinnern stattfindet, was für stabilisierte Mikroblasen als Blasenkeime spricht.

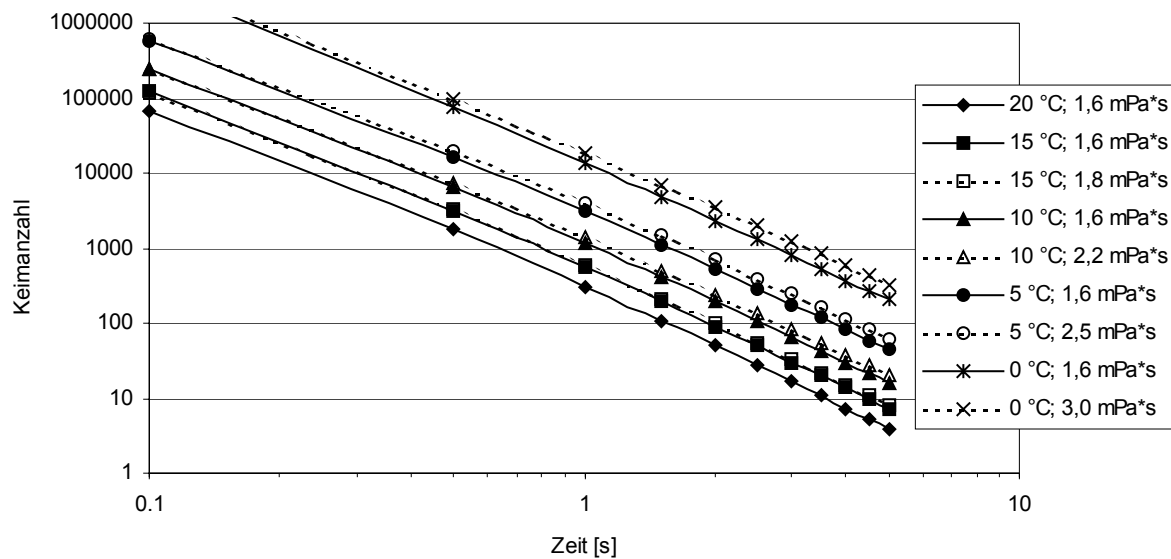


Abb. 4.30 Keimanzahl zur Bildung eines Gasvolumens von $V_{\text{gas}} = 10 \text{ cm}^3$ über der Zeit für verschiedene Temperaturen. $c_{\text{CO}_2} = 4,5 \text{ g/l}$; $x_{\text{eth}} = 5,0 \text{ vol } \%$.

In Abb. 4.30 sind die benötigten Keimanzahlen für Bier mit einer Kohlendioxidkonzentration von $c_{\text{CO}_2} = 4,5 \text{ g/l}$ bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen. Während etwa $n = 13\,000$ Blasenkeime/ cm^3 nötig sind, um ein Volumen von $V_{\text{gas}} = 10 \text{ cm}^3$ innerhalb von einer Sekunde bei $\vartheta = 0 \text{ °C}$ zu bilden, sind es bei $\vartheta = 20 \text{ °C}$ nur etwa $n = 300$ Keime/ cm^3 . Soll das Gasvolumen innerhalb von $t = 2 \text{ s}$ gebildet werden, sind dazu bei $\vartheta = 0 \text{ °C}$ noch $n = 2300$ Keime/ cm^3 nötig, bei $\vartheta = 20 \text{ °C}$ nur noch $n = 50$ Keime/ cm^3 .

Darüber hinaus zeigt Abb. 4.30 die Keimanzahlen für verschiedene Viskositäten. Die Viskosität der Flüssigkeit nimmt mit sinkender Temperatur zu, der Stoffübergang wird dadurch zusätzlich verlangsamt. Nicht berücksichtigt wurde, dass sich der Stoffübergang durch ein Belegen der Oberfläche mit grenzflächenaktiven Substanzen erniedrigt. Die einsetzende Konvektion wirkt diesem Prozess entgegen.

4.5 Blasenbildung an Feststoffoberflächen

Ziel dieser Versuchsreihe ist es, einen Einblick über die Blasenbildung von anhaftenden Gasresten zu bekommen. Der Einfluss von verschiedenen Gasen wird dabei herausgestellt. Der Versuchsaufbau ist in Abschnitt 3.4 beschrieben. Die für diesen Versuch gewählten Parameter sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Alle Flüssigkeiten standen im Gleichgewicht mit $p_{\text{sys},0} = 4,0$ bar. Für den Versuch mit Kohlendioxid wurde auf $p_{\text{sys},1} = 3,9$ bar entspannt, während für die Versuche mit Stickstoff auf $p_{\text{sys},2} = 3,5$ bar, $p_{\text{sys},3} = 3,0$ bar und $p_{\text{sys},4} = 2,5$ bar entspannt wurde. Weiterhin sind die Konzentrationsdifferenzen, die zugehörigen Stoffmengen, die Molekülanzahlen und das sich daraus ergebende Volumen aufgeführt. Dieses Gasvolumen wird also bei Einstellung eines neuen Gleichgewichtes bei Entlastungsdruck frei.

Tabelle 4.5 Versuchparameter zur Blasenbildung an Feststoffoberflächen

Nr.	Gas	Entlastungsdruck [bar]	Temperatur [°C]	Konzentrationsdifferenz [mg/l]	Stoffmenge [mol]	Moleküle [Anzahl]	Volumen [ml]
1	CO ₂	3,9	28,8	132,0	$8,997 \cdot 10^{-4}$	$5,418 \cdot 10^{20}$	5,793
2	N ₂	3,5	27,6	2,4	$8,568 \cdot 10^{-5}$	$5,159 \cdot 10^{19}$	0,612
3	N ₂	3,0	26,5	5,2	$1,856 \cdot 10^{-4}$	$1,118 \cdot 10^{20}$	1,542
4	N ₂	2,5	27,7	7,7	$2,752 \cdot 10^{-4}$	$1,658 \cdot 10^{20}$	2,755

Die Entlastungsdrücke erlauben eine Verfolgung des Blasenwachstums von anhaftenden Blasen über einen Zeitraum von bis zu $t = 50$ min. Wird bei Kohlendioxid der Entlastungsdruck niedriger gewählt, steigen mehr Blasen auf, die für die Messung nicht mehr zur Verfügung stehen. Am stärksten fallen die Unterschiede zwischen den Versuchen mit Kohlendioxid und denen mit Stickstoff auf. Bei CO₂ bilden sich wenige Blasen, die aber, aufgrund der höheren Menge gelösten Gases, stärker anwachsen (Abb. 4.31).

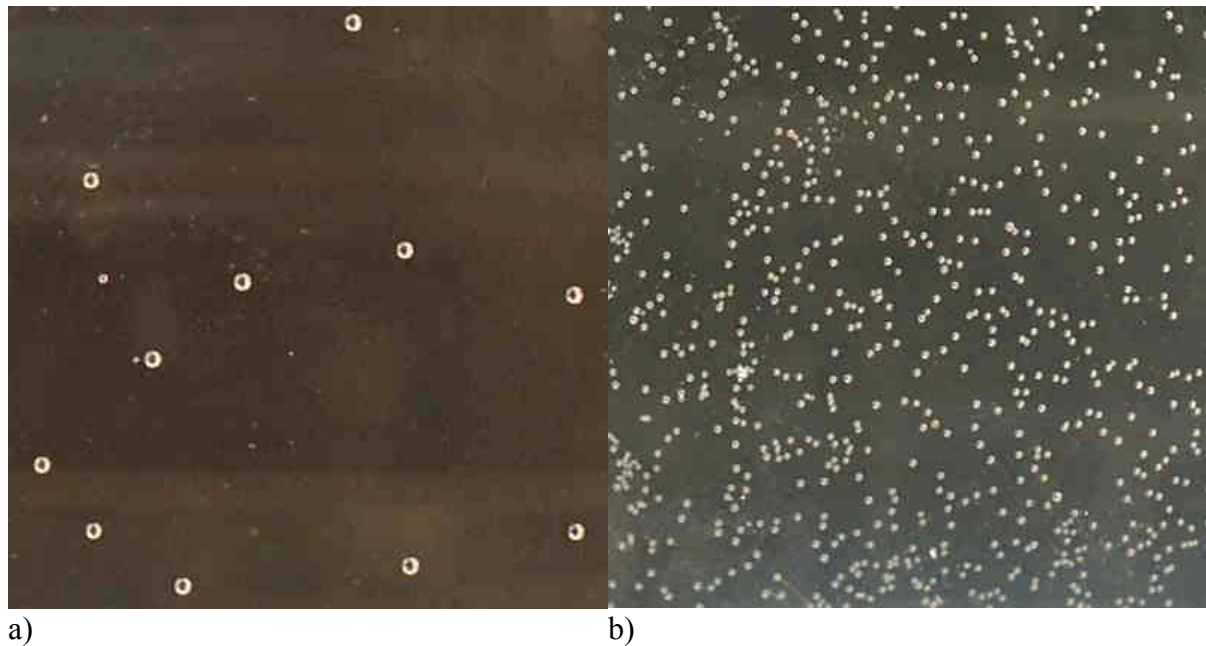


Abb. 4.31 Blasen an einer Plexiglasoberfläche nach $t = 10$ min, a) Kohlendioxid Versuch 1, b) Stickstoff Versuch 4.

Bei N_2 bilden sich viele kleine Blasen, die nicht so stark anwachsen. Der Bildausschnitt beträgt jeweils $A = 4 \text{ cm}^2$. Die kritischen Blasendurchmesser für diese beiden Versuche betragen entsprechend der Berechnung $d_{Bl,1} = 28 \text{ }\mu\text{m}$ und $d_{Bl,4} = 1,9 \text{ }\mu\text{m}$ bei einer Oberflächenspannung von $\sigma^* = 71 \text{ mN/m}$. Damit kann die geringere Blasenanzahl trotz des größeren Gasvolumens, das bei Versuch 1 mit Kohlendioxid frei werden kann, erklärt werden. In Abb. 4.32 sind die gemessenen und berechneten Blasendurchmesser in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Als Ausgangsblasendurchmesser wurde der kritische Blasendurchmesser und das zehnfache dieses Wertes gewählt. Es zeigte sich, dass der Einfluss des Ausgangsblasendurchmessers für das weitere Wachstum von geringer Bedeutung ist. Dies ist ähnlich wie bei der Abschätzung der Keimanzahl (vgl. Abb. 4.28). Der für $p_{\text{sys},1} = 3,90 \text{ bar}$ berechnete Verlauf liegt etwas unterhalb des gemessenen. Wird als Entlastungsdruck $p_{\text{sys},1} = 3,85 \text{ bar}$ eingesetzt, deckt sich der berechnete Verlauf sehr gut mit den gemessenen Werten für beide Ausgangsblasendurchmesser. Dabei ist zu berücksichtigen, dass für die Sherwoodzahl beim Stoffübergang $Sh = 2 = \text{const.}$ gewählt wurde. Es wird also davon ausgegangen, dass die Blase nicht umströmt wird, sich aber ein konstantes Konzentrationsgefälle um die Blase ausbildet. Die Ergebnisse der Versuche erklären die Blasenbildung von CO_2 -haltigen Getränken in verschlossenen PET-Flaschen. Besonders bei dünnen Einweg-PET-Flaschen mit schlechten Barriereigenschaften kann der Effekt gut beobachtet werden. Schon ein geringer CO_2 -Verlust durch die Wandung der PET-Flasche bzw. den Schraubverschluss führt zur Bildung großer anhaftender Gasblasen. In Glasflaschen wird dieser Effekt nicht beobachtet.

Hinzu kommt, das Fremdgas durch die Wandung in das Flascheninnere diffundiert und somit ein Blasenwachstum fördern kann. Der hydrophobe Charakter von PET trägt dazu bei, dass durch den großen Kontaktwinkel die entstehenden Blasen nicht aufsteigen sondern an der Wandung haften bleiben.

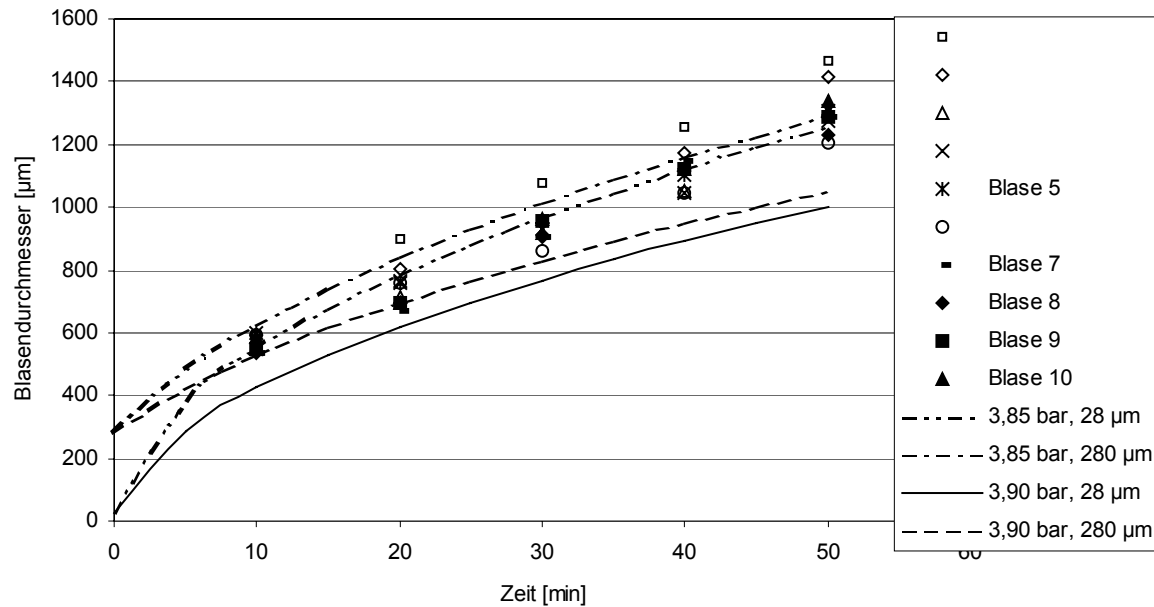


Abb. 4.32 Blasenwachstum einzelner anhaftender Kohlendioxidblasen und berechnete Verläufe für verschiedene Ausgangsblasendurchmesser und Drücke. Versuch 1: $Sh = 2$; $\sigma^* = 71 \text{ mN/m}$; $\vartheta = 28,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

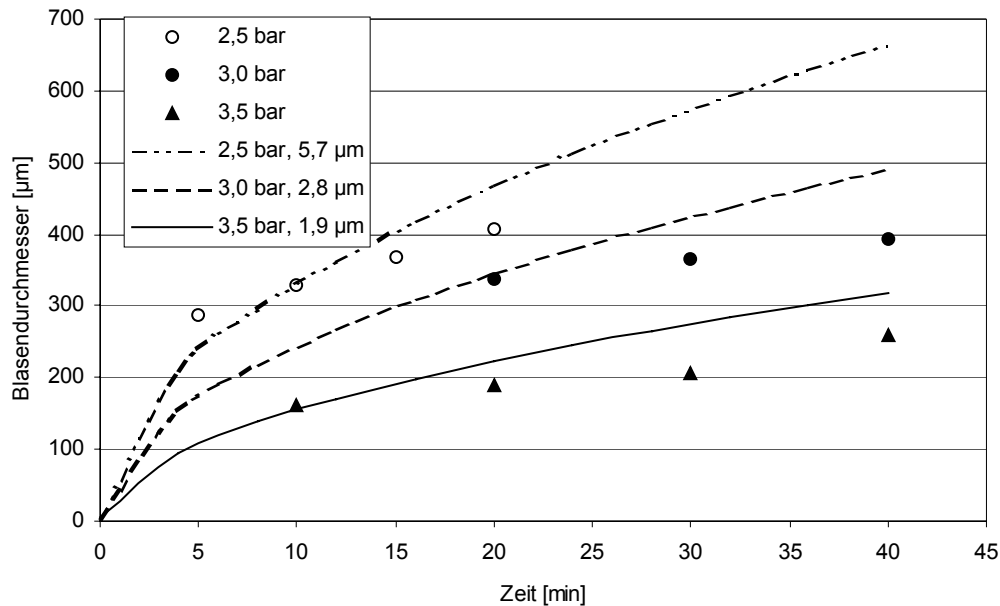


Abb. 4.33 Blasenwachstum einzelner anhaftender Stickstoffblasen und berechnete Verläufe. Versuch 2-4; $Sh = 2$; $\sigma = 71 \text{ mN/m}$.

Bei den Versuchen mit Stickstoff (Abb. 4.33) fällt auf, dass die berechneten Verläufe für das Blasenwachstum im Gegensatz zu Kohlendioxid etwas über den gemessenen liegen. Insgesamt wachsen die Blasen viel weniger an, was mit der Menge an gelöstem Gas und damit der Konzentrationsdifferenz zusammenhängt. Der Parameter für den Stoffübergang wurde ebenfalls mit $Sh = 2 = \text{const.}$ gewählt. Im Gegensatz zu Versuch 1 wurde bei den Versuchen 2 bis 4 jeweils zwischen $n = 80$ und $n = 420$ Blasen bildanalytisch ausgewertet. Die angegebenen Punkte stellen die X_{50} -Werte der $Q_1(x)$ -Verteilung dar. Vergleicht man die gemessenen Punkte des Versuchs 2 ($p_{\text{sys},1} = 3,5 \text{ bar}$) mit Versuch 3 ($p_{\text{sys},1} = 3,0 \text{ bar}$) fällt auf, dass die gemessenen Blasen bei Versuch 3 zwar deutlich größer sind, das Wachstum aber nicht schneller ist, wie dies zu erwarten wäre. Dafür gibt es drei mögliche Erklärungen:

- 1) die Verarmung der Flüssigkeit an Gas,
- 2) die Auswertung des Blasenwachstums mittels Bildanalyse,
- 3) die Einflüsse der Haftung auf das Blasenwachstum.

Für die Versuche 1 bis 4 wurde zusätzlich die Anzahl aufsteigender Blasen bestimmt (Abb. 4.34). Dabei wurde nach Absenkung des Systemdrucks $t = 1 \text{ min}$ abgewartet, bis alle Blasen, die im Flüssigkeitsinnern durch Blasenkeime entstanden waren, aufgestiegen sind.

Die Zahl der aufsteigenden Blasen wurde jeweils an der Flüssigkeitsoberfläche visuell bestimmt. In Versuch 1 mit CO_2 und einer Druckdifferenz von $\Delta p = 0,1 \text{ bar}$ sind im gleichen

Zeitraum von $\Delta t = 35$ min etwa gleich viele Blasen aufgestiegen, wie bei Versuch 3 mit N_2 und einer Druckdifferenz von $\Delta p = 1,0$ bar. Das Gasvolumen, das durch die jeweilige Absenkung frei werden könnte, ist jedoch bei Versuch 1 etwa vier mal so groß (Tabelle 4.5).

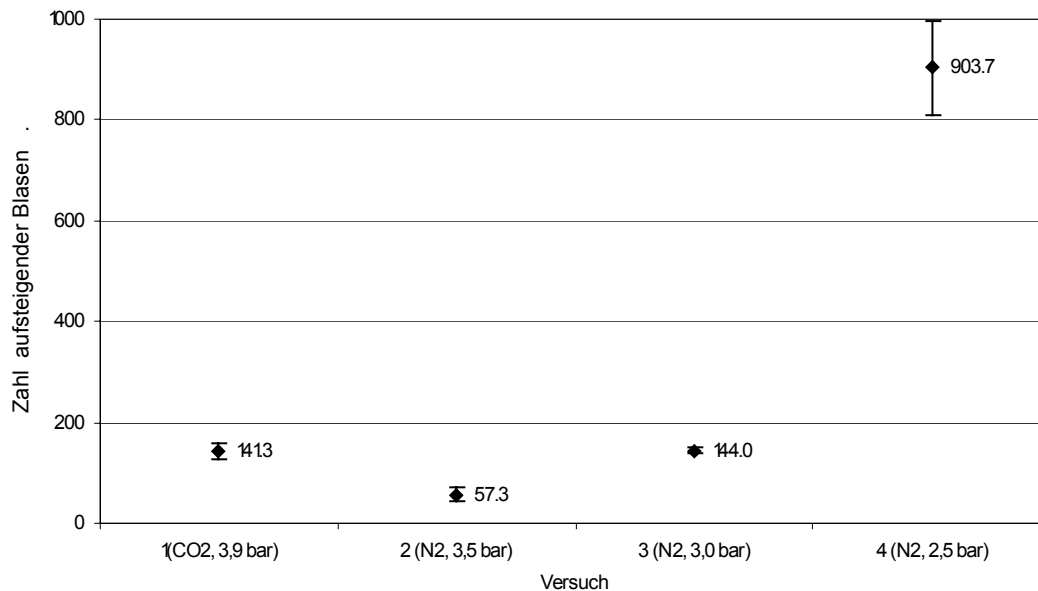


Abb. 4.34 Anzahl aufsteigender Blasen mit Konfidenzintervallen im Zeitraum von $2 \text{ min} < t < 36 \text{ min}$; Versuche 1-4.

Eine Abschätzung der Gasverluste durch die entstehenden Blasen zeigt, dass die Abnahme der Gasmenge durch die aufsteigenden Blasen bei allen Versuchen im Bereich unter 1 % liegt. Die Abnahme durch Diffusion an der Oberfläche kann im Zeitraum von $\Delta t = 35$ min vernachlässigt werden.

Durch die Auswertung des Blasenwachstums mittels Bildanalyse bei den Versuchen 2 bis 4 kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich im betrachteten Ausschnitt Blasen ablösen und aufsteigen und an den Gasresten neue kleine Blasen entstehen. Das Wachstum des mittleren Blasendurchmessers wird dadurch scheinbar geringer. Wenn dies der Grund für die Abweichung der gemessenen von den berechneten Verläufen wäre, müsste der Unterschied zwischen den Versuchen 3 und 4 deutlicher ausfallen, da bei Versuch 4 ungefähr sechs mal so viele Blasen aufgestiegen sind wie bei Versuch 3.

Eine weitere Erklärung für die Abweichung ist, dass abgelöste Blasen an der Wandung nach oben steigen und andere anhaftende Blasen mitreißen. Beobachtungen während der Versuche zeigten jedoch, dass abgelöste Blasen mit Abstand von der Wand nach oben steigen, so dass dieser Einfluss vernachlässigt werden kann. In den senkrechten Fluchtlinien der abgelösten Blasen dürften dann auch keine weiteren Blasen oder nur kleine Blasen sichtbar sein.

Eine starke Vereinfachung der Berechnung besteht in der Annahme, die anhaftenden Blasen verhalten sich wie sphärische, frei schwebende Blasen, die keine Umströmung erfahren. Tatsächlich handelt es sich eher um Halbkugeln, die an der Feststoffoberfläche haften. Der Rückzugswinkel von Wasser auf PMMA liegt bei $\theta = 75^\circ$, damit kann sich die Blase über den Randwinkel einer Vertiefung hinaus auf der Oberfläche entlang ausbreiten [54]. Da der maximale Blasendurchmesser bei Wachstum der Blase von der Bildebene weg nach hinten wandert, kommt es zu Fehlern durch die optische Messmethode. Das unterschiedliche Verhalten zwischen den Versuchen mit CO_2 und denen mit N_2 kann damit jedoch nicht erklärt werden.

Die Anzahl der aufsteigenden Blasen wurde zusätzlich für jede Minute ausgezählt. Dadurch ist es möglich, eine Aussage über die Anzahl der Blasen pro Zeiteinheit zu machen. Es wurden jeweils in einem Intervall fünf Minuten zusammengefasst, wodurch sieben Intervalle entstanden. Die erste Minute wurden nicht berücksichtigt, da bei keinem der Versuche in den ersten 60 Sekunden Blasen aufstiegen.

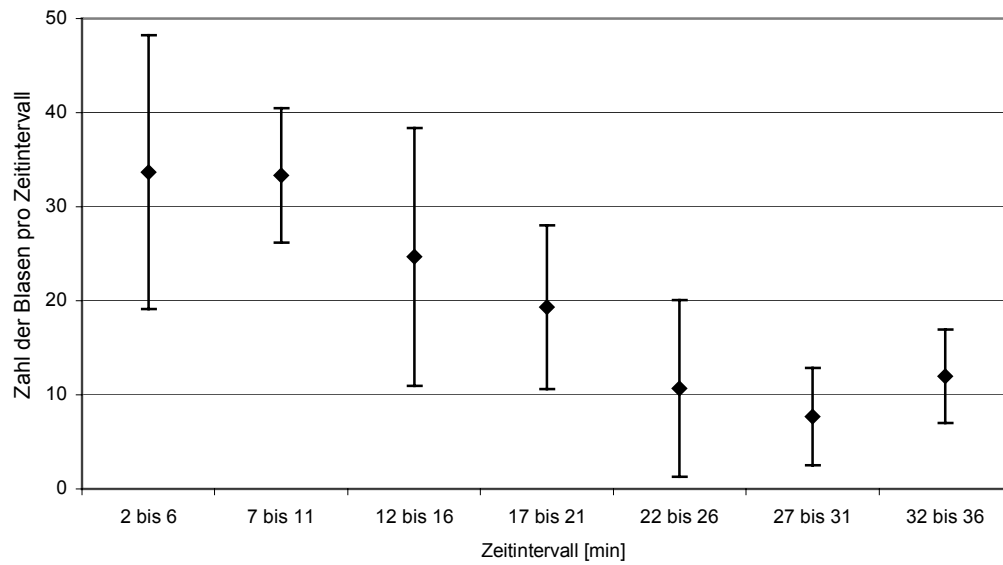


Abb. 4.35 Anzahl aufsteigender Blasen pro Zeiteinheit in der Zylinderzelle. Versuch 1: Kohlendioxid, $\sigma^* = 71 \text{ mN/m}$; $p_{\text{sys},1} = 3,9 \text{ bar}$.

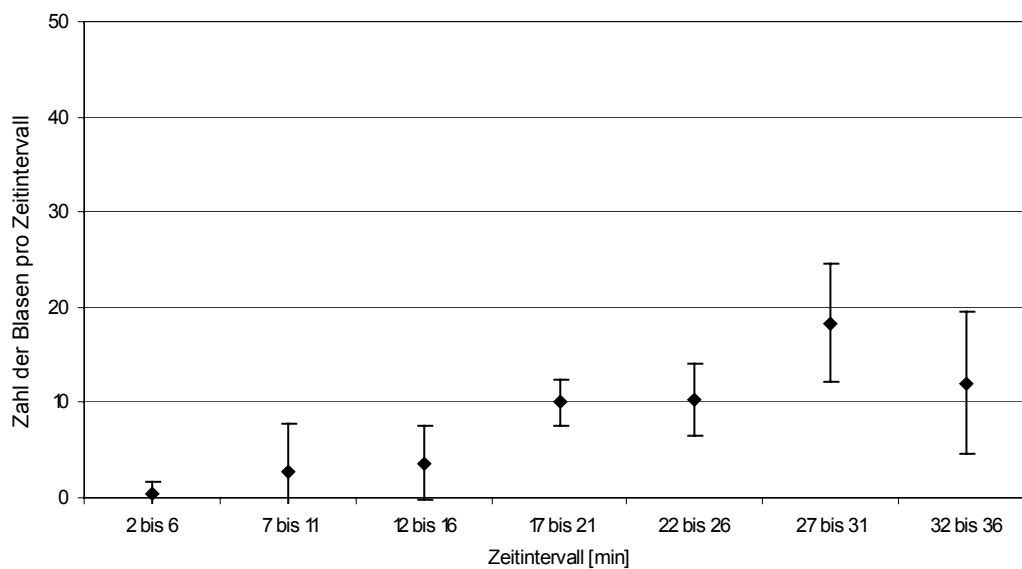


Abb. 4.36 Anzahl aufsteigender Blasen pro Zeiteinheit in der Zylinderzelle. Versuch 2: Stickstoff, $\sigma^* = 71 \text{ mN/m}$; $p_{\text{sys},1} = 3,5 \text{ bar}$.

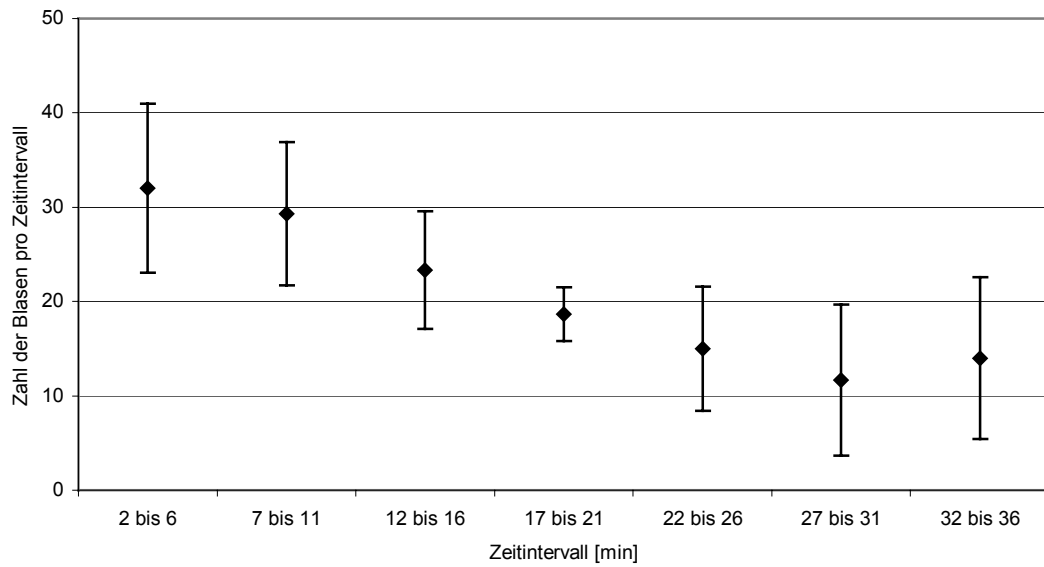


Abb. 4.37 Anzahl aufsteigender Blasen pro Zeiteinheit in der Zylinderzelle. Versuch 3: Stickstoff; $\sigma^* = 71 \text{ mN/m}$; $p_{\text{sys},1} = 3,0 \text{ bar}$.

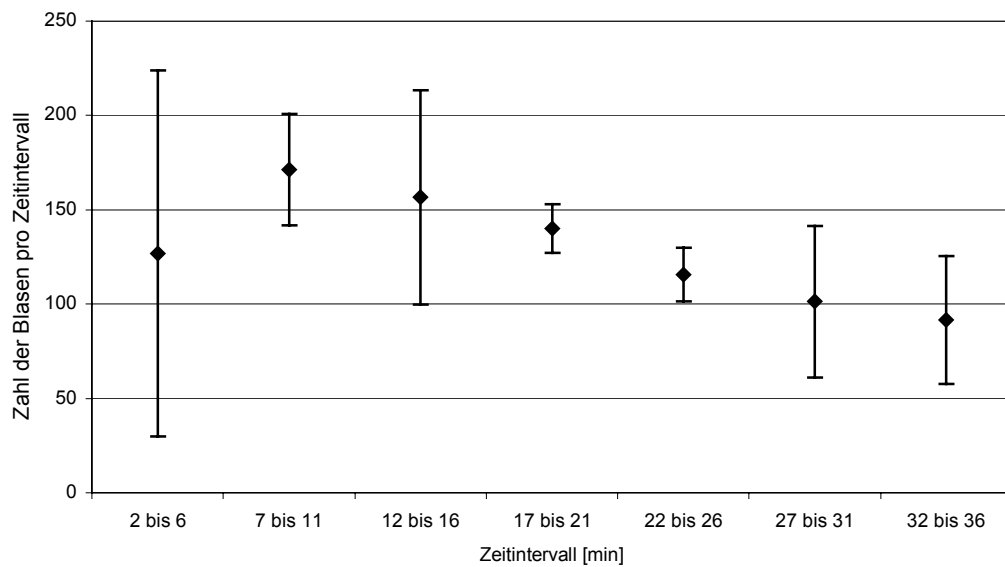


Abb. 4.38 Anzahl aufsteigender Blasen pro Zeiteinheit in der Zylinderzelle. Versuch 4: Stickstoff; $\sigma^* = 71 \text{ mN/m}$; $p_{\text{sys},1} = 2,5 \text{ bar}$.

Unter der Voraussetzung, dass der Abreißdurchmesser für alle Blasen gleich ist, das Gas homogen in der Flüssigkeit gelöst und keine Konvektion herrscht, müssten über den Zeitraum von $\Delta t = 35$ Minuten immer gleich viele Blasen aufsteigen. Die Versuchsergebnisse zeigen jedoch sehr unterschiedliches Verhalten. In Versuch 1 (Abb. 4.35) steigen in den ersten Zeit-

intervallen die meisten Blasen auf, im Intervall 27 bis 31 und 32 bis 36 sind es signifikant weniger Blasen. In Versuch 2 (Abb. 4.36) steigen erst wenige Blasen auf, ab Intervall 17 bis 21 werden es signifikant mehr. Ein ähnliches Bild wie bei Versuch 1 ergibt sich bei Versuch 3. Zunächst steigen mehr Blasen auf, nach drei Intervallen werden es signifikant weniger. Versuch 4 (Abb. 4.38) unterscheidet sich von den anderen drei Versuchen durch die hohe Anzahl von aufsteigenden Blasen. Die Einzelversuche unterlagen größeren Schwankungen, so dass sich große Konfidenzintervalle ergeben. Eine einheitliche Tendenz der vier Versuchsreihen ist nicht zu erkennen. Eine Betrachtung der aufsteigenden Blasen zeigt, dass Blasen mit sehr unterschiedlichen Durchmessern abreißen. Dies ist auf die Inhomogenitäten in der Oberflächenbeschaffenheit (2.2.3) zurückzuführen. Die Berechnung des Blasenabreißdurchmessers nach Gleichung (2.16) kann deshalb nur eingeschränkt verwendet werden.

Die Versuche machen deutlich, dass Blasenbildung durch anhaftende Gasreste ein anderes Verhalten aufweist als Blasenbildung durch stabilisierte Mikroblasen. Aktive Blasenkeime in Form von Mikroblasen führen nicht über einen Zeitraum von $\Delta t = 35$ min zu unvermindertem Blasenanstieg, wie dies in den Versuchen 1-4 zu beobachten ist. Die Blasen, die durch aktive Mikroblasen entstanden sind, bleiben bei diesen Versuchen unberücksichtigt, da sie innerhalb der ersten Minute nach Absenkung des Systemdrucks aufgestiegen sind. Somit ist offensichtlich, dass beide Mechanismen der Blasenbildung vorkommen.

5 Schlussfolgerungen

Für die Berechnung des Blasenwachstums und das Verhalten von Blasenkeimen im Gleichgewichtszustand ist die Oberflächenspannung von zentraler Bedeutung. Den exakten Wert für die Oberflächenspannung des Systems zu bestimmen, ist jedoch kompliziert, da die Oberflächenspannung eine ausgeprägte zeitliche Komponente besitzt und bei Kompression stark abnehmen kann. Es reicht deshalb nicht aus, die Oberflächenspannung im Gleichgewichtszustand heranzuziehen. Eine Abschätzung der Druckverhältnisse zeigt sehr schnell, dass Mikroblasen nicht stabil sein können, wenn die Oberflächenspannung im Gleichgewicht maßgebend ist.

Die Möglichkeiten der Blasenbildung wurden untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass Gasreste in Form von Mikroblasen oder anhaftenden Gasresten für eine Blasenbildung durch gelöste Gase nötig sind. Ohne diese Gasreste findet keine nennenswerte Blasenbildung statt. Die Gasreste halten sich auf zwei Arten in der Flüssigkeit. Zum einen bilden sich stabilisierte Mikroblasen, die in der Flüssigkeit schweben, zum anderen halten sich Gasreste an Feststoffpartikeln oder an der Behälterwandung. Der Mechanismus, nach dem die Blasen bzw. Gasreste stabil sein können, ergibt sich aus der Änderung der Oberflächenspannung bei Vorhandensein von grenzflächenaktiven Substanzen, wenn sich die Blasen oder Gasreste lösen.

Es konnte gezeigt werden, dass beide Arten der Stabilisierung von Gasresten vorkommen. Würde sich die Blasenbildung auf stabilisierte Mikroblasen beschränken, dann müssten alle aktiven Blasenkeime nach dem Absenken des Systemdrucks anwachsen und aufsteigen. Da sich aber über einen langen Zeitraum in einer übersättigten Lösung Blasen bilden, spielen Gasreste an Feststoffoberflächen eine ebenso wichtige Rolle.

Aufgrund der Partikelgrößenmessungen und der Versuche zum Aufschäumverhalten kann im Fall von Gushing davon ausgegangen werden, dass stabilisierte Mikroblasen die entscheidende Rolle bei der Blasenbildung spielen. Das Versetzen von Versuchslösungen mit Partikeln, an denen Gasreste anhaften, konnte kein Gushing hervorrufen. Dies war nur durch das Schütteln der Versuchslösungen der Fall. Messungen in Gushingbier unter Druck ergaben größere Partikeln als nach dem Absenken des Systemdrucks. Die Partikelgröße, die ausreicht, Blasen zu bilden, ist nach dem Öffnen verschwunden. Kleinere Partikeln bzw. Blasen, die

inaktiv bleiben, sind in diesem Gushingbier weiterhin vorhanden. Bei den Untersuchungen mit isomerisiertem Hopfenextrakt kommt es jedoch durch das starke Aufschäumen nach dem Öffnen der Flasche zu Schlierenbildung, die eine Partikelgrößenmessung unmöglich macht. Deswegen kann in diesem Fall keine Aussage über den Mechanismus getroffen werden.

Die Ergebnisse der Messungen und Abschätzungen zeigen, dass die Neigung zum Aufschäumen einer Flüssigkeit davon abhängt, bei welcher Größe Blasen stabilisiert werden. Grenzflächenaktive Substanzen verhindern durch sterische Hemmung das vollständige Verschwinden der Blasen.

Mit diesen Überlegungen wurde ein Modell entwickelt, das die Zunahme der Oberflächenspannung durch das Anwachsen von Blasen berücksichtigt. Umgekehrt kann es für die Abnahme der Oberflächenspannung bei sich lösenden Blasen verwendet werden. Der Anstieg der Oberflächenspannung wird dabei durch das Mischungsgesetz erklärt. Dem Anteil an neu gebildeter Oberfläche wird die Oberflächenspannung im Gleichgewicht σ^* zugeordnet. Das führt dazu, dass die in Abschnitt 4.1 bestimmten dynamischen Oberflächenspannungen in den Berechnungen des Blasenwachstums zunächst nicht berücksichtigt werden, obwohl es sich bei der Blasenbildung um einen dynamischen Prozess handelt, bei dem immer neue Oberfläche gebildet wird. Dadurch, dass der Ausgangszustand durch eine Überkompression gekennzeichnet ist, wird der Erhöhung der Oberflächenspannung durch laterale Diffusion von grenzflächenaktiven Stoffen entgegengewirkt. Erst, wenn die Gleichgewichtsoberflächenspannung der sich bildenden Blase erreicht ist, kommt der höhere Wert σ_{dyn} für völlig neu gebildete Oberflächen zum Tragen. Die tatsächliche zeitabhängige Oberflächenspannung kann dann auf ähnliche Weise berechnet werden, indem der neu gebildeten Oberfläche die dynamische Oberflächenspannung für $t \rightarrow 0$ zugeordnet wird. In den angeführten Berechnungen wird dieser Anstieg der Oberflächenspannung vernachlässigt. Die Ergebnisse der dynamischen Oberflächenspannungen werden dazu herangezogen, um zu zeigen, wie schnell die grenzflächenaktiven Substanzen eine neu gebildete Oberfläche erreichen und in welchem Umfang die Substanzen die Oberflächenspannung senken.

Die Partikelgrößenmessungen stützen die Mikroblasentheorie bei Gushing. Diese konnte jedoch nicht zweifelsfrei bewiesen werden, da sich nicht in allen Fällen Unterschiede zwischen den unter Druck gemessenen und den drucklos gemessenen Proben ergaben. Zusammen mit den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen [50] ergibt sich jedoch ein

schlüssiges Bild über die Verhältnisse von Blasenkeimen im Gleichgewicht bei Bier: wird ein bestimmter Ausgangsblasendurchmesser im Gleichgewicht unterschritten, bleiben die Blasenkeime inaktiv, d. h. sie wachsen nach Absenkung des Systemdrucks nicht an. Solche Keime sind sichtbar gemacht worden. Die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass selbst in normalem Bier große Anzahlen an Mikroblasen vorhanden sind, die nicht in Erscheinung treten. Die Belegung der Oberflächen entscheidet über die Größe, bei der die Blasen stabilisiert werden. Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Bieres durch Alterung können das Gefüge derart verändern, dass Blasen sich lösen bzw. zu einer Stabilisierung in einem unkritischen Bereich führen.

Die Abschätzung der Keimanzahlen zeigt, dass eine Lösung, die zu Aufschäumen neigt, nicht durch sehr große Mengen an Blasenkeimen trüb erscheinen muss. Es reichen schon wenige Keime pro Milliliter aus, um ein starkes Aufschäumen hervorzurufen. Das erklärt auch die Beobachtung, dass Flaschen einer Charge ganz unterschiedliches Gushingverhalten zeigen, obwohl sie die selbe chemische Zusammensetzung haben und den gleichen physikalischen Einflussfaktoren unterworfen waren. Dies erschwert die Suche nach einzelnen gushing-induzierenden Substanzen.

Neben der Oberflächenspannung und der CO_2 -Konzentration hat die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Gushingneigung, da sich, besonders bei niedrigen CO_2 -Gehalten ($c_{\text{CO}_2} = 4\text{-}5\text{ g/l}$) der kritische Blasendurchmesser mit der Temperatur erheblich ändert. Wenn im Gleichgewicht eine Oberflächenspannung von $\sigma_0 = 0\text{ mN/m}$ vorausgesetzt wird, müssen die Blasenkeime einen Durchmesser von mindestens $d_{\text{Bl}} = 600\text{ nm}$ haben, um aktiv zu werden ($c_{\text{CO}_2} = 5,0\text{ g/l}$, $\vartheta = 10\text{ °C}$). Dieser Wert steigt auf fast $d_{\text{Bl}} = 1,4\text{ }\mu\text{m}$ bei 0 °C unter sonst gleichen Bedingungen (Abb. 4.26). Wird ein CO_2 -Gehalt von $c_{\text{CO}_2} = 4,0\text{ g/l}$ angenommen ($\vartheta = 0\text{ °C}$), beträgt der Blasendurchmesser, der zu aktiven Blasenkeimen führt, $d_{\text{Bl}} \cong 3,5\text{ }\mu\text{m}$. Somit ist kein Gushing mehr zu erwarten, da kaum Blasen in dieser Größe in Bier vorhanden sind.

Der zweite Mechanismus, nach dem Blasen in übersättigten Flüssigkeiten gebildet werden, ist die Blasenbildung durch anhaftende Gasreste. Es kommen beide möglichen Blasenbildungsmechanismen vor. Die Stabilisierung der Gasreste erfolgt auf ähnliche Weise, wie bei der Stabilisierung von Mikroblasen.

Für den unwahrscheinlichen Fall, dass Gasreste an Feststoffpartikeln das Aufschäumen bei Gushing bewirken sollten, wurde gezeigt, dass diese Feststoffpartikeln mindestens einen Durchmesser besitzen müssen, der dem kritischen Blasendurchmesser entspricht. Kleinere Einzelpartikeln können keine aktiven Blasenkeime beherbergen. Somit wäre durch Membranfiltration eine wirksame Maßnahme gegeben, die Gushingneigung zu unterdrücken. Durch die Bildung und das Wachstum von Feststoffpartikeln im filtrierten Bier ist diese Maßnahme jedoch nur von vorübergehender Wirkung.

Die Blasenbildung an Feststoffpartikeln wird in Abschnitt 4.5 genauer untersucht. Das Blasenwachstum kann mit Hilfe des beschriebenen Differentialgleichungssystems berechnet werden. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Gasen N_2 und CO_2 zu beobachten. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit ist ein direkter Vergleich schwierig, da bei CO_2 schon geringe Druckdifferenzen genügen, um sichtbares und messbares Blasenwachstum hervorzurufen. Bei N_2 sind dafür höhere Druckdifferenzen notwendig. Die höheren Druckdifferenzen führen zu geringeren kritischen Blasendurchmessern, weswegen bei den Versuchen mit Stickstoff viele Blasen beobachtet wurden, die lange an der Wand haften. Das Wachstum ist durch die geringere Konzentrationsdifferenz langsamer, womit der unterschiedliche Verlauf der Versuche mit N_2 und CO_2 erklärt werden kann.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, den physikalischen Mechanismus der Blasenbildung von gelösten Gasen zu untersuchen. Grund hierfür war zum einen das bisher noch nicht vollständig aufgeklärte Phänomen Gushing, zum anderen die Forderung der Brauindustrie, gezielt auf die Blasen- und eventuelle Schaumbildung Einfluss nehmen zu können.

Mit Hilfe von Aufschäumversuchen konnte in verschiedenen Lösungen Gushing hervorgerufen werden. Es zeigte sich, dass der Eintrag von Blasen durch Schütteln unerlässlich war. Ohne vorheriges Schütteln konnte in keinem Fall spontanes Aufschäumen beobachtet werden. Die Zugabe von Partikeln verschiedener Beschaffenheit, Form und Größe hatte lediglich starkes konstantes Perlen zu Folge, das auf anhaftende Gasreste hindeutet.

Das dynamischen Verhalten von grenzflächenaktiven Substanzen wurde untersucht. Messungen der dynamischen Oberflächenspannungen von verschiedenen Getränken und Versuchslösungen geben Aufschluss über das Verhalten der Getränkeinhaltsstoffe bei der Blasenbildung. Ethanol bestimmt weitgehend die dynamische Oberflächenspannung für neugebildete Oberflächen. Ob primär kleine oder große Blasen gebildet werden, hängt bei alkoholischen Getränken wie Sekt und Bier vom Ethanolgehalt ab.

Aufgrund der Beobachtung, dass Blasenkeime über unbegrenzte Zeit stabil sein können, muss davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenspannung im komprimierten Zustand den Wert $\sigma = 0$ annimmt. Mit diesen Überlegungen wurde ein Modell entwickelt, das die Zunahme der Oberflächenspannung durch das Anwachsen von Blasen berücksichtigt. Umgekehrt kann es für die Abnahme der Oberflächenspannung bei Schrumpfen der Blase verwendet werden. Der Anstieg der Oberflächenspannung wird dabei durch das Mischungsgesetz erklärt. Dem Anteil an neu gebildeter Oberfläche wird die Oberflächenspannung im Gleichgewicht zugeordnet. Hierbei wird berücksichtigt, dass durch laterale Diffusion von grenzflächenaktiven Stoffen nicht der höhere Wert für völlig neu gebildete Oberflächen zum Tragen kommt, sondern die komprimierten grenzflächenaktiven Stoffe auf der neugebildeten Oberfläche spreiten.

Mit Hilfe eines Photonenkorrelationspektroskops wurden Partikelgrößenverteilungen verschiedener Lösungen, die zum Aufschäumen neigen, gemessen. Es wurde untersucht, ob es

sich bei den gemessenen Partikeln um Blasen oder um Feststoffpartikeln handelte. Bei allen Proben, die Gushing zeigten, konnten Partikeln gemessen werden. Schütteln der Proben unter Druck brachte eine Vergrößerung des Dispersitätsgrades mit sich. Partikelgrößenmessungen in Gushingbier zeigen ein uneinheitliches Verhalten, wobei in den meisten Fällen unter Druck größere Partikeln gemessen wurden. Die Fraktionen oberhalb des kritischen Blasendurchmessers sind bei den untersuchten Gushingbieren größtenteils nach dem Öffnen nicht mehr vorhanden. Das stützt die Theorie der stabilisierten Mikroblasen, die nach dem Öffnen anwachsen und nicht mehr gemessen werden können.

Ein Schwerpunkt der Arbeit stellt die Berechnung des Verhaltens von Blasenkeimen im Gleichgewicht und nach Druckentlastung dar. Mit den Ergebnissen kann die Aktivität von Blasenkeimen bestimmt werden. Mit Hilfe eines Differentialgleichungssystems nach Rammert [25] wurde das anschließende Blasenwachstum berechnet. Dadurch ist es möglich, die Anzahl benötigter Blasenkeime abzuschätzen und das Blasenwachstum von anhaftenden Blasen zu berechnen.

Bereits vorhandene Gasreste sind für die Blasenbildung von in Flüssigkeiten gelösten Gasen verantwortlich. Ohne Gasreste bilden sich bei den untersuchten Gaskonzentrationen keine Blasen. Es muss zwischen zwei Fällen unterschieden werden: dem spontanen Aufschäumen nach Absenkung des Systemdrucks, das hauptsächlich durch stabilisierte Mikroblasen hervorgerufen wird und der konstanten, langanhaltenden Bildung von Blasen, die auf anhaftende Gasreste zurückzuführen ist.

7 Literaturverzeichnis

- 1 Freeth, S. J. et al.: Conclusions from the Lake Nyos Disaster. *Nature* 348, (1990), S. 201-203
- 2 van Liew, H. D., Burkhard, M. E.: Bubbles in Circulating Blood: Stabilization and Simulations of Cyclic Changes of Size and Content. *J. Appl. Physiol.* 75, (1993), S. 1379-1385
- 3 Lubetkin, S. D.: Bubble Nucleation and Growth. In: *Controlled Particle, Droplet and Bubble Formation*; Wedlock D, J, (Hrsg.) Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1994
- 4 Harvey, E. N. et al.: Bubble Formation in Animals. *J. of Cell and Comp. Phys.* 24 (1), (1944), S. 133-146
- 5 Zuidberg, A. F.: *Physics of Foam Formation on a Solid Surface in Carbonated Liquids. Dissertation. Wageningen, 1997*
- 6 Hansen, R. S., Derderian, E. J.: Problems in Foam. Origin, Drainage and Rupture. In: Akers, R. J (Hrsg.): *Foams. Academic Press, London, (1976), S. 1-15*
- 7 D'Arrigo, J. S.: *Stable Gas-in-liquid Emulsions, Elsevier Verlag, Amsterdam, 1986*
- 8 Franke, D. et al.: Theorie zur Existenz von Mikroblasen in Getränken. *Brauwelt* 38/39, (1995), S. 1944-1949
- 9 Mulhearn, P. J.: Distribution of Microbubbles in Coastal Waters. *Journal of Geophys. Res.* 86, (C7), (1981), S. 6429-6434
- 10 Jones, S. F., Evans, G. M., Galvin, K. P.: Bubble Nucleation from Gas Cavities-a Review. *Advances in Colloid and Interface Science* 80, (1999), S. 27-50
- 11 Volmer, M., Weber, A.: Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z. phys. Chem.* 119, (1926), S. 277-301
- 12 Farkas, L.: The Velocity of Nucleus Formation in Supersaturated Vapors. *Z. phys. Chem.* 125, (1927), S. 236-248
- 13 Becker, R., Döring, W.: Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Ann. Phys. (Leipzig)* 24 (5), (1935), S. 719-752
- 14 Mori, Y., Hijikata, K., Nagatani, T.: Effect of Dissolved Gas on Bubble Nucleation. *International Journal of Heat Mass Transfer* 19, (1976), S. 1153-1159
- 15 Forest T. W., Ward, C. A.: Effect of a Dissolved Gas on the Homogeneous Nucleation Pressure of a Liquid. *J. of Chem. Phys.* 66 (6), (1977), S. 2322-2330

- 16 Thormälen, I.: Grenze der Überhitzbarkeit von Flüssigkeiten-Keimbildung und Keimaktivierung. Dissertation. VDI Verlag Reihe 3, Nr. 104, Düsseldorf, 1985
- 17 Wilt, P. M.: Nucleation Rates and Bubble Stability in Water-Carbon Dioxide Solutions. *J. of Colloid and Interface Science* 112 (2), (1986), S. 530-538
- 18 Burow, P.: Die Berechnung des Blasenwachstums beim Sieden von Flüssigkeiten an Heizflächen als numerische Lösung der Erhaltungsgleichungen. Dissertation. Darmstadt, 1979
- 19 Ryan, W. L., Hemmingsen, E. A.: Bubble Formation in Water at Smooth Hydrophobic Surfaces. *J. of Colloid and Interface Science* 157, (1993), S. 312-317
- 20 Döring, W.: Die Überhitzungsgrenze und Zerreisfestigkeit von Flüssigkeiten *Z. phys. Chem.* 38, (1937), S. 371-386
- 21 Hirth, J. P., Pound G. M.: Condensation and Evaporation-Nucleation and Growth Kinetics. *Prog. Mater. Sci.* 11, (1963)
- 22 Ward, C. A., Balakrishnan, A., Hooper, F. C.: On the Thermodynamics of Nucleation in Weak Gas-Liquid Solutions. *J. Basic Eng.* 85, (1970), S. 695-704
- 23 Ward, C. A., Tikuisis, P., Venter, R. D.: Stability of Bubbles in a Closed Volume of Liquid-Gas Solution. *J. Appl. Phys.* 53 (9), (1982), S. 6076-6084
- 24 Lubetkin S. D., Blackwell, M.: The Nucleation of Bubbles in Supersaturated Solutions. *J. Colloid and Interface Science*, 126 (2), (1988), S. 610-615
- 25 Rammert, M.: Zur Optimierung von Hochleistungsabfüllanlagen für CO₂-haltige Getränke. Dissertation. Paderborn, 1993
- 26 Franke, D., Pahl M.: Theorie zur Existenz von Mikroblasen in Getränken. *Brauwelt* 38/39, (1995), S. 1944-1949
- 27 Horsthemke, A.: Die Benetzbarkeit metallischer Oberflächen durch Wasser. Dissertation. Hannover, 1980
- 28 Fox, F. E., Herzfeld, K. F.: Gas Bubbles with Organic Skin as Cavitation Nuclei. *J. Acoust. Soc. Am.* 26, (1954), S. 984-989
- 29 Sada, E., Himmelblau, D. M.: Transport of Gas Through Insoluble Monolayers. *AIChE J.* 13 (5), (1967), S. 860-865
- 30 Liepe, F.: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden. Teil 4: Stoffvereinigung in fluiden Phasen, 1. Aufl.. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988
- 31 Roth, T.: Verminderung des Stoffübergangs an wässrigen Oberflächen durch grenzflächenaktive Stoffe. Dissertation. Karlsruhe, 1986

- 32 Guggenberger, J., Kleber, W.: Über den Mechanismus des Wildwerdens von Bier. Proceedings of the European Brewery Convention Congress, Brüssel, (1963), S. 299-363
- 33 Yount, D. E. et al.: Stabilization of Gas Cavitation Nuclei by Surface Active compounds. Aviation, Space, and Environmental Medicine 48 (3), (1977), S. 185-191
- 34 Yount, D. E., Strauss R. H.: Bubble Formation in Gelatin: A Model for Decompression Sickness. J. Appl. Phys. 47 (11), (1976), S. 5081-5089
- 35 Yount, D. E., Yeung, C. M., Ingle, F. W.: Determination of the Radii of Gas Cavitation Nuclei by Filtering Gelatin. J. Acoust. Soc. Am. 65 (6), (1979), S. 1440-1450
- 36 Yount, D. E.: On the Evolution, Generation and Regeneration of Gas Cavitation Nuclei. J. Acoust. Soc. Am. 71 (6), (1982), S. 1473-1481
- 37 Liebermann, L.: Air Bubbles in Water. J. Appl. Phys. 28, (1957), S. 205-211
- 38 Johnson, B., Cooke, R.: Generation of Stabilized Microbubbles in Seawater. Science 213, (1981), S. 209-211
- 39 Yount, D. E., Gillary, E. W., Hoffman, D. C.: A Microscopic Investigation of Bubble Formation Nuclei. J. Acoust. Soc. Am. 76 (5), (1984), S. 1511-1521
- 40 Kastner, H.: Das „Wildwerden“ des Malzbieres. Wochenschrift für Brauerei. 26 (13), (1909), S. 169-170
- 41 Narziß, L.: Abriß der Bierbrauerei, 6. Aufl. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1995
- 42 Amaha, M., Kitabatake, K.: Gushing in Beer. Brewing Science 2, (1981), S. 457-489
- 43 Barth, D., Kieninger, H.: Das Gushing des Bieres. Brauwelt 12, (1982), S. 493-498
- 44 Weideneder, A.: Untersuchungen zum malzverursachten Wildwerden (Gushing) des Bieres. Dissertation. Freising, 1992
- 45 Zepf, M.: Gushing-Ursachenfindung anhand von Modellversuchen. Dissertation. Freising, 1998
- 46 Kunert, M., Sacher, B., Back, W.: Ergebnisse einer Umfrage in deutschen Brauereien zum Thema „Gushing“. Brauwelt 9/10, (2001), S. 350-362
- 47 Zarnkow, M., Back, W.: Neue Erkenntnisse über gushingauslösende Substanzen. Brauwelt 9/10, (2001), S. 363-370
- 48 Draeger, M.: Physikalische Überlegungen zum Thema Gushing. Brauwelt 6, (1996), S. 259-264
- 49 Gardner, R. J.: The Mechanism of Gushing - a Review. J. Inst. Brew. 79, (1973), S. 275-283

- 50 Mitani, Y.: Vortrag im Rahmen des World Brewing Congress, Florida, 2000.
Veröffentlichung im ASBC Journal in Vorbereitung.
- 51 Dörfler, H.-D.: Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1994
- 52 Atkins, P. W.: Physikalische Chemie. 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996
- 53 Bankoff, S. G.: Entrapment of Gas in the Spreading of Liquid Over a Rough Surface. *AIChE. J.* 4 (1), (1958), S. 24-26
- 54 Lin, J., N., Banerji, S. K., Yasuda, H.: Role of Interfacial Tension in the Formation and the Detachment of Air Bubbles. 1. A Single Hole on a Horizontal Plane Immersed in Water. *Langmuir* 10, (1994), S. 936-942
- 55 Schwuger, J. M.: Lehrbuch der Grenzflächenchemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1996
- 56 van Voorst Vader, F., Erkens, Th. F., van den Tempel, M.: Measurement of Dilatational Surface Properties. *Trans Faraday Soc.* 60, (1964), S. 1170-1177
- 57 Miller, R.: Zur Adsorptionskinetik an der Oberfläche wachsender Tropfen. *Colloid Polymer Sci.* 258, (1980), S. 179-185
- 58 Delahay, P., Trachtenberg, I.: Adsorption Kinetics and Electrode Processes. *J. Am. Chem. Soc.* 79, (1957), S. 2355-2362
- 59 Fainerman, V. B., Miller, R.: Dynamic Surface Tensions of Surfactant Mixtures at the Water-Air Interface: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 97, (1995), S. 65-82
- 60 Segawa, S. et al.: Surface Behaviour and Kinetic Analysis of Macromolecules Separated from Beer in Aqueous Solution. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 26 (5), (2000), S. 649-653
- 61 o.V.: DVGW-Schriftenreihe, Wasser Nr.205, DVGW-Fortbildungskurse Wasserversorgungstechnik für Ingenieure und Naturwissenschaftler, Kurs 5: Wasserchemie für Ingenieure. Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft mbH, Bonn, 1989
- 62 Rammert, M., Pahl, H.: Die Löslichkeit von Kohlendioxid in Getränken. *Brauwelt* 12, (1991), S. 488-499
- 63 Bergler, F.: Physikalische Chemie für chemisch-technische Assistenten. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1987

- 64 o.V.: VDI-Wärmeatlas. Berechnungsblätter für den Wärmeübergang. Verein Deutscher Ingenieure; GVC VDI-Gesellschaft (Hrsg.), 8. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1997
- 65 Lange, J.: Berechnungsprogramm der Fachgruppe Verfahrenstechnik im Fachbereich Maschinentechnik der Universität-GH Paderborn, 1991
- 66 Schulze, G.: Absorption von einzelnen Gasblasen in entgastem und vorbeladenem Wasser. Dissertation. VDI-Verlag Reihe 3, Nr.110, Düsseldorf, 1985
- 67 Guggenberger, J.: Ein Beitrag zur Klärung von Fragen der Bindung und Entbindung von Kohlensäure in Bier und anderen kohlendioxidhaltigen Getränken. Brauwissenschaft 15, (1962), S. 396-399
- 68 Lewis, W. K. , Whitman, W. G.: Principles of Gas Absorption. Ind. Eng. Chem. 16 (12), (1924), S. 1215-1220
- 69 Mitsutake, H. Sakai, M.: Gas-Side Mass Transfer Coefficient in Absorption of Carbon Dioxide into a Water Jet. J. of Chem. Eng. Jpn. 9, (1976), S. 599-601
- 70 Brauer, H.: Stoffaustausch. Verlag Sauerländer Aarau, Frankfurt am Main, 1971
- 71 Higbie, R.: The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid During Short Periods of Exposure.. Trans. Amer. Instn. Chem. Engrs. 31, (1935), S. 365-389
- 72 Danckwerts, P. V.: Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. Ind. Engng. Chem. 43 (6), (1951), S. 1460-1467
- 73 Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 2. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1994
- 74 Özkurt, M.: Blasenauftstieg mit Stoffaustausch unter Betriebsbedingungen in der Getränkeindustrie. Schriftenreihe der Verfahrenstechnik. Dissertation. Shaker Verlag, Aachen, 2000
- 75 Levich, V. G.: Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, 1962
- 76 Calderbank, P. H., Johnson, D. S., Loudon, J.: Mechanics and Mass Transfer of Single Bubbles in Free Rise through Newtonian an non-Newtonian Liquids. Chem. Eng. Sci. 25, (1970), S. 235-256
- 77 Gläser, H.: Berechnung des Impuls- und Stofftransportes durch die Grenzfläche einer formveränderlichen Blase. Dissertation. Berlin, 1976
- 78 Ronteltap, A. D.: Beer Foam Physics. Dissertation. Wageningen, 1989
- 79 Brezesinski, G., Mögel, H.-J.: Grenzflächen und Kolloide. Spektrum akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1993

- 80 Ohlerich, U., Zilles J. U.: Manual zum Seminar Grenzflächenspannungs- und Kontaktwinkelmessung, Fa. Krüss GmbH, Hamburg, Leipzig, 1997
- 81 o. V.: Die Photonenkorrelationsspektroskopie - eine hochauflösende Lichtstremethode zur Bestimmung des Zetapotentials und der Partikelgröße disperser Systeme. Firmenschrift Fa. Müttek, Herrsching, 1987
- 82 McNeill-Watson, F. K.: A new Instrument for Particle Size Analysis and Electrophoretic Mobility Measurement using Photon Correlation Spectroscopy. In: P. J. Lloyd (Hrsg.): Particle Size Analysis. Chichester: John Wiley, (1988), S. 89-99
- 83 Bronstein, I. N., Semendjajew, K.: Taschenbuch der Mathematik, 25. Aufl.. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1991
- 84 o. V.: Benutzerhandbuch Blasendrucktensiometer BP 2. Fa. Krüss GmbH (Hrsg.). Hamburg, 1995
- 85 Liger-Belair, G. et al.: On the Velocity of Expanding Spherical Gas Bubbles Rising in Line in Supersaturated Hydroalcoholic Solutions: Application to Bubble Trains in Carbonated Beverages. Langmuir 16, (2000) S. 1889-1895
- 86 Landolt Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik; II. Band, 2. Teil, Bandteil b, Lösungsgleichgewichte, hrsg. von Schäfer, K.; Lax, E.; 6. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, 1962
- 87 Fittkau, S.: Organische Chemie. 6. Aufl. VEB Gustav Fischer Verlag Jena, 1988
- 88 Krüger, E., Anger, H.-M. (Hrsg.): Kennzahlen zur Betriebskontrolle und Qualitätsbeschreibung in der Brauwirtschaft, Verlag Behr, Hamburg, 1990
- 89 Quitzsch, K.: Zum Phänomen der Grenzflächenspannung. In: Seminarunterlagen Fa. Krüss GmbH, Hamburg, Leipzig, 1997
- 90 Fischer, S. et al.: Untersuchung von Einflussfaktoren auf das Gushingphänomen. Brauwelt 6, (1997), S. 210-214
- 91 Brenner, M. W.: Gushing Beer. I. Nature, Measurement, and Prevalence. ASBC- Proceedings (1957), S. 5-21
- 92 Thorne, R. S. W., Helm, E.: Contribution to the Study of Overfoaming Beer. J. Inst. Brew. 63, (1957), S. 415-435

Lebenslauf

Name: Sven Fischer

Geburtsdatum: 12. Oktober 1968

Geburtsort: Stuttgart-Bad Cannstatt

Schulbildung: 1975-1979: Grundschule in Waiblingen-Hegnach
1979-1988: Gymnasium in Waiblingen

Schulabschluss: Allgemeine Hochschulreife im Frühjahr 1988

Weiterer Werdegang: Juli 1988 bis September 1989:
Ableistung des Grundwehrdienstes in Donauwörth
September 1989 bis Juli 1991:
Ausbildung zum Brauer und Mälzer bei der Stuttgarter Hofbräu AG
Oktober 1991 bis Mai 1996:
Studium der Fachrichtung Brauwesen und Getränketechnologie an der TU München-Weihenstephan

Abschlüsse: Diplom-Vorprüfung im Mai 1994
Diplom-Hauptprüfung im Mai 1996

Stipendien/Preise: Promotionsstipendium der TU München
Preis des Bierconvent-International e.V. für den besten Abschluss im Studiengang Brauwesen und Getränketechnologie, Studienjahr 1995/96
Dr.-Sarx-Gedächtnispreis 1997 von der Friedrich Weißheimer Malzfabrik für die Diplomarbeit

Tätigkeit: September 1996 bis Januar 2001:
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde, TU München-Weihenstephan
Seit Februar 2001:
Mitarbeiter in der Sparte Fülltechnik der Krones AG, Neutraubling