

유한체적법을 이용한 탈지분유의 트레이 및 바이얼 내에서의 진공동결건조에 대한 수치해석

송치성 · 남진현 · 김찬중* · 노승탁*

서울대학교 대학원 기계항공공학부, *서울대학교 기계항공공학부

A Numerical Analysis of Vacuum Freeze Drying Process of Skim Milk in a Tray and in Vials

Chi Sung Song, Jin Hyun Nam, Charn-Jung Kim* and Sung Tack Ro*

Graduate School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University

*School of Mechanical & Aerospace Engineering, Seoul National University

Abstract

Numerical simulations of vacuum freeze drying processes of skim milk solution in tray and in vials were conducted by solving a set of unsteady state governing equations for temperature and partial pressures of water vapor and inert gas inside drying materials together with the evolution equations for sublimation interface. As the calculation domains are irregular and continuously changing during the primary drying stage, a calculation tool that can handle moving boundary problems as well as spatially multidimensional effects is required. Therefore, a finite volume analysis code based on moving grid system was developed to meet such needs. The application of the finite volume method to the analysis of the freeze drying process is attractive because it is simpler to understand and easier to discretize the governing equation than the commonly used finite difference method. Moreover, the conservation of heat and mass is more strictly observed by the method. To show the accuracy of the present calculation tool, freeze drying in a tray was simulated and compared with available experimental data first. And then, freeze drying processes in vials with different operation policies were simulated to show the capability of handling multidimensional problems.

Key words: freeze drying analysis, finite volume method, moving grid system

서 론

건조는 피건조물의 수분을 제거하는 과정으로 오래 전부터 주로 식품의 장기보관을 위하여 사용되어 왔다. 이러한 건조공정은 현재 다양한 산업분야에서 적용되고 있으며, 건조방법에 따라 대류건조, 분무건조, 동결건조 등으로 분류된다. 그 중 동결건조는 가장 고품질의 최종 건조물을 얻을 수 있는 방법으로 알려져 있다(홍성선 등, 1990; 박노현 등, 1993).

동결건조는 비교적 저온에서 공정이 진행되므로 다른 건조방법과 달리 열에 의한 화학적 변화가 최소화

되며, 더불어 휘발성의 향기 성분은 대부분 유지되는 장점을 가진다. 또한 건조 후의 피건조물의 구조의 변화가 적고 다공성을 가지기 때문에 이후 수분을 첨가 하였을 때 복원성이 매우 좋다. 따라서 동결건조는 혈장, 뼈 및 백신의 동결건조, 항생제, 호르몬 등의 약품의 생산, 야채, 육류, 향의 보존이 필요한 커피나 향신료 등의 가공에 적용되고 있다. 덧붙여 생체기술 및 생화학기술의 최근의 발전은 생화학 공정에서의 동결건조의 중요성을 더욱 공고히 있다(Millman *et al.*, 1985).

그러나 동결건조는 그 장점에도 불구하고 낮은 건조율과 큰 에너지 비용으로 인해 비교적 고가의 제품의 건조에 국한되어 사용되고 있다. 동결건조의 에너지 비용은 주로 느린 건조율, 저온, 진공의 사용에 기

인한다. 따라서 최적의 운전계획을 통하여 건조시간을 단축하고 에너지 및 노동 비용을 줄이려는 연구가 진행되어 왔다. 그러나 공정의 운전계획을 실험에 의존한 시행오차를 통하여 최적화하는 것은 많은 시간과 비용을 필요로 한다. 따라서 생산성을 높이며 동시에 열에 의한 피건조물의 손상을 최소화하는 최적의 운전조건의 도출을 위해서는 동결건조 공정 중의 열 및 물질전달에 대한 해석이 필수적이다.

동결건조에 대한 연구는 각 공정변수의 건조시간 및 건조품질에 대한 영향을 고찰하고, 최적의 공정조건을 도출하려는 실험적인 연구가 주를 이루어 왔다. 이러한 경향은 피건조물의 종류가 다양한 것에 기인하기도 하지만, 한편으로 동결건조에 대한 물리적인 이해의 부족에도 이유가 있다. 그러나 근래에 동결건조 공정에 대한 이해가 넓어지면서 이론적으로 그 공정을 해석하려는 연구들이 다수 발표되었다.

다공성 물질에서의 비교적 간단한 경계조건을 가진 수분의 승화문제의 해석하는 많은 연구자들에 의해 발표된 바 있으며, 더욱 실제적인 문제의 확장이 계속되고 있다(Lin, 1981; Fey와 Boles, 1988; Peng와 Chen, 1994). 그러나 해석하는 실제로 현장에서 사용되는 동결건조기에서의 공정을 해석하는 데에는 한계가 있으며, 반드시 복잡한 공정의 조건을 고려한 수치적 해석이 필요하다. 동결건조에 대한 수치적인 연구는 주로 두 가지 경향으로 진행되었는데, 하나는 약품과 같이 공정의 제약이 큰 피건조물에 대하여, 건조시간과 건조품질을 고려한 최적의 운전계획을 얻으려는 연구들이 그것이다(Liapis와 Litchfield, 1979; Liapis와 Bruttini, 1994; Sadikoglu와 Liapis, 1997; Sheehan과 Liapis, 1998). 다른 경향은 주로 식품과 같이 비교적 값이 싼 피건조물에 대하여 비교적 높은 온도범위에서 동결건조 비용을 줄이는 연구들이다(Lombrana et al., 1997). 이러한 연구에는 전자과 가열과 같이 열전달의 방식을 변화시키는 등의 연구도 진행되고 있다(Ang et al., 1977; Wang과 Shi, 1998a; Wang과 Shi, 1998b).

동결건조 과정에 대한 모델은 그 해석대상에 따라 또는 공정조건에 따라 여러 가지가 존재하며, 각각의 모델에 기초한 많은 연구가 발표되었다. 그 중에서 본 연구에서 고려하는 고진공 하에서의 동결건조 모델로는 자유수와 결합수의 제거를 모두 고려한 Liapis와 Litchfield (1979)의 수착승화(sorption-sublimation) 모델이 결합수의 분포에 대한 정보까지 포함하여, 가장 정확한 결과를 내는 것으로 알려져 있다. 여러 연구자들이 건조시간의 예측에 혹은 최적의 공정조건을 얻기

위하여 위의 모델을 이용하였다. 수착승화 모델을 기초로 하는 해석은 유한요소법(finite element method)을 이용한 해석(Ferguson과 Lewis, 1993; Mascarenhas et al., 1998)과 유한차분법(finite difference method)을 이용한 해석(Millman et al., 1985; Liapis와 Litchfield, 1979; Liapis와 Bruttini, 1994; Sadikoglu와 Liapis, 1997; Sheehan과 Liapis, 1998)으로 크게 구분될 수 있다.

그러나 유한체적법에 기반한 해석은 유한체적법이 보존적인 방법이며, 차분화된 방정식이 유한차분법에 비해 이해하기 쉽다는 장점에도 불구하고 연구에 사용된 예가 드물다. 단지 전자과 동결건조 해석에 고정격자계(fixed grid system)에서 유한체적해석(Wang과 Shi, 1998a; Wang과 Shi, 1998b)이 시도되었다. 그러나 그들의 연구는 약품의 동결건조 해석에 이용되는 수착승화 모델과는 다른 모델을 사용하여 해석한 연구이다. 따라서 본 연구는 수착승화 모델의 지배방정식을 이동격자계(moving grid system)에 기반한 유한체적법을 사용하여 이산화하고 해석하였다. 본 연구에서는 트레이와 바이얼 내에서의 동결건조를 고려하며, 모델 물질로 탈지분유를 선정하였다.

해 석

문제제시

본 연구에서 고려하고 있는 동결건조의 공정도가 다음의 Fig. 1에 나타내어져 있다. 동결건조는 우선 피

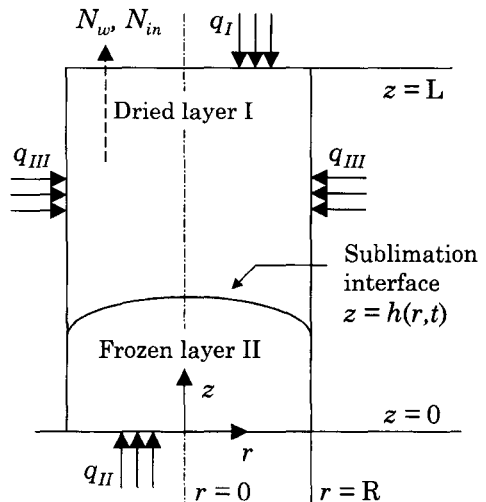


Fig. 1. A schematic diagram of freeze drying process in a vial.

건조물을 동결시켜 총 수분의 65~90%를 차지하는 자유수(free water) 혹은 유리수를 얼리는 과정으로 시작한다. 따라서 동결건조의 초기에는 바이얼 내에는 동결층 $h(z,t=0)=L$ 만이 존재하게 된다. 따라서 초기 상경계의 위치는 의 초기값을 가진다.

이러한 피건조물을 포함한 건조실의 온도와 압력이 삼중점 이하의 상태로 유지되는 일차건조 단계가 시작된다. 일차건조 단계 중에는 동결된 자유수(free water)는 액체상태를 거치지 않고 승화경계에서 직접 승화하여 수증기의 형태로 피건조물 밖으로 배출된다. 그리고 이에 따라 건조층의 두께는 점차 늘어나며 승화면은 바닥 방향으로 후퇴하게 된다. 트레이 동결건조의 경우 트레이의 옆면으로부터의 열전달량은 무시할 수 있을 만큼 작기 때문에 일차건조 공정 중에 승화경계의 형상은 1차원적인 평면의 형태가 유지된다. 그러나 바이얼 내에서의 동결건조 공정의 경우 바이얼의 옆면에서의 열전달량이 상당하기 때문에 승화면은 Fig. 1에서 보여진 것과 같이 곡률을 가지게 된다.

승화면이 바닥에 도착하고 동결층이 소멸되면 일차건조 단계가 끝난다. 그러나 이때 피건조물은 상당한 양의 액체상태의 수분, 즉 결합수(bound water)를 함유하고 있으며, 이 결합수의 존재는 이후 저장시에 피건조물의 화학적 품질의 저하에 영향을 미치는 결정적인 인자이다. 따라서 결합수의 제거를 위하여 건조실의 온도는 상대적으로 높게 유지되며 결합수 농도가 피건조물 내의 모든 부분에서 지정된 값보다 낮게 될 때 건조과정은 완료된다.

Fig. 1에서 보여진 q_I 과 q_{II} , q_{III} 는 각각 바이얼의 상부와 하부 및 옆면에서의 열유속을 의미한다. 일반적으로 q_I 은 복사의 형태로 상부의 가열판으로부터 피건조물의 표면에 도달하며, 하부에서의 열전달인 q_{II} 는 전도와 복사에 의하여 피건조물의 표면에 전달된다. q_{III} 는 상하부의 가열판 및 건조실의 벽면으로부터 복사에 의한 열을 의미하며, 트레이의 동결건조 해석의 경우 0으로 고정하게 된다. 일반적으로 바이얼의 동결건조의 경우 q_{III} 는 바이얼의 위치와 배열에 의하여 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Lin, 1981).

바이얼의 표면에 도달한 에너지는 각각 건조층과 동결층을 거쳐 승화경계까지 이동하며, 고체상태의 자유수를 승화시키는데 사용된다. 이렇게 승화된 수증기는 건조층을 통과하여 피건조물 밖으로 배출된다. Fig. 1에서 \vec{N}_w 와 \vec{N}_{in} 은 각각 건조층을 통과하여 배출되는 수증기와 비활성 기체의 질량유속을 의미하며, \vec{N}_t 는 두 양을 합한 총질량유속이다.

동결건조의 낮은 건조율은 열전달에 대한 저항과 물질전달에 대한 저항에 의해 기인한다. 동결건조가 진행됨에 따라 건조층의 두께는 점점 커지게 되는데, 열전달의 측면에서 이러한 다공성의 건조층은 단열체의 효과를 나타내게 된다. 따라서 피건조물의 위쪽 표면에 도달한 열이 승화 경계로 이동하는 것은 점점 어려워지며, 표면의 온도는 증가하게 된다. 건조층은 또한 수증기의 배출을 방해하는 물질저항으로 작용하기도 하는데, 결국 승화된 수증기를 배출시키기 위해서는 더 큰 압력차가 필요하게 된다. 따라서 승화경계의 압력은 더 높아져야 하며 승화온도가 증가해야 한다.

동결건조에서는 두가지의 제한온도가 존재하는데 각각 상전이온도(phase transition temperature)와 제품열화온도(scorch temperature)이다. 상전이온도는 동결된 자유수 이외의 부분이 공융(eutectic melting) 또는 유리전이(glass transition)되는 온도로서, 대개의 물질의 경우 용체의 영향으로 용매인 순수한 물의 융점보다 매우 낮은 온도이다. 일차건조 단계중에 동결층의 온도가 상전이온도보다 높아지게 되면, 붕괴(collapse)가 일어나게 된다. 이러한 붕괴의 문제점은 물질전달의 통로인 건조층의 기공을 막게 되고 더 이상 승화에 의한 건조가 불가능하다는 점이다. 따라서 붕괴온도는 일차건조 단계에서 동결층 내의 온도가 반드시 만족해야 할 제한조건이다. 다음으로 제품열화온도는 건조상태의 물질이 열적으로 변성되는 온도로서 일차 및 이차건조 과정에서 건조층의 온도는 제품열화온도 이하로 유지되어야 한다.

동결건조 공정의 정확한 해석을 위해서는, 열 및 물질전달에 대한 해석과 더불어 이동하는 승화경계에 의하여 계속적으로 변화하는 해석대상을 적절히 처리할 수 있는 방법이 필요하다. 본 연구에서는 Liapis와 Litchfield (1979)의 수축승화 모델을 기본으로 하여 열 및 물질전달의 지배방정식을 유도하였다. 또한 차분화를 위해서는 보존적인 방법인 유한체적법을 이용하며, 이동격자계를 사용하여 동결건조 과정을 해석하였다.

지배방정식

일차건조: 일차건조 단계에서의 열 및 물질전달의 지배방정식을 정리하면 다음과 같다. 우선 열전달의 지배방정식은 건조층과 동결층이 서로 상이한 특성을 보이므로 다음과 같이 두개의 방정식으로 표시된다.

$$\rho_{Ic} C_{pIc} \frac{\partial T_I}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_I C_{pIc} T_I - K_{Ic} \nabla T_I = \Delta H_v \rho_I \frac{\partial C}{\partial t},$$

for dried layer (1)

$$\rho_{II} C_{pII} \frac{\partial T_{II}}{\partial t} + \nabla \cdot (-k_{II} \nabla T_{II}) = 0, \text{ for frozen layer} \quad (2)$$

위의 식을 이용하면 건조층 및 동결층에서의 온도 분포를 계산할 수 있다. 식 (1)의 마지막 항은 일차 건조 중의 결합수의 증발에 의한 생성항을 나타내고 있다. 본 연구에서는 수착승화 모델과는 다르게 건조층 내의 열전도도의 공간적 변화도 고려할 수 있다. 계속하여 온도의 초기조건 다음과 같다.

$$T_I = T_{II} = T_X = T^0 \text{ for all domain} \quad (3)$$

열전달의 경계조건은 윗면에서의 복사 및 바닥에서의 전도와 복사, 옆면에서의 복사를 고려하여 다음과 같이 정의된다.

$$q_I = \sigma F_{UP} (T_{UP}^4 - T_{I,z=L}^4) \quad (4)$$

$$q_{II} = k_f (T_{LP} - T_{II,z=0}) \quad (5)$$

$$q_{III} = \sigma F_{LP} (T_{LP}^4 - T_{I,z=R}^4) + \sigma F_W (T_W^4 - T_{I,z=R}^4) \quad (6)$$

식 (4), (6) 에서 F는 복사의 형상계수를 지칭하며, k_f 는 바닥면에서 복사 및 전도 열전달량을 고려한 막 열전달 계수이다. 또한 온도로 주어진 T_{UP} 과 T_{LP} , T_W 는 각각 상하부 가열판에서의 온도 및 건조실 벽면온도이다. 일반적인 동결건조기의 경우 상부와 하부 가열판의 온도는 같으며, 건조실 벽면의 온도는 건조기가 대기와 접해있으므로 일차건조 중에 근처의 온도가 된다. 여기서 r=0에서의 경계조건은 대칭경계 조건 또는 단열조건이면 충분하다.

다음으로 승화경계에서의 열전달의 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \vec{A}_I \cdot [-k \nabla T - \vec{V} \rho C_p T]_{z=h^-}^{z=h^+} + N_w C_{pg} T_X \\ + \Delta H_s N_w = 0, \end{aligned} \quad (7a)$$

for sublimation interface

위의 식 (7a)에서 \vec{A}_I 는 상경계면의 법선벡터이며, 또한 상경계에서의 온도는 건조층 및 동결층 모두 T_X 로 일정하다. 위의 식 (7a)를 Fig. 1의 좌표로 바꾸어 정리하면 다음과 같이 정리된다.

$$\begin{aligned} \vec{A}_I \cdot (k_{II} \nabla T_{II} - k_{Ic} \nabla T_I + \vec{V} \rho_{II} C_{pII} T_{II} - \vec{V} \rho_I C_{pI} T_I) \\ + N_w C_{pg} T_X + \Delta H_s N_w = 0 \end{aligned} \quad (7b)$$

위의 식 (7a)에서 보여진 승화경계의 이동속도 V는

다음과 같이 정리된다.

$$V = -\frac{N_w}{\rho_{II} - \rho_I} = \frac{dh}{dt} \quad (8)$$

건조층 내에서의 물질전달에 대한 지배방정식과, 일차건조 중의 결합수의 농도변화에 대한 관계식은 다음과 같다.

$$\epsilon \frac{M_w}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P_w}{T_I} \right) = -\nabla \cdot \vec{N}_w - \rho_I \frac{\partial C}{\partial t} \quad (9)$$

$$\epsilon \frac{M_{in}}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P_{in}}{T_I} \right) + \nabla \cdot \vec{N}_{in} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = K_g (C^* - C) \quad (11a)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -K_d C \quad (11b)$$

위의 식 (9)와 (10)은 각각 수증기와 비활성 기체의 질량보존에 대한 식을 보여준다. 여기서 식 (9)의 마지막 항은 결합수의 증발에 의한 수증기의 생성항을 나타낸다. 그리고 식 (11a) 및 식 (11b)는 결합수 농도 변화에 대한 관계식이다. 식 (11b)는 Sadikoglu와 Liapis (1997)가 제안한 식으로, 그 형태에 있어서 원래의 수착승화 모델 (11a)와는 다르다. 그러나 적절한 모델상수를 이용하게 되면 두 식은 거의 동일한 결과를 내는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구는 형태상 간결한 식 (11b)의 형태를 사용한다. 위의 식 (9)와 (10)은 \vec{N}_w 와 \vec{N}_{in} 에 대한 구성방정식을 필요로 하는데, 수착승화 모델에서는 분진가스(dusty gas) 모델에 기초하여 다음과 같은 물질전달식을 사용한다.

$$\vec{N}_w = -\frac{M_w}{RT_I} (k_1 \nabla P_w + k_2 P_w (\nabla P_w + \nabla P_{in})) \quad (12)$$

$$\vec{N}_{in} = -\frac{M_{in}}{RT_I} (k_3 \nabla P_{in} + k_4 P_{in} (\nabla P_{in} + \nabla P_w)) \quad (13)$$

식 (12)와 (13)은 식 (10)과 (11)에 치환되어 각각의 분압에 대한 지배방정식을 이루게 된다. 따라서 다음의 압력과 결합수 농도에 대한 초기조건 및 경계조건이 필요하게 된다.

$$P_w = P_w^0, P_{in} = P_{in}^0, C = C^0, \text{ for all domain} \quad (14)$$

$$P_w = P_{w0}, P_{in} = P_{in0}, \text{ for top surface} \quad (15)$$

$$P_w = f(T_X), N_{in} = 0, \text{ for interface} \quad (16)$$

$$N_w = 0, N_{in} = 0, \text{ for side surface} \quad (17)$$

위의 식 (14)에서 (17)은 압력에 대한 초기조건 및 경계조건을 정의하고 있다. 식 (15)에서 바이얼의 표면에서의 압력 경계조건은 일정한 건조실 내의 압력으로 정의되고, 승화경계에서는 수증기 압력은 평형압력으로, 비활성 기체의 유량은 0으로 정의되었다. 여기에 $r=0$ 에서의 경계조건은 벽면에서의 경계조건 (17)과 동일하게 각각의 질량유량이 0인 경계조건이 주어진다.

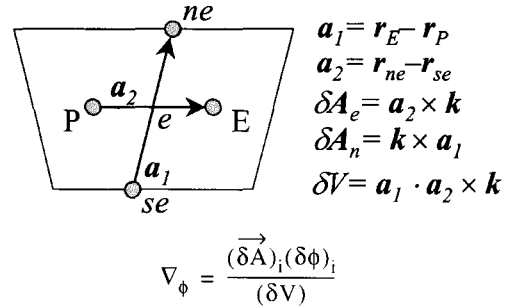


Fig. 2. A diagram for illustration of finite concept of spatial gradient of a scalar quantity.

이차건조

이차건조 단계에서는 일차건조 단계를 통해 동결층이 소멸되었으므로, 건조층에 대한 열 및 물질전달의 지배방정식만이 필요하게 된다. 따라서 이차건조의 열전달에 대해서는 지배방정식으로 식 (1)과 식 (4)~(6)의 경계조건이 필요하게 된다. 마찬가지로 물질전달 및 결합수 변화에 대한 지배방정식은 식 (9)~(13)과 동일하며, 경계조건은 식 (15)와 다음의 식 (18)이 적용된다. 이차건조 단계에서는 결합수의 변화율이 매우 증가하며, 모델상수 k_d 는 일차건조 단계의 값보다 상당히 큰 값이 사용된다.

$$N_w = 0, N_{in} = 0, \text{ for bottom surface of vial } \quad (18)$$

유한체적법

수치해석을 위하여 전질에서 유도된 지배방정식을 제어체적 근사에 기초한 유한체적법으로 이산화한다. 즉 전체 계산영역을 유한개의 비직교 검사체적으로 나누고, 각각의 격자점을 검사체적의 중심점에 위치시키고, 온도 및 압력의 변수를 각 제어체적의 대표값으로 정의한다. 비직교 검사체적에 대한 이산화 방정식을 구하기 위하여 본 연구에서는, 좌표변환한 미분형 지배방정식을 적분하는 대신, 물리량의 보존법칙과 구성방정식으로 얻어지는 지배방정식의 원형에 공간기울기의 유한개념을 도입하여 이산화 방정식을 얻는다.(김찬중, 1998)

비직교 좌표계에서 일반적인 스칼라 양의 제어체적의 제어표면을 통한 확산량은, 동쪽면에 대하여 다음과 같이 일반적으로 정의될 수 있다.

$$J_e^D = \delta A_e \cdot (-\Gamma_e \nabla \phi) \quad (19)$$

위의 식 (19)에 ϕ 의 구배의 유한개념을 Fig. 2를 이용하여 대입하면 다음과 같이 정리된다.

$$J_e^D = \delta A_e \cdot \left(-\Gamma_e - \frac{\delta A_e}{\delta V_e} (\phi_E - \phi_P) + -\Gamma_e \frac{\delta A_n}{\delta V_e} \right)$$

$$\begin{aligned} (\phi_{ne} - \phi_{se}) &= \Gamma_e \frac{\delta A_e - \delta A_e}{\delta V_e} (\phi_P - \phi_E) \\ -\Gamma_e \frac{\delta A_e \cdot \delta A_n}{\delta V_e} (\phi_{ne} - \phi_{se}) &= a_e (\phi_P - \phi_E) - s_e^{non} \quad (20) \end{aligned}$$

위의 식에서 a_e 와 s_e^{non} 은 각각 확산 영향계수와 비직교에 의한 생성항이되며, 식 (21)은 제어체적의 각 제어표면에 대하여 동일하게 적용된다.

따라서 식 (19)를 이용하여 식 (1)에서 주어진 확산항 및 대류항을 정리하면 다음의 식 (21)의 형태가 된다.

$$q_e^T = q_e^D + q_e^C = \delta A_e \cdot (-k_e \nabla T + \vec{N}_t C_g T) \quad (21)$$

위에서 \vec{N}_t 는 단위면적당 질량유속이 되며, 위의 식 (21)은 제어표면을 통하여 빠져나가는 총 열전달량이 된다.

이동격자계

동결건조 문제는 상경계의 이동과 해석영역의 변화를 수반하는 전형적인 이동경계의 문제이다. 이러한 문제의 해법은 일반적으로 고정격자를 이용하는 방법과 이동격자를 이용하는 방법으로 구분되어진다. 그 각각의 해법은 장단점을 가지는데, 고정격자를 이용하는 방법의 경우 구현이 간단한 반면에 상변화의 효과를 나타내는 추가적인 모델이 필요하다. 또한 상경계의 위치는 해석 후에 다른 처리과정을 통하여 얻어지기 때문에, 상경계의 경계조건을 정확히 부여할 수 없다. 이에 비하여 이동격자를 이용하는 해석의 경우에는 상경계의 위치를 해의 일부로 추적하므로 경계조건을 정확히 적용할 수 있다.

본 연구는 유한체적법과 이동격자계를 기반으로 동결건조 과정을 해석하므로, 격자의 이동에서 생기는 문제들을 적절히 처리할 수 있어야 한다. 격자의 이동은

로부터 생겨나는 비직교 항에 대한 처리는 이미 전절에서 유한개념을 도입하여 해결하였다. 나머지 문제는 격자의 이동에 의한 제어체적의 변화 및 이동하는 제어면을 통한 에너지 및 물질의 유입에 대한 처리이다.

아래의 Fig. 3은 이동하는 하나의 제어체적을 나타낸 것으로 실선과 점선으로 표시된 사각형은 각각 시간 t^* 와 $t^*+\Delta t$ 에서의 제어체적의 위치를, 상점자 o 는 시간 t 에서의 값을 의미한다. 또한 v_e 는 동쪽면 제어표면의 이동속도를, 빗금으로 나타내어진 S_e 는 동쪽면 스위핑 체적(Ferziger와 Peric, 1996)으로 바깥 방향으로 이동할 때 양의 값을 가진다. 1차원의 경우 스위핑 체적은 $v_e\Delta t$ 의 형태로 계산가능하지만 다차원의 경우 정확한 유입량의 계산을 위해서는 S_e 를 따로 사용해야 한다.

일반적인 스칼라 ϕ 에 대하여 정리하면, 확산항 및 대류항, 생성항이 없는 경우 제어체적 내부로 유입되는 스위핑 체적의 항으로 다음과 같이 정의된다.

$$\frac{\phi_P\Delta V - \phi_P^o\Delta V^o}{\Delta t} = \sum_{i=e,w,n,s} \frac{S_i\phi_i}{\Delta t} \quad (22)$$

위의 ϕ 에 1을 대입하면 제어체적의 체적변화에 대한 식을 나타내며, 다음의 식 (23)과 같다.

$$\Delta V - \Delta V^o = \sum_{i=e,w,n,s} S_i \quad (23)$$

마찬가지로 ϕ 대신 $\rho C_p T$ 를 대입하면, 제어체적 내의 에너지 변화를 나타내게 된다.

$$\frac{(\rho C_p T_P)\Delta V - (\rho C_p T_P^o)\Delta V^o}{\Delta t} = \sum_{i=e,w,n,s} \frac{S_i(\rho C_p T)_i}{\Delta t} \quad (24)$$

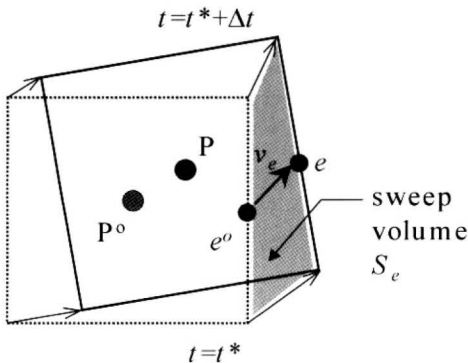


Fig. 3. A moving two-dimensional control volume and the definition of sweep volume.

결국 위의 식 (22)에서 나타내어진 ϕ_p 는 Eulerian 관점에서의 변수가 아니라, 이동하는 제어체적 전체를 대표하는 변수이다. 따라서 체적적분에 의한 Eulerian 관점의 변수에 대한 시간에 대한 편미분은 Leibniz 법칙으로부터 위와 같이 변환된 형태를 사용하여야 하는 것이다.

수치해석

수치해석의 절차는 Fig. 4에 나타낸 바와 같다. 간단히 살펴보면 우선 i)건조층과 동결층에 대하여 온도장을 해석하며, 다음으로 ii)건조층 내부에서의 압력장 및 결합수 농도를 계산한다. iii)다음으로 승화량을 결정하여 승화경계의 위치를 결정한다. iv)이 과정을 해가 수렴할 때 까지 반복한다. v)위의 단계를 시간을 진행시키면서 종료시간까지 반복한다.

해석의 초기에 건조층의 두께를 피건조물의 전체두께의 0.005로 설정하였으며, 마찬가지로 동결층의 두께가 0.005보다 작아지면 일차건조 단계에 대한 해석을 종료한다. 이차동결 단계의 해석을 시작한다. 이차건조가 시작되면 가열판의 온도 경계조건을 미리 설정된 값으로 변화시켜서 해석을 수행한다.

해석을 위한 격자계는 트레이의 동결건조 해석의 경우 1×10 , 바이얼의 경우 10×10 의 격자를 건조층 및 동결층에 대하여 동일하게 배치하여 각 영역에서는 균일한 밀도를 가지게 하였다. 해석의 시간차분으로 내재적 방법(implicit)을 사용하였으며, 시간간격은 초기에 10^{-3} 의 매우 작은 값에서 시작하여, 프로그램 내에

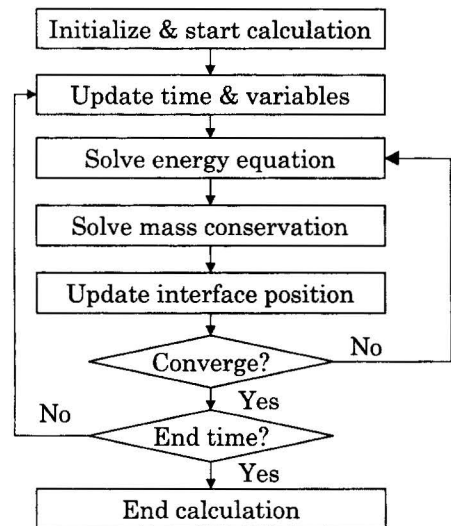


Fig. 4. Flowchart for overall calculation procedure of the present analysis.

서 승화경계의 이동속도가 지정된 값보다 작게 자동
으로 결정되도록 하였다. 또한 상경계의 이동에서 기
인하는 비선형성을 처리하기 위하여 계산의 반복이 필
요한데, 본 연구에서는 하향이완을 하여 연속치환 방
법을 사용하였다. 이산화된 대수식은 orthomin solver
를 이용하여 해를 구하였으며, 반복의 결과 온도, 압
력 및 상경계의 위치의 상대적인 변화가 모든 제어체
적에 대하여 10^{-7} 이하가 되면 수렴한 것으로 판정하
였다.

결 과

트레이 동결건조

본 연구에서 개발된 유한체적 해석 프로그램의 타
당성을 검증하기 위하여, Sadikoglu와 Liapis (1997)의
연구에서 고려되었던 트레이에서의 동결건조 공정을
우선적으로 해석하였다.

그들의 해석은 Liapis와 Bruttini (1994)의 트레이에
서의 탈지분유의 동결건조 실험에 기초하고 있으며, 본
연구는 해석결과를 실험결과와 비교하였다. 일차건조
단계에 대한 해석은 식 (1)~(18)까지의 지배방정식을
유한체적법을 이용하여 차분화하여 수행되었다. 해석
을 위하여 필요한 탈지분유에 대한 여러 물성과 관계
식들은 다음의 Table 1에 나타내었다.

다음의 Fig. 5는 일차건조 단계에서의 자유수의 제
거율에 대하여, 본 연구의 해석결과와 실험치를 비교
한 그래프이다. 본 연구에서는 일차건조 중에도 식
(11b)에 의하여 결합수의 제거를 고려하였다. 해석결과
일차건조 단계의 초기에 큰 건조율을 확인할 수 있는
데, 이것은 초기에 건조층의 두께가 매우 작아 열전달
및 물질전달의 저항이 작기 때문이다. Fig. 5에서 해
석결과는 실험과 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있다.

또 이차건조 단계에서의 결합수의 제거에 대한 해
석결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실험결과와 비교하여
만족할만한 결과를 얻을 수 있었다. 약간의 해석상의
차이는 본 연구에서 사용한 모델의 모델상수를 피건
조물의 특성에 맞게 조절하면 해결될 수 있다.

다음으로 Fig. 7에 일차 및 이차건조 단계에서의 각
각의 위치에서의 온도이력을 나타내었다. 초기에 온도
는 급격한 승화에 의하여 초기온도보다 낮은 온도로
변화한다. 이후 시간이 지남에 따라서 상부, 하부 및
승화경계의 온도는 물질전달 저항의 영향으로 점차 증
가하게 된다. 그림에서 일차건조 단계에서는 융점온도
제한조건인 $T_{II} < T_m$ 를 만족함을 알 수 있다. 일차건
조가 끝난 시점에서 전체의 온도는 급격하게 증가함

Table 1. Parameter values and expressions(Sadikoglu and Liapis, 1997)

Parameters	Unit	Values and expressions
C_{01}	m^2	7.219×10^{-15}
C_1	m	3.85583×10^{-4}
C_2		0.921
C_{pg}	$J/kg \cdot K$	1616.6
C_{ple}	$J/kg \cdot K$	2590.
C_{ptu}	$J/kg \cdot K$	1930.
C^0	$kg \text{ water}/kg \text{ solid}$	0.6415
	$J/kg \text{ solid}$	0.6415
$D_{w, in}^0$	$kg \cdot m/s^3$	$0.00014931(T_1^3(1/M_w + 1/M_{in}))^{0.5}$
		6.48×10^{-7} for primary drying
		7.8×10^{-5} for secondary drying
k_d	s^{-1}	
k_f	$W/m \cdot K$	1.5358P
k_{Ie}	$W/m \cdot K$	$1.412 \times 10^{-3} (P_0 + P_x) + 0.2165$
k_{II}	$W/m \cdot K$	$488.19/T_{II} + 0.4685$
L	m	0.02
P_{jn}^0, P_{in0}	N/m^2	4.00
P_w, P_{w0}	N/m^2	1.07
P_0	N/m^2	5.07
T_0	K	233.15
T_{UP}^0, T_{LP}	K	313.15
		$133.3224 \text{Exp}(-2445.5646/T_x +$
$f(T_x)$	N/m^2	$8.23121 \log_{10}(T_x) - 0.0167T_x +$
		$1.20514(10^{-5}T_x^2 - 6.757169)$
ΔH_s	J/kg	2840000.
ΔH_v	J/kg	2687400.
ϵ		0.785
μ_{mx}	$kg/m \cdot s$	$18.4858[T_1^{1.5}/(T_1 + 650)]$
ρ_{Ie}	kg/m^3	328.0
ρ_I	kg/m^3	215.0
ρ_{II}	kg/m^3	1030.0
σ	$W/m^2 \cdot K^4$	5.676×10^{-11}

을 관찰할 수 있다. 이것은 더 이상 승화경계가 존재
하지 않음으로 하여, 유입된 열은 현열의 형태로 건조
층에 저장되기 때문이다. 이상으로 본 유한체적 해석
의 정확성 및 타당성을 기존의 실험과의 비교를 통해
확인하였다.

바이얼 동결건조

바이얼 내에서의 탈지분유의 동결건조 공정에 대한
해석은 다음과 같은 세가지의 다른 온도 및 위치조건
의 경우에 대하여 수행되었다.

경우 I: 상하부 가열판은 일정한 온도로 유지되고,

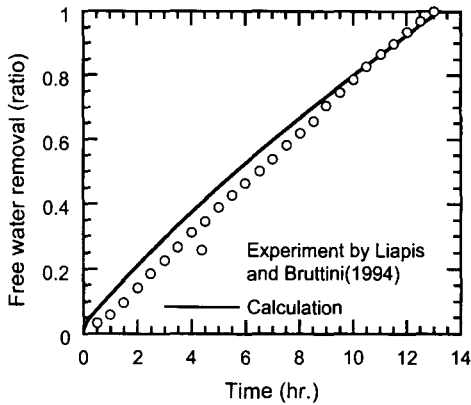


Fig. 5. The ratio of free water removal during primary drying stage of the freeze drying of skim milk in a tray.

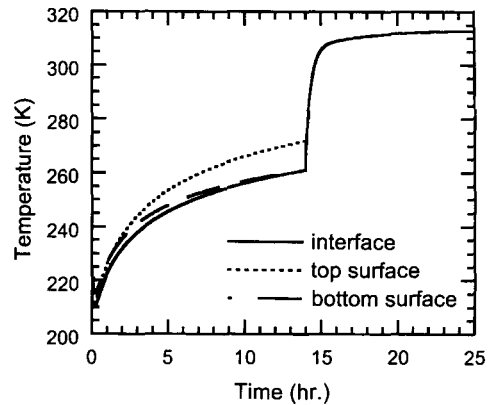


Fig. 7. The evolution of temperatures at different locations during primary and secondary drying stage of the freeze drying of skim milk in a tray.

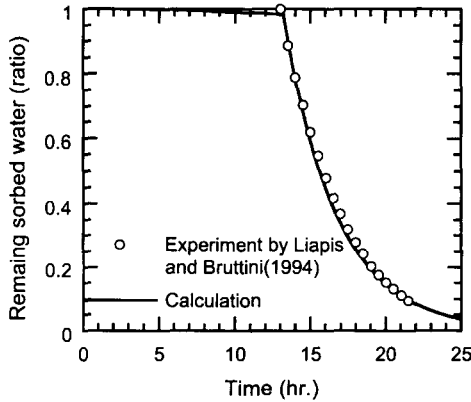


Fig. 6. The ratio of bound water removal during secondary drying stage of the freeze drying of skim milk in a tray.

바이얼은 가열판의 가장자리에 있다

경우 II: 상하부 가열판은 동결층이 미리 정의된 붕괴온도를 넘지않도록 하는 최대허용 온도로 유지되며, 바이얼이 다른 바이얼로 둘러싸여 있다.

경우 III: 상하부 가열판은 동결층이 미리 정의된 붕괴온도를 넘지않도록 하는 최대허용 온도로 유지되며, 바이얼은 가열판의 가장자리에 있다.

그 각각의 경우에 대한 열전달 경계조건은 다음의 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 각 표면에 대한 복사 형상계수는 Sheehan과 Liapis (1998)가 논문에서 유도한 값을 사용하였으며, 하부 가열판에서의 바이얼의 유리벽을 통한 전도 또한 그들의 논문에서 제시한 값을 사용하였다. 벽면온도 T_w 은 대부분의 경우 대기에서 동결건조기로의 열전달에 의해 상온에 근접한 온도가 된다. 그러나 본 연구에서는 가열판의 온도와 동

Table 2. Boundary conditions for numerical simulation of freeze drying processes in vials

Parameters	Case 1	Case 2	Case 3
T_{UP}	273.15	Vary as Fig. 8	Vary as Fig. 8
T_{LP}			
T_w	273.15	Vary as Fig. 8	Vary as Fig. 8
T_{Sec}	313.15	313.15	313.15
F_{UP}	0.795	0.795	0.795
F_{LP}	0.0	0.0089	0.0
F_w	0.75	0.0	0.75
k_f	29.13	29.13	29.13

일한 것으로 가정하여 해석하였다.

Fig. 8에서 나타난 경우 II와 경우 III의 가열조건은 동결층의 용융에 의한 붕괴를 피하여 적용할 수 있는 최대 가열판 온도이다. 이러한 가열판의 온도조건에 대한 가장 완벽한 제어는 Sadikoglu *et al.* (1998)이 제안한 것처럼 최적제어를 통하여 얻어질 수 있다. 그러나 대부분의 동결건조의 경우 최적제어는 실제로 적용하기가 어렵다. 대신 현상학적인 관점에서는 동결층의 최대온도가 지정된 안전온도 이상이 될 때 가열판의 온도를 적절한 온도로 계단형태로 감소시키는 것만으로도 충분하다.

본 연구는 이러한 방법에 기초하여 가열판의 온도를 제어하였으며, 이 방법과 최적제어의 차이는 그리 크지 않을 것으로 생각된다. 실제로 각각의 경우의 상경계의 온도를 상기의 Fig. 9에 나타내었다.

그림에서 경우 II과 경우 III의 경우 승화 경계면의 온도는 약 260 K 근처에서 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 동결층의 경우 최고온도는 바닥면에서

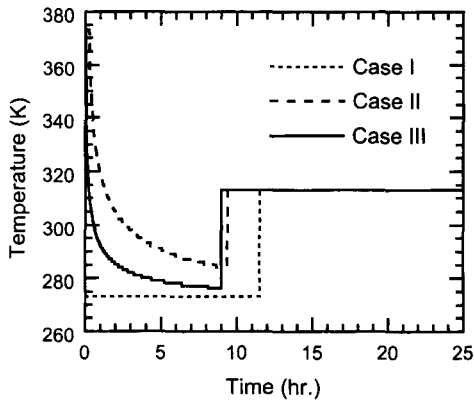


Fig. 8. The controlled temperature of heating plate for freeze drying of skim milk in vials.

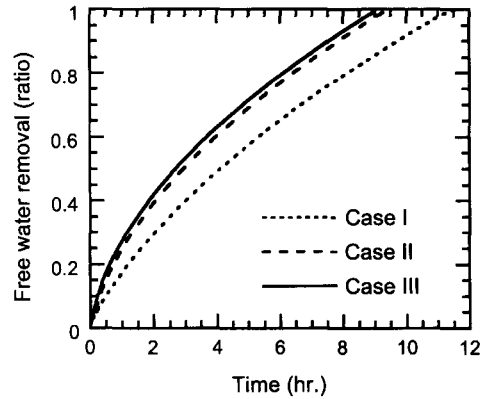


Fig. 10. The ratio of free water removal during primary drying stage of the freeze drying of skim milk in vials.

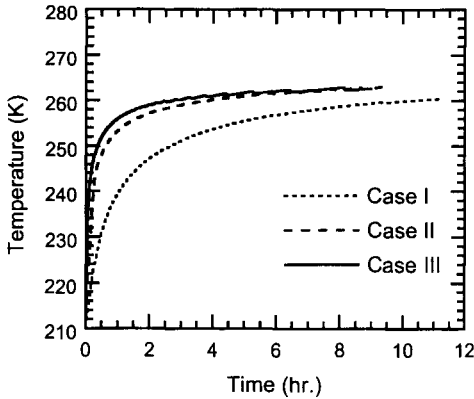


Fig. 9. The temperature histories of sublimation interface during the primary drying stage of skim milk in vials.

나타나며 본 연구에서 지정된 263 K 근처에서 일정하게 유지된다.

다음으로 Fig. 10과 Fig. 11에 각각의 경우에서 일차건조 단계에서의 자유수의 제거율과 이차건조 단계에서 결합수 잔존율을 시간에 따라 나타내었다. 해석 결과로부터 가열 온도를 제어한 경우 II와 경우 III가 등온의 경우 I보다 빠른 일차 건조율을 보여주고 있다. 따라서 적절한 가열판 온도 제어를 통하여 전체 건조시간을 상당히 감소시킬수 있음을 확인하였다. 경우 II와 경우 III의 일차건조시간은 약간의 차이만을 보여주지만, Fig. 8의 가열판 온도이력은 상당한 차이를 보인다. 따라서 바이얼의 동결건조기 내의 위치에 따른 차이는 건조시간의 차이 보다는 동결층 내의 온도분포의 차이에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이차건조 단계에서는 거의 동일한 비율로 결합수가 제거됨을 확인할 수 있으며, 따라서 전체 건조시간

의 단축을 위해서는 일차건조 시간의 단축이 결정적임을 알 수 있다.

다음의 Fig. 12는 바이얼 내에서의 동결건조에서 승화경계의 형상의 변화를 각 경우에 대하여 시간에 따라 나타낸 그래프이다. 그림에서 각각의 선은 한시간 간격에서의 상경계의 위치를 나타낸다. 세 경우 모두 승화경계의 형상은 비교적 평편한 평면의 모습을 보여준다. 그러나 경우 II와 경우 III를 비교하여보면, 바이얼이 가열판의 외곽에 배열되어 있는 경우 건조실 벽면으로부터의 복사열의 유입으로 인해 약간 더 상경계가 휘어진다.

Fig. 13에서는 일차건조가 끝나기 30분 전의 바이얼 내의 온도분포를 나타내었다. Fig. 12에서는 잘 나타나지 않았던 반경방향의 다차원 효과는 온도구배를 통하여 잘 보여진다. 따라서 바이얼의 동결건조 해석에서 다차원 효과의 고려가 필수적임을 알 수 있다. Case II의 경우에는 바이얼의 옆면에서 들어오는 에너지가 작으므로 거의 1차원적인 온도분포를 보인다.

다음의 Fig. 14에서 일차건조가 끝나기 30분 전에서의 결합수의 농도분포를 나타내었다. 본 연구에서는 식 (11b)의 형태의 결합수 제거식을 사용하였으며, 승화경계의 형상이 비교적 평탄한 관계로 결합수의 농도분포 또한 1차원적인 형태를 보인다. 각각의 경우에 대하여 살펴보면, 경우 I의 경우에 일차건조 단계에 소요되는 시간이 상당히 길기 때문에 결합수 농도편차가 경우 II와 경우 III에 비하여 상당히 크게 나타난다. 따라서 Sheehan과 Liapis (1998)의 주장과 같이, 가열판 온도제어를 통하여 일차건조 시간을 감소시킬수록 이차건조가 시작되는 시점에서의 결합수 분포가 더 균일해 짐을 확인할 수 있다.

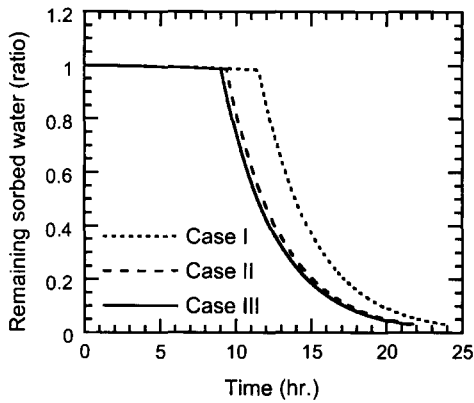


Fig. 11. The ratio of remaining sorbed water during secondary drying stage of the freeze drying of skim milk in vials.

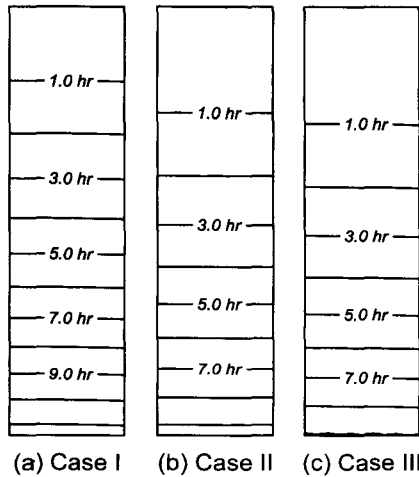
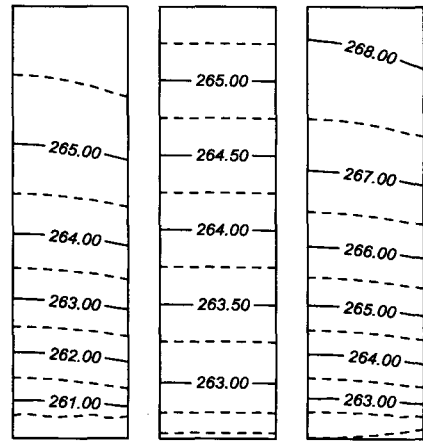


Fig. 12. The location of sublimation interface in each case for freeze drying of skim milk in vials.

결 론

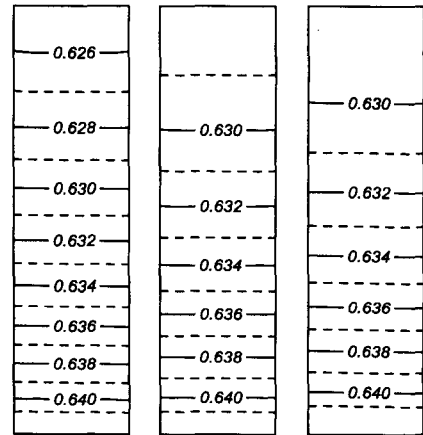
유한체적법과 이동격자계를 이용하여 트레이 및 바이얼에서의 탈지분유의 동결건조 공정에 대한 지배방정식을 해석하였다. 승화경계의 이동으로 인한 비직교 이동격자계는 스칼라 구배의 유한개념과, 제어체적을 통한 스칼라 유입을 나타내는 스위핑 체적을 이용하여 해결하였다.

해석방법의 타당성을 확인하기 위하여, 기존의 실험 결과가 발표되어 있는 트레이 동결건조 공정을 해석하였다. 해석결과를 실험결과와 비교한 결과 본 해석방법이 상당히 정확함을 확인하였다.



(a) Case I (b) Case II (c) Case III

Fig. 13. The temperature distribution inside each drying material at 30 minute before the end of primary drying stage for freeze drying of skim milk in vials.



(a) Case I (b) Case II (c) Case III

Fig. 14. The distribution of sorbed water concentration inside each drying material at 30 minute before the end of primary drying stage for freeze drying of skim milk in vials.

다음으로 직경 대 높이비가 1대 2인 바이얼 내부의 동결건조 공정에 대하여, 등온조건 및 가열판의 간단한 온도제어 조건 등 세 가지 가열조건 및 위치조건을 부과하여 해석하였다. 세 경우의 결과 모두에서 비교적 편평한 상경계의 형상이 얻어졌다. 그러나 온도장의 경우 옆면에서의 열전달에 의해 반경방향으로의 온도분포가 얻어졌으며, 따라서 바이얼 내에서의 동결건조 해석에서 다차원 효과의 고려가 중요함을 확인할 수 있었다. 등온조건의 경우와 가열판의 온도를 제어한 경우를 비교한 결과, 제어를 한 경우가 건조시간

을 약 20% 정도 단축할 수 있었으며, 결합수 농도의 편차 또한 상당히 줄이는 것을 확인하였다.

본 해석방법이 바이얼 내에서의 동결건조를 포함하여 다차원 동결건조 문제를 해석하는데 유용한 도구가 될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 두뇌한국 '21 사업에 의하여 지원되었음.

기호설명

AI	surface normal vector of sublimation interface
C*	equilibrium bound water concentration
C	weight fraction of bound water in dried layer
C _p	heat capacity
C ₀₁	constant dependent only upon structure of porous medium and giving relative D'Arcy flow permeability
C ₁	constant dependent only upon structure of porous medium and giving relative Knudsen flow permeability
C ₂	constant dependent only upon structure of porous medium and giving the ratio of bulk diffusivity within the porous medium to the free gas bulk diffusivity, dimensionless
D _{w,in}	free gas mutual diffusivity in a binary mixture of water vapor and inert gas
D _{w,in} ⁰	D _{w,in} P
f(TX)	equilibrium pressure of water vapor, Table 1
k	thermal conductivity
k ₁	bulk diffusivity constant, $C_2 D_{w,in}^0 K_w / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P)$
k ₂ , k ₄	self diffusivity constant, $K_w K_{in} / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P) + (C_{01} / \mu_{mx})$
k ₃	bulk diffusivity constant, $C_2 D_{w,in}^0 K_{in} / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P)$
k _d	desorption rate constant of bound water, Eq. (11b)
kg	desorption rate constant of bound water, Eq. (11a)
k _w	Knudsen diffusivity, $(C_1 RT / M_w)^{0.5}$
k _{in}	Knudsen diffusivity, $C_1 (RT / M_{in})^{0.5}$
k _{mx}	mean Knudsen diffusivity for binary gas mixture, $y_w K_{in} + y_{in} K_w$
h	position of sublimation interface
L	thickness of drying material
M	molecular weight
N	mass flux in dried layer
P	total pressure in dried layer or pressure
q	heat flux
R	universal gas constant or radius of vial
S	sweeping volume
T	temperature

t	time
V	velocity of sublimation interface
v	boundary velocity of deforming control volume
r, z	coordinate
y	mole fraction

Greek Letters

ε	void fraction
ΔH ₂	heat of sublimation of frozen water
ΔH _v	heat of vaporization of sorbed water
μ	viscosity
ρ	density
σ	Stefan-Boltzmann constant

Superscript

0	initial value
---	---------------

Subscript

0	surface value at x=0
e	effective value or east face
f	film
g	gas
in	inert gas
L	value at x=L
LP	lower heating plate
UP	upper heating plate
w	water vapor or west face
W	freeze dryer wall
X	interface value at x=L
I	dried region
II	frozen region

문헌

- 김찬중. 1998. 길잡이 전산유체역학. 문운당. 서울.
- 박노현, 김병삼, 배신철. 1993. 당근의 동결건조에서 승화건조 시간 예측연구. *Korean Journal of Food Science and Technology*. **25**: 313-320.
- 홍성선, 이희명, 오창섭. 1990. 동결층 소멸을 이용한 동결건조 속도에 관한 연구. *공기조화·냉동공학 논문집*. **2**: 105-111.
- Ang, T.K., J.D. Ford and D.C.T. Pei. 1977. Microwave freeze-drying of food: A theoretical investigation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. **20**: 517-526.
- Ferguson, W.J. and R.W. Lewis. 1993. A finite element analysis of freeze-drying of a coffee sample. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. **108**: 341-352.
- Ferziger, J.H. and M. Peric. 1996. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer-Verlag, Berlin.
- Fey, Y.C. and M.A. Boles. 1988. Analytic study of vacuum-

- sublimation in an initially partially filled frozen porous medium with recondensation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. **31**: 1645-1653.
- Liapis, A.I. and R. Bruttini. 1994. A theory for the primary and secondary drying stages of the freeze-drying of pharmaceutical crystalline and amorphous solutes: Comparison between experimental data and theory. *Separations Technology*. **4**: 144-155.
- Liapis, A.I. and R.J. Litchfield. 1979. Optimal Control of a Freeze Dryer. *Chemical Engineering Science*. **34**: 975-981.
- Lin, S. 1981. An exact solution of the sublimation problem in a porous medium. *Journal of Heat Transfer*. **103**: 165-168.
- Lombrana, J.I., C.D. Elvira and M.C. Villaran. 1997. Analysis of operation strategies in the production of special foods in vials by freeze drying. *International Journal of Food and Technology*. **32**: 107-115.
- Mascarenhas, W.J., H.U. Akay and M.J. Pikal. 1998. A computational model for finite element analysis of the freeze-drying process. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. **148**: 105-124.
- Millman, M.J., A.I. Liapis and J.M. Marchello. 1985. An analysis of the lyophilization process using a sorption-sublimation model and various operation policies, *AIChE Journal*. **31**: 1594-1604.
- Patankar, S.V. 1980. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. McGraw-Hill. New York.
- Peng, S.-W. and G.-Q. Chen. 1994. Coupled heat and mass transfer with one discrete sublimation moving interface and one desorption mushy zone. *Journal of Heat Transfer*. **116**: 215-220.
- Sadikoglu, H. and A.I. Liapis. 1997. Mathematical modeling of the primary and secondary drying stages of bulk solution freeze-drying in trays: Parameter estimation and model discrimination by comparison of theoretical results with experimental data. *Drying Technology*. **15**: 791-810.
- Sadikoglu, H., A.I. Liapis and O.K. Crosser. 1998. Optimal control of the primary and secondary drying stage of bulk solution freeze drying in trays. *Drying Technology*. **16**: 399-431.
- Sheehan, P., A.I. Liapis. 1998. Modeling of the primary and secondary drying stages of the freeze drying of pharmaceutical products in vials: Numerical results obtained from the solution of a dynamic and spatially multi-dimensional lyophilization model for different operation policies. *Biotechnology and Bioengineering*. **60**: 712-728.
- Wang, Z.H. and M.H. Shi. 1998. Numerical study on sublimation-condensation phenomena during microwave freeze drying. *Chemical Engineering Science*. **53**: 3189-3197.
- Wang, Z.H. and M.H. Shi. 1998. The effect of sublimation-condensation region on heat and mass transfer during microwave freeze drying. *Journal of Heat Transfer*. **120**: 654-660.