

## 바이알 내부의 탈지분유 용액의 진공동결건조 과정에서 온도분포 및 건조율 측정을 위한 실험연구

송치성 · 남진현 · 김찬중\* · 노승탁\*

서울대학교 대학원 기계항공공학부, \*서울대학교 기계항공공학부

### A Vacuum Freeze Drying Process: Measurement of Temperature Distribution and Drying Rate of Skim Milk Solution 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

A freeze drying experiment is conducted to understand the mechanism of vacuum freeze drying of a material in vials. In pharmaceutical industry, many chemical and biological products are dried and packaged contained in vials. Thus the heat and mass transfer characteristics during the vial freeze drying are important to develop more efficient operation policies as well as to predict correct operation times. In this work, the temperature histories at three different positions in radial direction are measured for each experimental run with increment in depth of measurement position. Then by combining the data of all the experiment runs, the temperature distribution of skim milk inside a vial is obtained at the interval of 20 minutes during the primary drying stage. The drying rate is also measured at the interval of 30 minutes by short shot method by stopping the whole process at a given time, measuring the mass reduction, and then restarting the process from scratch under the same condition. The result of temperature distribution shows that the temperature near the wall is higher than the center of vials. And thus the drying near the wall of vial is faster than other region. But the existence of a frozen core is not observed for the process configuration of this work. In spite of the non-uniform temperature distribution and sublimation interface configuration, the drying rate is almost constant throughout the drying process.

Key words: vacuum freeze drying, temperature distribution and history measurement, sublimation interface, drying rate measurement, skim milk solution

#### 서 론

진공동결건조는 수분을 고체상태의 얼음으로부터 증기로의 직접 승화를 이용하여 제거하므로, 열에 의하여 손상을 받을 수 있는 제품을 안전하게 건조하는데 사용되는 공정이다. (Millman *et al.*, 1985) 또한 진공동결건조는 다른 건조공정과 비교하여 건조물의 형태, 다공성 구조, 생물학적 및 화학적 활성이 건조 전 후에 변화가 적고 또한 수분의 재흡수가 용이하다는 장점을 가지며, 고품질의 건조물을 얻을 수 있는 건조

방법이다. 그러나 진공동결건조는 물의 삼중점 이하의 저온 및 진공에서 공정이 진행되어야 하므로 운전비용이 크며 따라서 주사제 및 항생제 등의 고가의 약품을 건조하는 의약품 산업이나, 커피나 향신료 등의 비교적 고가의 식품을 건조하는 식품산업에 주로 사용되고 있다.

진공동결건조의 운전비용이 큰 것은 주로 저온 및 진공의 사용에 의한 에너지 비용과 느린 건조율로 인한 긴 건조시간에 기인한다. 비록 진공동결건조가 이러한 단점에도 불구하고 고부가가치의 제품을 생산하는 의약품 산업에서 충분히 경쟁력이 있는 공정이기 는 하지만, 건조시간의 단축을 통하여 에너지 및 노동 비용을 줄이려는 연구는 필요하다. 그러나 순전히 실

험적 접근방법에 의한 운전계획의 최적화는 시간과 비용이 많이 들 뿐만 아니라, 다양한 건조물에 대해 일반적으로 적용될 수 없다. 따라서 효율적인 예측 및 공정 최적화를 위해서는 어떠한 형태로든 해석적인 접근방법이 수반되어야 한다.

의약품 산업에서는 많은 제품들이 바이얼(vial)에 담긴 형태로 동결건조되며 포장된다. 바이얼에 담긴 건조물의 진공동결건조는 1차원적인 트레이(tray)에서의 진공동결건조와는 그 매커니즘이 다르다. 따라서 해석을 위해서는 바이얼의 옆면에서의 에너지의 유입에 의한 다차원 효과를 반드시 고려해야만 한다. 또한 바이얼에서의 진공동결건조의 해석은 이러한 바이얼 내의 온도분포에 따른 승화경계의 형태의 변화를 적절히 처리해야 한다.

바이얼에서의 진공동결건조에 대한 해석 및 실험은 이미 여러 연구자들에 의하여 시도된 바 있다. Sadikoglu와 Liapis (1997), Sheehan과 Liapis (1998)는 Liapis와 Litchfield (1979)의 수착승화 모델(sorption-sublimation model)에 기초하여 바이얼의 진공동결건조를 유한차분법을 이용하여 해석하였다. 그들은 해석결과로부터 가열판 온도에 대한 적극적인 제어가 건조시간의 단축뿐만 아니라 최종건조물의 품질에 좋은 영향을 미칠 수 있는 가능성을 제시하였다. 최근에 Sadikoglu와 Liapis (1999)는 건조물의 수축에 의한 공극의 존재가 필요한 에너지량을 상당히 증가시킬 수 있다는 해석결과를 제시하기도 하였다. Mascarenhas *et al.* (1998)은 동일한 모델에 대하여 ALE(Arbitrary Lagrangian Eulerian) 기법과 유한요소법을 이용한 진공동결건조의 해석방법을 제시하였다. 식품의 진공동결건조에 대해서 Lombrana *et al.* (1997)은 고정격자계 및 유한체적법을 이용한 해석방법을 발표하였다. 해석의 결과로 그들은 바이얼 내부에 동결부가 건조부에 둘러싸여 존재하는 코어(core) 형상을 제시하였다.

진공동결공정에 대한 실험적인 연구는 주로 1차원적인 트레이(tray)에서의 건조에 대하여 수행되었다(Liapis와 Bruttni, 1994). 또한 바이얼에서의 진공동결건조에 대한 실험은 바이얼 내부의 열 및 물질전달에 초점을 맞추기 보다는 진공동결건조기 전체 시스템에 관심을 둔 연구가 주로 진행되었다. Genin *et al.* (1995)은 그들의 실험에서 바이얼의 건조실 내의 위치에 따라 건조율이 상당히 달라지는 실험결과를 제시하였으며, 건조 중에 수분 센서를 이용하여 동결건조의 종료시점을 모니터링하는 방법을 제시하였다. Schelenz *et al.* (1996)은 바이얼의 동결건조 중의 온도변화를 세 가지 깊이에서 측정하였고, 엑스레이를 이용하여 승화

경계의 형상변화를 측정하였다. 그러나 그들의 결과는 정상적인 경향만을 보여주었을 뿐이다.

진공동결건조 중의 바이얼 내부의 온도분포에 대한 실험은, 그 결과가 진공동결건조를 해석하는 해석방법을 개발하고 그 타당성을 검증하는 데 있어 매우 중요함에도 불구하고, 시도된 바가 드물다. 따라서 본 연구는 바이얼에서의 진공동결건조에서 바이얼 내부에 초점을 맞추어 실험을 수행하였으며, 결과로 진공동결건조 중의 바이얼 내의 온도분포와 건조율을 측정하였다. 이 결과는 다양한 해석기법을 통한 진공동결건조해석의 타당성 검증에 이용될 수 있을 것이다.

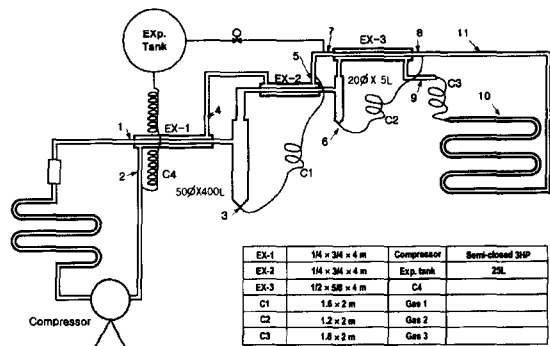
## 실 실험

### 실험장치

Fig. 1과 Fig. 2은 각각 본 연구에서 이용된 진공동결건조기의 전체적인 구성과 혼합냉매의 순환 계통도를 나타내고 있다.

실험에 사용된 진공동결건조기는 건조물이 동결되고 건조가 진행되는 건조실(drying chamber), 건조물로부터 직접 승화된 수분을 저온의 금속표면에 서리의 형태로 부착시키는 응축부(cold trap), 건조실과 응축부의 온도를 삼중점 이하로 유지시키기 위한 혼합냉매 냉동기, 그리고 건조실을 일정한 진공상태로 유지시키는 진공펌프 및 건조실과 응축부 및 냉동기를 원하는 실험조건으로 제어하는 제어장치로 구성되어 있다.

진공동결건조장치의 가열판과 응축부의 온도를 저온



1. Condenser Inlet
2. Compressor Inlet
3. 1<sup>st</sup> Separator Outlet
4. 1<sup>st</sup> Heat Exchanger Inlet
5. 2<sup>nd</sup> Heat Exchanger Inlet
6. 2<sup>nd</sup> Separator Outlet
7. 3<sup>rd</sup> Heat Exchanger Outlet
8. 3<sup>rd</sup> Heat Exchanger Inlet
9. Evaporator Inlet
10. Evaporator
11. Evaporator Outlet

Fig. 1. The brine circulation system or cooling line for the prototype vacuum freeze dryer used in this study.

으로 유지시키기 위하여 Fig. 1의 그림과 같이 혼합냉매를 이용한 1단 압축기를 사용하여 장치를 간단하게 하였으며 낮은 증발온도를 얻을 수 있도록 냉동시스템을 구성하였다.

1단 압축식 냉동기에 사용된 냉매는 R14, R23, R134a, 아르곤 가스를 사용하였다. 압축기에서 압축된 혼합냉매는 증발온도가 낮은 순서대로 1, 2, 3차 열교환기에서 팽창하여 온도를 저온으로 유지시켜서 증발기(10번)에서 팽창된 냉매가스를 냉각시킨 후 압축기(compressor)에서 응축된다. 이와 같은 과정을 반복하여 증발기의 온도를 시험조건에 맞도록 냉동기의 제어장치를 이용하여 조절하였다. Fig. 1에서 증발기(10번)는 진공동결건조장치에서 응축부(cold trap)에 해당되며 응축부를 통과한 냉매는 건조실의 가열판(heating plate)과 연결되어 냉열을 이용할 수 있는 구조로 되어 있다.

Fig. 1과 Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 응축부는 건조물로부터 승화된 수분이 진공상태에서 상변화를 통해

응결되도록 냉각판을  $-93^{\circ}\text{C}$ 까지의 저온으로 유지시킬 수 있도록 장치를 구성하였다. 응축부의 내부는 판형 열교환기를 사용하여 에너지 효율을 향상시켰으며, 안전강화유리를 응축부의 문에 장착하여 동결 건조 중에 응축부의 상태를 외부에서 감시할 수 있도록 하였다.

가열판(heating plate)의 온도조절은 Fig. 2에 표시된 브라인 펌프(20번)에 의해서 응축부와 건조실 사이를 순환하는 실리콘유를 조절하는 간접냉각 방식에 의한 시스템으로 구성되었다. 우선 저장탱크(23번)에 저장되어 있는 실리콘유를 브라인 펌프를 이용하여 저온의 응축부의 냉각판으로 강제순환시키고, 이 과정에서 낮은 온도로 냉각된 실리콘유를 시험조건에 맞도록 3-way 밸브의 개도를 전기적으로 조절하여 원하는 가열판 온도를 얻는다. 또한 건조실 내부는 실리콘유 저장탱크(23번)의 내부에 전열선을 설치하여, 건조과정에서 인위적인 온도상승이 필요할 경우 전기적으로 원하는 온도에 도달할 때까지

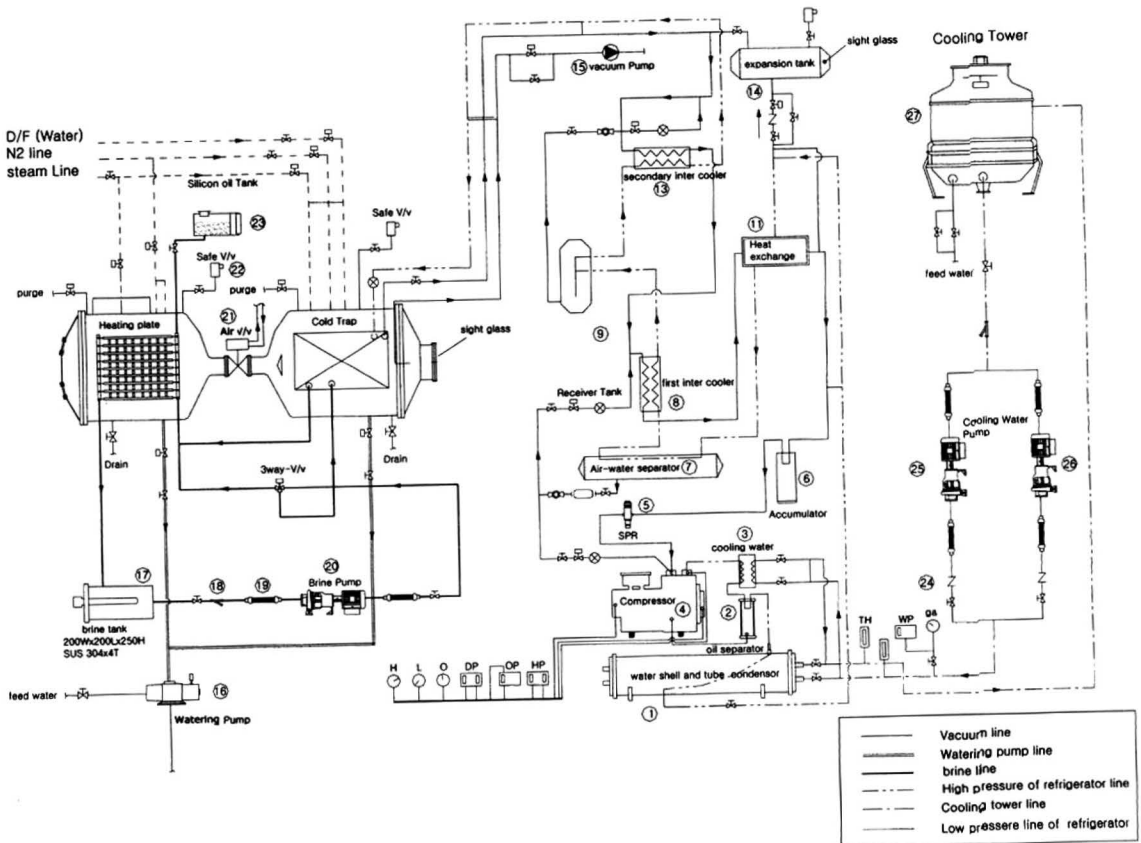


Fig. 2. The schematic of the prototype vacuum freeze dryer used in this study.

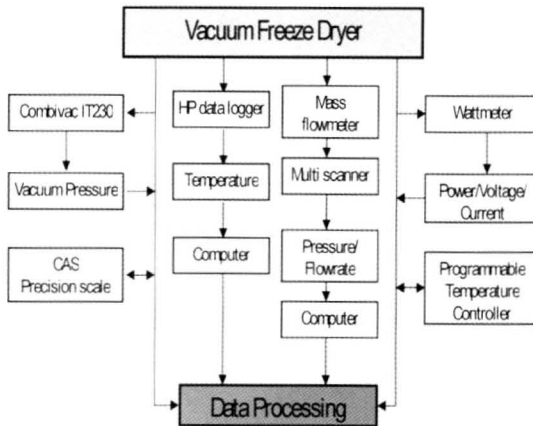


Fig. 3. A schematic diagram of data acquisition and process control system of the prototype vacuum freeze dryer used in this study.

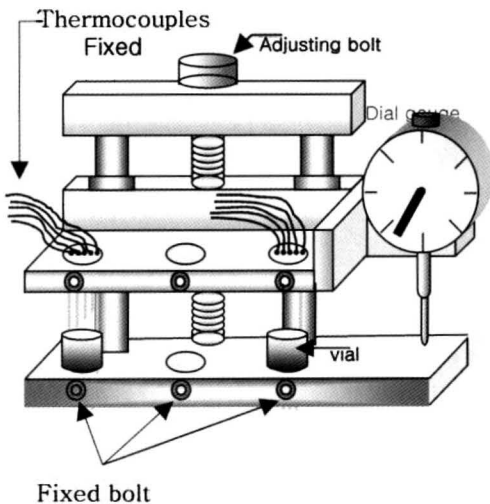


Fig. 4. The setup of temperature measurement used in this study.

가열을 할 수 있는 구조로 제작되었다. 실리콘유 순환에 의한 시스템의 종합적인 온도조절은 진공동결건조기의 외부에 장착된 제어장치에서 조절할 수 있도록 하였다.

Fig. 3는 진공동결건조기에 장치된 실험결과와 수집 및 제어계통 구성도이다. 진공동결건조기의 시료의 건조과정 중의 온도, 압력, 유량 등의 상태는 냉동기의 각 부위에 설치된 T-타입 열전대와 압력센서, micromotion mass flowmeter를 이용하여 측정하였다. 냉매의 순환라인에도 온도와 압력센서를 부착하여 냉매의 상태를 감시하였다. 그리고 건조실과 응축부 내

부의 진공도는 각각에 피라니식 진공게이지를 설치하여 측정하였다.

실험순서

실험은 우선 냉동시스템을 정상적으로 가동시켜 응축부의 온도를 실험하고자 하는 온도까지 냉각시킨 다음, 건조실의 가열판의 온도를 건조물을 급속히 냉동시킬 수 있도록 낮게 유지하는 것으로 시작한다. 바이얼에 담긴 시료가 완전히 균일한 온도에 도달하도록 충분한 시간동안 정상상태로 유지한 후, 진공펌프(15번)를 가동하여 건조실 내부의 압력이 응축부의 온도에 해당하는 포화 수증기압이 되도록 한다. 이후 공압밸브(21번)를 전기적으로 열어서 실험을 시작하게 되며, 공압밸브(21번)가 열리는 순간을 실험데이터를 계측하는 초기 시간으로 설정하였다.

바이얼에 담긴 건조물 내부의 온도분포를 측정하는 실험장치의 구조를 다음의 Fig. 4에 나타내었다. 온도분포의 측정은 동일한 조건에서 측정점의 깊이를 다르게 설정하여 실험의 결과를 중첩하여 얻는 방법을 택하였다. Fig. 4에서 바이얼의 중심과 중심으로부터 4 mm, 8 mm의 세 위치에서 온도를 측정하였으며, 바이얼 내부의 온도를 측정하기 위해서 설치된 열전대를 건조실 내부의 압력변동과 기계적인 진동이 발생해도 움직이지 않도록 내경 1mm의 튜브에 열전대를 삽입하여 별도의 기구에 고정하였다. 온도측정의 위치설정에 있어서의 정밀도를 기하기 위하여 조정볼트(adjusting bolt)를 이용하여 위치를 상하로 조절할 수 있도록 하였고 각 실험에서의 온도측정 장치부의 깊이는 1/100 mm 정확도의 다이얼 게이지를 이용하여 조절하였다. 건조율의 측정실험은 동일한 실험조건 하에서 세 개의 바이얼을 동결건조시키다가, 일정한 시간에 도달하면 공정을 중단하고 실험전후의 질량감소를 측정하는 short shot method로 진행되었다.

용기 및 모델물질

바이얼 내에서의 진공동결건조에서 온도분포의 측정은 입구가 좁은 실제 바이얼의 형상때문에 측정이 매우 어렵다. 또한 실제 바이얼의 크기는 매우 다양하기 때문에 하나의 기준을 정할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 실제 바이얼 대신에 온도측정이 용이하고 여러 개의 열전대로 측정이 간편한 비이커를 사용하여 실험을 수행하였다. 비이커의 내경은 실제 바이얼의 직경이 10 mm에서 30 mm 정도가 되므로, 그 사이에 해당하는 19 mm로 설정하였다. 비록 비이커 내에서의 열전달 및 물질전달이 형상이나 두께차이의 영

**Table 1. The experimental conditions and selected properties of skim milk solution used in this study**

Properties and dimensions	Values
Initial density of skim milk solution	1069 kg/m <sup>3</sup>
Final density of skim milk solution	150 kg/m <sup>3</sup>
Initial temperature of material	-13.5°C
Temperature of plate	-17.5°C
Temperature of drying chamber	-10°C
Temperature of cold trap	-50°C
Pressure of drying chamber	0.7 torr
Mass of skim milk in a vial	5 g
Inner radius of vial	9.5 mm
Initial height of drying material	16.5 mm

향으로 바이얼과는 다를 것으로 예측되지만, 원통형 용기 내에서의 진공동결건조라는 기본 매커니즘은 거의 동일할 것으로 생각된다.

동결건조의 모델물질로는 탈지분유 용액을 사용하였다. 다른 많은 실험 및 수치적 연구에서 탈지분유는 실제 의약품을 잘 모사한다는 점에서 모델물질로 선택되었다. 탈지분유에 대한 불성이 비교적 잘 알려져 있다는 점은, 본 연구가 바이얼 내에서의 진공동결건조 해석을 위한 기본 실험결과의 제시를 목표로 한다는 점과 잘 부합한다.

#### 실험조건

본 연구에서 수행한 바이얼 내에서의 온도분포 및 건조율의 측정은 Table 1에서 주어진 바와 같이 동일한 실험조건에 대하여 수행되었다. 일반적으로 의약품의 진공동결건조에서는 일차건조중의 제품의 붕괴를 막기 위하여 공용점보다 낮은 -15°C에서 -20°C 사이의 가열판 온도가 사용된다. 따라서 본 실험에서는 실제 의약품의 진공동결건조를 모사할 수 있도록 가열판을 -17.5°C로 하였고, 건조율을 최대로 할 수 있도록 응축부를 -50°C로 설정하였다. 이때 건조실의 온도 및 압력은 임의적으로 설정할 수 있는 값이 아니며, 실험에 의해 측정된 값이다. 바이얼은 5 g의 탈지분유 용액으로 채워져 동결되며 동결되었을 때의 동결층의 높이는 16.5 mm가 된다. 전체 실험 시간은 약 15시간으로 설정하였으며 온도분포는 매 20분 마다 측정하여 기록하고, 건조율의 측정은 매 30분 마다 전체 건조공정을 중단하고 시료를 꺼내어 측정하였다. 본 연구에서는 원통형 용기에서의 자유수(free water)의 제거 매커니즘에 초점을 맞추었기 때문에 일차건조가 확실하게 종료되는 15시간을 총

실험시간으로 설정하였다.

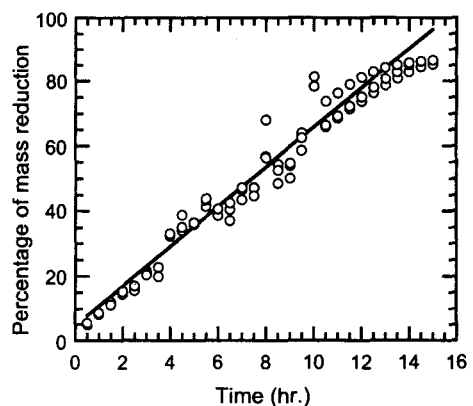
## 결과 및 고찰

#### 건조율의 측정

본 연구에 사용된 진공동결건조기는 상용 동결건조기의 시작품이기 때문에, 연구용 진공동결건조기와 다르게 공정 중에 온라인으로 질량변화를 측정할 수 있는 장치가 설치되어 있지 않다. 따라서 각각의 실험에서 공정조건이 균일하고 그 결과로 실험에 재현성이 있다는 가정하에 일정한 시간까지 진공동결건조공정을 진행시키고, 지정된 시간에서 건조공정 전체를 중단한 후 신속하게 질량을 재는 방법으로 실험을 진행하였다.

건조율 측정실험의 공정조건은 Table 1과 동일하며, 실험의 편차를 고려하여 탈지분유 5 g이 든 바이얼 3개를 가지고 실험하였다. 또한 전체 실험시간은 15시간으로 설정하였으며 매 30분 마다 건조공정을 중단하고 5 g에서 감소된 질량을 측정하였다. 실험결과에 정확도를 기하기 위하여 초기조건을 처음 실험의 조건과 동일한 상태로 하고 건조시간만 다르게 하여 반복해서 실험결과를 측정하였다. 본 실험에 앞서 동일한 실험조건 하에서 바이얼 내의 한 지점의 온도를 3회에 걸쳐 측정한 결과 측정된 온도이력의 최대오차가 82%로, 바이얼 내부의 온도장에 대한 재현성이 있음을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 상기와 같은 과정을 통하여 질량 감소율을 측정한 결과, 일차건조가 끝나는 시점에서 탈지분유 용액의 최종질량은 약 0.7 g으로, 초기질량인 5 g의 약 86%가 일차건조 중에 승화로 제거되었음을 알 수 있다. 따라서 일차건조가 끝난 시점에서의 건조



**Fig. 5. The percentage of total mass reduction of skim milk in vial due to sublimation of free water during primary drying stage.**

물의 밀도는 초기 밀도  $1069 \text{ kg/m}^3$ 의 14%인  $150 \text{ kg/m}^3$ 이다. 본 연구에서 사용된 시료의 초기밀도 및 일차 건조가 끝난 후 상당한 양의 결합수(bound water)를 포함한 유효밀도를 Table 1에 표시하였다.

Fig. 5에 15시간 동안의 질량의 감소율로서 건조율 측정실험의 결과를 나타내었다. 그림에서 약 13시간 정도에서 일차건조 종료시의 유효밀도에 해당하는 질량감소율에 도달한 것으로 관찰된다. 실험결과는 질량 감소율이 일차건조가 끝나는 시점까지 거의 일정하게 선형적으로 감소됨을 알 수 있다. 일차건조가 끝난 직후부터는 질량감소율의 그래프가 기울기가 다른 직선으로 접근함을 알 수 있다.

실험결과가 약간의 편차를 보이지만 전체 질량감소율에서는 재현성이 충분히 존재하며, 본 연구의 접근 방법이 타당함을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 일차 건조 과정에 중점을 두어 실험을 수행하였으며, 확실히 이차건조 단계에 해당하는 15시간 이후에 대해서

는 실험하지 않았다.

온도이력의 측정

Fig. 4에서와 같이 바이얼 내부의 온도계측을 위하여 특별히 제작한 온도 계측장치를 이용하여 각각 다른 깊이(1 mm, 3 mm, 5 mm, 7 mm, 9 mm, 11 mm, 13 mm, 15 mm)와 다른 반경방향 위치(0 mm, 4 mm, 8 mm)에서의 온도이력을 측정하였다. 앞 절에서와 같이 동일한 공정조건에서 실험을 수행하였다.

Fig. 6은 각각의 실험에서 얻어진 온도이력의 결과를 보여주고 있다. 여기에서 같은 깊이에서의 결과는 하나의 동일실험으로부터의 결과를 의미한다. 다소간의 차이는 있지만 대체로 벽면근처에서의 온도가 중심부보다 빠르게 상승함을 알 수 있다. 건조가 시작된 이후에 피건조물의 온도는 건조실 내부에 진공이 형성되는 시점에서 초기온도 및 가열판 온도 이하로 급격하게 내려가는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은

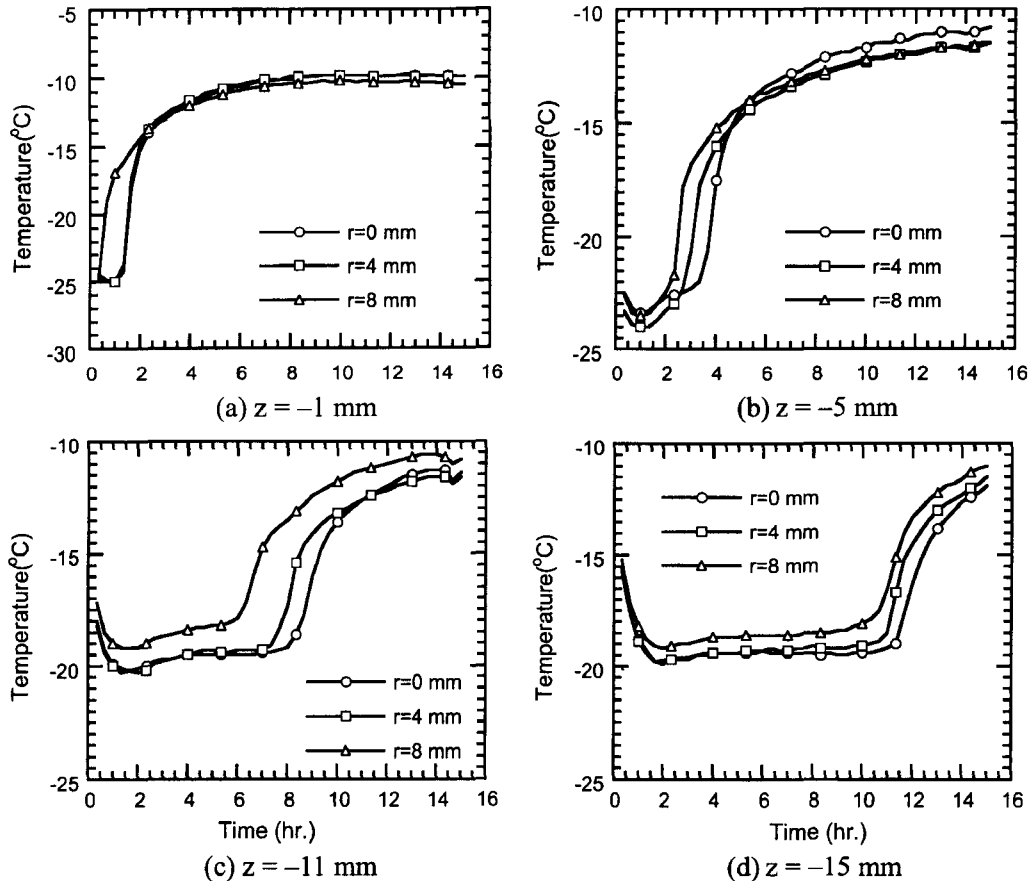


Fig. 6. The temperature histories of skim milk in a vial at different position; at 0, 4, and 8 mm in radial position, and 1, 5, 11, and 15 mm in depth.

얼음상태의 수분의 승화에 의한 잠열의 영향으로, 가열관이 공급하는 열량보다 많은 에너지가 상변화에 사용되어 피건조물의 현열을 빠르게 감소시키기 때문에 생기는 현상이다. 진공동결건조기의 응축부 온도는 건조실의 온도보다 더 저온으로 유지되기 때문에 응축부에 형성되는 포화압력이 더 낮다. 따라서 실험의 초기에 응축부와 건조실을 연결하는 수증기의 통로를 여는 순간 건조실의 압력은 포화압력 이하로 떨어져 순간적으로 건조가 시작된다.

바이얼 내부의 한 지점에서의 온도변화는 건조가 시작되는 순간 급격히 감소하여 거의 일정한 저온을 유지하다가 다시 급격히 상승하는 경향을 보인다. 동결층의 온도는 승화잠열 및 건조층에 비해 큰 열전도도의 영향으로 승화경계면의 온도와 거의 같은 저온으로 유지된다. 따라서 온도의 측정점이 동결층에 위치하는 동안은 저온으로 유지된다. 그러나 일단 온도의

측정점을 승화면이 지나고, 측정점이 건조층에 위치하게 되면 온도가 급격히 상승하게 된다. Fig. 6에서 측정점의 깊이가 깊을수록 승화면이 지나가는 시점이 늦어지고 그 결과 저온으로 유지되는 시간이 길어짐을 확인할 수 있다. 또한 같은 깊이에서의 온도변화의 결과로부터 벽면근처에서 승화면이 대체로 빠르게 온도 측정점을 지나감을 유추할 수 있다.

Fig. 7은 Fig. 6에서 보여진 실험결과를 바이얼의 중심부에 대하여 z-방향으로 배열하여 놓은 그림으로, 여러 실험 횟수에서 얻어진 온도이력을 종합하여 그린 그림이다. 그림에서 깊이방향으로 갈수록 온도가 점점 더 긴 시간 후에 급격히 증가하고, 그때의 승화온도도 점차로 증가하는 경향을 보여준다. 이것은 깊이가 깊어질수록 승화경계로부터 표면까지 수증기가 배출되어야 하는 통로가 길어지기 때문이다. 즉 수증기의 이동에 저항하는 물질저항이 점차로 커지게 되어 그 결과로 더 높은 압력차가 필요하기 때문에 높은 승화온도가 필요한 것이다.

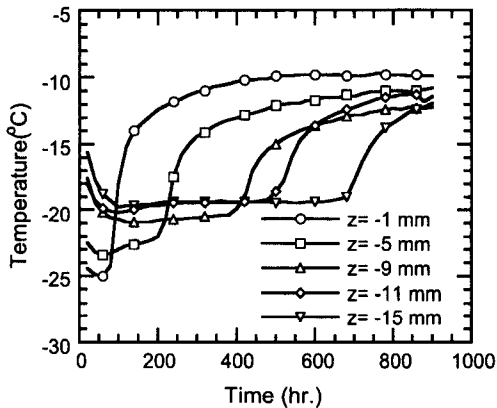


Fig. 7. The histories of temperature at different depth along the center line of a vial.

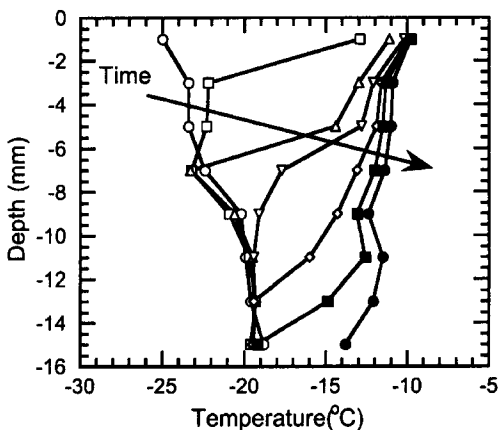


Fig. 8. The temperature distribution in z-direction along the center line ( $r=0$ ) at 1, 3, 5, 7, 9, 11, and 13 hours.

온도분포

전 절에서는 각각의 실험횟수에서의 온도이력을 보

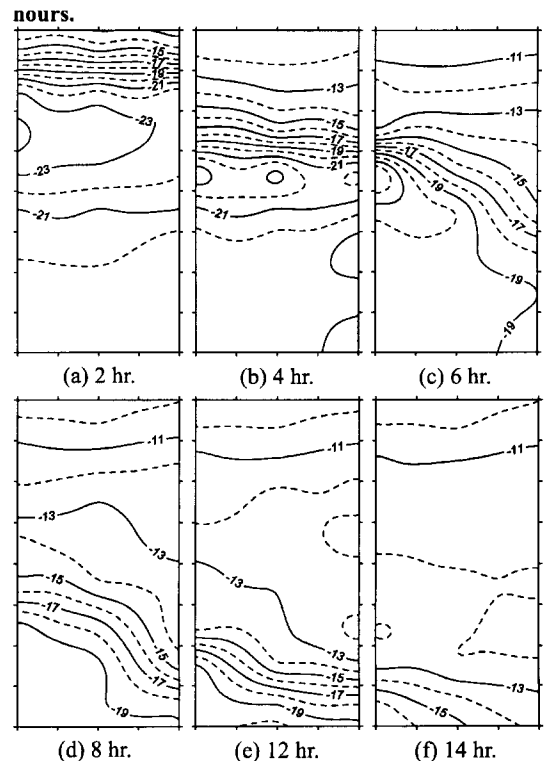


Fig. 9. The reconstructed two dimensional temperature distribution of the skim milk in a vial.

여주었다. 본 절에서는 이전의 실험결과로부터 각 시간에서의 온도분포의 결과를 확인한다. 온도분포는 본 연구에서 수행한 온도측정 실험들의 공정조건이 서로 동일하므로 재현성이 있다는 가정에 기초한다. 이전 절에서 측정된 온도이력을 z축에 평행한 직선에 대하여 각각의 순간에서의 온도장으로 정리하면 Fig. 8과 같다.

Fig. 8에서 어떤 순간의 온도장에서는 승화경계 근처의 온도가 가장 낮다. 이는 전달된 열량이 대부분 상변화에 사용되므로, 승화경계가 하나의 열싱크(heat sink)로 작용하기 때문이다. 또한 온도분포는 동결층 및 건조층의 각각의 영역 내에서는 거의 선형적인데, 이것은 공정시간이 길기 때문에 온도분포가 거의 준정상적인 거동을 하기 때문이다. 동결층의 온도를 보면 점차 시간이 증가함에 따라 평균온도 또한 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 여기서 화살표는 시간의 진행을 의미한다.

다음으로 Fig. 9에 바이얼 내부 전체의 순간 온도장을 표시하였다. 앞서 설명한 대로 이 온도장은 여러 번의 실험의 결과를 결합하여 얻은 결과로 각각의 실험에 재현성이 존재한다는 가정하에 얻은 그림이다. Fig. 9에서 온도분포는 표면쪽으로 더 온도가 높아지는 불규칙한 분포를 보여준다. 이것은 1차원적인 트레이에서의 동결건조와는 달리 상당한 양의 열이 바이얼의 옆면으로 침투함을 보여준다. 또한 각각의 시간에서 불규칙적인 온도분포가 관찰되기도 하는데, 이것은 본 연구에서 제시한 온도분포가 여러 횡수의 실험 결과를 종합한 결과이기 때문이다. 비록 그 공정조건을 동일하게 설정하려고 하였으나, 완벽하게 맞출 수는 없다. 또한 완벽하게 동일한 공정조건 하에서 실험을 하였다고 하여도 바이얼 내부의 건조물 자체의 물성이나 특성의 불규칙성 때문에 완전한 재현성은 얻을 수 없다.

몇몇 연구에 의하면, 진공동결건조 중에 피건조물 내부에 건조층으로 둘러싸인 동결층, 즉 코어의 존재를 보고하거나 해석을 수행하기도 하였다(Lombrana *et al.*, 1997). 이러한 현상은 수증기 배출이 피건조물의 윗면 뿐만 아니라 옆면에서도 활발히 일어나는 경우에 주로 나타나며, 따라서 육류나 야채, 과일, 해산물과 같이 용기에 담겨지지 않은 상태로 건조가 수행되는 식품의 진공동결건조에서 접할 수 있다. 바이얼에서의 진공동결건조의 경우 피건조물의 옆면을 통한 물질전달에 상당한 저항이 존재하므로 코어는 잘 나타나지 않는다. 그러나 일단 미 건조된 코어가 생성되면 가열판으로부터의 열전달이 건조층에 의해 저해되어 건조율에 심각한 감소를 초래하거나 심지어 피건조물

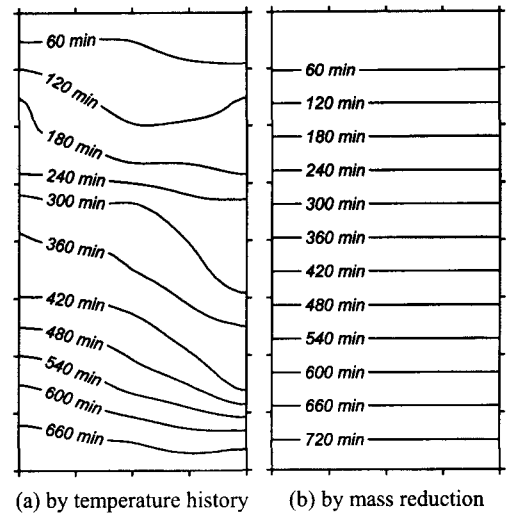


Fig. 10. The configuration of the sublimation interface at each time; comparison between the experiment of drying rate determination.

의 붕괴현상을 가져올 수 있다. 본 실험에서 온도분포를 관찰한 결과, 코어가 존재할 경우 생겨나는 온도분포의 변형은 관찰할 수 없었다.

### 기타 결과

여기에서는 주어진 온도이력 및 온도분포로부터 유추될 수 있는 결과들에 대하여 살펴본다. 각 지점에서의 온도이력의 결과에서, 그 온도의 급격한 상승이 있는 순간을 상경계가 온도 측정점을 지나는 시점으로 생각할 수 있다. 이러한 방식으로 결정된 각 지점에서의 승화경계가 지나는 시점을 다음의 Fig. 10의 (a)에 나타내었다. 이와 함께 Fig. 5에서 측정된 질량감소율로부터 선형으로 가정한 질량감소율의 그래프를 이용하여, 1차원적인 동결건조로 가정했을 때의 상경계의 위치를 Fig. 10의 (b)에 함께 나타내었다.

Fig. 10에서 온도이력으로부터 얻어진 승화경계의 형상은 대체로 벽면에서 조금 빠르게 일어남을 알 수 있다. 이것은 바이얼의 벽면으로부터의 열전달량에 의해 승화가 다소 가속되기 때문이다. 그러나 본 결과는 하나의 바이얼에 대하여 계속적으로 얻어진 결과가 아니기 때문에, 이렇게 생겨난 상경계의 곡률이 더욱 커질지 아니면 반대로 평평해질 지에 대해서는 알 수 없다. 또한 앞서의 Fig. 9에서의 결과와 마찬가지로 불규칙적인 승화경계의 형상은 국소적으로 건조물의 물성이나 특성의 불규칙성으로 나타난 결과로 생각된다.

Fig. 10의 (a)와 (b)의 두 결과에서 상경계 위치 및 형상이 상당한 차이를 보이는 것을 확인할 수 있다.



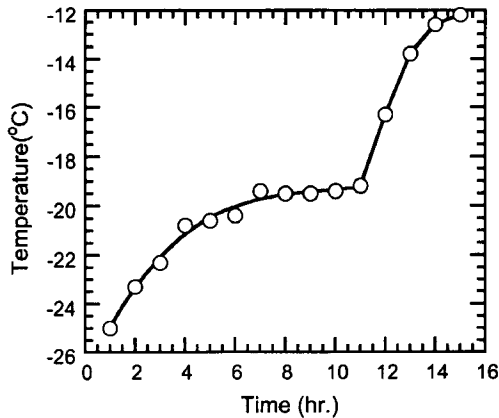


Fig. 11. The sublimation interface temperature inferred by the histories of temperature at different positions.

상경계의 형상의 차이는, (a)의 경우 여러 지점에서 측정된 온도이력을 근거로 결정된 2차원적인 상경계의 형상인데 비하여, (b)는 질량감소율을 기초로 공간적인 상경계의 곡률 등을 무시한 1차원적인 상경계의 형상이므로 이로부터 기인한 차이이다. 상경계의 위치에 있어서의 차이는, 본 연구에서 온도이력이 매 20분 마다 측정되었기 때문에 상경계가 지나가는 시점을 측정된 온도로부터 정확히 결정하는 것에 한계가 있음에 기인하는 것으로 생각된다. 게다가 질량감소율을 직선으로 가정하여 얻은 (b)의 결과도 실제와는 다소 차이가 난다. 실제로 Fig. 5에서 일차건조가 진행되면서 건조율이 점차로 감소하고 있음을 확인할 수 있다.

마지막으로 살펴볼 결과는 각 시간에서의 승화경계의 온도이다. 어떤 시간에서 건조물 내의 온도는 적어도 승화경계에서의 온도보다는 높다. 따라서 각 시간에서 각 지점의 온도이력의 최저온도를 종합하면 그 순간의 상경계의 온도의 변화를 유추할 수 있으며, Fig. 11에 그 결과를 나타내었다. 그림에서 시간이 증가함에 따라서 승화면의 온도가 증가함을 알 수 있으나, 약  $-20^{\circ}\text{C}$  근처에서 승화온도가 거의 고정됨을 알 수 있다. 승화온도의 증가는 앞서 논의한 바와 같이, 건조층의 두께가 커짐에 따라서 물질전달 저항이 커지게 되고 이를 극복하기 위하여 승화경계에서의 필요압력이 커지기 때문이다.

## 결 론

상용 진공동결건조기의 시작품을 대상으로 바이알에 담긴 탈지분유 용액의 진공동결건조 실험을 수행하였으며, 그 결과로 건조율과 각 지점에서의 온도이력을

얻을 수 있었다. 또한, 동일한 건조조건에서 여러 번의 실험을 수행하여 각각의 경우에 실험의 재현성을 확보하고, 그로부터 여러 지점의 온도이력을 종합하여 각 시간에서의 순간 온도장을 얻었다. 그 결과, 건조율과 순간온도장의 결과로부터 본 실험에서 가정한 재현성이 비교적 타당한 가정이었음을 확인하였다. 또한 온도이력의 결과로부터 상경계의 형상 및 승화온도를 추정하였다.

실험결과로부터 바이알의 진공동결건조에서 온도분포 및 승화경계의 형상이 평탄하지 않으며, 바이알의 벽면으로 갈수록 온도가 높아지고 승화경계가 휘어지는 등 불균일한 분포를 가진다는 사실을 확인하였다. 그러나 이전의 연구자들이 관찰하고 예측하였던 동결된 코어의 존재는 본 실험의 공정조건에서는 관찰되지 않았다.

본 연구는 물성이 잘 알려진 탈지분유 용액에 대하여 실험하였으며, 정성적인 경향뿐만 아니라 정량적인 건조율과 온도이력, 온도분포를 제시하고 있다. 따라서 본 실험결과는 바이알에서의 진공동결건조라는 다차원 열 및 물질전달 문제를 해석하는 수치해석 도구의 개발과 검증에 위한 기본 자료로서 사용될 수 있을 것이다.

## 감사의 글

이 논문은 2000년도 두뇌한국21 사업에 의하여 지원되었음

## 문 헌

- Genin, N., F. Rene and G. Corrieu. 1996. A method for on-line determination of residual water content and sublimation end-point during freeze-drying. *Chemical Engineering and Processing*. **35**: 255-263.
- 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.
- 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.
- 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.
- Sadikoglu, H., A.I. Liapis, O.K. Crosser and R. Bruttini. 1999. Estimation of the effect of product shrinkage on the drying times, heat input and condenser load of the primary and secondary drying stages of the lyophilization process in vials. *Drying Technology*. **17**: 2013-2035.
- Schelenz, G., J. Engel and H. Rupprecht. 1995. Sublimation during lyophilization detected by temperature profile and X-ray technique. *International Journal of Pharmaceutics*. **113**: 133-140.
- Sheehan, P. and 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.