

## 동결층소멸을 이용한 동결건조 속도에 관한 연구

### A Study on the Freeze Drying Rate with Frozen Layer

홍 성 선\*, 이 희 명\*\*, 오 창 섭\*\*\*  
S. S. Hong, H. M. Lee, C. S. Oh

#### ABSTRACT

The drying rate in freeze drying was obtained by experiment of garlic moisture contents depending on the drying time. Freeze drying experiment of garlic juice was carried out in vacuum freeze drier of laboratory scale by backface heating, and a mathematical model is also used to simulate the process of simultaneous heat and mass transfer in freeze drying to compare with experimental data.

#### Nomenclatures

- $C_d$  : concentration of water vapor at dried layer (kg-mol/m<sup>3</sup>)  
 $C_i$  : concentration of water vapor at ice front (kg-mol/m<sup>3</sup>)  
 $C_{pw}$  : specific heat capacity of water vapor (J/kg-K)  
 $\Delta H_s$  : latent heat of vaporation of water (J/kg)  
 $K$  : thermal conductivity (W/m-K)  
 $T$  : temperature (K)  
 $L$  : thickness of produce (m)  
 $t$  : time (s or hr)  
 $w$  : mass flux of water vapor (kg/m<sup>2</sup>-s)  
 $x$  : distance (m)  
 $\rho_i$  : density of ice (kg/m<sup>3</sup>)  
 $\delta$  : void fraction of product

#### 1. 서 론

건조란 재료에 함유되어 있는 수분을 제거하는 조작으로 건조에서 유의해야 할 점은 대상재료의 특성에 대한 충분한 검토가 필요하다는 것이다. 특히 재료의 열에 대한 민감성과 함수율 변동에서 발생하는 변동성 등을 유의하여야 하며, 열에 대한 민감한 물질은 열원 온도의 결정이 중요하고 함수율 변동에 따라 변하기 쉬운 물질은 건조용기 크기의 결정이 중요하다고 할 수 있다.

건조장치의 종류로는 통기건조, 분무건조, 회전식건조 및 동결건조 등이 있으며<sup>1)</sup>, 이 중에서 동결건조법은 원료를 빙점 이하의 온도로 동결시켜 그 상태대로 승화에 의해 수분을 제거시키는 방법이다. 3중점 이하의 압력, 온도 범위에서는 얼음과 수증기가 평형을 이루고 얼음에 가해진 열은 승화잠열로 사용되며

\* 충북대학교 화학공학과, 공학박사

\*\* 정회원, 충남공업시험소, 공학박사

\*\*\* 정회원, 한국동력자원연구소, 공학박사

얼음의 온도는 외부 압력에 대응한 일정온도를 유지시키면서 차례로 승화되어 진다. 동결 건조는 저온하에서 수분이 제거되기 때문에 재료의 물리적 성상 및 화학적 성분의 변화가 극도로 적고 다시 수분을 첨가하였을 때 복원성이 좋은 건조제품을 얻을 수 있다는게 특징이다.<sup>2)</sup> 그러므로 동결건조는 커피 등의 즉석 가공식품이나 미생물, 의학, 생문학, 약품 등의 고가 물질을 대상으로 연구가 활발히 진행되고 있으며, 의약관계 건조에는 공업규모에 이르고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup>

빙점 이하의 승화 탈수 원리를 이용한 건조 방법은 1900년대 Shackell<sup>4)</sup>이 혈청의 건조에 적용한 이래 계속해서 많은 연구가 진행되어 면역혈청, 각종 병원균, 바이러스, 효모, 의약품 등 에 관해서 보존성이 우수한 건조제품을 실험적으로 얻는데 성공하였다. 공업적 단계로는 Flosdorf 와 Mudd<sup>5)</sup>가 제 2차대전 중 적십자 사업으로 동결건조에 의한 건조현장의 대량 생산에 주력하였으며 페니실린, 스트랩트마이신 같은 항생물질의 생산에 크게 공헌하였다.

1930년대 일본에서는 의학, 생물학 분야의 동결건조에 관한 많은 연구보고서가 발표되었으며,<sup>6)</sup> 근래에는 구미에서 식품을 대상으로 한 연구가 진행되고 있어 국제식품포지움이나 식품관계 잡지에 많은 결과가 발표되고 있다.<sup>7)</sup>

본 연구는 우리나라에서 많이 생산되고 있는 식품조미료의 하나로 건조후에도 맛과 향의 복원을 꼭 필요로 하는 마늘을 대상으로 건조시간에 따른 건조속도를 동결층에서의 열전달과 건조층에서의 열전달 및 물질전달을 이용한 식과 실험을 통하여 비교 연구함으로써 마늘을 이용한 동결건조 특성<sup>8,9)</sup>을 도출하여 동결건조 활용에 필요한 기초자료를 제공하고자 하는데 그 목적이 있다.

**2 이론적 고찰**

동결건조의 경우도 일반건조<sup>10)</sup>와 마찬가지로 초기단계, 항울건조단계, 감울건조단계로 구분될 수 있으며<sup>2)</sup>, 이러한 건조기간을 고려하

여 Fig.1과 같이 동결층이 소멸되어가는 속도로 건조속도를 판별할 수 있다.

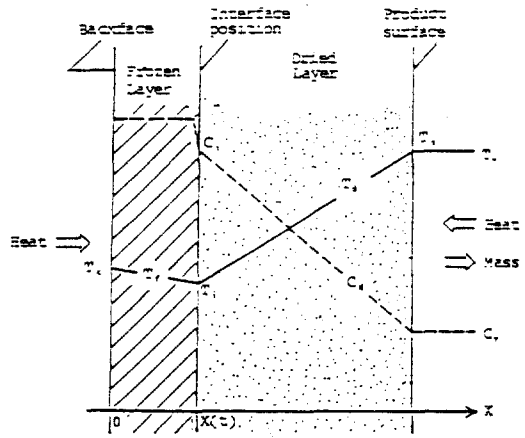


Fig.1 Model of the freeze-drying

Fig.1에서 건조시작후 t시간이 경과한 동결층과 건조층의 경계위치를 X(t)라고 하고, 동결층에서의 열전달과 건조층에서의 열전달 및 물질전달을 고려한 이론적 관계는 다음과 같다.

**2.1 건조층에서의 열전달**

건조층에서의 열전달은 열전도 뿐만 아니라 열대류에 의해서도 일어나며 이때 수증기의 단위면적당 물질 이동속도, W(kg/m<sup>2</sup>-sec)가 어느 지점에서나 일정하다고 하고, 이때 일어나는 열전달은 거의 정상상태(quasi-steady state)에서 이루어진다고 보면 건조층내의 임의점 X(X(t) ≤ X ≤ L)에서,

$$q_x - q_{x+dx} + (C_{pw} \cdot W \cdot A \cdot T_d)_x - (C_{pw} \cdot W \cdot A \cdot T_d)_{x+dx} = 0 \dots\dots\dots (1)$$

- 단, C<sub>pw</sub> = specific heat capacity of water vapor (J/kg-K)
- W = mass flux of water vapor (kg/m<sup>2</sup>-sec)
- T = temperature (K)
- A = area (m<sup>2</sup>)

가 되며,

$$q_x = -k_d A \frac{dT_d}{dx} \dots\dots\dots (2)$$

임의로 열전도도  $k_d$ 가 거리  $X$ 에 관계없이 일정하다고 하면,

$$\frac{d^2 T_d}{dx^2} - \frac{C_{pw} W}{K_d} \frac{dT_d}{dx} = 0 \dots\dots\dots (3)$$

가 된다.

즉, 건조층에서의 열전달 방정식과 경계조건은,

$$\frac{d^2 T_d}{dx^2} - \frac{C_{pw} \cdot W}{K_d} \frac{dT_d}{dx} = 0 \dots\dots\dots (4)$$

$$X = X(t), T_d = T_i \text{ (interface)} \dots\dots\dots (5)$$

$$X = L, T_d = T_s \text{ (surface)} \dots\dots\dots (6)$$

이다.

### 2.2 동결층에서의 열전달

동결층(frozen layer)에서의 열전달은 열대류에 의한 열전달은 거의 존재하지 않고 열전도에 의해서만 일어난다.

$$q_x - q_{x+dx} = 0 \quad (0 \leq X \leq X(t)) \dots\dots\dots (7)$$

동결층에서의 열전도도를  $K_f$ 라 하면,

$$K_f A \frac{d^2 T_f}{dx^2} = 0 \dots\dots\dots (8)$$

이므로 동결층에서의 열전달 방정식,

$$\frac{d^2 T_f}{dx^2} = 0 \dots\dots\dots (9)$$

과 경계조건,

$$X = X(t), T_f = T_i \text{ (interface)} \dots\dots\dots (10)$$

$$X = 0, T_f = T_i \text{ (plate temp.)} \dots\dots\dots (11)$$

이 된다.

### 2.3 건조층에서의 물질전달

물질전달은 건조층에서 일어나며, 임의점  $x$  ( $X(t) \leq X \leq L$ )에서,

$$N_x - N_{x+dx} = 0 \dots\dots\dots (12)$$

가 되며,

$$N_x = -DA \frac{dC_d}{dx} \dots\dots\dots (13)$$

이므로

$$A \cdot D \frac{d^2 C_d}{dx^2} + A \frac{dD}{dx} \frac{dC_d}{dx} = 0 \dots\dots\dots (14)$$

가 된다. 확산계수  $D$ 는 건조층이 대단히 작은 경우 거리에 관계없이 일정하다고 하여

$$\frac{dD}{dx} = 0 \quad \text{이므로,}$$

$$\frac{d^2 C_d}{dx^2} = 0 \dots\dots\dots (15)$$

이 되고, 이때의 경계조건은,

$$X = X(t), C_d = C_i \text{ (interface)} \dots\dots\dots (16)$$

$$X = L, C_d = C_r \text{ (surface)} \dots\dots\dots (17)$$

가 된다.

### 2.4 방정식과 수치해석

건조층의 열전달 방정식과 경계조건에서,

$$T_d = \frac{(T_i - T_s) \exp(\alpha \cdot x)}{\exp(\alpha \cdot x(t)) - \exp(\alpha \cdot L)} + \frac{T_s \exp(\alpha \cdot x(t)) - T_i \exp(\alpha \cdot L)}{\exp(\alpha \cdot x(t)) - \exp(\alpha \cdot L)} \dots\dots\dots (18)$$

단,

$$\alpha = \frac{C_{pw} W}{K_d}$$

이 되고, 동결층에서는,

$$T_f = \frac{T_i - T_c}{X(t)} X + T_c \dots\dots\dots (19)$$

이다. 또한, 건조층의 물질전달에서

$$C_d = \frac{C_r - C_i}{L - X(t)} X + \frac{L C_i - X(t) C_r}{L - X(t)} \dots\dots\dots (20)$$

이 된다.

여기에서  $X(t)$  및  $T_i$ 를 구하면 시간에 따른  $X(t)$ 의 변화속도가 곧 냉동층의 소멸속도가 되며, Fig. 2와 같이 수치해석을 이용한 컴퓨터 시뮬레이션으로  $X(t)$ 의 변화 속도를 구할 수 있다.

### 3. 실험장치 및 실험방법

본 실험에서 사용한 동결건조 장치는 Fig. 3과 같은 OKAWARA SF-02형의 연구개발용 동결건조기이다.

본 장치는 동일시스템에서 예비동결 및 건조가 일괄처리되며, 건조실은 가로로 놓아진

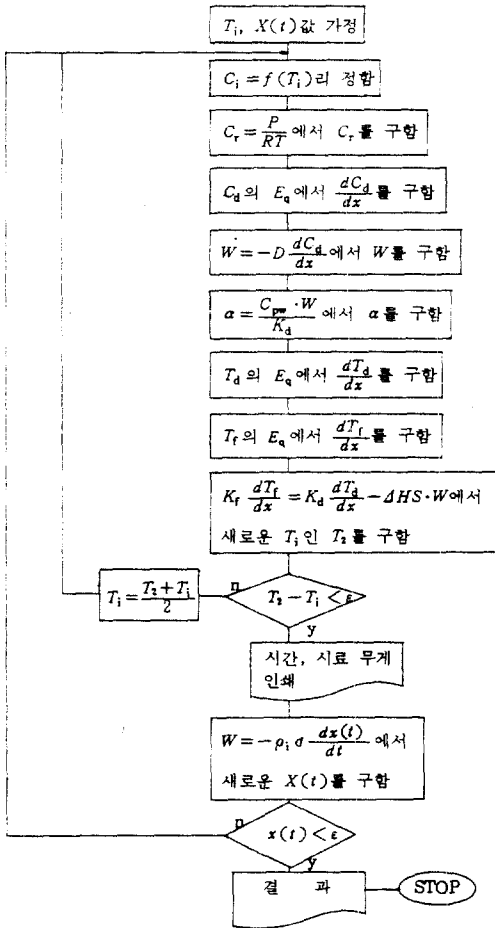


Fig. 2 Diagram of numerical method and solution procedure

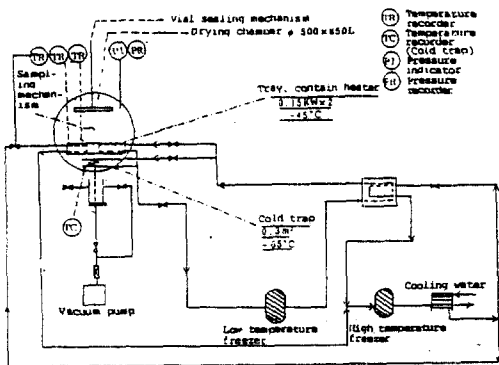


Fig. 3 Flow scheme of experimental apparatus

원통형 (500ID×825 L m/m) 모양으로 내부 재질은 STS 304로 되어 있고, 전면에는 아크릴로 만들어진 원통의 문이 부착되어 있다.

또한 건조실의 내부에는 냉각관 및 전열히터가 부착된 상자형 플레이트(300W×600L×50H m/m)가 설치되어 있어 -60℃까지 냉각이 가능하며 가열온도는 Digital식 Program Controller를 사용, -25℃~+80℃ 범위 안에서 정밀도 ±1℃로 자동제어 된다. 한편 건조실안에는 -65℃까지 냉각되어지는 cold trap이 설치되어 있어서 수증기를 진공중에서 포집하고 공기를 진공계의로 배출시킨다. 이 장치에는 시료채취용 기구가 장착되어 있어서 건조중 임의의 시간에 시료의 채취가 가능하며, 시료 무게를 진공분위기에서 측정하기 위하여 외부를 단열재로 잘 보온시킨 천청(OH-AUS MODEL G 400)을 건조실안의 플레이트 위에 설치하였다. 건조실의 압력은 오일회전 펌프(200liter/min)를 사용 23분내에 대기압으로부터 진공도 10<sup>-3</sup> torr 까지 가능하다.

플레이트의 온도, cold trap의 온도, 시료의 온도는 CA 열전대로, 건조실의 압력은 Pirani 진공계로 건조실안에서 각각 측정되어 타점식 온도 진공기록계에 자동기록할 수 있도록 되어 있다.

실험 아크릴파이프(ID 27m/m) 바닥에 구리판을 접합시킨 다음 평활한 바닥을 갖도록 연마한 시료용기를 사용하였고, 용기의 측면은 열의 유입을 막기 위해 단열재로 단열시켰다.

실험은 시료를 담은 용기를 플레이트 위에 놓고 동결을 시작하여 가열 냉각관의 온도가 약 -50℃에 이르면 cold trap의 냉각을개시한 후 이 온도가 약 -40℃에 이르면 진공펌프를 작동시켜 진공이 걸리도록 하였다. 또한 Digital program controller에 가열 program data를 입력시킨 다음, 진공도가 설정한 압력에 도달되면 플레이트의 온도가 program에 따라 작동되도록 하였다. 건조 과정중 내부에 장치되어진 시료채취봉을 사용하여 천청으로 시료 용기를 이동시켜서 약 5분 간격으로 무게를 측정하였다. 무게측정은 건조실의 전압을 0.1~1.0 torr 범위에서 변화시켜 행하였고, 플레이트의 온도는 -10℃ 및 -15℃로 하였으며 건조실의 내부온도는 0℃로 유지시켰다.

시료의 두께는 시료 용기내에서 5~10mm 가 되는 범위에서 실험하였으며, 실험에서 사용된 재료는 충북 청원군에서 재배된 6쪽 마늘을 수매한 것으로 박피후 가식부분을 마쇄, 60mesh 체로 통과시켜 얻은 고형분의 함량이 30%(wt%)인 즈를 사용하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

본 실험에서 얻어진 건조제품은 표면의 색이 옅은 황색을 띠고 내부 단면은 유백색으로 수직 방향의 방향성을 나타내고 있었으며 수직 및 직경 방향의 수축은 거의 없었다. 또한 제품은 쉽게 분말로 되며 물을 가하면 거의 동시에 용해하였다.

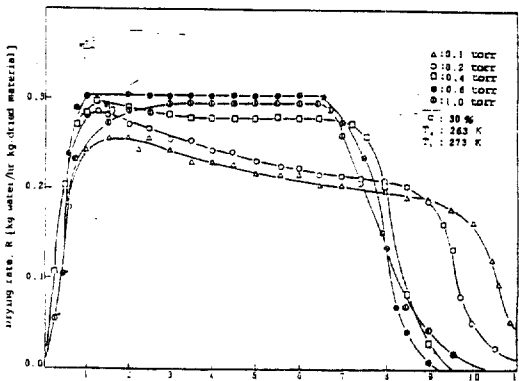


Fig. 4 Drying rate vs. drying time

고형분의 함량이 30%(wt%)인 시료를 사용하여 압력을 변화시킨 건조 속도와 건조시간의 관계를 나타낸 건조 특성곡선은 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 건조는 압력에 관계없이 약 1시간까지는 초기단계를 이루며 이후 건조 특성을 나타내는 항을 건조기간은 압력에 따라 서로 다르게 나타나며 1.0 torr와 0.6 torr는 약 6시간 30분, 0.4 torr는 7시간 부근에서 감을 건조단계로 바뀌고 있음을 알 수 있다. 그러나 0.1 torr와 0.2 torr는 항을 건조가 뚜렷하게 나타나지 않고 건조속도가 어느 순간에 절정을 이루다가 서서히 감소하면서 감을 건조단계로 전환되어 약 9시간 이후에는 급격히 감소하고 있음을 보여주고 있다. 즉 0.1 torr 및 0.2 torr의 경우에는 정상

기가 거의 존재하지 않고 최대 건조속도를 나타낸 후 완만하게 감을 건조를 지속하고 있다.

이와 같은 현상은 일반적으로 건조 특성곡선이 제품의 종류 뿐만 아니라 가열속도나 진공도(압력)와 같은 건조기의 조작 조건과 밀접한 관계가 있다는 일부 학자들의 주장과도 일치한다.<sup>11)</sup>

또한 일반적으로 압력이 낮을 경우가 압력이 높은 경우보다 건조속도가 빠른 것으로 알고 있으나 그림에서는 오히려 압력이 높은 경우의 건조속도가 더 빠르게 나타나고 있는데, 이것은 Harper<sup>12)</sup> 등이 밝힌 바와 같이 본 실험의 영역인 0.1 torr~1.0 torr에서는 전이영역이 존재하며 물질이동,  $W(\text{kg}/\text{m}^2\text{-sec})$ 는 경계면에서 온도와 경계면에서의 수증기 압력, 그리고 농도, 확산계수 등과 상호 연관성을 갖기 때문으로 판단된다.

즉 압력이 낮은 경우 확산계수는 커지나 열전도도는 작아지기 때문에 물질이동,  $W(\text{kg}/\text{m}^2\text{-sec})$ 가 어느 지배를 받느냐에 따라 달라지기 때문이며 이 영역에서 건조속도는 압력이 증가함에 따라 증가한다는 일부 학자들의 주장과도 비슷하다.<sup>13, 14)</sup>

Fig. 5와 Fig. 6은 동결층이 소멸해 가는 속도를 시간에 따라 표시한 것으로 수치해석에 의한 컴퓨터 시뮬레이션과 실험치와 비교 검토한 것이다.

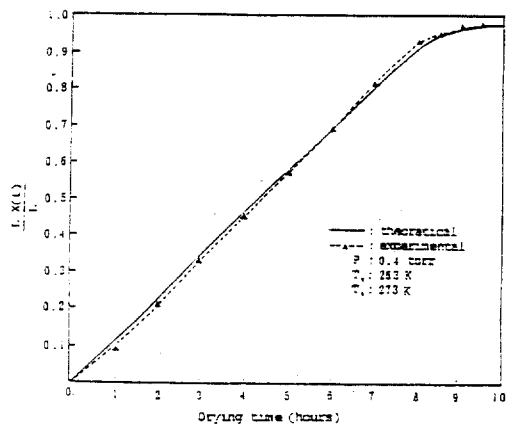


Fig. 5 Comparison of retreating on theoretical and experimental drying time(P=0.4 torr)

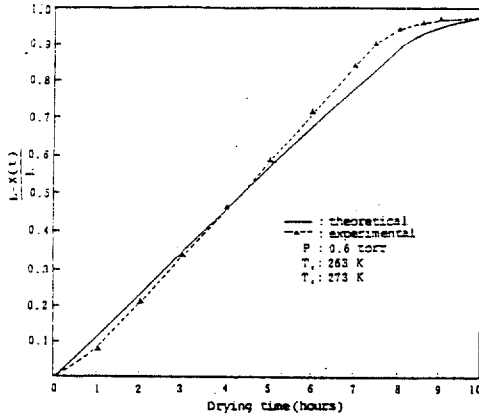


Fig.6 Comparison of retreating on theoretical and experimental drying time ( $P=0.6$  torr)

실험치와 이론치는 대체로 같은 경향성을 보이면서 거의 유사하게 나타나고 있으며 동결 건조의 속도는 동결층의 소멸속도를 고려한 열전달과 물질전달의 상관관계로 표시할 수 있음을 보여주고 있다. 그러므로 수치해석에 필요한 정확한 자료만 주어진다면 건조장치 설계에서나 조작조건에 본 모델의 적용이 가능한 것으로 판단된다.

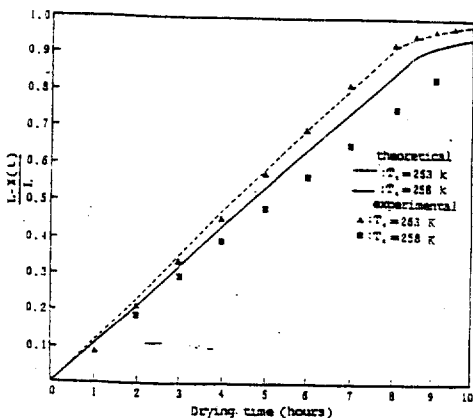


Fig.7 Comparison of retreating on theoretical and experimental drying time at different plate temperature ( $P=0.4$  torr)

즉 수치해석의 결과는 실험의 횡수나 조건을 줄일 수 있으며 보다 객관적으로 접근할 수 있다. Fig. 7은 plate 온도를 변경한 경우 동결

층의 소멸속도를 시간에 따라 변화하는 과정을 서로 비교하였다. 그림에서와 같이  $T_c(K)$ 가 낮은 경우 이론치나 실험치 모두 높은 경우보다 동결층 소멸속도가 늦음을 알 수 있으며, 본 실험에서는  $T_c$ 가 낮은 경우 동결 건조 시 건조속도가 높은 경우보다 건조속도가 늦음을 보여주고 있다.

## 5. 결 론

마늘을 이용한 동결 건조속도에서 플레이트 온도를 263K 또는 258K, 건조실의 온도를 273K로 하고 압력을 변화시키면서 측정된 실험결과와 모델을 이용한 수치 해석의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 동결 건조에서 동결층의 소멸속도를 이용하여, 동결층에서의 열전달 및 건조층에서의 열전달과 물질전달을 이용한 수치모사는 실험치와 같은 경향성을 보이면서 비교적 일치하고 있었다.

2) 동결 건조에서 항을 건조기간과 감을 건조기간의 구별은 동일 시료일지라도 조작조건이 다른 경우에는 서로 다르게 나타남을 알 수 있고, 본 연구에서는 0.1~0.2 torr 에서는 항을 건조단계가 뚜렷이 나타나지 않고 어느 순간에 최대속도를 나타낸 후 완만하게 감을 건조를 계속하고 있음을 알 수 있었다.

3) 플레이트 온도가 서로 다를 경우에서도 실험결과와 수치모사는 대체로 같은 경향성을 보였으며 플레이트 온도가 낮은 경우(258K)의 건조속도가 높은 경우(263K)보다 늦은 것으로 나타났다.

## 참 고 문 헌

1. Mujumdar, A. S., Handbook of Industrial Drying, Dekker, New York and Basel, 295-325 (1987).
2. Mellor, J. D., Fundamental of Freeze Drying, Academic Press, London, 16-337 (1987).
3. 김창목, 이상필, 식품·의약품에 있어서 동

- 결건조기술의 이용, 산업연구원(1987).
4. Shackell, L. F., "An Improved Method of Desiccation with some Application to Biological Program," *Am. J. Physiol.* 24. 325(1909).
  5. Flosdorf, E. W. and Mudd, S., "Procedure and Apparatus for Preservation of in "lyophile" form of Serum and other Biological Substances", *J. Immunol.*, 29. 389(1935).
  6. 신호일, 건조장치, 대광서림, 342(1981).
  7. Raghavan, B., Abraham, K. O. and Shankaranarayana, M. L. "Chemistry of Garlic and Garlic Products", *J. Sci. Ind. Res.*, 42. 401-409(1983).
  8. 홍성선, 이희명, 오창섭, "동결건조의 건조속도에 관한 연구", *에너지 R & D*, 11(1), 75-88(1989).
  9. 홍성선, 이희명, 송현갑, "마늘의 동결건조 특성에 관한 연구", *한국농업기계학회지*, 13(4), 38-45(1988).
  10. Keey, R. B., "Drying Principles and Practice, Pergamon Press, 178-203(1972).
  11. Yoshitada Suezawa and Sukeharu Kawamura, "The Mechanism of Freeze-drying", *Chem. Eng.(Jpn)*, 22(5), 258-263(1958).
  12. Harper, J. C. and Tappel, A. L., *Advances in Food Research*, Academic Press, NewYork, Vol.7. 171-234(1957).
  13. Burke, R. F. and Decareau, R. U., *Advances in Food Research*, Academic Press, NewYork(1964).
  14. Sakuma Toshio, "Freeze-Dried Food Stuffs(2)", *Refrigeration (JPN)*, 56(650), 94-110(1981).