

식품의 냉동 건조에서 주기 압력 함수에 대한 연구

문 재 철 · 김 수 호 · 황 갑 성* · 홍 성 선

충북대학교 공과대학 화학공학과, *충청전문대학 환경공학과
(1996년 5월 31일 접수, 1996년 12월 2일 채택)

A Study on the Cyclic Pressure Function in Freeze Drying of Foodstuff

Jae-Choel Mun, Soo-Ho Kim, Kap-Sung Hwang*, and Song-Sun Hong

Dept. of Chem. Eng., Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 360-763, Korea
*Dept. of Environmental Eng., Chungcheong College, Chungbuk 368-890, Korea
(Received May 31, 1996, Accepted December 2, 1996)

요 약 : 냉동 건조에서 주기적 압력 함수의 이용은 정압에서의 건조 속도보다 더 효과적으로 나타났다. 이러한 공정의 궁극적인 목적은 건조 시간을 감소시킴으로써 에너지 비용을 줄이는데 있다. 이 연구에서 건조 시간을 감소시키기 위해 주기적 압력 함수에 대한 개념을 도입하여 건조 속도에 영향을 미치는 인자들—펄스의 형태, 압력 진폭의 크기, 중간 시간의 길이—에 대한 영향을 고려하였다. 건조 온도는 항상 20°C로 일정하게 유지하였다. 그리고 펄스의 형태는 일정한 압력의 형태보다 저압에서 고압으로 압력을 변화시키는 주기를 주는 것이 더 유리함을 알 수 있었다. 또한 펄스의 진폭크기는 작을수록 그리고 중간 시간은 길수록 건조 속도가 상당히 증가되었다.

Abstract: We show that the usage of the cyclic pressure function in the freeze drying is more effective than the drying rate of the constant pressure process. The ultimate object of this process is to reduce energy costs by shortening the drying time. In this work, the concept of cyclic pressure function to decrease the drying time and the effects of the following factors on drying rate are considered ; pulse type, size in amplitude of pressure, size of intermediate time. Temperature for drying has always been maintained constantly at 20°C and the pulse type could have found to give useful results than the constant pressure by altering chamber pressure from low pressure to high pressure Also, when the amplitude of the pulse is 0.4 torr and the intermediate time is six hour the drying rate was increased considerably.

1. 서 론

냉동 건조는 삼중점 이하의 온도와 압력하에서 동결된 물질내의 수분을 제거하는 방법이다[1, 2]. 이 방법은 시료내에 있는 시료의 성분들을 변성시키지 않고 장시간 동안 물질을 보존하고 고부가가치의 제품을 생산하기 위해 개발되었다. 또 다른 목적은 냉

동 건조시 일어나는 물리적, 화학적 현상을 정확히 해석함으로써 건조 속도를 증가시키고 이렇게 함으로써 짧은 시간내에 많은 양의 제품을 생산하려는 것이다.

냉동 건조에서 화학적·물리적 현상은 운동량, 열, 물질 전달과 밀접한 관계를 가진다[3]. 그 중 냉동 건조에서 가장 중요한 현상은 열전달이며 건조가 진

행되어질 때 제거되는 수분의 운동량은 매우 빠르기 때문에 높은 유도력을 가지는 저압에서 운동량의 영향은 중요하지 않다. 그리고 고려되어야 할 또 다른 인자는 수분의 화학적·물리적 상태로써 시료의 조성은 건조 속도에 대한 수분의 영향을 알아보기 위해 측정되어야만 한다. 시료들은 대부분의 수분과 작은 분율의 고체로 구성되어 있다. 시료가 가지는 수분의 상(phase)은 두 가지 형태인 결합수와 자유수 상태로 존재한다.

자유수는 시료에서 고체와 매우 약한 물리적 결합을 하고 있으며 이것은 항울기간에서 쉽게 제거되어지며 시료 내부에 있는 대부분의 수분이 이에 해당한다. 결합수는 고체에 흡착된 형태로 존재하며, 이러한 상(phase)을 제거하기 위해서는 많은 양의 에너지가 필요하며 시료 내의 물질 상태가 알려져야 하며 전체 건조 시간에 대해 매우 큰 기여를 한다[4, 5].

냉동 건조에 대한 최초의 연구는 미생물학적 연구 목적으로 시료의 제조 과정에서 물리적 탈수 방법을 이용한 Altmann에 의해 수행되어졌다[6]. Triebe와 King은 냉동 건조에서 열전도 속도에 영향을 미치는 인자들에 대해 연구하였다[7]. Sheng과 Peck는 제품 내의 모든 결합수는 물론 얼음을 제거하는데 필요한 시간을 설명하기 위해 냉동 건조 모델을 개발하였다[4]. 그리고 그들은 정확한 실험 자료에 대한 건조 속도를 예측하였다. Mellor는 주기적 압력 함수의 조작과 건조 공정에 대한 경제성과 응용성에 관련된 많은 문헌과 논문을 발표하였다. Liapis, Marchello 그리고 Millman은 냉동 건조 공정에 관한 승화 모델을 제시하였으며, 이 공정에서 다양한 조작 정책을 도입하여 공정을 해석하였고, 또한 냉동 건조기의 설계와 조작에 관한 많은 연구를 수행하였다[8, 9].

냉동 건조법은 시료의 변성에 대해 치명적인 약점을 가지는 제품을 장기간 동안 보존하기 위해 이용되었다. 냉동 건조에 의해 생산된 제품은 구조적으로 매우 단단하며, 낮은 밀도와 박테리아에 대한 높은 저항성을 가진다. 그리고 건조하기 전에 가지고 있던 맛, 향, 그리고 영양소에 대한 변화가 적으며, 물에 대한 복원력이 우수하다[10].

그러나 냉동 건조는 건조실 내의 압력을 상당히 낮은 압력으로 감소시키기 위해서는 상당히 긴 시간이 필요하며, 결국 에너지의 측면에서 많은 문제점들을 야기시킨다. 에너지 소모를 줄이기 위해 냉동 건조의 근본적인 문제인 건조 속도를 증가시킴으로써 건조

시간을 감소시키는 것이 큰 관심의 대상이 되고 있다. 일반적으로 건조 공정의 공정 변수들—온도, 압력 등—을 일정하게 유지하는 Near-Optimum method가 냉동 건조의 기술적인 방법으로써 선택되어졌다[11]. 그러나 이런 방법은 일반적으로 건조실의 압력이 작을수록 건조 속도가 증가하기 때문에 저압을 장시간 유지하는 것이 건조에 유리하나 이러한 방법에서 건조시 많은 에너지 비용이 소요되기 때문에 건조 기간내 압력을 낮게 유지한다는 것은 상당히 비효율적이다.

따라서 본 연구에서는 냉동 건조시 에너지의 소모가 많다는 문제점을 해결하기 위해 건조 속도를 증가시킬 수 있는 여러 가지 방법들이 고려되었다. 이들 중 주기적 압력 함수를 선택하여 건조 속도를 증가시킬 수 있는 최적의 주기적 압력 함수를 구하기 위해 압력의 진폭, 중간 시간(Intermediate time) 등의 인자들을 변화시키면서 건조 속도에 대한 영향을 고려하였다.

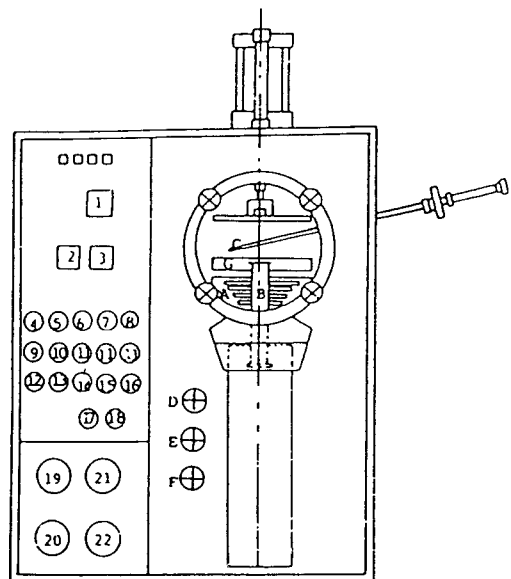
2. 실험

2.1. 시료 및 실험 장치

실험에 사용한 시료들은 시중에 유통되는 우유를 구입하여 5°C의 온도에서 보관하였고 실험을 진행할 때, 약 2시간 동안 -40°C에서 완전히 얼려진 후 설정 온도와 압력에서 실험을 수행하였다.

시료병은 바닥이 열전도도가 큰 금속이 부착된 원통형의 아크릴 관이다. Fig. 1에 나타난 냉동 건조 장치는 연구 개발을 목적으로 일본에서 제작된 SF-O2 type으로써 건조실, 직사각형의 플레이트, 전기 가열기, 그리고 샘플 채취봉으로 구성되어 있다. 건조실 내에 있는 직사각형의 플레이트에는 cold trap과 전기 가열기가 부착되어져 있으며, 자동적으로 플레이트의 온도를 제어할 수 있고, 여러 범위를 $\pm 1.0^\circ\text{C}$ 이내로 조절할 수 있는 P.I.D controller와 연결되어져 있다. 그리고 플레이트의 냉각은 플레이트에 Mono-type cold trap이 설치되어져 있어 -60°C까지 냉각되어질 수 있다. 이 cold trap은 수분 성분과 건조실내에 존재하는 수증기를 쉽게 응축시킬 수 있다는 점에서 매우 중요한 역할을 한다.

이 장치의 용량은 분당 2ℓ의 속도로 처리되어지고 최대 4ℓ까지 처리 가능하다. 건조실 내 온도와 압력의 측정은 CA 열전대와 Pirani gauge를 이용하



- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Recorder | 13. Freezing Select Switch |
| 2. Vacuum Meter | 14. Vacuum Evacuation Control Switch |
| 3. P.I.D Controller | 15. Sampling Control Switch |
| 4. High Temp. Freezer On Switch | 16. Sampling Control Switch |
| 5. Low Temp. Freezer On Switch | 17. Alarm Stop Switch |
| 6. Vacuum Pump On Switch | 18. Vacuum Control Switch |
| 7. Plate Heater On Switch | 19. High Temp. Pressure Gauge |
| 8. Air Compressor On Switch | 20. High Temp. Pressure Gauge |
| 9. High Temp. Freezer Select Switch | 21. Low Temp. Pressure Gauge |
| 10. Low Temp. Freezer Select Switch | 22. Low Temp. Pressure Gauge |
| 11. Off Switch | |
| 12. Temp. Select Switch | |

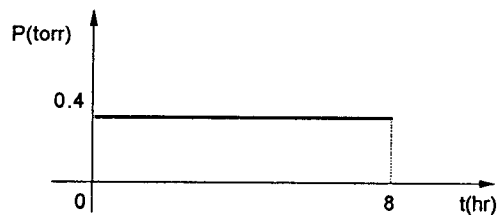
- | | |
|------------------------|-------------------------|
| A. Cold Trap | B. Sampling Bypass |
| C. Sampling Rod | D. Bypass Vacuum Valve |
| E. Air Injection Valve | F. Vacuum Control Valve |
| G. Heating Plate | |

Fig. 1. A Scheme of an Experimental Apparatus for Freeze-drying.

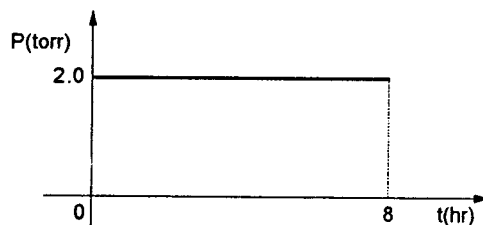
여 자동적으로 기록되어진다. 압력은 실험계획에 따라 수동적으로 조작되어졌으며, 플레이트 온도는 PID controller 내에 프로그램을 입력한 후 자동적으로 제어되어졌다.

2.2. 실험 방법

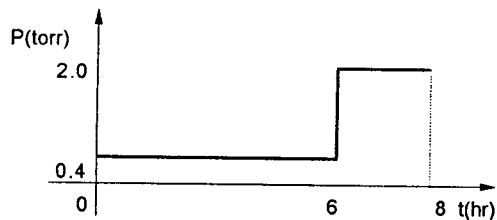
건조실의 온도는 20°C로 실험 내내 일정하게 유지하였으며, 여러 일정한 압력에 대해서 최대 냉동 건조 속도를 결정하기 위한 실험에서 건조실의 압력을



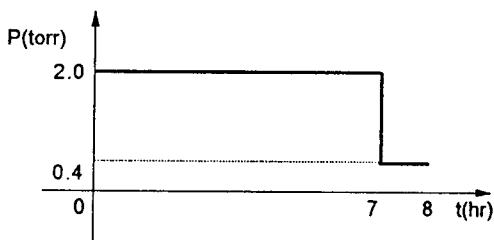
(a) Constant pressure—0.4torr



(b) Constant pressure—2.0torr



(c) Pressure function ; 0.4torr—2.0torr



(d) Pressure function ; 2.0torr—0.4torr

Fig. 2. A schematic diagram of the cyclic pressure function.

각각 0.1torr, 0.4torr, 0.8torr, 2.0torr에서 수행하였다. 여기서 최대 건조 속도를 나타내는 압력을 선택하여 다음의 실험 단계에서 이용하였으며 이때 최적의 건조 곡선은 시료의 수분이 평형 습기 함량에 도달되어질 때의 시간을 측정함으로써 결정하였다.

또한 건조실의 압력에 대한 최적의 압력 함수를 결정하기 위해 Fig. 2에 도식화되어진 것처럼 여러 형태의 압력 함수에 대해 냉동 건조 속도의 영향이 고

러되어졌고, 이 주기 함수는 최대 압력이 2.0torr로 고정되어졌으며 가장 낮은 압력은 0.4torr로 제한하였다.

위에서 건조실의 압력에 대한 최적의 함수를 선택하였으며, 주어진 압력 함수들 가운데 최대의 냉동 건조 속도를 보이는 압력 함수를 선택하였으며, 이 압력 함수를 최적화하기 위해 냉동 건조 과정에서 압력의 전이가 일어나는 중간 시간(Intermediate time)과 압력차(진폭)를 변화시키면서 냉동 건조 속도에 대한 영향을 조사하였다. 여기서 압력의 전이가 일어나는 중간 시간(Intermediate time)을 각각 2시간, 4시간, 7시간, 8시간으로 변화시키면서 냉동 건조 속도에 대한 영향을 조사하였으며, 주어진 압력의 함수에서 압력차(진폭)에 대한 냉동 건조 속도의 영향을 조사하기 위해서 일정한 압력에서 가장 빠른 냉동 건조 속도를 보이는 압력을 기준으로 하여 주어진 중간 시간에서 초기 압력과 최종 압력사이의 압력차(진폭)가 각각 0.4torr, 1.0torr, 1.6torr의 값을 갖도록 하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

냉동 건조 속도에 대해 주기적 압력이 미치는 영향에 대해 조사되어 졌으며 각각의 조건들에 대해 건조 속도는 다르게 나타났다. 시료는 대부분의 물과 단백질, 유지방, 그리고 나머지 미네랄 등으로 구성되어 있으며 이들은 물리적·화학적 결합-이온 결합, 공유 결합, Van der waals force 등-을 하고 있다. 이때, 수분은 유도력(진공도)의 세기가 클수록 쉽게 제거되어 진다. 이러한 관점으로부터 압력의 영향이 냉동 건조에서 주요 인자로 고려되어질 것이다.

Fig. 3은 여러 일정한 압력에 대해서 건조 시간에 따른 수분 함량 백분율에 대한 건조 곡선을 보여주고 있다. 냉동 건조는 각각 0.1torr, 0.4torr, 0.8torr, 2.0torr의 건조실 압력에서 수행하였다. 냉동 건조에서 건조실의 압력은 각각 압력이 0.4torr보다 작고, 0.8torr보다 큰 영역 그리고 0.4torr보다 크고, 0.8torr보다 작은 영역으로 나뉘어졌으며, 0.4torr보다 크고, 0.8torr보다 작은 압력 범위에서의 시료의 수분 함량은 압력이 0.4torr보다 작고, 0.8torr보다 큰 압력 범위에서 보다 더 빠르게 감소되었으며, 이 범위에서 약 5시간 부근에서 냉동건조 곡선의 기울기가 감소되었는데, 이 시간은 항울 건조기에서 감울 건조기로 전이되는 시간이고, 이때까지 제거된 수분의 양은 전

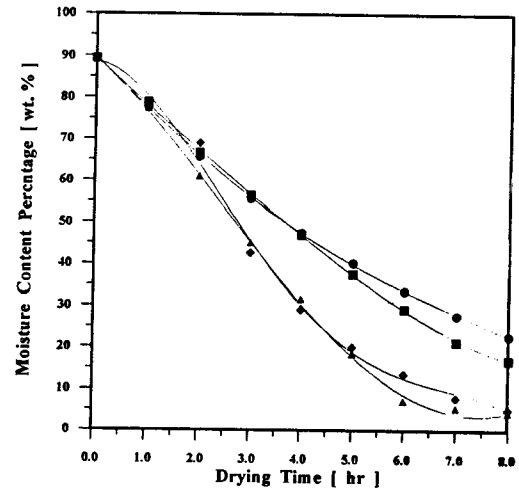


Fig. 3. Curves of drying time vs. moisture content percentage with the variety of the constant pressure[■ : P=0.1torr, ▲ : P=0.4torr, ◆ : P=0.8torr, ● : P=2.0torr].

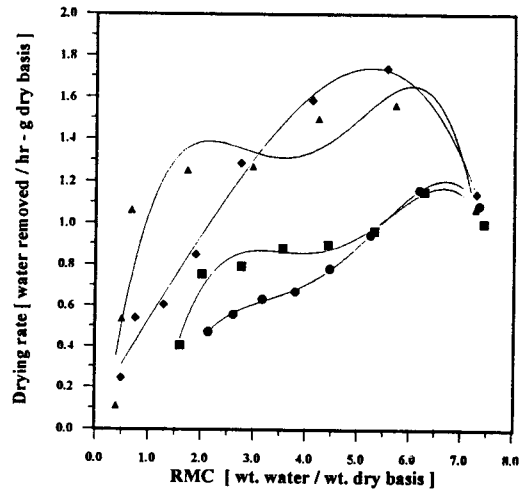


Fig. 4. Curves of residual moisture content vs. drying rate with the variety of the constant pressure[■ : P=0.1torr, ▲ : P=0.4torr, ◆ : P=0.8torr, ● : P=2.0torr].

체 수분 함량의 약 80%에 해당되며, 세공 속에 존재하는 자유수이다. 일반적으로 전체 수분량에 대한 시료 속에 포함된 자유수의 양을 고려해 볼 때 이를 자유수로 간주하는 것은 매우 타당하다[4].

Fig. 4는 여러 일정한 압력에서 잔유 수분 함량에

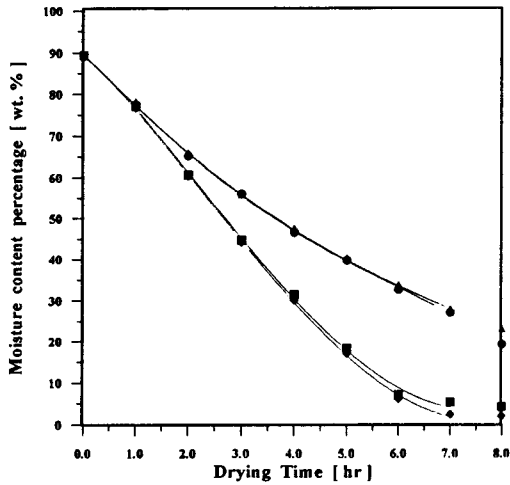


Fig. 5. Curves of drying time vs. moisture content percentage with the various type of pressure function[■ : P=0.4torr, ▲ : P=0.2torr, ◆ : P = 0.4torr(6hr) - 2.0torr(2hr), ● : P = 2.0torr(7hr)-0.4torr(1hr)].

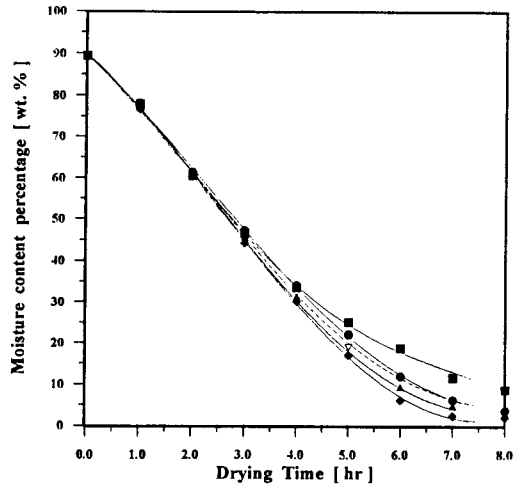


Fig. 6. Curves of drying time vs. moisture content percentage with the variety of the intermediate time[■ : 0.4torr(2hr)-2.0torr(6hr), ▲ : 0.4torr(4hr)-2.0torr(4hr), ◆ : 0.4torr(6hr) - 2.0torr(2hr), ● : 4.0torr(7hr)-2.0torr(1hr), ▼ : P=0.4torr(Const.P)].

다른 건조 속도 곡선을 나타내고 있다. 이 곡선에서 시료 속에 존재하는 수분이 고형물에 흡착되어 있는 수분인 결합수가 제거되어지는 건조시작 후, 약 5 시간에 해당하는 잔유 습기 함량의 값이 약 3.00 이하의 경우에는 0.1torr를 제외하면 유도력(진공도)이 크면 클수록 건조 속도가 더 빠르게 나타남을 알 수 있다. 여기서 0.1torr의 경우 냉동 건조 속도가 더 느려지는 것은 매우 낮은 건조실의 압력에서 수분의 물질 전달 속도는 상당히 감소되어 진다고 사료된다. 또한 건조실 내의 유도력(진공도)이 너무 커도 수분의 열전달 저항이 커져 오히려 건조 속도가 느려짐을 알 수 있다.

Fig. 5는 다양한 형태의 압력 함수에 대해서 건조 시간에 따른 수분 함량 백분율에 대한 건조 곡선을 보여주고 있으며, 이 곡선들은 각각의 함수에서의 최대 냉동 건조 속도를 나타내는 곡선을 비교하여 나타내었다. Fig. 5로부터 압력 함수는 냉동 건조가 진행되는 동안 낮은 압력에서 높은 압력으로 변하는 double function이 보다 빠른 냉동 건조 속도를 보이는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 압력의 전이가 일어나는 여러 중간 시간(Intermediate time)에 대해서 건조 시간에 따른 수

분 함량 백분율에 대한 곡선을 보여주고 있다. 함수의 형태는 저압(0.4torr) 주기를 6시간 동안, 고압(2.0torr) 주기를 2시간 동안 유지하는 형태의 압력 함수에서 상당히 빠른 냉동 건조 속도를 나타내었다. 압력의 전이가 일어나는 중간 시간(Intermediate time)에서의 변화에 따른 냉동 건조 속도에 대한 영향은 어떤 다른 인자보다 상당히 크게 나타났으며, 이는 주어진 압력 함수에서 냉동 건조 속도에 영향을 미치는 가장 중요한 변수임을 알 수 있다. 따라서 건조 속도는 이러한 압력의 전이가 일어나는 중간 시간에 상당히 밀접한 관계가 있으며, 냉동 건조 속도는 저압 주기를 길게 하고 고압주기를 짧게 하는 것이 더 효과적임을 알 수 있는데, 이것은 저압 주기에서는 열전달 저항이 커 열전달이 억제되며, 역으로 물질 전달 저항은 작아 비록 열전달은 비효율적이거나, 물질 전달 속도가 빠르므로 시료의 표면 근처에 존재하는 자유수의 대부분이 쉽게 제거되어진다고 사료된다. 또한 고압 주기에서는 열전달 저항이 작아 열전달이 유리하기 때문에 열전달에 의한 시료의 세공 내에 존재하는 결합수의 탈착에 필요한 열이 충분히 공급되기 때문이라고 사료된다. 그리고 Fig. 7은 압력

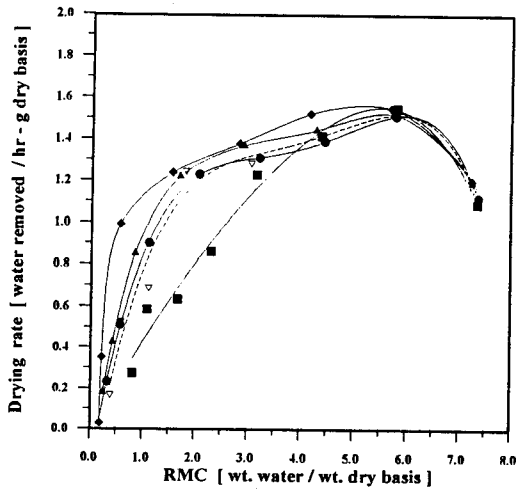


Fig. 7. Curves of residual moisture content vs. drying rate with the variety of the intermediate time [■ : 0.4torr(2hr)-2.0torr(6hr), ▲ : 0.4torr(4hr)-2.0torr(4hr), ◆ : 0.4torr(6hr)-2.0torr(2hr), ● : 0.4torr(7hr)-2.0torr(1hr), ▼ : P=0.4torr(Const. P)].

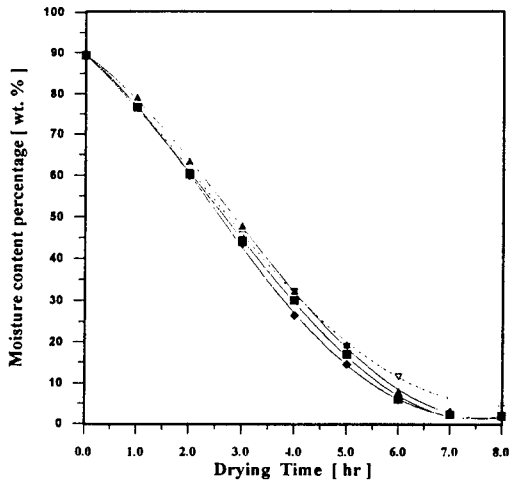


Fig. 8. Curves of drying time vs. moisture content percentage according to the variation of pressure difference (Amplitude) [■ : $\Delta P = 1.6\text{torr}$, ▲ : $\Delta P = 1.0\text{torr}$, ◆ : $\Delta P = 0.4\text{torr}$, ▼ : P=0.4torr(Const. P)].

이 전이되는 중간 시간의 변화에 대해서 잔유 수분 함량에 따른 냉동 건조 속도 곡선을 보여주고 있다.

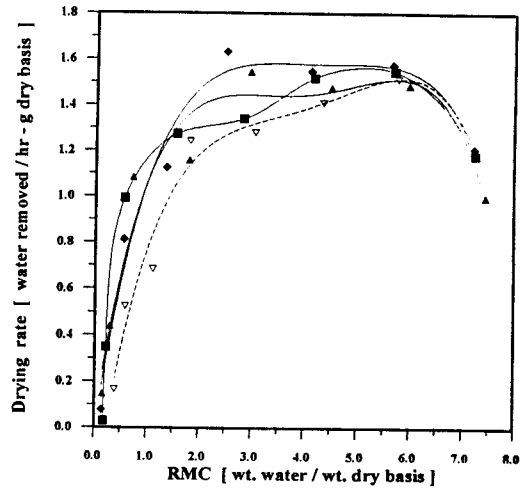


Fig. 9. Curves of residual moisture content vs. drying rate according to the variety of pressure difference (Amplitude) [■ : $\Delta P = 1.6\text{torr}$, ▲ : $\Delta P = 1.0\text{torr}$, ◆ : $\Delta P = 0.4\text{torr}$, ▼ : P=0.4torr(Const. P)].

Fig. 8은 냉동 건조가 진행되는 동안 압력의 전이가 일어나는 최적의 중간 시간(Intermediate time)에서 다양한 압력차(진폭)에 대한 건조 시간에 따른 수분 함량 백분율의 곡선을 보여주고 있다. 이때 수분의 함량은 일정한 압력, 즉 0.4torr에서 보다 상당히 감소되었음을 알 수 있으며, 압력차(진폭)가 0.4torr일 때 건조 속도가 가장 빠르게 나타났음을 알 수 있으며, 예열기, 항울 건조기, 감율 건조기 등의 건조 주기들이 뚜렷하게 구분되어졌다. 또한 Fig. 9로부터 냉동 건조하는 동안 변화된 압력차(진폭)가 0.4torr-0.4torr에서 0.8torr로의 전이되어질 때의 압력차-일 때, 최대 건조 속도를 보여 주었고, 압력차(진폭)가 0.4torr의 경우에서 항울 건조기의 평균 냉동 건조 속도는 1.5g water/hr·g dry basis이었다.

4. 결 론

건조 속도를 증가시킬 수 있는 최적의 주기적 압력 함수를 구하기 위해 압력의 전이가 일어나는 중간 시간(Intermediate time), 압력차(진폭) 등의 인자들을 변화시키며 냉동 건조 속도를 조사하였다. 이때 주기적 압력 함수의 형태를 취하여 수행한 냉동 건조가

일정한 압력에서 수행된 냉동 건조에서보다 더 빠른 건조 속도를 얻었다. 보다 진보된 주기적 압력 함수에 대해서 doublet pulse function이 제안되었다.

그리고 이들에 영향을 미치는 인자들에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다. 첫째, 일정한 온도, 20℃에서 다양한 일정한 압력들에 대한 실험으로부터 건조실의 압력이 감소함에 따라 물질 전달 저항이 큰 0.1torr를 제외하면 건조 속도가 증가함을 보여주었다. 특히 압력이 0.4torr의 경우 가장 빠른 건조 속도를 보여주었다. 둘째, 저압(0.4torr)에서 고압(2.0torr)으로 변화되어지는 doublet pulse function 형태의 압력 함수가 일정한 압력보다 더 효과적이었다. 셋째, 저압 주기를 길게, 고압 주기를 짧게 할수록 건조 속도가 증가하였다. 그리고 저압 주기가 6시간일 경우 최대 건조 속도를 나타냈다. 넷째로, 압력의 진폭 크기는 압력차가 작을수록 냉동 건조 속도는 더 빠르게 나타났으며, 압력차(진폭)가 0.4torr일 때 최대 냉동 건조 속도를 보여주었다.

참고 문헌

1. P. F. Greenfield, "Cyclic-Pressure Freeze Drying", *Chemical Engineering Science*, **29**, 2115-2123(1974).
2. G. L. Gentzler and F. W. Schmidt, "Thermodynamic properties of various water relative to freeze-drying", *Transaction of the ASAE*, 179-182(1973).
3. D. Y. Dyer and J. E. Sunderland, "Heat and mass mechanisms in sublimation dehydration", *Transactions of the ASME, J. of Heat Transfer*, **124**(1968).
4. Tsung-Yao R. Sheng and Ralph E. Peck, "Rates for freeze drying", *AIChE Symposium Series*, **73**(1977).
5. S. A. Goldblith, L. Rey, and W. W. Rothmayer, "Freeze drying and advanced food technology", Academic press, New York(1975).
6. R. Altmann, "Die Elementarorganismen und ihre Beziehungen zu den Zellen", Viet, Leipzig.
7. T. A. Thomas and C. J. King, "Factors influencing the rate of heat conduction in freeze-drying", *I&EC Process Design And Developmnet*, **5**(1966).
8. M. J. Millman, A. I. Liapis, and J. M. Marchello, "Guidelines for the desirable operation of batch freeze driers during the removal of free water", *J. of Food Technology*, **19**, 725-738(1984).
9. M. J. Millman, A. I. Liapis, and J. M. Marchello, "An Analysis of The Lyophilization Process using a Sorption-Sublimation Model and Various Operational Policies", *AIChE* **31**, 1594-1604 (1985).
10. C. J. King, "Freeze Drying of foods", CRC Press, Cleveland(1971).
11. R. J. Litchfield and F. A. Farhadpour, "Cycled Pressure and near-optimal pressure policies for a Freeze Dryer", *J. Food Technology*, **16**, 637 (1981).