

원통형 용기에 담긴 탈지분유 용액의 진공동결건조 : 실험결과와 해석결과의 비교연구

송치성[†] · 남진현* · 김찬중** · 노승탁**
(2001년 7월 31일 접수, 2001년 12월 3일 심사완료)

Vacuum Freeze Drying of Skim Milk Solution in a Cylindrical Container: Comparison of Experimental and Numerical Results

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

Key Words : Vacuum Freeze Drying(진공동결건조), Temperature Distribution(온도분포), Drying Rate(건조율), Finite Volume Method(유한체적법), Moving Grid System(이동격자계), Finite Concept of Spatial Gradient(구배의 유한개념)

Abstract

A vacuum freeze drying experiment of skim milk solution in a cylindrical container is conducted to investigate the multi-dimensional drying characteristics of the process during the primary drying stage. Temperature histories at several positions are measured under the same process condition that is carefully controlled. Then the measured temperature histories at different positions are combined to produce instantaneous temperature distribution fields inside the cylindrical container. Along with the temperature measurement, the mass reduction history of the skim milk solution is also measured. From the measured temperature distribution curved configurations of sublimation interfaces and 2-dimensional heat transfer is inferred. The freeze drying under the present experimental setup is simulated with a calculation program that is based on a finite volume method with a moving grid system. Good agreements between the numerical and experimental results are observed. The present experimental results and the numerical approaches can be useful information in developing the analysis tools for practical vacuum freeze drying processes.

기호설명

\bar{A}_l : 승화경계면의 법선벡터, m^2
 C : 건조층 내의 결합수농도, kg water/kg solid
 C_p : 정압비열, J/kg K
 D_e : 유효 질량확산계수, m^2/s
 $f(T_X)$: 수증기 평형압력, N/m^2
 k : 열전도도, W/m K
 k_d : 결합수 제거율, s^{-1}
 h : 승화경계의 위치, m
 L : 건조물의 높이, m
 M : 분자량, kg/kmol

N : 질량유속, $kg/m^2 s$
 P : 건조층 내의 압력, N/m^2
 q : 열유속, W/m^2
 R : 기체상수, J/kmol K 또는 바이얼의 반경, m
 S : 스위핑(sweeping) 체적, m^3
 T : 온도, K
 t : 시간, s
 V : 승화경계의 이동속도, m/s
 r, z : 좌표, m

그리스문자

ε : 공극률
 ΔH_s : 승화잠열, J/kg
 ΔH_v : 증발잠열, J/kg
 μ : 점도, kg/m s
 ρ : 밀도, kg/m^3
 σ : 스테판-볼츠만 상수, $W/m^2 K^4$

[†] 책임저자, 회원, 한국기계연구원 환경설비연구부
 E-mail : scs1675@mailgw.kimm.re.kr
 TEL : (042)868-7372 FAX : (042)868-7355

* 회원, 서울대학교 대학원 기계항공공학부

** 회원, 서울대학교 정밀기계설계연구소

상첨자

- O : 초기값
- 하첨자
- O : 상부표면값
- e : 유효값 또는 동쪽면
- g : 혼합기체
- L : 바닥면값
- LP : 하부가열판
- UP : 상부가열판
- w : 수증기 또는 서쪽면
- W : 동결건조기 벽면값
- X : 승화경계
- I : 건조층
- II : 동결층

1. 서론

진공동결건조는 영하 및 진공이라는 삼중점 이하의 조건에서의 얼음의 승화를 이용하여 수분을 제거하는 건조공정으로, 피건조물의 물리적, 화학적 성질의 변화를 최소화하면서도 건조 후 수분의 잔류량을 매우 낮게 유지할 수 있는 방법이다.⁽¹⁾

이러한 장점에도 불구하고 진공동결건조의 적용은 진공 및 저온의 공정조건을 유지하는 데 드는 비싼 운전비용 때문에 의약품 및 고급 식품의 건조와 같이 비교적 고가의 제품의 건조에 주로 사용되고 있다.

주사제, 항생제 등을 포함하는 다수의 의약품들은 바이알(vial)이라는 원통형 용기에 담겨져서 동결건조되고 밀봉된다. 바이알에 담긴 건조물의 진공동결건조는 1 차원적인 트레이(tray)에서의 진공동결건조 공정과는 다른 특성을 가진다. 즉, 바이알의 옆면을 통한 복사열전달에 의하여 반경방향의 열전달이 존재하며 동시에 승화경계면이 1 차원적인 평면에서 벗어나 곡면으로 변형되기도 한다. 따라서 이러한 공정의 정확한 해석을 위해서는, 바이알의 옆면에서의 에너지의 유입과 온도분포, 승화면의 변형 등의 다차원 효과를 적절히 처리해야 한다.

바이알이라는 원통형 용기에서의 다차원 효과를 고려한 진공동결건조 공정에 대한 실험적, 해석적 연구는 비교적 근래에 시도되었다. 대부분의 해석적 연구는 이미 트레이에서의 진공동결건조 공정의 1 차원 해석에 성공적으로 적용된⁽¹⁻⁴⁾ 수착승화(sorption-sublimation) 모델을 기반으로 하고 있다. 다차원으로 확장된 수착승화 모델을 이용하여 Sheehan 과 Liapis⁽⁵⁾는 바이알에서의 진공동결건조를 해석하였으며, Mascarenhas 등⁽⁶⁾도 동일한 모델에 대하여 ALE 기법을 이용한 해석방법을 제시하

였다. 최근에 Sadikoglu 와 Liapis⁽⁷⁾는 바이알의 진공동결건조에서 건조물의 수축의 영향을 고려하여 해석하기도 하였다. Lombrana 등⁽⁸⁾은 식품을 대상으로 비교적 간단한 모델을 가지고 진공동결건조 공정을 해석하여 동결층이 건조층에 둘러싸인 코어(core)가 생겨남을 예측하는 등, 바이알 내부에서의 동결건조 현상의 정확한 해석을 위해서는 다차원 해석이 필요함이 대체로 인정되고 있다.

바이알에서의 진공동결건조에 대한 실험은 주로 진공동결건조 전체 시스템에 초점을 맞추어 공정조건에 따른 전체적인 건조율, 피건조물의 평균온도의 결과를 제시할 뿐 바이알 내부의 온도분포나 상경계의 위치에 대한 정보를 제시하는 실험은 드물다. Genin 등⁽⁹⁾은 건조실 내의 위치에 따라 건조율에 상당한 편차가 존재한다는 실험결과를 제시하였으나, 그 원인이나 정량적인 경향을 제시하지는 못했다. 또한 Schelenz 등⁽¹⁰⁾은 바이알의 동결건조 중의 온도변화를 세 가지 깊이에서 측정하여 제시하였고, 또한 엑스레이를 이용하여 승화경계의 형상변화를 측정하였으나 단지 정성적인 경향만을 보여주었을 뿐이다.

진공동결건조 중의 바이알 내부의 온도분포에 대한 정보는 진공동결건조의 메커니즘을 이해하거나 해석방법을 개발하고 그 타당성을 검증하는 데 매우 중요한 역할을 할 것이 기대된다. 따라서 본 연구는 바이알에서의 진공동결건조에서 바이알 내부에 초점을 맞추어 진공동결건조 중의 바이알 내의 온도분포와 건조율의 측정실험을 수행하였다. 이에 덧붙여 다차원 해석프로그램을 개발하여 공정을 해석하고 다차원 해석의 타당성 및 공정의 예측가능성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

실험을 위하여 제작된 배치형(batch type) 진공동결건조기 시작품의 도면 및 부품의 명칭이 Fig. 1 과 Table 1 에 정리되어 있다. 본 연구에서는 에너지 절약을 고려하여 R123, R134a, R23, R14 의 혼합 냉매를 이용한 단일압축기식(single compressor type) 냉동기를 수증기 포집용 냉동장치로 사용하였으며, 수증기 응축부(cold trap)는 3 중 열교환을 이용한 관형 열교환기 형태로 제작되었다.

동결건조기는 피건조물이 내부에서 동결 및 건조되는 건조실(drying chamber), 피건조물로부터 승화 및 증발된 수증기를 포집하는 응축부, 응축부

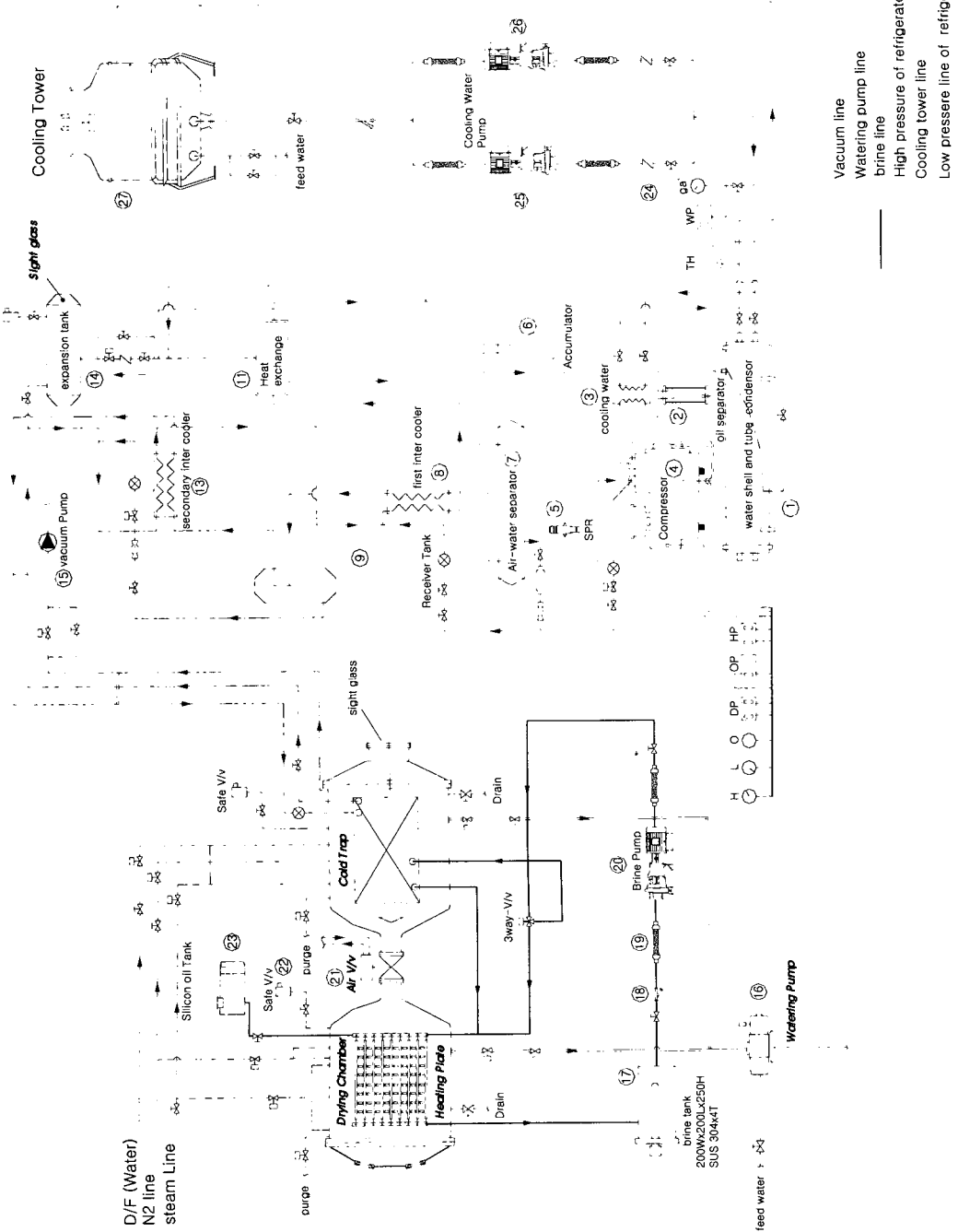


Fig. 1 A drawing of experimental apparatus

Table 1 Specification of parts of experimental apparatus

No	Part	Capacity (Type)
1	Condenser	10 HP (Water cooled)
2	Oil separator	
3	Heat exchanger	3 HP
4	Compressor	15 HP (4DL-1500)
5	Regulator	(KVL-35)
6	Accumulator	5 HP
7	Air/Water separator	5 liter
8	1 st inter cooler	
9	Receiver tank	4 liter
10	Pressure gauge	High/Low
11	Heat exchanger	1"×5/8"×4(M)
12	Pressure S/W	DP/OP/HP
13	Intermediate cooler	1/2 HP
14	Expansion tank	25 liter
15	Vacuum pump	1800 liter/min
16	Water sealed pump	800 liter/min
17	Brine tank	6 liter
18	Strainer	32 A
19	Flexible tube	32 A
20	Brine pump	100 liter/min
21	Pneumatic valve	200 A
22	Safety valve	3 kg/cm ²
23	Service tank	6 liter
24	Check valve	40 A
25	Circulation pump	1000 liter/min
26	Circulation pump	1000 liter/min
27	Cooling tower	15 RT

와 건조실의 온도를 영하의 저온으로 유지시키는 냉동시스템, 건조실의 압력을 진공으로 유지시키는 진공펌프, 진공동결건조기의 상태를 주어진 공정조건에 부합하도록 온도와 압력을 조절하는 제어시스템, 각 부분의 상태를 계측하고 저장하는 계측시스템으로 구분할 수 있다.

Fig. 1의 그림을 참조하여 실험장치의 운전과정을 설명하면 다음과 같다. 압축기(4)에서 압축된 냉동기의 혼합냉매는 유분리기(2)를 거쳐서 응축기(1)에서 물로 냉각되어 혼합가스는 응축된다. 응축기에서 열교환된 물은 냉각탑(27)에서 냉각되어 재순환된다. 예비동결(pre-freezing) 과정에서는 냉동기의 증발부에 해당되는 수증기 응축부에서 냉매가 증발되고 중간냉각기에서 나머지의 냉열을 방출한 후 압축기(4)로 회수되어 냉동사이클의 과정을 반복한다.

건조실은 선반을 가열하거나 피건조물을 살균 처리할 수 있도록 증기라인이 설치되어 있다. 이 증기라인은 수증기 응축부의 제상 등과 같이 응축부에 고온이 필요한 경우에 다시 활용할 수 있도록 설계되었다. 증기에 의한 피건조물의 살균과정을 거친 후 건조실에서 응축된 유출수와 응축부에서 제상시 발생하는 유출수는 수밀펌프(16)를 이용하여 외부로 배출시킨다.

건조실은 가열과 냉각은 브라인펌프(20)에 의해 순환되는 실리콘유의 열전달을 통해 조절된다. 건조실의 냉각은 브라인탱크(17)에 저장된 실리콘유를 수증기 응축부로 순환시킨 후 건조실에 공급하는 과정을 통하여 수행된다. 건조실의 온도가 설정온도에 도달하면 전기적으로 솔레노이드 밸브(3-way solenoid valve)를 작동시켜 응축부로 통하는 유로를 닫은 상태로 실리콘유를 순환시켜 건조실을 일정한 온도를 유지한다. 2 차건조(secondary drying) 과정에서 필요한 건조실의 가열은 브라인탱크(17)에 설치된 전기히터를 가동하여 실리콘유를 가열하고 브라인펌프로 실리콘유를 순환시켜 선반에 열을 공급하는 방식으로 수행된다. 가열시 선반온도 조절은 전기히터의 ON/OFF 제어를 통하여 구현된다.

예비동결 과정에서는 건조실과 응축부를 통하는 유로가 공압밸브(21)에 의하여 차단되어, 수증기 응축부의 압력은 진공펌프(15)의 배기에 의해 설계온도에 해당하는 포화수증기압까지의 진공을 형성한다. 예비동결이 끝나고 1 차건조(primary drying) 과정이 시작되면 건조실과 수증기 응축부를 연결하는 밸브를 열어 건조실 내부를 진공으로 유지시킨다. 압력용기에는 안전을 위한 안전밸브와 건조과정을 감시할 수 있는 창을 설치하였다.

진공동결장치 내부의 진공도 및 온도를 측정하기 위하여 피라니식 진공게이지와 T형 열전대를 설치하였다. 온도측정을 위한 열전대는 피막을 통한 공기의 침투를 방지하기 위하여 실리콘 접착제로 기밀을 유지하였으며 투명한 감시창을 통한 복사 열전달을 방지하기 위하여 실험 중에는 감시창을 완전히 가렸다. 운전중의 냉동기 압력과 각부의 온도는 제어패널에서 모니터링할 수 있도록 하였으며 실험이 끝나면 퍼지밸브(purge valve)를 이용하여 내부의 압력이 대기압이 되도록 하였다.

2.2 실험절차 및 실험조건

온도분포의 측정은 냉동시스템을 정상적으로 가동하여 응축부 온도를 설정온도까지 냉각시키고 선반의 온도를 낮게 유지하여 바이얼에 담긴 피건

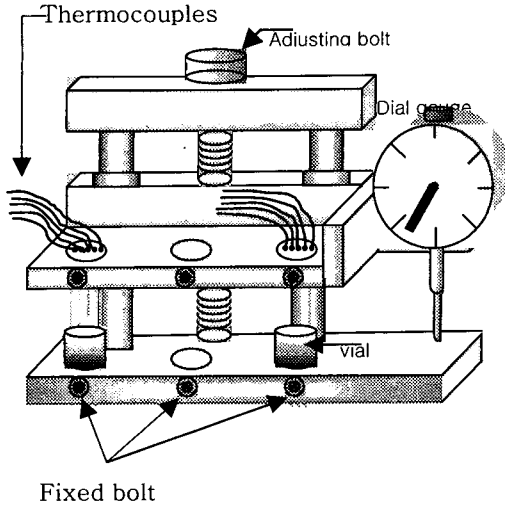


Fig. 2 Experimental setup for the measurement of temperature histories in vials

조물을 급속히 냉동시키는 예비동결 과정으로 시작한다. 피건조물이 완전히 동결되면 진공펌프를 가동하여 건조실의 내부의 압력을 진공으로 감압한 후 건조실과 수증기 응축부를 연결하는 밸브를 열어 1 차건조를 시작한다. 이때 밸브가 열리는 시점을 기준으로 실험 데이터를 획득하고 정리하였다. 본 연구에서는 원통형 용기에서의 1 차건조에 초점을 맞추었기 때문에 예비실험을 통해 검증된, 1 차건조가 확실하게 종료되는 15 시간을 총 실험 시간으로 설정하였다.

Fig. 2 에는 바이얼 내부의 온도분포를 측정하기 위한 측정장치를 나타내었다. Fig. 2 에서 열전대는 건조실 내부의 압력변동과 기계적인 진동에도 움직이지 않도록, 내경 1 mm 의 튜브에 삽입되어 별도의 기구에 고정되었다. 또한 온도측정 위치의 정밀도를 위하여 조정볼트(adjusting bolt)를 이용하여 측정위치를 상하로 조절할 수 있도록 하였고, 각 실험에서의 깊이는 1/100 mm 정확도의 다이얼 게이지를 이용하여 조절하였다.

바이얼 내부의 온도분포는 동일한 공정조건에서 측정된 여러 지점에서의 온도이력을 중첩하여 구하는 방식으로 얻어졌다. 즉 동일한 조건에서 온도 측정점의 깊이를 다르게 설정한 여러 번의 실험을 수행하고 그 결과를 중첩하여 온도분포를 얻는다. 이러한 접근방법의 경우 실제로 실험의 재현성이 존재하는가 하는 문제가 제기될 수 있으나, 본 실험의 결과는 이러한 재현성이 충분히 존재함을 보여주었다. 건조율의 측정은 동일한 실험

Table 2 Experimental conditions and selected properties of skim milk solution used in this study

Properties and conditions	Values
Density of frozen material	1050 kg/m ³
Density of fully dried material	145 kg/m ³
Temperature of plate	-10°C
Temperature of cold trap	-50°C
Pressure of drying chamber	0.7 torr
Pressure of cold trap	0.006 torr
Mass of skim milk in a vial	5 g
Inner radius of vial	9.5 mm
Height of drying material	16.5 mm

조건 하에서 공정을 진행시키다가, 일정한 시간에 도달하면 공정을 중단하고 실험전후의 질량감소를 측정하는 방식으로 진행되었다. 각각의 다른 실험에서 나타날 수 있는 편차를 고려하여 질량감소율은 세 개의 바이얼에 대하여 측정하였다. 전체 실험시간인 15 시간 동안 온도이력은 매 20 분마다 측정하여 기록하고, 건조율은 매 30 분마다 전체 공정을 중단하고 시료를 꺼내어 측정하였다.

본 연구에서 수행한 실험조건은 다음의 Table 2 에 정리되어 있다. 실험에 사용된 모델물질은 탈지분유 수용액으로 다수의 실험 및 수치해석적 연구에서 모델물질로 선택된 바 있다. 그 결과 탈지분유에 대한 물성은 비교적 잘 알려져 있으며, 따라서 본 실험결과가 다른 연구에 이용되기 용이하게 된다.

3. 해석

3.1 문제설정

본 연구에서 고려하고 있는 진공동결건조의 1 차건조 과정의 공정도가 다음의 Fig. 3 에 나타내어져 있다. 1 차건조가 시작되는 시점에서는 바이얼의 내부는 예비동결 과정에서 형성된 동결층만 존재하며 승화경계면의 초기위치는 $h(z, t = 0) = L$ 이다.

1 차건조가 진행되어 건조실의 상태가 삼중점 이하로 유지되면 동결된 자유수(free water)는 승화되어 수증기의 형태로 피건조물 밖으로 배출된다. 승화에 따라 동결층은 점차 소멸되고 승화면은 점점 바이얼의 바닥 방향으로 후퇴하게 된다. 트레이 동결건조의 경우에는 옆면으로부터의 열전달은

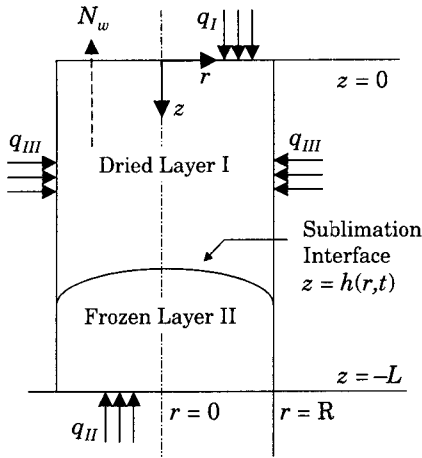


Fig. 3 The schematic diagram of primary drying of the freeze drying process in a vial

무시할 수 있으며 그 결과로 승화경계는 1 차원적인 평면의 형상을 유지한다. 그러나 바이얼과 같은 원통형상의 용기 내에서의 진공동결건조 공정의 경우 옆면으로의 열전달량이 상당히 때문에 승화면은 Fig. 3 에서 보여진 것과 같이 곡률을 가지게 된다. 이러한 다차원적 열전달과 승화경계 형상의 변형으로 인해 바이얼에서의 진공동결건조 공정의 해석을 위해서는 다차원 효과의 고려가 필수적이다.

Fig. 3 에서 보여진 q_I 과 q_{II} , q_{III} 는 각각 바이얼의 상부와 하부 및 옆면에서의 열전달을 의미한다. q_I , q_{II} 는 각각 선반으로부터의 복사와 전도를 통해 피건조물의 표면에 도달한다. q_{III} 는 상하부의 선반 및 건조실의 내벽으로부터 복사에 의한 열전달을 의미하며 트레이의 경우 무시할 수 있는 양이다. 바이얼의 동결건조에 있어서 q_{III} 는 바이얼의 위치와 배열에 의하여 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.^[5]

바이얼의 표면에 전달된 에너지는 건조층과 동결층을 통해 승화경계에 전달되어 수분의 승화에 사용된다. 승화된 수증기는 건조층을 통과하여 피건조물 밖으로 배출된다. Fig. 3 에서 \vec{N}_w 와 \vec{N}_{in} 은 각각 건조층을 통과하여 배출되는 수증기와 공기의 질량유속을 의미하며, \vec{N}_i 는 두 양을 합한 총 질량유속이다.

Fig. 3 에서 보여진 공정을 해석하기 위해서는 열 및 물질전달에 대한 해석과 더불어, 이동하며 변형하는 승화경계와 그에 따라 계속적으로 변화하는 해석대상을 적절히 처리할 수 있어야 한다. 본 연구에서는 Liapis 와 Litchfield⁽²⁾의 수확승화 모

델을 기본으로 하여 열전달 및 물질전달, 승화경계의 이동에 대한 지배방정식을 유도하였다. 또한 차분화를 위해서는 유한체적법과 이동격자계를 이용하여 동결건조 과정을 해석하였다.

3.2 지배방정식

열전달의 지배방정식은 건조층과 동결층이 서로 상이한 특성을 보이므로 각 영역에 대하여 다음과 같이 두개의 방정식으로 표시된다.

$$\rho_{Ie} C_{ple} \frac{\partial T_I}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{N}_i C_{pg} T_I - k_{Ie} \nabla T_I) = \Delta H_v \rho_I \frac{\partial C}{\partial t},$$

for dried layer (1)

$$\rho_{II} C_{pII} \frac{\partial T_{II}}{\partial t} + \nabla \cdot (-k_{II} \nabla T_{II}) = 0,$$

for frozen layer (2)

얼음이 승화된 후 건조층에는 피건조물과 물리적 또는 화학적으로 결합된 상당한 양의 액체상태의 수분인 결합수가 존재한다. 이 결합수는 건조층에서 1차, 2차 건조단계에서 지속적으로 증발하며, 그 증발잠열은 식 (1)의 마지막 항의 생성항으로 나타난다. 계속하여 온도의 초기조건은 다음과 같다.

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

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

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

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

$$q_{III} = h_w (T_w - T_{r=R}) \quad (6)$$

식 (4)에서 F 는 복사의 형상계수를 지칭하며, k_f 는 바닥면에서 전도, 복사를 고려한 열전달 계수를, h_w 는 바이얼의 옆면에서의 열전달 계수를 의미한다. T_{UP} 과 T_{LP} , T_w 의 온도는 각각 상, 하부 가열판에서의 온도 및 건조실 내벽의 온도이다 일반적으로 상하부 선반의 온도는 동일하며 건조실 내벽의 온도는 열전달에 의해 선반온도보다 상온에 근접한 온도가 된다.

다음으로 승화경계에서의 열전달의 경계조건은 에너지 보존을 고려하여 다음과 같이 정리된다.

$$\vec{A}_I \cdot [-k \nabla T - \vec{V} \rho C_p T]_{z=h^-}^{z=h^+} + N_w C_{pg} T_X + \Delta H_s N_w = 0$$

for sublimation interface (7a)

위의 식 (7a)에서 \vec{A}_I 는 동결층에서 건조층을 향하는 상경계면의 법선벡터이다. 위의 식 (7a)를 Fig. 3 의 좌표계에 대하여 정리하면 다음과 같다.

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

위의 식 (7a)에서 보여진 승화경계의 이동속도 \vec{V} 는 다음과 같이 정리되며 반경방향 위치의 함수이다.

$$|\vec{V}| = -\frac{N_w}{\rho_{II} - \rho_I} = \frac{dh}{dt} \tag{8}$$

건조층 내의 수증기의 물질전달에 대한 지배방정식과 결합수의 농도변화에 대한 관계식은 다음과 같다.

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_d C \tag{10}$$

수축승화 모델에서는 분진가스(dusty gas) 모델^[11]에 기초하여 수증기와 공기의 물질전달을 모두 고려한다. 그러나 본 연구에서 고려하는 실험조건에서는 건조실에 존재하는 공기는 수증기에 비해 그 양이나 효과가 무시할 수 있을 만큼 적다. 따라서 해석에는 수증기의 질량보존식인 식 (9)만을 고려하였으며, 식 (9)의 마지막 항은 결합수의 증발에 의한 수증기의 생성항을 나타낸다. 식 (10)은 결합수 농도변화에 대한 관계식으로 k_d 라는 실험상수에 의해 정의되는 비율방정식이다.

위의 식 (9)는 물질전달량, \vec{N}_w 에 대한 구성방정식을 필요로 하는데, 본 연구에서는 유효확산(effective diffusion)의 개념에서 유도된 수증기의 물질전달에 대한 구성방정식을 이용하였다. 이러한 유효확산의 개념은 다른 연구자들에 의해 성공적으로 적용된 바 있다.^[12,13]

$$\vec{N}_w = -\frac{M_w}{RT_I} (D_e \nabla P_w) \tag{11}$$

식 (11)은 유효확산에 의한 수증기의 전달량에 대한 구성방정식이며, 식에서 표시된 D_e 는 유효확산계수(effective diffusion coefficient)이다. 유효확산계수는 다양한 물질전달의 효과가 결합되어 있어 온도와 압력, 피건조물의 공극구조의 함수이다.

본 연구에서는 실험결과를 토대로 유효확산계수를 상수로 결정하여 해석에 이용하였다.

식 (11)은 식 (9)에 치환되어 수증기압에 대한 지배방정식을 이루게 된다. 따라서 다음의 압력과 결합수 농도에 대한 다음의 초기조건 및 경계조건이 필요하게 된다.

$$P_w = P_w^0, C = C^0, \text{ for all domain} \tag{12}$$

$$P_w = P_w^0, \text{ for top surface} \tag{13}$$

$$P_w = f(T_X), \text{ for sublimation interface} \tag{14}$$

$$N_w = 0, \text{ for side surface} \tag{15}$$

위의 식 (12)에서 (15)까지는 압력에 대한 초기조건 및 경계조건을 정의하고 있다. 식 (13)은 피건조물의 표면에서의 압력이 건조실 내의 압력과 동일함을, 식 (14)는 승화경계에서는 승화온도에 대응하는 평형압력이 됨을 각각 의미한다. 바이얼의 중심 $r=0$ 에서의 경계조건은 옆면에서의 경계조건 식 (15)와 동일하게 질량유량이 0 인 조건이다.

3.3 유한체적법 및 이동격자계

유도된 지배방정식은 수치해석을 위하여 유한체적법으로 이산화하였다. 비직교 검사체적에 대한 이산화 방정식을 구하는 방법은 좌표변환한 미분형 지배방정식을 체적적분하는 방법이 가장 널리 알려져 있다.^[14] 그러나 이러한 좌표변환은 매우 복잡하며 이해가 용이하지 않다. 따라서 본 연구에서는 공간기울기의 유한개념을 도입하여 이산화 방정식을 얻는다.^[15] 이 방법은 그 적분결과가 좌표변환의 방법과 완전히 동일하나 이해가 훨씬 용이하다는 장점을 가진다.

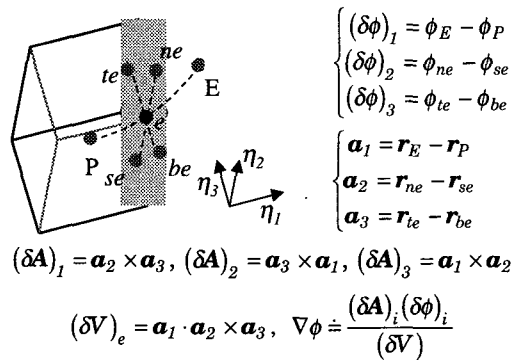


Fig. 4 A diagram for illustration of finite concept of spatial gradient of a scalar quantity

비직교 좌표계에서 스칼라 ϕ 의 제어표면을 통한 확산량은, 동쪽면에 대하여 다음과 같이 일반적으로 정의될 수 있다.

$$J_e^D = \delta \bar{A}_e \cdot (-\Gamma_e \nabla \phi) \quad (16)$$

위의 식 (16)에 ϕ 의 구배의 유한개념을 Fig. 4를 이용하여 2차원 축대칭 문제에 적용하면 다음과 같이 정리된다.

$$\begin{aligned} J_e^D &= \delta \bar{A}_e \cdot \left(-\Gamma_e \frac{\delta \bar{A}_e}{\delta V_e} (\phi_E - \phi_P) - \Gamma_e \frac{\delta \bar{A}_n}{\delta V_e} (\phi_{ne} - \phi_{se}) \right) \\ &= \Gamma_e \frac{\delta \bar{A}_e \cdot \delta \bar{A}_e}{\delta V_e} (\phi_P - \phi_E) - \Gamma_e \frac{\delta \bar{A}_e \cdot \delta \bar{A}_n}{\delta V_e} (\phi_{ne} - \phi_{se}) \\ &= a_e (\phi_P - \phi_E) - s_e^{non} \end{aligned} \quad (17)$$

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

따라서 식 (16)을 이용하여 식 (1)에서 주어진 확산항 및 대류항을 정리하면 다음의 식 (18)의 형태가 된다.

$$q_e^T = q_e^D + q_e^C = \delta \bar{A}_e \cdot (-k_e \nabla T + \bar{N}_i C_g T) \quad (18)$$

위에서 \bar{N}_i 는 단위면적당 질량유속이 되며, 위의 식 (18)은 제어표면을 통하여 빠져나가는 총 열전달량이 된다.

본 연구의 해석은 이동격자계를 기반으로 하므로, 해석 프로그램은 격자의 이동에서 생기는 문제들을 적절히 처리할 수 있어야 한다. 비직교 확산항에 대한 처리는 앞에서 도입한 공간기울기의 유한개념을 통하여 해결하였다. 다른 문제는 격자의 이동에 의한 제어체적의 체적변화 및 제어표면을 통한 에너지 및 물질의 유입에 대한 처리이다.

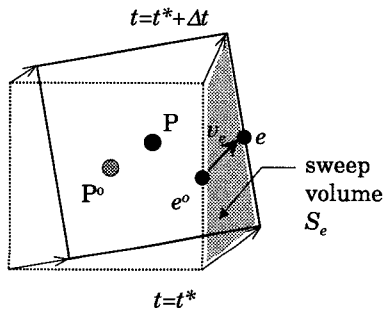


Fig. 5 A moving two-dimensional control volume and the definition of sweep volume

Fig. 5는 이동하며 변형하는 한 제어체적을 나타낸 그림으로 실선과 점선으로 표시된 사각형은 각각 시간 t^* 와 $t^*+\Delta t$ 에서의 제어체적의 위치를, 상첨자 o는 시간 t^* 에서의 값을 의미한다. 또한 v_e 는 동쪽면 제어표면의 이동속도를 의미하며, S_e 는 동쪽면의 스위핑 체적^[14]으로 바깥 방향으로 이동할 때 양의 값을 가진다. 1차원의 경우 스위핑 체적은 $v_e \Delta t$ 의 형태로 간단하게 계산할 수 있지만 다차원의 경우 정확한 유입량의 계산을 위해서는 S_e 를 사용해야 한다.

스칼라 ϕ 에 대하여 확산항 및 대류항, 생성항이 없는 경우 이동하는 제어체적 내부로 유입되는 양은 스위핑 체적항으로 다음과 같이 정의된다.

$$\frac{\phi_P \Delta V - \phi_P^o \Delta V^o}{\Delta t} = \sum_{i=e,w,n,s} \frac{S_i \phi_i}{\Delta t} \quad (19)$$

위의 ϕ 대신에 1을 대입하면 제어체적의 체적 변화식인 다음의 식 (20)과 같다.

$$\Delta V - \Delta V^o = \sum_{i=e,w,n,s} S_i \quad (20)$$

마찬가지로 ϕ 대신 내부에너지에 해당하는 $\rho C_p T_P$ 를 대입하면 식 (19)는 물질의 유입으로 인한 제어체적 내부의 에너지 변화의 관계식을 나타내게 된다.

$$\frac{(\rho C_p T_P) \Delta V - (\rho C_p T_P)^o \Delta V^o}{\Delta t} = \sum_{i=e,w,n,s} \frac{S_i (\rho C_p T)_i}{\Delta t} \quad (21)$$

위의 식 (19)의 ϕ_P 는 Eulerian 관점에서의 변수가 아니라, 이동하는 제어체적 전체를 대표하는 변수이다.

3.4 해석절차

탈지분유에 대한 물성치는 여러 참고문헌에 잘 정리되어 있다. 그 중에서 본 연구는 Millman 등^[1]이 사용한 탈지분유의 물성을 기본으로 해석을 수행하였으며, 그 자료는 다음의 Table 3에 공정조건과 함께 정리하였다.

전체적인 해석의 절차는 Fig. 6의 순서도에 표시하였다. 해석의 초기에 건조층의 두께를 피건조물의 전체두께의 0.005로 설정하였으며, 마찬가지로 동결층의 두께가 0.005보다 작아지면 1차건조 단계가 끝난 것으로 판단하고 해석을 종료하였다. 해석을 위한 격자계는 동결층과 건조층에 각각

Table 3 Parameters and properties of skim milk solution used in the numerical calculation.

Parameters	Unit	Values
L	m	0.0165
R	m	0.0095
ϵ		0.705
D_e	m ² /s	0.012
ρ_{Ie}	kg/m ³	145.0
ρ_{II}	kg/m ³	1050.0
C_{pg}	J/kg K	1616.6
C_{ple}	J/kg K	2590.
C_{pII}	J/kg K	1930.
ΔH_s	J/kg	2840000.
ΔH_v	J/kg	2687400.
k_{Ie}	W/m K	0.01
k_{II}	W/m K	2.1
k_f	W/m K	90.0
h_w	W/m K	12.0
C^0	kg water/kg solid	0.6415
k_d	s ⁻¹	6.48×10^{-7}
F_{UP}		1
T^0	K	258.15
T_{UP}, T_{LP}, T_w	K	263.15
P_w^0, P_{w0}	N/m ²	93.3

10×10 의 200 개의 격자를 배치하여 각각의 영역에서 균일한 밀도를 가지게 하였다.

비정상항의 차분에는 내재적 방법(implicit)을 사용하였으며, 시간간격은 초기에 10⁻⁵ 의 매우 작은 값에서 시작하여, 프로그램 내에서 승화경계의 이동거리가 지정된 값보다 작게 자동으로 결정되도록 하였다. 또한 상경계의 이동에서 기인하는 비선형성을 처리하기 위하여 연속치환 방법을 사용하였다. 이산화된 대수식은 bi-conjugate gradient solver 를 이용하여 해를 구하였으며, 반복계산의 결과 온도, 압력 및 상경계의 위치의 상대적인 변화가 모든 제어체에 대하여 10⁻⁷ 이하가 되면 수렴한 것으로 판정하였다.

4. 결 과

우선 해석결과로 구해진 시간에 따른 질량감소율을 Fig. 7 에서 실험결과와 비교하여 그래프로 나타내었다. 해석결과, 질량감소율은 공정이 진행됨에 따라 점차로 느려지는 경향을 보이는데, 이것은 피건조물의 온도가 점차로 증가함에 따라서 전체적인 열전달량이 감소하기 때문이다. 실험결과와 해석결과는 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있다.

Fig. 8 에서는 해석에서 얻어진 승화면의 온도이력을 실험결과와 비교하였다. 여기에서 실험결과로 제시된 승화면의 온도는 직접 계측된 결과가 아니라 한 시점에서 여러 위치에서 측정된 온도이력의 최저값을 취한 것이다. 실제 진공동결건조 공정에서 피건조물 내부의 온도분포는 승화경계 근처에서 최저가 되는데 이것은 승화잠열에 에너지를 소모하기 때문에 생기는 현상이다. 따라서 실제 승화온도는 이렇게 얻어진 온도보다 낮을 수 있다. 해석결과는 약 12 시간까지는 실험결과와 비교적 잘 일치하는 경향을 보인다.

Fig. 8 의 실험결과는 12 시간이 지나면서 급격히 온도가 상승하는 현상을 보여주고 있다. 1 차건조가 완전히 끝나는 시점에서 피건조물의 온도는 더 이상의 잠열의 흡수가 없으므로 급격히 상승하게 된다. 따라서 약 12 시간 근처에서 1 차건조가 종료됨을 유추할 수 있다. 그러나 Fig. 7 의 질량감소율의 결과로 부터는 1 차건조의 종료가 12 시간에서 14 시간 사이에 일어남을 알 수 있다. 이러한 불일치는 온도계측의 최저 깊이가 15 mm 로, 측정점 아래로 약 1.5 mm 의 피건조물이 존재하기 때문에 생기는 차이로 생각된다.

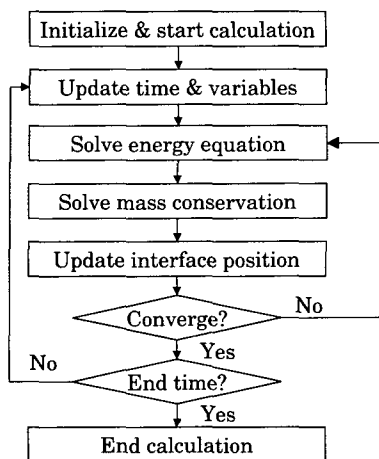


Fig. 6 Flowchart for overall calculation procedure of the present analysis.

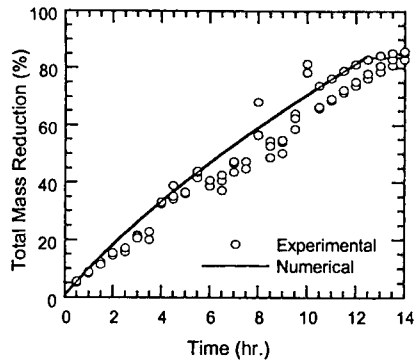


Fig. 7 Comparison of mass reduction history between the numerical and the experimental results

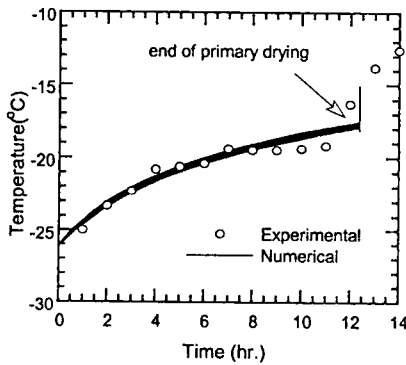
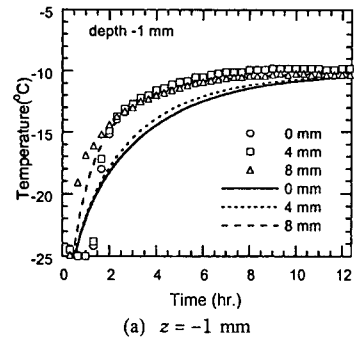


Fig. 8 Comparison of sublimation temperature between the numerical and experimental results

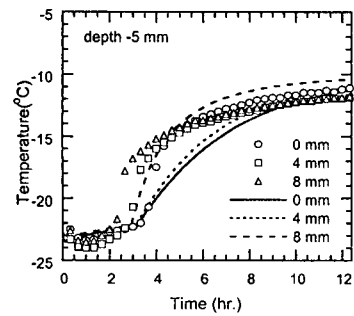
Fig. 8 의 수치해석으로부터 승화온도는 위치에 따라서 약 1°C 미만의 편차를 가지는 것으로 예측되었다. 이러한 현상은 1 차원 해석에서는 얻을 수 없는 결과로 바이얼의 옆면에서의 열전달량과 승화면의 이동속도의 차이, 상경계의 위치에 따른 물질전달 저항의 차이 등의 효과 때문에 생기는 현상이다.

Fig. 9 는 각각 1 mm, 5 mm, 11 mm, 15 mm 의 깊이에서 측정된 1 차건조 중의 온도이력을 해석결과와 비교한 그래프이다. 각각의 결과에서 승화면이 도달하기 이전 동결상태에서의 온도, 승화면이 지나가고 온도가 급격히 상승하는 시점, 그리고 승화면이 지나간 후 온도상승의 양상 등이 해석과 실험이 대체로 잘 일치함을 알 수 있다. 동결층에 해당하는 온도는 대체로 잘 일치하는데 비해 건조층에 해당하는 온도는 그 차이가 크데, 이것은 건조층의 물성이 동결층의 물성에 비하여 불확실성이 크기 때문으로 생각된다.

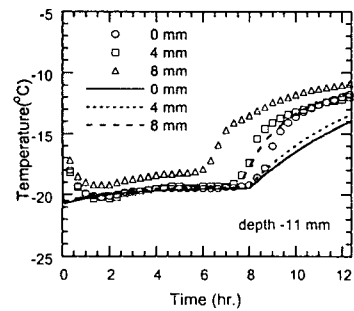
해석결과에서는 온도가 급격히 증가하는 시점이 반경방향 위치에 따라서 별반 차이가 나지



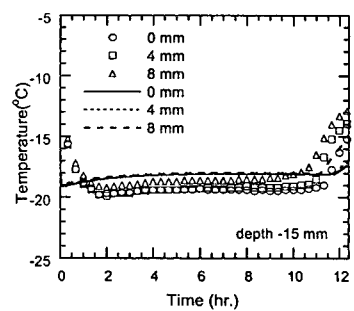
(a) $z = -1$ mm



(b) $z = -5$ mm



(c) $z = -11$ mm



(d) $z = -15$ mm

Fig. 9 Comparison of calculated and measured temperature histories of skim milk in a vial at different positions; at 0, 4, and 8 mm in radial position, and 1, 5, 11, and 15 mm in depth

않는데 비하여 실험결과는 상당한 차이를 보이고 있다. 이것은 실제 실험의 결과에서 승화면의 형

상이 훨씬 큰 곡률을 가지므로 승화면이 지나가는 시점이 상당히 차이가 나기 때문이다. 또한 실험 결과는 해석결과와 다르게 온도가 증가하는 경향이 반경방향에 관계없이 거의 일정한 경향을 보이는데 비하여, 해석결과는 바이얼의 옆면에 가까울수록 더 빠르게 그리고 중심에 가까울수록 느리게 상승하는 경향을 보인다. Fig. 9 에서 보여진 여러 측정깊이에서의 온도이력의 그래프를 깊이에 따른 중심부에서의 온도이력으로 정리하여, Fig. 10 에 실험결과와 해석결과를 비교하여 나타내었다. 그림에서 (a)는 해석의 결과로 구해진 중심선의 온도와 실험결과를 비교한 그림이며, (b)는 $z=8$ mm의 위치에서의 해석결과를 함께 나타낸 그림이다.

그림에서 전체적으로 동결상태에서의 온도나 승화경계면이 지나면서 온도가 급격히 상승하는 경향은 대체로 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 10 에서(a)와 (b)의 결과를 비교하여 보면, 실제 실험결과로 제시된 자료가 바이얼의 중심부에서의 온도이력임에도 불구하고, 바이얼의 표면 근처에서의

온도이력에 대한 해석결과인 (b)와 더 잘 대응됨을 알 수 있다. 이러한 경향의 이유는 해석상에 건조층의 물성과 같은 불확실성 때문에 생겨난 현상으로 생각된다. 그러나 건조층을 통한 열전달의 효과가 동결층에 비하여 상당히 작으므로 이러한 건조층의 온도의 부정확성이 실제 공정의 예측에 미치는 영향은 그리 크지 않을 것으로 생각된다.

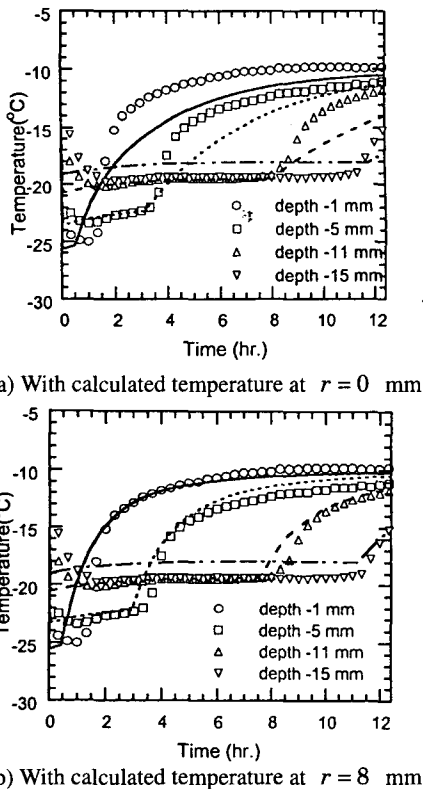


Fig. 10 Comparison of calculated and measured temperature histories of skim milk in a vial along the centerline; at 1, 5, 11, and 15 mm in depth

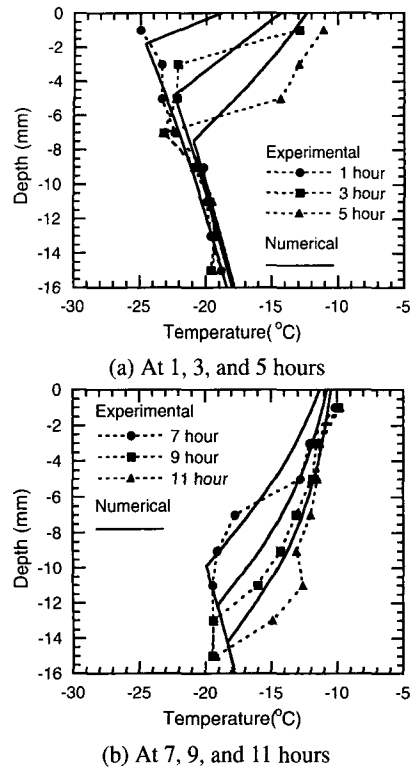


Fig. 11 Comparison of temperature distribution along the centerline of vial between numerical and experimental results

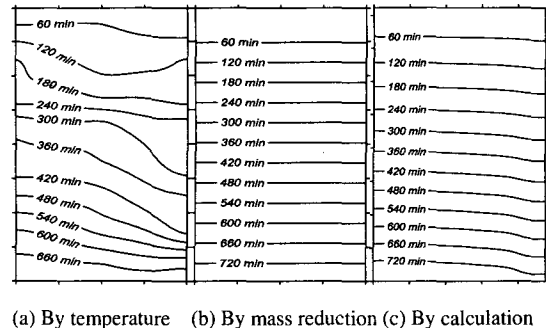


Fig. 12 Comparison of the position of the sublimation interface between numerical and experimental results

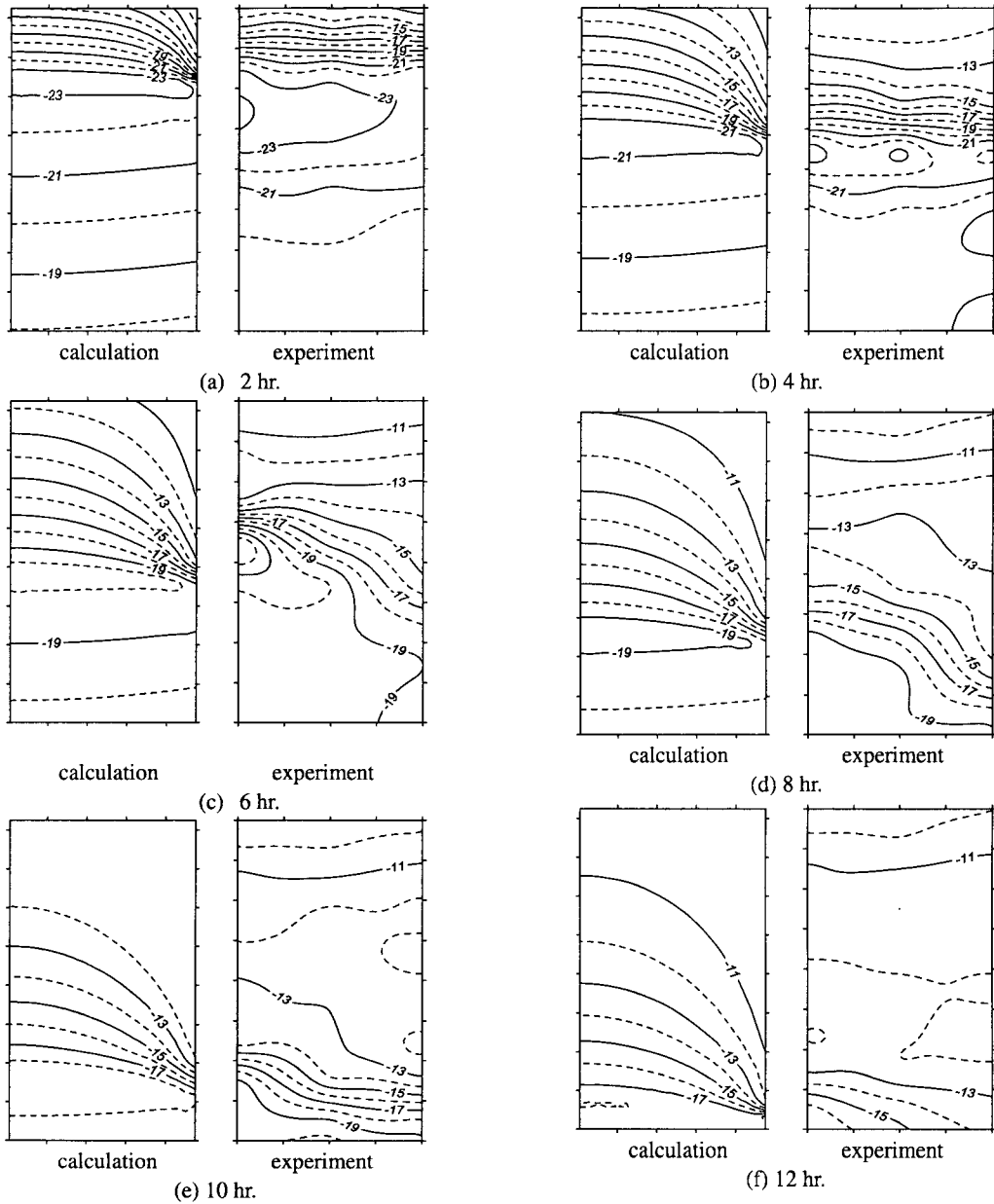


Fig. 13 Comparison of calculated and measured temperature distribution fields inside the drying material at 2, 4, 6, 8, 10, and 12 hours

Fig. 11 에 각 시간에서의 바이얼의 중심선을 따른 온도분포의 실험결과와 해석결과를 비교하였다. 그림에서 진공동결건조의 초기에는 동결층과 건조층이 거의 선형적인 온도분포를 가지지만 시간이 경과하면 건조층의 온도분포는 곡선의 형태로 변화함을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 바이얼의 옆면으로부터의 열전달량의 효과로, 동결층의 경우에는 건조층과는 다르게 옆면을 통한 열전달량이 선반에서 전달되는 열량에 비해 상대적으로 작

으므로 거의 선형적인 온도분포를 유지한다.

Fig. 11 에서 해석결과와 실험결과는 대체로 일치하는 경향을 보이며, 건조층보다는 동결층에서 더 정확하다. 이것은 물성이 동결층의 경우에 비교적 잘 확립되어 있는 데 비하여, 건조층의 경우 피건조물의 다공성 구조나 동결시의 동결속도, 동결방식, 공정중의 압력의 영향 때문에 공정마다 편차가 크기 때문이다. Fig. 12 에 수치해석을 통해 얻어진 승화경계면의 형상을 실험결과와 함께 비

교하였다. 그림에서 (a)는 온도분포로부터 예측된 승화경계, (b)는 계측된 질량감소로부터 얻어진 승화경계를, 그리고 (c)는 수치해석으로 계산한 결과를 의미한다.

수치해석으로부터 얻어진 결과는 질량감소율로부터 계산된 결과, (b)와는 비교적 잘 일치하는데 비하여 온도분포로부터 유추된 결과, (a)와는 매우 차이가 남을 알 수 있다. 이것으로 온도이력을 이용하여 얻은 승화경계면의 형상이 정성적인 경향은 보여줄 수 있지만 정량적으로는 상당한 오차를 가진다는 것을 확인하였다.

수치해석의 결과인 (c)는 항상 바이얼의 옆면이 더 빨리 승화가 일어나는 현상을 보여주지만 승화면의 형상은 평면에서 그다지 벗어나지 않는다. 본 연구에서는 바이얼의 옆면에 공간이 존재할 수 있음을 무시하고 피건조물의 옆면에서의 승화는 전혀 고려하지 않았다. 그러나 진공동결건조의 특수한 경우에는, 이러한 빈 공간 때문에 바이얼의 옆면에서도 승화가 일어나며, 비록 그 양은 작더라도 승화면의 형태가 더 곡선에 가깝게 된다.

Fig. 13에 순간온도장의 실험결과와 해석결과를 2시간 간격으로 함께 표시하였다. 각각의 순간에서의 온도분포는 그 형태나 전체적인 온도범위에서 비교적 잘 일치하는 경향을 보인다. 그러나 등온선의 곡률은 전체적으로 해석결과가 실험결과보다 더 크게 예측하고 있다. 또한 해석결과와 실험결과 모두 동결층에서 거의 1차원 온도분포를 보여주고 있다.

동결층 내부의 온도범위는 초기에 약 5°C 정도에서 12시간에서 1°C 정도로 점점 더 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이에 비하여 건조층에서는

온도범위가 넓고 온도구배가 상당히 큰 것을 관찰할 수 있다. 그러나 건조층의 열전도도가 동결층에 비하여 약 100배 정도 작으므로 실제 건조층을 통한 열전달량은 동결층에 비하여 매우 작다.

마지막으로 바이얼의 표면을 시간당 열전달량과, 질량감소율로부터 계산된 자유수의 승화에 필요한 시간당 승화에너지를 Fig. 14에 비교하여 나타내었다. 앞서의 Fig. 13의 결과로부터 예측되듯이, 옆면을 통한 열전달량은 공정의 초기에는 매우 크지만 건조층의 두께가 증가하면서 상당히 감소함을 알 수 있다. 그림에서 상부표면을 통한 열전달은 거의 무시할 수 있으며, 선반과의 접촉을 통한 열전달이 가장 지배적인 승화에너지의 공급원임을 확인할 수 있다. 게다가 가열선반으로부터의 열전달량의 상대적인 중요성은 공정이 진행되면서 더욱 커지는 것을 관찰할 수 있다. 질량감소율로부터 계산된 승화에너지와 바이얼로 전달되는 총 에너지는 대체로 비슷함이 관찰되는데, 이로부터 전달되는 대부분의 에너지가 자유수의 승화에 이용된다는 것을 확인할 수 있다.

5. 결론

진공동결건조 실험장치를 제작하여 원통형 용기에 담긴 탈지분유 수용액의 진공동결건조 공정을 실험하였다. 실험을 통해 건조율과 여러 위치에서의 온도이력을 얻을 수 있었으며 그 온도이력을 이용하여 각 시간에서의 바이얼 내부의 순간온도장, 상경계의 형상 및 승화경계면의 온도 이력을 추정하였다. 실험결과를 통해 원통형 용기에서의 진공동결건조 공정은, 옆면으로 갈수록 온도가 높아지고 승화경계가 휘어지는 등, 다차원적인 특성을 가짐을 확인하였다.

원통형 용기에서의 진공동결건조 공정을 해석할 수 있는 프로그램을 개발하고 이를 이용하여 본 연구에서 수행한 바이얼 내부의 온도분포 및 질량감소율 측정실험을 해석하였으며 해석결과를 실험과 비교하여 제시하였다. 해석결과는 본 연구에서 개발된 해석 프로그램이 공정을 비교적 잘 예측함을 보여주었다.

본 연구에서 수행한 실험은 물성이 잘 알려진 탈지분유 용액을 대상으로 하였으므로, 본 연구의 실험결과는 진공동결건조 공정을 연구하는데 기본적인 자료로서 사용될 수 있을 것이다. 본 연구에서 제시한 해석방법 또한 이 공정의 해석에 유용한 도구가 될 수 있음을 확인하였다.

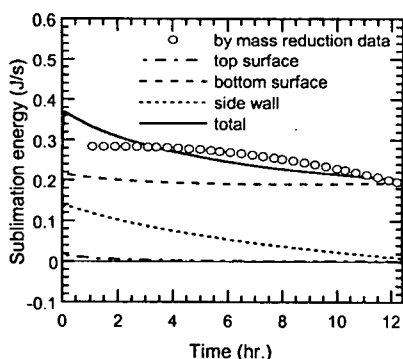


Fig. 14 Comparison of the calculated heat flow through the top, bottom and side surfaces of a vial, and the energy derived from mass reduction data

후 기

이 논문은 2000년도 두뇌한국 21 사업에 의하여 지원되었습니다.

참고문헌

- (1) Millman, M.J., Liapis, A.I. and Marchello, J.M., 1985, An Analysis of the Lyophilization Process using a Sorption-Sublimation Model and Various Operation Policies, *AIChE Journal*, Vol. 31, pp. 1594~1604.
- (2) Litchfield, R.J. and Liapis, A.I., 1979, An Adsorption-Sublimation Model for a Freeze Dryer, *Chemical Engineering Science*, Vol. 34, pp. 1085-1090.
- (3) Liapis, A.I. and Litchfield, R.J., 1979, Optimal Control of a Freeze Dryer, *Chemical Engineering Science*, Vol. 34, pp. 975~981.
- (4) Sadikoglu, H. and Liapis, A.I., 1997, Mathematical Modelling of the Primary and Secondary Drying Stages of Bulk Solution Freeze-Drying in Trays: Parameter Estimation and Model Discrimination by Comparison of the Theoretical Results with Experimental Data, *Drying Technology*, Vol. 15, pp. 791~810.
- (5) Sheehan, P. and Liapis, A.I., 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 Operational Policies, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 60, pp. 712~728.
- (6) Mascarenhas, W.J., Akay, H.U. and Pikal, M.J., 1997, A Computational Model for Finite Element Analysis of the Freeze-Drying Process, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Vol. 148, pp. 105~124.
- (7) Sadikoglu, H., Liapis, A.I., Crosser, O.K. and Bruttini, R., 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*, Vol. 17, pp. 2013~2035.
- (8) Lombrana, J.I., Elvira, C.D. and Villaran, M.C., 1997, Analysis of operation strategies in the production of special foods in vials by freeze drying, *International Journal of Food and Technology*, Vol.32, pp. 107-115.
- (9) Genin, N., Rene, F. and Corrieu, G., 1996, A Method for On-line determination of residual water content and sublimation end-point during freeze-drying, *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 35, pp. 255~263.
- (10) Schelenz, G., Engel, J. and Rupprecht, H., 1995, Sublimation during Lyophilization detected by Temperature Profile and X-ray Technique, *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 113, pp. 133~140.
- (11) Evans, R.B., Waston, G.M. and Mason, E.A., 1962, Gaseous Diffusion in Porous Media. II. Effect of Pressure Gradients, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 36, pp. 1894~1902.
- (12) Wang, Z.H. and Shi M.H., 1998, Numerical Study on Sublimation-Condensation Phenomena during Microwave Freeze Drying, *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, pp. 3189~3197.
- (13) Wang, Z.H. and Shi, M.H., 1998, The Effects of Sublimation-Condensation Region on Heat and Mass Transfer during Microwave Freeze Drying, *Journal of Heat Transfer*, Vol. 120, pp. 654~660.
- (14) Ferziger, J.H. and Peric, M., 1996, *Computational Methods for Fluid Dynamics*, Springer-Verlag, Berlin.
- (15) 김찬중, 1998, "길잡이 전산유체역학," 문운당, 서울
- (16) Patankar, S.V., 1980, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. McGraw-Hill. New York.