

현탁중합에서 교반에 대한 PVC 수지의 입자특성

이동현[†] · 김대용 · 최영민 · 민태익

한화그룹종합연구소

(1996년 1월 24일 접수, 1996년 7월 23일 채택)

Particle Characteristics of PVC Resin on Agitation during VCM Suspension Polymerization

Dong-Hyun Lee[†], Dae-Yong Kim, Young-Min Choi and Tae-Ik Min

HANWHA GROUP Research and Engineering Center, 6 Shinsung-Dong, Yusung-Ku, Taejon 305-345, Korea

(Received 24 January 1996; accepted 23 July 1996)

요약

Brumagine type의 교반장치가 부착된 0.28 m^3 autoclave에서 단위체적당 소요동력(P/V)에 대한 교반기의 회전속도, 교반기 직경, 교반기 선단의 각도 및 선단의 후퇴부 각도의 영향을 조사하였다. 단위체적당 소요동력은 교반기의 회전속도, 교반기직경과 교반기 선단의 각도 및 선단의 후퇴부 각도가 증가함에 따라 증가하였다. PVC 수지의 평균입경은 단위체적당 소요동력이 증가함에 따라 감소하였고 PVC 수지의 편차계수는 단위체적당 소요동력이 0.9 에서 1.0 kW/m^3 사이에서 최소값을 나타내었다. 단위체적당 소요동력의 실험 data를 조업변수와 관련지었다. 또한 등방성 난류이론을 근거로 하여 PVC 수지의 평균입경에 대한 Reynolds 수의 무차원상관식을 제시하였다.

Abstract— The effects of rotational speed, impeller diameter, the angle of impeller tip and the pitched angle of impeller tip on the energy dissipation rate per unit volume(P/V) were investigated in the autoclave of 0.28 m^3 with stirring unit. The energy dissipation rate per unit volume increased with increasing rotational speed, impeller diameter, the angle of impeller tip and the pitched angle of impeller tip. The mean particle diameter of PVC resin decreased with increasing the energy dissipation rate per unit volume, and the coefficient variance(CV) of PVC resin exhibited a minimum value at the energy dissipation rate per unit volume between 0.9 and 1.0 kW/m^3 . The energy dissipation rate per unit volume was correlated to the operating variables on the stirred tank. The dimensionless correlation equation of Reynolds number for the mean particle diameter of PVC was also presented based on the isotropic turbulent theory.

Key words: PVC, VCM, Suspension, Brumagine, Reynolds

1. 서 론

PVC는 현탁중합, 괴상중합, 유화중합 및 용액중합에 의하여 생산되며, 그 중 약 80%가 현탁중합에 의하여 생산된다. PVC 중합의 단량체인 VCM(Vinyl Chloride Monomer)이 연속상인 물에 주어진 교반력에 의하여 액적을 형성하고 액적내에 분산된 개시제에 의하여 PVC중합이 진행된다. PVC 현탁중합은 교반력에 의하여 형성된 액적이 현탁제에 의하여 안정화되고 중합전화율이 진행되면서 입자간의 응집현상이 일어나 최종입자인 PVC 수지가 생성된다. 그결과 형성된 PVC입자의 크기는 대략 $100\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 그러므로 교반력에 의하여 형성된 액적의 크기는 주어진 조건에서 교반력의 크기에 의존한다. 전단력의 작용에 의한 액적생성의 기초이론은 Hinze[1]가 발표하였고, 액적경과 그에 영향을 미치는 인자들에 대한 연구는 Vermeulen[2]을 시작으로 많은 연구가 진행되었다. 그들의 연구결과

에 의하면 평균액적경, d_{drop} 은 단위체적당 소요동력(P/V)의 -0.4 승에 비례한다고 발표하였다.

Sprow[3]는 0.008 m^3 교반조에서 iso-octane과 1% NaOH 수용액을 이용하여 액적크기를 측정하였다. Sprow[3]가 제시한 상관식에 따르면 평균액적 크기는 interfacial tension, σ 의 0.6승에 비례한다는 것을 알 수 있다.

Iwai[4]는 Hills[5]의 평균액적경, d_{drop} 에 관한 상관식을 다시 정리하여 단위체적당 소요동력(P/V)의 -0.4 에 비례함을 규명하였다. 이와 같은 결과는 기체-액체 또는 액체-액체계에 적용되는 Isotropic Turbulent Theory에서 기포경 또는 액적경이 energy dissipation rate에 비례한다는 결과와도 일치한다[1, 6-9]. PVC 현탁중합에서 PVC 입자의 평균입경(MPD)은 중합기 설계 및 quality control에 매우 중요한 인자이다. Hedden[10]은 PVC 현탁중합에서 impeller type, 교반속도, L/D의 변화에 따른 PVC resin의 평균입경을 측정하였으며,

그 결과에 대한 무차원 상관식을 제시하였다. Iwai[4]는 PVC 중합기의 scale-up을 위하여 4 m^3 와 13 m^3 의 중합기에서 교반기의 형태, 회전속도 및 baffle 갯수 등 중합기의 구조적 특성을 변화시키면서 PVC 수지의 평균입경(MPD)을 측정하였다. Iwai[4]의 실험결과에 의하면 PVC 수지의 평균입경이 단위체적당 소요동력(P/V)의 -0.17 승에 비례하였다. Johnson[11]은 PVC 혼탁중합에서 교반효과에 따른 PVC 수지의 평균입경과 bulk density 등 품질과의 관계를 발표하였다. 그는 PVC 수지의 품질이 Weber수와 관계가 있다고 발표하였다. 또한, Lewis와 Johnson[12]은 bench, pilot 및 commercial 크기에서 Weber수에 따른 PVC 수지의 평균입경과 편차계수(Coefficient of Variance)의 관계를 발표하였다. 그들은 PVC 입자의 형상을 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy)으로 활용하였으며, 교반력이 적은 경우 non-porous glass particle이 많이 형성된다고 보고하였다.

Brumagine type 교반기에서 PVC 수지의 물성에 미치는 영향에 대한 연구보고가 없으므로 본 연구에서는 Brumagine type 교반기에서 교반기 형태의 변화에 따른 단위체적당 소요동력을 측정하였으며, 측정된 단위체적당 소요동력의 변화에 의한 PVC 수지의 품질변화(평균입경, 편차계수) 등을 연구하였다. 또한 PVC 수지의 평균입경을 isotropic turbulent theory를 근거한 Reynolds number로 무차원 상관식을 제시하였다.

2. 등방성 난류이론

Calderbank와 Moo-Young[13]에 의하면 난류흐름은 주흐름의 규모에 상당하는 wave길이 또는 scale을 갖는 일차적 소용돌이(primary eddy)를 생성한다고 발표하였다. 이러한 큰 일차적 소용돌이들은 불안정하며 그들의 모든 에너지를 점성흐름에 의하여 소멸될 때까지 더 작은 eddy로 분열된다. 주흐름의 Reynolds수가 클 때 운동 에너지의 대부분이 커다란 eddy들에 포함되어 있으나 거의 대부분의 에너지소멸이 가장 작은 eddy들에 의하여 일어난다. 만약 주흐름의 scale이 에너지가 소멸되는 eddy의 그것과 비교하여 크면 중간 규모의 eddy들의 스펙트럼(spectrum)이 넓게 존재할 것이다. 그 과정에서 일차적 소용돌이들은 점점 소멸될 것이다.

Kolmogorov[14]는 일차적 소용돌이보다 상당히 작은 eddy들은 통계적으로 독립적이며 이러한 작은 eddy들의 특성은 유체의 단위 질량당 에너지소멸속도만으로 결정지어진다는 결론을 내렸다. 그리고 등방성난류(isotropic turbulent)에서 가장 작은 eddy들은 에너지소멸의 대부분을 차지한다. 가장 작은 eddy들의 scale을 Kolmogorov[14]는 다음과 같이 표현하였다.

$$l = \frac{\mu^{3/4}}{\rho^{1/2}} (P/V)^{-1/4} \quad (1)$$

더욱이, 난류유동장에서 일차적 소용돌이의 scale인 L 과 가장 작은 eddy의 scale인 l 의 사이인 거리, d 에 대한 평균제곱요동속도는 Batchelor[15]에 의하여 다음과 같이 주어졌다.

$$\bar{U}_d^2 = \text{const}(P/V)^{2/3} (d/\rho)^{2/3} \quad (2)$$

또한 Calderbank[16]은 isotropy에 대한 Reynolds수를 다음과 같이 제시하였다.

$$N_{Re} = \frac{\rho^{1/2} (P/V)^{1/3} d^{2/3}}{\mu^{1/2}} \quad (3)$$

여기서 d 는 특성길이이므로 교반계에서는 교반기 직경을 사용할 수 있다.

3. 실험

3-1. 단위체적당 소요동력 측정

본 연구에서 사용된 0.28 m^3 autoclave에서 Brumagine type 교반기의 교반력을 측정하는 방법은 기계적 구동력을 측정할 수 있는 공운전과 연속상 매질인 순수(deionized water)를 사업한 상태에서 단위체적당 소요동력을 측정하는 수운전으로 구분할 수 있다. 수운전에서 소모된 동력에 공운전시 소모동력을 빼준 값이 연속상에 전달된 동력이므로 이 값이 교반력의 척도가 된다. 본 실험에 사용된 중합기는 직경 0.6 m , 체적이 0.28 m^3 이다. 본 실험에 사용된 교반기는 Brumagine type으로 Fig. 1에 개략도를 나타내었다.

본 실험에 사용된 실험변수로는 교반속도, 교반기 직경, Brumagine 교반기의 tip 각도 및 선단의 후퇴부각도가 있으며, 각 실험변수의 변수범위는 Table 1에 나타내었다. 0.28 m^3 autoclave의 기계적 구동을 위하여 소모되는 동력을 측정하기 위하여 순수를 사업하지 않은 상태에서 일정 교반속도를 유지시킨다. 일정한 교반속도에서 교반속도 측정기(Tachometer, Model DT2236)를 이용하여 교반속도를 측정한 후 30분간 교반하면서 교반기 자체의 소모동력을 적산전력계(HICKI Model 3183)로 측정한다. 0.28 m^3 autoclave의 소모동력을 측정하기 위한 적산전력계의 측정장비와 system 구성도를 Fig. 2에 나타내었다. 연속상매질인 순수에 전달되는 동력을 측정하기 위하여 0.28 m^3 autoclave에서 charge volume 90%인 0.24 m^3 의 순수를 중합기에 사업한 후 일정한 교반속도로 유지시킨다. 일정한 교반속도에서 30분간 교반하면서 교반기에 소모되는 동력을 Fig. 2에 나타난 system을 이용하여 적산전력계로 측정한다. 수운전에서 측정된 소모동력에서 공운전시 측정된 동력을 빼줌으로써 연속상에 전달된 동력을 계산할 수 있다. 실험변수인 교반속도, 교반기 직경 및 Brumagine 교반기의 tip각도에 대하여 공운전과 수운전을 반복하여 실행

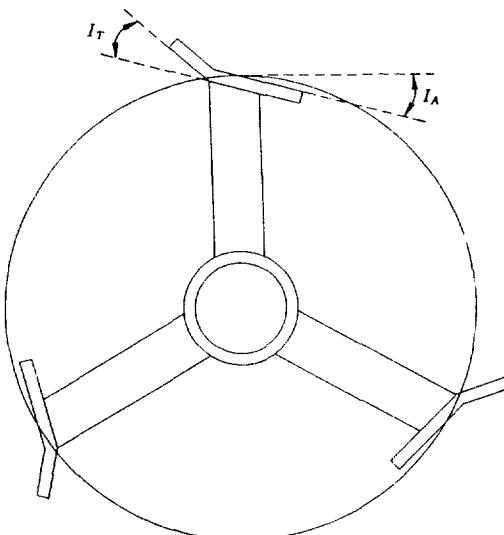


Fig. 1. Schematic diagram of Brumagine impeller.

Table 1. Operating variables and ranges

No.	Variables	Unit	Ranges
1	Rotational speed	1/s	5.83, 6.67, 8.33, 12.5
2	Impeller diameter	m	0.175, 0.210, 0.240
3	Angle of impeller tip	o	6, 10, 15, 20
4	Pitched angle of impeller tip	o	0, 15, 30, 45, 60

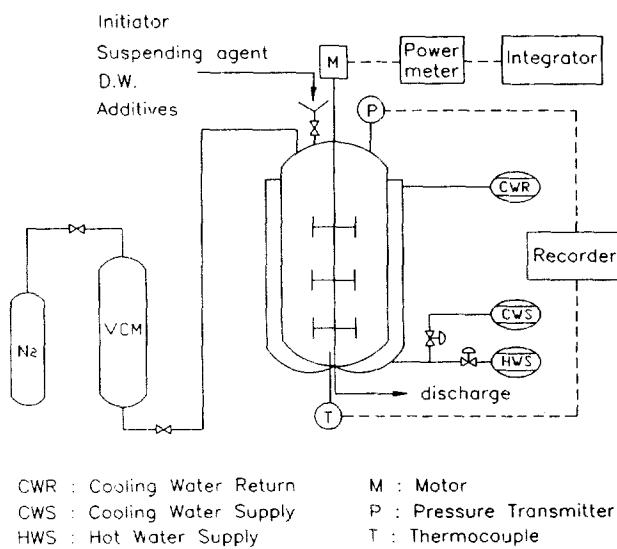
Fig. 2. Schematic diagram of 0.28 m^3 autoclave.

Table 2. Polymerization recipe

Item	Unit	Dosage	Remark
VCM	kg	100.0	
DHW	l	138.0	Temp=60°C
PVA	l	2.2	3 wt% solution
Initiator	g	26.0	70 wt% solution
Additives	g	5.0	antioxidant

하므로써 단위체적당 소요동력(P/V)을 측정하였다.

3-2. 중합실험

PVC 혼탁중합에서 단위체적당 소요동력에 따른 입자의 평균입경과 입도분포의 변화를 측정하기 위하여 중합실험을 실시하였다. 혼탁중합의 중합온도는 57.5°C 에서 실시하였다. 0.28 m^3 autoclave의 중합처방은 Table 2에 나타내었다. 측정된 단위체적당 소요동력(P/V)을 근거로 단위체적당 소요동력에 따른 PVC 수지의 평균입경 변화를 관찰하였다. 혼탁중합의 procedure는 다음과 같다. Table 2에 나타난 중합처방에 의하여 각 부원료를 계량한다. 계량된 부원료를 0.28 m^3 autoclave의 hand hole을 이용하여 투입한 후 순수를 0.138 m³ 계량하여 중합기에 삽입한다. 본 연구에서 사용된 개시제는 di-2-ethylhexyl peroxy dicarbonate이다. 순수와 부원료를 투입한 후 hand hole을 닫고 교반기 상부 seal 냉각수를 통수시킨다. 일정한 교반속도로 유지하면서 10 torr까지 진공시킨 후 5분간 탈산소시킨다. 중합기내의 탈산소가 완료된 후 VCM(Vinyl Chloride Monomer) 계량 용기를 이용하여 100 kg의 VCM을 질소압($12 \text{ kg/cm}^2\text{G}$)으로 이송시킨다. 모든 원부원료가 투입된 후 중합온도인 57.5°C 까지 승온하여 중합을 실시한다. Fig. 2는 0.28 m^3 autoclave의 개요도이다. PVC 중합이 진행됨에 따라 계내의 viscosity와 density가 변화하므로 교반기에 작용하는 소모동력을 측정하기 위하여 적산전력계로 30분 단위로 측정하였다. 반응압이 $8.8 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 에서 $8.3 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 으로 압력강하가 일어나면 중합을 종료시킨 후 미반응 VCM을 회수시킨다. 미반응 VCM이 회수된 후 PVC slurry를 배출한다. PVC slurry의 수분을 제거한 뒤 건조온도가 50°C 로 유지되는 송풍건조기에서 건조하여 PVC powder를 얻는다.

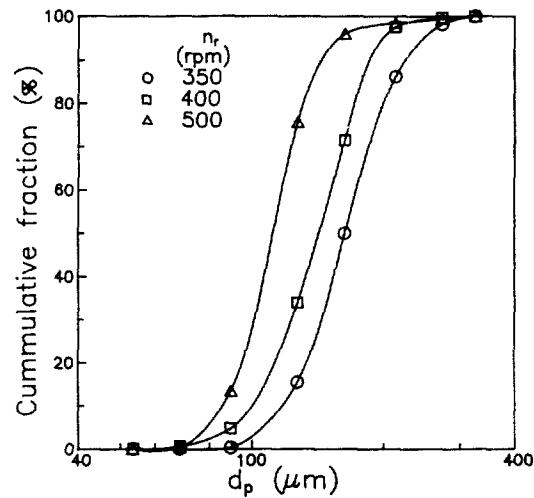
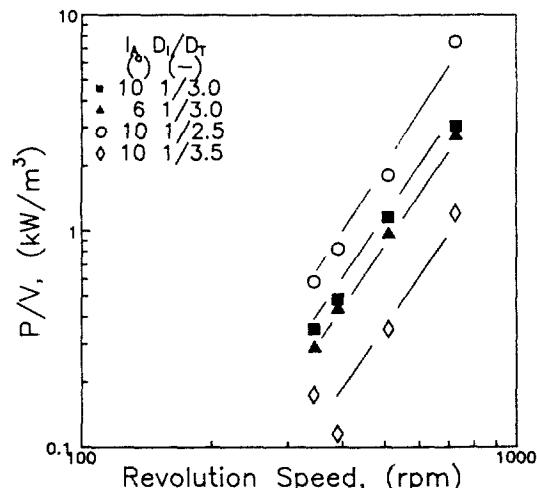


Fig. 3. Cumulative particle size distribution.

Fig. 4. Effect of stirring speed on P/V ($I_r=15^\circ$, $D_t=0.333$).

3-3. PVC 수지의 평균입경과 입도분포

Table 2의 중합처방과 중합온도 57.5°C 에서 생산된 PVC resin의 평균중합도는 1,000이며, 평균입경과 입도분포를 측정하기 위하여 sieve측정법에 의거하여 분석하였다. Sieve측정법에 의하여 각 mesh에 걸린 PVC 수지의 무게를 측정한 후 평균입경과 편차계수를 계산하였다. Fig. 3은 sieve측정법에 의하여 측정된 PVC resin의 전형적인 입도분포를 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 단위체적당 소요동력

Fig. 4는 1/3D 교반기에서 교반속도에 따른 단위체적당 소요동력(P/V)의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 교반속도가 350에서 750 rpm까지 증가함에 따라 P/V 는 증가하였다. 주어진 impeller 크기에서 교반속도가 증가하면 impeller tip에서의 선속도가 증가하고 shear rate가 증가되므로 단위체적당 소요동력(P/V)은 증가함을 알 수 있다. 본 실험에서 얻은 data를 식 (4)와 같이 조업변수에 대한 상관관계를 구하면 교반속도에 따른 기울기가 2.91승에 비례함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 액조성의 ρ , μ , σ 가 일정한 경우 P/V

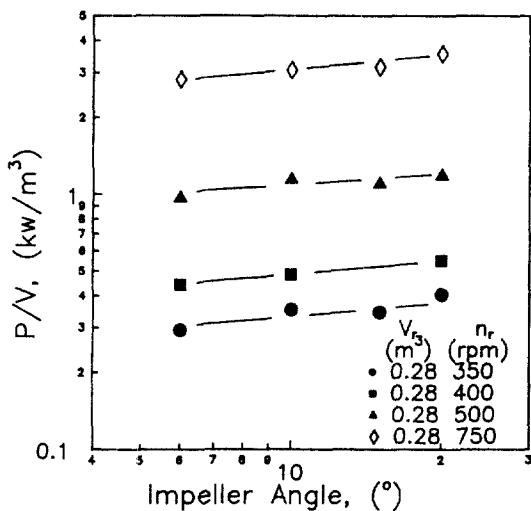


Fig. 5. Effect of impeller angle on P/V.

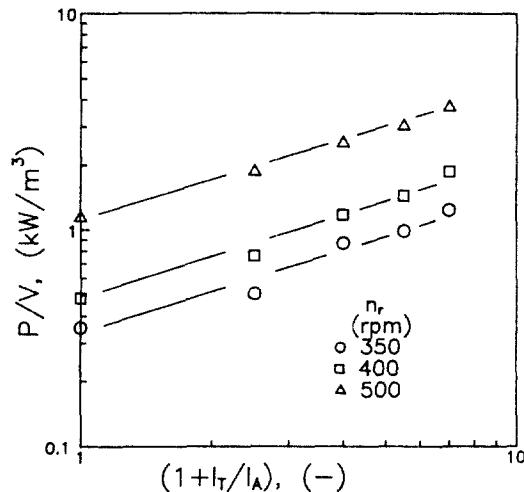


Fig. 7. Effect of pitched angle of impeller tip on P/V.

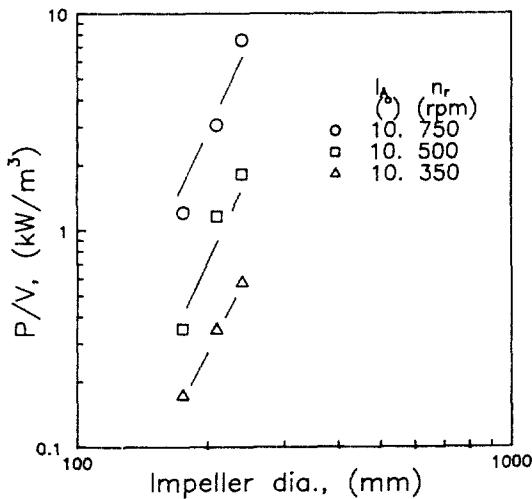


Fig. 6. Effect of impeller diameter on P/V.

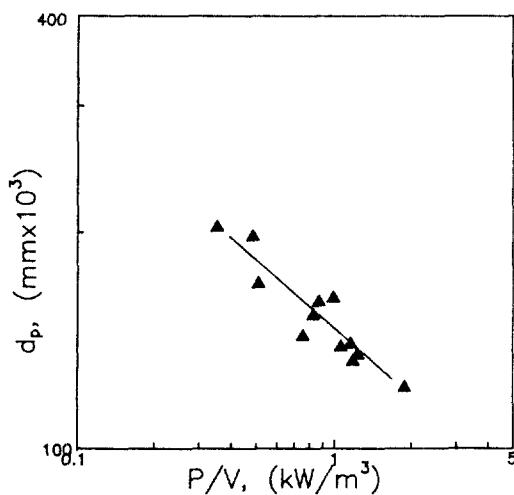


Fig. 8. Variation of mean particle diameter with P/V.

V가 교반속도, n_r 의 3승에 비례한다는 이론식과 잘 일치한다[4].

Fig. 5는 교반기 tip 각도에 따른 P/V 값의 변화를 나타내었다. 교반기 tip 각도를 6° 에서 20° 로 변화시키는 이유는 PVC 중합과정에서 중합열을 효과적으로 제거하기 위하여 중합기 상부에 reflux condenser를 설치할 경우 reflux condenser에서 응축된 VCM 액적이 중합기내의 VCM 액적과 그 양태가 다르므로 중합기 상부의 1st stage의 교반기 tip 각도를 6° 에서 20° 로 증가시키므로써 강력한 단위체적당 소요동력을 부여하여 reflux condenser에서 응축되어 중합기 내부기액면에 떨어진 VCM 액적을 빠른 시간에 교반시켜 줄 수 있기 때문이다. 교반기 tip 각도가 6° 에서 20° 까지 변화함에 따라 단위체적당 소요동력(P/V)이 증가하였으며, 그 기울기는 0.260이다. 교반기 tip의 각도가 증가한다는 것은 같은 교반속도에서 유체에 접촉하는 tip의 면적이 증가함을 의미한다. 교반기의 tip 각도가 90° 이면 turbine type으로 유체에 접촉하는 면적이 tip 면적 전부가 된다. 그러므로 교반기의 tip 각도가 증가하면 단위체적당 소요동력(P/V)이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 6은 0.28 m^3 autoclave의 교반기 직경에 따른 소요동력(P/V)의 변화를 나타내었다. 교반기 직경은 $1/3.5D(0.175 \text{ m})$ 에서 $1/2.5D(0.240 \text{ m})$ 까지 변화시켰으며 교반기 직경이 커짐에 따라 단위체적당

소요동력(P/V)이 증가하였다. 또한, 교반기 직경에 따른 소요동력의 증가율이 식 (4)에 따르면 5.09승에 비례함을 알 수 있었다. 교반기 직경이 커지면 일정한 교반속도에서 교반기 tip에서의 선속도가 빨라지므로 단위체적당 소요동력이 크게 증가하였다.

Fig. 7은 Brumagine type의 교반기에서 선단의 후퇴부각도에 따른 P/V 의 변화를 나타내었다. 선단의 후퇴부각도는 0° 에서 60° 까지 변화시켰으며 선단의 후퇴부각도가 커짐에 따라 P/V 는 증가하였다. 후퇴부각도가 증가되면 일정한 교반속도에서 유체와 접촉하는 면적이 커짐으로 P/V 가 증가됨을 알 수 있다.

4-2. PVC 수지의 평균입경과 편차계수

측정된 단위체적당 소요동력(P/V)을 근거로 시험중합을 실시하였으며, Fig. 8은 단위체적당 소요동력이 0.331 kW/m^3 에서 1.815 kW/m^3 까지 변화됨에 따른 PVC 수지의 평균입경(MPD)의 변화를 나타내었다. Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 단위체적당 소요동력이 증가함에 따라 PVC 수지의 평균입경(MPD)은 감소함을 알 수 있다. 또한, 단위체적당 소요동력에 따른 PVC 수지의 평균입경 변화율이 -0.304 승에 비례함을 알 수 있다. 단위체적당 소요동력에 따른 PVC 수지의 평균입경 변화율이 액정에서와 같이 -0.4 승에 비례하지 않는 이유는 단

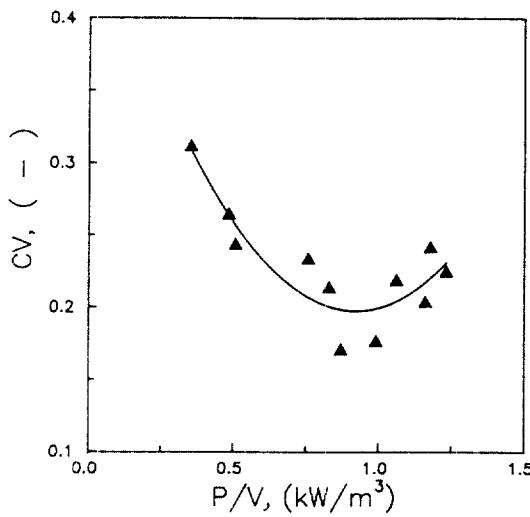


Fig. 9. Variation of Cv with P/V.

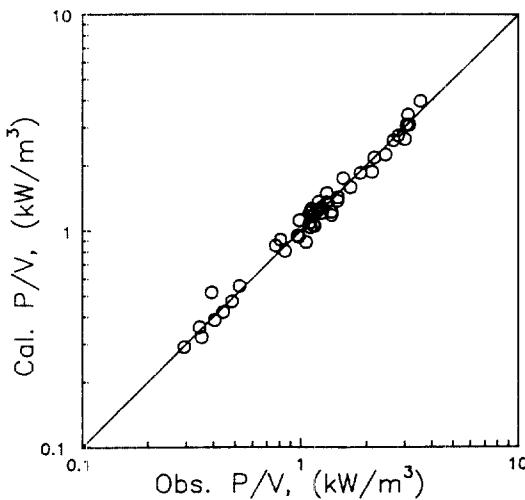


Fig. 10. Comparison between the experimental and calculated P/V in 0.28 m³ pilot plant.

위 체적당 소요동력에 의하여 형성된 액적이 중합과정이 진행됨에 따라 VCM에서 PVC로 변화되어 액적의 점도와 계면장력이 변화하여 액적간 충돌에 의한 합체현상이 일어나므로 PVC 수지의 평균입경의 변화율이 -0.304승에 비례하였다. 이와 같은 결과는 0.1 m³와 35 m³의 PVC 중합기에서 발표한 PVC 수지의 평균입경(MPD)은 단위체적당 소요동력(P/V)의 -0.30승에 비례한다는 Kirshbaum과 Dieren-donck[17]의 결과와 매우 잘 일치한다.

Fig. 9는 단위체적당 소요동력(P/V)에 따른 PVC 수지의 편차계수(Coefficient of Variance, CV)의 관계를 나타내었다. 편차계수의 정의는 표준편차를 평균으로 나눈 값이다. 그러므로 편차계수(CV)가 작다는 것은 PVC 수지의 입도분포가 매우 sharp하다는 것을 의미한다. 작은 P/V의 경우는 VCM 액적을 균일하게 dispersion시키지 못하므로 CV값이 커지며 반대로 P/V값이 큰 경우는 VCM액적의 과분산에 의하여 재용접이 일어나 CV값이 커진다. 그러므로 Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 편차계수는 단위체적당 소요동력(P/V)의 0.9에서 1.0 kW/m³일 때 최소점을 갖는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Johnson[11]이 Weber number에 따라 편차계수가 최소점을 갖는다고 발표한 결과와 잘 일치한다.

4-3. 상관식

단위체적당 소요동력(P/V)은 종합기 설계를 위한 필수 data로써 0.28 m³ autoclave를 이용하여 교반속도, 교반기 직경, 교반기 선단의 각도 및 선단의 후퇴부각도를 조업변수로 실험을 실시하였다. 본 연구에서 측정된 단위체적당 소요동력값을 다음과 같은 상관식으로 표현하였으며, Fig. 10에서 보는 바와 같이 측정값과 계산값이 잘 일치함을 알 수 있다.

$$P/V = 4.994(n_r)^{3.03} (d_i)^{5.408} (I_A)^{0.158} \left(1 + \frac{I_T}{I_A} \right)^{0.692} \quad (4)$$

(4)의 상관계수는 0.986이고, 표준편차는 0.175이다.

식 (4)의 변수범위는 0.175 ≤ d_i ≤ 0.240 m, 5.83 ≤ n_r ≤ 12.5 1/s, 6 ≤ I_A ≤ 20°와 0 ≤ I_T ≤ 60°이다.

PVC 수지의 평균입경에 대한 상관식을 isotropic turbulent이론에 근거한 Reynolds수로 표현하면 식 (5)와 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{d_p}{d_i} = 3.655 N_{Rei}^{-1.826} \quad (5)$$

식 (5)의 상관계수는 0.96이고, 표준편차는 0.07이다.

5. 결 론

본 연구는 Brumagine 교반기가 설치된 0.28 m³ autoclave를 이용하여 단위체적당 소요동력과 PVC 수지의 평균입경의 변화를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 단위체적당 소요동력은 교반속도, 교반기 직경, 교반기의 tip 각도 및 후퇴부각도가 증가함에 따라 증가하였다.

(2) PVC 입자의 평균입경은 단위체적당 소요동력이 증가함에 따라 감소하였으며, 편차계수는 P/V가 0.9에서 1.0 kW/m³ 사이에서 최소값을 나타내었다.

(3) 단위체적당 소요동력(P/V)의 실험 data를 조업변수로 다음과 같은 상관식을 제시하였다.

$$P/V = 4.994(n_r)^{3.03} (d_i)^{5.408} (I_A)^{0.158} \left(1 + \frac{I_T}{I_A} \right)^{0.692}$$

(4) 단위체적당 소요동력에 따른 PVC 수지의 평균입경 변화는 다음과 같은 관계식으로 표현된다.

$$\frac{d_p}{d_i} = 3.655 N_{Rei}^{-1.826}$$

사용기호

CV	: variance coefficient [-]
d _{drop}	: mean droplet size [m]
d _i	: impeller diameter [m]
d _p	: mean particle diameter [m]
D	: reactor diameter [m]
DHW	: deionized hot water [-]
I _A	: angle of tip [°]
I _T	: angle of impeller [°]
I _T	: pitched angle of impeller tip [°]
k _b	: baffle coefficient [-]

L	: length of reactor [m]
m	: constant [-]
n_r	: rotational speed [1/s]
MPD	: mean particle diameter [m]
N_p	: power number [-]
P/V	: energy dissipation rate per unit volume [kw/m ³]
PVC	: poly vinyl chloride
PVA	: poly vinyl alcohol
N_{rei}	: Reynolds number based on isotropic turbulent theory [-]
VCM	: vinyl chloride monomer
We	: Weber number [-]
ρ	: density of continuous phase [kg/m ³]
μ	: viscosity [mPa·S]
σ	: interfacial tension [N/m]

참고문헌

1. Hinze, J. O.: *AIChE J.*, **1**, 289(1955).
2. Vermeulen, T., Williams, G. M. and Langlois, G. E.: *Chem. Eng. Prog.*, **51**, 85F(1955).
3. Sprow, F. B.: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 435(1967).
4. Iwai, C.: 化學裝置(Japan), 18(1975).
5. Hills, B. A.: *Brit. Chem. Enging.*, 6(1961).
6. 이동현, 김종오, 김상돈: *Chem. Eng. Comm.*, **119**, 159(1993).
7. 이동현, 김종오, 한주희, 김상돈: *화학공학*, **31**, 118(1993).
8. 이동현, 김상돈: *Chem. Eng. Techn.*, **16**, 263(1993).
9. 김상돈, 이동현, 김동윤, 한풍우: *화학공학*, **31**, 311(1993).
10. Hedden, H.: *Chem. Ing. Techn.*, **42**, 457(1970).
11. Johnson, G. R.: *J. of Vinyl Technology*, **2**, 138(1980).
12. Lewis, M. H. and Johnson, G. R.: *J. of Vinyl Technology*, **3**, 102 (1981).
13. Calderbank, P. H. and Moo-Young, M. B.: *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 39(1961).
14. Kolmogorov, A. N.: *C. R. Acad. Sci. USSR*, **30**, 310(1941).
15. Batchelor, G. K.: *Proc. Comb. Phil. Soc.*, **47**, 359(1951).
16. Calderbank, P. H.: Int. Symp. on Distillation European Federation of Chemical Enging., England(1960).
17. Kirshbaum, R. and Van Dierendonck, L. L.: 2nd World Congr. Chem. Eng., **3**, 385(1981).