

미생물막 유동층반응기 내 탄소원의 특성과 기질전환 모델

金炳佑 · 李康奭 · 金甯圭*

한국에너지연구소 환경연구실

*성균관대학교 화학공학과

(1983년 7월 21일 접수, 1984년 2월 23일 채택)

Characteristics of Carbon Sources and Substrate Conversion Model in the Fluidized Biofilm Reactors

Byung-Woo Kim, Kang-Suk Lee and *Byeung-Kyu Kim

Environment Lab., KAERI, Seoul 131, Korea

*Department of Chemical Engineering, SKKU

(Received 21 July 1983; accepted 23 February 1984)

요 약

유동층 미생물막 반응기 내 합성폐수의 脫窒化에 있어 基質인 탄소원의 특성이 미생물막의 두께에 미치는 영향을 검토하기 위하여 회분배양 실험을 하였다. 各種 탄소원에 대한 미생물의 대사작용을 분석한 결과 메탄올이 효율적인 탄소원으로서의 특성을 가지고 있음이 밝혀졌다.

그리고 이미 제시된 여러 반응기 모델은 반응기 설계시 운전조건에 따라 변하는 매개변수들이 많아 Rodrigues(1)가 제시한 방식에 따라 설계식을 단순화시킨 결과 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$\sqrt{C_i} - \sqrt{C_o} = Kt, \quad K = (1 - \epsilon) \sqrt{2kD_b} / 2\delta$$

본 실험결과로부터 계산된 반응기 조업변수 K의 값은 0.007이었다.

Abstract—A batch culture was done to investigate the effect of carbon sources on the bacterial film growth and denitrification. From an analysis of the metabolism characteristics of the denitrifying bacteria in each medium, methanol was found to be the most effective C-source. Existing design models of the fluidized biofilm reactors containing parameters dependent on the operational condition, were simplified according to the Rodrigues' proposal as follows.

$$\sqrt{C_i} - \sqrt{C_o} = Kt, \quad K = (1 - \epsilon) \sqrt{2kD_b} / 2\delta$$

From the results of experiments, the performance parameter K was 0.007.

1. 서 론

2 차 폐수처리에 있어 미생물막 유동층반응기는

반응 비표면적이 높은 유동매체 표면에 부착시킨 미생물의 대사작용을 이용하는 것으로 활성슬러지 및 충전층 등 과거의 여러 반응기들에 비해 그 효율성

이 높다[2].

특히 효소반응이 복합적이고 그 반응기구가 불확실할 경우 효소의 고정화(immobilization) [3]보다 세포전체를 부착시킨 biocatalyst를 [4] 이용하는 것이 매우 유리하다. 한편 미생물막 유동층반응기의 단점은 매체에 부착된 미생물막이 과잉성장하는 경우 floating 현상을 수반한다는 점이며 이를 해결하기 위해 반응기 상층부에 stirrer를 설치하거나 유동매체의 재처리 등이 필요하게 된다.

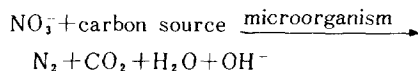
본 실험에서는 먼저 미생물의 대사작용에 쓰이는 탄소원의 특성을 검토하여 미생물의 성장을 억제하는 탄소원을 선택함으로써 미생물이 과잉성장하는 단점을 줄이고자 했다. 이를 위해 회분배양기 내 혐기조건하에서, 각종 탄소원이 탈질화(denitrifying) 미생물의 동화 및 이화작용에 기여하는 비율을 분석하고 적절한 탄소원을 선택했다.

미생물막 유동층반응기의 이론적 모델들은 일반적으로 촉매반응의 해석방식에 따라 유도되며, 기존 반응기 설계식들은 [5, 6, 7] 서로 종속적인 매개변수들을 많이 내포하고 있어 그 실용성이 아주 낮다.

이런 점에 유의하여 기질전환식을 가능한한 단순화 시켰으며 단순화된 식과 실험결과를 비교하여 그 타당성을 검토했다.

2. 이 론

혐기조건에서 通性獨立培養型 脫窒化 세균의 이화작용은 환원반응으로 다음과 같다.



이와 함께 동화작용도 일부 수반되어 증식에 따른 세포의 성장이 이뤄지며 이 성장속도는 탄소원에 따라 달라진다.

한편 위의 대사작용은 단일 효소가 아닌 여러가지 효소들에 의해 복합적으로 이루어지며 그 반응기구가 확실하지 않다[8]. 따라서 100가지 이상의 기술로 발전되어 사용되는 효소의 고정화(immobilization) 방법보다 전체세포를 유동매체 표면에 부착하여 고정화시키는 방법을 채택케 한다. 이는 실제 폐수처리의 작업조건이 고정된 효소를 안정되게 유지시키지 못하는 이유도 있기 때문이다.

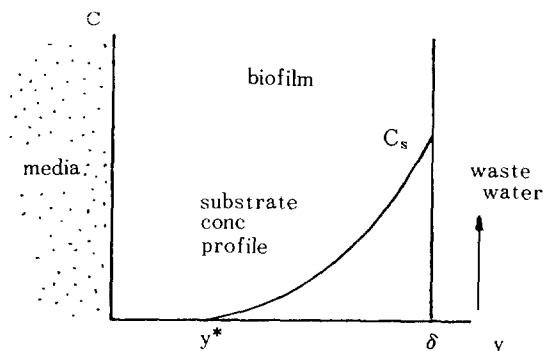


Fig. 1. Substrate penetration in the slab geometry.

반응기 설계식을 유도하기 위해 다음과 같이 가정한다. 유동층반응기 내, 폐수는 기질(NO_3^-) 농도가 C이며 1 차원 plug flow로 흐른다. 그리고 유동매체는 두께가 δ 인 미생물막으로 덮혀있고, 기질은 미생물막을 부분침투하며 본성 0 차 반응을 따르는 기질전환은 미생물막내 기질의 확산에 의해 제한된다.

미생물막을 Fig. 1과 같은 평판형태로 [1] 생각하고 물질수지를 위해 연속식을 구하면,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \nabla C = D_b (\nabla^2 C) + R \quad (1)$$

정상상태이며 convection이 없고, $R = -r_v = -k$ 인 본성 0 차반응이므로

$$D_b \frac{d^2 C}{dy^2} = k \quad (2)$$

$$C = C_s \text{ at } y = \delta$$

$$B \cdot C \quad \frac{dC}{dy} = 0, C = 0 \text{ at } y = y^* \quad (3)$$

이를 $f = c/c_s$, $x = y/\delta$ 인 무차원 형태로 바꾸면 식 (2)와 (3)은 아래와 같다.

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{\delta^2}{C_s} \frac{d^2 C}{dy^2} = \frac{\delta^2 k}{C_s D_b} = \phi^2 \quad (4)$$

단 ϕ = Thiele modulus

$$f = 1 \text{ at } x = 1$$

$$B \cdot C. \quad f = 0, df/dx = 0 \text{ at } x = x^* \quad (5)$$

한편 effectiveness factor는 일반적으로 아래와 같이 정의 된다[9].

$$\eta = \frac{\text{actual reaction rate with diffusion, } r_{obs}}{\text{intrinsic rate without diffusion, } r_v} = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{k f(C)}{k_0 f(C_s)} dy \quad (6)$$

등온조건인 미생물막 내 ($y^* \sim \delta$)에서 $k=k_0$ 이므로, biocatalyst 전체 표면에 걸쳐 $C=C_s$ 이면

$$\eta = \frac{1}{\delta} \int_{y^*}^{\delta} \frac{f(C)}{f(C_s)} dy = \frac{1}{\delta} (\delta - y^*) = 1 - y^*/\delta$$

즉, $\eta = 1 - x^*$ (7)

식 (4)를 (5)의 경계조건에서 적분하는 과정 중, η 와 ϕ 의 관계를 구하면

$$\eta = \sqrt{2}/\phi \quad \text{at} \quad \phi > \sqrt{2}$$

$$\eta = 1 \quad \text{at} \quad \phi > \sqrt{2}$$

(8)

확산이 반응에 미치는 영향을 무시할 수 없는 미생물막의 경우 $\eta = \sqrt{2}/\phi$ 로 보는 것이 타당하다.

한편 식 (6), (7)에서 $r_v = k$ 이므로 $r_{obs} = \eta k$ 이다.

반응기 내 유동입자를 제외한 유체에서 물질수지를 취하면

$$dC_s + (1 - \epsilon)k\eta dt = 0$$

(9)

단, $\epsilon = \epsilon_{avg}$ [10]

$$\begin{aligned} \text{B.C.} \quad C_s &= C_i \quad \text{at} \quad t = 0 \\ C_s &= C_o \quad \text{at} \quad t = t \end{aligned}$$

(10)

$\eta = \sqrt{2}/\phi$ 이므로 (9)식을 적분하면

$$\sqrt{C_i} - \sqrt{C_o} = \frac{(1 - \epsilon)\sqrt{2kD_b}}{2\delta} t$$

(11)

즉, 기질전환은 ϵ 와 δ 가 작을수록 그리고 체류시간 t 가 클수록 커진다.

한편 Shieh 는 [5]

$$C_i^{0.55} - C_o^{0.55} = - \{1.657(1 - \epsilon_{avg}) (\rho k)^{0.55} (D_b)^{0.45} / r_p^{0.9}\} t$$

(12)

로 유도하여 기질 전환이 미생물막 입자의 r_p 에 상당한 영향을 받는 것으로 주장했다.

3. 실험

본 실험에 사용한 세균은 *Pseudomonas Denitrificans* (IFO 13302) 며 최대 비성장속도를 가지는 성장조건 (pH, T, D. O.) [11~14]을 유지하여 먼저 Fig. 2의 2ℓ 용기내 Table 1의 BATCH와 같은 각 탄소원 농도에 대해 회분배양 실험을 하였다. N₂ 가스를 주입하여 혐기조건을 유지함과 동시에 시료를 채취했으며 N₂의 확산영향은 무시했다[15].

Table 1. Composition of synthetic waste.

Syst. Component	BATCH					INOCU - LATION	FLUIDIZATION			
	1	2	3	4	5		1	2	3	4
KNO ₃	0.098	0.169	0.115	0.066	0.115	0.5	0.083	0.166	0.248	0.331
Y. extract	0.008	0.034	-	-	-	(0.1)	-	-	-	-
Peptone	-	0.337	-	-	-	(1)	-	-	-	-
Glucose	0.015	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nutrient broth	-	-	0.120	0.120	-	-	-	-	-	-
Methanol	0.03	-	0.048	0.028	0.048	0.209	0.035	0.069	0.104	0.138
NaCl	0.195	0.337	-	-	-	(1)	-	-	-	-
NH ₄ Cl	0.02	0.034	0.023	0.013	0.023	0.1	0.017	0.033	0.051	0.068
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.039	0.010	0.005	0.003	0.005	0.02	0.003	0.007	0.01	0.013
CaCl ₂	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
KH ₂ PO ₄	0.029	0.051	0.007	0.004	0.007	0.5	0.025	0.05	0.074	0.099
K ₂ HPO ₄	0.098	0.169	0.023	0.013	0.023	0.15	0.083	0.166	0.248	0.331
Na ₂ SO ₃	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Silicone antifoam	-	-	-	-	-	0.004	-	-	-	-
Amyl alcohol	-	-	-	-	-	little	-	-	-	-

trace (FeCl₃ · 6H₂O, MnCl₂ · 4H₂O, Na₂MoO₄ · 2H₂O, CuSO₄ · 5H₂O) ; a little

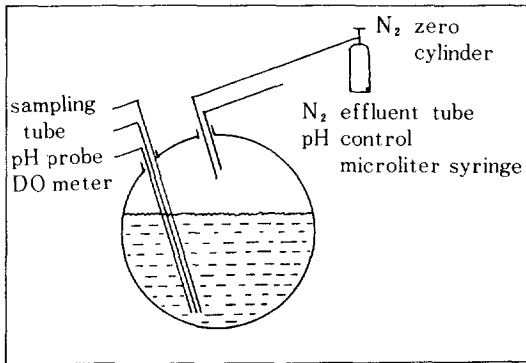


Fig. 2. Batch reactor (in incubator, 35°C).

시간에 따라 채취한 시료의 pH와 파장 660nm에서의 혼탁도를 측정하고, gas chromatograph (FID, Porapak Q, Col. T. = 175°C)로 시료의 메탄올 성분을 분석했다[16]. 다음 5%TCA (trichloroacetic acid) 용액으로 처리하여 대사작용을 중지시킨 후 4°C에서 20분간 원심분리(18000g)한 상등액으로 파장 220nm에서의 측정치를 파장 275nm에서의 측정치로 뺀 후 nitrate 농도를 결정했다[17]. 한편 침전물로 파장 500nm에서 단백질 농도를 정량한 후[18] 다음 extinction coefficient[19]를 구해 혼탁도 자료를 정리해 얻은 건량과 비교하여 최종 균체건량을 결정했다.

유동층반응기는 Kunii의 설계이론에[20] 따라 $\epsilon_{mf} = 0.533$, 내경 1mm인 13개의 orifice를 뚫은 두께 1mm의 분산판 윗면을 100 mesh steel wire로 덮고 내경 4cm, 높이 110cm의 pyrex glass column을 Fig.

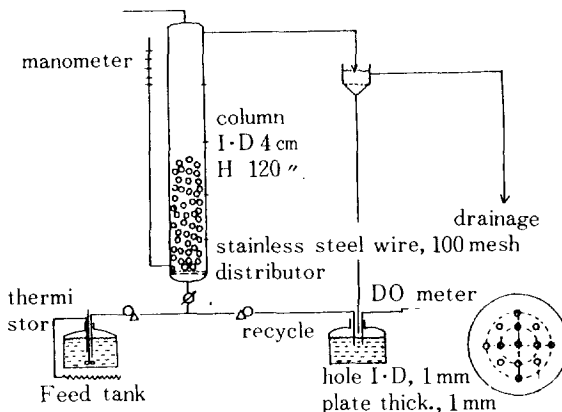


Fig. 3. Schematic diagram of denitrification system by fluidization.

3과 같이 설치했다. Table 1의 점종단계를 거친 후 500, 1000, 1500, 2000 mg/l의 급액농도로, 30°C를 유지하며 (Tygon tube로 column을 감고 30°C 물을 외부에서 보조순환) 채적유량 속도를 3~16ml/sec로 단계적인 변화를시켜 체류시간을 조정했다. 각 단계별 체류시간에 따라 유동층반응기는 정상상태로 유지시켰으며 배출구에서 채취된 시료의 pH, 메탄올농도, nitrate 농도를 앞에서와 같이 측정했다. 한편, 반응기내 활성탄의 물성은 Table 2와 같으며, 80~90°C phosphate buffer 용액으로 안정시킨 후 세척하여 110°C, 24hr 건열멸균한 뒤, 그 위에 증균배양액으로 최초 세균부착을 하고 유동층반응기 내에서 집종을 계속시켰다.

Table 2. Properties of clean support media.

Activated Carbon (Coconut)	
real density	1.450 g/ml
bulk density	0.367 g/ml
mean particle diameter	0.605 mm
mesh size (U. S. stand.)	-25+35
static bed porosity	0.533
specific surface area*	250.3 m ² /g

* : measured after pretreatment of media

미생물막은 4M NaOH 용액으로 처리한 다음 건조시켜 칭량한 후 순수 활성탄 입자와 미생물막 입자의 부피차이로 그 두께를 결정했다.

Fig. 3에서 쓰인 급액은 peristaltic, 환류는 masterflex pump를 각각 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 각 탄소원에 대한 탈질화 세균의 성장

각 탄소원이 이화작용과 동화작용에 기여하는 특성과 비율이 달라 Fig. 4에서 보듯이 syst. B가 A보다 초기 세균농도가 2.3배이면서도 A의 세균 성장속도가 현저히 낮다. 이들은 모두 ATCC[21] No 102의 액체배지에서 37°C, 2일 배양 후 회분배양기로 옮긴 것으로 B의 탄소원이 A보다 세균수율이 높아 초기 유동층 점종단계에서는 유효한 탄소원이 될 수 있음을 보여주었고 있다. (Fig. 4에서 실선은 nitrate 농도의 변화를, 점선은 박테리아의 성장을 나타낸다.)

*P. denitrificans*의 호기 및 혐기조건에서의 성장 속도는 Table 3과 같으며 혐기조건에서의 성장속도가 호기조건 1/5~1/7 정도이다. 미생물막의 성장단계에서는 성장속도가 좋은 탄소원이 효과적이지만, 최적 미생물막의 성장 후 실제 폐수처리에서는 미생물막의 성장이 억제되면서도 nitrate 환원이 활발한 탄소원을 택하여야 한다.

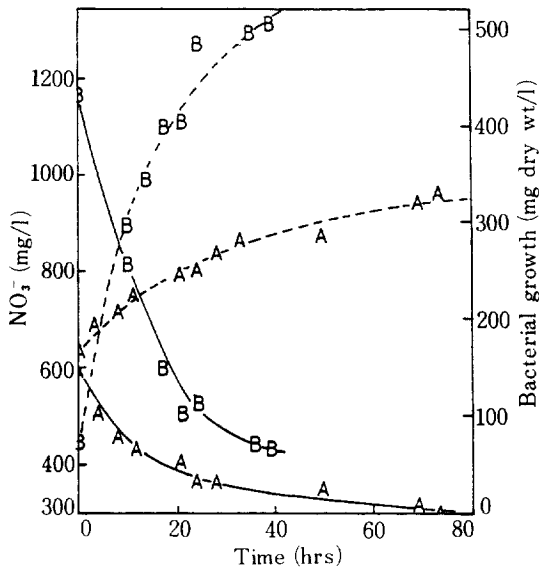
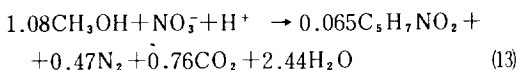


Fig. 4. Reduction of nitrate during log phase of *P. denitrificans* in anaerobic culture (A; KNO_3 : Y. ext: glucose: CH_3OH = 0.098: 0.008: 0.015: 0.030, B; KNO_3 : Y. ext: peptone = 0.169: 0.042: 0.352, pH 7, 35°C).

대수증식기 중 메탄올을 탄소원으로 했을 경우 그 성장이 정지되어(성장속도=0.00) 이런 조건을 충족시키면서 동시에 공업적 경제성을 가지므로 메탄올이 이용되는 이유가 된다. 즉 McCarty가 제시한 탄소원 요구량은 유동층반응기 내에서



로 메탄올의 15~20%만이 실제 균체를 증식시키는 동화작용에 쓰이고 나머지는 모두 이화작용에 쓰인다. 이런 낮은 세균의 수율(cell yield)은 Table 3에서 혐기조건 하 성장속도가 0.00으로 동일한 glucose 경우 33% [22]에 비해서도 낮은 값을 유지한다.

Table 3. Growth rate of *P. denitrificans*.

Substrate	Growth rate at 30°C (hr ⁻¹)	
	Aerobic	Anaerobic
Glucose	0.41	0.00
Glutamate	0.95	0.20
Peptone-yeast extract ¹	0.88	0.19
Methanol ²	—	0.00

* 1: 25°C, 2: 35°C

4-2. 메탄올의 영향과 0 차반응

*P. denitrificans*의 성장에 미치는 메탄올의 toxicity를 알고자 0.15%의 농도까지 L.D.₅₀ 시험 결과 대조군에 대해 집락의 수에 변화가 없었다.

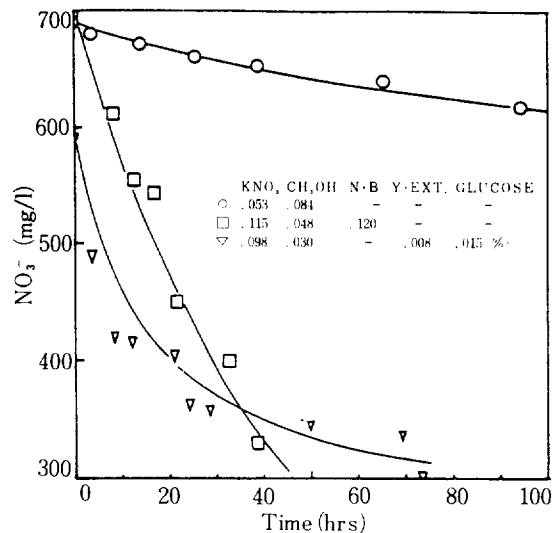


Fig. 5. Comparison of nitrate reduction for each medium (pH 7, 35°C).

Fig. 5에서 회분배양기 내 메탄올만 탄소원으로 사용될 경우 nitrate 환원속도가 아주 느리며 이는 탈질화공정이 시작되기 전 세균의 활동이 상당한 잠복기(lag phase)를 가져 [23] 안정화가 요구되는 것을 보여준다. 그러나 점증단계 중의 긴 시간이 지나면 유동층 내 2000ppm 이상의 메탄올농도에서도 활발한 탈질화 작용이 따르는 점에 [23, 24] 유의할 필요가 있다.

한편 대수증식기 중 배양시간에 따른 nitrate 환원속도는 그 초기농도에 무관한 0 차반응($r_v=k$)을 나타내어 Fig. 6에서 거의 $k=10.1\text{mg}/\ell \cdot \text{sec}$ 로

일치하고 있다. 이는 앞의 $r_v=k$ 란 근거를 제시하는 것이다.

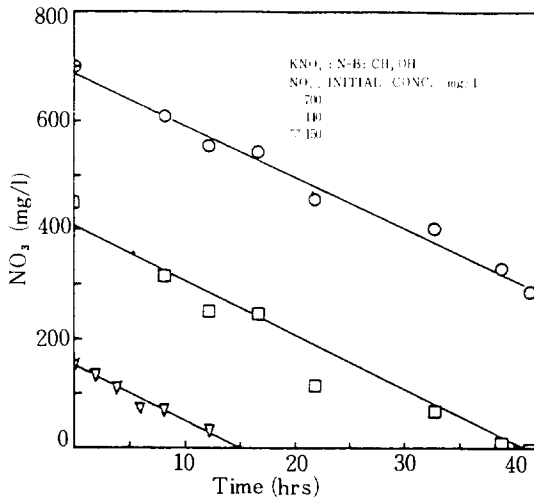


Fig. 6. Effect of nitrate concentration on nitrate reduction during log phase (pH 7, 35°C).

4-3. 한계비율 및 유량속도

이상의 회분배양 실험을 근거로 옅동층 반응기의 실제조업 시, 처리될 폐수 내 nitrate에 대한 적절한 메탄올의 혼합비를 구하기 위해, 초기농도 1000 mg/l 인 nitrate로 methanol:nitrate-nitrogen의 비

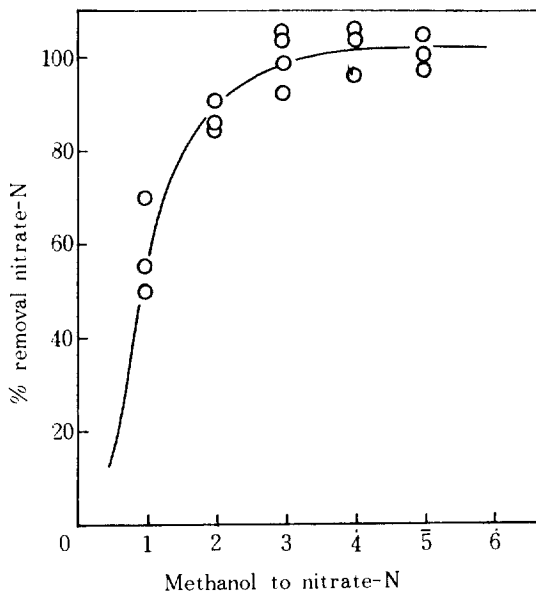


Fig. 7. Nitrate removal according to the ratio of methanol to nitrate-nitrogen.

를 변화시키면서 6ml/sec의 속도로 통과시켜 nitrate 제거효과를 분석한 것이 Fig. 7 이다.

옅동층반응기 내 혐기공정에서 세균의 대사에 요구되는 CH₃OH : NO₃-N의 비율은 식(13)에서 약 2.5 이나 실제 3 이상의 excess급액이 요구됨을 보여준다.

미생물막 반응기의 조업 중 N₂ 및 CO₂ 가스의 발생으로 옅동매체 표면의 점성질 미생물막에 기포의 부착이 일어나며 이는 유량속도가 적을수록 심하다.

특히 유량속도가 적을 때는 발생기포가 정체되어 plugging 현상이 초래됨으로서 옅동층 system이 파괴되어 이를 위해 원추형 반응기가 [10, 24, 25] 제안되고 있다. 또한 유량속도가 증가할 경우는 기질전환이 떨어지고 소요동력이 커짐으로서, 이들 상반되는 현상을 없애는 유효 유량속도의 범위가 존재한다. 본 system에서는 이 값이 5~10ml/sec였다.

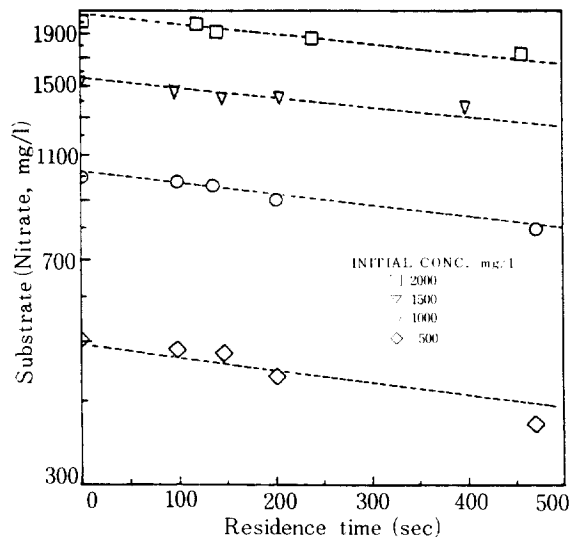


Fig. 8. Substrate conversion for residence time (pH 7, 30°C).

4-4. 기질전환과 미생물막 두께

미생물막 옅동층반응기 내 각 체류시간에 대한 기질농도의 전환을 Fig. 8 에 제시했다. 각 체류시간의 체적유량속도를 최소옅동화속도 이상인 3~16ml/sec로 변화시켜 조절했으며 각 체류시간에 대해 기질전환의 기울기가 상당히 일치하는 경향을 보이고 있다.

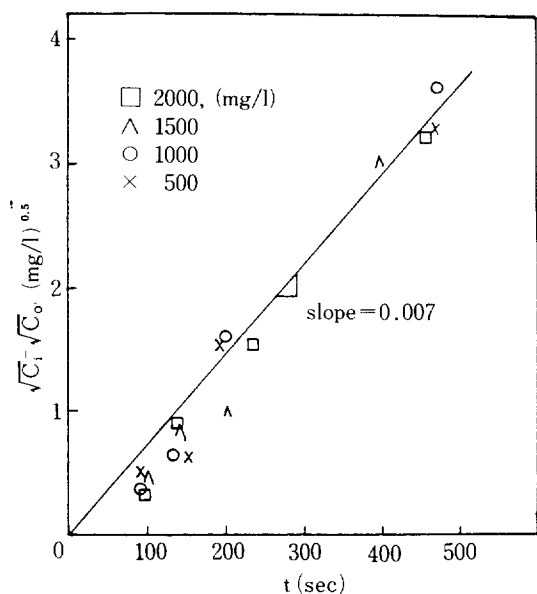


Fig. 9. K. value for the simplified bioreactor design equation (pH 7, 30°C).

조업변수 K를 결정코자 다시 도식한 것이 Fig. 9이다. 여기서 기울기는 0.007이었으며 이론의 모델을 심한 오차없이 만족시켰다. 이때의 미생물막 두께는 90micron, 유동매체의 평균직경은 0.61mm였다.

기질전환이 완전히 이루어지는 critical residence time은, $t_c = 2 \delta \sqrt{C_i} / (1 - \epsilon) \sqrt{2kD_b}$ 며 본 실험의 특성치를 대입하여 정리하면 $t_c \sqrt{D_b} = 8.6 \times 10^{-3} \sqrt{C_i}$ 로 Fig. 10과 같다.

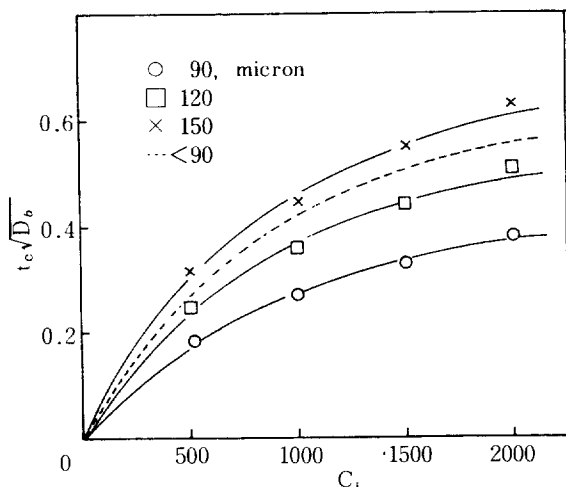


Fig. 10. Critical residence time for the biofilm thickness.

한편 Shieh 모델에선 $r_p = r_m + \delta$ 로 미생물막 두께가 잠재되어 있으며 K constant가 복잡하게 유도되어 있다. 본 모델과 마찬가지로 δ 가 증가할수록 K가 감소하며 기질전환의 효과가 줄어든다. 그러나 실제 미생물막의 초기 성장 경우 약 100micron까지 미생물막의 성장은 기질전환을 증가시켜 [5] Fig. 10의 점선에서 아래로 $t_c \sqrt{D_b}$ 가 감소한다.

한편 미생물막의 성장이 커서 두께가 커질 경우에는 미생물막 내부에서 내생호흡에 따르는 decay가 발생하며 밀도가 감소되어 floating이 따른다.

이런 점에서 δ 는 가능한 100micron 내외에서 유지되어야 함을 알 수 있다.

5. 결 론

1. 미생물막 유동층반응기의 탄소원으로서 15~20%만이 세균의 증식에 쓰이고 나머지는 모두 호흡작용에 쓰이는 메탄올이 세균의 성장을 가장 낮게 유지했다.

2. $\text{CH}_3\text{OH} : \text{NO}_3\text{-N}$ 의 비율이 3 일때 최대 기 전환 효율을 가졌다.

3. 반응기 내 기질전환은

$$\sqrt{C_i} - \sqrt{C_o} = Kt$$

의 단순화된 설계식을 만족시켰으며, 본 실험장치에서 K값은 0.007이었다.

4. 미생물막의 성장이 100micron 이상을 넘어갈 때 미생물막 두께의 증가는 기질의 전환을 감소시키고 유동매체의 유실을 유발했다.

Nomenclature

- C : Limiting substrate concentration within bio-film
- C_i : Inlet conc. of substrate
- C_o : Outlet conc. of substrate
- C_s : Substrate conc. in the interface liquid/bio-film or reactor volume
- D_b : Diffusivity of the substrate in the biofilm
- f : Reduced conc.
- k : Intrinsic kinetic constant
- K : Reactor performance parameter

- r_p : $r_m + \delta$ = radius of bioparticle
 r_v : Intrinsic reaction rate
 r_{obs} : Observed reaction rate
 t : Residence time
 t_c : Critical residence time
 x : Reduced space coordinate
 y : Biofilm space coordinate
 y^* : The point inside the biofilm where the conc.
 C and its derivative is zero

Greek symbols

- δ : Biofilm thickness
 ϵ : Bed void fraction (porosity)
 ρ : Biofilm dry density
 ϕ : Thiele modulus
 η : Effectiveness factor

REFERENCES

- Rodrigues, A. et al. : Proceedings of the 3rd PACHEC, 4, 162 (1983).
- Sutton, P. M. et al. : J. WPCF, 47, 123 (1975).
- Vossoughi, M. et al. : Water Research, 16, 995 (1982).
- Klivanov, A. M. : Science, 219, 722 (1983).
- Shieh, W. K. : Biotech. Bioeng., 17, 667 (1980).
- Andrews, G. F. et al. : AIChE J., 28, 182 (1982).
- Muloahy, L. T. et al. : Prog. Water Technol., 12, 143 (1980).
- Fewson, C. A. : Nature, 190, 2 (1961).
- Carberry, J. J. : "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGrawHill, 218 (1976).
- Hsu, H. W. : Biotech. Bioeng. Symp. 8, 1 (1978).
- Shimizu, T. et al. : J. Ferment. Technol., 56, 207 (1978).
- Dawson, R. N. et al. : Water Research, 6, 71 (1972).
- Jeris, J. S. et al. : J. WPCF, 46, 2118 (1974).
- Halmo, G. H. et al. : Water Research, 15, 989 (1981).
- Letey, J. et al. : J. Environ. Qual., 9, 223 (1980).
- Zweig, G. and Sherma, J. : "Handbook of Chromatography 2", CRC, 280 (1972).
- APHA-AWWA-WPCF, "Standard Methods", 15th ed., 367 (1981).
- Colowick, S. P. and Kaplan, N. O. : "Methods in Enzymology 3", AP, 447 (1966).
- Bergmeyer, H. U. : "Methods of Enzymatic Analysis 1", Verlag Chemie AP, 181 (1974).
- Kunii, D. and Levenspiel, O. : "Fluidization Engineering", John Wiley & Sons, 86 (1969).
- "ATCC Catalogue", 20th ed., 301 Parklawn Drive Rockville, Maryland 20852, (1976).
- Shimizu, T. et al. : J. Ferment. Technol., 56, 207 (1978).
- Francis, C. W. et al. : J. Environ. Qual., 4, 153 (1975).
- Scott, C. D. et al. : Biotech. Bioeng., 18, 1393 (1976).
- Kim, Y. H. and Cheong, I. J. : KICChE, 19, 85 (1981).