

이중기포탑에서의 기체체류량과 물질전달계수

강연승* · 김종원 · 이원국

한국과학기술원 화학공학과

(1985년 12월 30일 접수, 1986년 6월 9일 채택)

Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in a Bubble Column with Draft Tube

Yeon-Seung Kang*, Jong-Won Kim and Won-Kook Lee

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute
of Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received 30 December 1985; accepted 9 June 1986)

요 약

흡출관을 설치한 이중기포탑에서 공기-물계의 흐름특성 및 산소전달 현상을 규명하였다. 기체 분산 방식, 상승관과 하강관의 면적비 및 공기유속등을 변화시켜 혼합시간, 순환시간, 기체 체류량 및 총괄 물질전달계수를 측정하였으며, 기체체류량과 총괄 물질전달계수에 미치는 각 변수의 영향에 관한 실험식을 구하였다. 순환관 기체분산 방식이 흡출관 기체분산 방식에 비하여 총괄 기체체류량과 물질전달계수가 보다 더 큼을 알 수 있었다.

Abstract—The flow pattern and oxygen transfer characteristics were studied for laboratory concentric tube air-lift reactor with air-water system.

The mixing time, circulation time, gas holdup, and overall mass transfer coefficient were measured according to change of dispersion type, riser-to-downcomer cross sectional area ratios, and air flow rate. Some correlations were obtained to express the effects of variables on gas holdup and mass transfer coefficient. Overall gas holdup and mass transfer coefficient in the type of gas dispersion into annulus were found to be larger than those in case of the type of gas dispersion into draft tube.

1. 서 론

폭기(aeration)는 산업적으로 발효공업이나 폐수 처리공정에서 매우 큰 비중을 차지하며[1], 이를 위한 장치는 크게 surface aeration과 확산을 이용한 장치로 나눌 수 있으며, 이들의 조합형도 있다.

특히 흡출관을 설치한 이중기포탑은 최근에 와서 많은 관심을 끌게 되었는데[2], 이것은 이상교반 반응기형(ideal stirred tank reactor type)에서의 높은 혼합효과와 이상관형 반응기형(ideal tube reactor type)에서의 산소전달을 위한 높은 농도차(high driving concentration difference)를 적절하게

*현주소 : 공업진흥청 기술지도국

조화시킬 수 있을 뿐 아니라, 흡출관 자체가 열교환기로 설계 이용될 수도 있기 때문이다.

Chakravarty 등[3]은 이중기포탑에서 회분식 실험을 통하여 기체체류량에 관한 실험식을 제시하였고, Hatch 등[4]은 기체체류량을 기체속도에 관한 식으로 제안하였다. 김 등[5]은 이중기포탑에서의 유체흐름 특성을 연속혼합조 흐름과 플러그 흐름으로 표시하는 유동모형으로 나타내고자 하였다. Lin 등[6]과 Fields와 Slater[7]는 이중기포탑의 특성을 축방향분산 모델(axial dispersion model)로 설명하였다. 또한 Koide 등[8, 9]은 이중기포탑에서 노즐을 이용하여 흡출관과 순환관으로 공기를 분사시켜 기체체류량과 물질전달계수를 측정하였다. 그러나, 흡출관이 설치된 이중기포탑에 대한 이상흐름계와 물질전달 특성을 함께 연구한 예는 많지 않다.

본 연구의 목적은 회분식 이중기포탑에서, 물질전달 및 기체체류량에 미치는 기체유속, 상승관과 하강관의 면적비, 기체분산방식 등 변수의 영향을 연구하고, 이와 아울러 혼합시간과 순환시간등의 흐름특성을 함께 고찰하는 데 있다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도는 Fig. 1에 보였으며 반응기의 크기 및 분산관의 형태는 Table 1에 요약 수록하였다. 이중기포탑내의 국부기체체류량을 측정하기 위하여, 모두 15개의 경사관 마노메타를 설치하였는데, 주반응탑의 탑상부 아래와 흡출관에 각각 5개씩 15 cm 간격으로 설치하고, 탑상부에는 4 cm 간격으로 5 개를 설치하였다. 순환 및 혼합시간의 측정을 위해 추적물질을 이용하였고 추적물질로서는 4 몰의 KCl 용액 2 ml를 사용하였다. 추적물질 주입지점은 기체분산관 상부 3 cm 되는 곳이며, 추적자 농도 변화에 따른 액중의 capacitance 변화는 기포의 영향을 줄이기 위하여 액의 일부를 순환시켜 probe를 통하여 capacitance meter로 측정하였으며, 이를 op. amp.로 증폭, 기록계로 기록하였다. 상세 회로는 강(10)의 논문에서 수록되어 있다. 또한 이중기포탑에서의 산소의 물질전달속도를 측정하기 위하여, 액중의 산소농도를

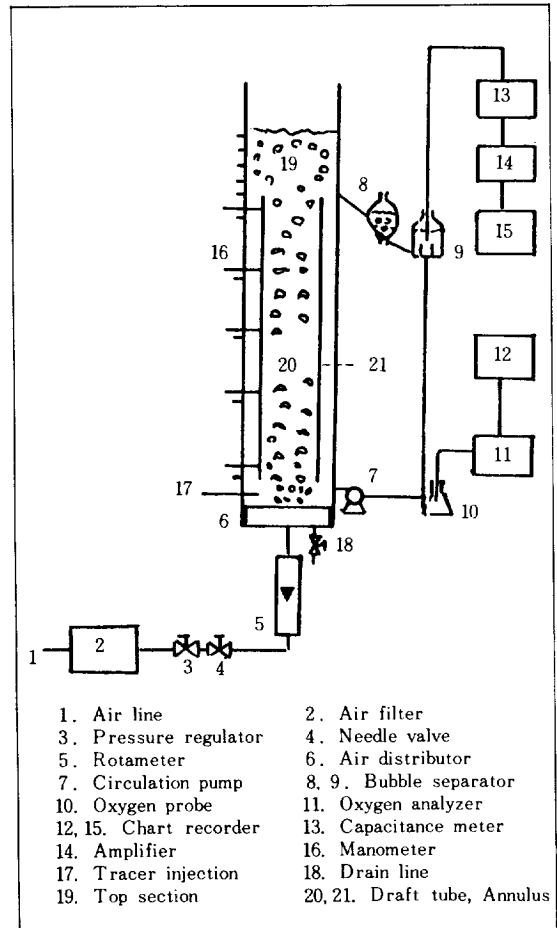


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Reactor dimensions.

Type	I	II	III
Length (cm)	90	90	90
Draft tube			
I. D. (cm)	12.4	13.4	14.6
area ratio of draft tube to annulus	0.65	0.96	1.30
Main column			
Length (cm)	180		
I. D. (cm)	19.3		
Distributor			
gas dispersion into annulus	1 mm ϕ \times 16		
gas dispersion into draft tube	1 mm ϕ \times 16		

DO meter (Beckman Co., M-0260)와 기록계를 이용하여 연속적으로 측정하였다.

2-2. 실험 및 측정방법

기포탑에 일정 유량의 공기를 유입시켜서 정상상태에 도달하도록 한 후, 추적물질을 펄스로 주입하였다. 흡출관 기체분산 방식에서는 흡출관 내부, 순환관 기체분산 방식에서는 순환관 내부로 추적물질을 주입하여, 추적물질 주입지점과 capacitance probe까지의 거리는 두 경우 모두 같도록 하였다. Capacitance probe는 직경 0.5mm의 백금선으로 만들었으며, 분극현상을 막기 위하여 platinize시켜 사용하였다. 또한 추적물질의 농도와 전압의 관계를 실험에서 구하여 보정한 추적인자 곡선에서 순환시간은 피크와 피크사이의 시간을 평균하여 구하였으며, 혼합시간은 각 피크의 정점을 연결한 곡선이 정상상태 값(C_{∞})의 $\pm 5\%$ 이내에 드는 시간으로 정하였다.

총괄기체체류량은 액면 높이의 감소율로서 산출하였으며, 국부기체체류량은 마노메타를 읽어 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = (1 - \epsilon_g) \rho_L g \quad (1)$$

액중의 산소농도는 탈기(deaeration)를 위한 환원제로 Na_2SO_3 를 가하여 기포탑에서의 산소 농도를 0으로 떨어뜨린후 측정하였다. 이 데이터로부터 물질전달계수는 식(2)로써 계산하였으며 [8, 9, 11], 온도에 따른 물질전달계수의 보정은 식(3)을 이용하였다 [12].

$$\ln \frac{C^* - C}{C^* - C_0} = -(K_L a) t \quad (2)$$

$$(K_L a)_{t_e} = (K_L a)_{20} (1.024)^{t_e - 20} \quad (3)$$

본 실험에서는 온도는 $13.5 \sim 17^\circ\text{C}$ 범위이며, 기체유량은 $0.4 \sim 5.9 \text{ l/sec}$ 이다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 순환시간과 혼합시간

전형적인 응답곡선(response curve)을 Fig. 2에 나타내었는데, 순환시간은 액체가 하나의 loop를 순환하는데 걸리는 평균시간이고, 혼합시간은 기포

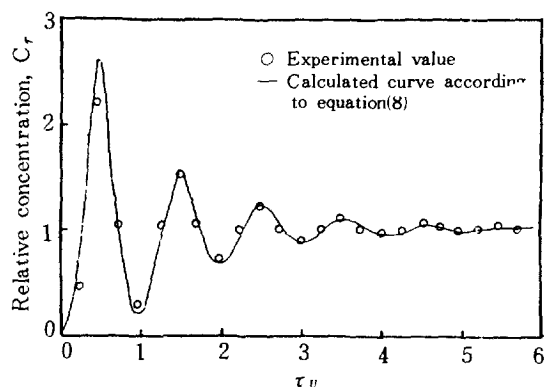


Fig. 2. Impulse response curve ($Bo=43$).

(Tracer: KCl, Gas dispersion type: CI, Gas flow rate: 0.4 l/sec)

탑내의 혼합이 충분히 이루어져서 액상의 농도가 거의 균일해지는 시간이다. 순환시간은 순환관 기체분산형(gas dispersion into annulus)과 흡출관 기체분산형(gas dispersion into draft tube)에 대하여 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었으며, 혼합시간에 대해서는 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 보였다. 순환관 기체분산의 경우, 낮은 공기 유량에서는 순환시간이 급격히 짧아지다가, 2 l/sec 정도에 이르면 거의 일정한 값을 나타낸다. 이것은 Fig. 8과 Fig. 9에서 보듯이 상승관(riser)과 하강관(downcomer)

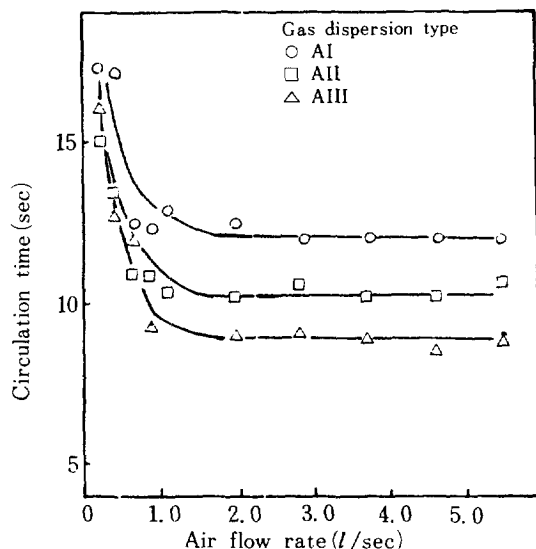


Fig. 3. Effect of air flow rate on circulation time with gas dispersion into annulus.

내의 기체체류량의 차이가 거의 없어지기 때문으로 해석된다. 그리고 순환시간은 상승관의 면적이 좁은 경우가 넓은 경우보다 일관성있게 작은 값을 보이는데, 이것은 좁은 면적에 공기를 분산시키는 경우가 상승관에서의 기체체류량이 상대적으로 크며, 하강관부분의 단면적이 상대적으로 넓어 유속이 느려짐으로써, 기포비탈동반현상이 적어져 양측의 평균밀도차를 크게 하기 때문으로 해석된다.

Fig. 4는 흡출관의 안쪽으로 공기를 분산시킨 경우인데, 공기유량 3 l/sec까지는 순환관 부분에 공기를 분산시킨 경우와 동일한 양상을 보이다가, 이 이상의 값에서부터는 순환시간이 또다시 짧아지기 시작한다. 그러나, 이 경우에 있어서도 순환관부분에 공기를 분산시키는 경우와 마찬가지로 상승관의 면적이 좁은 경우가 넓은 경우보다 순환속도가 빠르는데, 이것은 앞서와 같은 이유 때문이다. 그리고, 순환시간이 또다시 짧아지기 시작하는 이유는 Gassner[8]의 이론으로 설명할 수 있다. 즉, 기포는 상승하면서 벽면으로부터 떨어져 중심으로 물리는 현상이 있으며, 흡출관쪽으로 분산시키는 경우가 순환관쪽으로 분산시키는 경우보다 기포합체가 많이 일어나 큰 기포로 되어 탐상부에서 밖으로 많이 빠져 나간다. 따라서, Fig. 8에서 보듯이, 기체유량이 증가하더라도, 상승관과 하강관 사이의 평균

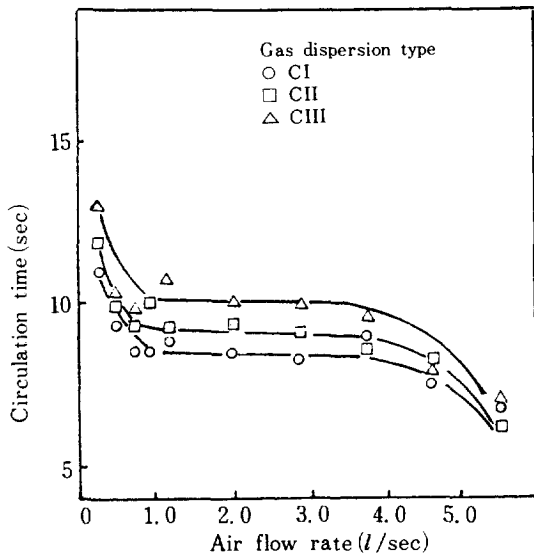


Fig. 4. Effect of gas flow rate on circulation time with gas dispersion into draft tube.

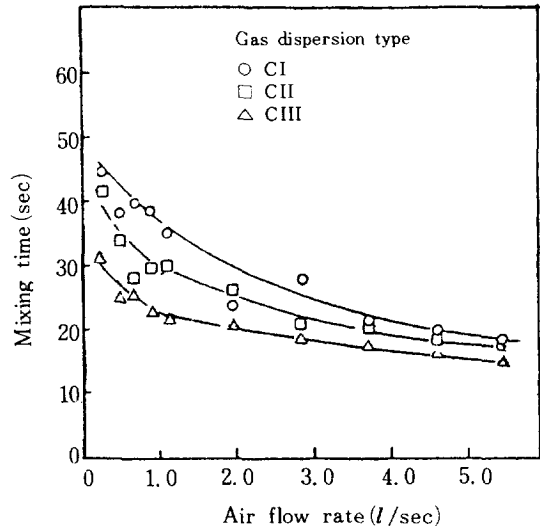


Fig. 5. Effect of air flow rate on mixing time with gas dispersion into draft tube.

밀도차는 거의 변화가 없으나, 기체유량 증가에 따른 기포크기의 증가로, 기포 상승속도가 더욱 커져 액상순환 속도가 증가하기 때문으로 해석된다.

순환관 및 흡출관 기체분산 방식에서 유사한 A_r/A_d 의 비를 가질 경우, 순환 시간은 흡출관 기체분산 방식일 때가 더 빠르다. 이것은 흡출관 기체분산 방식의 경우가 기체 합체확률이 더 크기 때문이다. Fig. 5는 흡출관으로 공기를 분산시킬 때, 혼합시간에 대한 흡출관 종류와 공기유량의 변화의 영향을 보인 것인데, Fig. 4의 순환시간과 비교해 볼 때 흡출관 크기에 대해서 반대되는 경향을 보인다. 이러한 현상은 일반적으로 이중기포탑이 상승관에서는 난류현상이 심해서 완전교반반응기에 가깝고, 하강관에서는 플러그 흐름의 경향을 보이기 때문이다. 따라서, 상승관의 체적이 작은 경우보다 큰 경우가 혼합이 잘 일어나며, 혼합시간에 대해서는 흡출관 크기가 중요한 변수임을 알 수 있다. Fig. 6에서 순환관 기체분산의 경우에도, 혼합시간은 기체유량 증가에 따라 감소함을 보이며, 상승관의 단면적이 큰 경우가 작은 경우보다 혼합시간이 작아짐을 나타내고 있다. 또한, 흡출관 기체분산 방식의 경우가 순환관 기체분산 방식보다 혼합시간이 더 작은 경향을 보였다.

일반적으로, 흡출관 및 순환관 기체분산의 경우,

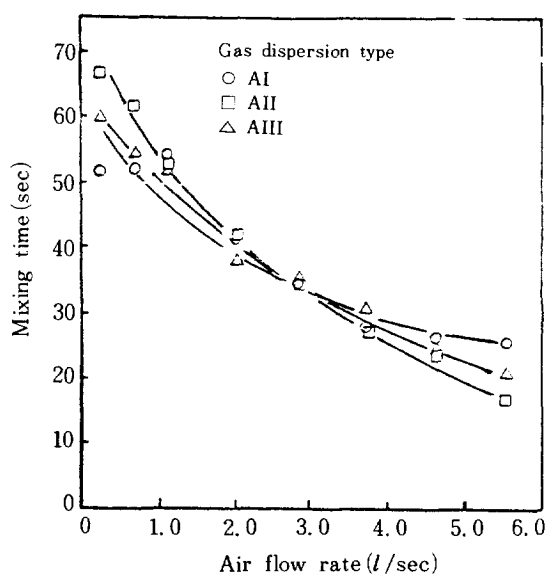


Fig. 6. Effect of air flow rate on mixing time with gas dispersion into annulus.

혼합시간은 상승관의 단면적이 커지면 작아지고, 순환시간은 이와 반대로 느려진다.

3 - 2. Bodenstein number

순환식 기포탑(loop reactor)에서의 축방향 분산 모델로 설명함이 일반적이며 [6, 7, 16], Bodenstein number (혹은 Peclet number)로 특성 지을 수 있다.

액상속도를 U_L 이라 하고 축방향분산계수를 D 라 할 때, 임의의 시간 t 에서 loop 내의 X 점에서의 추적자농도 C_r 는 아래 (4)식으로 나타낼 수 있으며,

$$\frac{\partial C_r}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_r}{\partial X^2} - U_L \frac{\partial C_r}{\partial X} \quad (4)$$

본 장치계는 open-open system으로 해석하여 식 (4)의 경계조건은 [15]

$$\begin{aligned} C_r(X, 0) &= 0 \\ C_r(+\infty, t) &= \text{finite} \\ C_r(-\infty, t) &= \text{finite} \end{aligned} \quad (5)$$

로 표시할 수 있다. 여기서 다음(6)식의 무차원 변수로 변환시키면 (4)식의 일반해는 (7)식과 같이 표시된다.

$$\tau_v = \frac{t}{t_c}, \quad Bo = \frac{U_L X}{D}, \quad X_v = \frac{X}{L_v} \quad (6)$$

$$(C_r)_{X_v} = \left(\frac{Bo}{4\pi\tau_v} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{(X_v - \tau_v)^2 Bo}{4\tau_v} \right) \quad (7)$$

이 식에 어떤 Bo 값과 X 값을 대입하면 τ_v 의 일정범위에 대하여 응답곡선을 얻을 수 있다. 재순환에 의한 역혼합까지 고려하면 응답곡선에 관한 식은 (8)과 같이 표현할 수 있다 [16].

$$C_r = \sum (C_r)_{X_v} = \sum_{X_v=\tau_v-2}^{X_v=\tau_v+2} \left(\frac{Bo}{4\pi\tau_v} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{(X_v - \tau_v)^2 Bo}{4\tau_v} \right) \quad (8)$$

Bo 는 이 식으로부터, 추적인자 곡선에서 보정하여 얻은 Cr 값을 대입하여, Newton-Raphson method로 구하였다. 식(8)에서 산출한 Bo 값을 이용하여 구한 곡선과 실험값과의 비교를 Fig. 2에 보였는데 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 흡출관 기체분산에서 흡출관 종류에 따른 Bo 의 변화를 나타낸 것이다. Bo 는 공기유속이 증가함에 따라 점차 감소하여 거의 일정한 값을 갖게 되며, 상승관의 직경이 클수록 Bo 가 작아지는 경향을 보였다. 이는 상승관과 하강관의 면적비가 커질수록, 보다 많은 에너지가 소멸되는 영역인 상승관에서의 체류시간이 증가하기 때문으로 해석되며 [6, 14], 이러한 경향은 혼합시간에 관한 결과와도 일치된다.

3 - 3. 기체체류량

흡출관과 순환관의 면적비가 거의 1인 경우에

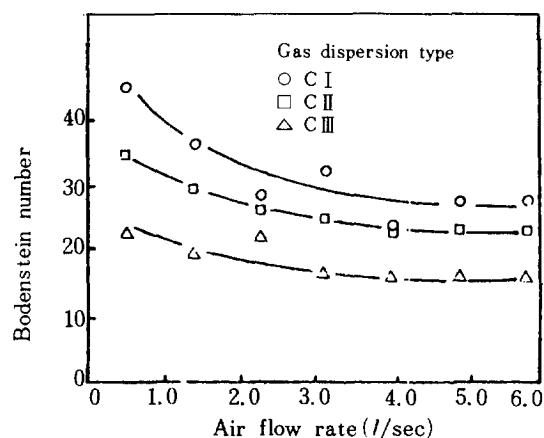


Fig. 7. Effect of gas flow rate on Bodenstein number with gas dispersion into draft tube.

있어서 공기유량에 따른 각 부분의 기체체류량을 Fig. 8 과 Fig. 9 에 보였는데, 일반적으로 낮은 기체유량에서 하강관에서의 기체체류량은 상승관에서의 값에 비해 무시할 만 하다. 그림에서 보면 두 경우 모두 공기유량 0.5-1.0 l/sec에서 각각 상승관 안의 기체체류량과 총괄 기체체류량값이 역전된다. 이것은 공기유량이 증가하면서 층팽창이 일어나 탑상부(top section)에서의 기체체류량의 증가와 함께 탑상부의 부피도 증가해서 전체 기체체류량에 대하여, 탑상부에서의 기체체류량이 중요한 비중을 차지하기 때문이다. Fig. 10은 흡출관의 크기가 총괄 기체체류량에 미치는 영향을 나타낸 것인데, 낮은 기체유량에서는 상승관의 단면적이 큰 쪽이, 작은 쪽보다 영향이 크지만 기체유량이 커지면서 거의 비슷한 값을 보인다. 이 경향은 Fig. 11 에서도 보인 바와 같이 순환관 기체분산의 경우에도 동일하게 나타난다.

본 실험 범위에서, 총괄 기체체류량을 기체유량과 단면적비에 대한 관계식, 즉, $\epsilon = b(A_r/A_d)^m (U_g)^n$

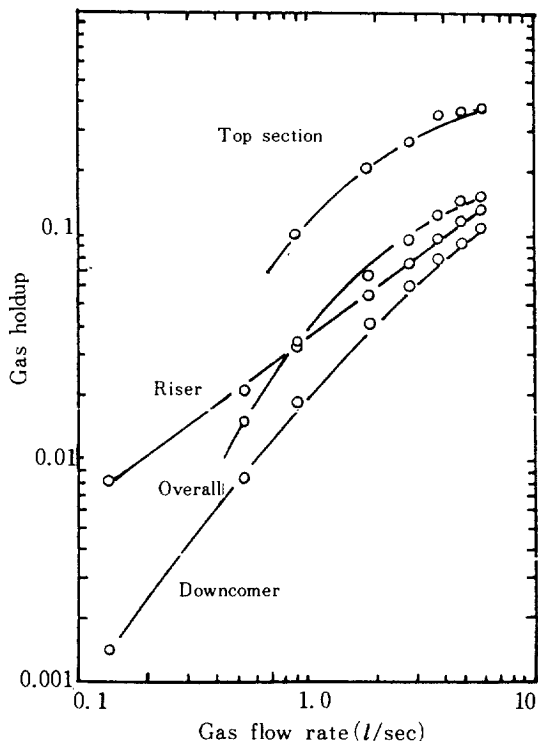


Fig. 8. Local gas holdup in case of gas dispersion into draft tube ($A_r/A_d = 1.0$).

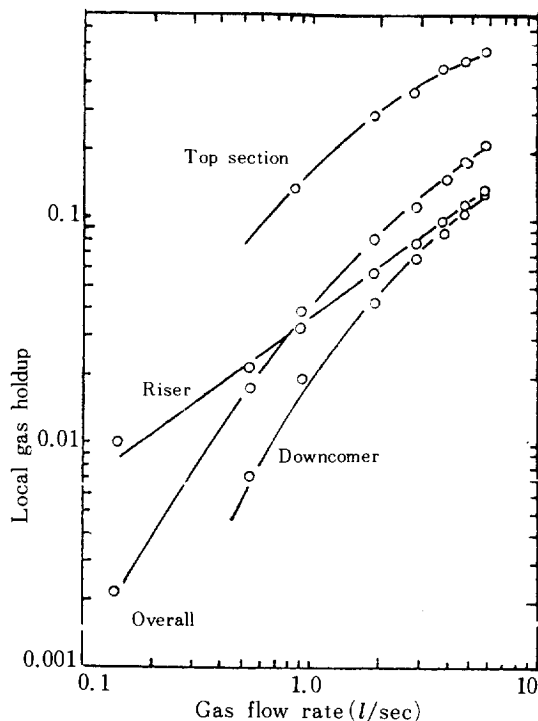


Fig. 9. Local gas holdup for gas dispersion into annulus ($A_r/A_d = 1.0$).

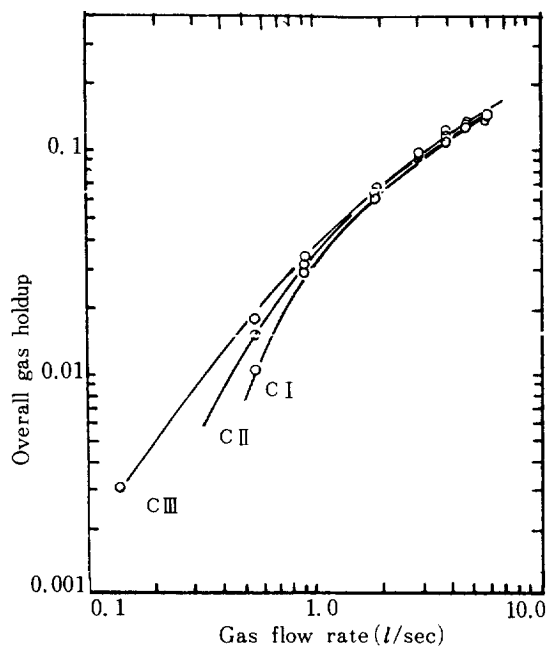


Fig. 10. Effect of draft tube size on the overall gas holdup for gas dispersion into draft tube.

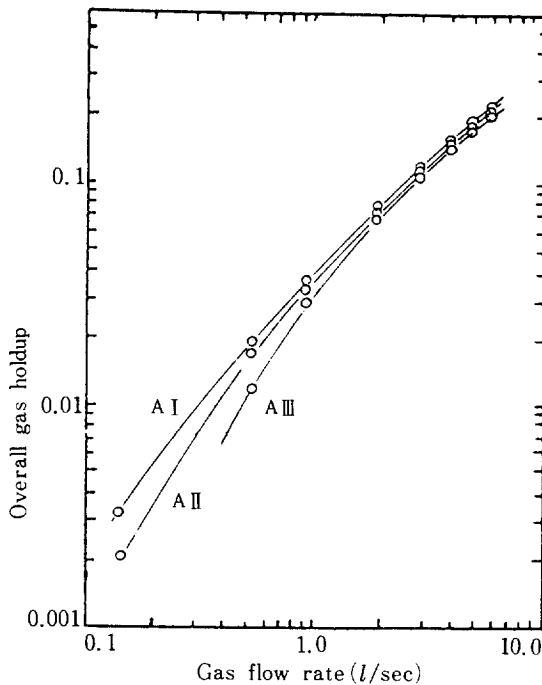


Fig. 11. Effect of draft tube size on the overall gas holdup for gas dispersion into annulus.

의 형태로 나타내면,

흡출관 기체분산의 경우,

$$\epsilon = 0.029 (A_r/A_d)^{0.15} (U_c)^{1.05} \quad (9)$$

$$SD=0.014, RC=0.98$$

순환관 기체분산의 경우,

$$\epsilon = 0.031 (A_r/A_d)^{0.20} (U_c)^{1.17} \quad (10)$$

$$SD=0.015, RC=0.99$$

로 표시될 수 있었으며, 같은 A_r/A_d 에서 순환관 기체분산의 경우가 흡출관 기체분산의 경우보다 총괄기체체류량이 더 큼을 보인다.

또한 상승관의 단면적이 커지면 두가지 기체 분산 방식 모두에 있어서 총괄기체 체류량은 증가하는 경향을 보이게 되는데, 이는 상승관과 하강관의 면적비가 증가하면 하강관에서의 액상유속이 커져서 기포의 비탈동반이 증가함에 따른 영향으로 해석된다.

3 - 4. 물질전달계수

A_r/A_d 의 비가 거의 1 일 경우, 기체유량과 물

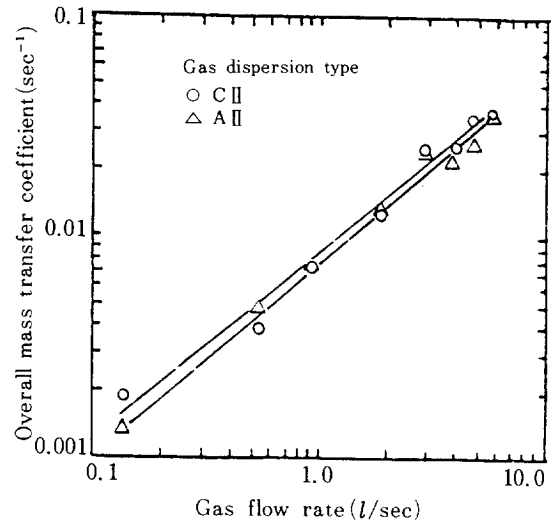


Fig. 12. Effect of gas dispersion type on overall mass transfer coefficient ($A_r/A_d=1.0$).

질전달계수와와의 관계는 Fig. 12 와 같이 나타낼 수 있는데, 본 실험범위에서 순환관 및 흡출관 기체분산 각각에 대해 실험식으로 표시하면 다음과 같다.

순환관 기체분산의 경우,

$$K_L a = 0.0082 U_c^{0.887}, SD=0.0023, RC=0.986 \quad (11)$$

흡출관 기체분산의 경우,

$$K_L a = 0.0071 U_c^{0.897}, SD=0.0022, RC=0.982 \quad (12)$$

총괄 기체체류량에 관한 관계식에서, 상승관의 단면적과 하강관의 단면적이 거의 같으므로, 순환관 기체분산 방식이 흡출관 기체분산 방식보다 총괄 기체체류량이 더 크다. 따라서 순환관 기체분산 방식일 때 물질전달이 더 잘되리라는 것을 예상할 수 있다. Fig. 12 와 실험식에서 보인 바와 같이, 그 차이는 크지 않으나 순환관 기체분산 쪽이 더 큰 값의 물질전달계수값을 가지며, 이는 Koide 등[8, 9]의 실험 결과와도 일치한다.

4. 결 론

본 실험에서는, 흡출관이 설치된 이중기포탑에서 공기유량 0.4-5.9 l/sec의 범위에서 흡출관크기를 변화시켜 가면서 혼합시간, 순환시간, 기체체류량

및 물질전달계수를 구하였으며 그 결과는 다음과 같이 요약될 수 있다.

1. 순환관 및 흡출관 기체 분산방식에서, 순환 시간은 기체유량의 증가에 따라 급격히 감소하다가 거의 일정한 값을 보이나, 흡출관 기체분산의 경우는 그 이후 다시 감소하였다.

2. 혼합시간은 상승관의 단면적이 커지면 작아지고, 순환시간은 이와 반대되는 경향을 가지며, 흡출관 기체분산 방식의 경우가 순환관 기체분산 방식에 비하여 순환시간 및 혼합시간이 더 빠르다.

3. 기체체류량은 $\varepsilon = b(A_r/A_d)^m (U_c)^n$ 의 형태에 잘 부합되었다.

4. 분산방식에 따른 물질전달계수는, $A_r/A_d \approx 1$ 인 경우, 순환관 기체분산 방식이 흡출관 기체분산 방식보다 다소 큰 값을 가지며, 이는 총괄 기체체류량 크기와도 일치한다.

NOMENCLATURE

- A_d, A_r : Cross sectional area of downcomer or riser, m^2
 a : Specific gas-liquid interfacial area based on aerated liquid volume, m^{-1}
 Bo : Bodenstein number
 C : Concentration of oxygen, mol/m^3
 C_o : Initial concentration of oxygen, mol/m^3
 C^* : Saturated concentration of oxygen, mol/m^3
 C_r : Relative concentration, defined as $C_r / C_{r\infty}$
 C_r : Tracer concentration, mol/m^3
 $C_{r\infty}$: Mean concentration of the added tracer mass, mol/m^3
 D : Dispersion coefficient, m^2/sec
 g : Gravitational acceleration, m/sec^2
 H : Reactor height, m
 $K_L a$: Overall volumetric mass transfer coefficient based on liquid phase, sec^{-1}
 ΔL : Distance between two pressure tap, m
 L_u : Characteristic length, defined as one circulation length, m
 m, n : Constants in the overall gas holdup correlation
 Δp : Pressure difference, N/m^2

- t : Time, sec
 t_c : Circulation time, sec
 t_e : Liquid temperature, C
 t_m : Mixing time, sec
 u_G : Gas flow rate, l/sec
 u_L : Mean liquid circulation velocity, m/sec
 X : Length of the circulation path for the liquid, m
 X_u : X / L_u , dimensionless distance

Greek Letters

- ε_g : Gas holdup
 ρ_L : Liquid density, g/cm^3
 τ_u : t/t_c , dimensionless circulation time

Abbreviations

- AI, AII, AIII: Type of Gas dispersion into annulus in case of draft tube type I, II or III respectively
 CI, CII, CIII: Type of Gas dispersion into draft tube in case of draft tube type I, II or III respectively
 RC: Regression coefficient
 SD: Standard deviation

REFERENCES

1. Merchuck, J.C. and Stein, Y.: *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 1189 (1980).
2. Morasei, M.: *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 2357 (1981).
3. Charkravarty, M., Begum, S. and Singh, H.D.: *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, No. 4, 363 (1973).
4. Hatch, R.T.: Ph. D. Thesis, MIT, U.S.A., (1973).
5. Kim, H.I. and Park, J.Y.: *HWAHAK KONG-HAK*, **18**, 133 (1980).
6. Lin, C.H., Fang, B.S., Wu, C.S., Fang, H.Y., Kus, T.F. and Hu, C.Y.: *Biotechnol. Bioeng.*, **18**, 1557 (1976).
7. Fields, P.R. and Slater, N.K.H.: *Chem. Eng. Sci.*, **38**(4), 647 (1980).
8. Koide, K., Sato, H. and Iwamoto, S.: *J.*

- Chem. Eng. Japan*, **16**, 407 (1983).
9. Koide, K., Sato, H., Iwamoto, S., Iwata, Y. and Horibe, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 413 (1983).
 10. Kang, Y.S.: M.S. Thesis, KAIST, Seoul, Korea (1985).
 11. Perry, R.H. and Green, D.: "Perry's Chemical Engineers Handbook", 6th ed., McGraw-Hill, Newyork, NY (1984).
 12. Sunderstrom, D.W. and Klei, H.E.: "Wastewater treatment", Prentice-Hall, Englewood cliffs, NJ (1979).
 13. Gasner, L.L.: *Biotechnol. Bioeng.*, **14**, 1179 (1974).
 14. Bello, R.A., Robinson, C.W. and Moo-Young, M.: *Can. J. Chem. Eng.*, **62**, 573 (1984).
 15. Seinfeld, j.H. and Lapidus, L.: "Mathematical methods in chemical engineering, vol. 3", Prentice-Hall, Englewood cliffs, NJ (1974).
 16. Blenke, H.: in "Biotechnolgy, vol. 2", edited by Brauer, H., Verlag Chemi, Weinheim (1985).