

수로관 표면 고정 히드록실아민-산화환원효소에 의한 암모니아 저감 효과 모사

이상룡^a, 박진원^{b†}

Simulation of Ammonia Reduction Effect by Hydroxylamine-oxidoreductase Enzyme Immobilized on the Surface of Water Pipe

Sang-Ryong Lee^a, Jin-Won Park^{b†}

(Received: Aug. 27, 2020 / Revised: Dec. 7, 2020 / Accepted: Dec. 8, 2020)

ABSTRACT: The immobilization of the hydroxylamine-oxidoreductase on the water channel surface was performed to investigate the efficacy of ammonia removal in turbulent flow. The reaction by this enzyme proceeds rapidly by converting hydroxylamine into nitrous acid. For the analysis of the effect, a dimensionless mass transfer governing equation was established with the physical properties based on room temperature. The ammonia diffusion coefficient in water and the kinematic viscosity coefficient of water were $2.45 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ and $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, respectively. The distribution of ammonia concentration in the water was calculated with respect to the distance from the point at which exposure to ammonia began. The quantitative distribution with respect to the mixing depth was also found. Such a quantitative analysis can provide insight into whether the enzyme immobilized on the water channel surface can be effectively used for ammonia removal.

Keywords: Ammonia absorption, Hydroxylamine-oxidoreductase, Water turbulent flow, Dimensionless mixing depth, Ammonia concentration

초 록: 본 연구는 수로 표면에 고정된 히드록실아민-산화환원효소가 암모니아 흡수에 미치는 영향에 대하여 해석하였다. 이 효소에 의한 반응은 히드록실아민을 아질산으로 변화시키는 것으로서 신속하게 진행된다. 영향의 해석을 위하여, 무차원 물질전달 지배방정식이 수립되었고 상온 기준의 일정한 물성치들이 사용되었다. 물에서의 암모니아 확산계수와 물의 동점도계수는 각각 $2.45 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 와 $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다. 물에서의 암모니아 농도 분포는 암모니아에 노출되기 시작하는 지점으로부터의 위치에 대하여 산출되었다. 혼합 깊이에 따른 정량적인 분포 또한 도출되었다. 이와 같은 정량적인 해석은 수로 표면에 고정화된 효소가 암모니아 제거에 효율적으로 이용될 수 있는지에 대한 통찰력을 제시할 수 있다.

주제어: 암모니아 흡수, 히드록실아민-산화환원효소, 물 난류 흐름, 무차원혼합깊이, 암모니아 농도

^a 동국대학교 바이오시스템대학 바이오환경과학과 조교수 (Assistant Professor, Department of Biological and Environmental Science, College of Life Science and Biotechnology, Dongguk University)

^b 서울과학기술대학교 에너지바이오대학 화공생명공학과 정교수 (Professor, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, College of Energy and Biotechnology, Seoul National University of Science and Technology)

† Corresponding author(e-mail: jwpark@seoultech.ac.kr)

1. 서론

암모니아는 질소와 수소로 이루어진 화합물로, 표준 온도와 압력에서 강한 독성과 자극성을 가진 무색의 부식성 알칼리성 기체이다. 암모니아 기체의 주 배출원은 농업 부문의 가축사육 및 분뇨처리, 가축분뇨퇴비화시설, 비료 생산 공정시설, 농경지 퇴비 및 비료의 살포 등으로 알려져 있다. 암모니아는 직접적으로 피부와 호흡기관에 자극을 줄 수 있으며, 간접적으로 화학반응을 통해 황산염[$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$]과 질산염(NO_3NH_4) 등의 미세먼지 전구체를 생성시킨다. 수도권에서 측정된 미세먼지의 구성성분은 $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 과 NO_3NH_4 이 전체 미세분진 농도의 25.9~35.2%를 차지하는데, 이 물질들은 암모니아가 휘발된 후 대기 중에서 흡습하여 황산화물 혹은 질소산화물과 반응함으로써 생성된 물질들이다¹⁾. 대기 중 에어로졸의 체류시간은 약 15일로서, 멀리 떨어진 지역에 영향을 줄 수 있으며 다양한 형태로 화학반응을 일으킬 수 있음을 시사한다²⁾.

기체 상태의 암모니아를 줄이기 위한 여러 방법들이 제시되어 왔다. 그 중 대표적인 것들이 스크러빙, 열분해, 그리고 산화공정들이다³⁻⁵⁾. 스크러빙은 낙하하는 물방울에 암모니아가 흡수되는 현상을 이용한 것이고, 열분해는 고온의 금속촉매 조건에서 암모니아를 질소 기체로 분해되는 반응이며, 산화는 암모니아를 질소산화물로 전환시키는 원리를 토대로 개발된 공정이다. 이 공정들은 각각의 적용 개념에서 비롯된 특징들을 가지고 있다.

암모니아의 높은 용해도를 이용하려는 노력은 계속 진행되어 왔다. 위에 언급된 스크러빙도 그 중 하나이다. 그러나, 낮은 증기압으로 말미암아 암모니아는 쉽게 휘발되므로 물에 녹은 후에는 최대한 계면으로부터 깊게 침투되는 것이 유리하다. 그러나, 이는

결국 다량의 물이 소모됨을 의미하게 된다. 그리고, 설령 다량의 물이 소모된다고 해도, 재활용 시에 암모니아가 대기 중으로 방출되는 것은 필연적으로 나타나게 된다.

따라서, 암모니아를 친환경적으로 제거하기 위한 목적으로, 히드록실아민-산화환원효소에 의한 아질산으로의 전환을 고려한다. 암모니아가 물에 녹으면서 히드록실아민이 생성되고 이는 효소작용에 의해 급속히 아질산으로 전환된다⁶⁾. 이 전환은 신속하게 진행되므로, 효소 근처에서의 암모니아는 존재하지 않는 것으로 경계조건을 둘 수 있다. 따라서, 순수하게 난류로만 작용하는 흐름에서보다 수로관에 고정된 효소의 작용에 의해 암모니아가 기체상으로 되돌아가는 현상을 두드러지게 억제할 것으로 예상된다. 그리고, 이는 농도구배의 증가를 의미하므로 더 큰 침투거리를 요구하지 않으며 물의 소모량을 감소시킬 수 있다. 본 연구에서는 난류에서의 작용과 비교하여 수로 표면에 고정된 히드록실아민-산화환원효소가 상온과 pH 5.5~7.0의 조건에서 보이는 암모니아 저감 거동을 해석하고자 한다.

2. 연구방법

위치에 따른 암모니아 농도 분포를 계산하기 위하여 다음과 같은 상황을 고려한다. 깊이와 너비가 W 인 정사각관 안에 물이 흐르고 있으며, 물은 관에서 H 만큼의 높이로 채워져 있다. 관의 위 부분은 대기 중에 열려 있어 암모니아 기체가 물로 흡수될 수 있도록 한다. 그리고, 관의 바닥에 고정화된 효소가 끼치는 영향을 극대화하기 위하여, $W = 10H$ 로 고려한다. 이에 따라 옆면에 의한 작용은 배제한다. 아래의 Fig. 1은 본 상황의 단면도를 나타낸 것이다.



Fig. 1. Water flow exposed to ammonia gas(A: Side view of the flow, B: Cross-sectional view of the flow. Rightward arrows indicate the direction of the flow.)

난류를 대상으로 무차원 물질전달식이 아래와 같이 고려되었다⁷⁾. 물의 흐름을 z방향, 계면으로부터 물 속을 향하는 방향을 x방향으로 정의한다.

$$v^+ \frac{\partial C}{\partial z^+} = \frac{\partial}{\partial x^+} \left[\frac{\partial C}{\partial x^+} \left\{ \frac{1}{Sc} + (l^+)^2 \left| \frac{dv^+}{dx^+} \right| \right\} \right] \quad (1)$$

$v^+ = \frac{v_z}{v_*}$, v_z 는 z방향으로 흐르는 물의 속도,
 $v_* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}$, τ_0 는 정사각관 바닥에 작용하는 전단응력, ρ 는 물의 밀도, C는 암모니아 농도, $z^+ = \frac{zv_*}{\nu}$,
 ν 는 물의 동점도, $x^+ = \frac{xv_*}{\nu}$, $Sc = \frac{\nu}{D}$, D는 물에서의 암모니아 확산계수, $l^+ = \frac{lv_*}{\nu}$, l은 혼합길이,
 $Re = \frac{H\langle v_z \rangle}{\nu}$, 그리고 $\langle v_z \rangle$ 는 z방향으로 흐르는 물의 평균 속도

식(1)은 해석적인 해를 얻을 수 없는 형태이므로, 수치해석에 의해 관계를 구한다. 이를 위하여 차분근사법이 적용된다⁸⁾. 차분근사법(finite difference method) 가운데서도 전개항의 수렴안정성을 확보하기 위하여, 후진차분근사법 (backward finite difference method)을 수행한다. 이에 대한 z방향으로의 1차항과 x방향으로의 1차와 2차 미분항을 다음과 같이 고려한다.

$$\frac{\partial C}{\partial z^+} = \frac{C_{n,j+1} - C_{n,j}}{\Delta z^+} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x^+} = \frac{C_{n+1,j+1} - C_{n-1,j+1}}{2\Delta x^+} \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^{+2}} = \frac{C_{n+1,j+1} - 2C_{n,j+1} + C_{n-1,j+1}}{(\Delta x^+)^2} \quad (4)$$

n 은 x방향에 대한 분획, 그리고 j 는 z방향에 대한 분획의 서수이다.

식(2)-(4)를 식(1)에 대입하고, 경계조건을 적용한다. 경계조건은 다음과 같은 조건들을 이용하였다. 기체에 노출되기 시작하는 지점에서의 암모니아 농

도를 0으로 두었고, 기액계면에서의 농도로 용해도를 고려하였다. 물이 채워진 높이 H가 관의 너비 W와 비교하여 매우 작으므로, 관 표면에서의 경계조건이 고정화된 효소의 유무에 따라 나뉘게 된다. 고정화된 효소의 조건은 분자량(200kDa)을 고려하여, Flory-Huggins theory에 따른 Radius of gyration는 대략 17 nm에 해당된다. 따라서, 표면에 고정되었을 때, 형성되는 농도는 1.5 nmol/m²로 추정된다⁹⁾. 효소가 없는 상황에서 $x=H$ 에서 농도구배가 0인 조건이 적용되나, 효소가 있는 상황에서는 반응속도가 매우 빠르므로 농도 자체가 0이 된다. 또한, 계산에 필요한 물성치인 확산계수와 동점도는 각각 2.45×10⁻⁹ m²/s와 1×10⁻⁶ m²/s이었다¹⁰⁾.

위의 지배방정식에서, 속도값은 이미 완전히 위치에 따른 속도값은 완전확립이 된 것으로 고려하여 초입 및 말단 효과가 없는 것으로 가정한다. 따라서, z의 위치에 따른 속도값의 변화는 없다. 그리고, 물 흐름의 겉보기 속도는 동일하게 10⁻³ m/s로 두고 관의 수력학적 직경(Hydraulic diameter)은 1 m로 가정하여, 난류는 순수하게 방해판에 의해서 발생되도록 설정한다. 이 속도에서는 방해판이 없는 상황에서 레이놀즈 수가 1×10³에 해당되는 층류이다. 그리고, 난류의 속도분포는 아래의 식들로 나타낸다¹¹⁾.

$$v^+ = (H^+ - x^+) \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{H^+ - x^+}{14.5} \right)^3 \right] \text{ for } 0 < H^+ - x^+ < 5 \quad (6)$$

$$v^+ = 5 \ln(H^+ - x^+ + 0.205) - 3.27 \text{ for } 5 < H^+ - x^+ < 30 \quad (7)$$

$$v^+ = 2.4 \ln(H^+ - x^+) + 5.0 \text{ for } 30 < H^+ - x^+ \quad (8)$$

각 상황에 따른 계산값들을 정량적으로 비교하기 위하여 무차원 물질전달 지배방정식의 무차원길이 값이 0.05인 지점의 암모니아 농도가 용해도에 가까운 상황을 무차원 길이가 1이 되도록 기준을 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 효소가 활용되지 않는 상황에 대하여 암모

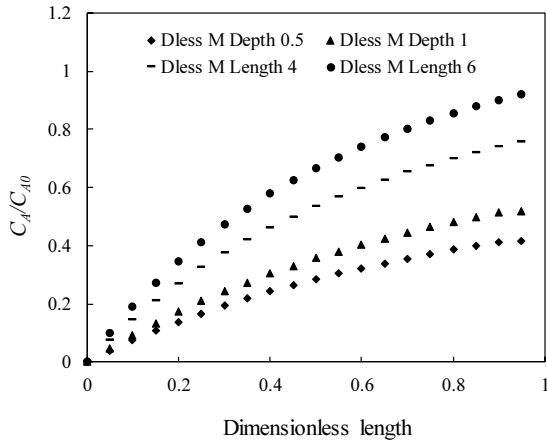


Fig. 2. Dimensionless ammonia concentration distribution (C_A/C_{A0}) with respect to the dimensionless length at each dimensionless mixing depth. (Dless M. Depth stands for Dimensionless Mixing Depth.)

니아의 농도 변화를 도출하였다. 정사각관의 무차원 길이에 따른 암모니아의 농도분포가 Fig. 2에 제시되어 있다. 비교를 위한 기준을 다음과 같이 설정하였다. 첫 번째로 무차원깊이를 0.05인 지점으로 고정시켰다. 지나치게 깊은 지점을 고려할 경우에, 계산 자체는 가능할지라도 실험적인 변수로서는 무의미하기 때문이다. 그 후, 무차원깊이가 0.05인 지점에서 용해도 대비 농도(무차원농도)가 1에 가까운 관의 무차원깊이를 1로 가정하였다. 무차원농도가 1인 경우는 무차원깊이가 무한대가 되어야 하므로, 1에 가까운 값(0.9가 초과되는 값)에 해당될 때 무차원깊이를 1로 설정하였다. 계산 결과는 난류 조건에서 관의 무차원깊이가 1에 가까울수록 암모니아의 농도가 점차 완만하게 증가하는 양상을 보이고 있다. 이 양상은 예상된 결과로서, 용질의 농도가 용해도에 가까울수록 증가되는 폭이 둔화되기 때문이다.

정성적으로 예상한 바와 같이, 무차원혼합깊이(l^+)가 증가함에 따라 물 속에 녹는 암모니아의 농도가 증가하는 결과가 도출되었다. 무차원혼합깊이는 물질의 혼합되는 정도를 나타낸 무차원변수이다. 따라서, 무차원혼합깊이가 클수록 암모니아의 침투가 증대되므로 농도의 증가가 더욱 뚜렷하게 관찰된다. Fig. 2에 제시된 결과를 더 분석하면, 무차원혼합깊이의 증가폭과 물 속에 녹아 있는 암모니아의 무차

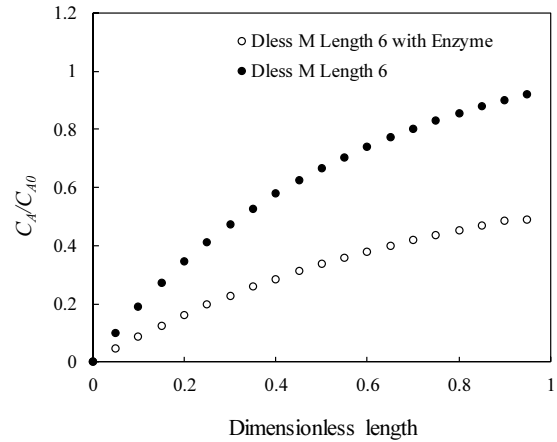


Fig. 3. Dimensionless ammonia concentration distribution (C_A/C_{A0}) with respect to the dimensionless length at the enzyme immobilized at the bottom of the pipe where the dimensionless mixing length is 6.

원농도 값이 거의 선형적으로 비례함을 알 수 있다.

관의 바닥에 고정화된 효소가 미치는 영향은 매우 뚜렷한 것으로 관찰된다. Fig. 3의 그래프에서 그 차이가 제시되어 있다. 이 그래프는 무차원혼합깊이가 6인 경우에 대한 결과이다. 무차원혼합깊이가 클수록 암모니아가 물 속 깊이 침투하게 되므로, 효소에 의한 영향을 더욱 명확하게 확인할 수 있다. 효소가 적용되지 않은 상황에서 무차원깊이가 1에 가까울 때 무차원농도가 0.9까지 이르게 되나, 효소가 적용된 상황에서는 대략 0.5를 갖는 것으로 산출된다. 이 의미는 정사각관의 바닥에서 히드록실아민이 급속히 산화되므로 연속적으로 암모니아 소모가 촉진됨을 뜻한다. 즉, 바닥에 고정화된 효소는 동일한 무차원혼합깊이에서 암모니아의 무차원농도 값을 확연히 감소시키는 것으로 인식될 수 있다. 효소가 적용되지 않을 때에 대한 결과는 이전에 수행된 연구결과와 일치하므로, 본 연구에서 적용된 방법론이 적절함을 확인시켜주고 있다¹²⁾.

무차원깊이 값에 따른 무차원농도의 분포를 산출하였으며, 이는 Fig. 4에 제시되어 있다. 무차원깊이의 증가에 따라 암모니아의 농도값이 감소하고 있다. 계면으로부터의 깊이가 정사각관 너비의 0.1배가 되도록 전제하였으므로, 무차원깊이 값은 $x^+ = \frac{xv_*}{\nu}$ 에 해당되며 이는 τ_0 에 따라 달라진다. 여

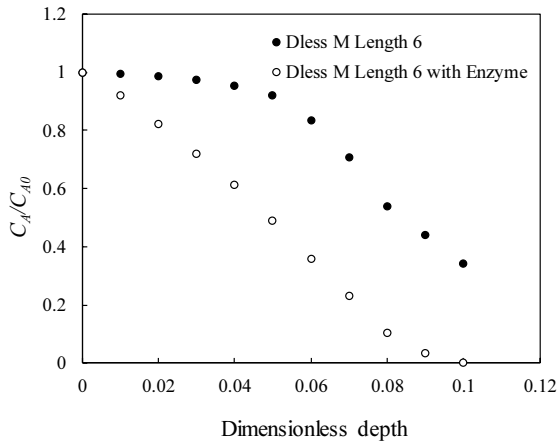


Fig. 4. Dimensionless ammonia concentration distribution (C_A/C_{A0}) with respect to the dimensionless depth at the enzyme immobilized at the bottom of the pipe where the dimensionless mixing length is 6.

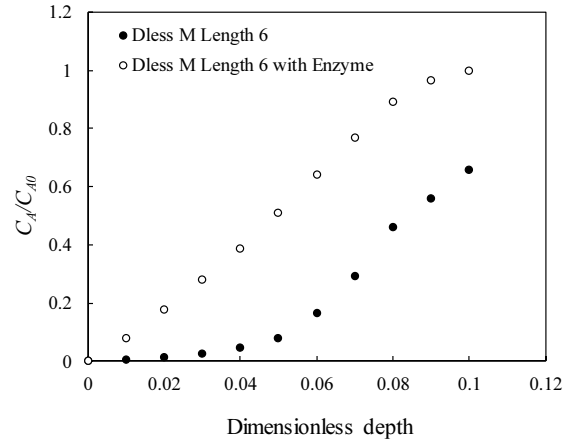


Fig. 5. Dimensionless nitrite ion concentration distribution (C_A/C_{A0}) with respect to the dimensionless depth at the enzyme immobilized at the bottom of the pipe where the dimensionless mixing length is 6.

Table 1. Dimensionless Average Ammonia Concentration in Flow with Respect to Flow Condition

Flow Condition		Turbulent			
		Dless M. Depth 0.5	Dless M. Depth 1	Dless M. Depth 4	Dless M. Depth 6
Dimensionless Average Ammonia Concentration	without Enzyme	0.13	0.16	0.23	0.29
	with Enzyme	0.07	0.08	0.12	0.15

기에서는 무차원깊이 값이 0.1이 되도록 τ_0 에 해당되는 압력차를 고려한다. 무차원혼합깊이가 6인 경우에 대하여 계산하였다. 이 그래프에서 두 가지 특징이 관찰된다. 첫 번째는 Fig. 2와의 일치성이다. 무차원깊이가 0.05 근처에서 대략 0.9의 무차원농도값을 확인할 수 있으며, 이는 별도의 계산에서 산출된 Fig. 2와 3의 값과 일관된 결과이다. 그리고, 효소가 적용된 경우 무차원깊이 0.1에서 무차원농도값이 0에 수렴한다는 것이다. 이는 산출과정에서 경계조건으로 활용된 값이 계산 결과에 그대로 나타난다는 것이다. 이로부터 Fig. 4 결과 도출 과정이 적절함을 알 수 있다. 암모니아의 저감에 따른 반대급부로 생성된 아질산농도는 반응계수비에 따라 Fig. 5의 형태로 추정된다.

그리고, 깊이 방향으로의 분포 결과는 특정한 조건에서 흐르는 유체가 암모니아 기체에 노출되었을 때 그 유체에 분포하고 있는 암모니아의 평균 농도를 계산하기 위해 이용될 수 있다. 평균 농도의 계

산은 무차원깊이가 1인 지점에서 무차원깊이를 적분변수로 무차원농도에 대한 관계식을 적분하여 수행될 수 있다. 계산에 대한 수식은 식(9)와 같다¹¹⁾.

$$\frac{C_{A,Average}}{C_{A0}} = \int_0^1 \frac{x^+}{H^+} \frac{C_A}{C_{A0}} \Big|_{z^+=1} d\left(\frac{x^+}{H^+}\right) \quad (9)$$

흐름의 조건들에 따른 평균 농도의 값들은 아래 Table 1에 정리되어 있다.

Table 1에 효소 고정화에 따른 암모니아 평균 농도의 변화가 제시되어 있다. 대체로 일정한 비율을 유지하면서 암모니아의 농도가 감소됨을 알 수 있다. 물에 침투된 암모니아의 농도가 위의 결과는 효소가 암모니아를 물에 매우 잘 녹는 형태로 변화시키는 것을 나타내고 있다. 따라서, 암모니아를 제거하기 위한 공정에서 효소를 활용하는 것이 공정의 고도화를 위한 하나의 방안이 될 수 있음을 할 수 있다. 또한, 이 결과로부터, 관의 바닥 표면에 효소

가 고정화된 밀도를 추산할 수 있다. 다만, Table 1의 결과는 난류라는 흐름으로 한정된 상황에서 층류와는 달리 암모니아가 물에 깊숙히 침투할 수 있는 상황을 전제로 얻은 것이다. 따라서, 층류에서는 매우 다른 결과가 나타날 것으로 추정되며, 암모니아 자체의 침투가 얕으므로 이 경우에 효소의 활용으로부터 유사한 효과를 기대하기 어려울 것으로 예상된다.

4. 결론

본 연구는 레이놀즈 수가 10^4 이상인 난류조건 하에서 효소의 활용에 따라 암모니아가 흡수되는 거동을 해석하였다. 거동 해석을 위하여, 무차원 물질 전달 지배방정식과 상온 기준의 일정한 물성치들이 사용되었다. 이 때, 효소의 활용이 추가되면서 경계 조건은 관의 바닥에서 농도구배가 0인 것으로부터 농도 자체가 0이 것으로 변경된다. 암모니아 농도 분포는 암모니아에 노출되기 시작하는 지점으로부터의 위치에 대하여 산출되었다. 그리고 혼합 길이에 따른 정량적인 분포와 평균농도가 계산되었다. 이 결과로부터, 관의 바닥에 히드록실아민-산화환원 효소가 고정화됨에 따라 나타날 수 있는 암모니아 분포 차이를 정량화된 관점에서 인식할 수 있다. 또한, 이론적인 계산은 실험적으로 효소가 고정화된 밀도를 추산하기 위해 활용될 수 있을 것으로도 판단된다.

사 사

본 연구는 농림축산식품부의 재원으로 농림축산식품기획평가원 "Technology Development Program for Agriculture and Forestry [318014]"와 농촌진흥청 "Cooperative Research Program for Agriculture Science & Technology Development (Project No. PJ01429701)"의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. Ministry of Environment, "Fine dust, what is it?", Administrative publications, April issue, p. 7. (2016).
2. Irwin, J. G. and Williams, M. L., "Acid rain: Chemistry and transport", Environmental Pollution, 50(1-2), pp. 29~59. (1988).
3. Sørensen, L. L., Granby, K., Nielsen, H. and Asman, W. A. H., "Diffusion scrubber technique used for measurements of atmospheric ammonia", Atmos. Environ., 28, pp. 3637~3645. (1994).
4. Bjoerkman, E. and Sjostrom, K., "Decomposition of ammonia over dolomite and related-compounds", Energy & Fuels, 5, pp. 753~760. (1991).
5. Lindstedt, R. P., Lockwood, F. C. and Selim, M. A., "A detailed kinetic study of ammonia oxidation", Combustion Sci & Technol., 108, pp. 231~254. (1995).
6. Cedervall, P. E., Hooper, A. B. and Wilmot, C. M., "Crystallization and preliminary X-ray crystallographic analysis of a new crystal form of hydroxylamine oxidoreductase from Nitrosomonas europaea", Acta Crystallogr. Sect. F Struct. Biol. Cryst. Commun., 65, pp. 1296-1298. (2009).
7. Bird, R. B., Stewart, W. E., and Lightfoot, E. N. Transport phenomena, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 657~667. (2006).
8. Hanna, O. T. and Sandall, O. C., Computational methods in chemical engineering, Prentice Hall International Inc., New Jersey, pp. 359~369. (1995).
9. Li, L., Dong, Y., Qian, G., Hu, X. and Ye, L., "Performance and microbial community analysis of bio-electrocoagulation on simultaneous nitrification and denitrification in submerged membrane bioreactor at limited dissolved oxygen", Bioresour. Technol., 258, pp. 168~176. (2018).
10. Wilke, C. R. and Chang, P., "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions", AIChE Journal, 1, pp. 264~270. (1955).

11. Lin, C. S., Moulton, R. W. and Putnam, G. L., "Mass Transfer between Solid Wall and Fluid Streams. Mechanism and Eddy Distribution Relationships in Turbulent Flow", *Ind. Eng. Chem.*, 45, pp. 636-640. (1953).
12. Lee, S.-R. and Pakr, J.-W., "Interpretation of Ammonia Absorption Behavior in Water Turbulent Flow", *J. Korea Org. Resour. Recycl. Assoc.*, 27, pp. 75-80 (2019).