

모세관 모델을 이용한 불포화토양의 물-가스 접촉면적 및 가스공극 크기분포의 계산 및 검증

김 현 기*

한림대학교 환경생명공학과, 한림대학교 에너지·환경 연구소

Capillary Bundle Model for the Estimation of Air-water Interfacial Area and the Gas-filled Pore Size Distribution in Unsaturated Soil

Heonki Kim*

Dept. of Environmental Sciences and Biotechnology, Institute of Energy and Environment, Hallym University,
Gangwon-Do, Chuncheon 24252, Korea

ABSTRACT

Air-water interfacial area is of great importance for the analysis of contaminant mass transfer processes occurring in the soil systems. Capillary bundle model has been proposed to estimate the specific air-water interfacial areas in unsaturated soils. In this study, the measured air-water interfacial areas of a soil (loam) using the gaseous interfacial tracer technique were compared to those from capillary bundle model. The measured values converged to the specific solid surface area ($7.6 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$) of the soil. However, the simulated air-water interfacial areas based on the capillary bundle model deviated significantly from those measured. The simulated values were substantially over-estimated at low end of the water content range, whereas the model under-estimated the air-water interfacial area for the most of the water content range. This under-estimation is considered to be caused by the nature of the capillary bundle model that replaces the soil pores with a bundle of glass capillaries and thus no surface roughness at the inner surface of the capillaries is taken into account for the estimation of the air-water interfacial area with the capillary bundle model. Subsequently, appropriate correction is necessary for the capillary bundle model to estimate the air-water interfacial area in soils. Since the soil-moisture release curve data is the basis of the capillary bundle model, the model can be of use due to its simplicity, while the gaseous tracer technique requires complicated experimental equipment followed by moment analysis of the breakthrough curves. The size distribution profile of the pores filled with gas estimated by the water retention curve was found to be similar to that of particle size at different size range. The shifted distribution of gas-filled pores toward smaller size side compared to the particle size distribution was also found.

Key words : Air water interfacial area, Unsaturated soil, Brooks and Corey model, Capillary bundle model, Interfacial tracer

1. 서 론

불포화 토양 내부에는 물(토양수)과 공기(토양가스)가 공존하고 있다. 토양수와 토양가스는 서로 다른 상으로 분리되어 있으며, 물-가스 계면으로 구분된다. 토양에서 발생하는 많은 물질이동은 토양 단위부피당 존재하는 물-가스(또는 공기) 접촉면적(a_i)에 영향을 받는다. 토양수의 증발은 토양수의 표면에서 발생하므로 a_i 의 지배를 받는다. 토양수에 용해되어 있는 오염물질의 휘발현상을 정량적으로 묘사하는 이중경막이론(two-film theory)은 물-공기 계면의 크기 및 계면에서 발생하는 물질이동의 저항을 바탕으로 구성된다. 따라서 불포화 토양 내에서 발생하는 여러 가지 물리화학적 성질을 이해하고, 특히 오염물질의 거동을 예측하기 위해 물-공기 계면에 관한 신뢰할 수 있는 정보가 필요하다. 실제로 토양에서 일어나는 물질이동에 대한 연구에서 물-공기 접촉면적에 대한 정량적인 정보는

주저자: 김현기, 교수

*교신저자: 김현기, 교수

E-mail: heonki@hallym.ac.kr

Received : 2020. 10. 05 Reviewed : 2020. 10. 23

Accepted : 2020. 11. 05 Discussion until : 2021. 04. 30

매우 중요하게 여겨지고 있다. 예를 들어 불포화 토양에서 가스상 오염물질이 토양가스(이동상)를 통하여 이동하는 현상을 표현하고 추정하기 위하여 물-공기 접촉면적이 꼭 필요하다(Kim et al., 2001, 2005).

불포화 토양에서 물-공기 토양 단위 부피당 접촉면적(specific air-water interfacial area, a_i , cm^2/cm^3)은 몇 가지 실험적 기법을 통하여 구할 수 있다. X-ray를 이용한 분광학적 기법(X-ray Microtomography) (Brusseau et al., 2007; Constanza-Robinson et al., 2008)과 추적자 기법이 대표적이다. 비파괴분석법의 일종인 X-ray Microtomography 기법은 기기에 대한 접근성 문제가 있으며, 일반 실험실에서 이용되기 어렵다. 반면, 추적자 기법(Tracer technique)은 X-ray Microtomography 기법에 비하여 비교적 실험이 용이하다.

물-공기 접촉면적을 측정하기 위하여 사용되는 계면 추적자 기법은 분배 추적자 기법(partitioning tracer technique)을 응용하여 개발되었다. 분배 추적자 기법은 추적자가 물 또는 가스 상에 도입되어 서로 섞이지 않는 유체(예: Non-aqueous phase liquid, NAPL)에 분배되는 정도를 측정함으로써 유체의 부피를 측정하기 위하여 사용된다(Jin et al., 1995). 계면 추적자 기법에 사용되는 추적자는 서로 섞이지 않는 유체의 계면에 선택적으로 흡착하는 성질이 강하며, 동시에 도입되는 유체상과 다른 유체에 매우 제한적으로 분배되는 성질을 갖는다(Kim et al., 1997; Saripalli et al., 1997). 계면 추적자는 가스상에 도입되는 가스상 추적자(gaseous interfacial tracer)와 수용액상에 도입되는 수용액상 추적자(aqueous interfacial tracer)로 나뉜다. 수용액상 추적자는 대부분 음이온계 수용성 계면활성제(예: sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS)이다. 가스상 계면 추적자로서 사용될 수 있는 물질의 조건은 물에 대한 용해도가 극단적으로 낮으며, 실험온도에서 적당한 증기압을 가져야 하고, 가스상으로부터 물의 표면에 대하여 적당한 흡착능을 가져야 한다. 대개 낮은 분자량의 탄화수소류(예: *n*-hexane)의 증기가 이와 같은 조건을 만족한다. 계면 추적자 기법의 원리는, 토양 내 유체에 도입되어 이동하는 추적자의 속도를 측정하여 유체의 속도에 대한 비율(즉 상대속도)을 계산한 후, 이를 바탕으로 비계면적을 구한다. 이 때, 추적자가 이동상으로부터 계면으로 흡착하는 정도, 즉 흡착상수가 필요하게 된다. 대부분 가스상 계면추적자의 흡착상수는 문헌을 통해 구할 수 있으며, 수용액상 계면추적자의 흡착상수는 용액의 표면장력(또는 계면장력)을 측정하여 계산할 수 있다.

실험을 통하여 불포화 토양에 존재하는 물-공기 접촉면적을 측정하는 기법이 비교적 까다롭거나 특수한 장비(X-ray Microtomography)를 이용해야 하므로 모델을 이용하여 계산하려는 방식도 연구되었다(Cary, 1994; Dalla et al., 2002; Diamantopoulos, et al., 2016; Jiang et al., 2020). 토양에 대한 토양수분곡선(soil moisture release curve)은 간단한 장치로 손쉽게 측정가능하며, 토양내부의 공극의 크기에 대한 정보를 포함하므로 토양공극의 크기와 물-공기 접촉면적을 추정하기 위한 기초정보로 이용된다. 불포화토양에서 포화도와 모세관압력은 다음 식 (1)과 같이 표현할 수 있다(Brooks and Corey, 1966; Ronen et al., 1997).

$$S_w = (1 - S_r) \left(\frac{P_d}{P_c} \right)^{\lambda} + S_r \quad \text{for } P_c > P_d \quad (1)$$

여기에서 S_w 는 포화도(=물부피/토양공극부피), S_r 은 잔류포화도(field capacity에서 포화도), P_c (dyne/cm²)는 모세관압력, P_d (dyne/cm²)는 해당 토양의 air-entry pressure (dyne/cm²)이고, λ 는 무차원상수이다. Brooks and Corey 모델(식 (1)) 외에도 모세관압력과 포화도의 함수관계를 표현하는 대표적인 모델로서 식 (2)의 van Genuchten (1980) 모델이 있다.

$$S_e = \frac{1}{(1 + |\alpha P_c|^n)^m} \quad (2)$$

위 식 (2)에서 S_e 는 유효포화도($=S_w - S_r$), $\alpha(\text{cm}^{-1})$ 는 모세관압력과 관련된 계수이며, n 과 m 은 토양수분곡선을 fitting하여 얻어지는 상수이다. 식 (1)의 단점은 P_d 보다 큰 모세관압력 범위에서만 유효하다. 반면, 식 (2)는 모든 압력범위에서 포화도를 표현할 수 있다. 식 (1)과 식 (2)에서 포화도를 결정하는 주요 인자로서 모세관 압력(P_c)은 물의 표면장력(σ , dyne/cm), 토양입자 표면에서의 물-공기 접촉각(θ), 그리고 토양공극에 형성된 물-공기 접촉굴곡면의 반경(r , cm)에 의하여 결정된다(식 (3)).

$$P_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (3)$$

토양 공극을 모사하는 모세관 모델(capillary bundle model)은 토양공극을 여러 가지 다른 내경을 갖는 모세관의 다발로 대체한다. 특정 모세관 압력(P_c)에 대응하는 내경($=2r$)을 갖는 모세관의 집합으로 구성하며, 포화도(또는 험수율)는 모세관의 내부 용적으로 계산된다. 불포화 토양의 물-공기 접촉면적(a_i)은 해당 모세관 압력에서 토양

수가 빠져나간 모세관, 즉 빈 모세관의 안쪽 면적($2\pi rL$, L =모세관의 길이)으로 계산된다. 토양수가 빠져나간 후, 모세관의 안쪽 면적은 토양수의 얇은 피막으로 덮여 있는 것으로 가정한다.

본 연구의 목적은 측정된 토양수분곡선을 바탕으로 구한 Brooks-Corey모델(식 (1))의 변수들(P_d , λ , S_v)과 모세관모델(Cary, 1994)을 이용하여 불포화토양의 물-공기 접촉면적(a_t)을 함수율(θ_w =물부피/전체토양부피, $=S_v \times$ 공극률)의 함수로서 구하고, 이를 가스상 계면추적자를 이용하여 구한 측정치와 비교함으로써, 모델을 이용한 추정치의 신뢰성을 검증하는 것이다. 또한, 실제 측정치에 가장 근접한 모델 계산값을 나타내는 변수들을 구하여, 모델을 이용할 때 가능한 측정치에 가까운 결과를 얻을 수 있는 보정방법을 제시한다. 또한 모세관 모델을 이용하여 가스상 공극의 크기분포를 예측하고 입자크기분포와의 관련성을 검증한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 실험재료

실험에 사용된 토양은 점토(<2 μm), 실트(2-50 μm), 모래(>50 μm)가 각각 4.1%, 33.7%, 62.2%인 천연토양(loam)으로서 충천에서 채취되었으며, 2 mm 표준체로 거른 다음 건조하여 사용하였다. 건조토양의 표면적은 $7.59 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 이며, BET측정법(Nova 2000 Series, Quantachrome Instrument Co., Ltd.)을 사용하여 측정하였다. 가스상 추적자로 사용된 *n*-heptane(Reagent grade, >99%)은 Sigma-Aldrich Co., Ltd.에서 액체상태로 공급되었으며, 이를 기화시켜 사용하였다. 비반응성 가스상 추적자로서 가압 고순도 methane(>99%)을 지역 가스공급업체로부터 공급받았으며, 감압하여 사용하였다. 모든 실험은 사용된 물은 중류수(DI water)이며, 모든 실험은 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 수행되었다.

2.2. 실험방법

본 연구에 사용된 토양의 토양수분곡선은 토양공극크기 분석장치(Model AutoporeIV 9500 Series, Micrometrics Instrument Co.)을 사용하여 측정하였다. 토양입도분포는 입도분석장치(Matersizer 2000, Malvern Instrument Co.)를 이용하여 측정하였다.

가스상 계면추적자 실험은 가스크로마토그라프(GC, Model 6890plus, Agilent Technology Co.)를 이용하여 실시되었다. 건조 토양을 스테인리스 컬럼(내경 1.0 cm,

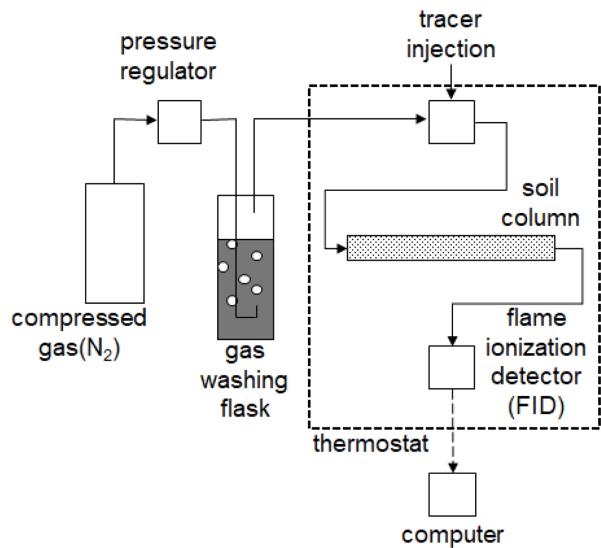


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up used in this study.

길이 6.0 cm)에 충진하여 Fig. 1과 같이 설치하였다. 충진된 토양컬럼의 용직밀도(bulk density, ρ_b)는 1.49 g/cm^3 이었으며, 공극률은 0.44이다. 최초에 컬럼에 충진된 건조토양은 특정한 함수율을 달성하기 위하여 컬럼의 양쪽에 각각 동일한 부피(목표로 하는 함수율에 해당하는 물의 절반)의 중류수를 도입하였다. 중류수 도입 후 110°C 로 세팅된 오븐에서 24시간 가열한 후 상온 냉각하여 컬럼 내부의 함수율이 가능한 균일하도록 하였다. 특정 함수율에서 추적자 실험이 완료되면 다음 실험을 위하여 미리 계산된 부피의 중류수를 컬럼에 도입한 후 앞서 설명한 바와 동일한 방법으로 함수율을 균일화한 후 추적자 실험을 실행하였다. 가장 낮은 함수율은 0.021이며 가장 높은 함수율은 0.299였다. 함수율이 0.3 이상에서는 컬럼 내부의 가스상이 서로 연결되지 않으며, 따라서 가스상 유동실험이 불가능하였다. 함수율은 총 15단계로 설정되었으며, 각 단계에서 동일한 방법으로 추적자 실험이 진행되었다.

비반응성 추적자로서 methane이 사용되었다. methane은 1기압으로 감압한 후 $10 \mu\text{L}$ 를 취하여 GC에 도입하였다. 계면 추적자로서 사용된 *n*-heptane은 100 mL 세럼병에 5 mL 도입한 후 밀봉하여 상온에서 1시간 방치하였다. 이후 이 병의 가스상에서 $100 \mu\text{L}$ 를 취하여 GC에 도입하였다. 각 함수율에서 methane 또는 *n*-heptane의 도입된 후, 컬럼으로부터 용리되는 가스는 불꽃이온화검출기(FID)를 이용하여 검출신호가 검출한계 이하로 떨어질 때 까지 모니터하였다. 이와 같이 측정된 methane 또는 *n*-heptane의 파과곡선(BTC, breakthrough curve)은 모멘트(moment) 분

석을 통하여 지체상수(R_r , retardation factor)를 구하는 데 이용되었으며, 각 함수율에서의 R_r 값으로부터 토양 단위부피당 물-공기 접촉면적(a_t)을 계산하였다. 파과곡선의 모멘트계산(Valocci, 1985), R_r 값의 계산(Jin et al., 1995), 그리고 a_t 의 계산(Brusseau et al., 1997; Kim et al., 1999)은 참고문헌에서 자세한 내용을 얻을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불포화 토양에서 물-가스 접촉면적

본 연구에서 사용된 토양의 토양수분곡선을 Fig. 2에 나타내었다. Brooks-Corey 모델(식 (1))을 이용하여 fitting한 결과는 점선으로 나타내었으며, van Genuchten 모델에 대한 fitting 결과는 실선으로 나타내었다. 컬럼에 충진된 토양의 양으로서 구한 공극률 0.44를 fitting에 사용하였다. 두 모델 모두 측정값에 대하여 적절한 fitting 결과를 보여 주고 있다. 단, Brooks-Corey 모델은 air-entry pressure (P_d)보다 높은 모세관 압력에서만 유효하므로 그 이하의 모세관압력에서는 실제 포화도와 매우 큰 차이를 보인다. Brooks-Corey 모델에 의한 air-entry pressure는 $99.3 \text{ cmH}_2\text{O}$ 였으며, 식 (1)의 λ 값은 0.38이다. $99.3 \text{ cmH}_2\text{O}$ 의 압력에 해당하는 모세관의 반경(r_o)은 $1.48 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 이다. 참고로, 토양공극의 분포가 넓은 토양일수록 작은 λ 값 갖는다. 통상 모래의 λ 값이 1이상이므로, 본 연구에 사용된 토양은 모래보다 넓은 공극분포를 보인다고 할 수 있겠다. van Genuchten 모델(식 (2))을 이용하여 측정값을 fitting한 결과, 식 (2)의 α 값은 0.69, n 값은 1.45, m 값은 0.31, 그리고 S_s 값은 0.01이다. 이 모델도 토양수분곡선의 측정값을 대단히 근사하게 표현하고 있으며, 특히, 낮은 모세관압력(예: $P_c < P_d$)에서도 비교적 실제값과 근사한 값을 나타낸다. 식 (2)를 이용한 fitting에서 공극율은 0.44로 고정되었다.

비반응성 추적자(methane)의 파과곡선과 가스상 계면추적자(*n*-heptane) 일부 파과곡선을 Fig. 3에 나타내었다. methane은 물에 대한 용해도와 물표면에 대한 흡착력이 대단히 낮으므로 오직 기스상의 부피를 측정하는 데 적합하다. Fig. 3의 파과곡선은 상대가스부피(gas pore volume, 총통과부피/컬럼내 가스부피) 대비 상대농도로 표현되었으며, 모든 파과곡선의 면적은 1로 표준화 되었다. 따라서 각 함수율에서 측정된 methane의 1차 모멘트(the first moment)는 1로 고정되었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 함수율이 증가함에 따라 *n*-heptane의 파과곡선이 점차 메탄에 근접하는 것을 볼 수 있다. methane과 같이 *n*-

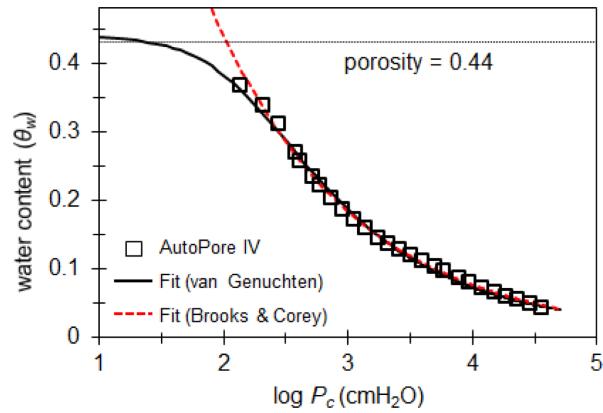


Fig. 2. Water retention curves for the loamy soil used in this study.

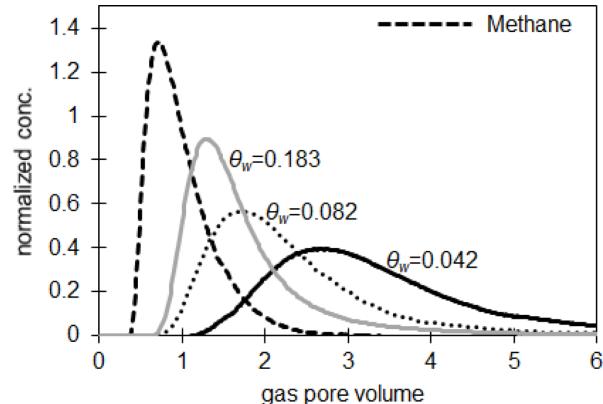


Fig. 3. Selected breakthrough curves for *n*-heptane monitored at different water contents.

heptane도 물에 대한 용해도가 극히 낮으므로, *n*-heptane이 methane보다 컬럼 내부에 오래 머무르는 것은(즉, 늦게 파과하는 것은) 물 표면에 흡착되기 때문이며, 낮은 포화도에서 보다 많은 물-공기 접촉면적이 존재하므로 포화도가 낮을수록 파과가 늦은 것으로 판단된다. Fig. 3에는 전체 15단계의 함수율 실험 중 세 단계의 함수율에서 실시한 계면추적자실험의 파과곡선을 나타내었으나, 그 외의 함수율 단계에서도 Fig. 3에 나타난 경향과 일치하는 파과곡선을 보인다.

파과곡선을 바탕으로 측정된 지체상수(R_r)값을 바탕으로 계산된 토양 단위부피당 물-공기 접촉면적(a_t)값을 Fig. 4에 나타내었다. 함수율의 증가에 대하여 a_t 값은 지수함수적으로 감소하는 경향을 보였다. 지수함수를 이용하여 fitting하였을 때, 함수율이 0에 접근할 때 a_t 값은 $7.66 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 에 수렴하는 것으로 나타났다. 완전히 건조한 조건에서 본 연구에 사용된 토양의 표면적이 $7.59 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 이며, 함수율이 낮을수록 a_t 값이 토양 자체의 표면

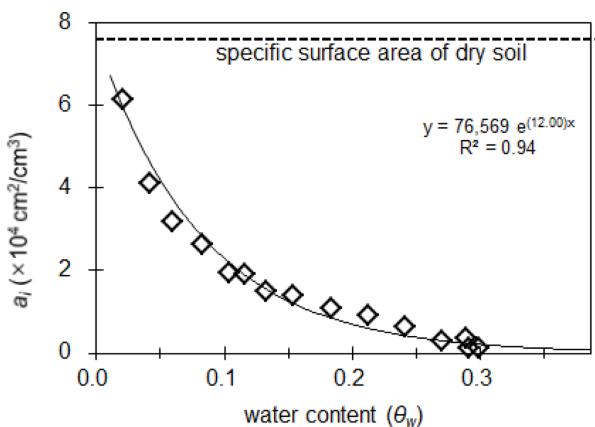


Fig. 4. Specific air-water interfacial areas measured using the interfacial tracer (*n*-heptane).

적이 근접한다고 볼 때, 추적자를 이용하여 측정한 a_i 값은 실제 a_i 값과(최소한 낮은 함수율에서) 상당히 잘 일치하는 것으로 판단된다. 그러나 상대적으로 높은 함수율에서는 계면추적자의 R_i 값이 점차 작아지게 되는데, 이는 계산된 a_i 값이 상대적으로 부정확 해진다는 것을 의미한다. 예를 들어 *n*-heptane 증기의 R_i 값이 함수율 0.021에서 5.8로 측정되었으나, 함수율 0.29에서는 1.2 수준으로, 가스상에 머무르는데 따른 R_i 값 1.0을 빼면 불과 0.2로서 추적자 실험의 민감성(sensitivity)을 고려할 때 상당한 상대오차가 예상된다.

토양의 공극을 모세관으로 대체하는 모세관 모델을 이용하여 불포화 토양 내부의 물-가스 접촉면적(a_i)을 추정 할 수 있다(Cary, 1994);

$$a_i = \frac{2\theta_o^{1/\lambda}}{r_o} \left\{ \frac{\zeta\theta_m}{-\lambda^{-1}} (\theta_o^{-1/\lambda} - \theta_w^{-1/\lambda}) + \frac{1}{1-\lambda^{-1}} (\theta_o^{1-1/\lambda} - \theta_w^{1-1/\lambda}) \right\} \quad (4)$$

여기에서, λ 는 0.38로서 식 (1)로부터 구한 값이며, θ_w 와 θ_o 는 각각 함수율과 공극율을 나타내며, θ_m 은 토양표면이 물분자 단일층으로 덮여있을 때 함수율을 나타낸다. ζ 값은 건조토양의 표면적을 S_r 값으로 대체하여 구할 수 있다. 위 식 (4)와 Brooks-Corey 모델(식 (1))에서 구한 변수들 (θ_o , r_o , λ)을 이용하여 구한 a_i 값을 함수율에 대하여 구할 수 있으며, Fig. 5에 나타내었다. 실제 가스상 계면추적자를 이용하여 측정한 값과는 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 가장 낮은 함수율($\theta_w=0.021$)에서 측정한 값과 모세관 모델에 의한 추정치만 근사하였다. 추적자 실험이 실시된 함수율 범위에서는 식 (4)에 의한 예측치가 실제 측정치에 현저하게 낮은 값을 보였다.

토양 공극을 모세관의 다발로 치환하는 모세관 모델은

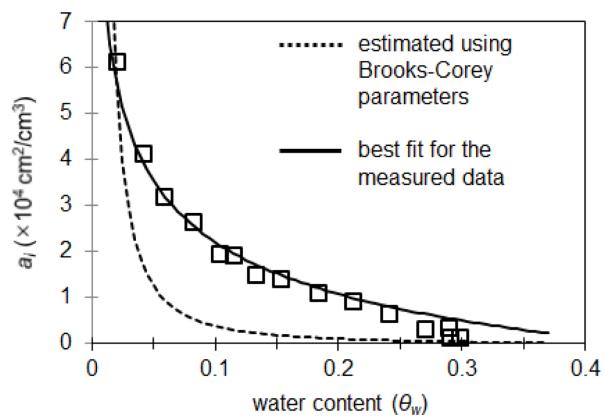


Fig. 5. Estimated specific air-water interfacial area using the capillary bundle model and the best fitted curve for the measured data.

근본적으로 공극을 지나치게 단순화하는 문제가 있다. 공극을 동일한 모세관압력을 갖는 모세관으로 치환할 뿐 아니라 모세관의 내벽이 원통으로 매끈하다고 가정한다. 그러나 토양공극은 매끈한 모세관의 내벽과는 매우 다른 기하학적 특징을 갖는다. 특히 함수율이 낮아지면 토양입자 표면의 토양수 두께가 줄어들게 된다. 토양수 두께가 충분히 줄어들면 토양수 필름이 토양의 표면이 갖는 거칠기가 물-공기 접촉면적을 증대 시킬 수 있다. 이와 같은 접근 방법은 최근의 연구(Jiang et al., 2020)에서 사용된 바가 있다. 그러나 실제 토양표면의 거칠기를 정량화 하는 것은 매우 어려우며, 동시에 함수율의 변화에 따라 물-토양수 계면의 불균일성이 변화하는 정도를 정량화 하는 것은 불가능에 가깝다. 본 연구에서는 계면추적자를 이용하여 구한 측정값을 식 (4)를 이용하여 fitting하였다(Fig. 5). 토양수분곡선(Fig. 2)를 Brooks-Corey 모델(식 (1))로 fitting하여 구한 변수는 λ 값, r_o 값, S_r 값이 각각 0.38, $1.48 \times 10^{-3} \text{ cm}$, 0.01이었으며(공극율은 0.44로 고정), 이 값을 이용하여 식 (4)의 모세관 모델로 a_i 값을 추정하였는데, 측정치를 가장 잘 표현하는 fitting 곡선의 λ 값, r_o 값, S_r 값이 각각 0.82, $6.85 \times 10^{-5} \text{ cm}$, 0.01로 나타났다(공극율은 0.44로 고정). 따라서 식 (4)에 제시된 모세관모델을 이용하여 불포화토양의 물-공기 접촉면적(a_i)을 구하려면 λ 값과 r_o 값을 보정할 필요가 있다. 본 연구에서 사용한 토양(loam), 또는 이 토양과 유사한 토양의 경우 λ 값은 대략 2.1배, r_o 값은 0.046배 보정하여 a_i 값을 추정할 수 있다. 이 근사적 방법은 토양의 입경분포가 달라지면 상당한 오차를 유발할 수 있으나 아무 보정 없이 식 (4)를 이용하는 것 보다는 측정치에 근접한 결과를 도출할 것으로 예상된다. 참고로 본 연구에서 사용한 토양의 θ_m 은

0.001미만으로 식 (4)의 S를 계산하는 과정에서 무시되었다.

3.2. 공극분포와 토양입자크기분포

불포화 토양의 물-공기 접촉면적은 공극의 크기 및 분포와 밀접한 관계가 있다. 모세관 모델을 이용하여 구할 수 있는 또 다른 중요한 정보는 공극의 크기 및 분포이다. 토양수분곡선으로부터 특정 직경(r_i)을 갖는 공극의 개수를 계산할 수 있다.

$$n_i = \frac{\Delta\theta_w^i}{\pi r_i^2 L} \quad (5)$$

위 식 (5)에서 n_i 는 토양 단위부피당($L=1$) 반경이 r_i 인 모세관의 개수이며, $\Delta\theta_w^i$ 는 모세관 반경이 r_i 와 r_{i+1} 로 증가할 때 추가로 변화하는 함수율을 의미한다. 특정 크기(r_i)의 공극(모세관)의 분율(f_i)은 다음 식 (6)으로 계산할 수 있다.

$$f_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (6)$$

입도분석기를 이용하여 측정한 입경분포와 모세관 모델(식 (5))을 바탕으로 계산된 공극의 분포를 Fig. 6에 나타내었다. 모세관 모델의 함수율 변화($\Delta\theta_w^i$)는 실제 측정된 토양수분곡선을 통하여 계산되었다. 입자의 크기에 대한 개수 분율과 공극크기에 대한 개수 분율은 현저히 다른 분포 영역대를 나타낸다(Fig. 6a). 공극의 크기가 입자의 크기에 비하여 보다 작은 영역대에 분포해 있는 것을 알 수 있으며(Fig. 6b), 대략 공극의 분포곡선이 입자의 분포곡선에 대하여 100배정도 낮은 영역대로 나타났다. 부피 기준으로 나타낸 입자 및 공극의 크기분포(Fig. 6b)는 서로 다른 크기 영역에서 유사한 패턴을 나타낸다. 이는 입자의 크기와 공극의 크기가 서로 연동되어 있음을 암시할 수 있다.

이 분석은 모세관 모델의 특성상 일부 과장되었을 가능성이 있다. 낮은 모세관 압력에서 유출된 물에 의하여 형성된 물의 피막의 두께가 모세관 압력이 점차 높아지면서 얇아질 가능성이 아주 높으며, 이 때 큰 모세관(공극)으로부터 추가로 유출되는 물에 의한 함수율 변화가 높은 모세관(즉, 작은 공극)의 계산에 이용될 가능성이 있다. 이 현상이 발생하면 공극의 분포곡선을 보다(공극의 크기가) 작은 쪽으로 이동시킬 가능성이 있다. 따라서 Fig. 6에 표시된 공극의 분포는 건조토양에 존재하는 공극의 분포가 아니며, 토양으로부터 물이 추출되는 과정에서 형성된 일시적인 공극의 분포로 이해하여야 한다.

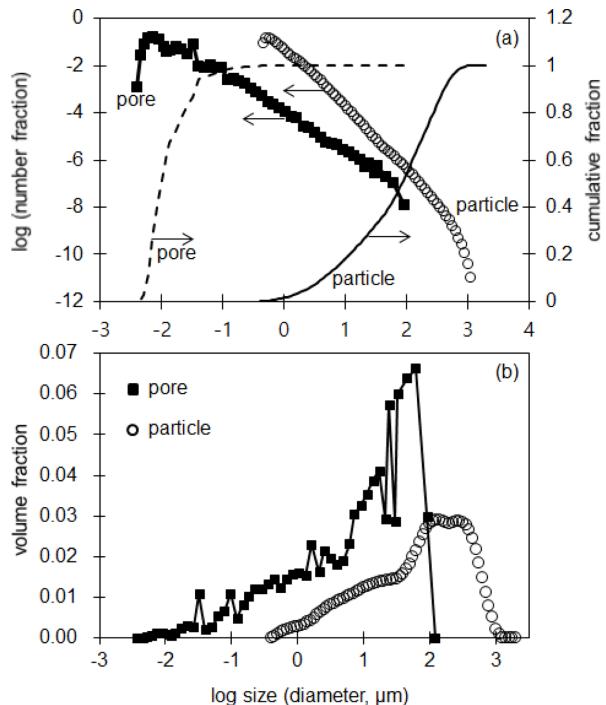


Fig. 6. Distributions of the particle size and the size of pores filled with gas, (a) distribution of number of particle (pore) and cumulative curves, (b) distribution of volume of particle (pore).

4. 결 론

토양수분곡선을 바탕으로 모세관 모델을 이용하여 물-가스 접촉면적을 계산하였다. 모세관 모델로부터 구한 값을 가스상 추적자 실험을 통하여 측정한 값과 비교하였다. 모세관 모델로부터 계산된 물-가스 접촉면적은 거의 전 함수율 영역에서 측정치보다 현저하게 낮은 값을 보였다. 이는 모세관 모델이 토양공극을 내벽이 매끈한 선형 모세관의 다발로 가정함으로써 토양공극의 기하학적 불균일성을 수용하지 못함으로써 발생한 오차로 보인다. 추적자에 시험을 통해 얻어진 모세관 모델의 변수들은 본 연구에서 사용한 토양과 유사한 특성을 갖는 토양시료에 모세관 모델을 적용하여 계산된 물-공기 접촉면적의 보정에 사용할 수 있다. 토양수분곡선을 바탕으로 한 계산결과에 의하면, 불포화 토양 내부에 공기로 채워진 공간(공극)의 분포는 입자크기분포곡선과 유사한 패턴을 보였다. 그러나 공극의 분포는 입자분포곡선보다 크기가 작은 영역에 편재되는 패턴으로 나타났다. 본 연구를 통하여 모세관모델을 이용한 불포화토양의 물-공기 접촉면적의 추정에 상당한 오류가 있음이 밝혀졌으며, 이를 보정하기 위한 방법이 제시되었다.

사 사

이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2016 R1D1A1B01014415).

References

- Brooks, R.H. and Corey, A.T., 1966, Properties of porous media affecting fluid flow, *J. Irrig. and Drainage Div., Proc. ASCE*, **92**(2), 61-90.
- Brusseau, M.L., Peng, S., Schnaar, G., and Murao, A., 2007, Measuring air-water interfacial areas with X-ray microtomography and interfacial tracer tests, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(6), 1956-1961.
- Brusseau, M.L., Popovicova, J., and Siva, J.A.K., 1997, Characterizing gas-water interfacial and gas-phase transport of organic contaminants in unsaturated porous media, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(6), 1645-1649.
- Cary, J.W., 1994, Estimating the surface area of fluid phase interfaces in porous media, *J. Contam. Hydrol.*, **15**(4), 243-248.
- Constanza-Robinson, M.S., Harrold, K.H., and Lieb-Lappen, R.M., 2008, X-ray microtomography determination of air-water interfacial area-water saturation relationships in sandy porous media, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(8), 2949-2956.
- Dalla, E., Hilpert, M., and Miller, C.T., 2002, Computation of the interfacial area for two-fluid porous medium systems, *J. Contam. Hydrol.*, **56**(1-2), 25-48.
- Diamantopoulos, E., Durner, W., and Harter, T., 2016, Prediction of capillary air-liquid interfacial area vs. saturation function from relationship between capillary pressure and water saturation, *Adv. Water Resour.*, **97**, 219-223.
- Jiang, H., Guo, B., and Brusseau, M.L., 2020, Pore-scale modeling of fluid-fluid interfacial area in variably saturated porous media containing microscale surface roughness, *Water Resour. Res.*, **56**(1), doi.org/10.1029/2019WR025876.
- Jin, M., Delshad, M., Dwarakanath, V., McKinney, D.C., Pope, G.A., Sepehnoori, K., and Tilburg, C.E., and Jackson, R.E., 1995, Partitioning tracer test for detection, estimation, and remediation assessment of subsurface nonaqueous phase liquids, *Water Resour. Res.*, **31**(5), 1201-1211.
- Kim, H., Annable, M.D., and Rao, P.S.C., 2001, Gaseous transport of volatile organic chemicals in unsaturated porous media: Effect of water-partitioning and air-water interfacial adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(22), 4457-4462.
- Kim, H., Lee, S., Moon, J.-W., and Rao, P.S.C., 2005, Gas transport of volatile organic compounds in unsaturated soils: Quantitative analysis of retardation processes, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **69**(4), 990-995.
- Kim, H., Rao, P.S.C., and Annable, M.D., 1997, Determination of effective air-water interfacial area in partially saturated porous media using surfactant adsorption, *Water Resour. Res.*, **33**(12), 2705-2711.
- Kim, H., Rao, P.S.C., and Annable, M.D., 1999, Gaseous tracer technique for estimating air-water interfacial areas and interfacial mobility, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**(6), 1554-1560.
- Ronen, D., Scher, H., and Blunt, M., 1997, On the structure and flow processes in the capillary fringe of phreatic aquifer, *Transport in Porous Media*, **28**(2), 159-180.
- Saripalli, K.P., Kim, H., Rao, P.S.C., and Annable, M.D., 1997, Measurement of specific fluid-fluid interfacial areas of immiscible fluids in porous media, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(3), 932-936.
- Valocci, A.J., 1985, Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils, *Water Resour. Res.*, **21**(6), 808-820.
- van Genuchten, M.Th., 1980, A Closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**(5), 892-898.