

Level-set volume-of-fluid computational fluid dynamics (CFD)를 이용한 NiBiSe 합금 기반 액체금속 기포탑의 수력학적 거동

양준호* · 노익선*** · 임영일*† · 고은솔***

*한경국립대학교 화학공학과 지속가능공정기술연구센터(CoSPE)

17579 경기도 안성시 중앙로 327

**호치민시 산업대학교 열·냉동공학과

베트남 호치민시

***에너지전환기술연구소 한국가스공사 연구원

21993 인천시 연수구 인천신항대로 950

(2026년 2월 23일 접수, 2026년 4월 11일 수정본 접수, 2026년 5월 20일 채택)

Hydrodynamics of NiBiSe Alloy-based Molten-metal Bubble Columns Using Level-set Volume-of-fluid Computation Fluid Dynamics (CFD)

Jun-Ho Yang*, Son Ich Ngo***, Young-Il Lim*† and Eunsol Go***

*Center of Sustainable Process Engineering (CoSPE), Department of Chemical Engineering, Hankyong National University,
327 Jungangro, Anseong, Gyeonggi-do, 17579 Korea.

**Faculty of Heat and Refrigeration Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City, Ho Chi Minh City, Vietnam.

***Energy Transition Technology Research Division, KOGAS Research Institute, 950, Incheonsinhang-Daero,
Yeonsu-Gu, Incheon-City, 21993, Korea

(Received 23 February 2026; Received in revised form 11 April 2026; Accepted 20 May 2026)

요 약

액체금속 기포탑은 고온에서 운전되고, 반응기 내부의 불투명성으로 인하여 실험적으로 수력학적 특성을 파악하는 것이 쉽지 않다. 본 연구는 level-set volume-of-fluid (LS-VOF) 모델 기반의 computational fluid dynamics (CFD)를 이용하여 삼원소 합금인 액체 NiBiSe와 메탄기체를 사용하는 액체금속 기포탑에서 표면장력과 접촉각 변화에 따른 수력학적 특성을 조사하였다. 3개의 서로 다른 Selenium (Se) 함량(0, 1, 그리고 5 mol%)을 갖는 NiBiSe에 대하여 표면장력(σ)은 각각 0.389, 0.317, 0.31 N/m이고, 2개의 접촉각(θ)은 120와 150을 설정하였다. 이러한 6개 경우에 대하여 바닥면 중앙에 3.18 mm의 노즐이 설치된 동일한 직사각형 기포탑 구조와 기포흐름영역을 갖는 공탑속도(u_G) 0.39 mm/s에서 시간평균 기체체류량($\overline{\alpha_G}$)은 0.29–0.33%, 시간/부피평균 기포크기($\langle \overline{d_{32}} \rangle$)는 6.54–8.05 mm, 그리고 기포의 비표면적($\langle \overline{a_v} \rangle$)은 1.70–2.09 m²/m³이었다. 기포크기는 표면장력대비 밀도비(γ)와 밀접한 연관성을 갖으며, γ 값이 최대인 Ni₂₇Bi₇₂Se₁ 액체금속 기포탑에서 최소 d_{32} 를 보여주었다. 큰 접촉각($\theta=150^\circ$)은 기포탑 바닥면에서 형성되는 초기기포부피를 크게 만들기 때문에 작은 접촉각($\theta=120^\circ$)을 갖는 기포탑의 기포크기 보다 더 큰 경향을 보였다. 본 연구는 수소생산을 위한 메탄 열분해 액체금속기포탑 반응기의 성능예측 및 설계에서 수력학적 특성에 대한 이론적 근거를 제공한다.

Abstract – It is impractical to experimentally characterize hydrodynamics of molten-metal bubble columns (MMBCs) operated at high temperatures due to intrinsic opacity. This study investigated hydrodynamics of MMBCs with tertiary NiBiSe alloys and CH₄ gas using a computational fluid dynamics (CFD) model based on level-set volume-of-fluid (LS-VOF), changing surface tension (σ) and contact angle (θ). σ of NiBiSe alloys containing 0, 1, and 5 mol% Selenium (Se) was 0.389, 0.317, and 0.31 N/m, respectively, while θ was set to 120° and 150°. The six simulation cases were conducted in a rectangular MMBC with a centrally located bottom nozzle (diameter: 3.18 mm) at a superficial gas velocity of 0.39 mm/s under the bubbling flow regime. The time-averaged gas holdup ($\overline{\alpha_G}$) ranged 0.29–0.33%, the time- and volume-averaged bubble size ($\langle \overline{d_{32}} \rangle$) was 6.54–8.05 mm, and the interfacial area ($\langle \overline{a_v} \rangle$) was 1.70–2.09 m²/m³. The ratio (γ) of density to σ

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: limyi@hknu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

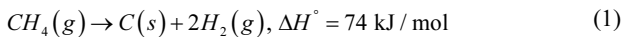
was strongly related to d_{32} , and the minimum d_{32} was observed in a $\text{Ni}_{27}\text{Bi}_{72}\text{Se}_1$ MMBC exhibiting the highest γ . Since the volume of initial bubbles formed at the column bottom increased with increasing θ , larger θ resulted in larger d_{32} . This study offers theoretical hydrodynamic foundation for hydrogen production in MMBCs via methane pyrolysis.

Key words: Hydrogen, Methane pyrolysis, Molten metal bubble column reactor, Computational fluid dynamics, NiBiSe alloy, Bubble size distribution

1. Introduction

화석연료의 사용으로 인한 이산화탄소(CO_2) 배출 증가는 지구 온난화와 기후변화를 심화 시키고 있으며, 이에 따라 전 세계적으로 온실가스 감축을 위한 청정 에너지원의 개발이 필수적인 과제가 되었다[1]. 청정 에너지 중 하나로 수소는 연소 시 온실가스를 배출하지 않는 무탄소 연료로서 주목받고 있다[1]. 특히 기후위기에 대응하기 위해 여러 국가들이 수소를 차세대 청정 에너지원으로 활용하는 전략을 수립하고 있으며, 수송·발전 등 다양한 분야에서 수소의 활용 가능성이 논의되고 있다[1].

그러나 현재 수소 생산의 대부분(약 96% 이상)은 천연가스의 증기 개질(steam methane reforming, SMR)과 석탄 가스화 같은 화석연료 기반 공정에 의해 이루어지고 있으므로 CO_2 배출을 피할 수 없다[2,3]. SMR 공정에서는 수소 1톤을 생산할 때 약 10.5톤의 CO_2 가 발생하는 것으로 보고되었으며, 탄소 포집·저장(carbon capture and storage unit, CCS)이 없는 SMR 기반 수소 생산은 환경적으로 지속 가능하지 않고[4], 환경 친화적인 수소생산 공정의 개발이 요구된다[5]. 저탄소 수소 생산 방법으로서 메탄을 분해하여 수소를 얻고 고체 탄소를 부산물로 생성하는 메탄 열분해 공정이 유망한 대안으로 부각되고 있다[6-8]. 메탄 열분해는 수소 생성 과정에서 CO_2 를 전혀 배출하지 않는 청록수소(turquoise hydrogen)를 생산하기 때문에 청정 수소 생산을 위한 핵심 기술로 평가된다[9-11].



최근 물질 및 열전달에 우수한 성능을 보이는 액체금속 기포탑 반응기(molten metal bubble column reactor, MMBCR)를 이용한 메탄 열분해 공정은, 메탄을 액체 금속 촉매 내부로 주입하여 열분해하는 혁신적인 방법으로 많은 관심을 받고 있다[9]. 이 방식은 액체 상태의 촉매를 사용함으로써 생성된 고체 탄소를 분리할 수 있고[8], 액체 금속 내에서 메탄 열분해를 수행할 경우 고체 촉매와 달리 촉매 표면에 탄소가 쌓여 비활성화되는 문제가 적다[12]. 이러한 장점으로 인해 Ni-Bi, Sn, Ga 등 다양한 액체금속 또는 합금을 촉매로 사용하는 MMBCR 기반 메탄 열분해에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[4,7,8].

한편, 1000°C 이상의 고온이 필요한 액체 금속 촉매 환경을 실험적으로 구현하여 기포의 수력학적 특성과 화학적 반응 특성을 연구할 때, 부식성이 낮은 반응기 재질의 선정, 불투명한 반응기 내 기포 특성 파악의 한계점 등이 존재한다[13]. 이러한 실험상의 한계점들을 극복하기 위하여 전산유체역학(computational fluid dynamics, CFD) 기법을 활용하여 액체금속 내 기-액 다상 유동을 모사함으로써 기포흐름 영역 및 과도기흐름 영역에서의 기포크기 분포 해석[13,14], 전자기장의 적용에 따른 기포 크기의 변화[15], 기체분산판 종류에 따른 기포의 수력학적 거동 분석[16], 액체금속 표면에서의 촉매 반응과 기상에서의 비촉매 반응의 비교연구[17]를 수행하였다. CFD에서 기-액 두 상 사이의 계면을 추적하는 방법으로는 주로

VOF (volume of fluid) 모델이 활용됐다[13-16,18]. 하지만 기존의 VOF 모델은 계면의 선명도 측면에서 수치확산으로 인하여 정확도가 낮은 단점이 있다[19]. 이러한 단점을 보완하기 위해 Level-set (LS) 함수와 결합된 LS-VOF 모델이 도입됐으며, 이 방식은 기존의 VOF 모델에서 계면 곡률(κ) 및 법선 벡터(\vec{n}) 계산의 정확도를 향상시켜 개선된 계면 추적 기능을 제공하였다[19-22].

메탄 열분해 반응에서는 기체상 메탄이 액체 금속 내부에서 기포 형태로 상승하며, 기포의 표면(기-액 계면)에서 촉매 반응이 진행되어 수소가 생성되고, 각 버블은 작은 미소 반응기로 간주되었다[23]. 따라서 수소 생산 성능은 기포의 거동 특성과 밀접한 관련이 있으며, 기체 체류량(gas holdup), 기포의 크기와 모양, 기포 크기 분포(bubble size distribution, BSD), 기포의 상승 속도 등이 반응 효율에 중요한 영향 인자로 작용하였다[6,24-26]. 기포 크기가 작아지면 동일한 기체 부피당 표면적이 증가하여 기-액상 간의 열 및 물질 전달의 성능이 개선되고, 기포 상승 속도가 감소하면 체류 시간이 증가하여 수소 전환율이 향상되었다[13].

Zhao et al.(2017)은 전해질 알루미늄 제련을 위한 CO_2 -cryolite 시스템의 기포 거동의 관점에서, 액체가 고체 표면에 퍼지는 정도를 나타내는 접촉각이 중요한 요인으로 보고했다[27]. Ngo et al.(2025)는 wetting 조건의 공기-물 기포탑(air-water bubble columns, AWBCs)과 non-wetting 조건의 질소-주석 액체금속 기포탑(molten metal bubble columns, MMBCs)에서 젖음성(접촉각), 2가지의 가스 주입기 형태, 2가지 흐름영역에서의 BSD와 수력학적 특성 지표에 미치는 영향을 규명했다[19]. Chaumat et al.(2007)은 접도는 유사하지만 표면장력이 다른 물과 사이클로헥산의 시스템에서 표면장력이 감소하면 기포의 크기가 감소함을 실험적으로 확인했다[28]. Saito et al.(2010)은 순수한 물과 소량의 계면활성제를 첨가했을 때, 표면 장력의 변화뿐만 아니라 기포 표면의 흡착 및 농도 구배로 인한 Marangoni stress를 유발하여 기포의 상승 속도 및 궤적, 주변 유동 구조 자체를 크게 변화시킬 수 있음이 단일 기포 실험을 통해 제시되었다[29].

또한 셀레늄(Selenium, Se) 첨가 액체금속을 이용한 메탄 열분해 연구에서 기포의 수력학적 특성이 수소 생산에 미치는 영향이 실험적으로 확인되었다[30]. NiBi 및 CuBi 액체금속 촉매에 소량의 Se를 첨가함으로써 촉매의 표면장력이 감소하고, 그 결과 생성되는 기포의 크기가 작아지며, 기포와 촉매 간 접촉면적이 증가했다[30]. 접촉면적의 증가는 메탄의 열분해 반응 속도를 증가시키고, Se 첨가 촉매(NiBiSe, CuBiSe)는 기존의 이원계 촉매 대비 NiBi의 경우 약 36.3%, CuBi의 경우 약 20.5% 높아졌다[30].

액체금속 기포탑에 대한 기존 CFD 연구에서는 CH_4 -Sn 액체금속 기포탑의 수력학적 거동[13], 기체 분산판이 기포거동에 미치는 영향[16], 전자기장이 기포거동에 미치는 영향[15], 물-공기 기포탑과 N_2 -Sn 액체금속 기포탑의 차이점[19] 등을 다루었다. 그러나 NiBiSe 삼원계 액체금속 기포탑에서 Se 첨가에 따른 표면장력 변화와 접촉각이 수력학적 특성(기포 형성과정, 기포 상승속도, 기포크기 분포, 기체 체류량 및 비표면적)에 미치는 영향은 아직까지 보고되지 않았다.

본 연구에서는 3차원 CFD를 이용하여 CH₄-NiBiSe 액체금속 기포탑에서 Se 함량과 접촉각의 변화에 따른 기포의 수력학적 특성을 파악한다. 이를 위하여 NiBiSe 삼원계 액체금속 촉매 반응기에 대한 3차원 LS-VOF CFD 모델을 개발하였고, 기포 흐름 영역에서 Se 미첨가(0%) 및 Se 첨가(1%, 5%)와 접촉각에 따른 기포크기, 기포 상승속도, 그리고 기포크기 분포를 분석하였다. 본 연구는 표면장력과 접촉각의 변화에 따른 액체금속 기포탑에서의 수력학적 특성에 대한 이론적 규명을 통하여 메탄 열분해 액체금속 기포탑 반응기의 수력학적 성능을 개선할 방법을 제시할 수 있을 것이다.

2. Molten-metal Bubble Columns (MMBCs) for CH₄ Pyrolysis

Molten-metal bubble columns (MMBCs)는 3차원 직육면체 반응기 기포 Ngo et al. (2025)의 연구[19]에서 사용한 반응기와 동일하다. 기포탑 내부는 1000℃에서 세 가지의 합금(Ni₂₇Bi₇₃, Ni₂₇Bi₇₂Se₁, 그리고 Ni₂₇Bi₆₈Se₅) 액체금속 촉매로 채워졌다. NiBi는 촉매 활성을 가진 금속(Ni)을 녹는점이 낮은 비활성 금속(Bi)에 녹인 합금으로 수소 생산을 위한 메탄 열분해를 위하여 사용되었다[8]. 본 연구에서는 촉매 활성 금속인 Ni의 함량을 27 mol%로 고정하고, Se의 함량을 0, 1, 5 mol%로 변화시키는 대신 Bi의 함량을 이에 따라 조절하였다. 이는 Son et al.(2025)이 보고한 Se 첨가(0-5%)에 따른 표면장력 감소와 기포크기 변화[30]를 CFD 모델을 이용하여 확인하고, 표면장력이 기포의 형성 과정, 기포크기, 기체 체류량 및 비표면적에 미치는 영향을 파악하기 위한 것이다.

Fig. 1은 등온MMBCs에서 하부 기체 분산관을 통해 주입된 메탄(CH₄)가스가 액체금속 촉매 내부에서 기포로 생성되고, 상승하는 수력학적 현상을 개념적으로 나타낸 것이다. 노즐 출구에서의 기포 생성 및 이탈은 기-액-고 3상의 경계면에서의 접촉각(반응기 바닥면과 액체가 이루는 각도)에 의존되며, 낮은 기체 속도에서의 기포 부피는 부력과 표면장력의 힘 평형에서 결정된다[19]. 특히 접촉각은 기포의 초기 성장과 생성 주기에 직접적인 영향을 미친다. 액

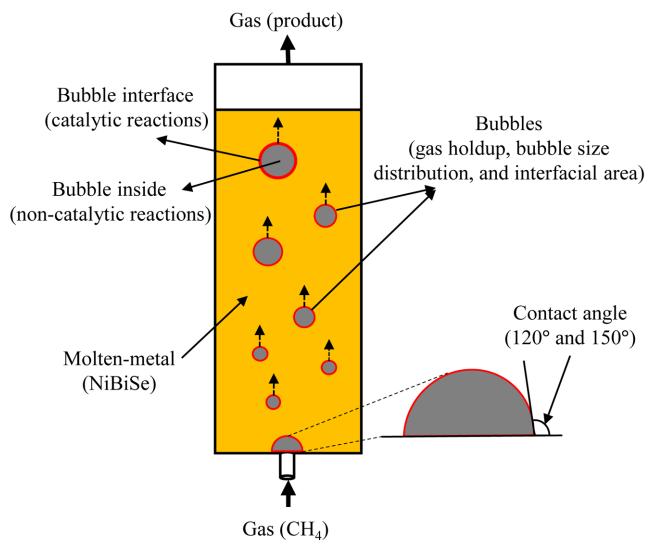


Fig. 1. Schematics of isothermal molten-metal bubble columns (MMBCs) with NiBiSe and CH₄.

체금속 시스템은 습윤성(wettability)이 낮기 때문에 접촉각은 일반적으로 120°보다 크고[31], Al-SiO₂ 시스템의 접촉각은 150°를 보여주었다[32]. 따라서 본 연구에서는 120°와 150°의 두 접촉각을 설정했다.

액체금속 환경에서 기포의 거동은 (1)기체의 부피 분율을 나타내는 기체 체류량(α_G), (2) 기포 크기 분포(BSD; bubble size distribution), 그리고 (3)기-액 접촉 면적을 나타내는 기포의 비표면적($a_s, m^2/m^3$)으로 정량화 할 수 있다. 액체금속내 메탄 열분해는 기포 표면의 촉매반응과 기포 내부의 비촉매 반응으로 구분되며, 액체금속과 기체가 만나는 표면에서 촉매반응이 주된 반응이다[12].

본 연구는 메탄 열분해 촉매 및 비촉매 반응이 포함되지 않은 유동 해석을 수행하였고, 고온의 MMBCs에서 실험적으로 측정이 어려운 수력학적 특성을 파악하여 기포 반응기의 성능에 핵심적인 역할을 하는 기포크기 및 기포 비표면적을 구하는 연구에 초점을 두었다. 기포탑 반응기에서 작은 기포 크기와 넓은 기포 비표면적은 열전달과 물질전달에 유리하고[33], 메탄 열분해를 위한 에너지를 효과적으로 공급한다[12].

3. Volume-of-fluid Model Coupled with the Level-set Function (LS-VOF)

LS-VOF 모델은 plate type 노즐을 포함하는 CH₄-NiBiSe MMBCs의 수력학적 특성과 기포의 거동 특성을 조사하기 위해 개발되었다. CFD 모사 영역은 MMBCs 내부이며, 이 내부에는 액체금속 촉매로 이루어진 액상이 존재하고 메탄으로 이루어진 기상이 유입되기 때문에 기-액 2상 CFD 모델이 적용되어야 한다.

이 2상 CFD 모델은 다음과 같은 가정들을 기반으로 개발되었다.

- 1) MMBCs는 등온 상태로 간주한다.
- 2) 액상(액체금속)은 Newtonian 유체로서 점도가 일정하다[34].
- 3) 기상(메탄)과 액상(액체금속)의 화학 반응은 고려하지 않는다.
- 4) 기상(메탄)과 액상(액체금속)사이의 물질 전달은 고려하지 않는다.
- 5) 900~1000℃ 범위에서 Ni과 Bi의 증기압은 각각 10⁻²~10⁻⁴ Pa, 1~10⁻² Pa 수준으로 비교적 낮은 증기압을 보이며, 액상(액체금속)의 증기압은 무시한다[35].
- 6) 기상(메탄)은 액상(액체금속)으로 용해되지 않는다.
- 7) 가장 작은 기포의 크기는 가장 큰 계산 셀의 크기보다 크다[14,36].

3-1. Governing equation for the LS-VOF model

CFD는 유체의 수력학적 특성을 파악하기 위해 질량, 운동량, 에너지 보존에 대한 시간과 3차원 공간의 편미분 방정식으로 이루어진 지배방정식으로 표현된다[37]. Table 1은 비정상상태 CFD 모델의 지배방정식과 구성방정식을 보여주며, 등온 가정에 따라 에너지 보존식은 제외되었다. 기상과 액상 각각의 부피 분율(α)을 통해 계면을 추적하는 데 사용된 VOF 모델[38]은 level-set 함수[39]와 결합되어 계면 곡률(κ)을 계산하였다. VOF 모델에서 기체 부피 분율, $\alpha_G=0$ 또는 $\alpha_G=1$ 은 셀이 각각 액체 또는 기체 상으로 완전히 채워져 있음을 나타낸다 [19]. 식 (T1)과 (T2)와 같이, level-set 함수는 기상에서 양의 부호를 갖고 액상에서 음의 부호를 가지며, 기포의 계면은 $\phi=0$ 을 나타낸다 [19]. 식 (T3)는 액상 부피 분율의 보존방정식을 나타내고, 기상의 부피 분율(α_G)는 식 (T4)와 같이 계산된다. 유체 흐름에 대한 총 질량 및 운동량 보존 방정식은 식 (T5)와 (T6)에서 각

Table 1. Governing equation for the LS-VOF model [19]

Name	Equations
Level-set conservation equation	$\varphi = \begin{cases} > 0, \text{ primary phase(gas)} \\ = 0, \text{ interface} \\ < 0, \text{ secondary phase(liquid)} \end{cases} \quad (T1)$
	$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{u}\varphi) = 0 \quad (T2)$
Volume fraction conservation equation	$\frac{\partial \alpha_L}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{u}\alpha_L) = 0 \quad (T3)$
	$\alpha_G = 1 - \alpha_L \quad (T4)$
Continuity equation	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (T5)$
	$\frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot \left\{ \mu \left[\vec{\nabla} \vec{u} + (\vec{\nabla} \vec{u})^T \right] + \vec{\tau}_{SGS} \right\} + \vec{F}_s + \rho \vec{g}, \quad (T6)$
	<p>Surface tension force: $\vec{F}_s = 2H_\phi \sigma \kappa \delta(\varphi) \vec{n}$ (T7)</p>
	<p>Interface curvature: $\kappa = \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{\nabla} \varphi}{ \vec{\nabla} \varphi } \Big _{\varphi=0}$ (T8)</p>
Momentum conservation equation	<p>Divergence of the local interface normal vector: $\vec{n} = \frac{\vec{\nabla} \varphi}{ \vec{\nabla} \varphi } \Big _{\varphi=0}$ (T9)</p>
	<p>Delta function [41]: $\delta(\varphi) = \begin{cases} 0 & \varphi \geq a \\ \left[1 + \cos(\pi\varphi/a) \right] / (2a) & \varphi < a \end{cases}$ (T10)</p>
	<p>Heaviside function [39]: $H_\phi = \begin{cases} 1 & \text{if } \varphi \geq a \\ \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\varphi}{a} + \frac{1}{\pi} \sin\left(\frac{\pi\varphi}{a}\right) \right] & \text{if } \varphi \leq a \\ 0 & \text{if } \varphi < -a \end{cases}$ (T11)</p>

각 보여준다. 여기서 ρ 는 혼합물의 밀도, p 는 모든 상이 공유하는 압력, \vec{u} 는 속도 벡터, μ 는 혼합물의 점도를 나타낸다[19]. 식 (T7)의 \vec{F}_s 는 단위 셀 부피당 표면 장력의 힘이고, continuous surface force (CSF) 모델을 사용하여 계산되며, σ 는 표면 장력이고, κ 는 계면 곡률로써 식 (T8)으로 정의된다 [40]. Delta function은 식 (T10)과 같이 정의되고, 여기서 a 는 계면 두께의 절반이며, 이 값은 계면에 가까운 방향의 국소 격자 크기의 1~2배 범위에 존재한다[41]. Heaviside function은 식 (T11)와 같이 정의된다[39].

본 유동 계산에서는 wall-adapting local eddy (WALE) viscosity 모델을 기반으로 하는 large eddy simulation (LES) 난류 모델을 사용했다. LES 난류 모델에서는 eddy의 크기에 따라 전단응력($\vec{\tau}_{SGS}$)을 계산하며, 큰 eddy는 직접 계산되고, 작은 eddy는 sub-grid scale (SGS) 모델을 통해 모델링한다[13,42].

3-2. Computational domain and meshing

Fig. 2는 본 연구에서 사용한 3D 계산 영역을 보여준다. 이 계산 영역은 40×40×150 mm의 직육면체이며, Fig. 2a에서 보듯이 기포 탭 바닥의 중심에 내경 3.18 mm, 길이 2 mm의 단일 원형 노즐을 갖는 CH₄-NiBiSe 시스템이다. 이 계산 영역과 격자 구조(Fig. 2b)는 Ngo et al. (2025) [19]의 연구와 동일하다. 사용된 격자 구조는 GCI (grid convergence index) 방법과 함께 LES 난류 모델에서의 총 난류 운동 에너지 대비 해석된 난류 운동 에너지(k_{res})의 비율을 나타내는 R_{TKE} 를 사용하여 격자 독립성이 검증되었다[19]. 기포 탭 바

닥의 노즐을 통하여 유입되는 메탄 기체의 부피 유량(Q_G)은 0.01 LPM (liter per minute)이고, 기포 탭 상부로 기체가 유출된다. Fig. 2b와 2c는 계산 영역과 기포 탭 하부 노즐 입구에 대한 격자 구조를 보여준다. 해당 격자는 hexahedral mesh 구조이며, cell의 개수는 약 1.1백만 개로 구성되었고, 평균 cell 크기는 0.5 mm이었다. 이 격자 구조의 minimum orthogonality (=0.7)는 0.6보다 높았고, maximum aspect ratio (=2.7)는 13 미만으로 일반적인 격자 품질 허용 기준에 만족하였다[15,16].

3-3. Physical properties and boundary conditions

기포 탭 내 기상과 액상의 물성값(ρ , μ , σ , and θ)은 수력학적 특성과 기포의 거동에 영향을 미치는 핵심 요소이다[43]. CH₄ 및 액체금속 촉매에 대한 물성값은 Table 2에서 확인할 수 있다. 이러한 물성값들은 1.14 bar, 1000°C 기준에서 산출되었다[30]. CH₄의 물성값은 ASPEN Plus V14 (ASPEN Tech, USA)를 통해 계산되었으며, 액체금속 촉매의 물성값 중 밀도와 표면장력 값은 Son et al. (2025)의 연구[30]에서 제시된 값을 참고했다.

Bi의 몰비를 줄이면서 Se의 몰비를 0%에서 5%로 증가하면, 액상밀도(ρ_L)와 메탄과의 표면장력(σ)은 감소하고, 점도(μ)는 증가하였다. 기포 탭에서 기포의 거동에 큰 영향을 미치는 표면장력에 대한 밀도비($\gamma = (\rho_L - \rho_G)/\sigma$)[19]는 NiBi는 23.4인 반면에 Ni₂₇Bi₇₂Se₁와 Ni₂₇Bi₆₈Se₅는 26.7로 비슷한 값을 보였다. 하지만, NiBi 합금에 Se 함량을 추가할 때, γ 값은 Se 함량 1% (Ni₂₇Bi₇₂Se₁)에서 최대였고,

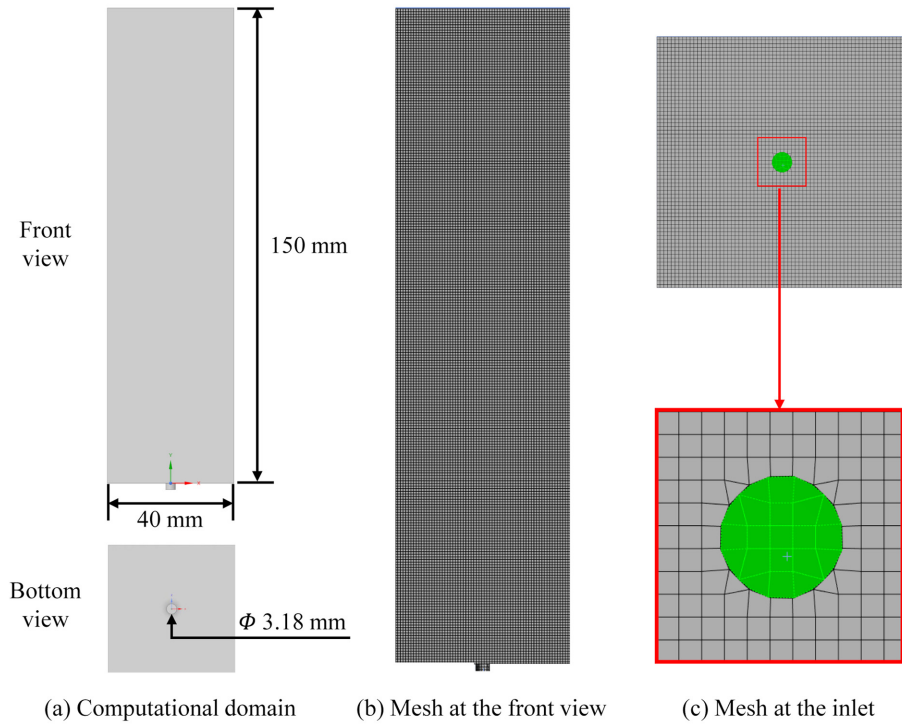


Fig. 2. Three-dimensional (3D) computational domain and meshing of rectangular bubble columns.

Table 2. Physical properties of gas and liquids used in this study

Property	CH ₄	Ni ₂₇ Bi ₇₃	Ni ₂₇ Bi ₇₂ Se ₁	Ni ₂₇ Bi ₆₈ Se ₅
Density (ρ , kg/m ³)	0.16	9,120 [30]	9,110 [30]	8,890 [30]
Viscosity (μ , Pa·s)	3.22×10^{-5}	1.98×10^{-3} [45]	2.26×10^{-3} [45]	4.30×10^{-3} [45]
Surface tension (σ , N/m)	-	0.389 [30]	0.317 [30]	0.31 [30]
Contact angle (θ , °)	120 or 150*	-	-	-
$\gamma = (\rho_L - \rho_G) / \sigma$ (s ² /l)	-	23.44	28.74	28.68

*Case 4, 5, 6에 해당

Table 3. Boundary conditions of six cases for LS-VOF simulation in molten-metal bubble columns (MMBCs)

Case	System [30]	Volume flow rate (Q_G , LPM)	Superficial gas velocity (u_G , mm/s)	Nozzle gas velocity (u_N , mm/s)	Pressure outlet (p_{out} , bar)	Temperature (T , °C)	Contact angle (θ , °)
1	CH ₄ -Ni ₂₇ Bi ₇₃	0.01	0.39	0.09	1.01	1000	120
2	CH ₄ -Ni ₂₇ Bi ₇₂ Se ₁						120
3	CH ₄ -Ni ₂₇ Bi ₆₈ Se ₅						120
4	CH ₄ -Ni ₂₇ Bi ₇₃						150
5	CH ₄ -Ni ₂₇ Bi ₇₂ Se ₁						150
6	CH ₄ -Ni ₂₇ Bi ₆₈ Se ₅						150

Ni₂₇Bi₆₈Se₅의 점도가 상대적으로 높았다.

Table 3은 Se의 함량에 따른 3가지 액체금속과 2개의 접촉각에 대한 6가지 경우의 경계조건을 보여준다. 기포탑 하부 입구면에 대한 경계 조건은 장치 운전조건으로 주어져야 하며, CFD 모델을 해석하기 전에 정의되어야 한다. 입구의 경계 조건은 유입 속도 조건으로, 출구의 경계 조건은 출구의 압력 조건으로 설정되었다[44]. Table 3에 명시된 공탑속도(u_G)와 노즐 유입속도(u_N)는 부피 유량(Q_G) 0.01 LPM을 기준으로 계산된 값이고, 기포탑 상부의 출구압력(p_{out})은 대기압으로 정의되며, 기체의 입구를 제외한 모든 벽면에는 no-slip 경계 조건이 적용되었다. 온도(T)는 모든 영역에서 1000°C인 등온 기포탑으로 설정되었다.

Ngo et al. (2025)의 연구[19]에서 CFD 모사로 계산된 기포 크기와 모양은 $\theta=130^\circ$ 에서의 X선 이미지와 밀접하게 일치했다. 따라서 본 연구에서는 접촉각으로 인한 영향을 조사하기 위해서 기포탑 바닥과 액체금속 촉매 사이의 접촉각을 앞서 언급하였듯이 120°와 150°로 가정했다.

3-4. Simulation setup

비정상상태 기-액 3차원 LS-VOF CFD는 2.90 GHz의 32-core Intel Xeon CPU와 256 GB의 RAM이 탑재된 워크스테이션에서 수행되었으며, Finite volume method (FVM) 기반 CFD 상용 프로그램인 ANSYS Fluent 2023 R2 (ANSYS Inc., USA, 2023)를 이용

하여 해석되었다. 압력-속도 상관식은 SIMPLE scheme, 압력항에는 PRESTO, 운동량 보존식에는 Bounded central differencing 기법을 사용했다. Adaptive time step size를 적용하여 각 시간 간격(최소 1×10^{-7} s)에서 global Courant number는 1, 최대 반복 계산 횟수는 20번으로 설정하였다. 유체 흐름 시간은 3초 동안이고, 종속 변수 (ϕ , α_L , ρ , \vec{u} , 그리고 p)들의 수렴오차는 1×10^{-3} 으로 설정되었다.

4. Bubble Characteristics and Hydrodynamics in MMBCs with NiBiSe Alloys

Schneider et al. (2020) [46]과 Ngo et al. (2023) [13]은 기포를 주변 액체와 구별하기 위해 공기-물 시스템의 VOF-CFD 시뮬레이션에서 기체 부피분율 기준값($\alpha_{G,th}$)으로 0.5를 사용했다.본 연구에서도 선행된 연구들을 바탕으로 을 사용하여 기체와 액체의 경계선 $\alpha_{G,th}=0.5$ 을 구분했다. 기포 흐름 영역의 MMBCs 시스템을 대상으로, 표면장력과 접촉각이 기포 형성 및 발달, 기포의 경로선, 기포 크기 분포(BSD), 기포 상승 속도(u_b), Sauter 평균 기포 크기(d_{32}), 비표면적(a_s) 등 기포 특성 및 수력학적 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

Ngo et al. (2023)의 연구 [13]에서 기포 크기(d_{32})와 기포 상승 속도(u_b)를 계산하기 위한 기포 감지 알고리즘(bubble detection algorithm, BDA)을 개발했다. 이 BDA를 적용해 검출된 기포의 경계선으로 이루어진 부피(V_c)를 기반으로 k 번째 기포의 직경($d_{b,k}$)과 속도($u_{b,k}$)는 다음과 같이 계산된다[13].

$$d_{b,k} = \left(\frac{6}{\pi} \sum_{i=1}^{N_c} V_{c,i} \right)^{1/3} \quad (2)$$

$$u_{b,k} = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} u_{c,i} V_{c,i}}{\sum_{i=1}^{N_c} V_{c,i}} \quad (3)$$

위 식에서 N_c 는 어느 기포 k 를 이루는 cell 수이고, 이 기포의 크기는 구형 등가 직경이다.

모든 기포의 평균 직경(d_{10}), Sauter 평균 기포 크기(d_{32})과 기포

상승 속도(u_b)는 다음과 같이 표현된다[13].

$$u_{b,k} = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} u_{c,i} V_{c,i}}{\sum_{i=1}^{N_c} V_{c,i}} \quad (4)$$

$$d_{32} = \frac{\sum_{k=1}^{N_b} d_{b,k}^3}{\sum_{k=1}^{N_b} d_{b,k}^2} \quad (5)$$

$$u_b = \frac{\sum_{k=1}^{N_b} u_{b,k} d_{b,k}^3}{\sum_{k=1}^{N_b} d_{b,k}^3} \quad (6)$$

위 식에서 N_b 는 기포탑 내부의 총 기포 수이다.

각 기포의 표면적 S_k 는 $\alpha_G=0.5$ 의 iso-surface에서 추출한 번째 기포의 표면적으로 정의하였고, V_R 은 MMBCs의 부피를 나타내며 240 cm^3 이다. a_s (m^2/m^3)는 다음과 같이 정의된다[13].

$$a_s = \frac{\sum_{k=1}^{N_b} S_k}{V_R} \quad (7)$$

기포탑에서 수력학적 인자(Ψ)는 시간에 따라 변하고, 전체 부피를 고려하여 평균값을 구해야 함으로 시간 평균($\bar{\Psi}$)과 부피 평균($\langle \Psi \rangle$) 값을 적용하였다[16,47].

$$\Psi = \frac{1}{V} \int \Psi dV = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N_c} \Psi_{c,i} V_{c,i} \quad (8)$$

$$\bar{\Psi} = \frac{1}{t} \int \Psi dt = \frac{1}{t} \sum_{i=1}^{N_t-1} \left(\frac{\Psi_i + \Psi_{i+1}}{2} \right) \Delta t_i \quad (9)$$

위식에서 Δt 는 시간 간격이고, N_t 는 시간간격의 수이다. 이러한 부피 및 시간 평균값은 수력학적 변수인 ΔP , α_G , d_{10} , d_{32} 그리고 a_s 에 사용되었다. Fig. 3은 MMBCs의 Case 1~6에 대한 유동 시간($0 \leq t \leq 3$ s)에 따른 α_G 를 보여준다. α_G 는 초기에 빠르게 증가하여 유동 시간 약 1초에서 안정 상태에 도달하여 규칙적이고 주기적인 양상을 보여주었다. Fig. 3에서 보여주는 주기성에 따라 수력학적 변수들은 약 1초에서 3초까지의 유동 시간에 대해 시간 평균 값($\bar{\Psi}$)으로 계산되었다. 샘플링 시간(Δt)은 6가지 경우에 대해 0.2초로 설정

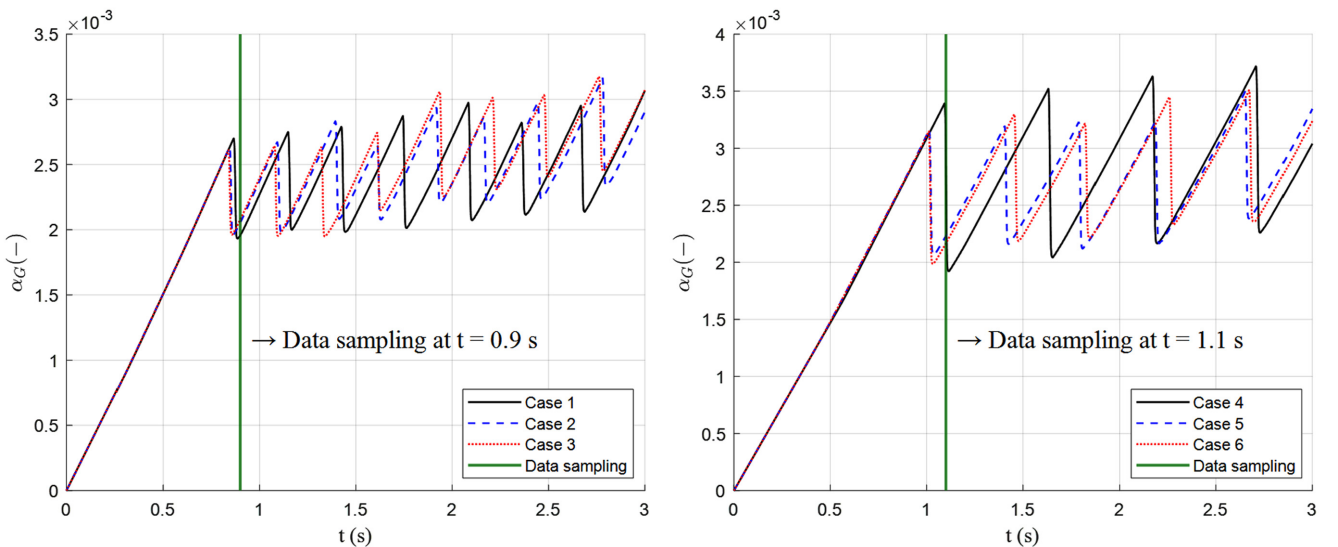


Fig. 3. Transient gas holdup (α_G) with respect to flow time (t , s) in MMBCs under the bubbling flow regime.

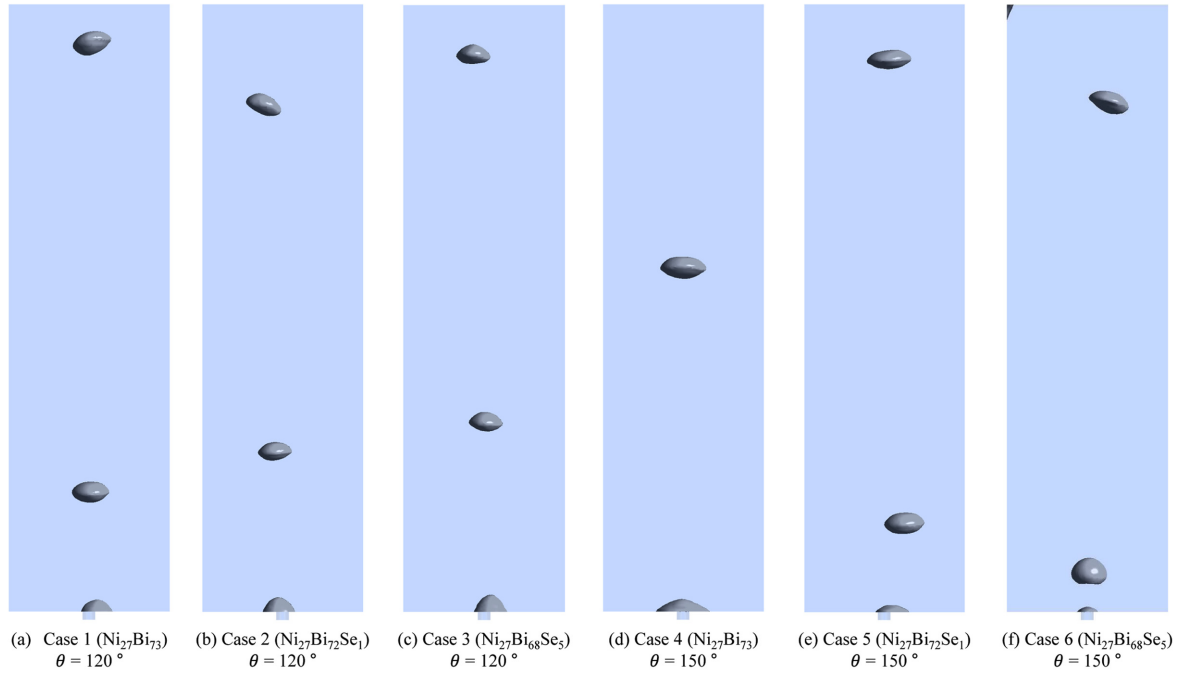


Fig. 4. Bubble surface ($\alpha_G \geq 5$) at $t = 3$ s in six MMBCs under the bubbling flow regime.

되었다.

접촉각(θ)을 120° 로 설정한 Cases 1-3은 샘플링 시간($1 < t < 3$ s)에서 6-7번의 주기성을 보이는 반면, Cases 4-6 ($\theta = 150^\circ$)은 3-4번의 주기성을 갖는다. 작은 접촉각은 기포의 탈리를 수월하게 만들고, 주어진 시간 동안에 더 많은 기포가 형성되어 빈도수를 증가시킨다(Fig. 4 참조). Se의 함량이 많아지면서 표면장력이 각각 0.389, 0.317, 0.31 N/m(Table 2)로 점점 작아지고, 점도는 커지며, 표면장력 대비 밀도비(γ)는 Case 2와 5($\text{Ni}_{27}\text{Bi}_{72}\text{Se}_1$)에서 최대값을 보였다(Table 2). 이러한 물성값으로 Cases 1과 4는 각각 주어진 접

촉각에서 기포탑 바닥 노즐에서 형성된 기포의 탈리가 가장 늦어지는 경향을 보이며, Cases 2와 5($\text{Ni}_{27}\text{Bi}_{72}\text{Se}_1$)는 가장 빠른 탈리를 보여 주었다. 기체 체류량에 대한 주기적 특성을 보여주는 Fig. 3을 기반으로 Cases 1-6의 시간평균(\bar{V})은 각각 6, 7, 7, 3, 4, 4개의 사이클(기포 개수) 데이터로 계산되었다.

4-1. Bubble characteristics in MMBCs with NiBiSe alloys

기포의 형상, 바닥면과의 접촉각, 노즐로부터의 탈리 및 상승은 Fig. 4에서 보여준다. $t = 3$ s에서 $\alpha_G \geq 0.5$ 등가면(iso-surface)으로

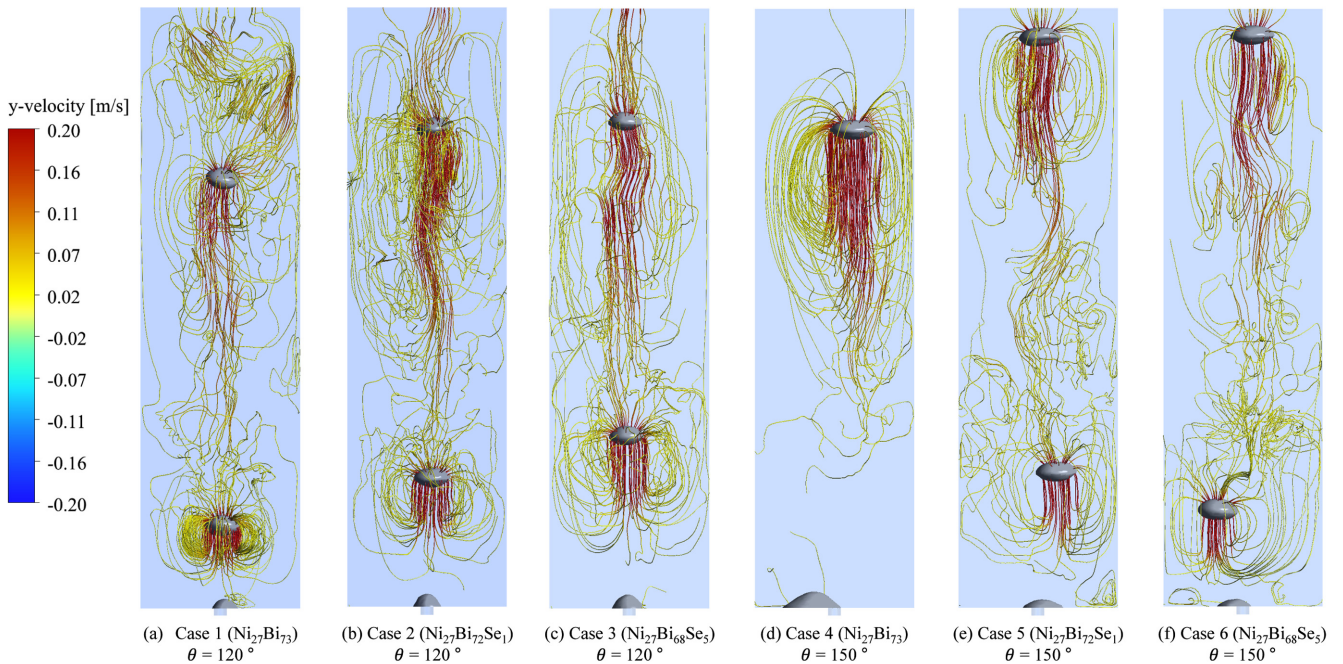


Fig. 5. Flow streamlines at $t = 1$ s in six MMBCs under the bubbling flow regime ($u_G = 0.39$ mm/s).

정의한 기포 표면은 타원형이며[19], 접촉각이 크게 설정된 Cases 4-6 에서 바닥면에 넓게 퍼진 초기 기포가 관찰된다. σ 이 감소할수록(Case 1→3, Case 4→6) 노즐에서 기포가 분리될 때 더 작은 기포가 생성되었다. 또한 θ 가 증가하면 젖음성(wettability)이 감소하여 기포가 노즐에서 더 크게 성장한 뒤 분리되며, 기포탑 내부에서 관찰되는 기포의 직경이 증가하고, 형상은 편평화(flattening)되는 경향성을 보여주었다.

Fig. 5는 $t = 1$ s에서 초기 기포 생성 이후 y 축(중력) 방향의 속도 (u_y)를 나타내는 유동선을 보여준다. 모든 유동선에서 기포 상승에 의해 형성되는 기포탑 중앙부의 상승 흐름과 주변의 재순환 흐름이 관찰되었고, 벽면에 따라 하강 흐름($u_y < 0$)이 형성되어 유동장의 혼합 현상이 일부 나타났다. 앞서 설명하였듯이, 큰 접촉각 조건에서 초기 기포 탈리 시간이 상대적으로 늦어짐으로, 유동장의 주기적 활동에 도달하는 시간이 증가하였다(Fig. 3). 특히 $\theta = 120^\circ$ 조건(Cases 1~3)에서 상승 기포와 노즐 인근에서 생성된 초기 기포가 함께 존재하며, 직선이 아닌 구불구불한 경로에 따라 기포가 상승함을 보여주었다[19]. 일반적으로 기액 기포탑에서 표면장력이 높으면 기포크기가 증가하고[19,48], 접촉각이 커질수록 기포크기가 커지고 기포발생 빈도가 낮아진다[49].

Fig. 6는 기포 흐름 영역에서 6개의 액체금속 기포탑에 대하여 LS-VOF CFD모사로 얻은 $1 \leq t \leq 3$ s 범위에서의 구형부피 증가 기포 크기(d_b in Eq. (2))에 대한 BSD를 보여준다. 기포크기분포 합

수(β_s , %)는 각 기포 크기 구간에서의 상대 빈도를 보여주며, 누적 기포크기분포 함수(Φ_s , %)는 기포크기에 대한 누적 분율을 의미한다[14]. $\theta = 120^\circ$ 조건(Case 1~3)에서 Case 1은 $d_s = 7$ mm 부근에서 지배적인 피크가 나타나는 반면, Cases 2와 3은 기포 분포의 최빈 구간이 좌측으로 이동하여 $6.5 < d_s \leq 7$ mm 범위에서 높은 β_s 가 관찰되었다. $\theta = 150^\circ$ 조건(Case 4~6)에서 각각 대응되는 $\theta = 120^\circ$ 조건(Case 1~3) 대비 전체 BSD가 우측으로 이동하여 더 큰 기포가 우세하다. 접촉각의 증가는 노즐 가장자리에서의 계면 형상에 영향을 주어, 동일 유량 조건에서 기포가 더 큰 부피까지 성장한 뒤 분리되는 경향성을 보임으로 기포의 크기가 커진다.

4-2. Hydrodynamics in NiBiSe MMBCs with two contact angles

표면장력과 접촉각은 기포 형상, 기포 흐름선 및 기포크기분포에 변화를 주는 동시에, 수력학적 인자값에도 영향을 미친다. Table 4는 NiBiSe MMBCs의 표면장력과 접촉각이 다른 6 가지 기포탑에 대한 시간 및 부피 평균 수력학적 인자값을 보여준다. 압력강하(ΔP)는 MMBCs의 노즐 입구와 상부 출구 간의 압력 차로 정의되며, 기포 상승속도(\bar{u}_b)는 MMBCs 내부의 기포 상승 속도의 시간 평균값을 나타낸다. ΔP 는 모든 경우에 대해 0.13-0.14 bar로 유사하며, \bar{u}_b 는 0.49-0.54 m/s 범위를 갖는다. 기포상승속도(u_b)는 기포의 크기가 크면 빠르고, d_{10} 보다는 d_{32} (표면적 대비 부피비)가 더 잘 기포상승속도와 상관을 보여준다. 기체 유량($Q_G = 0.01$ LPM)이

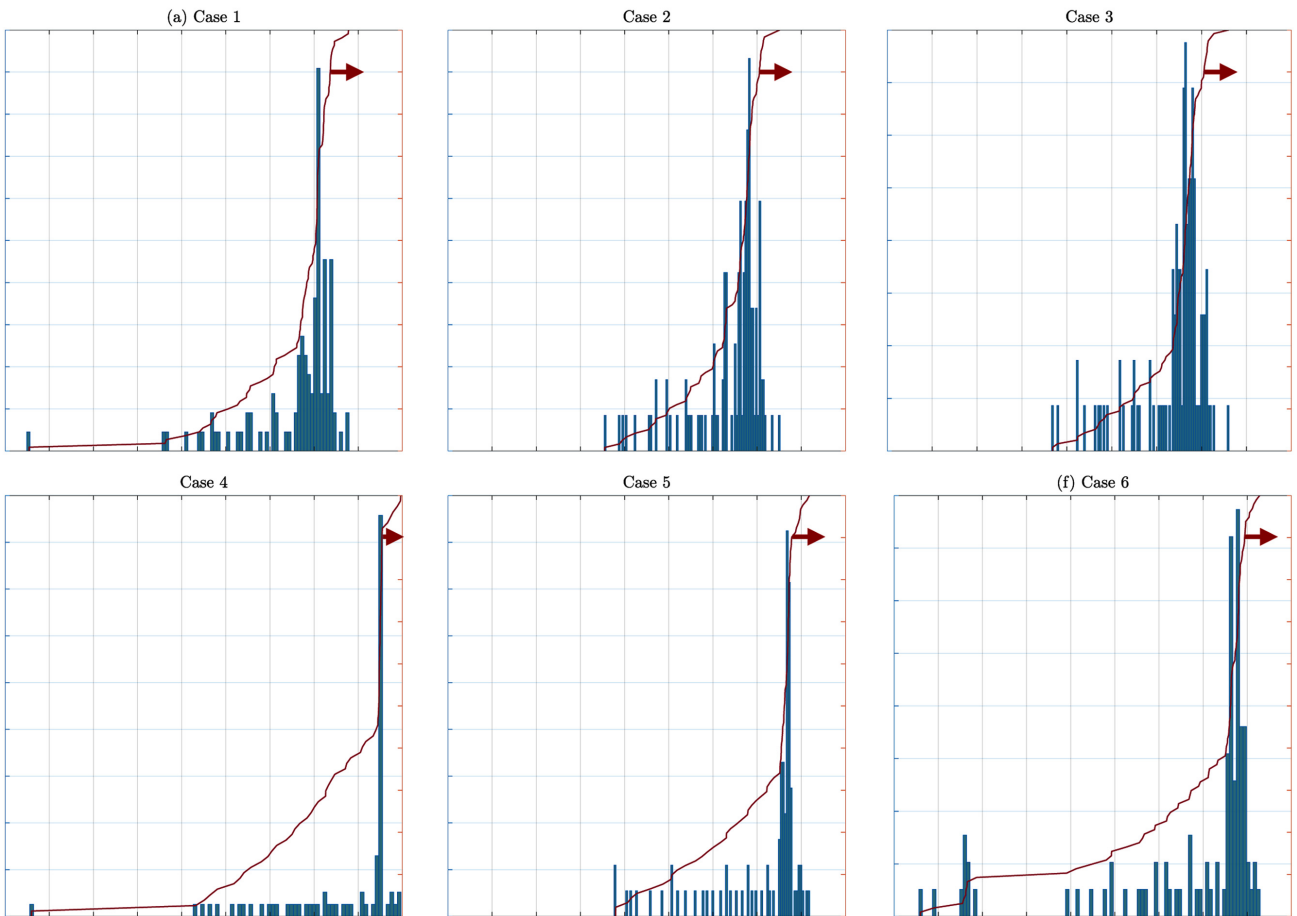


Fig. 6. Bubble size distribution (β_s), cumulative BSD (ϕ_s) based on the bubble diameter (d_b) in six MMBCs under the bubbling flow regime ($u_G = 0.39$ mm/s and $1 \leq t \leq 3$ s).

Table 4. Time and volume-averaged hydrodynamic parameters of six NiBiSe MMBCs with a plate type nozzle under the bubbling flow regime

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
σ (N/m)	0.389	0.317	0.31	0.389	0.317	0.31
θ (°)	120	120	120	150	150	150
$\overline{\Delta P}$ (bar)	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13
\overline{u}_b (m/s)	0.54	0.50	0.51	0.55	0.49	0.50
$\overline{\alpha}_G$ (%)	0.31	0.29	0.31	0.30	0.33	0.32
$\langle \overline{d}_{10} \rangle$ (mm)	6.61	6.37	6.32	7.62	7.10	6.70
$\langle \overline{d}_{32} \rangle$ (mm)	6.87	6.54	6.57	8.05	7.38	7.45
$\langle \overline{a}_s \rangle$ (m ² /m ³)	1.91	1.70	1.73	1.81	2.09	1.96

작은 기포흐름영역에서 시간평균 기체체류량($\overline{\alpha}_G$)은 0.29~0.33%으로 작은 값을 보여주고, 기포 크기가 큰 Cases 4~6에서 더 큰 기체체류량을 갖는다.

$\theta = 120^\circ$ (Case 1~3)에서 시간 및 부피 평균 산술기포크기($\langle \overline{d}_{10} \rangle$)은 6.61에서 6.30 mm로 감소하고, $\theta = 150^\circ$ (Case 4~6)에서 7.62에서 6.70 mm로 점진적으로 감소한다. 하지만, 시간 및 부피 평균 Sauter 기포크기($\langle \overline{d}_{32} \rangle$)는 Cases 2와 5에서 각각 최소값을 보인다. 이는 Son et al. (2025)의 연구[30]에서 표면장력이 감소할수록 기포 크기가 감소하다가 증가하는 경향성과 일치한다. Son et al. (2025)의 연구[30]에서 기포 크기(d_b)는 Tate's law [50]에 기반하여 계산되었다:

$$d_b = \sqrt[3]{\frac{6D_o\sigma}{g\Delta\rho}} \quad (10)$$

D_o 는 노즐의 외경, g 는 중력가속도, 그리고 $\Delta\rho$ 는 액체 금속과 기체의 밀도 차이를 의미한다. Tate's law에서 기포 크기는 표면장력에 비례하고, 액체 금속과 가스의 밀도 차이에 반비례하며, 식 (10)은 Table 2에서 보여주는 표면장력 대비 밀도차(γ)[19]와 유사한 관계식이다. Case 1과 Case 2의 기포 크기 감소 구간에서 Se는 표면활성 원소로, 1 mol%만 첨가해도 표면장력을 큰 폭으로 감소(0.389 → 0.317 N/m)시키고, 밀도는 9,120에서 9,110 kg/m³로 감소한다[30]. 결과적으로 밀도 차이의 감소에 의한 기포 크기의 증가에 비해 표면장력의 감소가 더욱 지배적으로 작용하기 때문에, 기포 크기는 감소한다[30]. Case 2와 Case 3의 기포 크기 증가 구간에서 Se 함량이 1 mol% 이상이면, 표면장력의 감소율이 둔화되어 작은 폭으로 감소(0.317 → 0.310 N/m)하고, 밀도는 큰 폭으로 감소(9,110 → 8,890 kg/m³)한다[30]. 결과적으로 표면장력의 감소에 비해 밀도 차이의 감소가 더욱 지배적으로 작용하기 때문에, γ 값은 다시 감소하게 되고, 기포 크기는 증가한다[30]. d_{10} 은 MMBCs 내부에서 탐지된 모든 기포크기의 산술 평균값[16]으로 Tate's law를 적절히 반영하지 못하고, 표면적-부피 평균 직경인 d_{32} 가 기액 기포탐의 수력학적 특성을 잘 반영한다. 시간 및 부피 평균 비표면적($\langle \overline{a}_s \rangle$, 식 (7))는 $\overline{\alpha}_G$ 의 경향과 일치한다. 접촉각의 증가는 기체 체류량을 증가시키고, 기포 비표면적도 증대시킨다.

고온의 액체금속 분위기에서 주어진 기포반응기 재질에 대한 특정 기체의 접촉각을 측정하는 것은 쉽지 않은 실험이다. 본 연구는 액체금속 기포탐에서 불확실한 접촉각에 대한 정보로 인하여 2개의 서로 다른 접촉각(120과 150°)을 이용하여 단일 기포 흐름 영역에서 기포의 거동과 수력학적 특성을 조사하였다. 액체금속 기포탐에서 보다 정확한 접촉각을 얻기 위한 실험이 필요하며, 본 연구에서 제시한 CFD 기법은 실제 접촉각에 대한 검증이 가능하게 할 것이다.

5. Conclusion

현재 수소 생산의 96% 이상은 SMR등 화석연료 기반 공정에 의존하며 CO₂ 배출을 수반함으로써, CO₂배출을 최소화하고 CH₄를 H₂와 고체 탄소로 전환하는 메탄 열분해가 유망한 대안으로 부각된다. 메탄 열분해 기술 중 액체금속 기포탐(MMBCs)은 물질 및 열전달 성능이 우수하고, 촉매 비활성화가 낮기 때문에 최근 많은 연구가 수행되었다. MMBCs에서는 수력학적 거동(기포의 크기, 기포크기 분포(BSD), 상승 속도, 기체 체류량(α_G), 비표면적(a_s) 등)이 메탄 열분해 반응에 큰 영향을 미치지만, 1000°C 이상의 고온 액체금속 촉매 환경에서 실험적으로 이러한 기포 거동을 측정하는 것은 쉽지 않다. 특히, NiBiSe 삼원계 액체금속 촉매에서 Se 함량 변화(표면장력 변화)에 따른 수력학적 거동을 체계적으로 규명한 연구가 부족하고, 기액 접촉각에 따른 수력학적 특성 연구가 필요하다. 본 연구는 NiBiSe 액체금속 기포탐에서 Se 함량(0, 1, 그리고 5 mol%)과 접촉각(120°와 150°) 변화가 기포 특성 및 수력학적 인자에 미치는 영향을 단일 기포 흐름 영역에서 조사하였다. 이를 위해 CH₄-NiBiSe MMBCs에 대한 3차원 LS-VOF 기액 CFD 모델을 구축했고, 표면장력과 접촉각에 따른 6개 경우에 대하여 CFD 모사를 수행하였으며, 기포 크기, 상승속도, BSD, α_G , 및 a_s 를 분석하였다.

모든 6개 경우에서 α_G 은 빠르게 증가한 뒤, $t = 1$ 초 이후부터 주기적인 정상상태에 도달했으며, $1 \leq t \leq 3$ s 구간에서 시간 및 부피 평균 값의 수력학적 인자값들을 산출하였다. 주기적 정상상태 이후 구간에서 $\overline{\alpha}_G$ 는 0.29~0.33% 범위의 값을 나타냈고, 표면장력의 감소는 기포 크기를 전반적으로 감소시키는 경향을 보였다. 접촉각의 증가는 기포를 더 크게 성장시킨 뒤, 기포탐 바닥에서 탈리되도록 하여 기포 크기를 증가시키는 방향으로 작용했다. 밀도-표면장력비(γ)는 기포탐의 수력학적 거동을 설명하는 주요 인자로서 표면적-부피비로 구해지는 기포크기(d_{32})의 경향성을 잘 반영하였다. 즉, Se 함량이 1 mol%인 Ni₂₇Bi₇₂Se₁ 기포탐에서 γ 는 최대값을 보였고, 주어진 접촉각에 대하여 d_{32} 는 최소값을 보였다.

본 연구는 고온 액체금속 기포탐에서 표면장력과 접촉각이 기포의 거동과 수력학적 특성에 미치는 영향을 LS-VOF CFD모델을 이용하여 파악하였으며, 실험적으로 측정이 어려운 수력학적 인자값들을 정량적으로 제시하였다. 이러한 CFD 모사는 고온의 액체금속 분위기에서 주어진 기포반응기 재질에 대한 특정 기체의 접촉각에 대한 불확실한 정보를 검증할 방안으로 활용할 수 있을 것이다. 하지만 본 연구는 메탄 열분해 반응, 비등온 조건에서의 열전달, 그리고 메탄과 액체금속 사이의 물질 전달을 고려하지 않았다. 본 CFD연구는 액체금속 기포탐에서의 수력학적 특성에 대한 이론적 규명을 통하

여 저탄소 수소 생산을 위한 메탄 열분해 액체금속 기포탑 반응기의 설계 및 성능 예측에 기여할 수 있을 것이다.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Korea Gas Corporation (No. RD2024-0341). This study was also supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) (No. RS-2026-25472336).

Nomenclature

a	: Half of the interface thickness [m]
a_s	: Specific interfacial area [m^2/m^3]
$\langle \bar{a}_s \rangle$: Time and volume-averaged specific interfacial area [m^2/m^3]
d	: Diameter [mm]
d_{10}	: Mean bubble diameter [mm]
$\langle \bar{d}_{10} \rangle$: Time and volume-averaged mean bubble diameter [mm]
d_{32}	: Sauter mean diameter [mm]
$\langle \bar{d}_{32} \rangle$: Time and volume-averaged Sauter mean diameter [mm]
d_s	: Spherical bubble diameter [mm]
D_o	: Diameter of orifice
\vec{F}_s	: Surface tension force [N]
g	: Gravity acceleration [m/s^2]
H_ϕ	: Smoothed Heaviside function
ΔH°	: Standard enthalpy change [kJ/mol]
k_{res}	: Resolved turbulent kinetic energy [m^2/s^2]
\vec{n}	: Normal vector [-]
N_b	: Total number of bubbles [-]
N_c	: Number of cells [-]
N_t	: Number of time steps [-]
p	: Pressure [bar]
p_{out}	: Outlet pressure [bar]
Q_G	: Gas flow rate [L/min]
R_{TKE}	: Percentage of the resolved turbulent kinetic energy [%]
S	: Surface area [m^2]
t	: Time [s]
T	: Temperature [$^\circ\text{C}$]
\vec{u}	: Velocity vector (m/s)
u_b	: Bubble rising velocity (m/s)
\bar{u}_b	: Time-averaged bubble rising velocity (m/s)
u_G	: Superficial gas velocity (mm/s)
u_N	: Nozzle velocity (m/s)
V	: Volume (cm^3 , m^3)

Greek letters

α	: Volume fraction (-)
α_G	: Gas holdup (%)
$\bar{\alpha}_G$: Time-averaged gas holdup (%)
$\alpha_{G,th}$: Threshold of gas holdup (-)
β_s	: Spherical bubble size distribution (%)
$\delta(\phi)$: Smoothed delta function
ΔP	: Pressure drop (bar)

$\bar{\Delta P}$: Time-averaged pressure drop (bar)
γ	: Phases density difference to the surface tension ratio (s^2/l)
κ	: Interface curvature (1/m)
$\vec{\nabla}$: Partial derivative of quantity [$\vec{\nabla} \equiv \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$]
μ	: Viscosity [Pa·s]
ρ	: Density [kg/m^3]
σ	: Surface tension [N/m]
$\bar{\tau}$: Stress tensor [N/m^2]
θ	: Contact angle [$^\circ$]
ϕ	: Reactor diameter [mm]
φ	: Distance from the interface [m]
Φ_s	: Cumulative bubble size distribution [%]
$\bar{\Psi}$: Time-averaged physical properties
$\langle \Psi \rangle$: Volume-averaged physical properties

Subscripts

b	: Bubble
c	: Cell
G	: Gas phase
i	: Cell index
k	: Bubble index
N	: Nozzle
R	: Reactor
s	: Spherical
S	: Surface
x, y, z	: Axial directions

Abbreviation

AWBCs	: Air-water bubble columns
BDA	: Bubble detection algorithm
BSD	: Bubble size distribution
CCS	: Carbon capture and storage unit
CFD	: Computational fluid dynamics
CSF	: Continuous surface force
FVM	: Finite volume method
GCI	: Grid convergence index
LES	: Large eddy simulation
LPM	: Liter per minute
LS	: Level-set
MMBCs	: Molten metal bubble columns
MMBCR	: Molten-metal bubble column reactor
PRESTO	: Pressure staggering option
SGS	: Sub-grid scale
SIMPLE	: Semi-implicit method for pressure linked equations
SMR	: Steam methane reforming
VOF	: Volume-of-fluid
WALE	: Wall-adapting local eddy

References

1. Kikstra, J. S., Nicholls, Z. R., Smith, C. J., Lewis, J., Lamboll, R. D., et al., "The Ipcc Sixth Assessment Report Wgiii Climate

- Assessment of Mitigation Pathways: From Emissions to Global Temperatures,” *Geosci. Model Dev.*, **15**(24), 9075-9109(2022).
2. Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W. and Khalilpour, K. R., “Hydrogen as an Energy Vector,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **120**, 109620(2020).
 3. Msheik, M., Rodat, S. and Abanades, S., “Methane Cracking for Hydrogen Production: A Review of Catalytic and Molten Media Pyrolysis,” *Energies*, **14**(11), 3107(2021).
 4. Pérez, B. J. L., Jiménez, J. A. M., Bhardwaj, R., Goetheer, E., van Sint Annaland, M. and Gallucci, F., “Methane Pyrolysis in a Molten Gallium Bubble Column Reactor for Sustainable Hydrogen Production: Proof of Concept & Techno-Economic Assessment,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**(7), 4917-4935(2021).
 5. Go, E.-S., Kang, S.-Y., Seo, S.-B., Kim, H.-W. and Lee, S.-H., “Slug Characteristics in a Bubbling Fluidized Bed Reactor for Polymerization Reaction,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **58**(4), 651-657(2020).
 6. Catalan, L. J. and Rezaei, E., “Coupled Hydrodynamic and Kinetic Model of Liquid Metal Bubble Reactor for Hydrogen Production by Noncatalytic Thermal Decomposition of Methane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**(4), 2486-2503(2020).
 7. Plevan, M., Geißler, T., Abánades, A., Mehravaran, K., Rathnam, R. K., et al., “Thermal Cracking of Methane in a Liquid Metal Bubble Column Reactor: Experiments and Kinetic Analysis,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**(25), 8020-8033(2015).
 8. Upham, D. C., Agarwal, V., Khechfe, A., Snodgrass, Z. R., Gordon, M. J., Metiu, H. and McFarland, E. W., “Catalytic Molten Metals for the Direct Conversion of Methane to Hydrogen and Separable Carbon,” *Science*, **358**(6365), 917-921(2017).
 9. Gunarayu, M. R., Abdul Patah, M. F. and Ashri Wan Daud, W. M., “Advancements in Methane Pyrolysis: A Comprehensive Review of Parameters and Molten Catalysts in Bubble Column Reactors,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **210**, 115197(2025).
 10. Park, D.-K., Park, S.-N., Kim, H.-J., Kim, H.-S., Kim, J.-H. and Ryu, J.-H., “Research on the Production of Turquoise Hydrogen from Methane (CH₄) through Plasma Reaction,” *Energies*, **17**(2), 484(2024).
 11. Oh, J., Park, Y., Nzisso, K. A. C., Yu, S. and Cho, S., “Analysis of Technological Advancements and Integration Potential of Hydrogen Production, Storage, and Utilization for Achieving Carbon Neutrality,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **63**(4), 105139(2025).
 12. Le, B. T., Ngo, S. I., Lim, Y.-I. and Lee, U.-D., “One-Dimensional Kinetic Model with Heat Transfer and Axial Dispersion of Molten-Metal Bubble Column Reactors for Hydrogen Production Via Methane Pyrolysis,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**(92), 35821-35837(2023).
 13. Ngo, S. I., Lim, Y.-I., Kwon, H. M. and Lee, U.-D., “Hydrodynamics of Molten-Metal Bubble Columns in the near-Bubbling Field Using Volume of Fluid Computational Fluid Dynamics,” *Chem. Eng. J.*, **454**, 140073(2023).
 14. Nguyen, L. X., Ngo, S. I., Lim, Y.-I., Go, K.-S. and Nho, N.-S., “Hydrodynamics of Gas-Liquid Bubble Columns under Bubbling, Transient, and Jetting Flow Regimes Using Volume of Fluid Computational Fluid Dynamics,” *Chem. Eng. Res. Des.*, **182**, 616-628(2022).
 15. Bui, H. T. H., Ngo, S. I., Lim, Y.-I., Lee, U.-D. and Lee, Y., “Hydrodynamics of CH₄-Sn Molten-Metal Bubble Columns under Electromagnetic Field Using Computational Fluid Dynamics,” *Chem. Eng. Sci.*, **286**, 119668(2024).
 16. Ngo, S. I., Thi Hong Bui, H., Lim, Y.-I., Lee, U.-D., Lee, Y. and Kim, S. W., “Effect of Gas Distributors on Hydrodynamics in Molten-Metal Bubble Column Reactors for Fluorinated Gas Removal Using Computational Fluid Dynamics,” *Chem. Eng. Res. Des.*, **208**, 436-445(2024).
 17. Ali, M., Ngo, S. I., Lim, Y.-I., Lee, U.-D. and Kang, Y.-B., “Catalytic and Non-Catalytic Reactions of Methane Pyrolysis for Hydrogen Production in Screening and Electromagnetic Levitation Reactors Using Computational Fluid Dynamics,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **144**, 370-379(2025).
 18. Le, D. K., Lee, M. J. and Kwon, H., “Bubble Dynamics Modeling with a Chemical Reaction for Methane Pyrolysis in Molten Tin Via Computational Fluid Dynamics,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **139**, 454-466(2025).
 19. Ngo, S. I., Lim, Y.-I., Lee, U.-D., Lee, Y. and Kim, S. W., “Effects of Wettability on Bubble Characteristics in Air-Water and Molten-Metal Bubble Columns Using Level-Set Volume-of-Fluid Computational Fluid Dynamics,” *Int. J. Multiphase Flow*, **192**, 105369(2025).
 20. Kumar, R. and Premachandran, B., “A Coupled Level Set and Volume of Fluid Method for Three Dimensional Unstructured Polyhedral Meshes for Boiling Flows,” *Int. J. Multiphase Flow*, **156**, 104207(2022).
 21. Nichita, B. A., Zun, I. and Thome, J. R., “A Level Set Method Coupled with a Volume of Fluid Method for Modeling of Gas-Liquid Interface in Bubbly Flow,” *J. Fluids Eng.*, **132**(8), (2010).
 22. Sun, D. and Tao, W., “A Coupled Volume-of-Fluid and Level Set (Voset) Method for Computing Incompressible Two-Phase Flows,” *Int. J. Heat Mass Transfer*, **53**(4), 645-655(2010).
 23. Sánchez-Bastardo, N., Schlögl, R. and Ruland, H., “Methane Pyrolysis for CO₂-Free H₂ Production: A Green Process to Overcome Renewable Energies Unsteadiness,” *Chem. Ing. Tech.*, **92**(10), 1596-1609(2020).
 24. Stoppel, L., Fehling, T., Geißler, T., Baake, E. and Wetzel, T., “Carbon Dioxide Free Production of Hydrogen,” *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **228**, 012016(2017).
 25. Sano, M. and Mori, K., “Size of Bubbles in Energetic Gas Injection into Liquid Metal,” *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **20**(10), 675-681(1980).
 26. Baake, E., Fehling, T., Musaeva, D. and Steinberg, T., “Neutron Radiography for Visualization of Liquid Metal Processes: Bubbly Flow for CO₂ Free Production of Hydrogen and Solidification Processes in Em Field,” *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **228**, 012026(2017).
 27. Zhao, Z., Feng, Y., Schwarz, M. P., Witt, P. J., Wang, Z. and Cooksey, M., “Numerical Modeling of Flow Dynamics in the Aluminum Smelting Process: Comparison between Air-Water and CO₂-Cryolite Systems,” *Metall. Mater. Trans. B*, **48**(2), 1200-1216(2017).
 28. Chaumat, H., Billet, A. M. and Delmas, H., “Hydrodynamics and Mass Transfer in Bubble Column: Influence of Liquid Phase Surface Tension,” *Chem. Eng. Sci.*, **62**(24), 7378-7390(2007).
 29. Saito, T., Sakakibara, K., Miyamoto, Y. and Yamada, M., “A Study of Surfactant Effects on the Liquid-Phase Motion around a Zigzagging-Ascent Bubble Using a Recursive Cross-Correlation Piv,” *Chem. Eng. J.*, **158**(1), 39-50(2010).
 30. Son, J. H., Park, G., Lee, D.-H., Lee, Y., Yun, Y. S., Park, J. H., Seo,

- J.-C. and Han, S. J., "Selenium-Promoted Molten Metal Catalysts for Methane Pyrolysis: Modulating Surface Tension and Catalytic Activity," *Appl. Catal., B Environ.*, **366**, 125009(2025).
31. Gallois, B. M., "Wetting in Nonreactive Liquid Metal-Oxide Systems," *JOM*, **49**, 48-51(1997).
 32. Laurent, V., Chatain, D. and Eustathopoulos, N., "Wettability of SiO₂ and Oxidized Sic by Aluminium," *Mater. Sci. Eng., A*, **135**, 89-94(1991).
 33. Yang, J.-H., Hur, Y.-G., Lee, H.-T., Yang, J.-I., Kim, H.-J., Chun, D.-H., Park, J.-C. and Jung, H., "The Effect of Partitioning Porous Plate on Bubble Behavior and Gas Hold-up in a Bench Scale (0.36 M × 22 M) Trayed Bubble Column," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(3), 505-510(2012).
 34. Elton, E. S., Reeve, T. C., Thornley, L. E., Joshipura, I. D., Paul, P. H., Pascall, A. J. and Jeffries, J. R., "Dramatic Effect of Oxide on Measured Liquid Metal Rheology," *J. Rheol.*, **64**(1), 119-128(2020).
 35. Guthrie, R. I., *The Physical Properties of Liquid Metals*, ed., (1987).
 36. Klein, M., Ketterl, S. and Hasslberger, J., "Large Eddy Simulation of Multiphase Flows Using the Volume of Fluid Method: Part 1—Governing Equations and a Priori Analysis," *Exp. Comput. Multiph. Flow*, **1**(2), 130-144(2019).
 37. Lim, Y.-I., "State-of-Arts in Multiscale Simulation for Process Development," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 10-24(2013).
 38. Hirt, C. W. and Nichols, B. D., "Volume of Fluid (Vof) Method for the Dynamics of Free Boundaries," *J. Comput. Phys.*, **39**(1), 201-225(1981).
 39. Sussman, M., Smereka, P. and Osher, S., "A Level Set Approach for Computing Solutions to Incompressible Two-Phase Flow," *J. Comput. Phys.*, **114**(1), 146-159(1994).
 40. Brackbill, J. U., Kothe, D. B. and Zemach, C., "A Continuum Method for Modeling Surface Tension," *J. Comput. Phys.*, **100**(2), 335-354(1992).
 41. Nichita, B. A., Zun, I. and Thome, J. R., "A Level Set Method Coupled with a Volume of Fluid Method for Modeling of Gas-Liquid Interface in Bubbly Flow," *J. Fluids Eng.*, **132**, 081302 (2010).
 42. Fard, M. G., Vernet, A., Stiriba, Y. and Grau, X., "Transient Large-Scale Two-Phase Flow Structures in a 3d Bubble Column Reactor," *Int. J. Multiphase Flow*, **127**, 103236(2020).
 43. Mori, K., Sano, M. and Sato, T., "Size of Bubbles Formed at Single Nozzle Immersed in Molten Iron," *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **19**(9), 553-558(1979).
 44. Lim, Y.-I., Park, C.-K., Lee, B.-D., Kim, B.-G. and Lim, D.-H., "Three-Phase Eulerian Computational Fluid Dynamics (Cfd) of Air-Water-Oil Separator with Coalescer," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(2), 201-213(2017).
 45. Kaptay, G., "A Unified Equation for the Viscosity of Pure Liquid Metals," *Int. J. Mater. Res.*, **96**(1), 24-31(2021).
 46. Schneider, S., Bajohr, S., Graf, F. and Kolb, T., "State of the Art of Hydrogen Production Via Pyrolysis of Natural Gas," *ChemBioEng Rev.*, **7**(5), 150-158(2020).
 47. Tran, B. V., Ngo, S. I., Lim, Y.-I., Pham, H. H., Lim, S.-H., Go, K.-S. and Nho, N.-S., "Estimation of Physical Properties and Hydrodynamics of Slurry Bubble Column Reactor for Catalytic Hydrocracking of Vacuum Residue," *Chem. Eng. J.*, **418**, 129378 (2021).
 48. Tran, B. V., Nguyen, D. D., Ngo, S. I., Lim, Y. I., Kim, B., Lee, D. H., Go, K. S. and Nho, N. S., "Hydrodynamics and Simulation of Air-Water Homogeneous Bubble Column under Elevated Pressure," *AIChE J.*, **65**(10), e16685(2019).
 49. Xu, Y., Ersson, M. and Jönsson, P. G., "A Mathematical Modeling Study of Bubble Formations in a Molten Steel Bath," *Metall. Mater. Trans. B*, **46**(6), 2628-2638(2015).
 50. Tate, T., "On the Magnitude of a Drop of Liquid Formed under Different Circumstances," *London Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **27**(181), 176-180(1864).

Authors

Jun-Ho Yang: Undergraduate student, Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, 327 Jungangro, Anseong, Gyeonggi-do, 17579 Republic of Korea; wnsgh9313@naver.com

Ngo Ich Son: Research professor, Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, 327 Jungangro, Anseong, Gyeonggi-do, 17579 Republic of Korea; ngoichson@hknu.ac.kr

Young-II Lim: Professor, Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, 327 Jungangro, Anseong, Gyeonggi-do, 17579 Republic of Korea; limyi@hknu.ac.kr

Eunsol Go: Researcher, Energy Transition Technology Research Division, KOGAS Research Institute, 950, Incheonsinhang-Daero, Yeonsu-Gu, Incheon-City, 21993, Republic of Korea; esgo@kogas.or.kr