

산소전달량 및 마모손실 측정에 의한 매체순환연소용 산소전달입자 후보 선정

김하나¹ · 박재현¹ · 백점인² · 류호정^{1†}
¹한국에너지기술연구원, ²한국전력공사전력연구원

Selection of Oxygen Carrier Candidates for Chemical Looping Combustion by Measurement of Oxygen Transfer Capacity and Attrition Loss

HANA KIM¹, JAEHYEON PARK¹, JEOM-IN BAEK², HO-JUNG RYU^{1†}

¹Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 34129, Korea

²Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, Daejeon, 34056, Korea

Abstract >> To select appropriate oxygen carrier candidates for chemical looping combustion, reduction characteristics of seven oxygen carriers were measured and discussed using three different reduction gases, such as H₂, CO, and CH₄. Moreover, attrition losses of those oxygen carriers also measured and compared. Among seven oxygen carrier particles, OCN703-1100 and NiO/bentonite particles showed higher oxygen transfer capacity than other particles, but these particles showed more attrition loss than other particles. C14 and C28 particles which used as cheap oxygen carriers in European country showed lower oxygen transfer capacity and less attrition loss. Based on the experimental results, we could select OCN717-R1SU, NC001, and N002 particles as candidates for future works because these oxygen carriers showed enough oxygen transfer capacity and good attrition resistance.

Key words : CLC(매체순환연소), Oxygen carrier particle(산소전달입자), Reduction(환원), Oxygen transfer capacity(산소전달량), Attrition loss(마모손실)

1. 서 론

연료를 공기와 직접 접촉시켜 연소하는 기존의 연소방식에 비해 NO_x 저감 및 CO₂ 원천분리가 가능한 장점을 갖고 있는 매체순환연소(CLC, chemical looping combustion) 기술은 대기오염방지 및 CO₂ 배출규제에 대응할 수 있는 새로운 연소/발전 기술로 고려되

고 있다¹⁾.

Fig. 1에는 매체순환연소기술의 기본 개념을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 전체 공정은 공기반응기와 연료반응기로 구성되어 있으며 공기반응기에서는 산화반응이, 연료반응기에서는 환원반응이 이루어지고 두 반응기 사이를 산소전달입자가 순환하면서 공기반응기에서 얻은 산소를 연료반응기로 전달하게 된다. 공기반응기에서는 식 (1)과 같이 금속입자(M)가 공기 중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 연료반응

[†]Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

Received : 2016.6.24 in revised form : 2016.7.11 Accepted : 2016.8.30

Copyright © 2016 KHNES

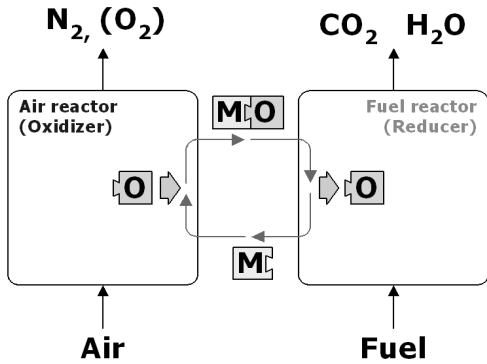
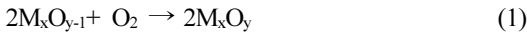


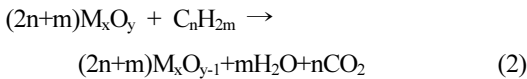
Fig. 1 Basic concept of chemical-looping combustion

기로 이동되며, 연료반응기에서는 식 (2)와 같이 금속 산화물(MO) 입자가 연료(CH₄, H₂, CO, C_nH_{2n+2}, 천연가스, 석탄, 바이오매스 등)와 반응하여 다시 금속 입자를 형성하고 CO₂, H₂O만을 발생시킨다. 연료반응기에서 환원된 금속입자는 공기반응기로 재순환되어 위의 과정을 반복한다²⁾.

산화반응:



환원반응:



(여기서, M은 금속, MO는 금속산화물을 의미)

이와 같이 별도의 반응기에서 산화-환원 반응을 수행할 경우 1) 산화반응은 기체-고체 반응이며 화염이 없는 조건의 비교적 낮은 온도에서 반응이 일어나기 때문에 저 NO_x 연소가 가능하고, 2) 환원반응에 의한 기체 생성물은 CO₂와 수증기(H₂O)뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 고농도의 CO₂를 공정 내에서 원천적으로 분리할 수 있다³⁾.

산소전달입자의 산화-환원 반응 중 전체 공정의 성능을 좌우하는 중요한 반응은 환원반응으로, 산화반응기에서는 주입되는 공기와 산소전달입자가 반응하여 100%의 전환율을 얻지 못하는 경우에도 N₂와

O₂만을 배출하므로 문제가 되지 않지만 환원반응의 경우 기체연료가 소량이라도 배출될 경우에는 CO₂를 분리하기 어려우므로 주입된 연료의 전환율이 높아야 한다. 따라서 산소전달입자의 반응성에 대한 기존 연구들은 주로 환원반응에 대해 수행되었다⁴⁾.

산소전달입자의 환원반응성을 좌우하는 가장 중요한 특성값으로 산소전달량(oxygen transfer capacity)을 고려할 수 있다. 산소전달량은 단위무게의 산소전달입자가 전달할 수 있는 산소의 무게를 의미하며 다음의 식 (3)과 같이 계산할 수 있다. 식에서 W₀는 초기 산소전달입자 무게, W_f는 환원반응 후 최종 산소전달입자의 무게를 의미한다.

$$\text{Oxygen Transfer Capacity} = \frac{W_0 - W_f}{W_0} \times 100 \quad [\%] \quad (3)$$

일반적으로 산소전달량은 열중량분석기를 이용하여 측정할 수 있으며, 초기무게 대비 환원반응 동안 감소된 무게의 백분율을 통해 측정할 수 있다. 입자의 산소전달량은 각 시료의 물리적, 화학적 성질에 따라 달라질 수 있으며 연료기체와의 반응성에 따라서도 달라질 수 있다.

산소전달입자의 성능을 좌우하는 또 다른 변수는 입자의 내마모성으로, 내마모성이 낮은 입자를 사용하면 마모손실에 의해 감소되는 입자량 만큼 산소전달입자를 보충해야 하므로 경제적인 손실이 증가하게 된다.

본 연구에서는 매체순환연소에 적용하기 위해 현재까지 개발된 일곱 가지 산소전달입자를 이용하여 세 종류의 연료기체(H₂, CO, CH₄)에 대한 산소전달량을 측정하였고 산소전달입자의 마모손실율을 표준 시험법(ASTM D5757-95)⁵⁾에 의해 측정하였으며 산소전달량과 내마모도를 종합적으로 고려하여 향후 연구에 사용하기 위한 산소전달입자 후보군을 선정하고자 하였다.

2. 실험

2.1 산소전달입자

본 연구에서는 기존 연구⁵⁻⁷⁾에서 사용된 두 종류의 산소전달입자(NiO/bentonite, OCN703-1100)와 본 연구에서 새롭게 사용되는 다섯 종류의 산소전달입자(OCN717-R1SU, NC001, N002, C14, C28)를 함께 사용하여 총 7종의 산소전달입자를 사용하였다. Fig. 2 및 Table 1에는 본 연구에 사용된 산소전달입자의 사진 및 특성을 나타내었다. 7종의 산소전달입자 중 NiO/bentonite 입자의 경우 물리적인 혼합법에 의해 제조되어 일정한 모양이 없는 반면 나머지 6종의 입자는 한전전력연구원에서 분무건조법^{8,9)}에 의해 제조되었으며 구형을 나타내었다. 한편 NiO/bentonite, OCN703-1100, OCN717-R1SU, NC001, N002 입자의 경우 NiO가 주성분인 반면 C14 및 C28 입자의 경우 유럽에서 개발된 조성^{10,11)}으로, 저가 소재인 Ca, Mn, Mg가 주성분인 특징이 있다. 각 입자의 원료물질, 벌크밀도 및 입자크기는 Table 1에 함께 나타내었다.

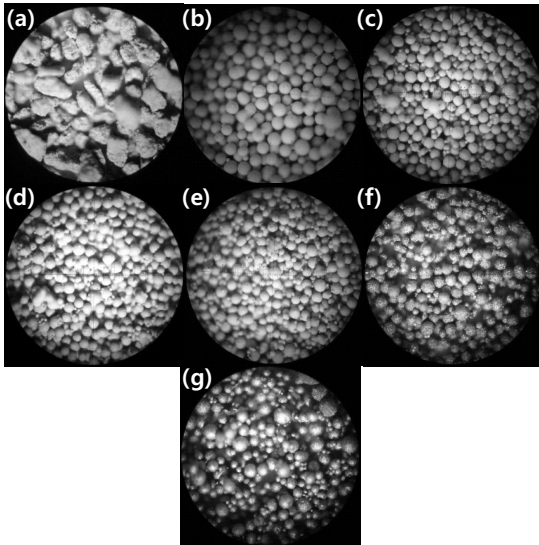


Fig. 2 Photos of oxygen carrier particles, (a) NiO/bentonite, (b) OCN703-1100, (c) OCN717-R1SU, (d) NC001, (e) N002, (f) C14, (g) C28

Table 1 Summary of oxygen carrier properties

Particle name (Theoretical oxygen transfer capacity, [%])	Raw materials		Bulk density [kg/m ³]	Particle size [μm]
	Metal oxide [wt.%]	Support/Promoter [wt.%]		
NiO/bentonite (12.5)	NiO [60%]	Bentonite	1130	106~212
OCN703-1100 (15)	NiO [70%]	Mainly alumina	1450	106~212
OCN717-R1SU (15)	NiO [70%]	Alumina/Magnesia	2285	106~212
NC001 (15)	NiO [70%]	Mainly alumina	2075	75~212
N002 (15)	NiO [70%]	Alumina/Magnesia	2341	75~212
C14	CaMn _{0.9} Mg _{0.1} O ₃₋₅ [100%]	-	1555	75~212
C28	CaMn _{0.775} Mg _{0.1} Ti _{0.125} O ₃₋₅ [100%]	-	1841	75~212

2.2 산소전달량 측정 실험장치 및 방법

H₂, CO, CH₄ 기체에 의한 입자의 산소전달량 측정 실험에는 TA instrument사의 SDT Q600 열중량분석기를 사용하였다. 사용온도 범위는 25~1500°C, 승온 속도 변화범위는 0.1~100°C/min이며, 반응기체는 최대 1 L/min까지 주입할 수 있고 수평형 반응기 형태이다. 시료는 최대 200 mg까지 사용할 수 있으며 감도는 0.1 μg이다. 열중량분석기에 주입되는 balance purge 및 furnace purge 기체는 각각의 flow meter로 조절되었으며 열중량분석기에서 시간에 따라 측정된 온도와 무게 데이터는 SDT Q600 module interface를 거쳐 PC에 실시간 저장되었다.

열중량분석기를 이용한 산소전달입자의 환원반응 실험은 대기압, 900°C 등온조건에서 수행하였다. 먼저 10 mg 내외의 산소전달입자를 sample pan에 올려놓은 후 질소 100 ml/min을 주입하면서 900°C까지 온도를 상승시킨 후 원하는 환원반응기체로 교환하여 환원반응을 수행하였다. 환원반응기체로는 H₂ (5 vol.

%, N₂ balance), CO (5 vol. %, N₂ balance), CH₄ (5 vol. %, N₂ balance), CH₄ (5 vol. %, CO₂ balance)를 사용하였다.

2.3 입자의 내마모도 측정 실험장치 및 방법

일곱 가지 산소전달입자의 마모손실을 측정하기 위해 ASTM 표준시험방법인 D5757-95 방법을 사용하였으며 Fig. 3에 실험장치의 개략도를 나타내었다. 표준 내마모도 실험 장치는 분산관, 마모관, 침전실, 미분수집부로 구성되어 있으며, 분산관은 0.381 mm의 구멍이 세 개 뚫려있다. 내경 35 mm, 높이 710 mm의 마모튜브에서 입자가 고속으로 유동화 되어 입자가 마모되고 고속의 유동화 기체는 직경이 110 mm로 확장된 침전실(하부 높이 230 mm, 중앙부 높이가 300 mm, 상부 높이가 100 mm)에서 유속이 감소된다. 침전실에서 분리되지 않고 비산된 입자는 입자수집부로 이송되어 포집된다. 주입되는 기체에 수분을 공급하기 위하여 bubbler를 사용하였으며 유동화 기체로는 질소를 사용하였고 가스미터로 보정된 질량유량계(MFC, 5850E, Brooks instruments)와 MFC 제어장치(GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 주입하였다.

산소전달입자의 마모손실을 측정하기 위한 ASTM D5757-95 attrition tester를 이용한 실험에서는 산소전달입자를 실험장치에 장입하기 전에 소량의 공기를 흘려보내면서 50 g을 장입하였다. 이후 공기 10 NI/min을 공급하면서 시간을 측정하였다. 5시간 후 공기 주입을 멈추고, 마모되어 포집된 미분을 채취하였다. 측정오차를 최소화하기 위해 Fig. 3에 나타난 침전실과 미분 수집부 사이의 관에 주기적으로 진동을 가하여 입자가 쌓이는 것을 방지하였고, 마모되어 비산된 입자를 채취하는 과정에서 미분 수집부에 설치된 thimble filter에 입자를 모은 후 분리하고 건조기를 이용하여 105°C에서 2시간 건조한 후 무게를 측정하였다. 실험결과를 비교를 위해 표준 내마모도

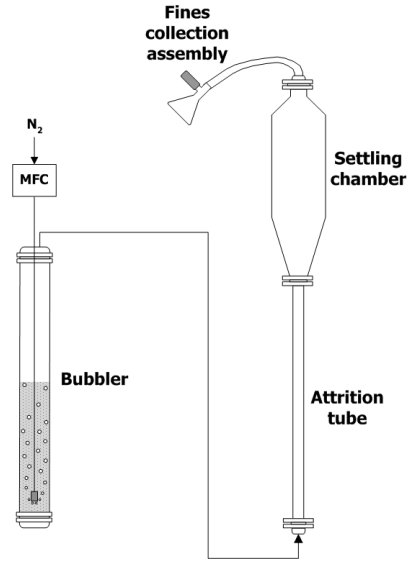


Fig. 3 ASTM D5757-95 attrition tester

지수인 AI(Attrition Index)를 결정하였으며, 초기부터 5시간까지 초기입자량 대비 마모손실량의 백분율을 의미한다^{5,12,13}.

3. 결과 및 고찰

매체순환연소를 위한 기체연료로는 주로 천연가스와 석탄합성가스가 사용되고 있으며 석탄합성가스의 주성분은 H₂, CO, CH₄ 등이 고려될 수 있고 천연가스의 주성분은 CH₄이므로 본 연구에서는 환원반응기체로 H₂, CO, CH₄를 고려하여 실험하였다.

Fig. 4에는 일곱 가지 산소전달입자에 대해 열중량분석기에서 환원반응기체로 수소(H₂ 5 vol.%, N₂ balance)를 사용하여 900°C의 등온조건에서 시간변화에 따라 측정된 산소전달입자의 무게변화를 나타내었다. 그림의 y축은 시간에 따라 측정된 산소전달입자의 무게(W)와 초기무게(W₀)의 백분율을 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 시간이 경과함에 따라 산소전달입자에 포함된 산소와 수소가 반응하여 산소전달입자의 무게가 감소하는 경향을 나타내었으며 시간이 더욱 경과하면 더 이상 무게변화가 없이 산

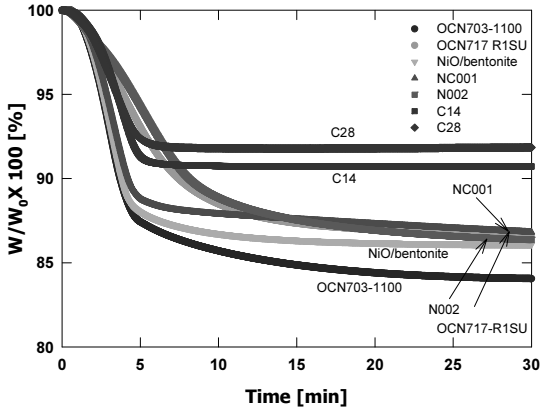


Fig. 4 Weight change of seven oxygen carriers with time, 900°C isothermal, H₂ 5 vol.%, N₂ balance

소전달입자의 반응이 종료되는 결과를 나타내었다. 한편, 그림에서 시간에 따른 무게감소 기울기는 환원 반응속도를 의미하며, 무게가 감소한 후 최종 무게는 산소전달입자가 전달할 수 있는 최대무게변화, 즉 산소전달량을 의미한다. 그림에 나타난 바와 같이 OCN703-1100 입자의 산소전달량이 가장 높게 나타났으며, NiO/bentonite, N002, OCN717-R1SU, NC001, C14, C28 순으로 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 5에는 일곱 가지 산소전달입자에 대해 환원 반응기체로 일산화탄소(CO 5 vol.%, N₂ balance)를 사용하여 900°C의 등온조건에서 시간변화에 따라 측정된 산소전달입자의 무게변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 OCN703-1100 입자의 산소전달량이 가장 높게 나타났으며, OCN717-R1SU, NiO/bentonite, NC001, N002, C14, C28 순으로 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 6에는 일곱 가지 산소전달입자에 대해 환원 반응기체로 메탄(CH₄ 5 vol.%, N₂ balance)을 사용하여 900°C의 등온조건에서 시간변화에 따라 측정된 산소전달입자의 무게변화를 나타내었다. 환원반응기체로 수소와 일산화탄소를 사용한 경우와는 달리 C28 입자를 제외한 모든 입자들에 대해 시간이 경과함에 따라 산소전달입자의 무게가 감소한 후 다시

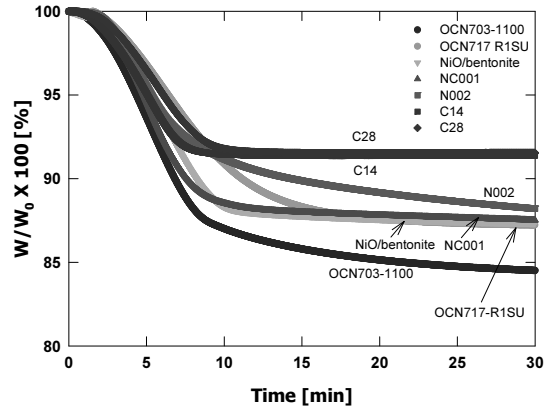


Fig. 5 Weight change of seven oxygen carriers with time, 900°C isothermal, CO 5 vol.%, N₂ balance

증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 시간이 경과함에 따라 산소전달입자에 포함된 산소의 양이 감소하고 메탄의 불완전 연소에 의해 CO가 생성되며 다음의 식 (4)와 같은 반응에 의해 탄소가 침적되기 때문으로 사료되었다. 또한, 탄소가 침적되는 또 다른 가능성으로 다음의 식 (5)와 같은 메탄의 분해반응도 고려할 수 있다¹⁴⁾.

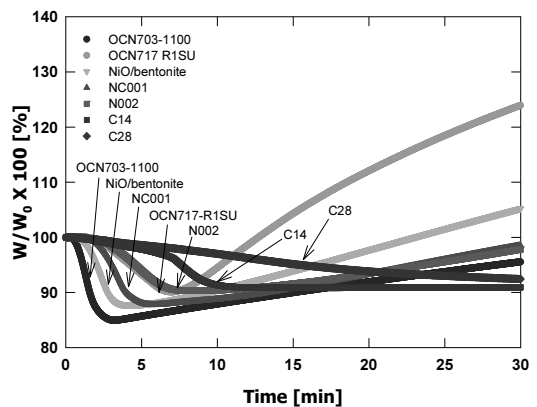


Fig. 6 Weight change of seven oxygen carriers with time, 900°C isothermal, CH₄ 5 vol.%, N₂ balance

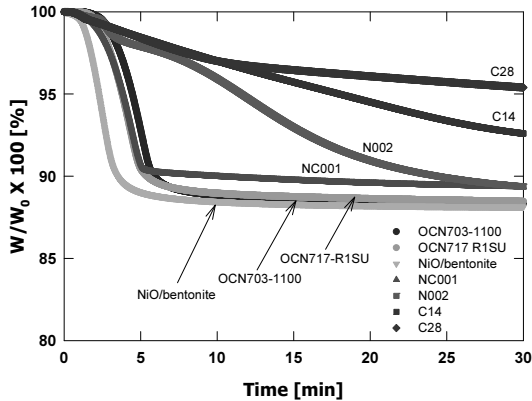


Fig. 7 Weight change of seven oxygen carriers with time, 900°C isothermal, CH₄ 5 vol.%, CO₂ balance

탄소침적이 발생하는 경우의 산소전달량은 Fig. 6에서 무게변화율($W/W_0 \times 100, \%$)의 최소점을 기준으로 비교하였으며 OCN703-1100 입자의 산소전달량이 가장 높게 나타났고 NiO/bentonite, NC001, OCN717-R1SU, N002, C14, C28 순으로 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 C28 입자의 경우 30분까지의 반응시간 동안 지속적으로 무게가 감소하여 탄소침적이 발생하지 않는 것으로 나타났으나 더 긴 시간동안 반응하여 입자에 포함된 산소가 거의 소모된 경우에 대한 탄소침적 여부는 추가적인 확인이 필요하다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 탄소침적 현상은 산소전달입자에 포함된 산소가 대부분 소모되었을 경우에 발생하며^{7,15,16} 메탄과 산소전달입자의 반응에 의해 이산화탄소와 수증기가 발생하는 경우 반응기 내부에서 생성물의 분압이 증가하게 된다. 이와 같은 조건에서 탄소침적 발생 여부를 확인하기 위해 동일한 CH₄ 농도 조건(5 vol.%)에서 balance 기체를 질소에서 CO₂로 교체한 경우에 대해 환원반응특성을 추가적으로 측정하였다.

Fig. 7에는 일곱 가지 산소전달입자에 대해 환원반응기체로 메탄(CH₄ 5 vol.%, CO₂ balance)을 사용하여 900°C의 등온조건에서 시간변화에 따라 측정된 산소전달입자의 무게변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 balance 기체로 CO₂를 사용한 경우

Table 2 Comparison of oxygen transfer capacity

Reduction gas	Order of oxygen transfer capacity (numbers mean oxygen transfer capacity of each oxygen carrier)
H ₂ (5%, N ₂ balance)	OCN703-1100 > NiO/bentonite > N002 > OCN717-R1SU > NC001 > C14 > C28 (15.9>13.9>13.6>13.4>13.2>9.3>8.2)
CO (5%, N ₂ balance)	OCN703-1100 > OCN717-R1SU > NiO/bentonite > NC001 > N002 > C14 > C28 (15.5>12.8>12.7>12.5>11.8>8.6>8.5)
CH ₄ (5%, N ₂ balance)	OCN703-1100 > NiO/bentonite > NC001 > OCN717-R1SU > N002 > C14 > C28 (15.1>12.3>12.2>9.9>9.7>9.2>7.6)
CH ₄ (5%, CO ₂ balance)	NiO/bentonite > OCN703-1100 > OCN717-R1SU > NC001 > N002 > C14 > C28 (11.9>11.7>11.5>10.7>10.6>7.4>4.6)

(Fig. 7)에는 N₂를 사용한 경우(Fig. 6)와는 달리 시간이 경과함에 따라 산소전달입자의 무게가 지속적으로 감소하는 경향을 나타내어 탄소침적이 발생하지 않는 것으로 나타났다.

Balance 기체로 CO₂를 사용한 경우 그림에 나타난 바와 같이 NiO/bentonite 입자의 산소전달량이 가장 높게 나타났으며, OCN703-1100, OCN717-R1SU, NC001, N002, C14, C28 순으로 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 2에는 일곱 가지 산소전달입자에 대해 서로 다른 환원기체조건에서 측정된 산소전달량 결과(Fig. 4부터 7)를 종합적으로 비교하여 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 기존 연구에서 사용되었던 NiO계 산소전달입자(NiO/bentonite, OCN703-1100)들의 경우 새로 제조된 NiO계 산소전달입자(OCN717-R1SU, NC001, N002)들에 비해 대부분의 환원반응기체에 대해 높은 산소전달량을 나타내었으며 저가 원료를 이용하여 제조된 C14, C28 입자들의 경우 NiO계 산소전달입자에 비해 매우 낮은 산소전달량을 나타내었다.

일곱 종류의 산소전달입자에 대한 산소전달량 비교와 함께 가혹한 고속유동층 조건에서 산소전달입

Table 3 Summary of attrition test results

Particle name	Attrition index (AI) [%]
NiO/bentonite	45.0
OCN703-1100	29.1
OCN717-R1SU	5.3
NC001	6.4
N002	7.3
C14	4.1
C28	1.8

자들의 마모손실량을 측정 및 비교하였다. Table 3에 는 일곱 가지 산소전달입자에 대해 ASTM D5757-95 attrition tester를 이용하여 측정된 5시간 동안의 마모 손실율을 의미하는 AI (Attrition Index) 값을 비교하여 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 앞서 Table 2에서 높은 산소전달량을 나타낸 NiO/bentonite, OCN703-1100 입자들의 경우 마모손실량이 다른 입자들에 비해 매우 높게 나타나 장기간 운전 과정에서 마모손실량이 많고 이를 보충하기 위한 비용이 많이 소요될 것을 예상할 수 있었다. 한편 Table 2에서 산소전달량이 매우 낮게 나타난 C14, C28입자의 경우 다른 입자들에 비해 마모손실율은 매우 낮게 나타났다. 결과적으로 산소전달량이 높은 경우에는 마모손실율이 높게 나타났으며, 산소전달량과 마모손실율을 함께 고려하면 일곱 가지의 산소전달입자 중에서 OCN717-R1SU, NC001, N002 입자의 경우가 산소전달량이 우수한 수준이며 마모손실율도 작게 나타나 향후에 적용하고자 하는 산소전달입자의 후보군으로 선정할 수 있었다.

4. 결 론

매체순환연소에 적용하기 위해 개발한 일곱 가지 산소전달입자 중 적절한 후보군을 선정하기 위해 열중량분석기에서 네 종류의 환원반응기체를 이용하여 산소전달량을 측정 및 해석하였으며 입자의 마모손실율을 비교하기 위해 ASTM D5757-95 방법에 의해

마모손실율을 측정하였고 결과를 종합적으로 비교하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 신규 NiO계 산소전달입자(OCN717-R1SU, NC001, N002)들에 비해 기존 NiO계 산소전달입자(NiO/bentonite, OCN703-1100)들이 높은 산소전달량을 나타내었으며 저가 원료를 이용한 C14, C28 입자들의 경우 NiO계 산소전달입자에 비해 매우 낮은 산소전달량을 나타내었다.
- 2) 산소전달량이 높게 나타난 NiO/bentonite, OCN703-1100 입자들의 경우 마모손실율이 높게 나타났으며, 저가 원료를 이용한 C14, C28 입자들의 경우 NiO계 입자들 보다 마모손실율이 매우 낮게 나타났다.
- 3) 산소전달량과 마모손실율을 종합적으로 고려할 경우 신규 NiO계 산소전달입자인 OCN717-R1SU, NC001, N002 입자들을 향후에 적용하고자 하는 산소전달입자의 후보군으로 선정할 수 있었다.

후 기

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(20152010201840).

References

1. H. J. Ryu, "CO₂-NO_x Free Chemical-looping Combustion Technology", KOSEN report, <http://www.kosen21.org>, 2003.
2. H. J. Ryu, S. S. Park, J. H. Moon, W. K. Choi, Y. W. Rhee, "Effects of Temperature, Pressure, and Gas Residence Time on Methane Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particle in a Pressurized Fluidized bed Reactor", Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 2, 2012, pp. 173-182.

3. H. J. Ryu, G. T. Jin, "Criteria for Selection of Metal Component in Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustor", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 42, No. 5, 2004, pp. 588-597.
4. H. J. Ryu, G. T. Jin, N. Y. Lim, S. Y. Bae, "Reaction Characteristics of Five Kinds of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 14, No. 1, 2003, pp. 24-34.
5. H. J. Ryu and G. T. Jin, "Reactivity and Attrition Resistance of Three Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 15, No. 3, 2004, pp. 208-219.
6. K. S. Kim, "Natural Gas Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particles in a Batch Fluidized Bed Reactor", Master Thesis, Daejeon University, Supervised by Yeong-Seong Park, Byun-Uk Bae and Ho-Jung Ryu, 2010, pp. 1-100.
7. H. J. Ryu, K. S. Kim, S. Y. Lee, Y. S. Park, M. H. Park, "Reduction Characteristics of Mass Produced Particle for Chemical Looping Combustor with Different Fuels", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 19, No. 4, 2008, pp. 348-358.
8. J. I. Baek, S. R. Yang, T. H. Eom, J. B. Lee and C. K. Ryu, "Effect of MgO addition on the physical properties and reactivity of the spray dried oxygen carriers prepared with a high content of NiO and Al₂O₃", *Fuel*, Vol. 144, 2015, pp. 317-326.
9. J. I. Baek, C. K. Ryu, J. H. Lee, T. H. Eom, J. B. Lee, H. J. Ryu, J. Ryu, J. Yi, "The effects of using structurally less-stable raw materials for the support of a spray-dried oxygen carrier with high NiO content", *Fuel*, Vol. 102, 2012, pp. 106-114.
10. N. Galinsky, M. Sendi, L. Bowers, F. Li, "CaMn_{1-x}B_xO_{3-δ} (B=Al, V, Fe, CO, and Ni) Perovskite Based Oxygen Carriers for Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)", *Applied Energy*, Vol. 174, 2016, pp. 80-87.
11. M. Schmitz, C. J. Linderholm, "Performance of Calcium Manganate as Oxygen Carrier in Chemical Looping Combustion of Biochar in a 10 kW Pilot", *Applied Energy*, Vol. 169, 2016, pp. 729-737.
12. H. J. Ryu, D. H. Lee, J. H. Moon, Y. Park, S. H. Jo, "The Characteristics of Attrition of Absorbents for Pre-combustion CO₂ Capture", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 24, No. 5, 2013, pp. 428-436.
13. H. J. Ryu, D. H. Lee, S. Y. Lee, G. T. Jin, "Attrition Characteristics of WGS Catalysts for SEWGS System", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 25, No. 2, 2014 pp. 122-130.
14. M. Ishida, H. Jin, T. Okamoto, "Kinetic Behavior of Solid Particle in Chemical-looping Combustion: Suppressing Carbon Deposition in Reduction", *Energy & Fuels*, Vol. 12, 1998, pp. 223-229.
15. H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park, M. H. Park, "Reduction Characteristics of Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustor with Different Fuels", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 20, No. 1, 2009, pp. 45-54.
16. H. J. Ryu, S. Y. Lee, H. K. Kim, M. H. Park, "Effect of CO₂ Concentration on Reduction Reactivity of Oxygen Carriers for Chemical-looping Combustor", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 20, No. 3, 2009, pp. 245-255.