

0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템에서 대량생산 입자의 고체순환 특성 및 반응 특성

류호정^{1,†} · 조성호¹ · 이승용¹ · 이도연¹ · 남형석¹ · 황병욱¹ · 김하나¹ · 김정환¹ · 백점인²

¹한국에너지기술연구원, ²한국전력공사 전력연구원

Solid Circulation and Reaction Characteristics of Mass Produced Particle in a 0.5 MWth Chemical Looping Combustion System

HO-JUNG RYU^{1,†}, SUNG-HO JO¹, SEUNG-YONG LEE¹, DOYEON LEE¹, HYUNGSEOK NAM¹,
BYUNG WOOK HWANG¹, HANA KIM¹, JUNGHWAN KIM¹, JEOM-IN BAEK²

¹Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

²Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, 105 Munjo-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34056, Korea

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

Received 20 March, 2019
Revised 20 April, 2019
Accepted 30 April, 2019

Abstract >> Continuous solid circulation test at high temperature and high pressure conditions and batch type reduction-oxidation tests were performed to check feasibility of a 0.5 MWth chemical looping combustion system. Pressure drop profiles were maintained stable during continuous solid circulation up to 16 hours. Therefore, we could conclude that the solid circulation between an air reactor and a fuel reactor could be smooth and stable. The measured fuel conversion and CO₂ selectivity were high enough even at high capacity and even after cyclic tests. Therefore, we could expect high reactivity of oxygen carrier at real operation condition.

Key words : Chemical looping combustion(케미컬루핑연소), Oxygen carrier(산소전달입자), Solid circulation(고체순환), Fuel conversion(연료전환율), CO₂ selectivity (CO₂ 선택도)

1. 서론

대형 배출원으로부터 이산화탄소를 포집하여 분리하기 위한 여러 기술 중 연소과정에서 고농도의 이산화탄소만 배출되도록 하는 연소 중 포집기술(순산소 연소기술)은 연소기(combustor) 자체에서 CO₂ 가 고농도로 배출되므로 별도의 분리설비 없이 CO₂

를 원천적으로 분리할 수 있는 장점이 있으며 주로 신규발전소 또는 기존 발전소의 retrofit을 위한 설비로 활용될 수 있다. 한편 공기 중의 산소를 사전에 분리하여 연소기에 공급하는 기존의 순산소 연소기술과는 달리 케미컬루핑 연소시스템은 입자 상태의 금속산화물을 이용하여 하나의 반응기에서는 공기 중의 산소를 흡수하고, 이를 다른 반응기로 이동시켜

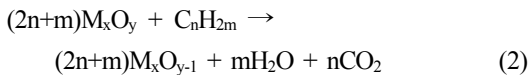
연료와 산소를 반응시키는 분리연소 반응을 통하여 공기 중의 질소와 연소에 의하여 발생하는 이산화탄소의 혼합을 방지할 수 있으며 산소를 분리하기 위한 별도의 설비가 필요 없는 차세대 연소기술이다¹⁻³⁾.

Fig. 1에는 케미컬루핑 연소시스템의 기본적인 개념을 나타내었다. 전체 시스템은 공기반응기와 연료반응기로 구성되며, 공기반응기에서는 식 (1)과 같이 산소전달입자에 포함된 금속성분(M)이 공기 중의 산소에 의하여 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하며, 산화된 산소전달입자는 연료반응기로 이송되고, 연료반응기에서는 식 (2)와 같이 금속산화물(MO)이 연료(천연가스, 석탄, 합성가스, 바이오매스 등)와 반응하여 금속산화물이 금속성분으로 다시 환원되면서 CO₂, H₂O만을 발생시킨다. 연료반응기에서 환원된 산소전달입자는 공기반응기로 재순환되어 위의 과정을 반복한다¹⁻⁴⁾.

산화 반응:



환원 반응:



케미컬루핑 연소시스템의 공기반응기에서는 화염이 없는 조건에서 기체-고체 반응이 일어나므로 thermal-NO_x의 발생을 최소화할 수 있고, 별도의 공기분

리설비가 필요하지 않으며, 연료반응기에서 배출되는 기체는 CO₂와 H₂O뿐이므로 수분을 응축하여 분리하면 별도의 CO₂ 분리설비 없이 고농도의 CO₂를 원천적으로 분리할 수 있는 장점이 있다^{5,6)}. 한편, 천연가스복합발전(natural gas combined cycle, NGCC) 시스템에 상압 케미컬루핑 연소시스템을 적용할 경우 스팀터빈만을 구동할 수 있으므로 발전효율이 40-42%인 반면 고압 케미컬루핑 연소시스템을 적용할 경우 스팀터빈과 가스터빈을 함께 구동할 수 있어 52-53%의 발전효율을 얻을 수 있는 것으로 보고된 바 있다⁷⁾.

본 연구팀에서는 0.5 MWth 급 가압 케미컬루핑 연소시스템을 개발하기 위한 과정으로 여러 가지 산소전달입자들에 대한 상압, 고압 반응 특성 및 반응성에 미치는 여러 변수들의 영향을 측정 및 해석하였으며 최종적으로 N016-R4 입자를 최적 산소전달입자로 선정할 바 있다⁸⁾. 또한, 최근에는 0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템에 적용하기 위하여 대량으로 생산된 최적 산소전달입자(N016-R4)를 이용하여 2탑 가압 유동층 시스템에서 수력학 특성 및 고체순환 특성을 측정 및 해석한 바 있으며⁹⁾, 0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템을 이용하여 공기반응기 고체체유량(solid holdup)에 미치는 조업변수의 영향을 측정 및 해석한 바 있다¹⁰⁾.

본 연구에서는 0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템의 안정적인 운전 가능성을 확인하기 위하여 대량 생산된 탈황제 입자를 사용하여 고온, 고압 조건에서 공기반응기와 연료반응기 사이의 원활한 고체순환이 가능한지를 실험적으로 확인하였으며 실제 반응온도에서 대량 생산된 산소전달입자인 N016-R4 입자를 사용하여 환원 반응 동안의 반응성을 측정 및 해석하였다.

2. 실험

2.1 입자

본 연구에서 0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템

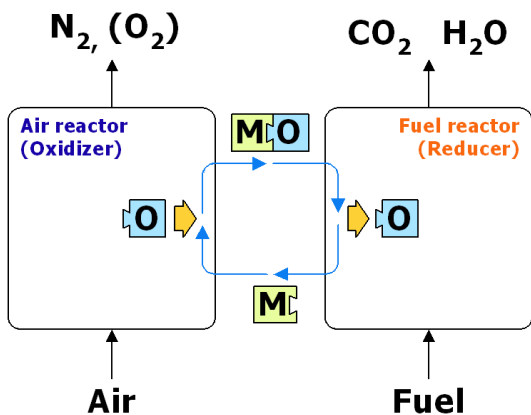


Fig. 1. Conceptual diagram of chemical looping combustion system

의 고체순환 특성을 측정하기 위한 실험 과정에서 입자의 유실 또는 마모손실 등이 발생할 수 있어 실제 산소전달입자 대신 유사한 입자크기를 갖는 고온 건식 탈황시스템에 사용하기 위하여 대량 생산된 SC-229TD 입자를 사용하였다. 또한, 상압 조건에서 환원 반응 특성을 측정하기 위한 입자로는 케미컬루핑 연소시스템에 사용하기 위하여 대량 생산된 N016-R4 입자를 사용하였다. 두 입자 모두 한국전력공사 전력 연구원에서 분무건조법에 의해 제조되었다^{11,12)}. SC-229TD 입자는 ZnO와 NiO가 주성분이며 각각 무게기준 50, 7.5% 포함되어 있다. N016-R4 입자는 NiO가 주성분이며 무게기준 70%를 포함하고 있다. Fig. 2에는 두 입자의 광학현미경 사진을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 두 입자 모두 구형을 나타내었다. Table 1에는 각 입자의 입자크기 범위, 평균 입자크기, 마모정도, 벌크밀도 및 Geldart 입자분류를 나타내었다. 입자크기의 경우 SC-229TD 입자의 입도 범위는 40-248 μm , 평균 입자크기는 120.5 μm

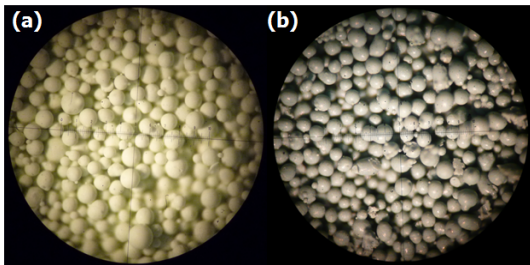


Fig. 2. Microscopic images of (a) SC229-TD and (b) N016-R4 particles

Table 1. Summary of particle characteristics

Properties	Particle	SC229-TD	N016-R4
Main component		ZnO (50 wt.%), NiO (7.5 wt.%)	NiO (70 wt.%)
Particle size range (μm)		40-248	34-248
Average particle size (μm)		120.5	105.0
Attrition Index (%)		10.3	5.4
Bulk density (kg/m^3)		994	2017
Geldart's classification		Group A	Group B
Supplier		KEPCO RI	KEPCO RI

이며 N016-R4 입자의 입도 범위는 34-248 μm , 평균 입자크기는 105.0 μm 이다. 입자의 마모정도(attrition index)는 표준방법인 ASTM D5757-95 방법에 의하여 측정하였으며 SC-229TD 입자의 경우 10.3%, N016-R4 입자의 경우 5.4%를 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이, 두 입자의 입자크기 및 입자밀도 차이에 의하여 SC-229TD 입자의 경우 Geldart group A에 속하였으며 N016-R4 입자의 경우, Geldart group B에 속하는 것으로 나타났다.

2.2 0.5 MWth 케미컬루핑 연소시스템

Fig. 3에는 본 실험에 사용된 0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템의 3차원 그림 및 각 부분의 명칭을 나타내었다. 전체 시스템은 고속유동층 조건에서 조업되는 공기반응기(air reactor), 공기반응기에서 비산된 입자를 포집하는 공기반응기 사이클론, 공기반응기 사이클론에서 포집된 입자를 재순환시키는 상부 루프실(upper loop seal), 기포유동층(bubbling bed) 조건에서 조업되는 연료반응기(fuel reactor), 연료반응기로부터 공기반응기로 재순환되는 산소전달입자

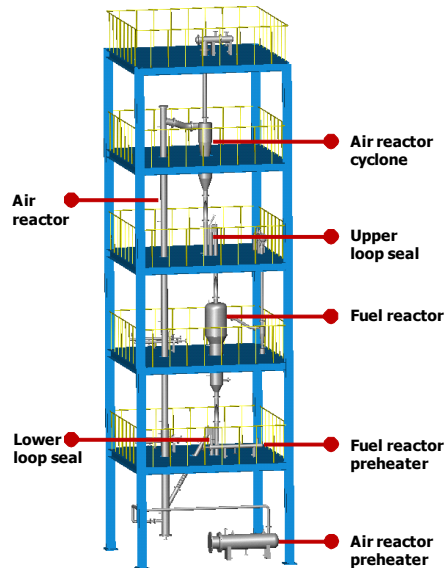


Fig. 3. Three dimensional view of 0.5 MWth chemical looping combustion system

의 고체순환속도 제어를 위한 하부 루프실(lower loop seal), 전체 시스템의 시동(start-up) 과정에서 기체를 가열하여 반응기를 예열하기 위한 공기반응기 예열기(preheater) 및 연료반응기 예열기 등으로 구성되어 있다. 전체 시스템은 고온, 고압 조업이 가능하도록 하기 위하여 내부를 내화물로 제작하였으며 외부는 SUS304로 제작하였다. 공기반응기의 내부 직경은 하부의 경우 0.3 m, 상부의 경우 0.25 m이며 반응기 바닥으로부터 높이 2.0 m부터 2.5 m까지의 구간에서 직경이 변화되도록 하였고 총 높이는 18 m이다. 연료반응기의 직경은 하부가 0.5 m, 상부가 0.85 m이며, 반응기 바닥으로부터 높이 1.5 m부터 1.81 m까지의 구간에서 직경이 변화되도록 하였고 총 높이는 3 m이다. 상부 루프실과 하부 루프실은 입자의 유입-토출 방향만 다를 뿐 동일한 형태와 크기로 제작되었으며 직경 0.15 m의 관이 U자로 설치된 형태이고 총 높이는 2.4 m로 제작되었다.

고체순환 실험에서는 유동화기체로 질소를 사용하였으며 반응 실험의 경우 환원 반응 동안에는 질소와 천연가스의 혼합기체를 사용하였고 산화 반응 동안에는 공기를 사용하였으며 환원 반응과 산화 반응 사이에 기체 교환(purge)을 위하여 질소를 사용하였다.

공기반응기와 연료반응기 내부의 유동화상태 확인, 고체농도 측정 및 차압의 변화를 측정하기 위하여 차압형 압력변환기(differential pressure transducer)를 설치하였다.

공기반응기 내부의 고체량을 측정하기 위하여 공기반응기 하부 공기주입 위치로부터 0.57 m와 1.77 m (DP1001A), 3.07 m와 7.67 m (DP1001B), 7.67 m와 12.27 m (DP1001C), 12.27 m와 16.80 m (DP1001D)에 설치된 탭에 각각 차압형 압력변환기의 (+)측과 (-)측을 연결하여 각 위치의 차압을 측정하였으며 총 4곳의 차압을 측정하여 각 구간의 고체량을 알아볼 수 있도록 하였다. 상부루프실과 하부루프실의 경우 대칭형의 양쪽 고체이동관 좌, 우에 각각 차압형 압력변환기를 설치하여 고체량의 변화를 측정하였으며 (상부루프실 DP1004B, DP1004C, 하부루프실 DP1006B,

DP1006A), 반응기 차압은 공기반응기 상단과 연료반응기 상단의 압력 차이(DP1002)와 공기반응기 기체배출구와 연료반응기 기체배출구의 압력 차이(DP1009)를 각각 측정하였다. 각 조건에서 측정된 온도, 압력, 차압, 유량, 기체농도 등의 측정값들은 PLC를 통하여 수집되어 PC에 저장되도록 하였다.

0.5 MWth 케미컬루핑 연소시스템에서 연료반응기에 존재하는 고체입자는 연료반응기 하부의 배출관을 통하여 배출되며 하부 루프실을 통하여 공기반응기로 이동한다. 공기반응기로 이동한 입자는 공기반응기에 주입되는 기체에 의하여 비산되어 상부로 이동하며 공기반응기 사이클론에서 포집된 후 상부 루프실을 통하여 연료반응기로 재순환되게 된다.

2.3 반응성 해석 방법

0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템의 연료반응기에서 환원 반응성을 해석하기 위해 연료전화율(fuel conversion)과 CO₂ 선택도(CO₂ selectivity)를 측정하였다. 연료전화율은 주입된 연료기체 중 반응한 연료몰수의 백분율을 의미하며 식 (3)과 같이 계산하였다. 주입된 연료기체의 몰수는 각 실험 조건에서 주입되는 기체의 농도를 이용하여 결정하였고, 반응한 연료의 몰수는 배출기체 중 CO₂와 CO의 농도를 이용하여 계산하였다. 연료전화율을 통하여 연료반응기에 주입된 연료기체가 산소공여입자와 어느 정도 반응하였는지를 확인할 수 있다¹³⁾.

CO₂ 선택도는 전체 주입된 연료기체 중에서 CO₂의 형태로 배출되는 기체의 백분율을 의미하며 식 (4)와 같이 계산하였다. CO₂ 선택도가 높을수록 CO₂의 고농도 원천분리가 용이함을 의미한다¹³⁾.

$$\text{Fuel conversion} = \frac{\text{moles of reacted fuel}}{\text{moles of input fuel}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{CO}_2 \text{ selectivity} = \frac{\text{CO}_2 \text{ in output gas}}{\text{Total carbon in output gas}} \times 100 \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템의 안정적인 조업이 가능한지를 확인하기 위하여 고온-고압 조건에서 공기반응기와 연료반응기 사이의 연속적인 고체순환이 가능한지를 실험적으로 확인하였다. 유동화기체로는 질소를 사용하였으며, 입자로는 SC229-TD 입자를 사용하였다. 안정적인 고체순환이 가능한지의 여부는 유동층 시스템의 각 위치에서 측정된 차압(differential pressure)이 일정하게 유지되는지를 확인하여 알 수 있다.

Fig. 4에는 공기반응기 하부 유속 3.23 m/s (상부 기준 4.65 m/s), 연료반응기 하부유속 0.024 m/s, 상부루프실 상부유속 0.05 m/s, 하부루프실 상부유속 0.03 m/s 조건에서 공기반응기와 연료반응기 사이에 고체가 연속적으로 순환하는 동안 0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템의 각 위치에서 측정된 압력강

하(pressure drop)의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 총 16시간 동안 각 위치에서 측정된 압력강하 값이 일정하게 유지되어 연속적인 고체순환이 원활하게 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템에서 두 반응기 사이의 안정적인 고체순환이 가능한 것을 실증하였다.

다음으로 0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템에서 산소전달입자의 환원 반응성을 확인하기 위하여 산소전달입자인 N016-R4 입자를 사용하여 연료반응기에서 회분식 환원-산화 반응을 수행하였다.

연료반응기에 약 350 kg (고체층 높이 0.88 m에 해당)의 산소전달입자를 장입한 후, 공기를 주입하면서 온도를 상승시킨 후 연료반응기의 온도가 800°C 이상이 되면, 공기를 질소로 교체하여 반응기 내부의 기체를 치환한 후, (질소+천연가스)의 혼합기체를 주입하여 산소전달입자의 환원 반응을 수행하였다. 산

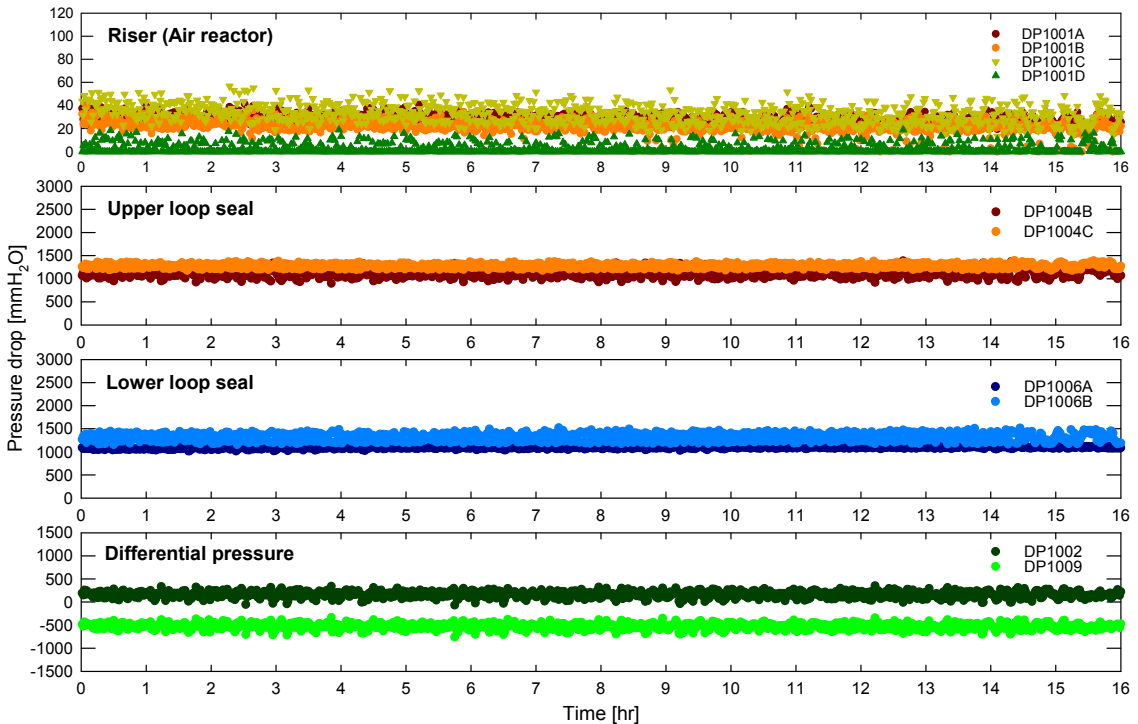


Fig. 4. Trends of pressure drop in the 0.5 MWth chemical looping combustion system during continuous solid circulation at high temperature and high pressure condition

소전달입자의 환원 반응에 의하여 연료반응기 내부의 온도가 감소하여 730°C 이하가 되면 주입되는 기체를 질소로 교체하였으며, 기체가 치환된 후 다시 공기를 주입하여 산소전달입자의 산화 반응을 수행하였다. 이 때 산소전달입자의 산화 반응은 발열 반응이므로 연료반응기 내부의 온도가 증가하는 경향을 나타내었다.

환원 반응 동안에는 (질소+천연가스)의 혼합기체를 주입하였으며 천연가스의 유량을 증가시키는 경우에는 질소의 유량을 감소시키는 방법으로 총 유량은 250 NL/min을 유지하였으며 이 유량은 환원 반응 실험온도 조건에서 최소유동화속도(U_{mf})의 7-8배에 속하는 것으로, 설계 조건인 2-3 U_{mf} 에 비하여 높은 유속, 즉 기체의 체류시간이 짧은 가혹한 조건에서 실험하고자 하였다.

Fig. 5에는 대표적으로 총 주입유량 중 천연가스의 유량이 140 NL/min (천연가스 발열량 기준 0.1 MWth) 인 경우, 유량 조건이 안정된 이후부터 시간변화에 따른 (a) 질소와 천연가스의 유량, (b) 연료반응기 내부 온도, (c) CO, CH₄, CO₂의 상대농도(CO, CH₄, CO₂ 전체 농도 중 각 성분의 농도), (d) 연료전환율(fuel conversion) 및 CO₂ 선택도(CO₂ selectivity)의 변화를 나타내었다. Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이, 질소와 천연가스 유량은 일정하게 유지되었으며, Fig. 5(b)에 나타난 바와 같이, 흡열 반응인 산소전달입자의 환원 반응이 진행됨에 따라 연료반응기 내부온도가 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 Fig. 5(c)에 나타난 바와 같이 천연가스가 주입된 후 CO₂ 상대농도는 급격히 증가한 후 일정한 값을 나타내었으며, CH₄ 상대농도의 경우 감소한 후 일정한 값을 나타내었다. 또한 CO 상대농도의 경우 매우 작은 값을 나타내었다. 환원 반응 실험 동안 연료전환율과 CO₂ 선택도 모두 증가한 후 일정한 값을 나타내었다. 향후 각 조건에서 측정된 연료전환율과 CO₂ 선택도의 비교에서는 천연가스를 주입하고 5분 이후의 기체분석값을 사용하여 계산한 값들을 사용하였다.

Fig. 6에는 시스템 용량(즉, 천연가스 유량) 변화에 따라 측정된 (a) 연료전환율 및 (b) CO₂ 선택도의 변

화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이, 시스템 용량은 0.058-0.167 MWth (천연가스 유량 80-230 NL/min)로 변화시켰으며, 측정된 연료전환율은 모든 경우에서 높은 값(99.78-99.94%)을 나타내었고 CO₂ 선택도 또한 높은 값(98.10-99.16%)을 나타내었다. 또한 그림에 나타난 바와 같이, 일반적인 케미컬루핑 연소시스템의 연료반응기 운전온도(850-900°C)에 비하여 낮은 온도인 758°C에서도 실험 범위의 용량 범위 내에서 높은 연료전환율과 CO₂ 선택도 값을 나타

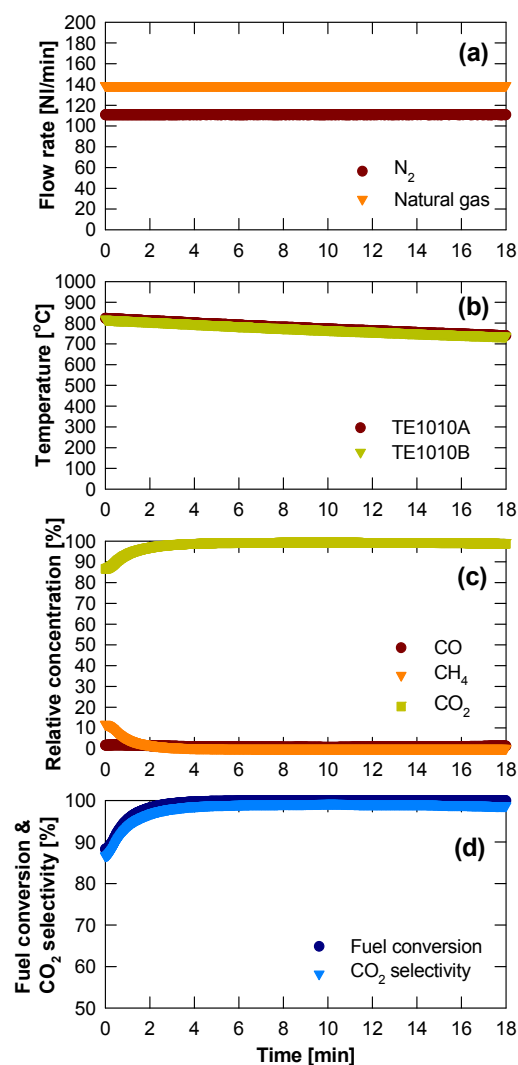


Fig. 5. Typical trends of (a) flow rates, (b) temperature, (c) relative concentration, (d) fuel conversion and CO₂ selectivity during reduction reaction

내었다. 앞서 언급한 바와 같이, 설계 조건인 2-3 U_{mf} 에 비하여 높은 유속 조건(7-8 U_{mf})에서 실험한 결과 임을 함께 고려하면, 산소전달입자의 반응성이 충분

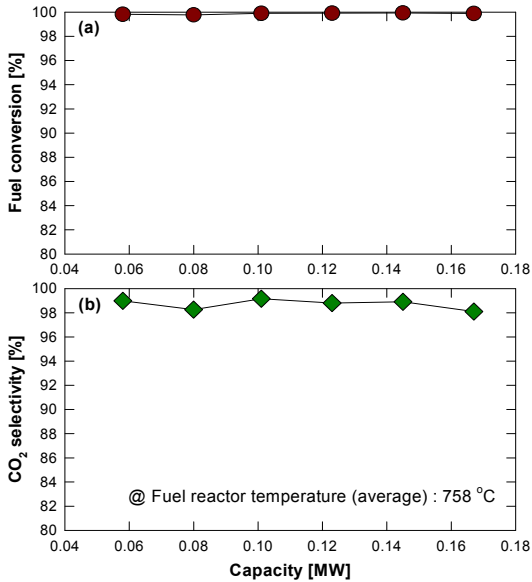


Fig. 6. Effect of capacity on fuel conversion and CO₂ selectivity

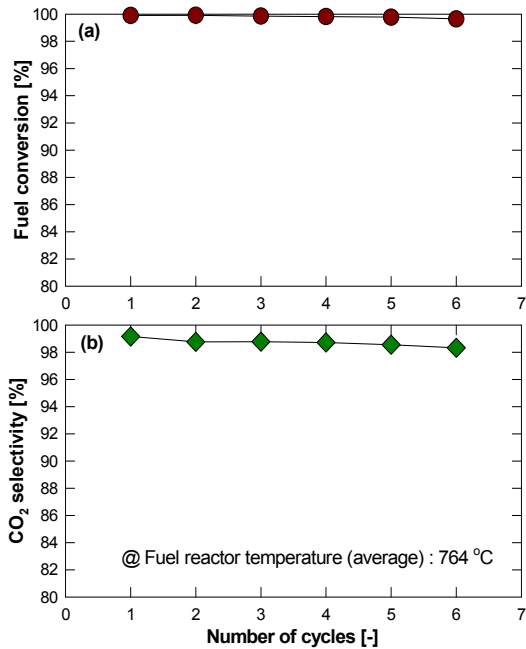


Fig. 7. Effect of the number of cycles on fuel conversion and CO₂ selectivity

한 것을 간접적으로 알 수 있었다.

Fig. 7에는 천연가스 유량 140 NL/min (+질소 110 NL/min)인 조건, 즉 발열량 기준 0.1 MWh 조건에서 환원-산화 반복횟수에 따른 연료전화율과 CO₂ 선택도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 6회 동안의 반복실험 동안 연료전화율은 99.65-99.91%를 나타내었으며, CO₂ 선택도는 98.33-99.16%를 나타내었다. 한편, 반복횟수가 증가함에 따라 연료전화율과 CO₂ 선택도가 다소 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 환원 반응의 시작온도를 동일하게 유지하기 위해 산화 반응이 종료(즉, 모든 산소전달입자가 산화되어 주입되는 공기 중의 산소소모가 없는 경우)되지 않았음에도 불구하고 다음 cycle의 환원 반응을 진행하였기 때문으로 사료된다. 즉, 반복횟수가 증가함에 따라 산소전달입자에 포함된 산소의 양이 감소하는 조건에서 실험하였기 때문이다. 결과적으로 6회까지의 환원-산화 반복횟수 동안 연료전화율 및 CO₂ 선택도는 높은 값을 유지하였으며 그 변화는 크게 나타나지 않았다.

4. 결론

0.5 MWh 급 케미컬루핑 연소시스템의 안정적인 운전 가능성을 확인하기 위하여 고온, 고압 조건에서 연속 고체순환을 실증하였으며 대량 생산된 산소전달입자를 사용하여 환원 반응 동안의 반응성을 측정 및 해석하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 고온, 고압 조건에서 총 16시간 동안 각 위치에서 측정된 압력강하 값이 일정하게 유지되어 고체순환이 원활하게 일어나는 것을 확인할 수 있었다.
- 2) 연료반응기에서 회분식 환원-산화 실험을 수행하였으며 0.058-0.167 MWh 범위의 시스템 용량 변화 및 6회까지의 환원-산화 반복실험 동안 연료전화율과 CO₂ 선택도 모두 높은 값을 나타내어 산소전달입자의 반응성이 충분한 것을 알 수 있었다.

후 기

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

References

1. H. J. Ryu, S. S. Park, J. H. Moon, W. K. Choi, and 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 Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, No. 2, 2012, pp. 173-183, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2012.23.2.173>.
2. H. J. Ryu, S. S. Park, D. H. Lee, W. K. Choi, and Y. W. Rhee, "Method for Improvement of Reduction Reactivity at High Temperature in a Chemical-looping Combustor", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 50, No. 5, 2012, pp. 843-849, doi: <https://doi.org/10.9713/kcer.2012.50.5.843>.
3. Y. Liu, Q. Guo, Y. Cheng, and H. J. Ryu, "Reaction Mechanism of Coal Chemical Looping Process for syngas Production with CaSO₄ Oxygen Carrier in the CO₂ Atmosphere", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, No. 31, 2012, pp. 10364-10373, doi: <https://doi.org/10.1021/ie3009499>.
4. H. J. Ryu, C. W. Lee, D. H. Lee, D. H. Bae, S. Y. Lee, and Y. S. Park, "Direct Combustion Characteristics of Coal by Oxygen Carrier", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 25, No. 1, 2014, pp. 87-96, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2014.25.1.087>.
5. Y. Liu, W. Jia, Q. Guo, and H. J. Ryu, "Effect of Gasifying Medium on the Coal Chemical Looping Gasification with CaSO₄ as Oxygen Carrier", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 22, No. 11-12, 2014, pp. 1208-1214, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.09.011>.
6. Q. Guo, X. Hu, Y. Liu, W. Jia, M. Yang, W. Man, H. Tian, and H. J. Ryu, "Coal Chemical Looping Gasification of Ca based Oxygen Carriers Decorated by CaO", *Powder Technology*, Vol. 275, 2015, pp. 60-68, doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.01.061>.
7. J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, and L. F. de Diego, "Progress in Chemical Looping Combustion and Reforming Technology", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 38, No. 2, 2012, pp. 215-282, doi: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2011.09.001>.
8. H. Kim, D. Lee, D. H. Bae, D. Shun, J. I. Baek, and H. J. Ryu, "Comparison of Reduction Reactivity of New Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion System in a Bubbling Fluidized Bed", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 28, No. 5, 2017, pp. 554-560, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2017.28.5.554>.
9. H. J. Ryu, J. Kim, B. W. Hwang, H. Nam, D. Lee, S. H. Jo, and J. I. Baek, "Hydrodynamics and Solid Circulation Characteristics of Oxygen Carrier for 0.5 MWth Chemical Looping Combustion System", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 29, No. 6, 2018, pp. 635-641, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.6.635>.
10. H. J. Ryu, D. Lee, H. Nam, S. H. Jo, S. Y. Lee, and J. I. Baek, "Effect of Operating Variables on Solid Holdup in an Air Reactor of 0.5 MWth Chemical Looping Combustion System", *Journal of Energy & Climate Change*, Vol. 13, No. 2, 2018, pp. 145-153. Retrieved from http://www.riss.kr/search/detail/DetailView.do?p_mat_type=1a0202e37d52c72d&control_no=3ab19a26fac08b086aae8a972f9116fb.
11. J. H. Kim, J. Y. Yoon, D. Lee, J. I. Baek, and H. J. Ryu, "Performance Evaluation of New Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion", *Journal of Energy and Climate Change*, Vol. 12, No. 2, 2017, pp. 107-115. Retrieved from http://www.riss.kr/search/detail/DetailView.do?p_mat_type=1a0202e37d52c72d&control_no=046bb15c66c1c717e9810257f7042666.
12. H. Kim, J. H. Kim, J. Y. Toon, D. Lee, J. I. Baek, and H. J. Ryu, "Selection of the Best Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion in a Bubbling Fluidized Bed Reactor", *Clean Technology*, Vol. 24, No. 1, 2018, pp. 63-69, doi: <https://doi.org/10.7464/ksct.2018.24.1.063>.
13. H. J. Ryu, K. S. Kim, S. Y. Lee, Y. S. Park, and 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. Retrieved from <http://210.101.116.61/10501110/index.asp>.