

OPTIMISATION DE LA REACTIVITE DES CHARBONS VEGETAUX POUR LA REDUCTION DU MINERAI DE FER EN HAUT FOURNEAU

Eric Serges NOUMI ^{1,3,*}, Joel BLIN ^{1,2}, Patrick ROUSSET ^{2,4}, Jeremy VALETTE ² et Laurent Van DE STEENE ²

¹ Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), Ouagadougou, Burkina Faso.

² Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD), Montpellier, France.

³ Université de Brasilia, Brasilia DF, CEP 70910-900, Brésil.

⁴ Advanced Fuel Processing Laboratory (AFPL), the Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140 – Thailand ;Tel: +66 2 872 9014.

*Corresponding author: serges.noumi@2ie-edu.org

Résumé: Le rendement en charbon et la réactivité en gazéification au CO₂ du charbon issu de la pyrolyse d'acacia a été évalué et les effets de la température et la pression de pyrolyse ont été déterminés. Les résultats montrent que l'augmentation de la température de pyrolyse diminue le rendement en charbon et réactivité du charbon. L'augmentation de la pression de pyrolyse quant à elle augmente le rendement en charbon et diminue la pression de pyrolyse. L'effet de la pression de pyrolyse est plus important sur la réactivité du charbon que celui de la température de pyrolyse.

Key words: Biomasse, Charbon végétale, Pyrolyse, Réactivité, Sidérurgie. ¶

1 Introduction

La production conventionnelle d'acier à partir du minerai de fer est grandement consommatrice de carbone provenant principalement du coke. Toutefois, l'utilisation du coke est responsable de nombreux problèmes de pollution [1]. Ainsi, environ 7% des émissions anthropiques de CO₂ dans le monde sont affectés à l'industrie sidérurgique [2]. Dans le contexte actuel de lutte pour la réduction des GES, l'intégration de combustibles d'origine renouvelable dans le procédé de réduction du minerai pour substituer le coke est devenue un enjeu de grande importance [3, 4]. Cette voie fortement encouragée a aboutie à la mise sur pied par les sidérurgistes du label «**Acier vert** » et a été intégré dans les **objectifs majeurs en Bioénergie** dans l'espace européen [5]. Par conséquent, de nombreux travaux ont été menés pour évaluer les technologies appropriées pour l'intégration de carbone d'origine renouvelable dans le processus de réduction du minerai de fer [2-4, 6-17]. Par exemple, **Fick et al.** ont étudié l'utilisation de plusieurs sources de biomasse comme agents réducteurs sous forme de charbon végétal, bio-huile, gaz de synthèse, biomasse torréfiée et biogaz [6, 7]. Ils ont conclu que le charbon végétal reste l'alternative la plus prometteuse techniquement et économiquement. Malgré l'abondance des travaux montrant la fiabilité de l'utilisation du charbon végétal comme thermo réducteur dans le haut fourneau, quelques zones d'ombre demeurent. Et particulièrement sur les caractéristiques adéquates qu'il doit avoir pour remplacer le coke. D'après **J.O Brito**, le charbon végétal doit avoir une résistance mécanique et une densité très élevées [18]. Pour **R. Sampaio**, trois(3) critères sont essentiels : une bonne perméabilité au gaz, une résistance mécanique acceptable et une faible réactivité [19]. Mais **J. Doat** et **G. Petroff** trouvent que la résistance à la compression, la friabilité et la composition chimique sont les plus importantes paramètres à maîtriser [20]. L'étape limitante, et donc à maîtriser, dans le procédé de réduction du minerai est l'oxydation du combustible carboné par le dioxyde de carbone (1) au sein du haut fourneau.



Une oxydation trop rapide augmente les phénomènes d'effritements et d'abrasion du combustible, et diminue la perméabilité entre les couches alternés de minerai et de combustible. Il convient donc de produire des charbons ayant une bonne tenue mécanique et une faible réactivité à l'oxydation au CO₂. Bien que cet objectif soit connu, peu de travaux se sont penchés sur les conditions permettant de les garantir.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet des paramètres température et pression de pyrolyse sur le rendement de pyrolyse et la réactivité en gazéification au CO₂ du charbon obtenu de manière à optimiser les qualités réductrices du charbon végétal.

2 Matériel et méthodes

2.1 Choix des biomasses

Le bois utilisé dans notre étude est l'*Acacia Sénégal* qui a été récolté au Burkina Faso dans les forêts au alentour de la ville de Ouagadougou. Le choix s'est porté vers l'acacia premièrement parce qu'étant un bois dense il est propice à la production de charbon aussi dense. Et secondement parce que dans la sidérurgie traditionnelle les

forgerons apprécie bien les qualités réductrices de son charbon [21].

2.2 Préparation des échantillons

Pour garantir l'homogénéité des analyses, les bûches de bois dans lesquels sont taillés les échantillons sont débarrassés d'écorce et exempts de défauts. Les échantillons sont découpés sous forme de cube de dimension 10 mm x 10 mm x 10 (longitudinale, radiale et tangentielle). Avant chaque carbonisation les échantillons sont séchés dans une étuve à 105°C pendant au minimum 8 h.

2.3 Caractérisation des échantillons

L'analyse immédiate et la détermination de la densité apparente la ressource ont été réalisées respectivement suivant la norme **ASTM D3175-89a** et la norme **ABNT NBR 11941** [22].

2.4 Dispositif expérimental

La figure 1 ci-dessous représente le réacteur ATG utilisé au sein du laboratoire de l'unité de recherche **BioWooEB** du **Cirad** pour mener les expérimentations. Le réacteur encore appelé macro-TG permet d'enregistrer simultanément la perte de masse et l'évolution de la température du réacteur. La précision de la balance est de 0.01 mg pour une prise d'essai de l'ordre de 30 mg. Les gammes de température et de pressions couvertes sont respectivement de 20°C à 1000°C et de 1 à 15 bars. La vitesse de montée en température maximale du réacteur est de 20°C/min. Deux bouteille de gaz (N₂ et CO₂) sont connectées au réacteur par le biais d'un débitmètre de marque « Brook » délivrant un flux maximal de 400 ml/min. Pendant la phase de pyrolyse, un balayage de N₂ permet d'évacuer les gaz formés et d'éviter un début d'oxydation du char obtenu. Le gaz CO₂ est le gaz oxydant utilisé pendant la phase de gazéification. Son débit sera déterminé par des essais préliminaires.

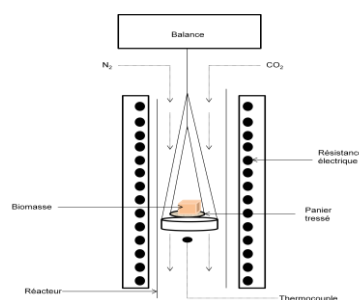


Figure 1: Représentation de l'installation expérimentale

Et d'autre part afin de rendre homogène les transferts de chaleur dans la particule de biomasse dans le réacteur, la particule sera placée dans un panier tressé en fil de nickel (figure 1). L'utilisation du panier permet d'exposer toutes les faces de l'échantillon aux flux de chaleur de manière uniforme.

2.5 Procédure expérimentale

Avant la phase d'expérimentation, une phase préliminaire ayant pour but de fixer le débit du gaz oxydant et de vérifier la reproductibilité et la répétabilité des essais est réalisée.

La procédure des essais réalisés sur la macro TG se compose des étapes suivantes :

- Une première étape de séchage à 120°C avec un pallier de 15 minutes enfin d'éliminer l'eau contenu dans la biomasse ;
- Une seconde étape de pyrolyse, à vitesse de chauffe de 10°C/min et avec les paramètres température finale (*T*) et pression de pyrolyse (*P*) fixés par le manipulateur. Et une fois cette température atteinte, un temps de séjour d'une heure est observé ;
- Après le temps de séjours d'une heure, 10 minutes supplémentaires sont observées afin de permettre à l'expérimentateur de couper manuellement la pression dans le réacteur et que le système de pesée se stabilise ;
- Après l'étape de pyrolyse, une post-pyrolyse permettant d'amener le char à la température de gazéification (900°C) est appliquée. La vitesse de montée en température durant cette étape est de 20°C/min et correspond à la vitesse maximale du réacteur ATG. Cette vitesse est un facteur limitant parce que d'après les travaux de **M. Kumar** et **R. Gupta** [23], la post pyrolyse doit durer moins de 15 minutes pour ne pas engendrer de modifications majeures sur les propriétés du charbon obtenu à l'étape de pyrolyse ;

- Et enfin la quatrième étape correspondant à la gazéification du charbon commence par substitution du gaz neutre N_2 par le gaz réactif (CO_2). Les particules de char sont alors complètement oxydées jusqu'à obtention d'une masse résiduelle constituée uniquement des cendres.

Les informations recueillies pendant l'expérimentation sont des enregistrements des pertes de masse en fonction du temps. Ces données permettent de déduire les paramètres listés dans le tableau 1.

Etape pyrolyse	Etape gazéification
- masse échantillon de biomasse, m_b	- masse de charbon au début de la gazéification, m_o
- masse de charbon après pyrolyse, m_{char}	- masse de charbon à un instant t de la gazéification, m_t
	- masse de cendre dans le charbon après gazéification, m_{ce}

Tableau 1 : Paramètres évalués

Ces paramètres permettent de calculer les caractéristiques de l'expérimentation ci-dessous.

Pour l'étape de pyrolyse, la grandeur évaluée est le rendement en charbon qui est définie comme le rapport de la masse total de char sur la masse de biomasse :

$$R_{char} = \frac{m_{char}}{m_b} \quad (1)$$

Et pour la gazéification, nous évaluons la réactivité intrinsèque, calculé par la formule :

$$R_{int}(t) = - \frac{1}{m(t)} \frac{dm(t)}{dt} \quad (2)$$

La réactivité intrinsèque étant une fonction continue dans le temps, il est généralement utilisé une réactivité intrinsèque spécifique pour comparer deux essais de gazéification. C'est ainsi qu'on a :

- La réactivité intrinsèque moyenne entre deux degrés de conversion du char, par exemple entre 0 et 50% ou entre 60 [24] et 80% [25];
- La réactivité intrinsèque à un taux de conversion spécifique, par exemple à 50% de conversion [26-29] ;
- Et la réactivité intrinsèque globale qui est la moyenne de la réactivité intrinsèque entre 0 et 95% ou 10 et 80% [30-33].

Dans le cadre de cette étude, la réactivité intrinsèque globale entre 10 et 80% de conversion sera considérée comme représentative de la réactivité intrinsèque du char.

Avant de passer à la phase d'expérimentation, des essais préliminaires ont été réalisés afin de déterminer les conditions expérimentales (taille échantillon, débit gaz réactif) qui permettent d'être dans un régime cinétique chimique et aussi de vérifier la reproductibilité et la répétabilité des essais. Un débit de CO_2 de 100 ml/min a été donc trouvé satisfaisant pour être en régime chimique. Le calcul de l'erreur absolue sur le rendement de pyrolyse et la réactivité intrinsèque moyenne du char pour un essai réalisé dans les conditions moyennes de essais envisagés (c'est-à-dire, une température de pyrolyse de 575°C, une vitesse de chauffe de 10°C/min, pression de pyrolyse de 3 bars, temps de séjour d'une heure et débit des gaz de balayage de 100 ml/min) donne respectivement 3% et 5% d'écart. Compte tenu de l'hétérogénéité du matériau utilisé, 5% d'écart est considéré acceptable et nous pouvons dire que les conditions expérimentales choisies sont fiables et reproductibles.

2.5 Plan d'expérimentation et méthode d'analyse

L'approche classique d'optimisation multifactorielle d'une expérience basée sur la variation d'un facteur pendant que les autres facteurs sont maintenus fixes, est consommatrice en ressource et ne permet pas d'obtenir le véritable optimum. Elle ne prend pas en compte la possible interaction entre les variables. Par contre la méthode des surfaces de réponses (MSR) permet d'optimiser les paramètres d'une expérience avec un minimum de manip et prend en compte dans l'analyse l'interaction entre les paramètres.

La méthode des surfaces de réponse est utilisée pour étudier l'effet de 2 variables dépendantes (la température entre 350 et 800°C, et la pression entre 1 et 6 bars). Le choix de ces variables et leur domaine de variation respectif a été fait sur la base de la littérature et des études préliminaires [23, 34-37]. Le tableau 2 présente le domaine et les niveaux des variables indépendantes sous leur forme réelles et codées.

Variables indépendantes	Symbole	Niveau des variables codées		
		-1	0	1
Température (°C)	X1	350	575	800
Pression (bars)	X2	1	3	6

Tableau 2 : Variables indépendantes réelles et codées

Les variables dépendantes réelles ($X1$, $X2$) sont converties sous leur forme codée (x_1, x_2) en utilisant la relation (3):

$$x_i = \frac{(X_i - X_0)}{\Delta X} \quad (3)$$

Où x_i est la valeur codée (sans dimension) de la i ème variable dépendante ; X_i , X_0 et ΔX sont respectivement les valeurs réelles, les valeurs réelles au centre et le pas de la i ème variable dépendante.

13 expériences incluant 4 répétitions au centre du domaine expérimental ont été réalisées dans un ordre aléatoire (pour minimiser les effets des facteurs non contrôlés). Les répétitions au centre du domaine expérimental permettent d'obtenir de manière précise l'erreur expérimentale. Le rendement en char durant l'étape de pyrolyse ($Y1$) et la réactivité intrinsèque moyenne du char en gazéification ($Y2$) sont les réponses du plan expérimental construis.

Une équation polynomiale quadratique tel que présenté par l'équation (4) est a développé pour prédire les variables dépendantes (réponses) en fonction de variables indépendantes (facteurs) et de leur interaction. Ce développement repose sur l'analyse de régression multiple de la matrice expérimentale (matrice formé par les variables indépendantes et les réponses observées en valeurs codées).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4)$$

Dans cette équation, Y est la reponse prédite, β_0 est la constante, x_i et x_j les valeurs codées des variables dépendantes, β_i est le coefficient du terme linéaire, β_{ii} est le coefficient du terme quadratique, β_{ij} est le coefficient du terme de l'interaction, ε est l'erreur aléatoire et n est le nombre de facteurs de l'étude.

L'analyse de la variance (**ANOVA**) est utilisée pour évaluer la finesse du modèle et identifier l'interaction entre les variables dépendantes et les réponses. La qualité de l'ajustement du model polynomial est exprimé par le coefficient de détermination R^2 et R^2_{adj} , donnés par les équations (5) et (6) respectivement.

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{residuel}}{SS_{model} + SS_{residuel}} \quad (5)$$

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{SS_{residuel}/DF_{residuel}}{(SS_{model} + SS_{residuel})/(DF_{model} + DF_{residuel})} \quad (6)$$

Où SS est la somme des carrés et DF est le degré de liberté.

Conventionnellement si un facteur a un coefficient positif alors elle a effet synergique sur la réponse et si son coefficient est négatif alors elle a un effet antagoniste sur la réponse [38-40].

3 Résultats et discussions

3.1 Caractérisation de la biomasse

Le tableau suivant présente l'analyse immédiate et la densité des échantillons d'Acacia. Les résultats sont semblables à ceux rencontrés dans la littérature.

Matière volatile (%)	Carbone fixe (%)	Taux de cendres (%)	Densité apparente (kg/m ³)
74,35	23,34	2.3	867,8

Tableau 3 : Analyse immédiate et densité apparente de l'acacia

3.2 Résultats généraux

Le tableau 4 présente les résultats obtenus. Le rendement en charbon varie de 32,56% à 52,46% et la réactivité intrinsèque moyenne de 0,0132 à 0,02096 g/g.min.

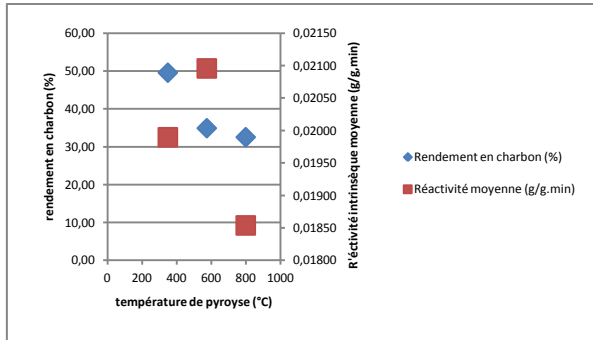
Température (°C)	Pression (Bars)	Rendement en charbon (%)	Réactivité intrinsèque moyenne (g/g.min)
350	1	49,58	0,01990
	3	50,75	0,01709
	6	52,46	0,01702
575	1	34,93	0,02096
	3	39,38	0,01802
	6	40,88	0,01541
800	1	32,56	0,01854
	3	32,78	0,01320
	6	33,92	0,01422

Tableau 4 : Influence de la température et de la pression de pyrolyse sur les caractéristiques du char d'acacia.

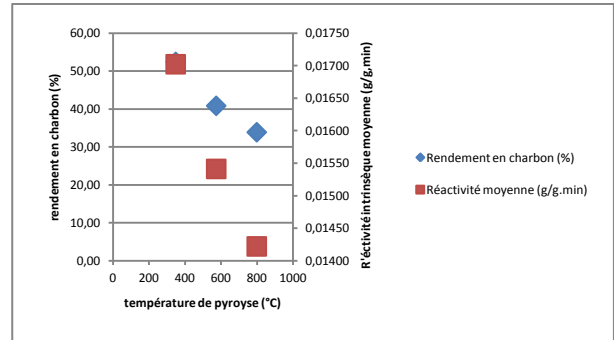
Le rendement en char le plus élevé soit 52,46% est obtenu pour une pyrolyse à une température de pyrolyse de 350°C et une pression de 6 bars. Tandis que le plus faible rendement soit de 32,56%, est obtenu pour une

pyrolyse à 800°C et une pression de 1 bar. La réactivité la plus élevée (soit 0,02096 g/g.min) est obtenu pour le char obtenu à une température de pyrolyse de 575°C et une pression de 1 bar. Tandis que la plus faible (soit de 0,0132 g/g.min) est obtenue pour une pyrolyse à 800°C et une pression de 3 bars.

Sur les figures (2) et (3) nous avons représenté l'influence de la température et la pression de pyrolyse sur le rendement en charbon et la réactivité intrinsèque du charbon. Sur l'ensemble des figures, une tendance de l'influence de ces paramètres sur le rendement en charbon apparait aisément. L'augmentation de la température de pyrolyse entraine une diminution du rendement en char (figure 2 (a) et (b)). Ces résultats sont en accord avec les nombreux travaux retrouvés dans la littérature [41-43]. L'augmentation de la température provoque la rupture de liaisons chimiques, ce qui conduit à la formation de matières volatiles qui se dégagent, avec pour conséquence une diminution progressive de la masse de l'échantillon.



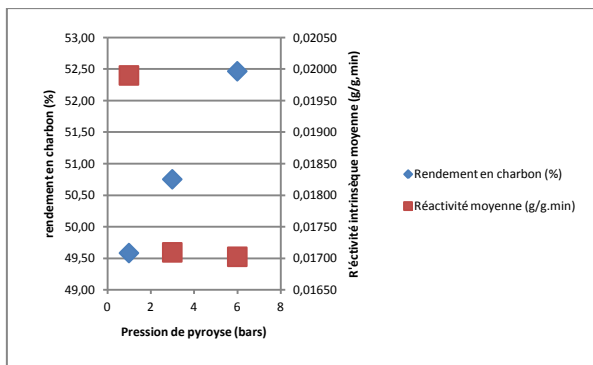
(a) Pression = 1 bar



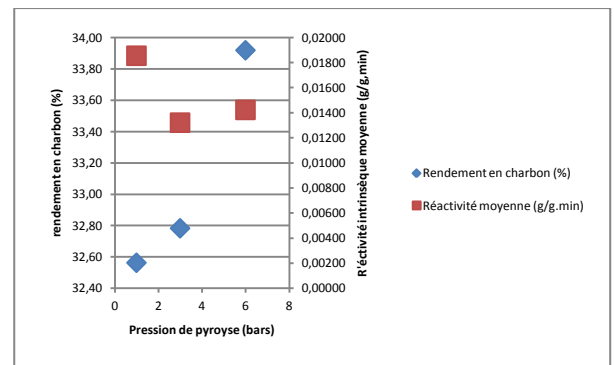
(b) Pression = 6 bars

Figure 2 : Influence de la température de pyrolyse sur le rendement en char et la réactivité intrinsèque moyenne du char.

De même, sur la figure 3 (a) et (b) on voit que l'augmentation de la pression entraine une augmentation du rendement en char. En effet, la pression augmente le temps de résidence des phases gazeuses dans la matrice solide. Les grosses molécules contenues dans cette phase gazeuse polymérisent en molécule plus stable, sous forme cristalline, appelé charbon secondaire.



(a) Température de pyrolyse de 350°C



(b) Température = 800°C

Figure 3 : Influence de la pression de pyrolyse sur le rendement en char et la réactivité intrinsèque moyenne du char.

Par contre sur les courbes on ne peut pas ressortir une tendance sur l'influence de la température et la pression sur la réactivité intrinsèque du charbon. Ceci peut être dû sans doute au niveau d'influence (second ou troisième degré) de ses paramètres et aussi une interaction entre les paramètres. La méthode de comparaison directe ne permettant pas de bien faire ressortir les influences d'où l'utilisation de méthode statistique qui permettent de ressortir ces différences.

3.3 Application de la MSR pour l'analyse de l'influence de la température et la pression sur le rendement en charbon et la réactivité intrinsèque du charbon.

Les données recueillies et représentées dans tableau 4 sont analysées par la méthode des surfaces de réponses (MSR). Les tableaux 5 et 6 représentent les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) appliquée. Les équations polynomiales représentant les fonctions réponses respectives Y_1 (rendement en charbon) et Y_2 (réactivité intrinsèque) sous forme codée sont données par les relations 7 et 8 ci dessous.

$$Y_1 = 37.85 - 8.92 * X_1 + 1.69 * X_2 + 4.03 * X_1^2 + 0.17 * X_2^2 - 0.38 * X_1 X_2 \quad (7)$$

$$Y_2 * 10^4 = 169.76 - 14.65 * X_1 - 21.25 * X_2 + 16.25 * X_1^2 + 17.83 * X_2^2 - 3.16 * X_1 X_2 \quad (8)$$

L'ANOVA teste la signification statistique de chacun des effets en comparant la moyenne quadratique par rapport à une estimation de l'erreur expérimentale. Les variables indépendantes (facteurs) sont données dans les

tableaux sous forme codées tel que : X_1 est valeur codée de la température et X_2 celle de la pression.

Dans le cas du rendement en charbon (tableau 5), 3 effets dont la température, la pression et leur interaction, ont des probabilités inférieures à 0,05, ce qui indique qu'ils sont significativement différents de zéro au niveau de confiance de 95,0%. Et d'autre part le R-carré indique que le modèle ajusté explique 98,3532% de la variabilité du rendement en charbon et le R-carré ajusté, qui est préférable pour comparer des modèles ayant des nombres différents de variables explicatives, vaut 97,1769%. Le facteur le plus significatif sur le rendement en charbon est la température de pyrolyse.

Source	Sommes des carrés	DDL	Moyenne quadratique	F-value	P-value (Prob>F)
X_1	477,577	1	477,577	368,18	0,0000
X_2	17,306	1	17,306	13,34	0,0081
X_1^2	40,3356	1	40,3356	31,10	0,0008
$X_1 X_2$	0,5776	1	0,5776	0,45	0,5260
X_2^2	0,00408284	1	0,00408284	0,00	0,9568
Erreur totale	9,07985	7	1,29712		
Total (corr)	551,366	12			

$$R^2 = 0,983532, R_{adj}^2 = 0,971769$$

Tableau 5 : Analyse de la variance pour le rendement en charbon

Source	Sommes des carrés	DDL	Moyenne quadratique	F-value	P-value (Prob>F)
X_1	1079,51	1	1079,51	14,13	0,0071
X_2	2703,0	1	2703,0	35,37	0,0006
X_1^2	854,187	1	854,187	11,18	0,0124
$X_1 X_2$	52,0562	1	52,0562	0,68	0,4364
X_2^2	451,718	1	451,718	5,91	0,0453
Erreur totale	534,908	7	76,4154		
Total (corr)	5343,46	12			

Tableau 6 : Analyse de la variance pour la réactivité intrinsèque moyenne du char

Pour la réactivité intrinsèque, le tableau (6) montrent que 4 effets ont des probabilités inférieures à 0,05, ce qui indique qu'ils sont significativement différents de zéro au niveau de confiance de 95,0%. L'interaction de la température de la pression n'est pas significative. La température et la pression ont des effets antagonistes sur la réactivité intrinsèque. Leur augmentation entraîne une réduction de cette dernière (coefficient négatif dans l'équation 8). Ce résultat est en parfaits accords avec la littérature. **Fermoso et al.** [44], **Kumar et Gupta** [23], rapportent que l'augmentation de la température de pyrolyse entraîne une réduction du nombre de site réactif due à une structure du charbon plus ordonnée et cristalline. Et cela induit une réduction de la réactivité du char. D'autre part **Cetin et al.**, rapportent que la pression affecte beaucoup plus la structure morphologique du char que ses autres propriétés [30, 31]. Une pression élevée engendre l'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la graphitisation dans la structure du charbon et une teneur élevée en oxygène, d'où une diminution de la réactivité.

4 Conclusion

Le rendement en charbon et la réactivité intrinsèque du charbon en gazéification au CO_2 sont largement déterminés par les paramètres de pyrolyse. Nous avons montré que la méthode des surfaces de réponses permet de quantifier et comparer l'effet de ses paramètres sur le rendement en charbon et sa réactivité intrinsèque. La température de pyrolyse a un effet plus important sur le rendement en charbon que sur sa réactivité. La pression de pyrolyse a un effet important sur la réactivité du charbon par rapport à la température de pyrolyse. Les charbons

Références

1. Gielen, D. and Y. Moriguchi, *CO₂ in the iron and steel industry: an analysis of Japanese emission reduction potentials*. Energy Policy, 2002. **30**(10): p. 849-863.
2. Söderman, J., H. Saxén, and F. Pettersson, *Future potential for biomass use in blast furnace ironmaking*, in *Computer Aided Chemical Engineering*, J. Jacek and T. Jan, Editors. 2009, Elsevier. p. 567-571.
3. Griessacher, T., J. Antrekowitsch, and S. Steinlechner, *Charcoal from agricultural residues as alternative reducing agent in metal recycling*. Biomass and Bioenergy, 2012. **39**(0): p. 139-146.
4. Xu, C. and D.-q. Cang, *A Brief Overview of Low CO₂ Emission Technologies for Iron and Steel Making*. Journal of Iron and Steel Research, International, 2010. **17**(3): p. 1-7.
5. *Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and*

- 2003/30/EC.
6. Fick, G., et al., *Using Biomass for Pig Iron Production: A Technical, Environmental and Economical Assessment*. Waste and Biomass Valorization, 2014. **5**(1): p. 43-55.
 7. Fick, G., O. Mirgaux, and F. Patisson, *Environmental assessment of biomass options for iron making*, in *Carbon Management Technology Conference, 7-9 February 2012, Orlando, Florida, USA*. 2012. p. 1-9.
 8. Ghanbari, H., M. Helle, and H. Saxén, *Process integration of steelmaking and methanol production for suppressing CO₂ emissions – A study of different auxiliary fuels*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012. **61**(0): p. 58-68.
 9. Gupta, R.C., *Woodchar as a sustainable reductant for ironmaking in the 21ST century*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2003. **24**(3-4): p. 203-231.
 10. Mathieson, J.G., et al., *Reducing Net CO₂ emissions Using Charcoal as a Blast Furnace Tuyere Injectant*. ISIJ international, 2012. **52**(8): p. 1489-1496.
 11. Mathieson, J.G., et al., *Potential for the use of biomass in the iron and steel industry*, in *Chemeca 2011 (39th : 2011 : Sydney, N.S.W.)*. 2011, Engineers Australia: Barton, A.C.T. p. [1065]-[1076].
 12. Norgate, T., et al., *Biomass as a source of renewable carbon for iron and steelmaking*. ISIJ international, 2012. **52**(8): p. 1472-1481.
 13. Norgate, T. and S. Jahanshahi, *Reducing the greenhouse gas footprint of primary metal production: Where should the focus be?* Minerals Engineering, 2011. **24**(14): p. 1563-1570.
 14. Norgate, T. and D. Langberg, *Environmental and Economic Aspects of Charcoal Use in Steelmaking*. ISIJ international, 2009. **49**(4): p. 587-595.
 15. Orth, A., N. Anastasijevic, and H. Eichberger, *Low CO₂ emission technologies for iron and steelmaking as well as titania slag production*. Minerals Engineering, 2007. **20**(9): p. 854-861.
 16. Suopajarvi, H. and T. Fabritius, *Towards More Sustainable Ironmaking – An Analysis of Energy Wood Availability in Finland and the Economics of Charcoal Production*. Sustainability, 2013. **5**(3): p. 1188-1207.
 17. Suopajarvi, H., E. Pongrácz, and T. Fabritius, *The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **25**(0): p. 511-528.
 18. Brito, J.O., *Reflexões sobre a qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico*. Piracicaba. IPEF, 1993: p. 6.
 19. Sampaio, R., *Conversao da biomassa em carvão vegetal - Situacao Atual com tendencias 2025 - Estudo prospectivo do setor siderurgico*. CGEE, 2008: p. 13.
 20. J. Doat and G. Petroff, *La carbonisation des bois tropicaux : essais de laboratoire et perspectives industrielles*. Revue Bois et Forêts des Tropiques, 1975(159): p. 55-72.
 21. Kiéthéga, J.-B., *La métallurgie lourde du fer au Burkina Faso*. 2009: Karthala Edition.
 22. Brazilian Association of Technical Standards, *NBR 11941 : Wood determination of basic density*. 2003: Rio de Janeiro, Brazil.
 23. Kumar, M. and R.C. Gupta, *Influence of carbonization conditions on the gasification of acacia and eucalyptus wood chars by carbon dioxide*. Fuel, 1994. **73**(12): p. 1922-1925.
 24. Chen, W.-H. and J.-S. Wu, *An evaluation on rice husks and pulverized coal blends using a drop tube furnace and a thermogravimetric analyzer for application to a blast furnace*. Energy, 2009. **34**(10): p. 1458-1466.
 25. DeGroot, W.F. and F. Shafizadeh, *Kinetics of gasification of Douglas Fir and Cottonwood chars by carbon dioxide*. Fuel, 1984. **63**(2): p. 210-216.
 26. Mermoud, F., et al., *Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles*. Fuel, 2006. **85**(10-11): p. 1473-1482.
 27. Ollero, P., et al., *The CO₂ gasification kinetics of olive residue*. Biomass and Bioenergy, 2003. **24**(2): p. 151-161.
 28. Tagutchou, J.P., *Gazéification du charbon de plaquette forestières: particules et lit fixe continu.*, in *Ecole doctorale ED 305: environnement, énergétique et génie de procédés*. 2008, Université Perpignan- Via Domitia: Perpignan. p. 242.
 29. Zhang, S.-Y., J.-P. Cao, and T. Takarada, *Effect of pretreatment with different washing methods on the reactivity of manure char*. Bioresource Technology, 2010. **101**(15): p. 6130-6135.
 30. Cetin, E., R. Gupta, and B. Moghtaderi, *Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity*. Fuel, 2005. **84**(10): p. 1328-1334.
 31. Cetin, E., et al., *Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars*. Fuel, 2004. **83**(16): p. 2139-2150.
 32. Gómez-Barea, A., P. Ollero, and R. Arjona, *Reaction-diffusion model of TGA gasification experiments for estimating diffusional effects*. Fuel, 2005. **84**(12-13): p. 1695-1704.
 33. Gómez-Barea, A., P. Ollero, and C. Fernández-Baco, *Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles. 1. Experimental Investigation*. Energy & Fuels, 2006. **20**(5): p. 2202-2210.
 34. Kumar, M., R.C. Gupta, and T. Sharma, *Influence of carbonisation temperature on the gasification of Acacia wood chars by carbon dioxide*. Fuel Processing Technology, 1992. **32**(1-2): p. 69-76.

35. Pereira, B.L., et al., *Influence of chemical composition of Eucalyptus wood on gravimetric yield and charcoal properties*. *BioResources*, 2013. **8**(3): p. 4574-4592.
36. Pereira, B.L.C., et al., *Quality of Wood and Charcoal from Eucalyptus Clones for Ironmaster Use*. *International Journal of Forestry Research*, 2012. **2012**: p. 8.
37. Rousset, P., et al., *Pressure effect on the quality of eucalyptus wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach*. *Fuel Processing Technology*, 2011. **92**(10): p. 1890-1897.
38. Azargohar, R. and A.K. Dalai, *Production of activated carbon from Luscar char: Experimental and modeling studies*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. **85**(3): p. 219-225.
39. Baçaoui, A., et al., *Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes*. *Carbon*, 2001. **39**(3): p. 425-432.
40. Kouotou, D., et al., *Optimization of Activated Carbons Prepared by and Steam Activation of Oil Palm Shells*. *Journal of Chemistry*, 2013. **2013**: p. 10.
41. Di Blasi, C., *Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009. **35**(2): p. 121-140.
42. Meng, X., et al., *Steam-O₂ Blown Circulating Fluidized-Bed (CFB) Biomass Gasification: Characterization of Different Residual Chars and Comparison of Their Gasification Behavior to Thermogravimetric (TG)-Derived Pyrolysis Chars*. *Energy & Fuels*, 2011. **26**(1): p. 722-739.
43. Struis, R.P.W.J., et al., *Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena*. *Chemical Engineering Science*, 2002. **57**(17): p. 3581-3592.
44. Fermoso, J., et al., *Co-gasification of different rank coals with biomass and petroleum coke in a high-pressure reactor for H₂-rich gas production*. *Bioresource Technology*, 2010. **101**(9): p. 3230-3235.