

玉米秸秆真空还原高品位软锰矿的工艺研究 及其动力学分析

王硕渊 张荣良* 吴昂基 张威 杨瑞祥 潘雯 高逸凡
(江苏科技大学 冶金工程学院 苏州 215600)

Vacuum Reduction of High-Grade Pyrolusite with Corn Stalk and Its Kinetic Rate Analysis

WANG Shuoyuan, ZHANG Rongliang*, WU Angji, ZHANG Wei, YANG Ruixiang, PAN Wen, GAO Yifan
(School of Metallurgical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Suzhou 215600, China)

Abstract High-grade pyrolusite was decreased via biomass vacuum pyrolysis with corn straw as a reductant. The effects of reduction temperature, reduction time, mass ratio of pyrolusite to corn stalks, and system residual pressure on the MnO yield were investigated. The results showed that when the reduction temperature was 873.15 K, the reduction time was 90 min, the mass ratio of pyrolusite to corn straw was 16.67%, and the residual pressure was 500 Pa, the yield of MnO could reach 92.5%. XRD results of the reducing slag indicate that the reduction process of pyrolusite with corn straw as the reductant successively experiences phase transformation of $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$. Within the temperature range of 723.15~973.15 K, the vacuum pyrolysis biomass reduction process of soft manganese ore is controlled by interface chemical reactions, with an apparent activation energy of 30.7929 kJ/mol. The kinetic equation of the reduction process is given by: $1-(1-\eta)^{(1/3)}=1.7e^{(3703.61/T)}t$.

Keywords Pyrolusite, Biomass, Vacuum pyrolysis, Reduction kinetics

摘要 以玉米秸秆为生物质还原剂,采用真空热解生物质技术对高品位软锰矿进行还原。研究了还原温度、还原时间、软锰矿与玉米秸秆质量比和系统残压对 MnO 产率的影响,结果表明在还原温度为 873.15 K、还原时间为 90 min、软锰矿与玉米秸秆质量比为 16.67%、系统残压 500 Pa 时, MnO 产率达到了 92.5%。不同温度下还原渣的 XRD 分析结果表明真空热解生物质还原软锰矿经历了 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的物相转变。在温度为 723.15~973.15 K 范围内,真空热解生物质还原软锰矿过程中, Mn 的还原受界面化学反应控制,还原反应的表现活化能为 30.7929 kJ/mol,还原过程中的动力学方程为: $1-(1-\eta)^{(1/3)}=1.7e^{(3703.61/T)}t$ 。

关键词 软锰矿 生物质 真空热解 还原动力学

中图分类号: TB79; TF792

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202406013

随着全球工业化进程的加快,对矿产资源的需求日益增长,尤其是对锰矿石的需求^[1]。锰作为我国重要的战略资源,广泛应用于钢铁、化工、电池制造等领域^[2-3]。软锰矿作为一种常见的锰矿石,其主要成分为二氧化锰(MnO_2),由于其结构疏松、反应活性较高,被认为是一种理想的锰源。而 MnO_2 可以稳定存在于酸性溶液或碱性溶液中,因此锰冶金

的本质是将软锰矿中难溶的四价锰(MnO_2)还原为易溶于酸的锰的低价氧化物(MnO)^[4-6]。

传统碳热还原软锰矿工艺一般需要在 973.15~1273.15 K 的温度下反应 2 h 以上才能够得到稳定的 MnO,存在还原温度高和能耗大的问题,且无法满足环保要求^[7-10]。而湿法冶金一般需要在 90℃ 以上、较低的 pH 值下反应 3~5 h^[11-12];存在着

收稿日期: 2024-07-01

基金项目: 江苏省研究生科研创新项目 (KYCX23_3870)

* 联系人: E-mail: zhangrljx19201@163.com

酸耗大、时间长和浸出效率低等问题,更加适用于低品位软锰矿的还原^[13-14]。

近年来,生物质能因其可持续性、环境兼容性、成本效益以及广泛的可获得性而受到了学术界的广泛关注。生物质在 573.15~1073.15 K 的温度下热解可以产生还原性挥发物(CO 、 H_2 、 CH_4)以及固定碳,因此被认为是一种优良的还原剂^[15];但生物质却存在着能量密度低的缺点,其热值通常只有煤炭的 1/3~1/2^[16-19]。而真空冶金作为一种新兴的环保冶金技术,通过在远低于标准大气压下进行冶金作业,可以有效降低还原温度,提高反应效率,减少反应中的副产物、分离沸点较低的杂质^[20-21]。

针对目前软锰矿的处理方法,本研究提出真空热解生物质还原软锰矿,以玉米秸秆为生物质还原剂,采用真空还原的方法,在真空环境下热解玉米秸秆产生的还原性气体和固定碳还原软

锰矿,从而弥补生物质热值低的缺点,实现在较低温度下有效地将软锰矿中 MnO_2 还原为 MnO 的目的。

1 实验

1.1 实验原料

本研究选取湖南青冲锰业有限公司提供的软锰矿作为主要实验原料,软锰矿的主要化学成分、物相和形貌分析分别如表 1、图 1 和图 2 所示。由表 1 可知,软锰矿中含锰量为 40.02%,属于高品位软锰矿。软锰矿主要由 Mn、Fe、Al、Si、K、Ca、Ti、Zn 8 种元素组成,这 8 种元素的质量分数总和为 57.11%。由图 1 可以看出,软锰矿中的主要物相为 MnO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、 $\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 等。由图 2 可以看出软锰矿的微观结构呈现颗粒状,表面结构光滑且致密。

表 1 软锰矿主要化学成分/%

Tab. 1 Composition analysis of pyrolusite/%

元素	Mn	Fe	Al	Si	K	Ca	Ti	Zn
含量	40.02	6.58	4.86	4.15	0.98	0.32	0.10	0.10

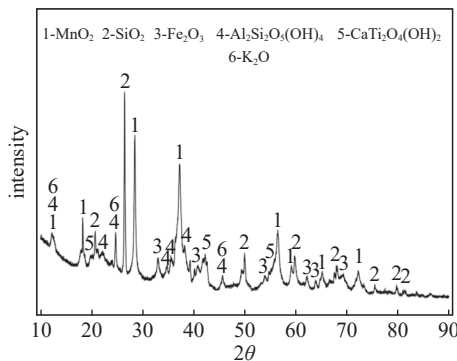


图1 软锰矿的 XRD 分析

Fig. 1 XRD analysis of pyrolusite

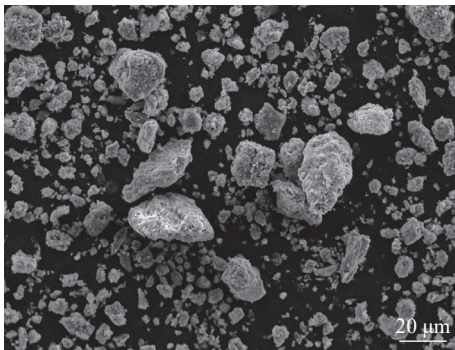


图2 软锰矿的 SEM 分析

Fig. 2 SEM image of pyrolusite

选取江苏省连云港市某农产品加工厂的玉米秸秆作为生物质还原剂。实验前将玉米秸秆粉碎成粉末,并筛分至 200 目,再在 80℃ 下干燥 2 h,分析其主要化学成分,结果如表 2 所示。由表可知,玉米秸秆主要由 C、H、O、N、S 五种元素组成,其中 C、H、O 占原料重量的 98.82%,其中 C 的含量达到了 45.80%,因此,可以推断玉米秸秆对软锰矿有着较好的还原效果。

1.2 实验仪器与设备

实验仪器与设备主要为:SK-2-10 型管式电阻炉,2XZ-I 型旋片式真空泵,DP-AF(真空)精密数字压力计,TCE-II 型智能温度控制器,电加热的真空室(自制,由热电偶控温)。

1.3 实验方法

称取一定质量的软锰矿与玉米秸秆,加入少量的质量分数为 15% 的 Na_2SiO_3 溶液,将软锰矿与玉米秸秆混合均匀,采用油压式粉末压片机将混匀后的物料压块,压块后进行干燥。将真空室以 20℃/min 的升温速率升温至目标温度,再将上述干燥后的物料置于真空室中,抽真空,开始计算还原

表 2 玉米秸秆成分分析/%

Tab. 2 Composition analysis of corn straw/%

元素	C	H	O	N	S
含量	45.80%	6.32%	46.60%	1.18%	0.10%

时间,还原结束后,取出物料,称重、取样,并测定还原渣中 Mn^{2+} 的含量,然后按照式(1)计算 MnO 产率 η 。

$$\eta = \frac{m}{M} \quad (1)$$

其中, m 为还原渣中 Mn^{2+} 的质量, M 为软锰矿中 Mn^{4+} 的质量。其中 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 含量检测均采用硝酸铵(NH_4NO_3)法(GB/T1506-2016)。

软锰矿和还原渣采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析,采用 JSM-6510 LA 型扫描电镜进行形貌分析。

2 实验结果与讨论

根据玉米秸秆的元素分析结果,在模拟过程中将生物质看作为 $\text{CH}_{1.76}\text{O}$,在 500 Pa 的残压下,温度范围为 298.15 K~1473.15 K,对其可能产生的热解气体进行模拟。结果如图 3 所示。

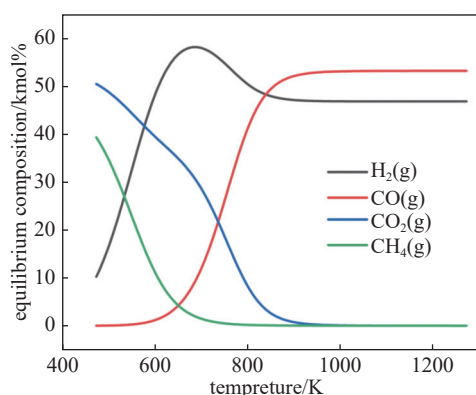


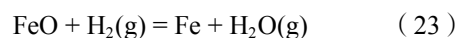
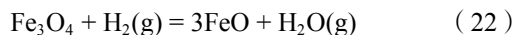
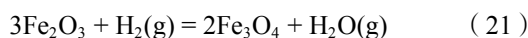
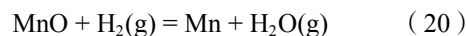
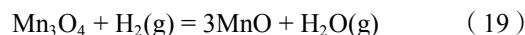
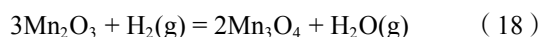
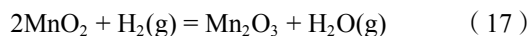
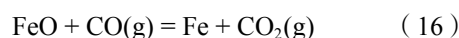
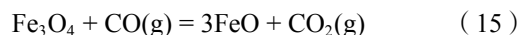
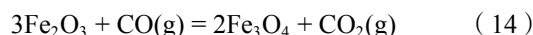
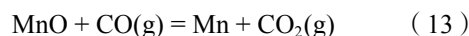
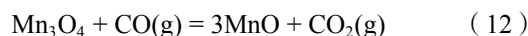
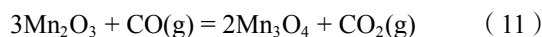
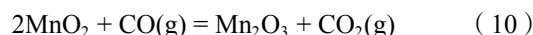
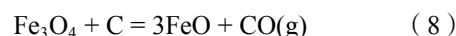
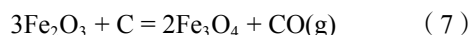
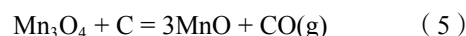
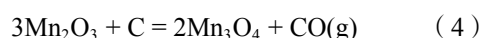
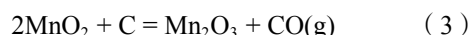
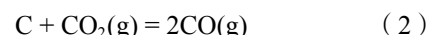
图3 真空热解玉米秸秆气体主要成分演变规律

Fig. 3 Evolution of main components of corn stalk gas during vacuum pyrolysis

由图可知,真空热解玉米秸秆生成的气体有 H_2 、 CO 、 CH_4 和 CO_2 ,随着热解温度的升高,生成的 CO 和 H_2 含量逐渐增加,而 CO_2 和 CH_4 的含量逐渐降低,当温度升高至 700 K 时, H_2 的平衡含量达到峰值, CH_4 开始趋于稳定,且含量几乎为 0;当温度升高至 800 K 时, CO 、 CO_2 和 H_2 均开始趋近于稳定,此时 CO 的平衡含量要明显高于 H_2 的平衡含量; CO_2 和 CH_4 的平衡含量趋近于 0;因此,可以认为在还原温度范围 723.15~973.15 K,起主要作用的还原

性气体是 CO 和 H_2 。

由于生物质真空热解产生的还原性组分为固定碳以及 CO 、 H_2 等还原性气体^[22],因此,真空热解生物质还原软锰矿过程中发生的主要化学反应为:



由上述反应可知,真空热解生物质还原软锰矿是由多个复杂的固-固和气-固多相反应过程组成。

2.1 不同因素对 MnO 产率的影响

影响 MnO 产率主要有还原温度、还原时间、还原剂与软锰矿质量比和系统残压等因素。

2.1.1 还原温度对 MnO 产率的影响

在还原剂与软锰矿质量比为 16.67%,还原时间

为 90 min, 系统残压为 500 Pa, 原料混合物压块截面直径分别为 20 mm、25 mm 和 30 mm 的条件下, 考察温度对 MnO 产率的影响, 结果如图 4 所示。由图可知, 在温度范围为 723.15~973.15 K 内, 随着温度的升高, MnO 产率明显增大, 这是由于温度的升高, 加快了还原过程中的反应速率, 同时使得真空热解生物质产生的还原性成分分子运动更加剧烈, 碰撞频率和能量显著增加, 使得更多的分子可以跨过反应壁垒, 从而促进反应的进行。且随着截面直径的增大, MnO 产率逐渐降低, 这是因为真空热解玉米秸秆产生的还原性成分在截面直径较小样品中的还原扩散路径较短, 有利于还原性挥发物与软锰矿充分接触。且截面直径小的样品在高温条件下更快达到反应温度, 从而加快了还原反应。当温度升高至 873.15 K 后, MnO 产率增加幅度减缓, 继续升高温度对 MnO 产率影响程度较小。因此选取最佳还原温度为 873.15 K。

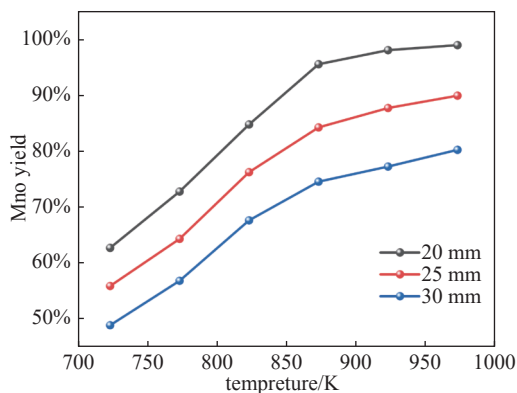


图4 还原温度对 MnO 产率的影响

Fig. 4 Effect of reduction temperature on MnO yield

2.1.2 还原时间对 MnO 产率的影响

在还原剂与软锰矿质量比为 16.67%, 还原温度为 873.15 K, 系统残压为 500 Pa 时, 考察还原时间对 MnO 产率的影响, 结果如图 5 所示。由图可知, 在 30~120 min 的还原时间内, 随着还原时间的延长, 不同压块截面面积(20 mm~30 mm)的原料混合物中 MnO 产率曲线整体均呈现迅速上升的趋势。这是因为随着时间的延长, 真空热解生物质产生的还原性成分含量逐渐增加, 不断与软锰矿发生反应, 使得 MnO 产率迅速提高。当还原时间超过 90 min 以后, 继续延长还原时间, MnO 产率增大幅度减小, 这是因为还原性成分含量此时已经趋于饱和, 不再有明显变化。因此, 选取最佳还原时为 90 min。

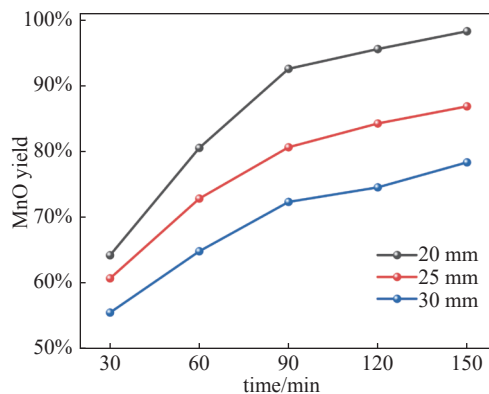


图5 还原时间对 MnO 产率的影响

Fig. 5 Effect of reduction time on MnO yield

2.1.3 还原剂与软锰矿质量比对 MnO 产率的影响

在还原温度 873.15 K、还原时间 90 min、残压 500 Pa 的条件下考察还原剂与软锰矿质量比对 MnO 产率的影响, 结果如图 6 所示。还原剂与软锰矿质量比在 12%~18% 的范围内, MnO 产率随着还原剂与软锰矿质量比的增大而升高, 这是因为随着还原剂与软锰矿质量比的增大, 生物质真空热解产生的还原性成分含量增加, 从而加快反应速率, 使 MnO 产率升高。当还原剂与软锰矿质量比达到 16.67% 后, MnO 产率增大幅度减缓。因此选取最佳还原剂与软锰矿质量比为 16.67%。

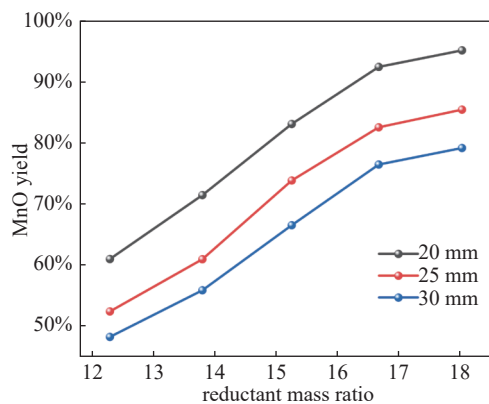


图6 还原剂与软锰矿质量比对 MnO 产率的影响

Fig. 6 Effect of mass ratio between reducing agent and pyrolysis on MnO yield

2.1.4 系统残压对 MnO 产率的影响

在还原温度 873.15 K、还原时间 90 min、还原剂与软锰矿质量比为 16.67% 的条件下, 考察系统残压对 MnO 产率的影响, 结果如图 7 所示。在系统残压范围为 20 Pa~1500 Pa 的范围内, MnO 产率随着系统残压的升高而降低。当系统残压由 20 Pa

升高至 500 Pa 时, MnO 产率缓慢减小。但当系统残压升高至 500 Pa 后, MnO 产率减小程度迅速增大。这是因为随着系统残压的升高, 还原系统中的气体分子的碰撞速率降低, 使得反应速率减缓。此外, 较高的系统残压条件下, 反应体系中残留的氧组分会与已经还原的 MnO 反应, 形成锰的高价态氧化物, 从而进一步降低了 MnO 产率。因此选取最佳系统残压为 500 Pa。

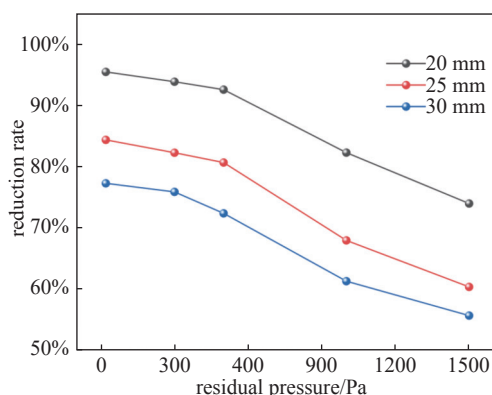


图7 系统残压对 MnO 产率的影响

Fig. 7 Effect of system residual pressure on MnO yield

2.2 还原渣的 XRD 分析

利用 XRD 分析不同还原温度下还原渣中的物相组成, 系统研究真空热解玉米秸秆还原软锰矿的机理。

当还原时间为 90 min、还原剂与软锰矿的质量比为 16.67%、原料混合物压块截面直径为 20 mm、系统残压为 500 Pa 时, 还原温度范围为 723.15~973.15 K 的还原渣的 X 射线衍射图如图 8 所示。

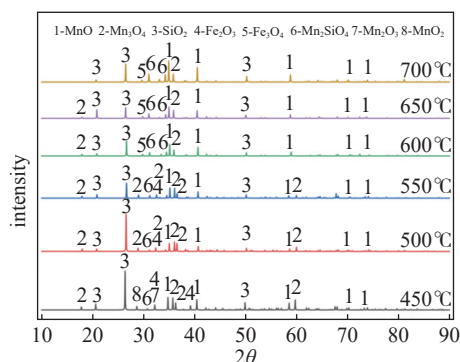


图8 不同温度下还原渣的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of reduction slag at different temperatures

由图可知, 在温度范围为 723.15~973.15 K, 对比标准 PDF 卡片, 还原渣中均出现了 MnO。当还原温度为 723.15 K 时, 还原渣中还有少量未被完全

还原的 MnO_2 、 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 , 且衍射图谱上出现了许多杂峰, 经与标准 PDF 卡片对比, 这些杂峰主要是未被完全还原的 Mn_3O_4 。当温度升至 773.15 K 时, MnO_2 和 Mn_2O_3 的衍射峰完全消失, Mn_3O_4 的衍射峰增多, MnO 的衍射峰强度显著增强, 这是因为随着还原温度的增加, 有利于 MnO_2 向低价态氧化物转变。当温度增加到 873.15 K 时, MnO 的衍射峰强度较高, 衍射峰较为尖锐, 杂峰几乎完全消失。这表明温度达到 873.15 K 时, MnO 的结晶度较好且 MnO 产率较高。

以上还原渣的 X 射线衍射分析结果表明: 真空热解玉米秸秆还原软锰矿的还原过程依次经历了 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的物相转变。

2.3 真空热解生物质还原软锰矿动力学分析

2.3.1 还原动力学模型

在真空条件下, 对玉米秸秆与软锰矿的混合物进行热解处理时, 主要发生的化学反应包括软锰矿中二氧化锰 (MnO_2) 与热解生物质产生的还原性气体 (CO 、 H_2) 及残留的固定碳之间的气-固相还原反应和固-固相还原反应。根据“收缩核模型”和扩散理论^[23];

(1) 在忽略外部气体可以通过软锰矿气相边界层向软锰矿内部扩散;

(2) 软锰矿内部各向同性, 软锰矿中的 MnO_2 分布均匀;

(3) 忽略气体在压块内部扩散对整个还原过程的影响;

(4) 反应前后软锰矿粉粒径不变。

真空热解生物质还原软锰矿可能的限制性环节有界面化学反应和扩散环节。在还原过程中具体的动力学方程见表 3。其中, η 为 MnO 的产率; k 为速率常数; t 为还原时间。

表 3 收缩核模型控制方程

Tab. 3 Governing equations of the shrinking core model

控制环节	速率方程	式编号
界面化学反应	$1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{3}} = kt$	(24)
内扩散	$1 - \frac{2\eta}{3} - (1 - \eta)^{\frac{2}{3}} = kt$	(25)
外扩散	$\left[1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = kt$	(26)

2.3.2 Mn 的还原动力学分析

根据还原温度分别为 723.15、773.15、823.15、

873.15、923.15 和 973.15 K 下的 MnO 产率实验数据(图 9(a)), 用表 3 中不同控制速率方程作图, 分

别对三个速率方程进行拟合, 结果分别如图 9(b)~9(d)所示。

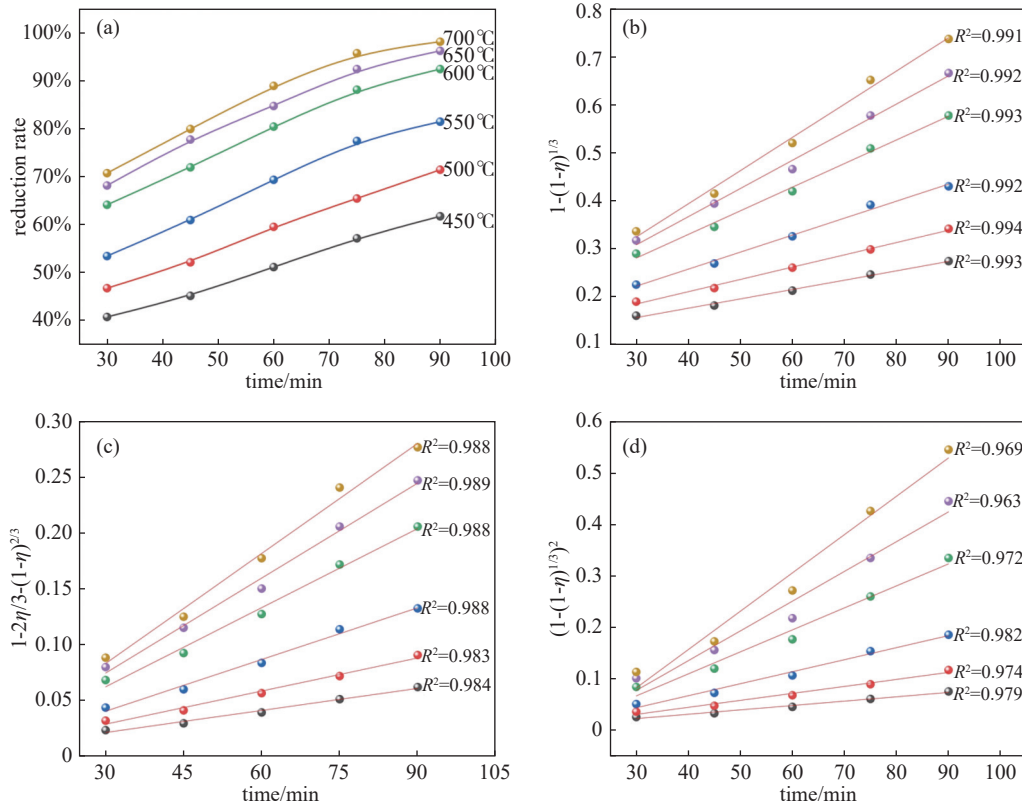


图9 Mn 的还原动力学分析。(a)不同温度下的 MnO 产率, (b)不同温度下 $1-(1-\eta)^{1/3}$ 与时间 t 的关系, (c)不同温度下 $1-\frac{2\eta}{3}-(1-\eta)^{2/3}$ 与时间 t 的关系, (d)不同温度下 $[1-(1-\eta)^{1/3}]^2$ 与时间 t 的关系

Fig. 9 Reduction kinetics analysis of Mn. (a) MnO yield at different temperatures, (b) relationship between $1-(1-\eta)^{1/3}$ and time at different temperatures, (c) relationship between $1-\frac{2\eta}{3}-(1-\eta)^{2/3}$ and time at different temperatures, (d) relationship between $[1-(1-\eta)^{1/3}]^2$ and time at different temperatures

考虑到真空热解生物质还原软锰矿的过程中, Mn 的还原过程主要在 30 min~90 min 之内, 因此选取 30 min~90 min 时间范围对 Mn 的还原过程进行动力学分析。

由图可知, 当温度范围在 723.15~973.15 K 范围内, 其中式(24)拟合效果最好, R^2 值均达到了 0.99 以上, 最接近于 1, 拟合效果非常好。而式(25)拟合的 R^2 值在 0.98~0.99 之间, 拟合效果好; 式(26)的拟合效果 R^2 值处于 0.963~0.982 之间, 拟合效果较好。因此, 可以认为在真空热解玉米秸秆还原软锰矿的过程中, MnO_2 被还原成氧化锰 MnO 的过程主要受到界面化学反应的控制。

2.3.3 还原动力学参数的计算

由图 9(b)中的线性关系, 用线性回归方程可以

分别得到不同温度的反应速率常数 k , 按 Arrhenius 方程:

$$k = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (27)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (28)$$

式中, E 为表观活化能(J/mol), A 为指前因子(S^{-1}), R 为理想气体常数 J/(mol·K), T 为开尔文温度(K)。

以 $\ln k$ 对 $T^{-1}/10^{-3}$ 作图, 得到图 10 所示的直线。

由图 10 可知, 界面化学反应控制回归方程为 $\ln k = -3.70361T^{-1} - 1.13$, 根据 Arrhenius 公式计算可以得出表观活化能为 30.7929 kJ/mol。因此, 由式(24)和式(27)可知, 真空热解生物质还原软锰矿中, Mn 的还原反应动力学方程为:

$$1-(1-\eta)^{1/3} = Ae^{\frac{E}{RT}} t \quad (29)$$

将 $E=30.7929 \text{ KJ/mol}=307929 \text{ J/mol}$ 、 $R=8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ 代入式(29)得到式(30):

$$1-(1-\eta)^{\frac{1}{3}} = Ae^{\frac{30792.9}{8.314T}t} \quad (30)$$

将上述实验数据代入式(30)求得 A 的平均值为 1.7。因此,根据研究结果,真空热解生物质还原软锰矿中, Mn 的还原动力学方程可以表述为:

$$1-(1-\eta)^{\frac{1}{3}} = 1.7e^{\frac{3703.61}{T}t} \quad (31)$$

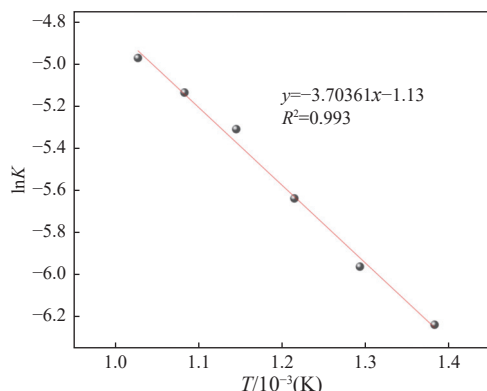


图10 界面化学反应控制方程的 Arrhenius 图

Fig. 10 Arrhenius diagram for control equation of interfacial chemical reaction

3 结论

(1)真空热解玉米秸秆生物质还原软锰矿时,还原温度、还原时间、还原剂与软锰矿质量比和系统残压对 MnO 产率均有不同程度的影响。在还原温度 873.15 K, 还原时间 120 min, 还原剂与软锰矿质量比 16.67%, 系统残压 500 Pa 的条件下, MnO 产率达到 92.5%。

(2)真空热解玉米秸秆还原软锰矿的过程依次经历了 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的物相转变过程。采用真空热解玉米秸秆还原软锰矿工艺,能够有效地将软锰矿中的 MnO_2 还原成 MnO , 且得到的 MnO 结晶度较好。

(3)真空热解生物质还原软锰矿过程中, Mn 的还原受界面化学反应控制, 还原反应的表观活化能为 30.7929 KJ/mol, 其动力学方程为: $1-(1-\eta)^{(1/3)} = 1.7e^{(3703.61/T)t}$ 。

参 考 文 献

[1] He H, Cao J, Duan N. Analytical and mineralogical study of a Ghana manganese ore: Quantification of Mn speciation and effect of mechanical activation[J]. *Chemosphere*, 2016, 162: 8-15

[2] Behera A, Patel P, Ghosh A, et al. Pyrometallurgical processing of manganese ore[J]. *Engineering Research Express*, 2024, 6(3): 035010

[3] Li K, Chen J, Peng J, et al. Efficient improvement for dissociation behavior and thermal decomposition of manganese ore by microwave calcination[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 260: 121074

[4] Ju J, Feng Y, Li H, et al. High-efficiency and environment-friendly separation and recovery of manganese from braunite via the ammonium sulfate roasting-water leaching process: Behavior and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143218

[5] Sinha M, Purcell W. Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 187: 168-186

[6] Wu H, Feng Y, Li H, et al. Co-recovery of manganese from pyrolusite and gold from carbonaceous gold ore using fluidized roasting coupling technology[J]. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 2020, 147: 107742

[7] Chen G, Jiang C, Liu R, et al. Leaching kinetics of manganese from pyrolusite using pyrite as a reductant under microwave heating[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 277: 119472

[8] Li T. Technology of low grade pyrolusite ore reduction process and recent advances[J]. *China's Manganese Industry*, 2008, 2: 143-144

[9] Yang C, Duan X, Zhang X, et al. Acid-free extraction of manganese from pyrolusite tailings by in situ redox interaction with waste copperas[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 169: 149-158

[10] Zhang Y, Liang Y, Li S, et al. A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades[J]. *Fuel*, 2023, 347: 128461

[11] Wang R, Gao P, Yuan S, et al. Precise regulation of the phase transformation for pyrolusite during the reduction roasting process[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2024, 31(1): 81-90

[12] Xue Z, Feng Y, Li H, et al. Extraction of various valuable elements from oceanic manganese nodules using coal gasification slag via reduction roasting-acid leaching process[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, 129: 390-402

[13] Ju J, Feng Y, Li H, et al. Efficient extraction of manganese from low-grade pyrolusite by a sawdust pyrolysis

- reduction roasting-acid leaching process[J]. *Jom*, 2022, 74(5): 1978–1988
- [14] Lin S, Gao L, Yang Y, et al. Dielectric properties and high temperature thermochemical properties of the pyro-lusite-pyrite mixture during reduction roasting[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6): 13128–13136
- [15] Cheng Z, Zhu G, Zhao Y. Study in reduction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 96(1-2): 176–179
- [16] Biswas S, Sharma D. A review on the co-processing of biomass with other fuels sources[J]. *International Journal of Green Energy*, 2021, 18(8): 793–811
- [17] Jiang K, Xing R, Luo Z, et al. Pollutant emissions from biomass burning: A review on emission characteristics, environmental impacts, and research perspectives[J]. *Particuology*, 2024, 85: 296–309
- [18] Meng S, Li W, Li Z, et al. Recent progress of the transition metal-based catalysts in the catalytic biomass gasification: A mini-review[J]. *Fuel*, 2023, 353: 129169
- [19] Park S, Song J, Lee W. et al. Advances in biomass-derived electrode materials for energy storage and circular carbon economy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144234
- [20] Ji W, Xie K, Yan S. Separation and recovery of heavy metals zinc and lead from phosphorus flue dust by vacuum metallurgy[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 294: 113001
- [21] Lu S, Li J, Chen D, et al. A novel process for silver enrichment from Kaldos smelting slag of copper anode slime by reduction smelting and vacuum metallurgy[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 261: 121214
- [22] Zhang H, Zhu G, Yan H, et al. The mechanism on biomass reduction of low-grade manganese dioxide ore[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2013, 44(4): 889–896
- [23] Zhang R, Li X. Kinetics simulation of Zn extraction from dust dried in blast furnace by carbothermic reduction in vacuum[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2014, 34(1): 53–57