

ПРОИЗВОДЊА НАНОПРАХОВА ТИТАНИЈУМ
ДИОКСИДА ИЗ ЦРВЕНОГ МУЉА

PRODUCTION OF TITANIUM DIOXIDE
NANOPOWDERS FROM RED MUD

DOI: 10.5937/RG2402007S

Оригинални научни рад

Original Scientific Paper

Срећко Стопић¹
Душко Костић^{1,5}
Ненад Николић²
Драгана Животић³
Милена Росић⁴
Митар Перушић⁵
Bernd Friedrich¹

Srećko Stopic¹
Duško Kostić^{1,5}
Nenad Nikolić²
Dragana Životić³
Milena Rosić⁴
Mitar Perušić⁵
Bernd Friedrich¹

¹IME Институт за процесну металургију и рециклирање метала, RWTH Ахен Универзитет, Технички Универзитет Рајне Вестфалије, Ахен, Немачка;

¹IME Institute for Process Metallurgy and Recycling, RWTH Aachen University, Aachen, Germany

²Институт за мултидисциплинарна истраживања, Универзитет у Београду, Београд, Србија

²Institute for Mutlidisciplinary Research, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

³Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Београд, Србија

³Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

⁴Институт за нуклеарне науке „Винча“, Београд, Србија

⁴“Vinča” Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia

⁵Технолошки факултет Зворник, Универзитет у Источном Сарајеву, Зворник, Република Српска, Босна и Херцеговина

⁵Faculty of Technology Zvornik, University of East Sarajevo, Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina

SStopic@metallurgie.rwth-aachen.de

SStopic@metallurgie.rwth-aachen.de

Примљен 27 септембра 2024; Рецензиран 9 децембра 2024; Прихваћен 9 децембра 2024.
Received 27 Septembre, 2024; Received in revised 9 Decembre 2024; Accepted 9 Decembre 2024

Сажетак: Црвени муљ, као нуспроизвод алуминијумске индустрије, представља значајан еколошки проблем збој свој хемијској састава и количина које се генеришу. Ова студија истражује могућности његове валоризације кроз вишестепањени процес који укључује редукцију, лужење са пречишћавањем раствора и ултрасоничну спреј пиролизу (USP). У првом кораку, црвени муљ пролази кроз карбојтермалну редукцију, током које се оксиди метала трансформишу у металну фазу и шљаку. У другом кораку, шљака се подвргава лужењу при различитим условима односно температуре реакције, концентрације киселине, што омогућава издвајање титанијума у облику титанијум окси-сулфата и других метала. На крају, након пречишћавања раствора коришћењем преципитације или солвент екстракције ултрасонична спреј пиролиза користи титанијум окси-сулфат ($TiOSO_4$) за синтезу нанопрахова титанијум диоксида (TiO_2). Овај материјал не само да доприноси смањењу отпада, већ и производи материјале високе вредности који имају широку примену у индустрији.

Кључне ријечи: ЦРВЕНИ МУЉ, РЕДУКЦИЈА, ЛУЖЕЊЕ, УЛТРАСОНИЧНА СПРЕЈ ПИРОЛИЗА

Abstract: Red mud, byproduct of the aluminum industry, poses a significant environmental problem due to its chemical composition and the large quantities generated. This study explores the potential for its valorization through a multi-step process that includes reduction, leaching with acid solution, purification, and ultrasonic spray pyrolysis (USP). In the first step, red mud undergoes carbothermal reduction, during which metal oxides are transformed into metal phase and slag. In the second step, the slag is subjected to leaching under various conditions, including changes in pressure, temperature, and acid concentration, which allows the recovery of titanium in the form of titanium oxysulfate and other metals. Finally, after purifying the solution using precipitation or solvent extraction, ultrasonic spray pyrolysis is used to synthesize titanium dioxide (TiO_2) nanopowders from titanium oxysulfate (TiOSO_4). This integrated approach not only reduces waste but also produces high-value materials with broad industrial applications.

Keywords: RED MUD, REDUCTION, LEACHING, ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS

УВОД

Црвени муљ, индустријски отпад који настаје као нуспроизвод у производњи алуминијума, представља велики еколошки изазов због свог високог алкалног садржаја и присуства токсичних метала. Традиционалне методе управљања овим отпадом, као што су одлагање у депонијама или коришћење у грађевинским материјалима, показале су се као недовољно ефикасне и неприкладне за широку примјену, посебно када се разматра обим његове производње и дугорочне еколошке последице. Потребна су иновативна рјешења која би омогућила ефикасно искориштавање црвеног муља, уз минималан негативан утицај на животну средину [1].

Разматране су различите методе за обраду црвеног муља, али су многе технички комплексне, скупе или не пружају задовољавајуће резултате у смислу издвајања корисних материјала. У том контексту, истраживање усмјерено на његову редукцију, лужење и примјену напредних техника попут ултрасоничне спреј пироллизе (USP) нуди нове могућности. Управо оваква комбинација процеса пружа не само издвајање кључних елемената попут титанијума, гвожђа и алуминијума, већ и смањење негативног утицаја на околину [2], [3], [4].

Карботермичка редукција је истакнут процес у металургији за издвајање метала из њихових оксида користећи угљеник као редукционо средство. Ова метода је посебно значајна у редукцији железних оксида, што је кључни корак у производњи гвожђа и челика. Основни принцип карботермичке редукције подразумијева интеракцију између угљеника, обично у обли-

INTRODUCTION

Red mud, an industrial waste generated as a byproduct in aluminum production, poses a significant environmental challenge due to its high alkaline content and the presence of toxic metals. Traditional methods for managing this waste, such as landfill disposal or use in construction materials, have proven inadequate and unsuitable for widespread application, especially given the scale of its production and the long-term ecological consequences. Innovative solutions are needed to enable the efficient utilization of red mud with minimal negative environmental impact [1].

Various methods for red mud processing have been considered, but many are technically complex, costly, or fail to deliver satisfactory results in terms of recovering useful materials. In this context, research focused on its reduction, leaching, and the application of advanced techniques like ultrasonic spray pyrolysis (USP) offers new possibilities. Such a combination of processes enables not only the recovery of key elements like titanium, iron, and aluminum but also a reduction in the environmental footprint [2], [3], [4].

Carbothermal reduction is a well-established process in metallurgy for extracting metals from their oxides using carbon as a reducing agent. This method is particularly important for the reduction of iron oxides, which is a crucial step in the production of iron and steel. The basic principle of carbothermal reduction involves the interaction between carbon, usually in the form of coke or charcoal, and metal oxides at elevated temperatures, leading to the

ку коксног угља или дрвеног угља, и металног оксида на повишеним температурама, што доводи до формирања угљен-моноксида (CO) или угљен-диоксида (CO₂) и метала [5], [6].

У контексту железних оксида, карботермичка редукција првенствено циља хематит (Fe₂O₃) и магнетит (Fe₃O₄), који су најзаступљеније железне руде. Процес се изводи у високој пећи, гдје се смјеса жељезне руде, кокса и кречњака загријава на температуре око 1500°C. Реакције се одвијају у неколико фаза. У почетку се хематит редукује у магнетит [7], [8]:



Затим магнетит се редукује до вустита (FeO) [7]:



Коначно вустит се редукује до металног жељеза (гвожђа) [7]:



Ове реакције су ендотермне и захтијевају значајан унос топлоте, која се обезбјеђује сагоријевањем кокса у присуству топлог ваздуха. Угљен-моноксид који настаје у овим реакцијама дјелује као редукцијско средство, додатно побољшавајући ефикасност редукције. Овај низ реакција је кључан за производњу сировог жељеза, које садржи угљеник и друге нечистоће и који се накнадно рафинише да би се добио челик. Сличан механизам је присутан и код редукције црвеног муља, јер је црвени муљ углавном састављен од железно(III) оксида, слично као железна руда [9].

Ефикасност карботермичке редукције црвеног муља зависи од неколико фактора, укључујући реактивност извора угљеника, температуру и притисак унутар пећи, те физичке карактеристике црвеног муља. Оптимални услови морају бити одржавани како би се осигурала потпуна редукција и смањило формирање непожељних нуспроизвода, попут троска, која се састоји од нечистоћа и топитеља [10].

formation of carbon monoxide (CO) or carbon dioxide (CO₂) and the production of the metal [5], [6].

In the context of iron oxides, carbothermal reduction primarily targets hematite (Fe₂O₃) and magnetite (Fe₃O₄), which are the most abundant iron ores. The process is carried out in a blast furnace, where a mixture of iron ore, coke, and limestone is heated to temperatures around 1500°C. The reactions occur in several stages. Initially, hematite is reduced to magnetite [7], [8]:

Then, magnetite is reduced to wustite (FeO) [7]:

Finally, wustite is reduced to metallic iron [7]:

These reactions are endothermic and require a significant heat input, which is supplied by burning coke in the presence of hot air. The carbon monoxide produced in these reactions acts as a reducing agent, further enhancing the reduction efficiency. This series of reactions is crucial for the production of pig iron, which contains carbon and other impurities, and is subsequently refined to produce steel. A similar mechanism is present in the reduction of red mud, as red mud is mainly composed of iron (III) oxide, similar to iron ore [9].

The efficiency of carbothermal reduction of red mud depends on several factors, including the reactivity of the carbon source, the temperature and pressure within the furnace, and the physical characteristics of the red mud. Optimal conditions must be maintained to ensure complete reduction and minimize the formation of undesirable byproducts, such as slag, which consists of impurities and fluxes [10].

Са термодинамичке тачке гледишта, изводљивост ових реакција одређује промена Гибсове слободне енергије, која постаје повољнија на вишим температурама. Кинетика такође игра кључну улогу, јер дифузија реактаната и продуката кроз чврсте и растопљене фазе може утицати на укупну брзину реакције. Стога су дизајн и рад електrolучне пећи кључни за максимизацију ефикасности карботермичког редукционог процеса [9], [11].

Међутим, изазови остају у оптимизацији карботермичке редукције црвеног муља. То укључује управљање високом потрошњом енергије због повишених температура које су потребне, осигуравање ефикасног издвајању свих драгоцјених метала и суочавање са потенцијалним емисијама CO и CO₂. [10], [12].

ЛУЖЕЊЕ

Лужење је процес који се користи у различитим индустријама за издвајање корисних компоненти из чврстих материјала растварањем у течном растварачу. Ова метода је посебно заступљена у рударству, гдје се користи за издвајање метала из руда. Основни принцип укључује контакт чврстог материјала с растварачем који селективно раствара жељене састојке, остављајући иза себе нежељене остатке.

Процес лужења може се изводити у различитим конфигурацијама, као што су лужење на гомили, лужење у аутоклаву и ин-ситу лужење. У лужењу на гомили, уситњена руда се слаже на велике гомиле и натапа раствором за лужење, који продирући кроз гомилу раствара циљане метале. Лужење под високим притиском подразумева стављање руде у аутоклаве или резервоаре и урањање у раствор за лужење, омогућајући процес растварања у контролисанијем окружењу. Ин-ситу лужење, укључује убризгавање раствора директно у рудник под земљом, где раствара метале на лицу мјеста, који се потом пумпају на површину ради обраде [13], [14].

Неколико фактора утиче на ефикасност процеса лужења, укључујући природу чврстог

From a thermodynamic perspective, the feasibility of these reactions is determined by the change in Gibbs free energy, which becomes more favorable at higher temperatures. Kinetics also plays a key role, as the diffusion of reactants and products through solid and molten phases can influence the overall reaction rate. Therefore, the design and operation of the electric arc furnace are critical to maximizing the efficiency of the carbothermal reduction process [9], [11].

However, challenges remain in optimizing the carbothermal reduction of red mud. These include managing the high energy consumption due to the elevated temperatures required, ensuring the efficient recovery of all valuable metals, and addressing potential emissions of CO and CO₂ [10], [12].

LEACHING

Leaching is a process used in various industries to extract valuable components from solid materials by dissolving them in a liquid solvent. This method is especially used in mining, where it is used to recover metals from ores. The basic principle involves the contact of solid material with a solvent that selectively dissolves the desired components, leaving behind unwanted residues.

Leaching can be performed in different configurations, such as heap leaching, autoclave leaching, and in-situ leaching. In heap leaching, crushed ore is piled into large heaps and soaked with a leaching solution, which percolates through the heap, dissolving the targeted metals. High pressure leaching involves placing the ore in autoclave or tanks and immersing it in the leaching solution, allowing the dissolution process to occur in a more controlled environment. In-situ leaching involves injecting the solution directly into an underground mine, where it dissolves the metals in situ, which are then pumped to the surface for processing [13], [14].

Several factors affect the efficiency of the leaching process, including the nature of the solid material, the type of solvent used, temperature,

материјала, врсту коришћеног растварача, температуру, рН вриједност и мијешање. На примјер, температура може значајно утицати на брзину растварања; више температуре обично повећавају растворљивост циљаних компоненти и брзину реакције [15], [16].

Континуално лужење под високим притиском, познато и као каскадно аутоклавно лужење, представља напредну хидрометалуршку технику која се користи за издвајање метала из руда и концентрата под повишеним притисцима и температурама у индустрији алуминијума. Ова метода је нарочито ефикасна код третирања руда, које је тешко прерадити коришћењем конвенционалних техника лужења због присуства сложених минералних структура или нечистоћа које ометају издвајање метала [17], [18].

УЛТРАСОНИЧНА СПРЕЈ ПИРОЛИЗА

Техника ултразвучног спреј пироллизе (USP) укључује генерисање капљица помоћу ултразвучних таласа, нудећи једноставност, исплативост, континуирану операцију, високе брзине наношења и могућност покривања великих површина. Произведене капљице су обично мање од 20 μm у величини при ниским брзинама током кретања, што може изазвати потешкоће у њиховом уклањању из гасне фазе због судара са зидовима реактора и међусобних судара, што доводи до спајања. Једна од значајних предности технике спреј пироллизе је већа стабилност премаза које производи у поређењу са онима који се наносе у вакууму, као и њена свестраност. [19], [20].

Спреј пироллиза је прилагодљива метода за припрему једнослојних и вишеслојних филмова, било да су густе или порозне, керамичких премаза и разних прахова материјала. Постојеће технике спреј обраде могу се класификовати на основу врсте извора енергије који се користи за реакцију почетног раствора. То укључује цевне реакторе (SP), методу сагоревања, реакторе са пламеном паре и распршивање у пламену. Такође се могу класификовати према методи атомизације прекурсора, као што су електростатичке, ваздушним притиском и ултразвучне

pH value, and agitation. For example, temperature can significantly influence the dissolution rate; higher temperatures generally increase the solubility of the target components and the reaction rate [15], [16].

Continuous high-pressure leaching, also known as cascade autoclave leaching, is an advanced hydrometallurgical technique used to extract metals from ores and concentrates under elevated pressures and temperatures in aluminium industry. This method is particularly effective in treating ores that are difficult to process using conventional leaching techniques due to the presence of complex mineral structures or impurities that hinder metal extraction [17], [18].

ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS

The ultrasonic spray pyrolysis (USP) technique involves the generation of droplets using ultrasonic waves, offering simplicity, cost-effectiveness, continuous operation, high deposition rates, and the ability to cover large surface areas. The droplets produced are typically smaller than 20 μm in size at low velocities during movement, which may cause difficulties in their removal from the gas phase due to collisions with reactor walls and mutual collisions, leading to coalescence. One significant advantage of the spray pyrolysis technique is the greater stability of the coatings it produces compared to those deposited in a vacuum, as well as its versatility [19], [20].

Spray pyrolysis is an adaptable method for preparing single-layer and multilayer films, whether dense or porous, ceramic coatings, and various material powders. Existing spray processing techniques can be classified based on the type of energy source used for the reaction of the initial solution. These include tubular reactors (SP), combustion methods, steam flame reactors, and flame spray pyrolysis. They can also be classified according to the precursor atomization method, such as electrostatic, air pressure, and ultrasonic spray pyrolysis techniques. If the energy source for the precursor solution reaction comes from external sources rather than from the spray

технике спреј пиролизе. Ако извор енергије за реакцију раствора прекурсора долази из спољашњих извора уместо из самог спреја, метода је мање осетљива на одабране прекурсоре и раствараче. У зависности од растворљивости, врсте и исплативости раствора прекурсора, користе се различити растварачи у спреј пиролизи, обично нитрати, хлориди и ацетати растворени у воденим и алкохолним растварачима [21].

Технике спреј пиролизе се такође могу класификовати на основу типа атоизера који се користе. Величина аеросола, која утиче на квалитет филма, обично се одређује методом атоизације. Постоје три главне методе атоизације: електростатичка, ваздушна и ултразвучна. Технике које користе ове атоизере називају се електростатичком спреј депозицијом, спреј пиролизе у којима се раствор распршује помоћу притиска и ултразвучном или нормалном спреј пиролизом (USP). Ултразвучна атоизација се ослања на електро механички уређај који вибрира на високим фреквенцијама и може атоизовати само Њутнове течности са ниском вискозношћу које пролазе преко вибрирајуће површине, узрокујући да се раствор разбије у капљице [22].

У поређењу са другим техникама депозиције танких филмова, спреј пиролиза има неколико предности, укључујући процес у отвореној атмосфери, отворену реакцијску комору, прилагодљивост током депозиције и лакоћу посматрања процеса депозиције. Састав филма може се прилагодити варирањем почетних раствора, што чини спреј пиролизу погодном за производњу густих и порозних филмова кроз оптимизацију различитих варијабли депозиције. Ове променљиве укључују температуру депозиције, састав и концентрацију прекурсора, температуру подлоге, тип растварача, однос носивог гаса, брзину протока раствора, удаљеност између млазнице и подлоге, као и брзину протока. Главна предност спреј пиролизе у односу на друге методе у гасној фази је њена способност да синтетише вишекомпонентне честице са прецизно жељеном стехиометријом. У зависности од типа

itself, the method is less sensitive to the selected precursors and solvents. Depending on the solubility, type, and cost-effectiveness of the precursor solution, various solvents are used in spray pyrolysis, typically nitrates, chlorides, and acetates dissolved in water and alcohol solvents [21].

Spray pyrolysis techniques can also be classified based on the type of atomizer used. The size of the aerosol, which affects the film quality, is typically determined by the atomization method. There are three main atomization methods: electrostatic, air, and ultrasonic. Techniques using these atomizers are known as electrostatic spray deposition, spray pyrolysis where the solution is sprayed using pressure, and ultrasonic or regular spray pyrolysis (USP). Ultrasonic atomization relies on an electromechanical device that vibrates at high frequencies and can only atomize Newtonian fluids with low viscosity that pass over the vibrating surface, causing the solution to break into droplets [22].

Compared to other thin-film deposition techniques, spray pyrolysis has several advantages, including processing in an open atmosphere, an open reaction chamber, adaptability during deposition, and the ease of observing the deposition process. The film composition can be adjusted by varying the initial solutions, making spray pyrolysis suitable for producing dense and porous films through the optimization of various deposition variables. These variables include deposition temperature, precursor composition and concentration, substrate temperature, solvent type, carrier gas ratio, solution flow rate, the distance between the nozzle and the substrate, and the gas flow rate. The main advantage of spray pyrolysis over other gas-phase methods is its ability to synthesize multicomponent particles with precisely desired stoichiometry. Depending on the type of precursor, substrate temperature, and the distance between the nozzle and the substrate, the droplets can either deposit without evaporation or completely decompose before reaching the substrate, resulting in a process similar to chemical vapor deposition [23].

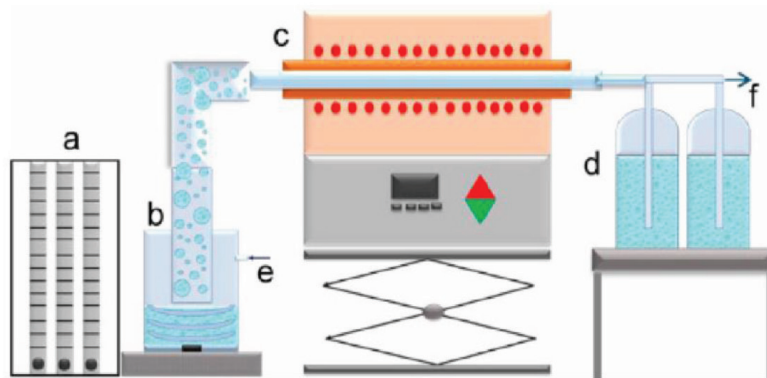
прекурсора, температуре подлоге и удаљености између млазнице и подлоге, капљице се могу или таложити без испаравања или се потпуно разложити прије него што дођу до подлоге, што резултира процесом сличним хемијској гасној депозицији. [23].

Због лаког контролисања морфологије прахова добијених коришћењем USP методе и доступности јефтиних прекурсора, ова техника представља свестран и моћан алат за синтезу честица са контролисаним и униформним величинама. Има значајан потенцијал за производњу нанопорова.

У USP методи, почетни раствор се атомизује како би се формирао аеросол. Ове аеросолне капљице се преносе помоћу носивог гаса, који може бити редукујући гас, у врућу комору где пролазе кроз сушење, контракцију, преципитацију и синтеровање како би се формирале сферне честице. Веома кратко време задржавања, обично неколико секунди, је обично довољно да се осигура формирање сферних наночестица [24].

Due to the ease of controlling the morphology of powders obtained using the USP method and the availability of inexpensive precursors, this technique represents a versatile and powerful tool for synthesizing particles with controlled and uniform sizes. It has significant potential for producing nanopowders.

In the USP method, the initial solution is atomized to form an aerosol. These aerosol droplets are transported by a carrier gas, which can be a reducing gas, into a hot chamber where they undergo drying, contraction, precipitation, and sintering to form spherical particles. A very short residence time, usually a few seconds, is typically sufficient to ensure the formation of spherical nanoparticles [24].



Слика 1, Шема USP опреме: а) Регулација протока гаса; б) ултразвучни генератор; ц) цевна пећ; д) боце за сакупљање; е) улаз гаса; ф) излаз гаса [24]

Figure 1, Schematic of USP Equipment: a) Gas flow control; b) Ultrasonic generator; c) Tubular furnace; d) Collection bottles; e) Gas inlet; f) Gas outlet [24]

Неколико студија се фокусирало на обраду финих прахова користећи технику спреј пироллизе, јер она може произвести високо чисте и неагломерисане наночестице са хомогеним хемијским саставом. Током поступка, почетни прекурсор се атомизује у капљице, које се затим преносе гасом кроз пећ за калцинацију. Са ових капљица растарач испарава, долази до преципитације и

Several studies have focused on processing fine powders using the spray pyrolysis technique, as it can produce highly pure and non-agglomerated nanoparticles with homogeneous chemical composition. During the process, the initial precursor is atomized into droplets, which are then transported by gas through a calcination furnace. The solvent from these droplets evaporates, leading to precipitation and drying. The

сушења. Осушене честице реагују са водоником и долази до настанка финих честица титанијум диоксида. [25].

Истраживачи су показали да је критични параметар у припреми финих, сферних честица да се преципитирана со не деформише или топи током грејања, јер то може довести до формирања нископропусних омотача. Овај проблем узрокује заробљавање растварача унутар језгра капљица, што ствара већи притисак јер се растварач не може лако испарити из омотача. Као резултат тога, на омотачима се формирају пукотине, што доводи до стварања секундарних капљица и сломљених омотача, што резултира честицама неправилног облика. Доказано је да висока растворљивост соли није неопходна за формирање униформних и чврстих честица [26].

У овом раду биће приказати добијање нанопорова титан-оксида након редукције осушеног црвеног муља са угљеником, лужења шљаке са сумпорном киселином, и ултразвучног распршивања титанокисулфата у атмосфери водоника, при чему пречишћавање раствора након лужења шљаке неће бити описано.

МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ

КАРБОТЕРМИЧКА РЕДУКЦИЈА

Процес редукције с угљеником је изведен у електролучној пећи. Три килограма црвеног муља састава (табела 1.) и 10 g графита на 100 g црвеног муља као редукционог агенса мешани су и додавани у пећ. Због високе вискозности шљаке након редукције железних оксида, шљака је стварала пену. Како би се смањила вискозност, додат је CaO као средство за снижавање тачке топљења. Након пуњења, започета је реакција која је трајала од 60 минута, како би се омогућило да C реагује са шљаком. На крају реакције, пећ је отворена да би се метална фаза жељеза одвојила, док је шљака остала у посуду.

dried particles react with hydrogen, resulting in the formation of fine titanium dioxide particles [25].

Researchers have demonstrated that a critical parameter in the preparation of fine, spherical particles is to prevent the precipitated salt from deforming or melting during heating, as this can lead to the formation of low-permeability shells. This issue causes solvent entrapment within the droplet cores, which creates higher pressure since the solvent cannot easily evaporate from the shell. As a result, cracks form on the shells, leading to the creation of secondary droplets and broken shells, which result in irregularly shaped particles. It has been shown that high salt solubility is not necessary for the formation of uniform and solid particles [26].

In this work, the production of titanium oxide nanopowders will be demonstrated after the reduction of dried red mud with carbon, the leaching of slag with sulfuric acid, and the ultrasonic spraying of titanium oxy-sulfate in a hydrogen atmosphere. The purification of the solution after the slag leaching process will not be described.

MATERIALS AND METHODS

CARBOTHERMAL REDUCTION

The reduction process with carbon was carried out in an electric arc furnace. Three kilograms of red mud (composition shown in Table 1) and 10 g of graphite per 100 g of red mud as a reducing agent were mixed and added to the furnace. Due to the high viscosity of the slag after the reduction of iron oxides, the slag formed foam. To reduce the viscosity, CaO was added as a flux to lower the melting point. After loading, the reaction began, lasting 60 minutes, allowing the carbon to react with the slag. At the end of the reaction, the furnace was opened to separate the metallic iron phase, while the slag remained in the container.

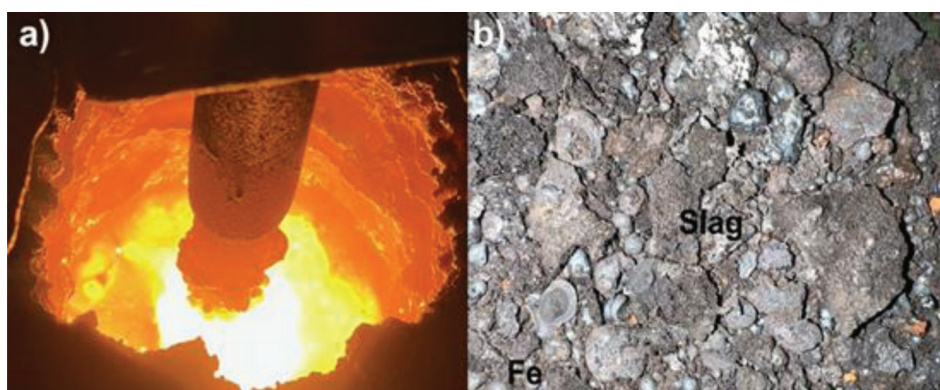
Табела 1, Састав црвеног муља

Table 1, Composition of Red Mud

Једињења Compounds	%	Једињења Compounds	%
Губитак паљењем на 1000°C Ignition loss at 1000°C	8.1	Ga ₂ O ₃	0.235
SiO ₂	10.38	CuO	0.008
Fe ₂ O ₃	48.29	K ₂ O	0.149
Na ₂ O	2.55	Tl ₂ O ₃	0.080
TiO ₂	4.59	MnO	0.155
CaO	8.23	MgO	0.677
Al ₂ O ₃	12.04	NiO	0.044
Ag ₂ O	0.001	PbO	0.018
BaO	0.015	P ₂ O ₅	0.940
Cr ₂ O ₃	0.134	ZnO	0.017
Sc ₂ O ₃	0.012	V ₂ O ₅	0.125
Co ₂ O ₃	0.011	SrO	0.073

Узорци су раздвојени механички коришћењем магнетне сепарације. Добијени производи су анализирани XRD и EDS анализом, као и SEM анализом. На слици 2. је приказана електролучна пећ за редукцију црвеног муља а) и производи редукције б).

Samples were separated mechanically using magnetic separation. The obtained products were analyzed through XRD and EDS analysis, as well as SEM analysis. Figure 2 shows the electric arc furnace used for the reduction of red mud (a) and the reduction products (b).



Слика 2, Електролучна пећ а) и карботермално редуковани црвени муљ б)

Figure 2, Electric arc furnace a) and carbothermally reduced red mud b)

ЛУЖЕЊЕ

Процес лужења одвијао се у аутоклаву под повишеним притиском и температуром. За лужење је коришћена сумпорна киселина. Материјал за процес лужења је шљака (ре-

LEACHING

The leaching process took place in an autoclave under elevated pressure and temperature. Sulfuric acid was used for leaching. The material for the leaching process was slag (reduced red

дуковани црвени муљ) Дизајн процеса лужења приказан је у табели 2.

Сви експерименти су изведени у лабораторијама IME RWTH. Лужење шљаке обављено је у аутоклаву Бучи, Швајцарска, који је дизајниран за кисело лужење (1.53 L, макс. притисак 200 bar, макс. температура 270°C), као што је приказано на Слици 3. Овај експериментални сет укључује топлотни измјењивач са термостатом, миксер, сонде за повећање и смањење притиска, као и могућност узимања узорака током рада. Аутоклав је повезан са рачунаром и може се потпуно контролисати путем софтвера који бележи све податке током рада, а који се касније могу користити за обраду резултата. Притисак у овом аутоклаву је праћен помоћу манометра и дигиталних сензора. Притисак у систему је формиран помоћу компримованог кисеоника (6, 9 bar-a) и притиска водене паре (укупно 12-15 bar-a). Хлађење аутоклава обављено је посебним системом за хлађење направљеним у Ахену. Брзина загревања била је 10°C/min. Аутоклав се мора ручно заптивати вијцима и пре сваке операције мора се извршити тест притиска.

mud). The design of the leaching process is presented in Table 2.

All experiments were conducted in the laboratories of IME RWTH. Leaching of the slag was performed in a Buchi autoclave, Switzerland, designed for acid leaching (1.53 L, max pressure 200 bar, max temperature 270°C), as shown in Figure 3. This experimental setup includes a heat exchanger with a thermostat, a mixer, pressure increase and decrease probes, and the ability to take samples during operation. The autoclave is connected to a computer and can be fully controlled via software that records all data during operation, which can later be used for result processing. The pressure in this autoclave is monitored by a manometer and digital sensors. The pressure in the system was generated by compressed oxygen (6, 9 bars) and water vapor pressure (a total of 12-15 bars). The cooling of the autoclave was performed by a special cooling system made in Aachen. The heating rate was 10°C/min. The autoclave must be manually sealed with bolts, and a pressure test must be performed before each operation.



Слика 3, Аутоклав за процес лужења

Figure 3, Autoclave for the leaching process

Процес лужења прати филтрација, тј. раздвајање остатака од раствора. Раствор је анализиран помоћу ICP-OES, док је чврсти остатак анализиран помоћу EDS и XRD.

The leaching process is followed by filtration, i.e., the separation of the residue from the solution. The solution was analyzed using ICP-OES, while the solid residue was analyzed using EDS and XRD.

100 грама шљаке је лужено под различитим условима приказаним у табели 2. Шљака је претходно мљевена и просијана прије лужења. Као што је приказано у табели 2, различити параметри су праћени и оптимизовани како би се постигли што бољи резултати за лужење титанијума. Експеримент је започет под атмосферским притиском са ниском концентрацијом киселине и кратким временом реакције. У наредним експериментима, услови су прилагођавани повећањем концентрације киселине, продужењем времена реакције и повећањем притиска кисеоника како би се побољшала ефикасност лужења.

100 grams of slag were leached under various conditions shown in the Table 2. The slag was ground and sieved prior to leaching. As shown in Table 2, different parameters were monitored and optimized to achieve the best possible results for titanium leaching. The experiment began under atmospheric pressure with a low acid concentration and a short reaction time. In subsequent experiments, conditions were adjusted by increasing the acid concentration, extending the reaction time, and increasing the oxygen pressure to improve leaching efficiency.

Табела 2, Дизајн експерименталног лужења шљаке

Table 2, Experimental design for slag leaching

Екс. Бр. Exp No.	Температура Temperature (°C)	Притисак кисеоника Pressure of oxygen	Концентрација киселине Acid concentration (mol/dm ³)	Однос течност:чврсто Liquid:solid ratio	Време Time (min)
1	150	0 bar	0,5	10:1	30
2	150	6 bar	0,5	10:1	30
3	150	6 bar	2,5	10:1	60
4	150	6 bar	5	10:1	120
5	180	6 bar	5	10:1	120
6	150	9 bar	5	10:1	120

Након процеса лужења раствор је пречишћен коришћењем солвентне екстракције које је обавила фирма MEAB CHEMIE Technik GmbH.

After the leaching process, the solution was purified using solvent extraction performed by MEAB CHEMIE Technik GmbH.

УЛТРАЗВУЧНА СПРЕЈ ПИРОЛИЗА

Ултразвучна спреј пиролиза са редукцијом водоником у овом случају се користи за синтезу прахова на бази титана из титан-оксисулфата (TiOSO₄). Сви експерименти су извођени у лабораторијама Института за металургију у Ахену. Методе коришћене у овим експериментима за карактеризацију узорака су: XRD анализа добијених узорака, EDS анализа и SEM анализа. На слици 4. је приказана опрема за USP са редукцијом водоником.

ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS (USP)

Ultrasonic spray pyrolysis with hydrogen reduction is used in this case for the synthesis of titanium-based powders from titanium oxysulfate (TiOSO₄). All experiments were conducted in the laboratories of IME-Institute in Aachen. The methods used in these experiments for sample characterization include XRD analysis of the obtained samples, EDS analysis, and SEM analysis. Figure 4 shows the equipment for USP with hydrogen reduction.



Слика 4, Ојрема за USP са редукцијом водоником
Figure 4, USP Equipment with Hydrogen Reduction

За експерименте коришћен је синтетички титанијум оксисулфат са моларном концентрацијом од 1.5 mol/L. Праћен је утицај температуре при константној фреквенцији од 1,7 MHz, што се може видјети у табели 3.

A synthetic titanium oxysulfate solution with a molar concentration of 1.5 mol/L was used for the experiments. The effect of temperature was monitored at a constant frequency of 1.7 MHz, as shown in Table 3.

Табела 3, Дизајн експеримента

Table 3. Experimental Design

Екс. Бр. Exp No.	Температура Temperature (°C)	Вријеме Time (min)	Концентрација Concentration (g/l)	Густина раствора Density of solution (g/l)	Однос гасова Gas ratio H ₂ / Ar (L/min)
1	700	180	80	1,15	1:1
2	800	180	80	1,15	1:1
3	900	180	80	1,15	1:1
4	1000	180	240	1,39	1:1

Црвени муљ, шљака, чврсти остатак и добијени узорци нанопорова титанијум диоксида анализирани су на собној температури техником рендгенске дифракције x зрака користећи Ultima IV Rigaku дифрактометар, опремљен са CuKα1,2 зрачењем, уз напон генератора од 40 kV и струју генератора од 40 mA. Распон од 10–100° 2θ је кориштен за све узорке праха у режиму континуираног скенирања, са величином корака скенирања од 0,02° и брзином скенирања од 1°/min, користећи D/TeX Ultra детектор. Стаклени носач је кориштен за припрему узорака. Софтвер PDXL2 (Вер. 2.8.4.0) је кориштен за евалуацију фазног састава и идентификацију. Сви добијени прахови су идентификовани користећи ICDD базу података.

Red mud, slag, solid residue, and obtained titanium dioxide nanopowders were analyzed at room temperature using X-ray diffraction (XRD) techniques. The samples were analyzed with a Rigaku Ultima IV diffractometer equipped with CuKα1,2 radiation, with a generator voltage of 40 kV and a generator current of 40 mA. A range of 10–100° 2θ was used for all powder samples in continuous scanning mode, with a step size of 0.02° and a scanning speed of 1°/min, utilizing a D/TeX Ultra detector. A glass holder was used for sample preparation. The PDXL2 software (Ver. 2.8.4.0) was used to evaluate phase composition and identification, with all obtained powders identified using the ICDD database.

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM): SEM анализа је изведена помоћу JSM 7000F уређаја компаније JEOL (модел из 2006. године, JEOL Ltd., Токио, Јапан).

Енергетски дисперзивна рендгенска спектроскопија (EDS): EDX анализа је изведена помоћу Octane Plus-A система компаније Ametek-EDAX (модел из 2015. године, AMETEK Inc., Berwyn, PA, USA) и анализирана коришћењем софтвера Genesis V 6.53 од Ametek-EDAX-a.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

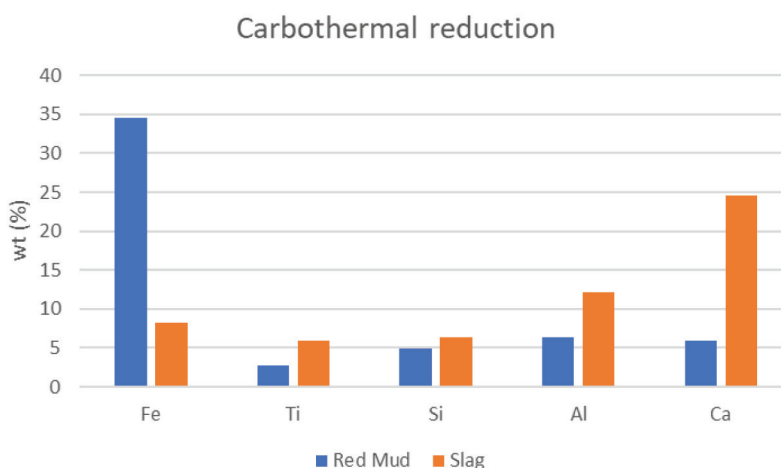
Редуковани узорци су механички раздвојени коришћењем магнетне сепарације. ICP-OES је коришћен за елементарну анализу шљаке, што је приказано у слици 5.

Scanning Electron Microscopy (SEM): SEM analysis was performed using a JSM 7000F device from JEOL (model 2006, JEOL Ltd., Tokyo, Japan).

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS): EDX analysis was conducted using the Octane Plus-A system by Ametek-EDAX (model 2015, AMETEK Inc., Berwyn, PA, USA) and analyzed using Genesis V 6.53 software from Ametek-EDAX.

RESULTS AND DISCUSSION

The reduced samples were mechanically separated using magnetic separation. ICP-OES was used for the elemental analysis of the slag, as shown in Figure 5.



Слика 5, Елементарна анализа карботермално редуковане шљаке у поређењу са црвеним муљем

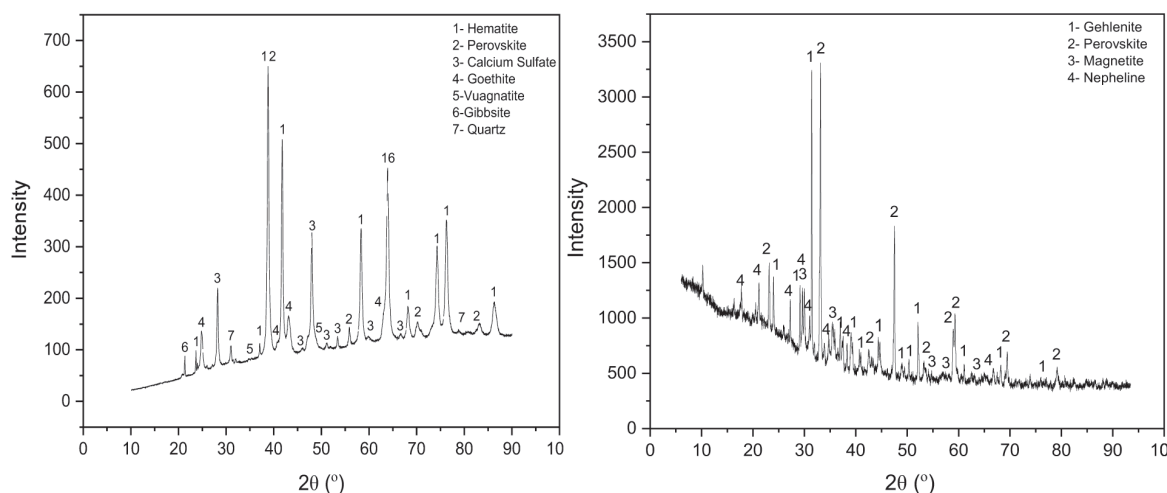
Figure 5, Elemental Analysis of Carbothermally Reduced Slag Compared to the Red Mud

Ова слика приказује концентрацију (у масеним процентима wt%) различитих елемената—жељеза (Fe), титанијума (Ti), силицијума (Si), алуминијума (Al) и калцијума (Ca) у шљаци након карботермалне редукције у поређењу са почетним количинама у црвеном муљу. Висока концентрација калцијума, која достиже готово 30%, одражава додавање калцијум оксида као средства за топљење током процеса. У поређењу с оригиналним црвеним муљем, који је садржао занемарљиве количине калцијума, увођење калцијум оксида значајно повећава његову концентрацију у

This figure shows the concentration (in weight percent wt%) of various elements—iron (Fe), titanium (Ti), silicon (Si), aluminum (Al), and calcium (Ca) in the slag after carbothermal reduction compared to the initial content in red mud. The high concentration of calcium, reaching nearly 30%, reflects the addition of CaO as a fluxing agent during the process. In comparison to the original red mud, which contained negligible amounts of calcium, the introduction of CaO significantly increases its concentration in the reduced slag. Aluminum also shows a higher concentration, slightly

редукованој шљаци. Алуминијум такође показује већу концентрацију, нешто изнад 20%. Концентрација жељеза смањује се на између 10% и 15%, што указује на редукцију жељезних оксида. Силицијум и титанијум, оба присутна у нижим концентрацијама (испод 10%), показују како су ови елементи обогаћени у односу на почетни црвени муљ.

above 20%. The concentration of iron decreases to between 10% and 15%, indicating the reduction of iron oxides. Silicon and titanium, both present in lower concentrations (below 10%), demonstrate how these elements are enriched compared to the initial red mud.



Слика 6, Дифрактограми црвеног муља и шљаке редуковане на 1600 °C

Figure 6, Diffractograms of Red Mud and Slag Reduced at 1600 °C

Резултати рендгенске дифракције (XRD) карботермално редукованог црвеног муља (слика 6.), који је оригинално садржавао хематит, бемит, диаспор, илменит, перовскит, кварц и друге минерале, откривају значајне трансформације. У почетку, XRD пикови црвеног муља показују јасне врхове који одговарају овим фазама, при чему је хематит главна компонента због високог садржаја жељеза. Фазе које садрже алуминијум, попут бемита и диаспора, као и минерали који садрже титанијум, попут илменита и перовскита, доприносе обрасцу, заједно с кварцом, који је уобичајена силикатна фаза.

The X-ray diffraction (XRD) results of carbothermally reduced red mud (Figure 6), which originally contained hematite, boehmite, diaspore, ilmenite, perovskite, quartz, and other minerals, reveal significant transformations. Initially, the XRD peaks of the red mud show clear peaks corresponding to these phases, with hematite being the main component due to its high iron content. Phases containing aluminum, such as boehmite and diaspore, as well as titanium-containing minerals, such as ilmenite and perovskite, contribute to the pattern, along with quartz, which is a common silicate phase.

Након карботермалног процеса редукције, XRD резултати приказују потпуно другачији састав фаза. Хематит, доминантни оксид жељеза, више није присутан, што указује на његову потпуну редукцију. Уместо тога, редукциони процес је довео до формирања две различите фазе: металне фазе састављене углавном од жељеза (Fe) и шљаке. XRD пикови шљаке откривају присуство перовскита, који је остао готово непромењен, заједно са

After the carbothermal reduction process, the XRD results display a completely different phase composition. Hematite, the dominant iron oxide, is no longer present, indicating its complete reduction. Instead, the reduction process has led to the formation of two different phases: a metallic phase mainly composed of iron (Fe) and slag. The XRD peaks of the slag reveal the presence of perovskite, which remains almost unchanged, alongside the forma-

формирањем геленита, калцијум-алуминијум силиката који вјероватно настаје из интеракције глинице са силицијумом током редукције. Додатно, присутан је мали удео магнетита, што указује на то да није сво железно редуковано до металне фазе.

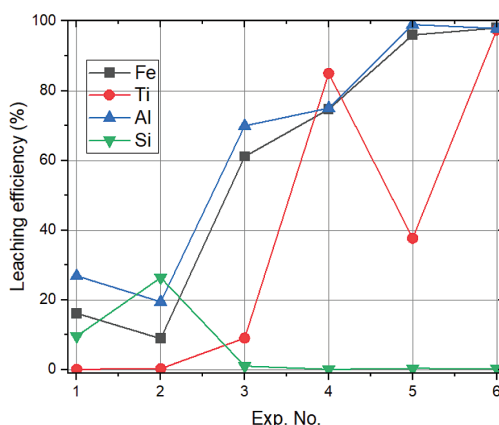
Перовскит остаје присутан, што указује на то да титанијумова једињења не подлијежу процесу редукције, док појава геленита одражава сложене реакције између различитих оксида у црвеном муљу током процеса редукције на високим температурама.

Све у свему, XRD резултати приказују трансформацију црвеног муља из сложене мјешавине оксида и силиката у систем у којем доминира метално железно и шљака, при чему су перовскит и геленит главне фазе, уз мањи удио магнетита.

У другом делу, шљака из овог дела се подвргава се процесу лужења.

ЛУЖЕЊЕ ШЉАКЕ

На слици 7. приказане су различите ефикасности лужења у зависности од различитих услова експеримената дефинисаних у табели 2.



Слика 7, Ефикасности лужења за различите параметре (150°C, 6-9 bar O₂, 0.5-5 mol/l H₂SO₄)

Figure 7, Leaching Efficiency for different parameters (150°C, 6-9 bar O₂, 0.5-5 mol/l H₂SO₄)

Што се тиче прва три експеримента јасно је да ови параметри нису довољни за адекватно лужење титанијумових једињења. Са повећањем температуре, концентрација Al и Fe расте, али концентрација Ti значајно

tion of gehlenite, a calcium-aluminum silicate likely formed from the interaction of alumina with silicon during reduction. Additionally, a small amount of magnetite is present, indicating that not all iron has been reduced to the metallic phase.

Perovskite remains present, suggesting that titanium compounds do not undergo the reduction process, while the appearance of gehlenite reflects complex reactions between various oxides in the red mud during the high-temperature reduction process.

Overall, the XRD results shows the transformation of red mud from a complex mixture of oxides and silicates to a system dominated by metallic iron and slag, with perovskite and gehlenite being the main phases, along with a smaller fraction of magnetite.

In the second part, the slag from this section undergoes the leaching process.

LEACHING OF SLAG

Figure 7 shows different leaching efficiencies depending on the various experimental conditions defined in Table 2.

Regarding the first three experiments, it is clear that these parameters are insufficient for adequate leaching of titanium compounds. As the temperature increases, the concentrations of Al and Fe rise, but the concentration of Ti signifi-

опада. Међутим, са повећањем притиска кисеоника са 6 на 9 bar-а, долази до значајног повећања ефикасности лужења Ti. Веома добри резултати добијени су при притиску кисеоника од 9 bar-а, гдје је ефикасност лужења титанијума 97.5%. То значи да је притисак кисеоника кључни параметар ефикасности лужења титанијума. Поред титанијума, ефикасност лужења гвожђа и алуминијума је такође веома висока. Што се тиче силицијума, у случају високе температуре, концентрације киселине и високог притиска, количина излуженог силицијума је врло мала, тако да нема проблема са образовањем гела.

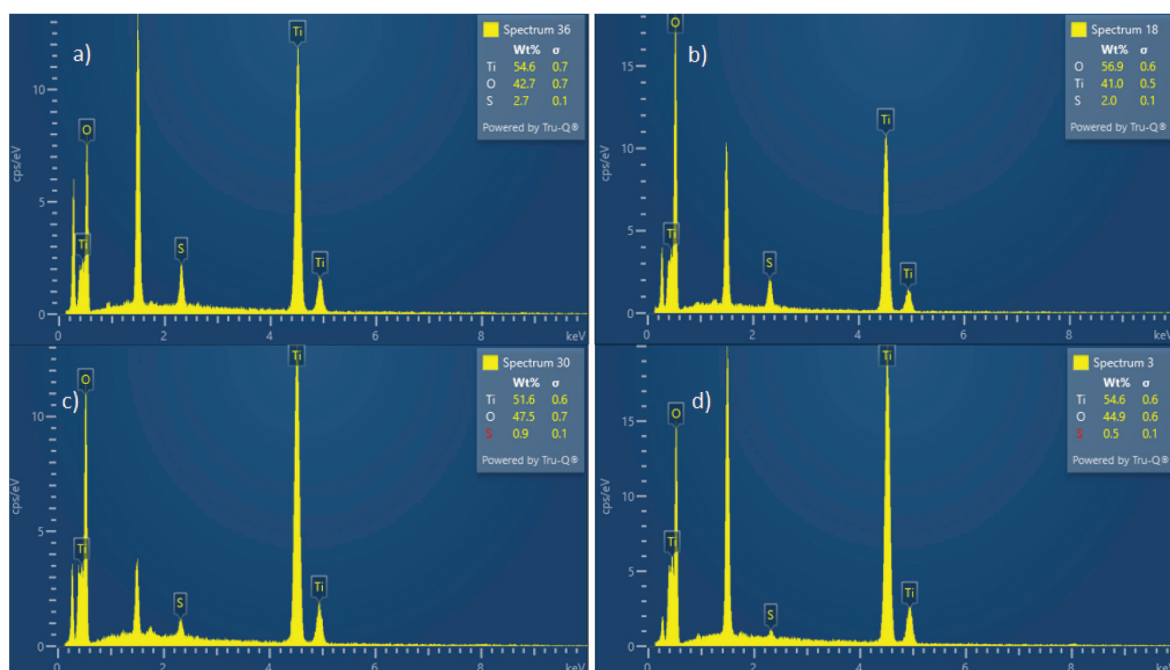
cantly decreases. However, with the increase in oxygen pressure from 6 to 9 bars, there is a significant increase in the leaching efficiency of Ti. Very good results were obtained at an oxygen pressure of 9 bars, where the leaching efficiency of titanium is 97.5%. This indicates that oxygen pressure is a key parameter for the leaching efficiency of titanium. In addition to titanium, the leaching efficiencies of iron and aluminum are also very high. As for silicon, under conditions of high temperature, acid concentration, and high pressure, the amount of leached silicon is very small, so there are no issues with gelation.

УЛТРАСОНИЧНА СПРЕЈ ПИРОЛИЗА

Истраживани су ефекти температуре на различите параметре, као што су величина честица, морфологија и састав добијених прахова на бази титана, док су други параметри одржавани константним, што је приказано у табели 2.

ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS

The effects of temperature on various parameters, such as particle size, morphology, and composition of the produced titanium-based powders, were investigated while other parameters remained constant, as shown in Table 2.



Слика 8, EDS дијаграм за честице добијене при а) 700 °C, б) 800 °C, в) 900 °C и д) 1000 °C
Figure 8, EDS Diagram for Particles Obtained at a) 700 °C, b) 800 °C, c) 900 °C, and d) 1000 °C

На основу EDS анализа, евидентно је да производи добијени под овим условима претежно садрже стехиометријски TiO_2 . Утицај температуре на процес синтезе је

Based on EDS analyses, it is evident that the products obtained under these conditions predominantly contain stoichiometric TiO_2 . The impact of temperature on the synthesis pro-

посебно значајан; како температура расте, долази до значајног смањења садржаја сумпора унутар узорка. Ово смањење сумпора може се приписати потпунијем разлагању и редукцији прекурсора титанијум оксисулфата (TiOSO_4) при вишим температурама, што указује на побољшану ефикасност реакције и чистоћу произведеног TiO_2 .

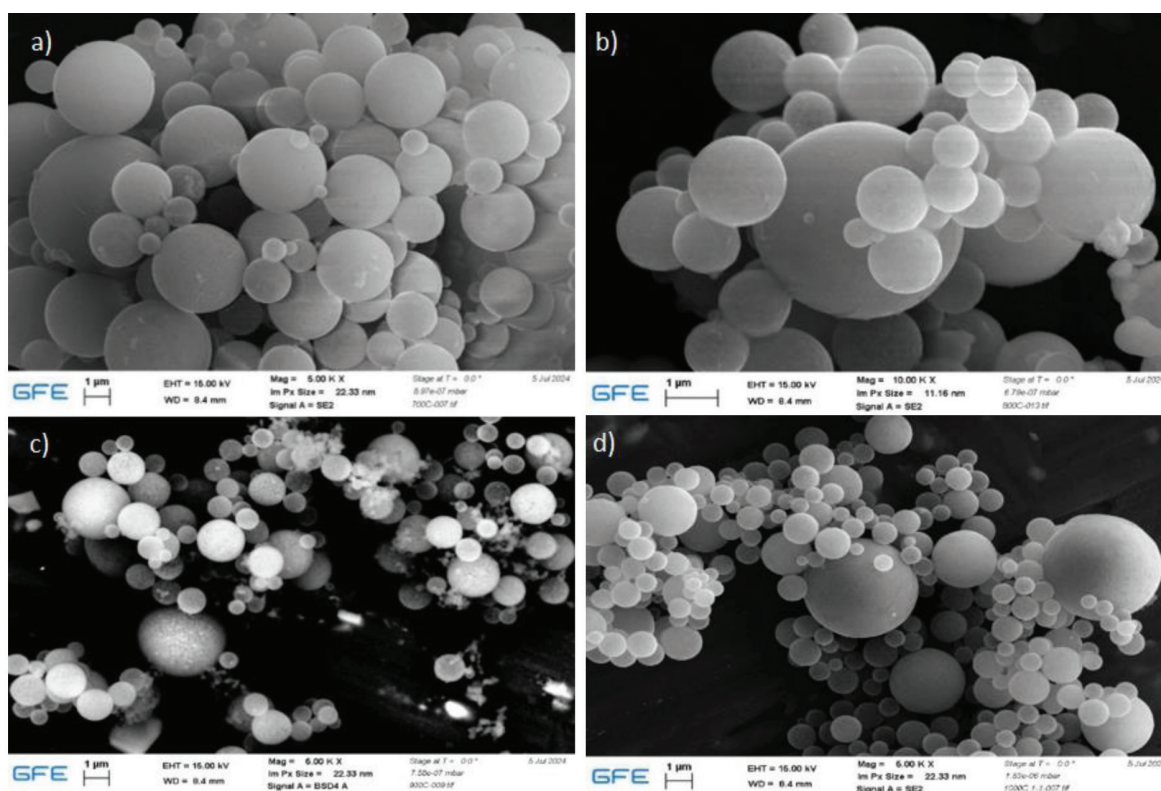
Приказани врх на приближно 1.5 keV у EDS спектру идентификован је као носач коришћен током припреме узорка. То потврђује да врх није повезан са нечистоћама унутар синтетизованог производа, већ је продукт аналитичког процеса.

Поред EDS анализе, извршене су анализе скенирајуће електронске микроскопије (SEM), а резултати су приказани на слици 9. за различите температуре. SEM анализе пружају детаљан увид у морфолошке карактеристике синтетизованих TiO_2 честица.

cess is particularly significant; as the temperature increases, there is a substantial reduction in the sulfur content within the samples. This reduction in sulfur can be attributed to the more complete decomposition and reduction of the titanium oxysulfate (TiOSO_4) precursor at higher temperatures, indicating improved reaction efficiency and purity of the produced TiO_2 .

The peak observed at approximately 1.5 keV in the EDS spectrum was identified as a carrier used during the sample preparation. This confirms that the peak is not related to impurities within the synthesized product but is a product of the analytical process.

In addition to the EDS findings, scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed, with the results shown in Figure 9 for different temperatures. SEM analyses provide detailed insight into the morphological characteristics of the synthesized TiO_2 particles.



Слика 9, SEM анализа узорка за различитим температурама
 а) 700 °C, б) 800 °C, ц) 900 °C и г) 1000 °C

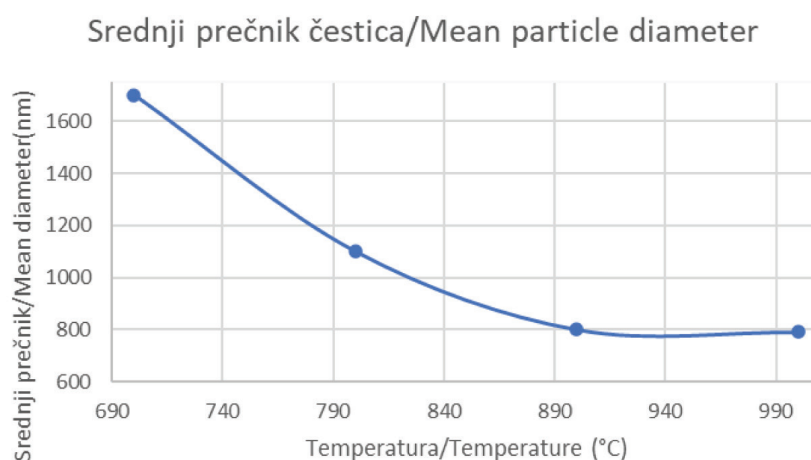
Figure 9, SEM Analysis of Samples at Different Temperatures
 а) 700 °C, б) 800 °C, в) 900 °C, and г) 1000 °C

Као што је поменуто у уводу, техника ултразвучног распршивања (USP) је посебно ефикасна у производњи сферичних честица. У овој студији, коришћен је прекурсор TiOSO_4 , који пролази кроз термичку декомпозицију на повишеним температурама у атмосфери водоника, што доводи до формирања нанопорова титанијум диоксида. Анализа расподеле величине честица открива јасан тренд: како се температура повећава, величина честица доследно опада. Ова посматрања потврђује анализа скенирајуће електронске микроскопије (SEM), приказана на слици 9, гдје се потврђује да су честице потпуно сферичне. Поред тога дата слика пружа детаљан преглед пречника честица, приказујући ефикасност USP процеса у генерисању финих, сферичних нанопорова. Корелација између температуре и величине честица наглашава способност ове методе да производи висококвалитетне нанопорова.

Збирно, комбиноване анализе EDS и SEM наглашавају кључну улогу температуре у одређивању како композиционих, тако и морфолошких својстава нанопорова титанијум диоксида синтетизованог овом методом. Ова сазнања ће послужити као основа за даљу оптимизацију параметара синтезе како би се постигли висококвалитетни TiO_2 наноматеријали прилагођени специфичним индустријским и технолошким применама.

As mentioned in the introduction, the ultrasonic spray pyrolysis (USP) technique is particularly effective in producing spherical particles. In this study, the TiOSO_4 precursor was used, which undergoes thermal decomposition at elevated temperatures in a hydrogen atmosphere, resulting in the formation of titanium dioxide nanopowders. Particle size distribution analysis reveals a clear trend: as the temperature increases, the particle size consistently decreases. This observation is confirmed by the scanning electron microscopy (SEM) analysis shown in Figure 9, which verifies that the particles are completely spherical. Furthermore, the provided image offers a detailed overview of the particle diameters, demonstrating the effectiveness of the USP process in generating fine, spherical nanopowders. The correlation between temperature and particle size emphasizes the capability of this method to produce high-quality nanopowders.

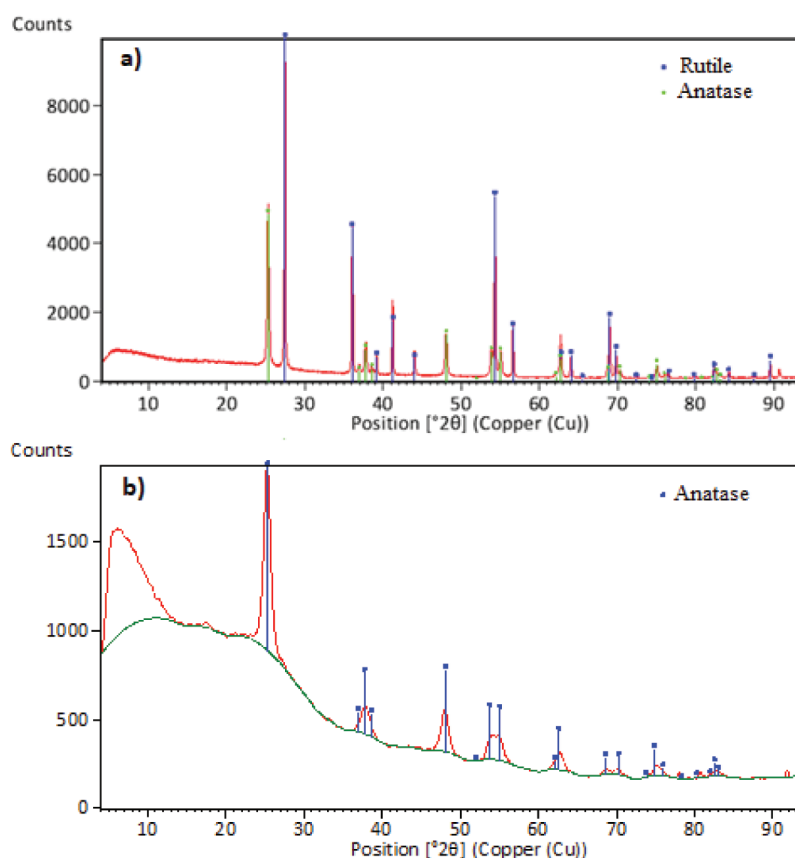
Overall, the combined EDS and SEM analyses highlight the crucial role of temperature in determining both the compositional and morphological properties of the titanium dioxide nanopowders synthesized by this method. These insights will serve as a foundation for further optimization of synthesis parameters to achieve high-quality TiO_2 nanomaterials tailored for specific industrial and technological applications.



Слика 10, Средњи пречник честица у зависности од температуре
Figure 10, Average Particle Diameter as a function of temperature

Након детаљне анализе резултата приказаних на слици, очигледно је да средњи пречник честица доследно опада са повећањем температуре. Запажено је да на повишеним температурама од 900°C и 1000°C процес ефикасно производи fine, униформно сферне наночестице титанијум диоксида. Овај тренд сугерише да више повишена температура подстиче формирање мањих честица, што доводи до формирања нанопорова са побољшаним својствима.

After a detailed analysis of the results presented in the figure, it is clear that the average particle diameter consistently decreases with increasing temperature. It was observed that at elevated temperatures of 900°C and 1000°C, the process effectively produces fine, uniformly spherical titanium dioxide nanoparticles. This trend suggests that higher temperatures promote the formation of smaller particles, leading to the generation of nanopowders with enhanced properties.



Слика 11, XRD резултати честица а) 1000 °C, б) 700 °C
Figure 11, XRD Results of Particles a) 1000 °C, b) 700 °C

У узорку на температури 1000 °C (Слика 11а), присутне су обе фазе и рутил и анатас. Присутност рутила указује на то да виша температура подстиче формирање ове термодинамички стабилне фазе. Анатас, метастабилна фаза титанијум диоксида, такође остаје присутан, што сугерише да услови фаворизују дјелимичну трансформацију у рутил без потпуне конверзије.

In the sample at a temperature of 1000°C (Figure 11a), both phases, rutile and anatase, are present. The presence of rutile indicates that higher temperatures encourage the formation of this thermodynamically stable phase. Anatase, a metastable phase of titanium dioxide, also remains present, suggesting that the conditions favor partial transformation to rutile without complete conversion.

Насупрот томе, XRD образац за узорак са температуром од 700°C (Слика 11б), показује присуство само анатас фазе и извесног аморфног материјала. Одсуство рутила и присуство аморфног садржаја указују на то да нижа температура није довољна да подстакне потпуну кристализацију и фазну трансформацију која се обично јавља на вишим температурама. Аморфна интерференција на XRD слици сугерише да сав материјал није кристализован, што може бити последица ниже енергије доступне на 700°C, што доводи до непотпуног структурног развоја.

ЗАКЉУЧАК

Процес карботермалне редукције црвеног муља довео је до значајних промјена у минералном саставу, при чему је доминантни оксид жељеза, хематит, био у потпуности редукован, што је резултирало формирањем металне фазе и шљаке. XRD анализа показала је да су главне фазе у шљаци постале перовскит и геленит, док су жељезни оксиди у великој мери трансформисани у метално жељезо. Овај корак је био кључан за даљи процес прераде.

У процесу лужења, највиша ефикасност постигнута је при високом притиску кисеоника, при чему је ефикасност лужења титанијума достигла 97.5%. Ови резултати указују да су притисак и температура кључни параметри за оптимизацију лужења, док су ниске концентрације излуженог силицијума спречиле појаву гелације, што олакшава даљу обраду.

Ултразвучна спреј пиролиза је показала велику ефикасност у производњи сферичних нанопорова титанијум диоксида, са јасном корелацијом између температуре и величине честица. При вишим температурама (900°C и 1000°C) добијени су прахови са доминантном рутилном фазом, док су ниже температуре резултирале присуством анатас фазе и одређеном количином аморфног материјала. SEM анализа потврдила је да су нанопрахови хомогени и сферични, што указује на успешност методе у синтези висококвалитетних наноматеријала.

In contrast, the XRD pattern for the sample at 700°C (Figure 11b) shows the presence of only the anatase phase and some amorphous material. The absence of rutile and the presence of amorphous content indicate that the lower temperature is insufficient to promote complete crystallization and the phase transformation typically occurring at higher temperatures. The amorphous interference in the XRD image suggests that not all material is crystallized, which may be due to the lower energy available at 700°C, leading to incomplete structural development.

CONCLUSION

The carbothermal reduction process of red mud led to significant changes in the mineral composition, with the dominant iron oxide, hematite, being completely reduced, resulting in the formation of a metallic phase and slag. XRD analysis showed that the main phases in the slag became perovskite and gehlenite, while iron oxides were largely transformed into metallic iron. This step was crucial for further processing.

In the leaching process, the highest efficiency was achieved at high oxygen pressure, with titanium leaching efficiency reaching 97.5%. These results indicate that pressure and temperature are key parameters for optimizing leaching, while low concentrations of leached silicon prevented the occurrence of gelation, facilitating further processing.

Ultrasonic spray pyrolysis demonstrated high efficiency in producing spherical titanium dioxide nanopowders, with a clear correlation between temperature and particle size. At higher temperatures (900°C and 1000°C), powders with a dominant rutile phase were obtained, while lower temperatures resulted in the presence of the anatase phase and a certain amount of amorphous material. SEM analysis confirmed that the nanopowders were homogeneous and spherical, indicating the success of the method in synthesizing high-quality nanomaterials.

Оптимизација параметара сваког процеса, од редукције и лужења до пиролизе, игра кључну улогу у постизању високе ефикасности и квалитета крајњег производа. Ова метода не само да омогућава потпуну валоризацију црвеног муља, већ има и значајан потенцијал за скалирање и индустријску примјену, доприносећи тако смањењу еколошког оптерећења које црвени муљ представља.

Optimization of the parameters for each process, from reduction and leaching to pyrolysis, plays a crucial role in achieving high efficiency and quality of the final product. This method not only enables the complete valorization of red mud but also has significant potential for scaling and industrial application, thereby contributing to the reduction of the environmental burden posed by red mud.

ЛИТЕРАТУРА / LITERATURE

- [1] H. Sutar, "Progress of Red Mud Utilization: An Overview," *American Chemical Science Journal*, vol. 4, no. 3, pp. 255–279, Jan. 2014, doi: 10.9734/ACSJ/2014/7258.
- [2] X. Pan, H. Wu, Z. Lv, H. Yu, and G. Tu, "Recovery of valuable metals from red mud: A comprehensive review," *Science of The Total Environment*, vol. 904, p. 166686, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2023.166686.
- [3] A. S. Verma, N. M. Suri, and S. Kant, "Applications of bauxite residue: A mini-review," *Waste Manag Res*, vol. 35, no. 10, pp. 999–1012, Oct. 2017, doi: 10.1177/0734242X17720290.
- [4] X. Shengguo, L. Yubing, and G. Ying, "Environmental impact of bauxite residue : a comprehensive review," *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, vol. 34, no. 4, p. 401, Jul. 2017, doi: 10.7523/J.ISSN.2095-6134.2017.04.001.
- [5] H. A. Cheema, S. Ilyas, M. Farhan, J. hye Yang, and H. Kim, "Extraction of Fe and Al from red mud using carbothermic reduction followed by water leaching," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 136, pp. 201–210, Aug. 2024, doi: 10.1016/J.JIEC.2024.02.007.
- [6] M. Rao, J. Zhuang, G. Li, J. Zeng, and T. Jiang, "Iron recovery from red mud by reduction roasting-magnetic separation," *Minerals, Metals and Materials Series*, vol. 0, pp. 125–130, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-65136-1_22/COVER.
- [7] "Blast furnace process - tec-science." Accessed: Jul. 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.tec-science.com/material-science/steel-making/blast-furnace-process/>
- [8] H. Feng, X. F. She, X. M. You, G. Q. Zhang, J. S. Wang, and Q. G. Xue, "Carbothermic reduction of red mud for iron extraction and sodium removal," *High Temperature Materials and Processes*, vol. 41, no. 1, pp. 161–171, Jan. 2022, doi: 10.1515/HTMP-2022-0005/MACHINEREDABLECITATION/RIS.
- [9] H. Habibi, D. Piruzian, S. Shakibania, Z. Pourkarimi, and M. Mokmeli, "The effect of carbothermal reduction on the physical and chemical separation of the red mud components," *Miner Eng*, vol. 173, p. 107216, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.MINENG.2021.107216.
- [10] D. Zinoveev, L. Pasechnik, P. Grudinsky, A. Yurtaeva, and V. Dyubanov, "Kinetics and Mechanism of Red Mud Carbothermic Reduction and Reduced Iron Grain Growth: An Influence of Sodium Sulfate," *Crystals 2023, Vol. 13, Page 1*, vol. 13, no. 1, p. 1, Dec. 2022, doi: 10.3390/CRYST13010001.
- [11] S. Stopić, D. Kostić, R. Schneider, M. Sievers, F. Wegmann, F. E. Emil Kaya, E., M. Perušić, and B. Friedrich, "Recovery of Titanium from Red Mud Using Carbothermic Reduction and High Pressure Leaching of the Slag in an Autoclave," *Minerals* 2024, 14, 1151. <https://doi.org/10.3390/min14111151>.
- [12] D. Zhu, T. Chun, J. Pan, and Z. He, "Recovery of Iron From High-Iron Red Mud by Reduction Roasting With Adding Sodium Salt," *Journal of Iron and Steel Research, International*, vol. 19, no. 8, pp. 1–5, Aug. 2012, doi: 10.1016/S1006-706X(12)60131-9.
- [13] S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, P. E. Tsakiridis, and C. Markopoulos, "Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure," *J Hazard Mater*, vol. 157, no. 2–3, pp. 579–586, Sep. 2008, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.01.054.
- [14] F. Faraji, A. Alizadeh, F. Rashchi, and N. Mostoufi, "Kinetics of leaching: A review," *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 38, no. 2, pp. 113–148, Feb. 2022, doi: 10.1515/REVCE-2019-0073/XML.

- [15] K. Zhou, C. Teng, X. Zhang, C. Peng, and W. Chen, "Enhanced selective leaching of scandium from red mud," *Hydrometallurgy*, vol. 182, pp. 57–63, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2018.10.011.
- [16] N. Othuitse, and E. Muzenda "Predictive Models of Leaching Processes: A Critical Review," Nov. 2015, doi: 10.15242/IIIE.E1115039.
- [17] C. R. Borra, J. Mermans, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans, and T. van Gerven, "Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching," *Miner Eng*, vol. 92, pp. 151–159, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.MINENG.2016.03.002.
- [18] Milivojevic, M., Stopic, S. Friedrich, B. Stojanovic B., Drndarevic, D. (2012): Computer Modeling of High Pressure Leaching Process of Nickel Laterite by Design of Experiments and Neural Networks, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 19, 7, 584-595.
- [19] B. W. Mwakikunga, "Progress in Ultrasonic Spray Pyrolysis for Condensed Matter Sciences Developed from Ultrasonic Nebulization Theories Since Michael Faraday," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 39, no. 1, pp. 46–80, Jan. 2014, doi: 10.1080/10408436.2012.687359.
- [20] S. Stopić, *Synthesis of metallic nanosized particles by ultrasonic spray pyrolysis*. Shaker, Kohlscheid, 2015.
- [21] D. Perednis, "Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells," 2003, doi: 10.3929/ETHZ-A-004637544.
- [22] D. Beckel, A. Dubach, A. R. Studart, and L. J. Gauckler, "Spray pyrolysis of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} thin film cathodes," *J Electroceram*, vol. 16, no. 3, pp. 221–228, May 2006, doi: 10.1007/S10832-006-6971-3/METRICS.
- [23] S. Rahemi Ardekani, A. Sabour Rouh Aghdam, M. Nazari, A. Bayat, E. Yazdani, and E. Saievar-Iranizad, "A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 141, p. 104631, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.JAAP.2019.104631.
- [24] S. Stopic, F. Wenz, T. V. Husovic, and B. Friedrich, "Synthesis of Silica Particles Using Ultrasonic Spray Pyrolysis Method," *Metals*, Vol. 11, Page 463, Mar. 2021, doi: 10.3390/MET11030463.
- [25] S. Gürmen, S. Stopić, and B. Friedrich, "Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis," *Mater Res Bull*, vol. 41, no. 10, pp. 1882–1890, Oct. 2006, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2006.03.006.
- [26] I. S. Altman, P. V. Pikhitsa, and M. Choi, "Key Effects in Nanoparticle Formation by Combustion Techniques," *Gas Phase Nanoparticle Synthesis*, pp. 43–67, 2004, doi: 10.1007/978-1-4020-2444-3_3.