



КАРБОТЕРМАЛНА РЕДУКЦИЈА БОКСИТНОГ (ЦРВЕНИ МУЉ)
И ИЛМЕНИТНОГ (ТИОНИТ) ОТПАДА:
ОДРЖИВ ПРИСТУП ИЗДВАЈАЊУ РЕСУРСА

CARBOTHERMAL REDUCTION OF RESIDUES OF BAUXITE
(RED MUD) AND ILMENITE (TIONITE):
A SUSTAINABLE APPROACH TO RESOURCE RECOVERY

DOI: 10.5937/RG2502051S

Оригинални научни рад
Original Scientific Paper

Срећко Стопић¹
Душко Костић²
Митар Перушић²
Florian Wegmann¹
Ненад Николић³
Bernd Friedrich¹

Srećko Stopić¹
Duško Kostić²
Mitar Perušić²
Florian Wegmann¹
Nenad Nikolić³
Bernd Friedrich¹

¹IME Институт за Процесно инжењерство и металургију, RWTH Ахен Универзитет, Ахен, Немачка;

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

²Технолошки факултет Зворник, Универзитет у Источном Сарајеву, Зворник, Република Српска, Босна и Херцеговина

²Faculty of Technology Zvornik, University of East Sarajevo, Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina

³Институт за мултидисциплинарна истраживања, Универзитет у Београду, Београд, Србија
SStopic@metallurgie.rwth-aachen.de

³Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Belgrade, Serbia
SStopic@metallurgie.rwth-aachen.de

Примљен 25. 8. 2025; Рецензиран 5. 10. 2025; Прихваћен 11. 10. 2025.

Received 25 August 2025; Received in revised version 5 October 2025; Accepted 11 October 2025

Сажетак: Црвени муљ, нуспроизвод добијања иленице из боксића, и тионици, остатак из производње титанијум-диоксида из иленица, представљају два обимна индустријска отпада са значајним утицајем на животну средину и недовољно искоришћеним ресурсним потенцијалом. Оба отпада садрже високе концентрације њихових фаза које носе титанијум, али њихова стабилност и сложена минералогја отежавају директну валоризацију. У овом раду примењена је стратегија карботермичке редукције ради истовременог уклањања њихових фаза и структурне модификације титанијумске фазе. Калцијум-оксид је уведен као модификатор, не само да би се побољшала кинетика редукције већ и да би се подстигло формирање калцијум-титанијата, чиме се децентрализује рутилом бојана структура титанијума. Примарни циљ био је селективна редукција и одвајање њихових фаза, уз добијање титанијумом бојане шлаке модификоване СаО-ом, погодне за накнадно лужење. Овај приступ истиче двоструку корист: смањење еколошког оптерећења индустријским отпадима и обезбеђивање пуца ка издвајању њихових фаза и титанијума.

Кључне речи: ИЛМЕНИТ, ЦРВЕНИ МУЉ, РЕДУКЦИЈА, ИЗДВАЈАЊЕ МЕТАЛА

Abstract: Red mud, a by-product of alumina production from bauxite, and tionite, a residue from titanium dioxide manufacturing from ilmenite, represent two large-scale industrial wastes with significant environmental impact and underutilized resource potential. Both residues contain high concentrations of iron and titanium-bearing phases, yet their stability and complex mineralogy hinder direct valorization. In this work, a carbothermal reduction strategy was applied to simultaneously address the removal of iron and the structural modification of titanium phase. Calcium oxide was introduced as a fluxing agent, not only to enhance reduction kinetics but also to promote the formation of calcium titanate, thereby destabilizing the rutile-rich tionite structure. The primary objective was the selective reduction and separation of iron, while preparing a CaO-modified titanium-bearing slag suitable for subsequent leaching. This approach highlights a dual benefit: mitigating the environmental burden of industrial residues and providing a pathway toward resource recovery of iron and titanium.

Key words: ILMENITE, RED MUD, REDUCTION, METAL RECOVERY

УВОД

Производња глинице и титанијум-диоксида у великим размерама повезана је са настајањем огромних количина индустријског отпада, који представљају и еколошки изазов и прилику за издвајање корисних компоненти. Међу њима, црвени муљ (ЦМ), нуспроизвод добијања глинице Бајеровим поступком, и тионит, остатак из производње титанијум диоксида (TiO_2) из илменита сулфатним поступком, представљају два најзначајнија отпада. Њихово безбедно одлагање остаје глобално актуелан проблем, али хемијски састав и минералологија ових материјала истовремено их чине и обећавајућим секундарним ресурсима за издвајање метала и друге индустријске примене [1, 2].

Црвени муљ настаје у количини од 0,5 до 2,0 тоне по тони произведене глинице, а глобалне залихе су према проценама премашиле 5 милијарди тона до 2020. године. Његова карактеристична црвена боја потиче од високог садржаја оксида гвожђа, али такође садржи заосталу глиницу, силицијум-диоксид, титанијум-диоксид и алкалне оксиде. Материјал је изразито алкалан (pH 9–13), што представља озбиљан ризик од загађења земљишта и подземних вода, корозије инфраструктуре и токсичности за екосистеме. Поред тога, његова ситна гранулација отежава суво складиштење због стварања прашине. Традиционално се одлаже таложењем у виду суспензије, сувим депоновањем или сушењем на сунцу, али црвени муљ се и даље класификује као опасан материјал због свог састава и специфичних захтева за руковање. Ипак, бројна истраживања су

INTRODUCTION

The large-scale production of alumina and titanium dioxide is associated with the generation of massive volumes of industrial residues that present both environmental challenges and opportunities for resource recovery. Among these, red mud (RM), a by-product of alumina production through the Bayer process, and tionite, a residue from titanium dioxide (TiO_2) manufacturing from ilmenite via the sulfate process, represent two of the most significant waste streams. Their safe disposal remains a pressing global issue, yet their chemical composition and mineralogy also make them promising secondary resources for metal recovery and other industrial applications [1, 2].

Red mud is generated in quantities ranging from 0.5 to 2.0 tons per ton of alumina produced, with global stockpiles estimated to exceed 5 billion tons as of 2020. Its characteristic red color derives from a high iron oxide content, but it also contains residual alumina, silica, titanium dioxide, and alkali oxides. The material is highly alkaline (pH 9–13), which poses serious risks of soil and groundwater pollution, corrosion of infrastructure, and toxicity to ecosystems. Furthermore, its fine particle size makes dusting a challenge in dry storage. Traditionally managed by slurry disposal, dry stacking, or solar drying, red mud continues to be classified as a hazardous material due to its composition and handling requirements. Nevertheless, extensive research has highlighted its potential utilization in applications such as stabilization materials, adsorbents, catalysts,

истакла његов потенцијал за примену у областима као што су стабилизациони материјали, адсорбенси, катализатори, керамика, пигменти, цементи, а нарочито у издвајању метала попут гвожђа, алуминијума и титанијума [3–21].

Тионит, с друге стране, настаје претежно у сулфатном поступку производње TiO_2 , где се након лужења одвајају нерастворени остаци руде. Ови остаци су комплексни и састоје се од нераегованих једињења титанијума, оксида гвожђа, других металних оксида и често заосталих трагова сумпорне киселине. Такав састав чини тионит и еколошки проблематичним и тешким за прераду. Иако хлоридни поступак такође генерише остатке богате титанијумом, тионит из сулфатног поступка је далеко заступљенији. Због високог садржаја TiO_2 и минералогije засноване на рутилу, тионит представља потенцијални секундарни ресурс, али његова стабилност отежава директну примену. Досадашња истраживања обухватала су хидрометалуршко лужење ради издвајања титанијума, пиromеталуршку конверзију у шљаке богате титанијумом, реинтеграцију у производњу TiO_2 , као и примене у ремедијацији животне средине, грађевинским материјалима или производњи катализатора. Упркос тим напорима, методе за масовнију употребу још увек нису развијене, те су потребне иновативне стратегије које ће истовремено смањити еколошке ризике и омогућити искоришћење потенцијала [2, 22–27].

Један од обећавајућих путева за истовремену валоризацију црвеног муља и тионита јесте карботермијска редукција. Овај поступак омогућава селективну редукцију и издвајање гвожђа, чиме се решава један од кључних проблема у њиховој употреби. У случају тионита, додаток калцијум-оксида не само да делује као топитељ и олакшава редукцију, већ подстиче и формирање калцијум-титаната, чиме се нарушава стабилна рутилна структура и припрема материјал за накнадну прераду. Код оба остатка, редукција представља припремну фазу за лужење, омогућавајући издвајање корисних металних компоненти уз стабилизацију преостале шљаке.

Ово истраживање је усмерено на комбиновани третман црвеног муља и тионита

ceramics, pigments, cements, and particularly in the recovery of valuable metals such as iron, aluminum, and titanium [3–21].

Tionite, on the other hand, originates mainly from the sulfate process of TiO_2 production, where undissolved ore residues are separated after leaching. These residues are complex, consisting of unreacted titanium compounds, iron oxides, other metal oxides, and often entrapped sulfuric acid. This combination makes tionite both environmentally problematic and difficult to process. While the chloride process also generates titanium-bearing residues, tionite from the sulfate route is particularly abundant. Due to its high TiO_2 content and rutile-dominated mineralogy, tionite represents a potential secondary resource, though its stability makes direct utilization challenging. Approaches investigated for tionite valorization include hydrometallurgical leaching for titanium recovery, pyrometallurgical conversion into titanium-rich slags, reintegration into TiO_2 production, and applications in environmental remediation, construction materials, or catalyst production. Despite these efforts, large-scale solutions remain underdeveloped, and innovative strategies are required to both mitigate environmental risks and unlock its resource potential [2, 22–27].

A promising pathway for the simultaneous valorization of red mud and tionite is carbothermal reduction. This process enables selective reduction and separation of iron, addressing one of the key obstacles for their utilization. In the case of tionite, the addition of calcium oxide not only acts as a fluxing agent to facilitate reduction but also promotes the formation of calcium titanate, thereby disrupting the stable rutile structure and preparing the residue for downstream processing. For both residues, the reduction step serves as a preparatory stage for subsequent leaching, allowing recovery of valuable metal components while stabilizing the remaining slag.

This study focuses on the combined treatment of red mud and tionite via carbothermal reduction with CaO addition, aiming to (i) remove iron efficiently, (ii) destabilize the

карботермијском редукцијом уз додатак CaO, са циљем да се: (i) ефикасно уклони гвожђе, (ii) дестабилизује стабилна титанијумска фаза у тиониту и (iii) припреми шљака погодна за лужење и даље издвајање метала. Интеграцијом металуршких и еколошких аспеката, овај рад доприноси развоју одрживе стратегије за употребу ових индустријских остатака.

МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ

У овом раду, као сировина је коришћен црвени муљ из фабрике „Алумина“ д.о.о. из Зворника. Црвени муљ је претходно осушен, самљевен и припремљен за процес редукције. У табели 1 приказан је састав коришћеног црвеног муља.

Табела 1, Састав црвеног муља из фабрике „Алумина“ д.о.о.

Table 1, Composition of red mud from „Alumina“ d.o.o.

Једињење Compounds	%	Једињење Compounds	%
Губитак жарењем 1000° C Ignition loss at 1000° C	8,32	Ga ₂ O ₃	0,225
SiO ₂	10,52	CuO	0,007
Fe ₂ O ₃	49,29	K ₂ O	0,159
Na ₂ O	2,45	Tl ₂ O ₃	0,088
TiO ₂	4,59	MnO	0,145
CaO	8,23	MgO	0,627
Al ₂ O ₃	12,03	NiO	0,034
Ag ₂ O	0,001	PbO	0,019
BaO	0,014	P ₂ O ₅	0,930
Cr ₂ O ₃	0,133	ZnO	0,016
Sc ₂ O ₃	0,011	V ₂ O ₅	0,135
Co ₂ O ₃	0,012	SrO	0,075

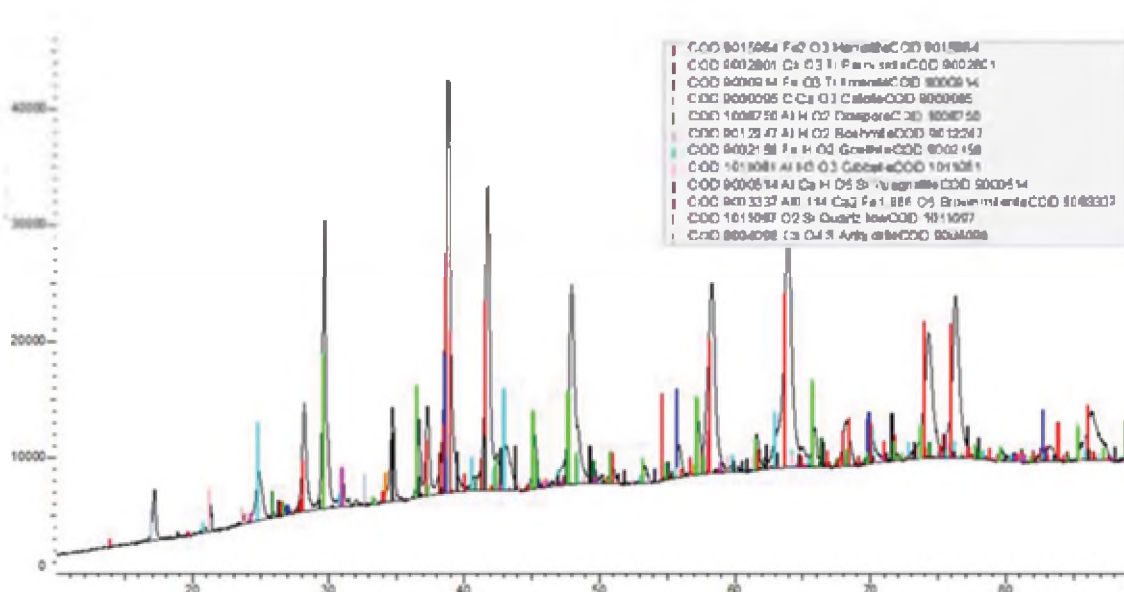
На слици 1. приказан је XRD коришћеног црвеног муља.

stable titanium phases in tionite, and (iii) prepare a leachable slag suitable for further resourcerecovery. By integrating metallurgical and environmental considerations, this work contributes to the development of sustainable strategies for the utilization of these major industrial residues.

MATERIALS AND METHODS

In this work, red mud from the factory „Alumina“ d.o.o. was used as a raw material from Zvornik. The red mud is previously dried, ground, and prepared for the reduction process. In Table 1. the composition of the used red mud is shown.

On figure 1. XRD analysis of used red mud is shown.



Слика 1, XRD анализа црвеног муља

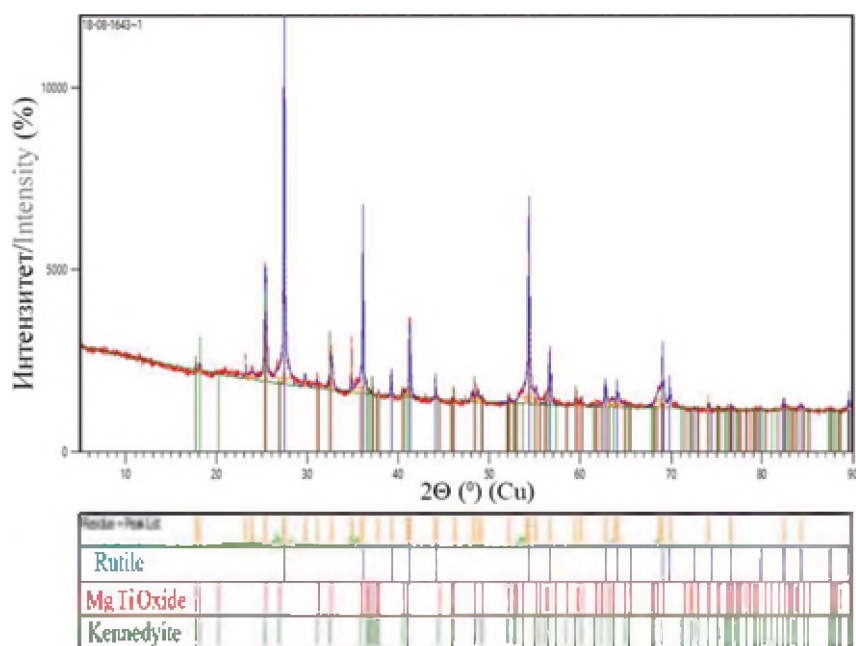
Figure 1, XRD analysis of red mud

XRD анализа је потврдила присуство хематита и других веома стабилних оксида за редукцију, укључујући илменит. Анализа такође показује присуство других минерала попут перовскита, калцита, диаспора, бемита, анхидрида и др., који ће током редукције оксида гвожђа проћи кроз структурне промене.

The XRD-analysis has confirmed the presence hematite and other very stable oxides for reduction including ilmenite. Analysis shows other non-ferrous minerals perovskite, calcite, diaspore, boehmite, anhydride etc. which will undergo structural change caused by iron oxide reduction.

XRD анализа тионита приказана је на слици 2.

XRD analysis of tionite is shown in Figure 2.



Слика 2, XRD анализа ишонита

Figure 2, XRD analysis of the Tionite sample

XRD дифрактограми тионита откривају фазни састав узорка. Узорак показује присуство доминантних фаза, а то су рутил, Mg-Ti оксид и кенедит (гвожђе-титанијум-магнезијум оксид). Рутил се јавља као доминантна фаза, што је видљиво из изражених пикова при нижим 2θ угловима, око 25–30°. Присуство Mg-Ti оксида указује на формирање комплексне фазе која може утицати на реактивност титанијума током лужења. Такође је детектован и кенедит у мањој мери. Хемијски састав тионита је приказан у табели 2.

The XRD patterns of Tionite reveal the phase composition of the sample. The sample shows the presence of dominant phases which are rutile, Mg-Ti oxide, and kennedyite (iron titanium magnesium oxide). Rutile appears to be the dominant phase. This is evident from the strong peaks at lower 2θ angles around 25–30°. The presence of Mg-Ti oxide suggests the formation of a complex phase that could influence the reactivity of titanium during leaching. Kennedyite which is a less common phase is also detected. The chemical composition of Tionite is shown in Table 2.

Табела 2, Хемијски састав тионита
Table 2, Chemical composition of Tionite

Елемент Element	Титанијум Titanium	Силицијум Silica	Алуминијум Aluminium	Гвожђе Iron
Количина (%) Amount (%)	33,9	7,72	1,94	5,68

Хемијски састав узорка указује на то да је титанијум доминантни елемент са уделом до 33,9% укупне масе. Силицијум-диоксид је такође присутан у количини од 7,72%, што може утицати на процес лужења стварањем силика-гела под одређеним условима. Алуминијум је присутан у количини од 1,94%, а гвожђе 5,68%, што су ниже вредности, али и даље могу утицати на фазне трансформације и понашање при редукцији током обраде.

The elemental composition of the sample indicates that titanium is the dominant element with up to 33.9% of the total mass. Silica is also present at 7.72%, which could influence the leaching process by forming silica gel under certain conditions. Aluminum have amount of 1.94%, iron 5.68%, which are lower amounts but still it may affect phase transformations and reduction behavior during processing.

МЕТОДЕ

XRD анализа је урађена коришћењем дифрактометра Bruker D8 Advance опремљеног LynxEye детектором. Bruker D8 Advance представља модеран и веома снажан XRD систем познат по високом квалитету анализе. ICP-OES анализа је извршена на уређају Agilent 5000 ICP-OES са напредним функцијама за побољшане перформансе. Овај систем је веома ефикасан и познат по високој осетљивости и широком динамичком опсегу, што омогућава детекцију и квантификацију не само главних, већ елемената у траговима. Напредна оптика и детекторска технологија обезбеђују поуздане и репродуктивне резултате за готово сваки елемент. EDS анализа је спроведена помоћу детектора Octane Plus-A

METHODS

XRD analysis was conducted with Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Lynx-Eye detector. The Bruker D8 Advance is a modern and very powerful XRD system known for its high quality of analysis. ICP-OES Agilent 5000 ICP-OES equipped with advanced features for enhanced performance was used. This system is very efficient and known for high sensitivity and wide dynamic range, detecting and quantifying not just major but also trace elements. Advanced optics and detector technology ensure reliable and reproducible results for almost every element. EDS analysis was performed using an Octane Plus-A detector by Ametek-EDAX. This detector is very popular and has high-resolution capabilities and sensi-

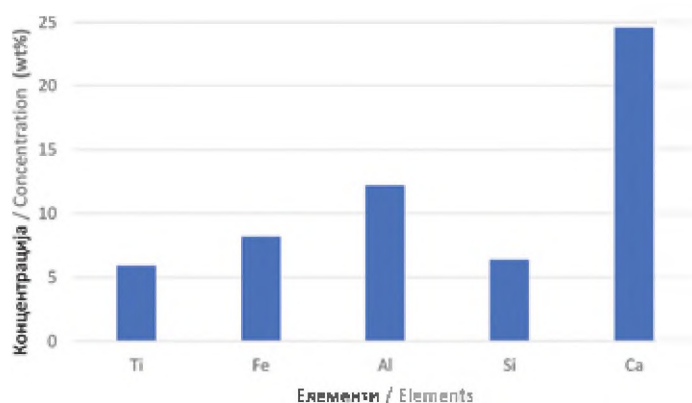
компаније Ametek-EDAX. Овај детектор је веома распрострањен и одликује се високом резолуцијом и осетљивошћу, што га чини погодним за детаљну елементарну анализу.

Процес редукције угљеником одвијао се у DC електролучној пећи. Три (3) килограма првеног муља и тионита, заједно са графитом као редукционим агенсом, помешани су и убачени у пећ. Због високе вискозности шљаке након редукције оксида гвожђа, шљака је показивала тенденцију стварања пене. Да би се смањила вискозност, додат је CaO као топител. Позитиван ефекат додатка CaO огледа се у томе што се евентуални FeO из Fe_2SiO_4 поново раствара у шљаци, уз повољну промену активности FeO, а истовремено долази и до нарушавања стабилне рутилне структуре у редукцији тионита. Након убацивања смеше, редукција се одвијала у трајању од 45 минута, како би угљеник реаговао са шљаком. По истеку времена задржавања, издвојена је метална фаза Fe, док је шљака остала у пећи.

Добијени узорци су затим одвојени механички коришћењем магнетне сепарације. Добијени производи су анализирани XRD и EDS анализом.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултати ICP анализе (изражени у масеним процентима, wt%) приказују састав кључних елемената у шљаци након карботермијске редукције, укључујући гвожђе (Fe), титанијум (Ti), силицијум (Si), алуминијум (Al) и калцијум (Ca).



Слика 3, Елементарна анализа шљаке добијене карботермалном редукцијом црвеног муља
Figure 3, Elemental analysis of carbothermally reduced red mud slag

tivity, making it suitable for detailed elemental analysis

The reduction process with carbon took place in a DC electric arc furnace. Three (3) kilograms of red mud and tionite and graphite as carbon-reducing agent are mixed and charged into the furnace. Because of the high viscosity of the slag after reducing the iron-oxides, the slag has been creating a foam. To lower the viscosity, CaO has been added as a fluxing agent. The positive side effect of CaO is, that possible FeO from Fe_2SiO_4 is dissolved back into the slag with a positive change of activity of FeO and also altering the strong rutile structure in tionite reduction. After charging, a holding time of 45 minutes has been started, to let the carbon react with the slag. After the holding time, the furnace was tapped to extract the Fe metal phase, while the slag phase remained in the crucible.

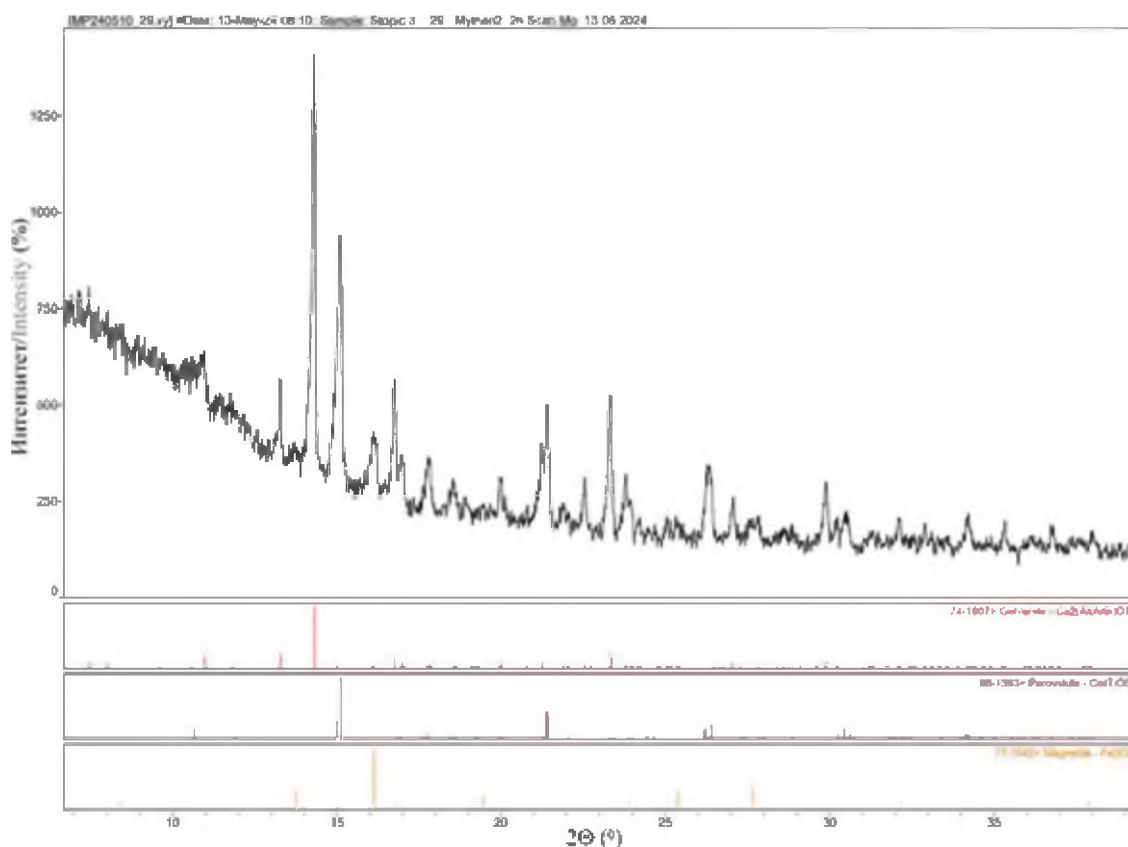
The samples were separated mechanically using magnetic separation. The obtained products were analyzed by XRD and EDS analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of ICP analysis (expressed in weight percent, wt%) illustrate the composition of key elements in the slag after carbothermal reduction, including iron (Fe), titanium (Ti), silicon (Si), aluminum (Al), and calcium (Ca).

Значајно висока концентрација калцијума, близу 30 мас.%, одражава намерно додавање СаО као топителја током процеса. У поређењу са почетним црвеним муљем, који је садржао само трагове калцијума, ово додавање је значајно обогатило редуковану шљаку. Садржај алуминијума је такође благо повећан, достижући вриједности изнад 10 мас.%. Концентрација гвожђа је значајно опала на 5–10 мас.%, што потврђује ефикасну редукцију оксида гвожђа. Истовремено, силицијум и титанијум су концентрисани у шљаци, што је у складу са њиховом неактивношћу под примењеним редукционим условима. Ови резултати указују на снажан утицај додатка СаО, који је постао доминантна компонента у финалној шљаци.

A notably high concentration of calcium, close to 30 wt%, reflects the deliberate addition of CaO as a fluxing agent during the process. Compared with the original red mud, which contained only trace levels of calcium, this addition significantly enriched the reduced slag. Aluminum content also increased slightly, reaching values above 10 wt%. Iron concentration decreased markedly to 5–10 wt%, confirming the effective reduction of iron oxides. Meanwhile, silicon and titanium remained concentrated in the slag, consistent with their relative inertness under the applied reducing conditions. These results demonstrate the strong influence of CaO addition, which became the dominant component in the final slag.



Слика 4, Дифракциограми шљаке црвеној муља редуковане на 1600° C
Figure 4, Diffractograms for red mud slag reduced at 1600° C

XRD анализа у праху на собној температури изведена је на узорцима редукованог црвеног муља, а фазе су идентификоване коришћењем ICDD базе података. Одсуство хематита у дифракционом обрасцу указује на његову потпуну редукцију, док детекција

Room-temperature X-ray powder diffraction (XRD) analysis was performed on the reduced red mud samples, with phases identified using the ICDD database. The absence of hematite reflections in the diffraction pattern indicates its complete reduction, while the detection of

магнетита сугерише да је део гвожђа остао делимично оксидован у шљаци. Појава перовскита (CaTiO_3) потврђује стабилизацију титанијума у оксидном облику, док формирање геленита ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) одражава сложене високотемпературне интеракције између оксида присутних у систему.

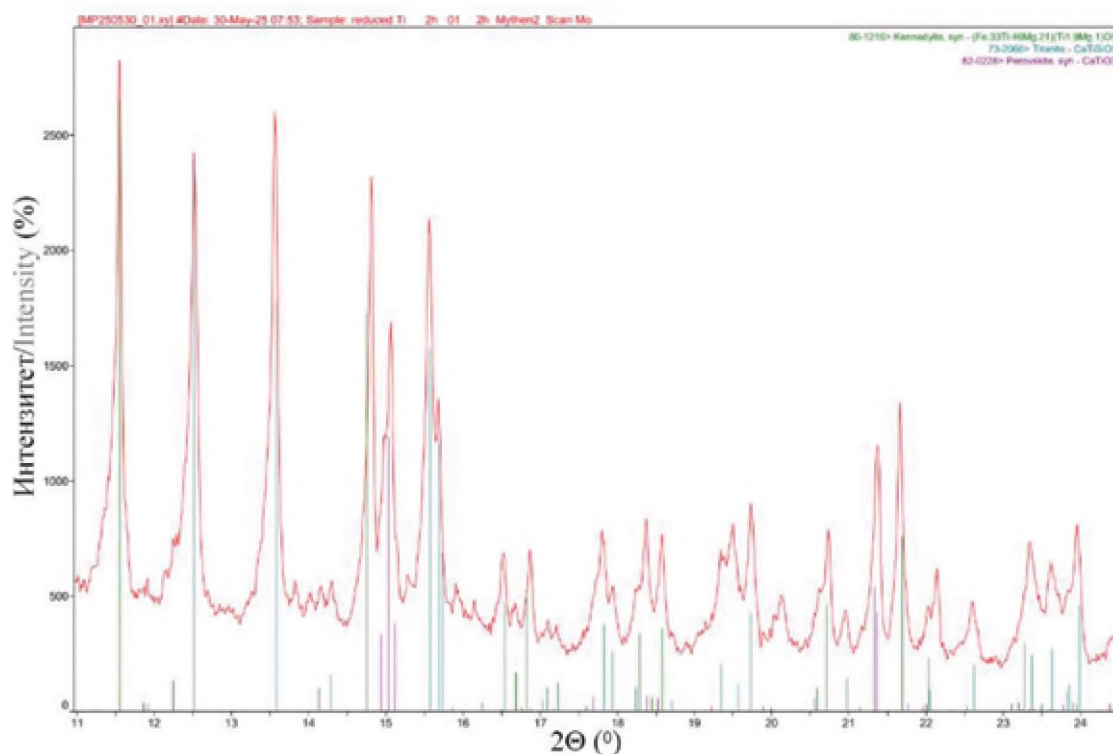
Свеукупно, XRD резултати показују да карботермална редукција трансформише црвени муљ из његове првобитне сложене мешине оксида и силиката у поједностављени систем који се састоји од металног гвожђа и шљаке модификоване CaO -ом, претежно састављене од перовскита и геленита, са мањим уделом магнетита.

На слици 5 приказана је XRD анализа редукованог тионита.

magnetite suggests that a fraction of iron remained partially oxidized in the slag. The appearance of perovskite (CaTiO_3) confirms the stabilization of titanium in oxidized form, while gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) formation reflects the complex high-temperature interactions among oxides present in the system.

Overall, the XRD results reveal that carbothermal reduction transforms red mud from its original complex mixture of oxides and silicates into a simplified system dominated by metallic iron and a CaO -modified slag phase, primarily composed of perovskite and gehlenite, with minor magnetite also present.

On figure 5. XRD analysis of reduced tionite is shown.



Слика 5, Дифракциограми редукованог тионита
Figure 5, Diffractograms for reduced tionite

XRD анализа изведена је на узорцима редукованог тионита, а детектоване фазе су идентификоване коришћењем ICDD базе података. Посматране су нове фазе које садрже титанијум, што одражава ефекат додатка CaO и високотемпературне редук-

X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on the reduced tionite samples, and the detected phases were identified using the ICDD database. Several new titanium-bearing phases were observed, reflecting the effect of CaO addition and high-temperature reduction

ције на стабилност оригиналне рутилне структуре. Присуство кенедита, комплексног титаната сродног псеудобрукиту и структурно сличног армалколиту, указује на опсежну модификацију почетне TiO_2 фазе. Детекција титанита (CaTiSiO_5) указује на инкорпорацију калцијума и силицијума током реакцијског процеса, сугеришући снажне интеракције између CaO и силикатних компоненти тионита. Поред тога, формирање перовскита (CaTiO_3) потврђује очекивану реакцију између TiO_2 и CaO у редукционим условима.

Свеукупно, појава титанита и перовскита истиче трансформацију рутилом богатог тионита у шљаку доминирану новим Ca-Ti фазама. Ови резултати показују да додатак CaO не само да олакшава уклањање гвожђа, већ и дестабилизује стабилну рутилну структуру, припремајући систем за накнадно лужење и издвајање титанијума.

ЗАКЉУЧАК

Карботермијска редукција уз додатак CaO показала се као ефикасна стратегија за трансформацију црвеног муља и тионита у корисне производе. ICP анализа је потврдила значајно обogaћење калцијума у редуктованим шљакама, док је концентрација гвожђа значајно смањена на 5–10 мас.%, што показује ефикасно уклањање гвожђа. XRD резултати су открили потпуну редукцију хематита у црвеном муљу и његову трансформацију у метално гвожђе и шљаком модификованом CaO -ом, претежно састављеном од перовскита и геленита, са мањим уделом магнетита. У случају тионита, рутилна структура је дестабилизвана, што је довело до формирања нових Ca-Ti фаза, попут перовскита и титанита. Ови резултати истичу двоструку улогу CaO као топитеља и стабилизатора једињења богатих титанијумом. Свеукупно, процес не само да омогућава издвајање гвожђа, већ и припрема шљаку погодну за лужење, богату Ca-Ti фазама, отварајући пут за накнадно издвајање титанијума и других елемената.

on the stability of the original rutile structure. The presence of kenedyte, a complex titanate related to pseudobrookite and structurally similar to armalcolite, indicates extensive modification of the initial TiO_2 phase. The detection of titanite (CaTiSiO_5) points to the incorporation of calcium and silicon during the reaction process, suggesting strong interactions between CaO and the silicate components of tionite. In addition, the formation of perovskite (CaTiO_3) confirms the expected reaction between TiO_2 and CaO under reducing conditions.

Overall, the emergence of titanite, and perovskite highlights the transformation of rutile-rich tionite into a slag dominated by novel Ca-Ti phases. These results demonstrate that CaO addition not only facilitates iron removal but also destabilizes the stable rutile structure, preparing the system for subsequent leaching and titanium recovery.

CONCLUSION

Carbothermal reduction with CaO addition proved to be an effective strategy for transforming both red mud and tionite into value-added products. ICP analysis confirmed a significant enrichment of calcium in the reduced slags, while iron concentration was markedly decreased to 5–10 wt%, demonstrating efficient iron removal. XRD results revealed the complete reduction of hematite in red mud and its transformation into a system dominated by metallic iron and a CaO -modified slag phase, primarily composed of perovskite and gehlenite with minor magnetite. In the case of tionite, the rutile structure was destabilized, leading to the formation of new Ca-Ti phases such as perovskite and titanite. These findings highlight the dual role of CaO as a fluxing agent and a stabilizer of titanium-bearing compounds. Overall, the process not only enables iron recovery but also prepares a leachable slag rich in Ca-Ti phases, paving the way for subsequent extraction of titanium and other valuable elements.

ЛИТЕРАТУРА / LITERATURE

- [1] Brough D, Jouhara H.: The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery. *International Journal of Thermofluids*, 2020., 1–2:100007.
- [2] Gázquez MJ, Bolívar JP, García-Tenorio García-Balmaseda R, Vaca F.: A review of the production cycle of titanium dioxide pigment. *Materials Sciences and Applications* 2014., 05:441–458.
- [3] Archambo MS, Kawatra SK: Utilization of Bauxite Residue: Recovering Iron Values Using the Iron Nugget Process. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 2021., 42:222–230.
- [4] Liu Y, Naidu R.: Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste Management* 2014., 34:2662–2673.
- [5] Qi Y.: The neutralization and recycling of red mud—a review. *J Phys Conf Ser* 2021., 1759:12004.
- [6] Rai S, Bahadure S, Chaddha MJ, Agnihotri A.: Disposal Practices and Utilization of Red Mud (Bauxite Residue): A Review in Indian Context and Abroad. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2020., 6:1–8.
- [7] Winkler D, Bidló A, Bolodár-Varga B, Erdő Á, Horváth A.: Long-term ecological effects of the red mud disaster in Hungary: Regeneration of red mud flooded areas in a contaminated industrial region. *Science of The Total Environment* 2018., 644:1292–1303.
- [8] Kalkan E.: Utilization of red mud as a stabilization material for the preparation of clay liners. *Eng Geol* 2006, 87:220–229.
- [9] Pradhan J, Das SN, Thakur RS.: Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Using Activated Red Mud. *J Colloid Interface Sci* 1999., 217:137–141.
- [10] Martins YJC, Almeida ACM, Viegas BM, do Nascimento RA, Ribeiro NF da P.: Use of red mud from amazon region as an adsorbent for the removal of methylene blue: process optimization, isotherm and kinetic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2020., 17:4133–4148.
- [11] Kumar S, Kumar R, Bandopadhyay A.: Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. *Resour Conserv Recycl* 2006., 48:301–314.
- [12] Cao JL, Yan ZL, Deng QF, Yuan ZY, Wang Y, et al.: Homogeneous precipitation method preparation of modified red mud supported Ni mesoporous catalysts for ammonia decomposition. *Catal Sci Technol* 2014., 4:361–368.
- [13] Wei G, Shao L, Mo J, Li Z, Zhang L.: Preparation of a new Fenton-like catalyst from red mud using molasses wastewater as partial acidifying agent. *Environ Sci Pollut Res Int* 2017., 24:15067–15077.
- [14] Amritphale SS, Anshul A, Chandra N, Ramakrishnan N.: A novel process for making radiopaque materials using bauxite—Red mud. *J Eur Ceram Soc* 2007., 27:1945–1951.
- [15] Pontikes Y, Nikolopoulos P, Angelopoulos GN.: Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2007., 27:1645–1649.
- [16] Liu W, Yang J, Xiao B.: Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. *J Hazard Mater* 2009., 161:474–478.
- [17] Pérez-Villarejo L, Corpas-Iglesias FA, Martínez-Martínez S, Artiaga R, Pascual-Cosp J.: Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry. *Constr Build Mater* 2012., 35:656–665.
- [18] Pera J, Boumaza R, Ambroise J.: Development of a pozzolanic pigment from red mud. *Cem Concr Res* 1997., 27:1513–1522.
- [19] Mukiza E, Zhang LL, Liu X, Zhang N.: Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review. *Resour Conserv Recycl* 2019., 141:187–199.
- [20] Pan Z, Li D, Yu J, Yang N.: Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud-slag cementitious material. *Cem Concr Res* 2003., 33:1437–1441.
- [21] Singh M, Upadhyay SN, Prasad PM.: Preparation of special cements from red mud. *Waste Management* 1996., 16:665–670.
- [22] Sadeghi MH, Nasr Esfahany M. Development of a Safe and Environmentally Friendly Sulfate Process for the Production of Titanium Oxide. *Ind Eng Chem Res* 2022., 61:1786–1796.
- [23] How to manufacture titanium dioxide by chloride process. <https://www.fangyuan-tio2.com/how-to-manufacture-titanium-dioxide-by-chloride-process.html> (accessed 29 July 2024).

- [24] Meng F, Xue T, Liu Y, Wang W, Qi T.: Treatment of tionite residue from titanium oxide industry for recovery of TiO_2 and removal of silica. *Hydrometallurgy* 2016., 161:112–116.
- [25] Chen: Practical Questions and Answers in the Production... - Google Академик. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Practical%20Questions%20and%20Answers%20in%20the%20Production%20of%20Titanium%20Dioxide%20from%20Sulfate%20Proce-ss&publication_year=2009&author=D.B.%20Chen (accessed 18 August 2024).
- [26] Hajjaji W, Costa G, Zanelli C, Ribeiro MJ, Seabra MP et al.: An overview of using solid wastes for pigment industry. *J Eur Ceram Soc* 2012., 32:753–764.
- [27] Labrincha JA, Marques JI, Hajjaji W, Senff L, Zanelli C, et al.: Novel inorganic products based on industrial wastes. *Waste Biomass Valorization* 2014., 5:385–392.