

Abstracts/Резюмета

на английски и на български език на статиите на доц. д-р Вилма Петкова Стоянова, (използвано име в публикациите *Вилма Петкова/Vilma Petkova*) представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” по професионално направление 4.2. Химически науки (Термохимия на природни и синтетични неорганични вещества) за нуждите на направление „Експериментална минералогия и кристалография“ при ИМК-БАН, обявен в ДВ бр. 81/15.10.2019 г.

Критерий В, Показател 4. Хабилизационен труд - научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus)

4.1. Pelovski Y., Iv. Dombalov, **V. Petkova**, Mechanical Triboactivation of Dolomite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64, (2001), 1257-1263, ISSN 1388-6150

Abstract. Mechano-chemical activation is a widely used method for increasing the reaction activity of solids and, consequently, to accelerate solid phase reactions and to reduce the temperature of the subsequent thermal decomposition. Thermal decomposition of triboactivated calcium carbonate is a subject of different studies while dolomite decomposition has limited data.

The present work represents a study of thermal stability and phase transitions of mechanochemical activated dolomite under different conditions, namely using various amounts and kind of milling balls and the duration of activation. Temperatures of decomposition of $MgCO_3$ and $CaCO_3$ are specified. The study includes the determination of the thermal stability and the rate of thermal decomposition of activated dolomite.

Й. Пеловски, Ив. Домбалов, **В. Петкова**, Механична трибоактивация на Доломит.

Резюме. Механохимичната активация е широко използван метод за повишаване на реакционната активност на твърдите вещества и съответно за ускоряване на реакциите в твърда фаза и за намаляване на температурата на последващото термично разлагане. Термичното разлагане на трибоактивиран калциев карбонат е обект на различни изследвания, докато за разлагането за доломита има ограничени данни.

Настоящата работа представлява изследване на термичната стабилност и фазовите преходи на механохимично активиран доломит при различни условия, а именно използване на различни по вид смилаци тела и продължителността на активиране. Определят се температурите на разлагане на $MgCO_3$ и $CaCO_3$. Изследването включва определянето на термичната стабилност и скоростта на термично разлагане на активиран доломит.

4.2. Lilkov V., O. Petrov, **V. Petkova**, N. Petrova, Y. Tzvetanova, **Study of the pozzolanic activity and hydration products of cement pastes with addition of natural zeolites.** **Hydration products in cement-zeolite pastes**, *Clay Minerals*, 46 (2), (2011), 241-250 (10), Print ISSN: 0009-8558; Online ISSN: 1471-8030

Abstract. This paper presents results from comparative thermogravimetric, calorimetric and pozzolanic activity analyses of five natural zeolite samples from Bulgaria, Slovakia, Philippines, USA and North Korea. The zeolites actively participate in the hydration processes of cement. Their activity in the early stage of hydration is based mainly on the large surface area of the particles while, in the later stages of activation, chemical reactions occur between the products of the hydration of cement and the soluble SiO_2 that is present in the bulk of the zeolites. It has been shown that in all cement pastes which contain zeolite additives, the quantity of portlandite is lower than that in pure cement paste or is even totally absent. The amounts of hydration products are greater when 30% zeolite is used than when 10% zeolite is added (excluding the sample with chabazite). The lowest pozzolanic activity is shown by chabazite, which possessed the lowest $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio.

Лилков В., О. Петров, **В. Петкова**, Н. Петрова, Я. Цветанова, **Изследване на пуцолановата активност и продуктите на хидратацията на циментовите разтвори с добавка от природни зоолити. Продукти на хидратация в цименто-зоолитни разтвори**

Резюме. В тази статия се представят резултати от сравнителни анализи на термогравиметрични, калориметрични и пуцоланови активности на пет природни зоолитови проби от България, Словакия, Филипини, САЩ и Северна Корея. Зоолитите активно участват в процесите на хидратация на цимента. Тяхната активност в ранния етап на хидратация се основава главно на голямата повърхност на частиците, докато в по-късните етапи на активиране възникват химични реакции между продуктите от хидратацията на цимента и разтворимия SiO_2 , който присъства в по-голямата част от зоолитите. Доказано е, че във всички циментови пасти, които съдържат зоолитни добавки, количеството на образувания портландит е по-ниско от това в чистата циментова паста или дори напълно отсъства. Количествата на продуктите на хидратация са по-големи, когато се използва добавка от 30% зоолит, в сравнение, когато се добавя 10% зоолит (с изключение на образеца с хабазит). Най-ниската пуцоланова активност е показана от хабазит, който притежава най-ниското съотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.3. **Petkova V., V. Stoyanov, Y. Pelovski, TG–DTG–DTA in studying white self-compacting cement mortars**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109 (2), (2012), 797-806, ISSN 1388-6150

Abstract. Self-compacting cement mortars and concretes are characterized with an excellent workability and with high early strengths, which makes them suitable for elements in pre-cast concrete. Both the dense structure and the nondefected surface of self-compacting mixes are achieved by the incorporation of relatively large amounts of fine mineral additives and use of polycarboxylate admixtures. All these advantages determine the great potential for manufacturing of architectural elements and details. However, there exist many features in the structure-formation and the hardening of these systems.

The authors investigate in this study the evolution of the process of curing and the crystal formation up to the 120th days of water-curing. Moreover, the effects of replacement of 10 wt% white cement with natural zeolite are studied. Special attention is paid to the thermal analysis through which one determines the effects of dehydration of the new-formed crystal hydrates, decarbonization of carbonate-containing phases, and zeolite incorporation. Differences in the thermal behaviour of self-compacting mortars are compared with two types of referent samples. The thermal experiments were complemented with physical–mechanical and structural measurements, including mercury intrusion porosimetry, powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

Experiments and analysis, both determining the development of the microstructure, indicate the formation of a dense structure of white selfcompacting mortars. This is achieved at the early age impeding the growth of new crystals. The incorporation of zeolite increases the early strengths of samples, thus making the structure denser, and completely blocking the water permeability. As the zeolite is a soft and ductile mineral, it can be expected that the volume deformations of microstructure of the zeolite-containing mortars, are reduced.

Петкова В., В. Стоянов, Й. Пеловски, **TG–DTG–DTA при изучаване на бели самоуплътняващи се цементови разтвори**

Резюме. Самоуплътняващите се цементови разтвори и бетони се характеризират с отлична обработваемост и с висока ранна якост, което ги прави подходящи за елементи от предварително излята бетонна смес. Както плътната структура, така и недефектирана повърхност на самоуплътняващите се смеси се постигат чрез включване на сравнително големи количества фини минерални добавки и използване на поликарбоксилатни добавки. Всички тези предимства определят големия потенциал за производство на архитектурни елементи и детайли. Съществуват обаче много особености в структурообразуването и втвърдяването на тези системи.

Авторите изследват в това изследване еволюцията на процеса на втвърдяване и образуването на кристали до 120-ия ден на втвърдяване под вода. Освен това се изучават ефектите от 10% заместване на бял цимент с естествен зеолит. Специално внимание се обръща на термичния анализ, чрез който се определят ефектите от дехидратация на новообразуваните кристални хидрати, декарбонизация на съдържащи карбонати фази и включване на зеолит. Разликите в топлинното поведение на самоуплътняващите се разтвори се сравняват с два

типа референтни проби. Термичните експерименти бяха допълнени с физико-механични и структурни измервания, включително живачна порозиметрия, прахова рентгенова дифракция и сканираща електронна микроскопия.

Експериментите и анализите, определящи развитието на микроструктурата, показват образуването на плътна структура от бели самоуплътняващи се разтвори. Това се постига в ранна възраст, възпрепятстваща растежа на нови кристали. Включването на зеолит увеличава ранната здравина на пробите, като по този начин прави структурата по-плътна и напълно блокира водопронируемостта. Тъй като зеолитът е мек и пластичен минерал, може да се очаква, че обемните деформации на микроструктурата на зеолит-съдържащи разтвори, са намалени.

4.4. Stoyanov V., B. Kostova, **V. Petkova**, Y. Pelovski, **Structure of white cement mortars with high content of marble powder**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110 (1), (2012), 405-412, ISSN 1388-6150

Abstract. In this study, three types of cementitious composites based on (i) white Portland cement and sand (cement-to-aggregate 1:3, and water-to-cement 0.50), (ii) white Portland cement and marble powder (cement-to-aggregate 1:2, and water-to-cement 0.60), and (iii) white Portland cement and marble powder with polycarboxylatebased admixture (HRWR) (cement-to-aggregate 1:2, and water-to-cement 0.40 + HRWR) were studied. Their states after 28 and 120 days of water curing were evaluated by measurement of physical–mechanical properties, such as density, compressive strength and porosity. Thermal analysis, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy were used to identify the crystal phases and their morphology. The experimental data show that the white cement mortars with higher water content exhibit larger variety of newly formed phases, like hydration products of the C–S–H type. The structure of mortars with polycarboxylate-based admixture is so dense that there is no possibility of crystal hydrates development at late curing ages. The use of marble as filler leads to a partial inclusion of carbonate ions in the newly formed hydrated phases (carbo-aluminates).

Стоянов В., Б. Костова, **В. Петкова**, Й. Пеловски, **Структура на бели циментови разтвори с високо съдържание на мраморен прах**

Резюме. В това изследване са представени три вида циментови композити на основата на (i) бял портланд цимент и пясък (цимент към агрегат 1:3 и водоциментово съотношение 0.50), (ii) бял портланд цимент и мраморен прах (цимент към агрегат 1:2 и водоциментово съотношение 0.60) и (iii) бял портланд цимент и мраморен прах с добавка на поликарбоксилат (HRWR) (цимент към агрегат 1:2 и водоциментово съотношение 0.40 + HRWR). Състоянията им след 28 и 120 дни втвърдяване под вода се оценяват чрез измерване на физико-механични свойства, като плътност, якост на натиск и порьозност. Използват се термичен анализ, рентгенов дифракционен анализ и сканираща електронна микроскопия за идентифициране на кристалните фази и тяхната морфология. Експерименталните данни показват, че белите циментови разтвори с по-високо водно съдържание показват по-голямо разнообразие от новообразувани фази, като продукти на хидратация от тип C–S–H. Структурата на съставите с поликарбоксилатна добавка е толкова плътна, че няма възможност за развитие на кристални хидрати в периодите на късно втвърдяване. Използването на мрамор като пълнител води до частично включване на карбонатни йони в новообразуваните хидратирани фази (карбо-алуминати).

4.5. Lilkov V., O. Petrov, D. Kovacheva, I. Rostovsky, Y. Tzvetanova, **V. Petkova**, N. Petrova, **Carbonation process in cement with mineral additions of natural zeolite and silica fume – Early hydration period (minutes) up to 24 hours**, *Construction and Building Materials*, 124, (2016), 838–845, ISSN: 0950-0618

Abstract. The carbonation of cement with additions of clinoptilolite and silica fume during the first minutes up to the 24th h of hydration is studied. The crystallization of calcite on the surface proceeds directly between the calcium ions from the solution and CO₂ from air without formation of portlandite and ettringite. The crystallite size of calcite up to 120 min is about 50–60 nm and then to 480 min it lowers (20–30 nm). The mixture with clinoptilolite displays slowed process of gypsum dissolution. The thermal reactions in the range 480–700°C are related to dehydration–decarbonation of the unstable, imperfectly crystallized Ca-carbonates. In the range 700–850°C the main event is decomposition of stable carbonate phases.

Лилков В., О. Петров, Д. Ковачева, И. Ростовски, Я. Цветанова, **В. Петкова**, Н. Петрова, **Процес на карбонизация на цимент с минерални добавки от природен зеолит и силициев прах - Ранен период на хидратация (минути) до 24 часа**

Резюме. В работата се изследва процесът на карбонизацията на цимент с добавки от клиноптилолит и силициев диоксид от първите минути до 24-ия час на втвърдяване след хидратация. Кристализацията на калцит на повърхността протича директно между калциевите йони от разтвора и CO₂ от въздуха, без да се образува портландрит и еtringит. Размерът на кристалитите на калцита до 120 минути е около 50–60 nm и след това до 480 min намалява (20–30 nm). Сместа с клиноптилолит показва забавен процес на разтваряне на гипса. Термичните реакции в диапазона 480–700°C са свързани с дехидратация-декарбонизация на нестабилните, недобре изкристализирали Са-карбонати. В интервала 700–850°C основно се разлагат стабилните карбонатни фази.

4.6. **Petkova V., B. Kostova, M. Shopska, G. Kadinov, M. Baláz, P. Baláz, Behavior of high-energy-milling-activated eggshells during thermal treatment**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127 (1), (2017), 615–623, ISSN 1388-6150

Abstract. The main object of investigations in this work is the chicken eggshells. The effective high-energy milling (HEM) treatment and utilization of chicken eggshells (ES) as a bio-waste waste have been investigated in environmental and economic interest. The composition of the ES includes mainly inorganic (94 % calcium carbonate as calcite, 1 % calcium phosphate and 1 % magnesium carbonate) as well as organic matter (4 %). During HEM, the mechanical activation process takes place, which leads to improvement of materials properties. The HEM-activated ES samples were characterized by thermal analysis, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The decarbonization was carried out using the thermal methods with Ar flow gas. We established that the thermal properties of the ES samples change considerably due to HEM treatment. The changes appear as: (1) shifting of decarbonization temperature of HEM-activated samples to lower temperature of about 30°C; (2) decrease in mass losses and temperatures of decomposition with the increasing milling time; and (3) decrease in DTA peak areas for the all HEM-activated samples. As was shown application of the ES. They can be used as: sorbents and soil improvers (separately or as mixtures with apatite minerals or appropriate technogenic wastes, containing main for the plants nutrients—N, P, K, S, Ca et al.).

Петкова В., Б. Костова, М. Шопска, Г. Къдинов, М. Балац, П. Балац, Поведение на интензивно активирани яйчни черупки по време на термична обработка

Резюме. Основен обект на изследвания в тази работа са пилешките яйчени черупки. Ефективната обработка с интензивно смилане (HEM) и използване на пилешките яйчени черупки (ES) като биологични отпадъци са изследвани от екологичен и икономически интерес. Съставът на ES включва главно неорганично вещество (94% калциев карбонат като калцит, 1% калциев фосфат и 1% магнезиев карбонат), както и органично вещество (4%). По време на HEM протича процесът на механично активиране, което води до подобряване на свойствата на материалите. HEM-активираните ES проби се характеризират с термичен анализ, инфрачервена спектроскопия и сканираща електронна микроскопия. Декарбонизацията се провежда чрез термични методи с анализ на изходящите газове. Установи се, че топлинните свойства на пробите от ES значително се променят поради третирането с HEM. Промените се появяват като: (1) изместване на температурата на декарбонизация на HEM-активирани проби към по-ниска температура от около 30°C; (2) намаляване на масовите загуби и температурите на разлагане с увеличаването на времето на смилане; и (3) намаляване на DTA пиковите площи за всички HEM-активирани проби. Те могат да се използват като: сорбенти и подобрители на почвата (отделно или като смеси с апатитни минерали или подходящи техногенни отпадъци, съдържащи основни хранителни вещества за растенията - N, P, K, S, Ca и др.).

Критерий Г. Показател 7. Научна публикация в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus), извън хабилитационния труд

7.1. **Petkova V., Y. Pelovski, I. Dombalov, K. Tonsuaadu, Thermochemical investigations of Natural Phosphate with Ammonium Sulphate additive**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, (2005), 701-708, ISSN 1388-6150

Abstract. The free energy of the acidic ammonium sulphate is a good precondition it's use as an additive or reagent for decomposition of natural phosphates on the way to obtain NPS or NPKS complex fertilizers. During our previous studies it was confirmed that as a result of thermo-mechanical treatment new solid phases are formed as a result of the phosphates decomposition.

The aim of this study is to find out appropriate conditions for thermal treatment of Tunisia phosphorite with ammonium sulphate where the content Of P_2O_5 soluble forms has its maximum. The process was investigated under dynamic thermal conditions. Structure and phase transformations of the mixtures to intermediate and final solid products are confirmed by different techniques. X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy and electron microscopy have been applied successfully and relationship found between phase structure and thermal treatment applied. As a result of the complex studies optimal temperatures are determined. The solid products under optimal conditions contain phosphorous in soluble forms available for plants in the soil. As a final it is concluded that the final products could be used as complex mineral fertilizers.

В. Петкова, Й. Пеловски, И. Домбалов, К. Тонсуааду, Термохимични изследвания на природен апатит с добавка от амониев сулфат

Резюме. Свободната енергия на киселия амониев сулфат е добро условие, което го прави подходящ да се използва като добавка или реагент за разлагане на природни фосфати за получаване на комплексни NPS или NPKS торове. В предишните ни проучвания беше потвърдено, че в резултат на термомеханичното третиране се образуват нови твърди фази в резултат на разпадането на фосфатите. Целта на това проучване е да се намерят подходящи условия за термична обработка на фосфорит на Тунис с амониев сулфат, при които съдържанието на разтворими в P_2O_5 форми е максимално. Процесът е изследван при динамични условия за нагряване. Структурни и фазови трансформации на смесите до междинни и крайни твърди продукти се потвърждават от различни техники. Рентгеновата прахова дифракция, инфрачервената спектроскопия и електронната микроскопия са успешно приложени и е установена връзка между фазова структура и термична обработка. В резултат на комплексните изследвания се определят оптимални температури на превръщанията. Твърдите продукти при оптимални условия съдържат фосфор в разтворими форми, налични за усвояване от растенията в почвата. В заключение се доказва, че крайните продукти могат да се използват като сложни минерални торове.

7.2. **Petkova V., Y., Pelovski, I., Dombalov, P., Kostadinova, Influence of triboactivation conditions on the synthesis in Natural Phosphate - Ammonium Sulphate system, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, (2005), 709-714, ISSN 1388-6150**

Abstract. No data is available in the literature about the effects of mechano-chemical activation on the processes of chemical interaction in the Tunisia phosphorite-ammonium sulphate mixture. The purpose of this paper is to study the chemical and thermal reactions in mixtures of Tunisia phosphorite and ammonium sulphate in a mass ratio of 1: 1, triboactivated in a planetary mill using different mill balls for a period of 10 h. Using chemical, thermal, X-ray powder diffraction and infrared spectroscopy to analyse the activation products, and analysing the changes occurring during the TG-DTA-DTG measurements, allowed to determine the chemical transformations in the system and to assess the degree of transformation of non-soluble forms of phosphorus from the natural phosphate into soluble. Data from the studies have registered the changes in the solids resulting from preliminary mechano-chemical activation of samples. The additional endo- and exothermic effects resulting from thermal decomposition in the temperature range of up to 1373 K are proof of the changes during the TG-DTA-DTG studies and of new interactions occurring in the system.

The results from the thermal and spectroscopic methods show that triboactivation using different mill balls and modes of operation produce new compounds in the form of ortho-, pyro- and tripolyphosphates, soluble in the soil solution. The data obtained are part of the complex studies on the way to optimize the composition and conditions of triboactivation and subsequent thermal treatment aimed to produce high-efficiency slow-acting fertilizer products.

Петкова В., Й. Пеловски, И. Домбалов, П. Костадинова, Влияние на условията на трибоактивация върху синтеза в системата прореден фосфат – амониев сулфат

Резюме. В литературата няма данни за използването на механохимичната активация като възможност за интензифициране на процесите на химично взаимодействие в системата фосфорит –амониев сулфат, а също и за изучаване на твърдофазния синтез между компонентите на системата в периода на тяхната активация. Не по-маловажен е също въпросът и за подбора на експерименталните условия на трибоактивацията. Целта на изследването е изучаване на химико-термичните реакции в смеси от туниски фосфорит и амониев сулфат в тегловно съотношение 1:1, трибоактивирани в планетарна мелница с различни видове смилаци тела за период от 10 часа чрез анализ на продуктите от активацията с термични и спектроскопски методи, а именно рентгенофазов анализ, инфрачервена спектроскопия, електронна микроскопия. Получените данни от проведените изследвания (фиг.1) регистрират настъпилите промени в твърдата фаза в резултат на предварителната механохимична активация на образците. Присъствието на допълнителни ендо- и екзатермични ефекти при термичното разлагане в температурен интервал до 1373 К са доказателство за изменения в хода на TG-DTA-DTG зависимостите и протичането на нови взаимодействия в системата.

От получените резултати с термични и спектроскопски методи се установява, че при трибоактивация с различни смилаци тела и избрания режим на работа се получава богата гама от нови съединения под формата на орто-, пиро и три полифосфати. Тези данни могат да послужат за по-нататъшна оптимизация на съставите и режими на трибоактивация и последващо термично третиране с цел получаване на високоефективни бавнодействащи торови продукти.

7.3. Pelovski Y., V. Petkova, I. Dombalov, **Thermotribochemical treatment of low grade natural phosphates**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88, (2007), 207–212, ISSN 1388-6150

Abstract. Stability of mineral mixed fertilizers processed by effective mixing and compaction, using extrusion technology, is a subject of this study. As new products there is a need to learn the possible changes in the phase ratios and caking processes during long term storage. 7 samples with different nutrient components ratios are investigated after one year kept in a storage facility without conditioning. Applying TG-DTA, electron microscopy and X-ray diffraction methods samples are studied, recording thermal effects and mass losses, type of crystal structures and phase content in the sample. On the base of the results obtained the relationships are discussed and conclusions made about the possibility to safety storage and visible application of the new products as fertilizers in the agriculture for nut ratio of different plant. It is confirmed that the investigated samples, produced on the base of low grade phosphates are stable during long term storage and they could be successfully recommended for practical use in agriculture, using traditional or individual method of fertilization.

Пеловски Й., В. Петкова, И. Домбалов, **Термотрибохимично третиране на нискокачествени природни фосфати**

Резюме. Стабилността на минералните смесени торове, обработени чрез ефективно смесване и уплътняване, използвайки технологията за екструдирание, е цел на това изследване. Необходимо е да бъдат изследвани възможните промени във фазовите превръщания и процесите на нагряване по време на дългосрочно съхранение. 7 проби с различно съотношение на хранителни компоненти се изследват след една година, съхранявани в хранилище без кондициониране. За характеризиране на образците са използвани TG-DTA анализи, електронна микроскопия и рентгенова дифракция, като се изследват топлинните ефекти и загуби на маса, видовете кристални структури и фазов състав на образциет. На базата на получените резултати се обсъждат връзките и се правят заключения относно възможността за безопасно съхранение и видимо прилагане на новите продукти като торове в земеделието, за съотношение на хранителните елементи в различни растения. Потвърждава се, че изследваните проби, произведени на основата на нискокачествени фосфати, са стабилни при дългосрочно съхранение и могат успешно да се препоръчат за практическа употреба в селското стопанство, като се използват при традиционни или индивидуални методи на торене.

7.4. **Petkova V., V. Yaneva, Y. Pelovski, Phase transformation of mechanically activated nano-sized Tunisian carbonate substituted Apatite. Part I, Journal of the Balkan Tribological Association (JBTA), 15 (4), (2009), 480–492, ISSN: 1310-4772**

Abstract. The present paper studies non-activated and activated in a planetary mill phosphorite of a Tunisian origin with a complex of physical and chemical analyses.

The data from the X-ray structural and thermal analysis of the initial Tunisian phosphorite give us evidences for the presence of a carbonate group located in the apatite structure in the position of the phosphate group. This means that the latter is a carbonate fluorine apatite type B which is similar to the research done in our previous paper on Syrian apatite. Together with that the results from the thermal analysis testify for the presence of a hydroxyl ion located in the apatite structure in the position of a fluorine ion of the hexagonal axis. It follows that in the initial Tunisian phosphorite except carbonate-substituted ions (carbonate fluorine apatite type B) are also identified hydroxyl-substituted ions which define the Tunisian phosphorite as carbonate-hydroxyl-fluorine-apatite.

The results from the X-ray phase analysis, X-ray structural and thermal analysis of the activated Tunisian phosphorite give evidences for considerable structural changes which have occurred during the period of activation. The latter are expressed in intensive isomorphous substitutions along the hexagonal axis of the apatite structure in the position of the fluorine and carbonate ions. As a result the local loss of stability of the apatite structure is increased, which facilitates the formation of metastable phase with increased chemical activity. In contrast to the activated Syrian phosphorite, these changes are highly expressed which can be regarded as a result from the composition and the structure of the two initial phosphorite samples.

Петкова В., В. Янева, Й. Пеловски, Фазова трансформация на механично активиран наноразмерен изоморфно заместен туниски карбонат апатит. Част I

Резюме. Настоящата статия изследва неактивиран и активиран в планетарен мелница фосфорит от туниски произход с комплекс от физични и химични методи за анализ.

Данните от рентгеновия структурен и термичен анализ на изходния туниски фосфорит дават доказателства за наличието на карбонатна група, вмъкната в апатитовата структура в позицията на фосфатната група. Това означава, че последният е карбонат флуорен апатит тип В, който е подобен на изследването, направено в предишната ни статия за сирийския апатит. Заедно с това резултатите от термичния анализ свидетелстват за наличието в апатитната структура на хидроксилен йон, разположен в близост до хексагоналната ос. От това следва, че в изходния туниски фосфорит освен изоморфно заместени с карбонати йони (карбонат флуорен апатит тип В) също са идентифицирани хидроксил-заместени йони, които определят туниския фосфорит като карбонат-хидроксил-флуор-apatит.

Резултатите от рентгенофазовия и рентгеноструктурен анализ, както и термичния анализ на активирания туниски фосфорит дават доказателства за значителни структурни промени, настъпили през периода на активация. Последните се изразяват в интензивни изоморфни замествания по дължината на хексагоналната ос на апатитовата структура в позициите на флуорните и карбонатните йони. В резултат на това се увеличава локалната загуба на стабилност на апатитовата структура, което улеснява образуването на метастабилна фаза с повишена химическа активност. За разлика от активирания сирийски фосфорит, тези промени са силно изразени, което може да се разглежда като резултат от състава и структурата на двете първоначални проби от фосфорит.

7.5. Petkova V., V. Yaneva, Phase transformation of mechanically activated nano-sized Tunisian carbonate substituted Apatite. Part II, Journal of the Balkan Tribological Association (JBTA), v. 16 (1), (2010), 88-100, ISSN 1310-4772

Abstract. The present paper studies Tunisian phosphorite activated in a planetary mill. The results from the XRD and thermal analyses give evidence for migration of the carbonate group from the position of the phosphate group in the positions of the vacancies of the calcium ions close to the hexagonal axis of the apatite structure. This could be examined as a partial transformation of carbonate-fluorine-apatite type B into type AB. As a result from the structural changes found during the period of activation, the local loss of stability of the apatite structure is increased and a metastable phase with increased chemical activity has been formed.

The higher mechanochemical effect found with the studied in the present paper activated Tunisian phosphorite with 10 mm milling bodies compared to the sample of Syrian origin activated under the same conditions and the sample of Tunisian phosphorite activated with milling bodies of 20 mm can be examined as a result of:

- the different activation conditions, in particular the size of the milling bodies which defines the density of the chemical action;
- the type of the iso-morphous substitutions defining the degree of deformation of the simple cell of the apatite structure of the initial phosphorite samples.

Петкова В., В. Янева, Фазова трансформация на механично активиран наноразмерен изоморфно заместен туниски карбонат апатит. Част II

Резюме. Обект на изследване в настоящата статия е туниски фосфорит, активиран в планетарна мелница. Резултатите от XRD и термичните анализи дават данни за миграция на карбонатната група от позицията на фосфатната група в позициите на ваканциите на калциевите йони в близост до хексагоналната ос на апатитовата структура. Това може да бъде разгледано като частична трансформация на изходния карбонат-флуор-apatит тип В в тип АВ. В резултат на структурните промени, установени през периода на активиране, локалната загуба на стабилност на апатитовата структура се увеличава и се образува метастабилна фаза с повишена химическа активност.

Доказан е по-висок механохимичен ефект при изследвания в настоящата статия туниски фосфорит, активиран с 10 мм смилаци тела, в сравнение с пробата от сирийски произход, активирана при същите условия, и пробата от тунизийски фосфорит, активирана с 20 мм смилаци тела в резултат на:

- различните условия на активиране, по-специално размера на смилациите тела, който определя плътността на химичното действие;
- вида на изоморфните замествания, определящи степента на деформация на елементарната клетка от апатитовата структура на изходните фосфоритови проби.

7.6. **Petkova V., V. Yaneva, Thermal Behavior and Phase Transformations of Nanosized Apatite (Syria)**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 99 (1), (2010), 179-189, DOI: 10.1007/s10973-009-0149-6, ISSN 1388–6150

Abstract. The phase transformations of Syrian phosphorite upon mechanochemical activation are examined in the present work. The latter is carried out in planetary mill equipped with 20 mm steel milling bodies and duration from 30 to 300 min. The established by means of DTA, DTG, TG analyses transformation of non-activated carbonate fluorine apatite type B into the carbonate hydroxyl fluorine apatite (COHFAp) mixed type A2-B leads to substantial changes in the properties of the activated samples expressed in lowering the degree of crystallinity, strong defectiveness of the structure, and increase of the citric solubility. The thermal analysis gives evidence for the decomposition of the carbonate-containing component within the phosphorite, as from the positions placed in the vicinity of the hexagonal 6(3) axis (type A2), as well as from the positions of the phosphate ion (type B), and from the free carbonates. The data from the thermal analysis, the powder X-ray analysis and the infrared spectroscopy give also evidence for phase transformations of the activated apatite (with admixtures of quartz and calcite) into $\text{Ca}_{10}\text{FOH}(\text{PO}_4)_6$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ and for that one of the quartz-into larnite and wollastonite. The influence of the alpha-quartz as a concomitant mineral is considered to be positive. The α -quartz forms Si-O-Si-OH bonds retaining humidity in the solid phase thus facilitating the isomorphous substitution $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ with the subsequent formation of partially substituted COHFAp. Calcium silicophosphate and $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ are obtained upon its further heating. The presented here results settle a perspective route for processing of low-grade phosphate raw materials by means of tribothermal treatment aiming at preparation of condensed phosphates suitable for application as slowly acting fertilizer components.

Петкова В., В. Янева, Термично поведение и фазови трансформации на наноразмерен апатит (Сирия)

Резюме. В настоящата работа са разгледани фазовите трансформации на сирийския фосфорит след механохимично активиране. Последното се извършва в планетарна мелница, оборудвана с 20 мм смилаци тела и продължителност от 30 до 300 минути. Установените чрез DTA, DTG, TG анализи трансформации на неактивиран карбонат флуор апатит тип В в карбонат хидроксил флуорен апатит (COHFAp) смесен тип А2-В води до съществени промени в свойствата на активираните проби, изразени в понижаване степента на кристалност, силна дефектност на структурата и повишаване на лимонената разтворимостта. Термичният анализ дава данни за разлагането на съдържащия се карбонатен компонент в структурата на фосфорита, както от позициите, представени в близост до хексагоналната ос 6(3) (тип А2), така и от позициите на фосфатния йон (тип В), а също и от свободните карбонати. Данните от термичния анализ, праховия рентгенов анализ и инфрачервената спектроскопия също дават доказателства за фазови трансформации на активирания апатит (с примеси на кварц и калцит) в $\text{Ca}_{10}\text{FOH}(\text{PO}_4)_6$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ и за кварца в ларнит и волостонит. Влиянието на α -кварца, като съпътстващ минерал, се счита за положително. α -кварцът образува Si-O-Si-OH връзки, запазващи влажността в твърдата фаза, като по този начин улеснява изоморфното заместване $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ с последващо образуване на частично заместен COHFAp. Калциев силикофосфат и $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ се получават при по-нататъшното му нагриване. Представените тук резултати са перспективно направление за преработка на нискокачествени фосфатни суровини чрез триботермична обработка, насочена към получаване на кондензирани фосфати, подходящи за приложение като бавно действащи торови компоненти.

7.7. Petkova V., V. Yaneva, **Thermal investigations on phase transformations of Syrian phosphorite: Part I**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100 (1), (2010), 51-56, ISSN 1388–6150

Abstract. Syrian phosphorite is subjected to mechanochemical activation carried out in planetary mill. Some phase transformations are ascertained by means of powder XRD and thermal analyses. They reveal as partial transformation of carbonate fluorine apatite into carbonate hydroxyl fluorine apatite and formation of $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, as well. The solubility of the activated sample in 2% citric acid is increased as a result of these changes.

Петкова В., В. Янева, Термични изследвания на фазовите трансформации на сирийск фосфорит: I част.

Резюме. Сирийският фосфорит се подлага на механохимично активиране, извършено в планетарна мелница. Установени са фазови трансформации чрез прилагането на прахов XRD и термични анализи. Те разкриват като частична трансформация на изходния карбонатния флуор апатит в карбонат хидроксил флуор апатит и образуване на $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Разтворимостта на активираната проба в 2% лимонена киселина се увеличава в резултат на тези промени.

7.8. **Petkova V., V. Yaneva, Thermal investigations on phase transformations of Syrian phosphorite: Part III**, *Journal of the Balkan Tribological Association (JBTA)*, v. 16 (2), (2010), 223–232, ISSN 1310-4772

Abstract. In the present study Syrian phosphorite is subjected to activation in a planetary mill with 5-mm sized milling bodies. Powder XRD and thermal analyses give evidence for isomorphous substitutions in the apatite structure and relocation of the carbonate ion therein. A metastable phase of increased chemical activity is formed as a sequence of the changes taking place during the activation period which is indicated by the increased solubility of the activated sample in 2% citric acid as compared to the non-activated sample.

In contrast to the samples activated by bigger in size milling bodies the structural changes taking place in the investigated in this work sample are more weakly expressed due to which it is less soluble in 2% citric acid and the processes occurring upon its thermal treatment are of lower intensity.

Петкова В., В. Янева, Термични изследвания на фазови трансформации на сирийски фосфорит: Част III

Резюме. В настоящото изследване сирийски фосфорит се подлага на активиране в планетарна мелница със смилаци тела с размери 5 мм. Праховият XRD и термичните анализи дават доказателства за изоморфни замествания в апатитовата структура и миграция на карбонатния йон в тях. Метастабилна фаза с повишена химическа активност се образува като последователност от промените, настъпващи по време на периода на активиране, което се доказва от повишената разтворимост на активираната проба в 2% лимонена киселина в сравнение с неактивираната проба.

За разлика от пробите, активирани със смилаци тела с по-големи размери, структурните промени, настъпващи в изследванията в тази проба, са по-слабо изразени, поради което тя е с по-ниска разтворимост в 2% лимонена киселина и процесите, протичащи при термичната ѝ обработка, са с по-ниска интензивност.

7.9. **Petkova V., V. Yaneva, Phase Transformation of Mechanically Activated Nano-sized Tunisian Carbonate Substituted Apatite, Part III, Journal of the Balkan Tribological Association (JBTA), 16 (3), (2010), 421–433, ISSN 1310-4772.**

Abstract. The present work studies the influence of the activation conditions with a complex of physical and chemical analyses, and in particular the size of the milling bodies on the structure and the phase composition of a Tunisian phosphorite sample.

The thermal analysis of the studied in the present paper activated Tunisian phosphorite compared with the non-activated, registers general decrease in the temperatures of the thermal transitions. This effect gives evidence for substantial transformations which have occurred during the period of activation. They lead to obtaining a meta-stable phase with properties which differ from its chemical analogues. The results from the thermal analysis are in correlation both with the X-ray diffraction analysis which gives evidence for a deformation of the apatite structure, and with the chemical analysis which finds out a greater solubility of the studied in the present paper activated sample in 2% citric acid compared with the non-activated one.

Regardless of the fact that the thermal behaviour of the investigated in the present work activated sample differs from the samples activated with bigger milling bodies, the results from the thermal analysis give evidence for keeping the level of the obtained mechanochemical effect constant which was found out with the sample activated with 10-mm milling bodies. An expression of this is the general decrease in the temperatures of the thermal transition. A similar effect was found out with the X-ray diffraction and chemical analyses.

Петкова В., В. Янева, Фазова трансформация на механично активиран наноразмерен изоморфно заместен туниски карбонат апатит. Част III

Резюме. Настоящата работа изучава влиянието на условията на активиране с комплекс от физични и химични анализи и по-специално размера на смилачите тела върху структурата и фазовия състав на образец от туниски фосфор.

Термичният анализ на изследвания в настоящата статия активиран туниски фосфорит в сравнение с неактивирания, регистрира общо понижаване на температурите на термичните преходи. Този ефект дава доказателства за съществени трансформации, настъпили през периода на активиране. Те водят до получаване на мета-стабилна фаза със свойства, които се различават от нейните химични аналози. Резултатите от термичния анализ са в съответствие, както с рентгенодифракционния анализ, който дава данни за деформация на апатитовата структура, така и с химичния анализ, който установява по-голяма разтворимост на изследваната в настоящата статия активирана проба в 2% лимонена киселина в сравнение с неактивиранията.

Независимо от факта, че топлинното поведение на изследваната в настоящата работа активирана проба се различава от пробите, активирани с по-големи по размер смилачи тела, резултатите от термичния анализ дават доказателства за поддържане на нивото на получения механохимичен ефект постоянно, което е установено при проба, активирана с 10-мм смилачи тела. Израз на това е общото понижаване на температурите на термичния преход. Подобен ефект беше установен с рентгеновата дифракция и химичните анализи.

7.10. **Petkova V.**, E. Serafimova, N. Petrova, Y. Pelovski, **Thermochemistry of triboactivated Natural and NH₄-exchanged Clinoptilolite mixed with Tunisian Apatite**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105 (2), (2011), 535-544, ISSN 1388-6150

Abstract. Mechanical tribo- and thermo-chemical methods applied for remodeling phosphate raw materials manifest a number of advantages over the conventional technologies. They are related to the reduction of soil contamination and minimization of the released gas emissions in the environment and generate solid wastes. In this work, natural and NH₄-exchanged clinoptilolite are used for increasing the transition of P₂O₅ into assimilated by plants form during tribochemical activation (TCA). Better nutrients assimilation as well as green production could be achieved by applying such a treatment based on the ion-exchange reactions taking place in the soil. The occurring upon TCA structural changes and phase transformations of the used Tunisian phosphorite, natural and NH₄-exchanged clinoptilolite as well as their mixtures are investigated by means of X-ray powder diffraction, IR spectroscopy, and thermal analysis. The thermal method gives evidence for solid phase reactions and increased reactivity as a result of the tribochemical treatment. This treatment leads also to minimization of the size of crystallites, amorfization of the samples, and increasing amount of hydroxyl and carbonate ions in the apatite structure. Treated samples are highly soluble. In addition, conditions for almost complete solubility of P₂O₅ were found. This study shows that some of the produced compositions are suitable for fertilizers or soil conditioners.

В. Петкова, Е. Серафимова, Н. Петрова, Й. Пеловски, Термохимия на трибоактивиран природен и NH₄-обменен клиноптилолит в смеси с туниски апатит

Резюме. Механичните трибо- и термохимични методи, използвани за ремоделиране на фосфатни суровини, показват редица предимства пред конвенционалните технологии. Те са свързани с намаляване на замърсяването на почвата с минимизиране на отделените газови емисии в околната среда и генериране на твърди отпадъци. В настоящата работа се използва природен и NH₄-обменен клиноптилолит за трансформиране на P₂O₅ в усвояема от растенията форма по време на трибохимично активиране (ТСА). По-доброто усвояване на хранителните вещества може да бъде постигнато чрез прилагане на подобно третиране въз основа на реакциите на йонообменни реакции, протичащи в почвата. Проявяващите се при ТСА структурни промени и фазови трансформации на използвания туниски фосфорит, природен и обменен с NH₄-клиноптилолит, както и техните смеси се изследват с помощта на прахова рентгенова дифракция, инфрачервена спектроскопия и термичен анализ. Термичният метод дава данни за реакции в твърда фаза и повишена реактивност в резултат на трибохимичното третиране. Приложеният метод за активация води също до намаляване размера на кристалитите, амфоризация на образците и увеличаване на количеството на хидроксилни и карбонатни йони в апатитовата структура. Обработените проби са силно разтворими. Освен това бяха открити условия за почти пълна разтворимост на P₂O₅. Това проучване показва, че някои от произведените състави са подходящи за торове или почвени подобрители.

7.11. Petrova N., V. Petkova, **Structural changes in the system natural apatite - NH₄ clinoptilolite during triboactivation**, *Bulgarian Chemical Communications*, 43 (2), (2011), 301-307, ISSN: 0324-1130

Abstract. The tribochemical activation of natural phosphate-clinoptilolite mixtures facilitates the transitions of hardly assimilated by plants P₂O₅ forms into readily assimilated ones. Thus this approach is a solution of ecological and stuff problems, aiming to increase the transition of P₂O₅ into assimilated by plants form. Mixtures of Tunisian phosphorite and NH₄-exchanged clinoptilolite from Beli plast deposit (Bulgaria) (in different ratio) were activated in a planetary mill.

Structural changes in the mixtures during activation result in increasing of P₂O₅ solubility. These changes were studied by XRD and IR spectroscopy. The obtained results show ion-exchange reactions between natural apatite and NH₄-clinoptilolite and deformation or rupture of Si-O-Si and Si-O-Al bonds in the clinoptilolite structure on one hand, and defectiveness and isomorphism in the apatite structure on the other.

Петрова Н., В. Петкова, **Структурни промени в системата природен апатит - NH₄ клиноптилолит по време на трибоактивация**

Резюме. Трибохимичното активиране на природните фосфатно-клиноптилолитови смеси улеснява прехода на трудно асимилирани от растенията форми на P₂O₅ в лесно асимилирани. По този начин този подход е решение на екологични проблеми и проблеми, които имат за цел да увеличат прехода на P₂O₅ в асимилирана от растенията форма. Смеси от туниски фосфорит и йонно-обменен NH₄⁺-клиноптилолит от находище Бели пласт (България) (в различно съотношение) се активират в планетарна мелница.

Структурните промени в смесите по време на активиране водят до повишаване на разтворимостта на P₂O₅. Тези промени са изследвани чрез XRD и IR спектроскопия. Получените резултати показват йонообменни реакции между природния апатит и NH₄-клиноптилолит и деформация или разкъсване на връзките Si-O-Si и Si-O-Al в структурата на клиноптилолита, от една страна, и дефектността и изоморфизма в апатитната структура от друга.

7.12. **Petkova V., V. Yaneva, Thermal investigations on phase transformations of Syrian phosphorite: Part II**, *Journal of Environmental Protection and Ecology (JEPE)*, 12 (4A), (2011), 2120-2131, ISSN 1311-5065

Abstract. The phase and structural transformations of Syrian phosphorite subjected to mechanochemical activation are investigated in this study by means of powder XRD and thermal analyses. The results give evidence for intensive isomorphous substitutions in the apatite structure during the activation period leading to decrease of its local stability, formation of energy accumulated metastable phase of lowered degree of crystallinity, and increased solubility of the activated sample in 2% citric acid as compared with that one of the starting material. The results from the physical and chemical analysis of the investigated here sample activated by milling bodies worked out by plain steel give evidence for lower mechanochemical effect as compared to that one for the sample activated through analogous in size, however, Cr-Ni alloy steel milling bodies. The latter are characterised by bigger specific density which is the reason to promote intensification of the mechanochemical transformations independently of the similar milling bodies size. The registered phase and structural changes are prerequisite to continue studies on the productivity at the plants and assimilation of nutrients with mechanochemically activated phosphate samples. In this connection the results from a vegetation experiment which is to be made, will be the subject of our next paper.

Петкова В., В. Янева, Термични изследвания на фазови трансформации на сирийски фосфорит. Част II.

Резюме. В тази работа се изследват фазовите и структурните трансформации на сирийски фосфорит, подложен на механохимично активиране, с помощта на прахова рентгенография и термичен анализ. Резултатите дават доказателства за интензивни изоморфни замествания в апатитовата структура през периода на активиране, водещи до намаляване на нейната локална стабилност, образуване на с енергетично богата метастабилна фаза с понижена степен на кристалност и повишена разтворимост на активираната проба в 2% лимонена киселина в сравнение с изходния материал. Резултатите от физични и химични анализи на изследваната проба, активирана със смилаци тела, изработени от нелегирана стомана, дават доказателства за по-нисък механохимичен ефект в сравнение с този за пробата, активирана с аналогични по размер, смилаци тела от легирана Cr-Ni стомана. Последните се характеризират с по-голяма специфична плътност, което е причина за насърчаване на интензифицирането на механохимичните трансформации независимо от размера на подобни смилаци тела. Регистрираните фазови и структурни промени са предпоставка за продължаване на проучванията за подобряване усвояването на хранителните вещества от растенията с механохимично активирани проби от фосфат. В тази връзка резултатите от вегетационен експеримент, който предстои да бъде направен, ще бъдат предмет на следващата ни статия.

7.13. **Petkova V., V. Yaneva, The effect of mechano-chemical activation on the chemical activity, structural and thermal properties of carbonate substituted apatite from Syria. Part I. Chemical, Structural, and Spectroscopic Investigations, *Journal of Environmental Protection and Ecology* (JEPE), ISSN 1311-5065, v. 13 (2A), (2012), 979-994**

Abstract. Syrian phosphorite is mechanochemically activated in planetary mill. This method is an alternative for environmental protection overcoming the disadvantages of the traditional processing of phosphate raw materials at which environmental pollution by solid phase and gaseous technogenic products takes place. Chemical, powder XRD, and spectroscopic methods are used to evaluate the impact of the mechanochemical treatment over the structural and phase changes. As a result metastable, highly dispersive, natural apatite product is obtained. Structural changes occurring in the activated apatite affect the bonds in the coordination complex CaO_6F , leading to changes in the symmetry of the phosphate ion in the apatite structure and increasing solubility of the activated samples, as well. The results from the chemical, spectroscopic and powder XRD methods give evidence for the formation of a mixture of fluorine apatite, hydroxyl carbonate apatite, and hydroxyl carbonate fluorine apatite taking place during the activation period. The following new phases are also formed and confirmed as a consequence of these changes: $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\alpha,\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. The obtained results are interpreted in view of the subsequent processing or direct application of the natural apatite.

Петкова В., В. Янева, Влияние на механохимичното активиране върху химическата активност, структурните и термичните свойства на карбонат заместен апатит от Сирия. Част I. Химически, структурни и спектроскопски изследвания

Резюме. Сирийският фосфорит механохимично се активира в планетарна мелница. Този метод е алтернатива на класическите киселинни методи за опазване на околната среда, преодоляващи недостатъците на традиционната обработка на фосфатни суровини, при която се извършва замърсяване на околната среда с твърдофазни и газообразни техногенни продукти. Използват се химични, прахови XRD и спектроскопски методи за оценка на въздействието на механохимичната активация върху структурните и фазовите промени. В резултат се получава метастабилен, високодисперсен природен апатитен продукт. Структурните промени, настъпващи в активирания апатит, засягат връзките в координационния комплекс CaO_6F , което води до промени в симетрията на фосфатния йон в апатитната структура и до увеличаване на разтворимостта на активираните проби. Резултатите от химичните, спектроскопски и прахови XRD методи дават доказателства за образуването на смес от флуор апатит, хидроксил карбонат апатит и хидроксил карбонат флуор апатит, които се получават през периода на активация. Следните нови фази също се формират и потвърждават като следствие от тези промени: $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\alpha,\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Получените резултати се интерпретират с оглед на последващата обработка или директно приложение на природния апатит.

7.14. **Petkova V., V. Yaneva, I. Dombalov, Y. Pelovski, The effect of mechano-chemical activation on the chemical activity, structural and thermal properties of carbonate substituted apatite from Syria. Part II. Thermal Investigations, Journal of Environmental Protection and Ecology (JEPE), v. 13 (2A), (2012), 995-1007, ISSN 1311-5065**

Abstract. The present paper studies phase transitions of the Syrian phosphorite which have occurred after mechanochemical activation with different in size iron-milling bodies for a period of 30 min. The method of mechanochemical activation is an alternative for using poor in useful component (P_2O_5) raw materials and eliminating the disadvantages of the traditional technologies which create a negative effect on the environment. The results from the thermal analysis give evidence for the presence of substantial structural and phase transformations which have occurred in the samples of the Syrian phosphorite during the period of activation and which come as a development and supplement of part I. The registered thermal effects are connected with: the thermal decomposition of $CaH_2P_2O_7$, obtained during the period of activation; release of the in-built carbonate groups in the vacancies of the calcium ions which characterise the transformation of carbonate fluorine apatite type B into carbonate fluorine apatite type A2 or AB during the period of activation; decomposition of the obtained during the period of activation isomorphously-substituted apatites: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F)$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ and $Ca_{10}(PO_4)_5CO_3(OH,F)$ and the formation of $Ca_4P_2O_9$. This result finds out a perspective direction for processing the phosphate raw materials by means of tribo-thermal treatment aiming at obtaining condensed phosphates suitable for application as slowly acting fertilisers.

Петкова В., В. Янева, И. Домбалов, Й. Пеловски, Ефектът на механо-химичната активация върху химическата активност, структурните и термични свойства на карбонат заместен апатит от Сирия. част II. Термични изследвания.

Резюме. Настоящата статия изследва фазовите преходи на сирийския фосфорит, възникнали след механохимично активиране с различни по големина Fe-смилащи тела за период от 30 минути. Методът на механохимично активиране е алтернатива за използване на бедни на полезни компоненти (P_2O_5) суровини и премахване на недостатъците на традиционните технологии, които създават негативен ефект върху околната среда. Резултатите от термичния анализ дават доказателства за наличието на съществени структурни и фазови трансформации, възникнали в пробите на сирийски фосфорит през периода на активиране и които са допълнение към част I. Регистрираните топлинни ефекти са свързани с: термичното разлагане на $CaH_2P_2O_7$, получен в периода на активиране; освобождаване на вградените карбонатни групи във вакантните места на калциевите йони, които характеризират превръщането на карбонатния флуор апатит, тип B в карбонат флуор апатит, тип A2 или AB, през периода на активиране; разлагане на получените през периода на активиране изоморфно заместени апатити: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F)$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_5CO_3(OH,F)$ и образуването на $Ca_4P_2O_9$. Този резултат открива перспективно направление за обработка на фосфатните суровини чрез триботермична обработка, целяща получаване на кондензирани фосфати, подходящи за приложение като бавно действащи торове.

7.15. Kostova B. V., N. L. Petrova, V. Petkova, **The high energy milling effect on positional redistribution of CO₃-ions in the structure of sedimentary apatite**, *Bulgarian Chemical Communications*, 45 (4), (2013), 601–606, ISSN: 0324-1130

Abstract. Different types of isomorphic substitutions in the apatite structure are well known, as the substitution of PO₄ by CO₃-ion is the most common. This specifies the existence of various members of the apatite isomorphic series.

Carbonate-hydroxyl-fluor apatite sample (B-type with Ca/P ratio >1.67) from Tunisia sedimentary phosphorite ore deposit are investigated.

The high energy milling is an environmentally friendly technological alternative for ore processing, to the conventional acid leaching methods. The high energy milling creates defects in the apatite structure with simultaneous accumulation of mechanic energy. The impact of the mechanical forces over the solids is mostly revealed through the changes of the quantities being related to the energetic stability and reactivity of the solid phase. Under high energy milling process the isomorphic substitution increases mainly of on the account of CO₂ and partly of water vapor.

Thermal with gas-mass analysis in the temperature interval 600-900°C in air medium has been used to evaluate the achieved effect of the high energy milling on the positional redistribution of CO₃-ions and the structural phase-transformations occurring in the investigated sample. The experimental analysis shows liberation of CO₃-ions in three temperature stages with varying mass losses. Peaks intensities are determined from the high energy milling effect, the high temperature heating and the gas medium during the measurements.

Костова Б. В., Н. Л. Петрова, В. Петкова, **Ефект от интензивно енергетично смилане върху преразпределението на СО₃-йони в структурата на седиментен апатит**

Резюме. Различните видове изоморфни замествания в апатитовата структура са добре известни, като замяната на PO₄ с CO₃-йон е най-често срещаната. Това определя съществуването на различни изоморфни членове на апатитната серия.

Изследва се проба от карбонат-хидроксил- апатит (тип В със съотношение Ca/P > 1,67) от находище на фосфоритна руда в Тунис.

Високоенергийното смилане е екологично чист метод и се използва като алтернатива за преработка на руда по конвенционалните киселинни методи. Високоенергийното смилане създава дефекти в апатитовата структура с едновременно натрупване на механична енергия. Влиянието на механичните сили върху твърдите вещества се разкрива най-вече чрез промените в количествата, свързани с енергийната стабилност и реактивността на твърдата фаза. При високоенергийния процес на смилане изоморфното заместване се увеличава главно за сметка на CO₂ и отчасти на водни пари.

Използван е термичен анализ с газ-маса определяне в температурния интервал 600-900°C във въздушна среда за оценка на постигнатия ефект от високоенергийното смилане върху позиционното преразпределение на СО₃-йони и структурните фазови трансформации, възникнали в изследваната проба. Експерименталният анализ показва освобождаването на СО₃-йони в три температурни етапа с различни загуби на маса. Интензитетите на пиковете се определят от високоенергийния смилател ефект, високотемпературното нагряване и газовата среда по време на измерванията.

7.16. Kostova Bilyana, **Vilma Petkova, Effect of high-energy milling and thermal treatment on the solid-phase reactions in apatite–ammonium sulphate system**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116, (2014), 737–746, ISSN 1388-6150

Abstract. The phosphorous fertilizers are a product of natural sedimentary phosphorite ores. Using this raw material to produce phosphoric acid and classic phosphorous fertilizers has generated well-known ecological problems. A new and perspective way to use the same materials is creating a new type of time-delayed fertilizers applying high-energy milling (HEM) activation method. The impact of the mechanical forces over the solids is mostly revealed through the changes of the quantities being related to the energetic stability and reactivity of the solid phase. The aim of this work is to report the results from the investigation on the chemical and thermal reactions in composites of natural apatite, which are HEM activated for different times and thermally treated, (from Tunisia) and ammonium sulphate. The Tunisian phosphorite belongs to the 'basic' apatites having a Ca/P ratio of 1.70-1.77 and is characterized by a complex mineral composition with major component carbonate-fluorapatite. The used ammonium sulphate-(NH₄)₂SO₄ is obtained as a by-product from cleaning industrial waste gases, using e-beam technology. The composites of Tunisian phosphorite ores and ammonium sulphate, mixed in a mass ratio 1:1, were HEM activated during 10 min to 50 h with 20 mm Fe-milling bodies and temperature treated up to 1100°C. As a result, the chemical properties of the treated composites changed. Proofs were found for (i) formation of new phases during HEM activation such as NH₄Ca(PO₃)₃, (NH₄)₂CaH₄(P₂O₇)₂, (NH₄)₂Ca₃(P₂O₇)₂.6H₂O, CaH₂P₂O₇ and α-Ca₂P₂O₇; and (ii) decreasing of temperature intervals of phase changes in comparison to untreated composite.

Костова Биляна, Вилма Петкова, Ефект на високоенергийното фрезование и термична обработка върху реакциите на твърдофазни в апатит-амониев сулфат

Резюме. Фосфорните торове са продукт от природни утаечни фосфоритни руди. Използването на тази суровина за производство на фосфорна киселина и класически фосфорни торове създава добре познати екологични проблеми. Нов и перспективен начин за използване на същите материали е създаването на нов тип бавнодействащи торове, чрез прилагане на за високоенергийно смилане (HEM) като активационен метод. Влиянието на механичните сили върху твърдите вещества се разкрива най-вече чрез промените в количествата, свързани с енергийната стабилност и реактивността на твърдата фаза. Целта на тази работа е да докладва резултатите от изследването на химичните и термични реакции в композити от природен апатит (от Тунис) и амониев сулфат, които са активирани с HEM за различно време и след това са термично обработени. Туниският фосфорит принадлежи към „основните“ апатити със съотношение Ca/P от 1,70-1,77 и се характеризира със сложен минерален състав с основен компонент карбонат-флуоропатит. Използваният амониев сулфат- (NH₄)₂SO₄ се получава като страничен продукт от почистване на промишлени отпадъчни газове, използвайки електроннолъчева технология. Композитите от туниски фосфоритни руди и амониев сулфат, смесени в масово съотношение 1: 1, се активират HEM от 10 минути до 50 часа с 20-милиметрови Fe смилаци тела и са нагриване при температура до 1100°C. В резултат на това са променени химичните свойства на обработените композити. Намерени са доказателства за (i) образуването на нови фази по време на HEM активиране, като NH₄Ca(PO₃)₃, (NH₄)₂CaH₄(P₂O₇)₂, (NH₄)₂Ca₃(P₂O₇)₂.6H₂O, CaH₂P₂O₇ и α-Ca₂P₂O₇; и (ii) намаляване на температурните интервали на фазовите промени в сравнение с необработения състав.

7.17. **Petkova Vilma, Violeta Koleva, Bilyana Kostova, Stoyan Sarov, Structural and thermal transformations on high energy milling of natural apatite**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 121 (1), (2015), 217-225, ISSN 1388-6150

Abstract. In this work we investigated the isomorphic substitution and thermal decomposition of sedimentary fluor apatite (FAp) (with Ca/P ratio >1.67) from Tunisia after high-energy-milling (HEM) activation at different times from 10 to 600 min. The chemical composition of the material includes: 29.6 % P₂O₅ total and 46.5 % CaO (main components) and 3.5 % F; 0.55 % R₂O₃ (R = Al, Fe); 1.1 % SO₃; 1.9 % SiO₂ (a low content in a comparison with other natural apatites from North Africa or Asia); 0.35 % MgO; 0.05 % Cl; 6.6 % CO₂ are impurities. HEM is a well-known approach for preparing various solid materials and for increasing their reactivity. The solid-state transformation of the initial and HEM-activated apatite samples was examined by chemical analysis, BET, powder XRD, FTIR spectroscopy, and thermal analysis. The structure of natural apatite allows isomorphic substitutions of carbonate, hydroxyl, and metal ions by PO₄³⁻, Ca²⁺, and F. The obtained powder XRD data indicate an increased defectiveness of the apatite structure in the course of the HEM. The solid-state transformations of the initial and HEM-activated apatite are examined by TG-DTA analyses. It is found that the thermal stability of the activated samples decreases as compared to the initial sample. This is related to the increased defectivity of the apatite structure during the high-energy milling shown by the XRD data. The thermal analysis allows the differentiation of the structurally bonded A, B, and A-B types carbonate ions from these originating from the calcite and dolomite admixtures. The results obtained demonstrate that the mechanical distortion and the structural changes related to the migration of the carbonate ions from B type to A-type channel positions are the main factors responsible for the enhanced solubility of the high-energy activated FAp.

Вилма Петкова, Виолета Колева, Биляна Костова, Стоян Саров, Структурни и термични трансформации при интензивно смилане на природен апатит

Резюме. В тази статия ние изследвахме изоморфното заместване и термичното разлагане на утаечен апатит (FAp) (Ca/P>1.67) от Тунис след интензивна енергетична активация (HEM) за различно време от 10 до 600 мин. Химичният състав на материала е: 29.6 % P₂O₅ (общо) и 46.5 % CaO като главни компоненти и 3.5 % F; 0.55 % R₂O₃ (R = Al, Fe); 1.1 % SO₃; 1.9 % SiO₂ (ниско съдържание в сравнение с други природни апатити от Северна Африка или Азия); 0.35 % MgO; 0.05 % Cl; 6.6 % CO₂ като примеси. HEM е известен подход за повишаване на реактивоспособността на твърди вещества. Твърдофазните трансформации на изходния апатит и HEM-активирани образци са изучени чрез химичен анализ, прахова рентгенова дифракция, BET измервания, ИЧ спектроскопия и термичен анализ. Апатитната структура позволява изоморфни замествания на карбонатните, хидроксилните и флуорните йони чрез PO₄³⁻ йони. Рентгенографските данни дават указание за повишена дефектност в апатитната структура в хода на активирането. Твърдофазните трансформации на изходния и активирани образци са проследени чрез TG-DTA анализи. Намерена е понижена термична стабилност на активираните образци в сравнение с изходния апатит, което е свързано с повишената дефектност при активирането. Термичният анализ позволява разграничаване на структурно свързаните карбонатни йони тип А, В и А-В от тези, произлизащи от калцитни и доломитни примеси. Резултатите демонстрират, че механичните деформации и структурните промени, свързани с мигрирането на карбонатните йони от В- към А-тип канални позиции са главните фактори, отговорни за повишената разтворимост на високоенергийно активирания апатит.

7.18. Kostov-Kytin V. V., V. Petkova, T. Kaljuvee, **Powder XRD microstructural analysis of thermally treated synthetic fluor-hydroxylapatite**, *Bulgarian Chemical Communications*, 49, (2017), 59–70, ISSN: 0324-1130

Abstract. Samples of nano-sized synthetic Fluor-hydroxylapatite (SFHA) heated within the temperature range 400-910 degrees C are studied by powder X-ray diffraction (PXRD) analysis. Description of the microstructural characteristics at different temperatures as well as their evolution during the thermal treatment is in the focus of the investigations. The analysis of diffraction-line broadening is performed using Rietved refinement and applying various size and strain models to handle the distinct anisotropy observed in certain crystallographic directions. Trends and consistencies of patterns in terms of domain sizes and microstrain have emerged for the studied material upon heating. The obtained results are explained and interpreted in the light of the up-to-date views and theories on crystal growth and imperfections and modern PXRD microstructural approaches.

Вл. Костов-Китин, В. Петкова, Т. Калювее, **Прахов рентгенофазов анализ на термично третиран синтетичен флуор-хидроксиапатит**

Резюме. Образци от наноразмерен синтетичен флуор-хидроксиапатит (SFHA), нагриван в температурния интервал 400-910°C, е изследван чрез прахова рентгенова дифракция (PXRD). Описание на микроструктурните характеристики при различни температури, както и тяхното развитие по време на термичната обработка е във фокуса на изследванията. Анализът на разширяването на дифракционната линия се извършва с помощта на Rietved като са прилагани различни модели за определяне на размера и деформации за определяне на анизотропията, наблюдавана в определени кристалографски посоки. Установени са тенденциите и съгласуваността на моделите по отношение на размерите на домейните и микронапреженията, които са се появили в изследвания материал при нагриване. Получените резултати се обясняват и интерпретират в светлината на съвременните възгледи и теории за растежа и несъвършенствата на кристалите и на съвременните PXRD микроструктурни подходи.

7.19. Titorenkova R., E. Dyulgerova, **V. Petkova**, R. Ilieva, Carbonation and dehydroxylation of apatite during high energy milling of biphasic Ca-phosphate ceramics, *Ceramics International*, 45 (6), (2019), 7025-7033, ISSN: 0272-8842

Abstract. Biphasic calcium phosphate ceramics, containing hydroxylapatite and beta-tricalcium phosphate, subjected to prolonged high energy dry milling was studied by infrared and Raman spectroscopy combined with thermal analysis. Structural changes of hydroxylapatite and isomorphic carbonate incorporation upon high energy milling for 20, 60 and 100 h were monitored. It has been established that continuous milling in an air environment leads to carbonate groups incorporation in apatite. Also, from the infrared and Raman spectra it can be determined that the degree of carbonate ion substitution in both structural positions (A-type and B-type) of hydroxylapatite increases with time of milling simultaneously with a reduction in the degree of hydroxylation of apatite.

Титоренкова Р., Е. Дюлгерова, **В. Петкова**, Р. Илиева, **Карбонизация и дехидроксилиране на апатити по време на високоенергийното смилане на двуфазна таратана**

Резюме. Бифазна калциево-фосфатна керамика, съдържаща хидроксилапатит и бета-трикалциев фосфат, подложена на продължително високоенергийно сухо смилане, е изследвана чрез инфрачервена и раманова спектроскопия, комбинирана с термичен анализ. Проследяват се структурни промени на включването на хидроксилапатит и изоморфен карбонат при високоенергийно смилане за 20, 60 и 100 h. Установено е, че непрекъснатото смилане във въздушна среда води до включване на карбонатни групи в апатит. Също така, от инфрачервения и Раманов спектри може да се определи, че степента на заместване на карбонатните йони в двете структурни позиции (тип А и тип В) на хидроксилапатит нараства с времето на смилане едновременно с намаляване на степента на хидроксилиране на апатита

7.20. Kaljuvee Tiit, Kaia Tõnsuaadu, Rainer Traksmäa, Marve Einard, Jekaterina Jefimova, **Vilma Petkova, Thermal behaviour of Estonian phosphorites from different deposits**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, ISSN 1388-6150, (2019), On-line first (<https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-019-09056-0>)

Abstract. Thermal behaviour of shelly Estonian phosphorite ores from Iru, Toolse, Ûlgase deposits and their concentrates have been studied. The phosphorus-bearing mineral in Estonian phosphate ore is fluorcarbonate apatite (francolite), originated from brachiopod *Obolus apollinis* shells that makes it different from all other sedimentary phosphate ores. The experiments on a Setaram Labsys Evo 1600 thermoanalyzer coupled with Pfeiffer Omnistar Mass Spectrometer for evolved gases analysis were carried out under non-isothermal condition at the heating rate of 10 °C min⁻¹ up to 1200°C in an oxidizing and inert atmosphere containing 79% of Ar and 21% of O₂ or 100% Ar, respectively. The results obtained indicated the complicated character of transformations occurring at thermal treatment of Estonian phosphorites and certain differences depending on the mineralogical composition of sample and gaseous environment. The changes in francolite structure, probable substitution of sulphur additionally to carbonate, were studied by FTIR and XRD. The oxygen in gaseous atmosphere suppresses the liberation of carbonate and sulphate from the structure of francolite. The character of CO₂ and SO₂ release at heating depending on the atmosphere composition was explained. The impact of thermal treatment of phosphorite on the P₂O₅, CaO and SO₄⁻² solubility in 2% citric acid solution and on the particles pore volume, as well as their dependence on each other, was also studied.

Тиит Калювее, Кайа Тонсуааду, Райнер Траксмаа, Марве Ейнард, Екатерина Ефимова, **Вилма Петкова, Термично поведение на естонски фосфорити от различни находища**

Резюме. Изследвано е термичното поведение на шеловите естонски фосфоритни руди от находища Iru, Toolse, Ûlgase и техните концентрати. Основният фосфор-съдържащ минерал в естонската фосфатна руда, е флуор-карбонат апатит (франколит), произхождащ от находище *Obolus apollinis*, което го прави различен от всички останали утаечни фосфатни руди. Експериментите с термоанализатор Setaram Labsys Evo 1600, съчетан с маспектрометър Pfeiffer Omnistar за анализ на изходящите газове, се провеждат при неизотермични условия при скорост на нагряване от 10°C.мин⁻¹ до 1200°C в окисляваща и инертна атмосфера, съдържаща съответно 79% от Ar и 21% от O₂ или 100% Ar. Получените резултати показват сложния характер на трансформациите, възникващи при термична обработка на естонски фосфорити и някои разлики в зависимост от минералогичния състав на пробата и газовата среда. Промените във структурата на франколита, вероятно заместване на сярата допълнително с карбонат, са изследвани от FTIR и XRD. Кислородът в газообразна атмосфера потиска освобождаването на карбонат и сулфат от структурата на франколит. Характерът на отделяне на CO₂ и SO₂ при нагряване в зависимост от състава на атмосферата беше обяснен. Изследвано е и влиянието на термичната обработка на фосфорит върху разтворимостта на P₂O₅, CaO и SO₄⁻² в 2% разтвор на лимонена киселина и обема на порите на частиците, както и тяхната зависимост един от друг.