HAL
open science

Conditions de formation de la k-struvite dans les ciments phosphomagnésiens

Mathieu Le Rouzic

To cite this version:

Mathieu Le Rouzic. Conditions de formation de la k-struvite dans les ciments phosphomagnésiens. 31ème rencontres Universitaire de l'AUGC, May 2013, France. 8p. hal-00903603

HAL Id: hal-00903603

https://hal.science/hal-00903603

Submitted on 12 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Conditions de formation de la k-struvite dans les ciments phosphomagnésiens

Le Rouzic Mathieu[1,2]

[1] *Université Paris-Est, IFSTTAR, 14-20 Boulevard Newton, Cité Descartes, Champs sur Marne, F-77447 Marne la Vallée Cedex 2 (mathieu.le-rouzic@ifsttar.fr)*

[2] *AREVA NC, BU Valorisation, 1, Place Jean Millier, 92084 Paris La Défense*

Prix Jeunes Chercheurs « René Houpert »

RÉSUMÉ. *La précipitation de la k-struvite est très dépendante du pH et des concentrations chimiques des espèces en solution. A partir de mesures de pH et de conductivité d'une solution de MgO et de KH_2PO_4, les réactions de dissolution/précipitation ont été suivies et l'influence du pH sur la précipitation des composés phosphomagnésien a été analysée. Les essais ont montré que la formation de la k-struvite passe par une étape intermédiaire qui est contrôlée par le pH de la solution. Il se forme tout d'abord de la newberyite qui, avec l'augmentation du pH, va se dissoudre au profit de la k-struvite.*

ABSTRACT. *Precipitation of k-struvite is highly dependent of pH and concentrations of the species in solution. From pH and conductivity measurement of a MgO and KH_2PO_4 solution, the dissolution/precipitation mechanisms were followed and pH influence was determined. Experimentations show the k-struvite crystallization involves an intermediate product, the newberyite. The crystallization is controlled by the pH of the solution. First newberyite is formed, then with the pH rising, newberyite is dissolved and k-struvite is able to crystallize.*

MOTS-CLÉS : *k-struvite, newberyite, précipitation, pH, sursaturation.*

KEY WORDS: *k-struvite, newberyite, precipitation, pH, supersaturation*

1. Introduction

La stabilisation/solidification (S/S) de déchets particuliers (métaux, boues, …) de l'industrie nucléaire par cimentation est une méthode peu couteuse et relativement simple à mettre en œuvre. Le ciment Portland est le liant le plus fréquemment utilisé pour la cimentation des déchets. Cependant des cas d'incompatibilités existent entre la matrice cimentaire et les déchets (dégagement gazeux, gonflement, fissuration, etc.) et ces incompatibilités limitent le taux d'incorporation des déchets dans les « colis » produits. Afin de trouver des solutions à ces problèmes industriels, les

gestionnaires de déchets se sont donc tournés vers des ciments alternatifs tels que les ciments phosphomagnésiens.

Dans les années 90, un ciment phosphomagnésien à base de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) a été utilisé pour des applications de S/S de différents déchets [SIN 98]. Il s'est avéré que ce type de ciment possédait des propriétés intéressantes du point de vue de la stabilisation/solidification, à savoir une bonne encapsulation des déchets [SIN 98], un développement rapide des résistances en compression [JEO 02], une faible perméabilité [BUJ 10] et de bonnes résistances à l'eau [LI 04]. Ce ciment est obtenu à partir un mélange de magnésie (MgO) et de dihydrophosphate de potassium en présence d'eau [SIN 98] :

$$MgO + KH_2PO_4 + 5H_2O \rightarrow MgKPO_4.6H_2O \text{ (k-struvite)} \quad [1]$$

La connaissance des conditions de formation de la k-struvite revêt donc une grande importance pour la stabilisation/solidification des déchets. Dans les années 80, Abbona et al. [ABB 82] ont montré que le pH et le degré de sursaturation des espèces en solution jouait un rôle déterminant dans la formation de la struvite ($MgNH_4PO_4.6H_2O$), un analogue structural à la k-struvite.

Nous nous sommes donc intéressés à l'influence du pH et des espèces chimiques en solution sur les conditions de précipitation de la k-struvite à partir d'essais parfaitement contrôlées. Les objectifs de cette étude sont de suivre les réactions de dissolution/précipitation entre le MgO et le KH_2PO_4 et d'analyser l'influence du pH sur la précipitation des composés phosphomagnésiens.

2. Matériaux et techniques

2.1. Matériaux

Un oxyde de magnésium (MgO) commercial de pureté de 98% a été choisi pour cette étude, le MgO est calciné à 1500°C afin de réduire sa surface spécifique à 0,45 m²/g. Les solutions de dihydrophosphate de potassium (KH_2PO_4) et de chlorure de magnésium hexahydrate ($MgCl_2.6H_2O$) ont été réalisées avec des produits commerciaux d'une pureté supérieure à 99%. Le maintien du pH a été assuré par des solutions d'hydroxyde de potassium (KOH).

2.2. Techniques expérimentales

Les mesures de conductivité ont été réalisées à l'aide d'une sonde de conductivité Tetracon 96 reliée à un conductimètre WTW. Le contrôle et les mesures de pH ont été réalisés avec une sonde de pH Schott associée à un titrateur automatique Titroline Alpha Plus. Les analyses des phases solides par diffractométrie des rayons X (DRX) et analyses thermogravimétriques ont été réalisées respectivement sur un diffractomètre PHILIPS PW 1830 avec le rayonnement K_α du cobalt et sur un analyseur thermique simultané NETZSCH STA 409 E sous balayage d'air, avec une rampe de température de 10°C/min.

3. Résultats et discussions

3.1. Suivi de la réaction entre MgO et KH_2PO_4

La figure 1 présente le suivi de la conductivité et du pH d'une solution équimolaire de KH_2PO_4 à 200 g/L et de MgO introduit sous forme solide.

La conductivité de la solution évolue en trois phases successives. Jusqu'à 25 minutes, la conductivité de la solution décroit en raison d'une précipitation dans la solution. Entre 25 minutes et 42 minutes, la conductivité augmente soudainement en raison d'une dissolution d'un composé précédemment formé. Un point d'inflexion est observé à 20 minutes, il marque le début de la dissolution. De 42 minutes jusqu'à la fin du suivi, la conductivité diminue de manière constante, il y a précipitation d'un nouveau composé.

En ce qui concerne le pH, il augmente continuellement tout au long de la réaction. Cette augmentation du pH est principalement due à l'apparition d'ions OH^- produit lors de la dissolution du MgO dans la solution [SOU 99] :

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^- \quad [2]$$

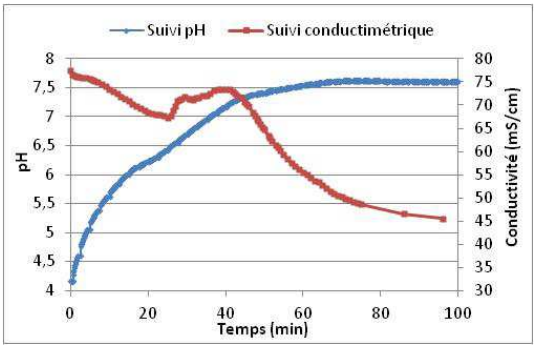

Figure 1. *Suivi du pH et de la conductivité dans une solution KH_2PO_4 – MgO*

L'augmentation du pH durant la réaction influe sur la précipitation des espèces. Abbona et al. [ABB 82] ont étudié la précipitation de la struvite et de la newberyite à partir d'une solution de dihydrogénophosphate d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$) et de sulfate de magnésium ($MgSO_4$). Ils ont déterminé qu'un pH acide favorisait l'apparition de newberyite.

3.2. Calcul des sursaturations de la newberyite et de la k-struvite

Le degré de sursaturation (β) d'un composé espèce chimique donné en solution est défini comme le rapport des produits d'activité ionique sur le produit de solubilité. Si l'on considère les solutions suffisamment diluées pour négliger les coefficients d'activités, les degrés de sursaturation de la k-struvite et de la newberyite s'expriment par les relations :

$$\beta_{(k\text{-struvite})} = [Mg^{2+}]\,[K^+]\,[PO_4^{3-}] / Ksp\ (k\text{-Struvite}) \quad [3]$$

$\beta_{(newberyite)} = [Mg^{2+}]\,[HPO_4^{2-}] / Ksp\ (newberyite)$ [4]

Avec Ksp(k-struvite) = $2{,}4 \times 10^{-11}$ [SIN 06] et Ksp(newberyite) = $1{,}6 \times 10^{-6}$ [BOI 81]

Si $\beta < 1$, la solution est sous-saturée et le composé ne précipite pas alors que si $\beta > 1$, la solution est sursaturée et il peut y avoir précipitation du composé.

Le phosphate va se dissocier sous différentes formes en fonction du pH de la solution. A partir de l'équation de conservation de la masse [5] et des équations d'équilibres [6, 7 et 8], il est possible d'exprimer les concentrations $[PO_4^{3-}]$ et $[HPO_4^{2-}]$ en fonction de la concentration totale de phosphate en solution $[P_{total}]$, de $[H_3O^+]$ et des constantes de dissociation de l'acide phosphorique k_1, k_2, et k_3.

$[P_{total}] = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$ [5]

$[H_3O^+] \times [H_2PO_4^-] / [H_3PO_4] = k_1$ [6]

$[H_3O^+] \times [HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] = k_2$ [7]

$[H_3O^+] \times [PO_4^{3-}] / [HPO_4^{2-}] = k_3$ [8]

A partir des équations précédentes, il est ainsi possible de déterminer le rapport β(newberyite) / β(k-struvite) :

$\beta_{(newberyite)} / \beta_{(k\text{-}struvite)} = Ksp_{(k\text{-}struvite)} \times [H_3O^+] / (Ksp_{(newberyite)} \times k_3 \times [K^+])$ [9]

Lorsque la solution est saturée par rapport à la newberyite et à la k-struvite (β(newberyite) > 1 et β(k-struvite) > 1), le rapport des sursaturations β(newberyite) / β(k-struvite) permet de déterminer quelle espèce va précipiter dans la solution. Lorsque le rapport est très supérieur à 1 la précipitation de la newberyite est favorisée alors que si le rapport est très inférieur à 1 c'est la précipitation de la k-struvite qui est majoritaire.

Ne connaissant pas l'évolution de la concentration des réactifs au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, seul le rapport des sursaturations à l'état initial est calculable. Le calcul du rapport β(newberyite) / β(k-struvite) au pH initial de la solution (pH de 4,2) est égal à 990, c'est-à-dire que la newberyite se forme dès le début de la réaction.

Avec la consommation des ions magnésium et phosphate lors de la précipitation de la newberyite les degrés de sursaturations, de la newberyite mais aussi de la struvite, diminuent. Le pH de la solution augmentant continuellement, le rapport des sursaturations va diminuer puis s'inverser (β(newberyite) / β(k-struvite) < 1), favorisant donc la précipitation de la k-struvite. L'augmentation du pH provoque également la dissolution de la newberyite. L'inflexion de la courbe de conductivité peut être observée aux alentours du pH 6, elle correspond au début de la dissolution de la newberyite.

La dissolution de la newberyite va libérer dans la solution des ions magnésium et phosphate, qui vont entrainer une augmentation des coefficients β(newberyite) et

β(k-struvite). Le rapport des sursaturations s'étant inversé avec l'augmentation du pH, seule la k-struvite peut alors précipiter dans la solution.

3.3. Précipitation des composés phosphomagnésien à pH maitrisé

Afin de vérifier les hypothèses concernant le comportement de la solution de MgO + KH_2PO_4, des solutions parfaitement contrôlées en termes de concentration des différentes espèces et de pH ont été utilisées. Le pH est imposé à la solution et maintenu constant tout au long de la réaction. Le MgO est remplacé par du $MgCl_2.6H_2O$ qui est beaucoup plus soluble ce qui permet de s'affranchir de la cinétique de dissolution du MgO. Pour chaque solution le rapport des sursaturations β (newberyite) / β (k-struvite) peut alors être calculé.

Les analyses DRX indiquent que les précipités obtenus à pH 5 et 6 sont identiques avec comme phase principale la newberyite. À pH 7, la k-struvite apparait en tant que phase secondaire du précipité, la phase principale étant toujours la newberyite. À pH 8 la phase principale précipitée est la k-struvite.

La figure 2 présente les analyses thermogravimétriques (ATG/ATD) du précipité obtenu à pH 5.

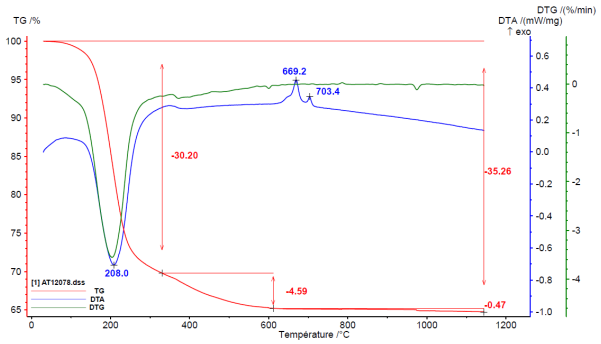

Figure 2: *Analyses thermogravimétriques réalisées sur le précipité formé à pH5*

Les deux pertes de masses observées sur la figure 3 correspondent à la décomposition thermique de la newberyite :

- Entre 0 et 300°C, déshydratation de la newberyite :

$$MgHPO_4.3H_2O \Rightarrow MgHPO_4 + 3H_2O \quad [10]$$

- Entre 300 et 600°C, décomposition de la newberyite en pyrophosphate :

$$MgHPO_4 \Rightarrow ½\ Mg_2P_2O_7 + ½\ H_2O \quad [11]$$

À pH 6 les mêmes réactions sont observées.

La figure 3 présente les analyses thermogravimétriques (ATG/ATD) du précipité obtenu à pH 7. Trois pertes de masses successives sont observées sur la figure 4 :

- Entre 30° à 155°C, déshydratation de la k-struvite :

$$MgKPO_4.6H_2O \Rightarrow MgKPO_4 + 6\,H_2O \qquad [12]$$

- Entre 0 et 300°C, la perte de masse observée correspond à la déshydratation de la newberyite [10]
- Entre 300 et 600°C, la perte de masse correspond à la décomposition de la newberyite en pyrophosphate [11]

Le précipité obtenu à pH 7 est donc un mélange de newberyite et de k-struvite.

Le tableau 1 présente la composition des phases précipitées obtenues à partir des mesures ATG.

Composition (% mol.)	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
Newberyite	100%	100%	82%	0%
k-struvite	0%	0%	18%	100%

Tableau 1 : *Compositions des précipités en fonction du pH de la solution*

Le tableau 2 donne le rapport des sursaturations calculé à partir des concentrations initiales et du pH imposé à la solution.

La figure 4 présente les analyses thermiques (ATG/ATD) du précipité obtenu à pH 8. Une seule perte de masse est observée entre 30° à 185°C, qui correspond à la déshydratation de la k-struvite [12].

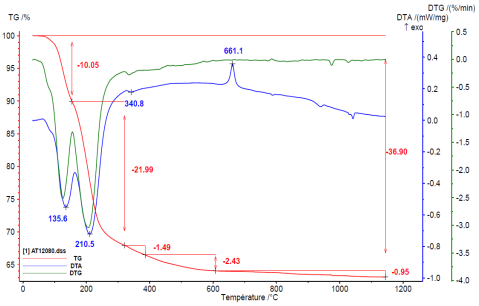

Figure 3 : *Analyses thermogravimétriques réalisées sur le précipité formé à pH7*

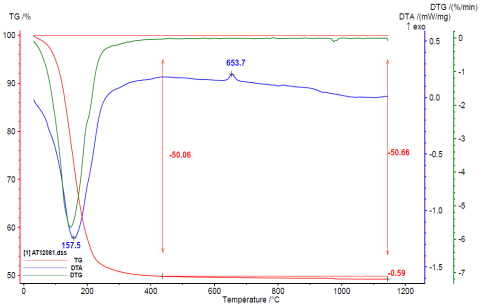

Figure 4 : *Analyses thermogravimétriques réalisées sur le précipité formé à pH8*

Jusqu'à pH 6, le rapport β (newberyite) / β (k-struvite) est supérieur à 1 et la seule phase observée est la newberyite. Cela confirme que la diminution de la conductivité est bien lié à la précipitation de la newberyite jusqu'à pH 6.

A pH 7, le rapport β (newberyite) / β (k-struvite) est toujours supérieur à 1, cependant le précipité obtenu est composé de newberyite mais aussi de k-struvite.

Abbona et al. [ABB 82] ont constaté, lors de l'étude de la cristallisation de la newberyite et de la struvite, que cette dernière peut cristalliser malgré un rapport des sursaturations supérieur à 1.

Les auteurs expliquent ce phénomène à partir de l'équation simplifiée du taux de nucléation :

$$J = N_0 \gamma exp^{-\frac{f v^2 \sigma^3}{(kT)^3 (ln\beta)^2}} \quad \textbf{[15]}$$

Avec N_0 la solubilité de l'espèce dans la solution, γ la fréquence de nucléation, f le facteur de forme, v le volume d'une molécule dans le cristal, σ la tension de surface du cristal et β la sursaturation de l'espèce en solution.

Les auteurs considèrent que le produit fv^2 est quasiment identique pour la struvite et la newberyite. De plus, l'influence du facteur cinétique $N_0\gamma$ est négligeable devant le second terme en exponentielle. Lorsque β (newberyite) / β (struvite) est supérieur à 1, la formation de la struvite n'est possible que si les tensions de surfaces des cristaux de struvite sont plus faibles que les tensions de surface des cristaux de newberyite ($\sigma_N > \sigma_S$).

La k-struvite se comporte de manière similaire à la struvite et précipite malgré un rapport β(newberyite) / β(k-struvite) > 5. La précipitation simultanée de la k-struvite et de la newberyite est due aux tensions de surface des cristaux de k-struvite qui sont inférieures à celles des cristaux de newberyite.

A pH 8 le rapport des sursaturations est inférieur à 1, seule la précipitation de la k-struvite peut avoir lieu à ce pH.

pH	5	6	7	8
β (newberyite) / β (k-struvite)	$5{,}74 \times 10^{2}$	$5{,}74 \times 10^{1}$	5,74	$5{,}74 \times 10^{-1}$
Phases observées	Newberyite	Newberyite	Newberyite + k-struvite	k-Struvite

Tableau 2 : *Nature des phases solides en fonction du pH : aspect thermodynamique et expérimentation*

4. Conclusion

Les essais ont montré que la réaction entre l'oxyde de magnésium et le dihydrogénophosphate de potassium mène à la formation de la k-struvite mais que cette réaction passe par la formation puis par la dissolution d'un produit intermédiaire, la newberyite.

Ce comportement est lié au pH qui augmente continuellement pendant à réaction en raison de la dissolution du MgO. En effet le rapport des sursaturations β(newberyite) / β(k-struvite) est influencé par le pH. A pH faible ce rapport est élevé ce qui favorise la précipitation de la newberyite alors qu'à pH fort ce rapport est inférieur à 1 et favorise la précipitation de la k-struvite.

La newberyite précipite donc dès le début de la réaction. Lorsque le pH devient neutre, la newberyite se dissout, en libérant des ions dans la solution. Ces derniers précipitent alors sous forme de k-struvite.

Références bibliographiques

[SIN 98] Singh D., Wagh A.S., Tlustochowicz M., Jeong S.Y. « Phosphate ceramic process for macroencapsulation and stabilization of low-level debris wastes »,*Waste Management*, n°18, 1998, p. 135 – 143

[JEO 02] Jeong S.Y., Wagh A.S. « Chemically bonded phosphate ceramics: cementing the gap between ceramics, cements and polymers », *Materials Technology*, 2002

[BUJ 10] Buj I., Torras J., Rovira M., de Pablo J., « Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals », *Journal of Hazardous Materials*, n° 175, 2010, p. 789 – 794

[LI 04] Li Z., Ding Z., Zhang Y. « Development of International sustainable cementitious materials », *Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*, Bejing, 2004, p. 55 – 76

[ABB 82] Abbona F., Lundager Madsen H.E., Boistelle R. « Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effect of pH and concentration », *Journal of Crystal Growth*, n°57, 1982, p. 6 – 14

[SOU 99] Soudée E. « Liants phosphomagnésiens : mécanisme de prise et durabilité », Thèse INSA de Lyon, 1999

[WAG 04] Wagh A.S., « Chemically bonded phosphate ceramics: Twenty-first century materials with diverse applications », *Elsevier*, 2004

[SIN 06] Singh D., Mandalika V., Parulekar S.J., Wagh A.S., « Magnesium potassium phosphate ceramic for 99Tc immobilization », *Journal of Nuclear Materials*, n°348, 2006, p. 272-282

[BOI 81] Boistelle R., Abbona F., « Morphology, habit and growth of newberyite crystal », *Journal of crystal growth*, n°54, 1981, p. 275-295