

利用废酸溶解硅酸镁矿物制备水化硅酸镁胶凝材料

宋 强¹, 何 倩¹, 聂 娇¹, 宋甜甜¹, 周 红², 胡亚茹¹, 陈延信¹, 邓 洋³, 程福安¹

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 陕西建材科技集团股份有限公司, 西安 710018;
3. 陕西富平生态水泥有限公司, 陕西 渭南 711709)

摘 要: 为了探寻水化硅酸镁(M-S-H)胶凝材料更广泛、更低碳的原料来源, 使用实验室废酸酸浸蛇纹石等 3 种天然硅酸盐矿物获得不溶残渣和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 并用残渣和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 制备了 M-S-H 胶凝材料。采用 XRD 等手段表征了 20、50 °C 和 80 °C 水浴养护的试样结构, 测试了 3 个温度养护试样的胶砂强度等性能。结果表明: HCl 和 H_2SO_4 摩尔浓度分别为 6.20 mol/L 和 7.77 mol/L 的废酸能够溶解蛇纹石、海泡石和橄榄石, 并得到纯度达到 96% 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 SiO_2 含量高于 89% 的残渣。随着养护温度的升高, M-S-H 胶凝材料中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量降低, M-S-H 相结合水量增加, 硅氧四面体聚合程度增加。M-S-H 胶凝材料试样 3 d 和 28 d 胶砂抗压强度可达 12 MPa 和 40 MPa, 并与结合水含量之间有一定的相关性, 试样较高的早期强度得益于残渣中无定形二氧化硅的高活性, 较好的砂浆流动性得益于残渣中含有一定的水分。

关键词: 水化硅酸镁; 硅酸镁矿物; 酸浸法; 胶凝材料

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)11-3168-11

网络出版时间: 2025-10-21



水化硅酸镁(M-S-H)胶凝材料被认为是一种低碳胶凝材料^[1-2]。相比于硅酸盐水泥, M-S-H 材料具有低能耗制备优势, 更耐高温等优点^[3-5]。尽管存在与硅酸盐水泥渗透性差异引起的化学耐久性优劣的争议^[6-8], 且孔溶液 pH 7~10 的弱碱性环境使其在钢筋混凝土应用中面临挑战^[9], 但该材料内部低碱性环境避免了硅酸盐水泥导致的黏土矿物溶解带来的放射性泄漏的风险, 使其在核废料固封方向有潜在的应用前景^[10]。同时 M-S-H 在有毒金属元素固封^[11-12], 隔热材料^[13]和耐火材料浇注料等方面也具有应用潜力, 甚至被作为移民火星的建筑材料加以研究^[14]。

M-S-H 一般通过 $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与活性无定型 SiO_2 的水化反应形成^[15-16]。现有工艺中镁源多来自菱镁矿或海水提镁, 存在碳排放或工艺复杂等局限。硅源选择方面, 硅灰虽为常用原料^[16-19], 但其区域性供应限制及成本问题促使研究者开发替代硅源, 包括稻壳灰^[20]、粉煤灰^[21]、炉底灰^[22]等含无定形 SiO_2 的工业副产品。而工业副产品组成波动和

低活性也带来了 M-S-H 材料性质不稳定和性能较低的问题。

值得关注的是, 大陆地壳中 Mg-Ca 摩尔比达 1.06^[23], 这为开发天然硅酸镁矿物合成 M-S-H 提供了基础。这一方法具有双重优势: 1)可规避碳酸盐煅烧环节, 降低了碳排放; 2)相比于硅灰, 可降低原料成本。

最新研究揭示了天然镁硅酸盐矿物的转化潜力: De 等^[24]发现橄榄岩蛇纹石化过程可生成纳米晶 M-S-H 相(为了与 M-S-H 材料(如 MgO 和硅灰浆体)区别, 将这种材料水化产物水化硅酸镁称之为 M-S-H 相), 其形成机制涉及富橄榄岩的蛇纹石化产生的水镁石溶解产生的碱性流体(pH>9)对石英的活化作用。实验也证实脱水蛇纹石在 20 MPa 高压再水化后可形成抗压强度达 17 MPa 的胶凝体^[25]。Rim 等^[26]和 Terry 等^[27]综述了蛇纹石、橄榄石和海泡石等含镁硅酸盐矿物能在酸性溶液中溶解模式, 反应活性规律, 指出金属阳离子极化能力与硅酸盐结构特征共同决定其酸解行为。

收稿日期: 2025-03-03。 修订日期: 2025-03-27。

基金项目: 陕西省科学技术研究计划(2024GX-YBXM-401, 2024GX-YBXM-370), 榆林市科技计划项目(CXY-2020-057)。

第一作者: 宋 强(1980), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 陈延信(1974), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-03-03. Revised date: 2025-03-27.

First author: SONG Qiang (1980-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: sq_80@126.com

Correspondent author: CHEN Yanxin (1974-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yx_ch@126.com

相关统计数据显示,我国工业领域每年产生的废酸总量已逾 1 亿 t,因其中大部分缺乏规范化处置,通过粗放式倾倒或稀释排放等方式进入环境系统,致使大量酸性物质渗入土壤及水体,加剧了生态环境污染负荷^[28]。为此,本研究将蛇纹石、橄榄石和海泡石在实验室废酸溶液中溶解,使用分离出的残渣和 Mg^{2+} 制备 M-S-H 材料,测试和表征了 M-S-H 胶凝材料的性能和结构,探索了 M-S-H 材料的制备的新途径。

1 实验

1.1 材料

蛇纹石、橄榄石和海泡石购自湖南省湘西州古

丈县山磷石语矿产品有限公司,化学成分见表 1。X 射线衍射(XRD)分析(图 1)表明:蛇纹石主要由利蛇纹石、斜纤蛇纹石和斜绿泥石矿物组成;橄榄石由镁橄榄石组成;海泡石中检测到少量顽火辉石。原料粒度分布见图 2,蛇纹石、海泡石和橄榄石的最可几粒径分别为 23、65 μm 和 65 μm 。

废酸样品取自实验室待处置的混合废酸,经 Agilent 5110 型电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)分析,其离子浓度见表 2 所示。基于电荷配合计算,废酸中的 HCl 和 H_2SO_4 摩尔浓度分别为 6.20 mol/L 和 7.77 mol/L。废酸样品中硫酸浓度低于氯碱、烷基化等行业排放的废酸^[29],盐酸浓度与海绵钛生产排放的废盐酸浓度接近^[30]。

表 1 原料化学分析结果
Table 1 Results of chemical analysis of raw materials

Materials	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	LOI
Serpentine	37.65	39.88	0.54	7.91	0.32	0.02	0.10	0.02	13.25
Olivine	47.17	41.14	0.23	9.82	0.08	0.01	0.04	0.01	1.50
Sepiolite	25.05	59.36	1.79	0.43	0.39	0.57	0.25	0.08	12.00

w is mass fraction; LOI is loss on ignition.

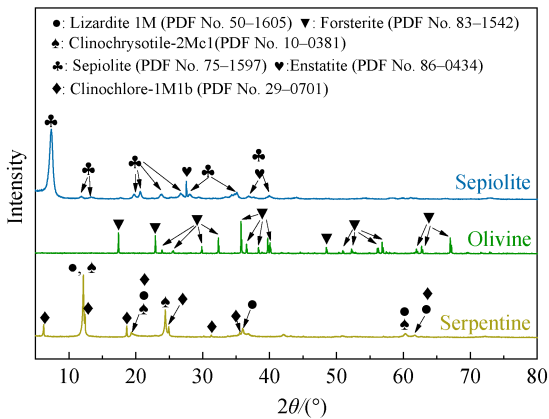


图 1 原料 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of raw materials

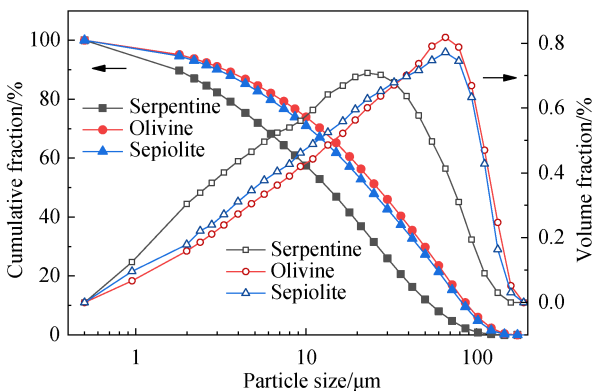


图 2 原料粒度分布图
Fig. 2 Particle size distribution of raw materials

表 2 废酸化学成分

Cl	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MoO ₃	Na ₂ O
21.99	61.33	2.77	12.51	0.77	0.63

1.2 方法

矿物酸解处理:将蛇纹石、橄榄石和海泡石原料按固液比 1:5 的质量比与废酸溶液混合,置于 90 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中搅拌反应 3 h,溶解后用离心机 (Thermo Scientific ST 16R 高速离心机)将溶液与残渣分离。所得残渣经去离子水超声洗涤(昆山市超声仪器有限公司, KQ-300DE 型,功率 300 W;频率 40 kHz;单次洗涤时间 10 min)5 次后,于 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 24 h,密封储存待用。

镁源提取:使用校准型巴斯德移液管将酸解滤液逐滴滴入 10 mol/L NaOH 溶液中,通过 pH 计实时监测直至 pH 值达到 11.5。浑浊液于室温下静置 24 h,目视观察上清液透明无悬浮颗粒视为澄清,然后收集白色絮状沉淀物,经真空抽滤、100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h 获得富含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的粉体(以下简称 $\text{Mg}(\text{OH})_2$)。

胶凝材料制备:将干燥残渣与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 按 $n(\text{SiO}_2):n(\text{MgO})=1.0:1.4$ (n 为物质的量)的化学计量比混合均匀,使用去离子水,按水固比 1:2 配制净浆。浆体注入玻璃试管后使用液体石蜡密封,并

分别在 20、50 ℃ 和 80 ℃ 恒温水浴环境中养护 3, 7, 14 d 和 28 d。养护后试样经 50 ℃ 真空干燥 24 h, 用于后续结构表征测试。

按照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO)》、GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》和 JC/T 603—2004《水泥胶砂干缩试验方法》测试制备的砂浆样品强度、流动度和干燥收缩。砂浆中残渣与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 配比和水固比与净浆相同。强度试件在 20、50 ℃ 和 80 ℃ 水浴温度养护到龄期并测试抗压强度。干缩试件在标准养护箱中养护 3 d 后脱模, 测试初始长度, 干燥收缩条件为 (25 ± 2) ℃ 室内。

采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES, Agilent 5110 型)测定溶液组成。采用日本理学 Rigaku 型 XRD 仪测定矿物相, 测试参数为 Cu 靶 K_α 线, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 连续扫描方式, 扫描速率为 10 (°)/min。热重分析(TG)在同步热分析系统(TG/DSC1/1600, Mettler Toledo)中完成, 实验在氮气保护气氛下进行, 升温速率 10 ℃/min, 温度范围 50~1000 ℃, 温度测量精度 ± 0.5 ℃。傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试使用 Nicolet IS50 光谱仪

(Thermo Scientific), 光谱分辨率 4 cm^{-1} , 累计扫描 32 次, 光栏为 $20 \text{ pm} \times 20 \text{ pm}$, 波数范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。固体 ^{29}Si 魔角旋转核磁共振(^{29}Si MAS NMR)谱在 Bruker Avance III HD 400 MHz 谱仪上采集, 共振频率 79.49 MHz, 魔角转速 8 kHz, 采用单脉冲激发序列, 脉冲宽度 $3.2 \mu\text{s}$, 弛豫延迟 60 s。

2 结果与讨论

2.1 滤渣和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的产率、组成和粒度分布

表 3 列出了每 100 g 原料经 50 ℃ 真空干燥 24 h 和 48 h 后的残渣质量变化。结果表明: 蛇纹石、橄榄石及海泡石残渣随干燥时间延长呈现显著质量递减趋势。TG 曲线(图 3)显示 48 h 干燥的这 3 个样品残渣 1000 ℃ 总质量损失率为 28%~32%, 其脱水阶段与失重比例均与硅胶一致^[31-32], 结合表 4 中残渣化学成分, 残渣主要是硅胶; 基于 48h 干燥残渣计算的绝干固相产物(残渣+ $\text{Mg}(\text{OH})_2$)总产率为 53%~67%, 而采用 24 h 干燥残渣时, 总产率达 70%~94%。考虑到残渣和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 制备 M-S-H 材料需要水分, 净浆和砂浆样品均采用干燥 24 h 的残渣开展试验。

表 3 100 g 原料得到的残渣和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀质量

Table 3 Residue and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipitation obtained from 100 g of raw materials

m/g

Raw materials	Residue mass after drying or calcining			Precipitation mass	Dry mass
	50 ℃, 24 h	50 ℃, 48 h	Calcining at 1000 ℃ after drying at 50 ℃ for 48 h		
Serpentine	52.24	41.19	29.09	32.15	61.24
Olivine	47.33	43.8	31.51	22.43	53.94
Sepiolite	68.12	60.55	41.78	26.01	67.79

m is in mass.

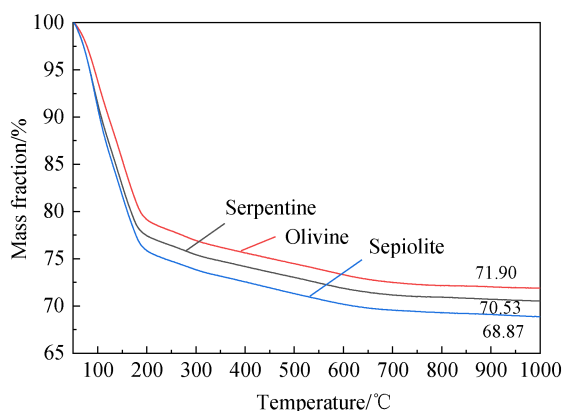


图 3 蛇纹石、橄榄石和海泡石残渣在 50 ℃ 干燥 48 h 后的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of residues prepared from serpentine, olivine, and sepiolite after drying at 50 ℃ for 48 h

残渣和滤液沉淀得到的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的化学成分见

表 4。从表 4 可以看出, 经酸浸所得残渣的主要化学成分是 SiO_2 , 并含有少量从废酸溶液中引入的 SO_3 , MgO 、 Fe_2O_3 等组分含量较低。残渣与沉淀中 SiO_2 和 MgO 的产率见表 5。

残渣和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 XRD 谱如图 4 和图 5 所示。图 4 的 XRD 谱显示, 海泡石溶出的残渣在 $2\theta=15^\circ \sim 30^\circ$ 间呈现典型无定形 SiO_2 的衍射包峰, 未检出结晶相。橄榄石残渣除包峰外, 还有未溶解的镁橄榄石和顽火辉石。顽火辉石被认为是几种硅酸盐镁矿物中酸溶活性最低的矿物^[27]。蛇纹石样品则含有未溶解的斜绿泥石。

3 种硅酸盐矿物在废酸中溶解性存在差异的原因是: 1) 绿泥石、海泡石及蛇纹石均属层状硅酸盐矿物, 其无限延伸的硅氧四面体骨架结构(对比镁橄榄石等孤立正硅酸盐)显著抑制了酸解反应活性^[27];

表 4 残渣和沉淀化学成分
Table 4 Composition of residue and precipitation

Type	Materials	SiO ₂	MgO	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
Residue	Serpentine	89.68	2.78	3.97	1.09	1.34	1.06	0.01	0.05	0.02
	Olivine	95.74	1.35	1.33	0.25	0.92	0.16	0.02	0.08	0.15
	Sepiolite	95.69	1.72	1.45	0.65	0.20	0.15			0.22
Mg(OH) ₂	Serpentine	0.52	98.22	0.52	0.06	0.64			0.04	
	Olivine	2.03	96.82	0.32	0.21	0.19	0.12	0.01	0.30	0.01
	Sepiolite	0.38	98.69	0.05	0.60		0.08		0.20	

表 5 残渣与沉淀中 SiO₂ 和 MgO 的产率
Table 5 Productivity of SiO₂ and MgO in the precipitation and residue

Materials	Mass from 100 g of raw materials/g		Productivity/%	
	SiO ₂	MgO	SiO ₂	MgO
Serpentine	26.09	22.17	65.41	58.89
Olivine	30.17	15.47	73.33	32.79
Sepiolite	39.98	17.94	67.35	71.61

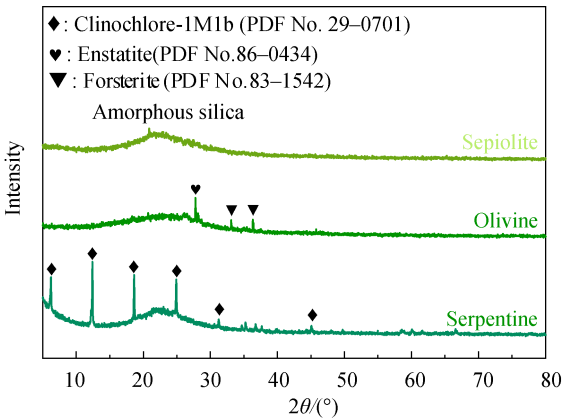


图 4 滤渣 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of filter residue

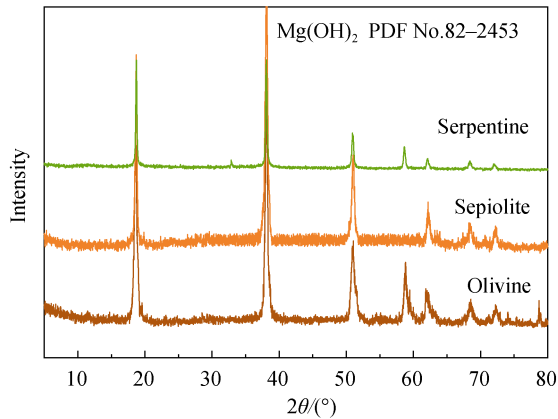


图 5 Mg(OH)₂ 的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of filter Mg(OH)₂

低(表现为宽化衍射峰)而呈现相对较高的溶解性,而绿泥石与蛇纹石的高结晶度(尖锐衍射峰)则导致其酸解残留物中分别保留原始斜绿泥石。硅酸盐矿物酸解效率受控于晶体结构特性、金属阳离子配位状态及反应条件(酸类型/浓度、温度/时间等)等的协同作用^[27]。文献[33]证实绿泥石在 95%硫酸中可溶,而盐酸体系需浓度≥10 mol/L 方能实现有效溶解^[27]。本实验废酸中硫酸和盐酸浓度分别为 7.77 mol/L 与 6.20 mol/L, 低于绿泥石溶解阈值,致使蛇纹石中绿泥石的酸解程度不足。

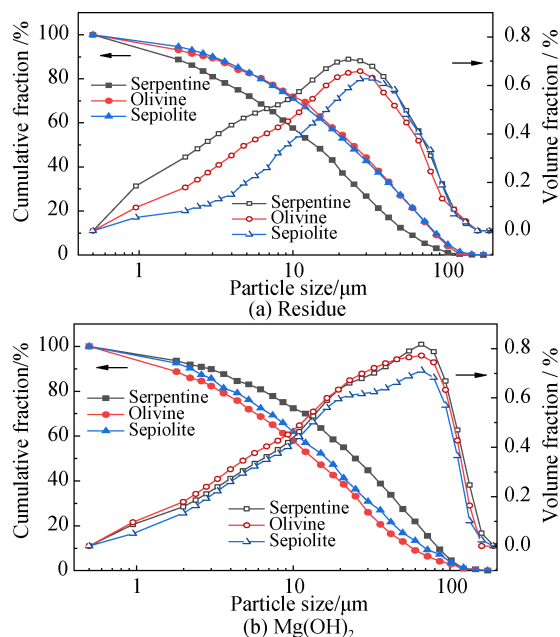
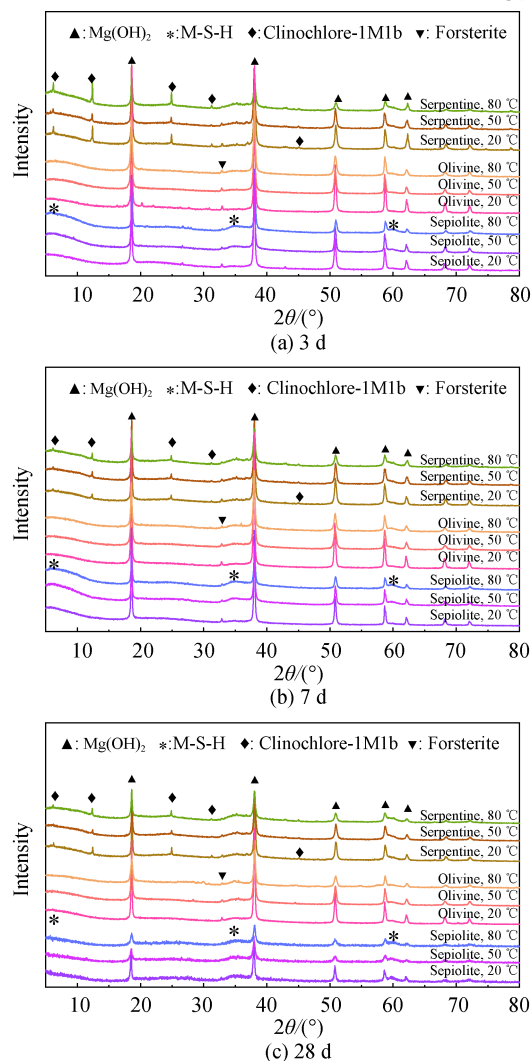
表 4 与图 5 显示, NaOH 沉淀滤液所得产物以 Mg(OH)₂ 为主,其含有的少量 SiO₂ 源于离心分离过程中的残留硅胶。尽管原料蛇纹石与橄榄石含 Fe₂O₃ (表 1), 但沉淀产物中未检测到 Fe 元素及其氢氧化物物相,这归因于 Fe(OH)₃ 在强碱性条件下的溶解特性: 当 NaOH 溶液浓度达 6 mol/L 时开始溶解^[34], 当碱浓度提升至 10 mol/L(本实验条件)时可实现部分溶解, 而完全溶解需达到 12 mol/L^[35]。实验体系的 10 mol/L NaOH 环境导致 Fe(OH)₃ 优先进入液相,致使固相产物中 Fe 组分缺失。

对残渣和 Mg(OH)₂ 沉淀的粒度分布分析(图 6)表明, 蛇纹石获得的残渣最可几粒径约为 20 μm, 橄榄石和海泡石制备的残渣最可几粒径约为 30 μm。从 3 种矿物得到的 Mg(OH)₂ 的最可几粒径约为 65 μm。

2.2 M-S-H 的 XRD

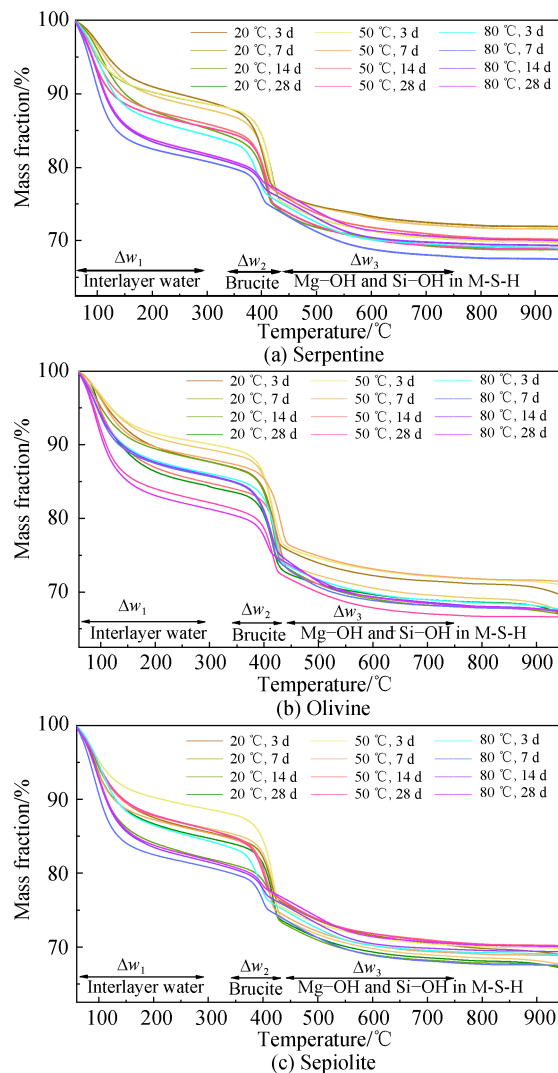
图 7 是残渣与 Mg(OH)₂ 制备的净浆在 20、50 ℃ 和 80 ℃ 水浴温度下的 XRD 谱。水化 3 d 后, 在 2θ=5.0°~10.0°、35.0°和 59.9°可以明确识别 M-S-H 的特征衍射包峰^[36-37]。随着水化时间延长和养护温度增加, 这些特征峰呈同步增强趋势, 而对应的 Mg(OH)₂ 衍射峰逐渐降低(60°~75°)。同时, 相比于其他 2 种原料, 海泡石原料制备的样品 80 ℃ 养护 28 d 的 Mg(OH)₂ 衍射峰最低(图未给出), 说明以海泡石为原料制备的 M-S-H 熟化速度最快。

2) 结合图 1 的 XRD 分析, 海泡石因结晶度较

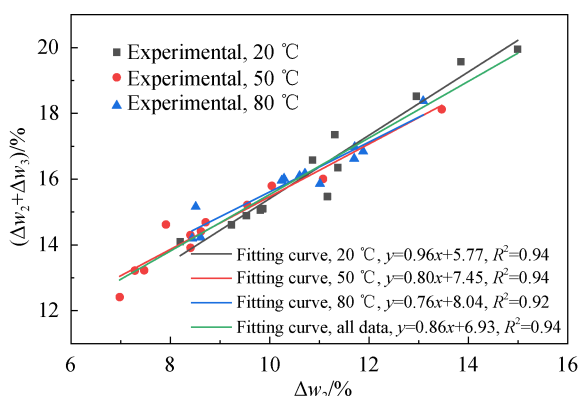
图6 滤渣、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒度分布Fig. 6 Particle size distribution of filter residue and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 图7 滤渣和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 净浆在不同龄期的 XRD 谱Fig. 7 XRD patterns of residue and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ paste at different age

2.3 M-S-H 的 TG 和 DSC

图 8 是不同养护温度及养护时间的残渣与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 净浆 TG 曲线。TG 曲线中 50 ~ 350 °C 之间的质量损失 (Δw_1 , 质量分数, 下同) 表示 M-S-H 层间水和弱化合水的脱除^[38]。350 ~ 450 °C 的质量损失 (Δw_2) 对应着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱羟基, 450 ~ 750 °C 的质量损失 (Δw_3) 则是 M-S-H 中 Si-OH 的脱羟基造成的^[39]。结合图 3, 以上各个区间的质量损失也包含未反应的残渣(硅胶)所含的水分。

图8 滤渣和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 净浆 TG 曲线Fig. 8 TG curves of residue and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ paste

随着养护时间延长和温度升高, Δw_2 含量降低, 说明升高温度加速了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 反应。由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与残渣反应形成 M-S-H 相, 所以 3 个温度养护的样品 Δw_2 与 ($\Delta w_2 + \Delta w_3$) 几乎呈线性关系(图 9)。20 °C 养护样品的拟合直线斜率为 0.96 (拟合优度, $R^2 = 0.94$), 表明该条件下 ($\Delta w_2 + \Delta w_3$) 主要由未反应的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 贡献。当温度提升至 50 °C 和 80 °C 时, 斜率分别降

图 9 Δw_2 与 $(\Delta w_2 + \Delta w_3)$ 的关系Fig. 9 Linear relationship between Δw_2 and $(\Delta w_2 + \Delta w_3)$

至 0.80 和 0.76, 说明单位质量未反应的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 $(\Delta w_2 + \Delta w_3)$ 贡献度随温度升高而减弱。与此同时, 拟合直线截距则从 5.77% 分别增至 7.45% 和 8.04%, 表明 Si—OH 基团的热分解贡献增强, 促进了 M-S-H 相的形成。

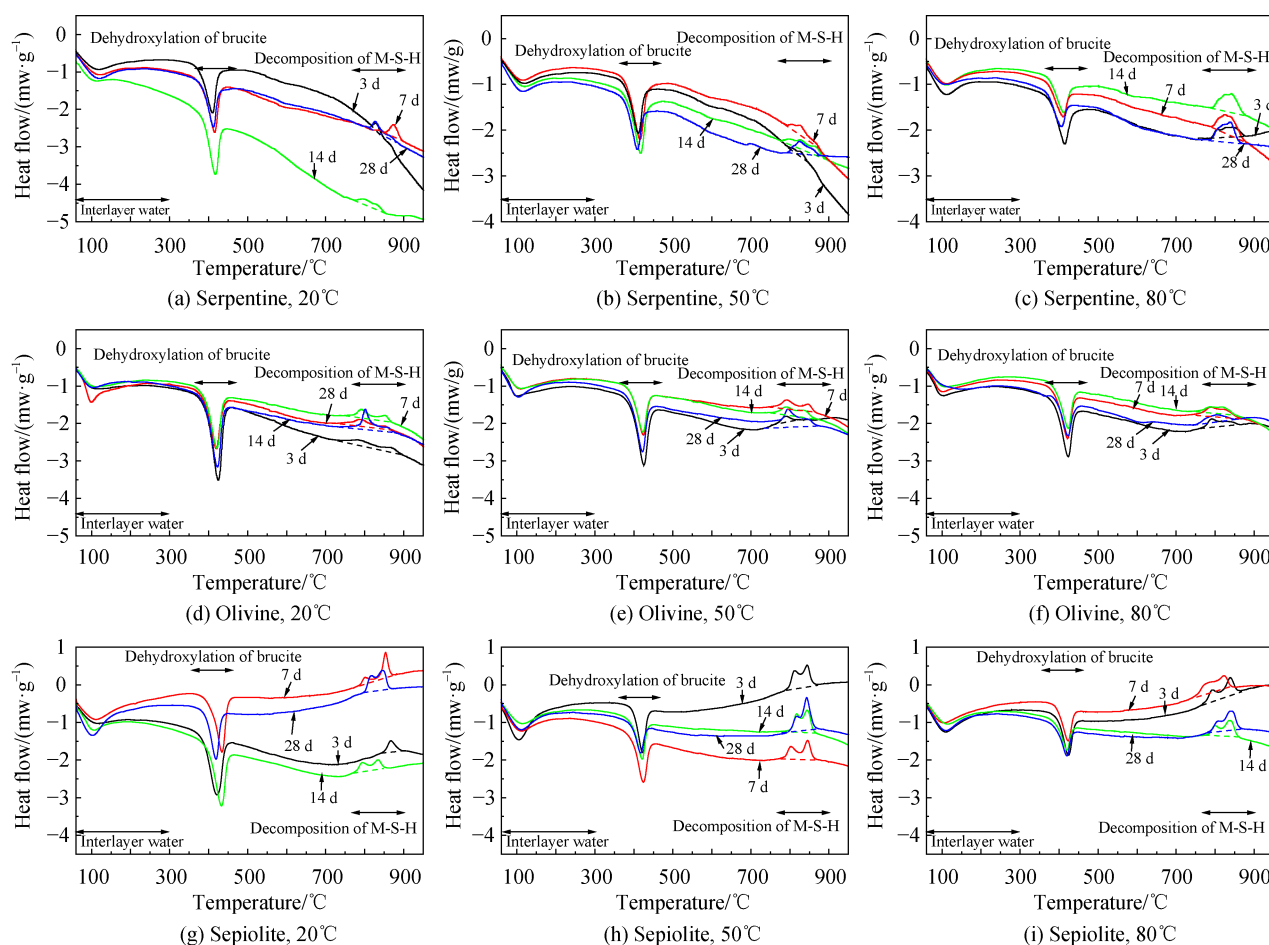
蛇纹石、橄榄石、海泡石制备的 M-S-H 材料的差示扫描量热法(DSC)曲线如图 10 所示。图 10 中

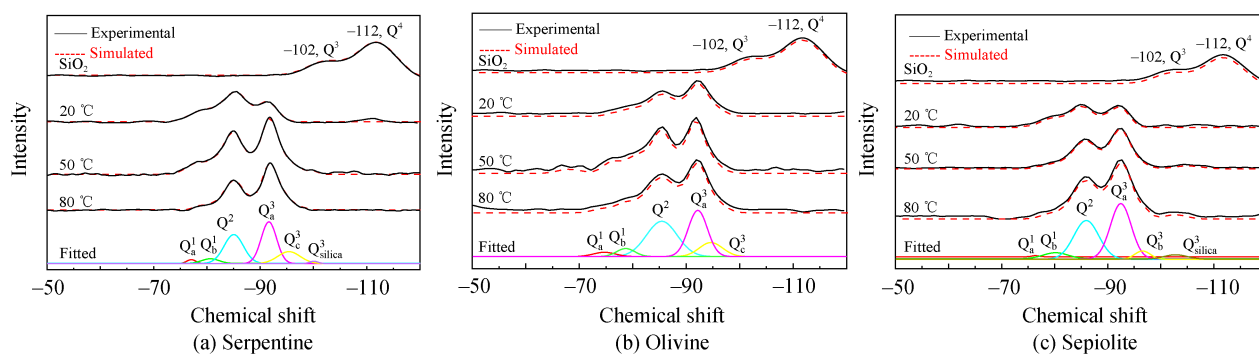
50~300 °C, 300~450 °C 之间的吸热谷分别对应着层间水脱除吸热, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱羟基吸热。这 2 个吸热谷变化规律与 TGA 的结果一致。850 °C 左右的放热峰是 M-S-H 相高温再结晶形成 SiO_2 和辉石 (MgSiO_3)^[19, 40] 或 SiO_2 和 Mg_2SiO_4 ^[41] 的放热峰。随着养护温度提高和养护时间延长该放热峰面积逐渐增加, 峰型变宽, 表明 M-S-H 形成量增加, M-S-H 进一步熟化^[42]。

2.4 M-S-H 的 NMR

图 11 是残渣和 20、50 °C 和 80 °C 养护 28 d 的 M-S-H 样品的 ^{29}Si 核磁共振谱, 其去卷积定量结果详见表 6。

3 个矿物酸溶的残渣谱特征具有高度相似性, 化学位移 -112 和 -102 分别对应于无定形 SiO_2 的 Q^4 和 Q^3 硅氧四面体的特征信号^[38, 43-44]。M-S-H 试样在养护 28 d 后, Q^4 信号几乎消失。值得注意的是, 经 28 d 养护的 M-S-H 材料 Q^4 信号强度衰减至基线噪声水平, 证实以酸溶残渣作为硅源时反应活性显著高于传统硅灰体系^[45-46]。

图 10 滤渣和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 净浆 DSC 曲线Fig. 10 DSC curves of residue and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ paste

图 11 养护 28 d 的净浆试样 ^{29}Si SSNMR 分峰拟合谱Fig. 11 Deconvolution demonstration of ^{29}Si SSNMR spectra for pastes at 28 d表 6 分峰拟合后 M-S-H 试样中各 Q^n 结构的相对含量Table 6 Relative content of different silicon sites of M-S-H pastes obtained from deconvolution demonstration of ^{29}Si SSNMR spectra

Curing temperature	Minerals	I/%					Unreacted silica I/%		Q^3/Q^2
		Q^1_a	Q^1_b	Q^2	Q^3_a	Q^3_c	Q^3	Q^4	
Filter residue	Serpentine						31.4	68.6	
	Olivine						31.8	68.2	
	Sepiolite						30.9	69.1	
20 °C	Serpentine	4.7	8.0	43.7	25.3	11.2	7.1		0.84
	Olivine	6.0	8.2	41.7	34.7	9.4	0		1.06
	Sepiolite	2.4	4.3	34.8	45.1	3.2	10.2		1.39
50 °C	Serpentine	4.6	7.8	41.1	32.6	10.1	3.8		1.04
	Olivine	5.8	7.3	43.8	35.6	7.5	0		0.98
	Sepiolite	2.2	4.2	38.9	43.7	5.1	5.9		1.25
80 °C	Serpentine	4.3	7.1	43.6	35.9	7.9	1.2		1.00
	Olivine	4.1	6.1	46.4	37.1	6.3	0		0.94
	Sepiolite	0.7	5.4	41.9	43.9	8.0	0.1		1.24

I is relative intensities for the Q^n .

随养护温度从 20 °C 升至 80 °C, M-S-H 材料 -102 处 Q^3 信号强度衰减明显, 其中 80 °C 养护组该信号几乎完全消失。对比 3 种矿物来源体系, 20 °C 与 50 °C 条件下海泡石基 M-S-H 的 Q^3 信号强度高与蛇纹石、橄榄石体系, 表明其水化程度最低。

Bernard 等^[16, 48]和 Masse 等^[47]的研究指出 M-S-H ^{29}Si 核磁共振谱上化学位移 -78.3、-80、-85.5、-92.7、-94.7 和 -96.7 的信号分别代表 Q^1_a 、 Q^1_b 、 Q^2 、 Q^3_a 、 Q^3_b 和 Q^3_c 硅酸盐结构。表 6 数据显示, 养护温度升高导致 Q^1 相对含量降低, 证实高温环境促进了 M-S-H 相的硅氧四面体聚合, 但并未形成无限链状结构。这是因为所有试样中 Q^3/Q^2 比值介于 0.84~1.35, 低于无限链状结构理论值 2, 而本次实验体系 Mg/Si 比 >1 直接相关(文献[18]报道 Q^3/Q^2 比=2 仅出现于 Mg/Si 比 ≤ 0.8 的体系)。

按照文献[9]研究结果, 化学位移 -92.7 的 Q^3_a 被明确为蛇纹石族矿物特征性的 T:O 型层状结构, -96.7 的 Q^3_c 信号则对应于滑石型 T:O:T 型结

构。所有水化样品 Q^3_a 的含量明显高于 Q^3_c 的含量, 说明所形成的 M-S-H 相局部配位环境及层间连接方式上更趋近于蛇纹石族矿物的结构特征。文献也证实 Mg 在 M-S-H 相中的配位与蛇纹石中 Mg 的配位模式一致^[15]。随着养护温度升高, Q^3_c (信号对应滑石($\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)型 2:1 层状结构)减弱, 这说明水化早期形成的 Mg/Si(无论原料 Mg/Si 比如何)介于 0.9~1.1 之间的“过渡型”M-S-H 含量逐渐减少^[9]。相应的, 随着养护温度升高 Q^3_a 信号(对应蛇纹石($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$)型 1:1 层状结构)增加, 这是由于蛇纹石具有比滑石更接近原料组成的 Mg/Si 比(1.4), 提高养护温度加速了 M-S-H 相的 Mg/Si 比更快地接近原料初始的 Mg/Si 比^[9]。同时, 由于蛇纹石的层间羟基密度高于滑石, 这一特性与图 9 中高温养护样品拟合直线斜率降低(未反应 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 贡献减少)及截距增加(Si-OH 脱羟基贡献提升)的分析结果相互印证, 进一步说明了温度升高促进 M-S-H 相向含水量更高的蛇纹石

型结构转变。

海泡石原料制备的 M-S-H 相的 Q^3/Q^2 显著高于其他来源的 M-S-H 相, 这表明以海泡石为原料时, 四面体聚合的程度较高。20 °C 养护的海泡石 M-S-H 相的 Q^3 含量显著高于其他矿物, 同时海泡石在该条件下残余未反应二氧化硅含量最高, 这不仅说明其形成 M-S-H 相中 Mg/Si 比最高, 也对应了 XRD 实验中其形成 M-S-H 熟化速度更快的结果。

结合本次实验数据和相关研究, $Mg(OH)_2$ 与残渣活性硅胶混合物加水后释放出的 Mg^{2+} 与 $H_3SiO_4^-$ 结合形成初始核, 随着反应时间延长, Mg^{2+} 与 $H_3SiO_4^-$ 逐渐消耗, M-S-H 相纳米晶体逐渐长大, M-S-H 相通过硅氧链聚合扩展, 在 28 d 形成以 Q^2 (链状)和 Q^3 (层状)为主的 M-S-H 凝胶网络, 同时存在

少量末端 $Si-OH(Q^1)$ 。提高养护温度降低了反应活化能, 促进 Mg^{2+} 扩散及缩聚反应速率, 最终形成具有类蛇纹石层状结构的 M-S-H 凝胶。

2.5 M-S-H 的抗压强度、流动度和干燥收缩

M-S-H 材料砂浆抗压强度见图 12。随着养护时间的延长和养护温度升高, M-S-H 的抗压强度逐渐增大。常温养护的 3 个样品的 3 d 强度超过了 12 MPa, 显著高于使用 $Mg(OH)_2$ 和硅灰制备的 M-S-H, 其养护 28 d 仅获得 2~4 MPa 的强度^[42]。这是由于本次实验使用的新生成的 $Mg(OH)_2$ 在水中溶解度显著高于水镁石溶解度^[49], 且通过溶解获得的硅胶活性高于硅灰活性^[9]。使用蛇纹石为原料制备的胶凝材料强度最低可能与其含有少量绿泥石矿物(图 7)有关, 该矿物惰性相的存在导致胶凝组分减少。

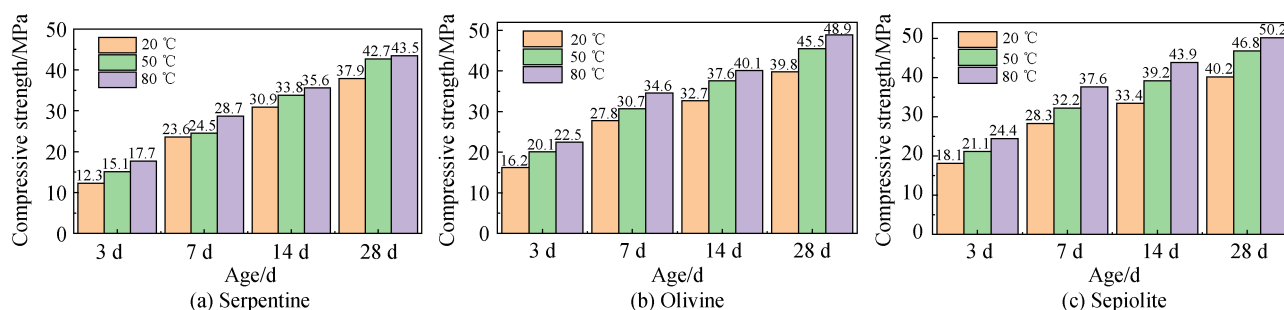


图 12 滤渣和 $Mg(OH)_2$ 砂浆在不同温度下养护 3、7、14、28 d 的抗压强度

Fig. 12 Compressive strength of residue and $Mg(OH)_2$ mortar cured at different temperatures at 3, 7, 14 d and 28 d

相比于将沉淀的 $Mg(OH)_2$ 煅烧后获得 MgO 制备的 M-S-H^[33], 本次实验直接用沉淀的 $Mg(OH)_2$ 制备的 M-S-H 显示出更高的强度。因此, 可以省去为获得高强度 M-S-H 而将 $Mg(OH)_2$ 煅烧的能耗。

图 13 显示 Δm_3 (图 8)与抗压强度呈正相关, 即 Si-OH 的脱除羟基质量与强度相关。同时, 计算 DSC(图 10)曲线上 750~900 °C 放热峰面积(对应 M-S-H 重结晶焓变), 其与强度也呈线性关系(图 14)。

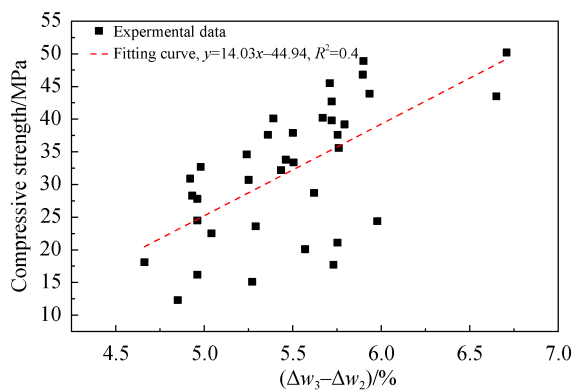


图 13 $\Delta w_3 - \Delta w_2$ 质量差与抗压强度之间的关系

Fig. 13 Mass of $\Delta w_3 - \Delta w_2$ vs compressive strength

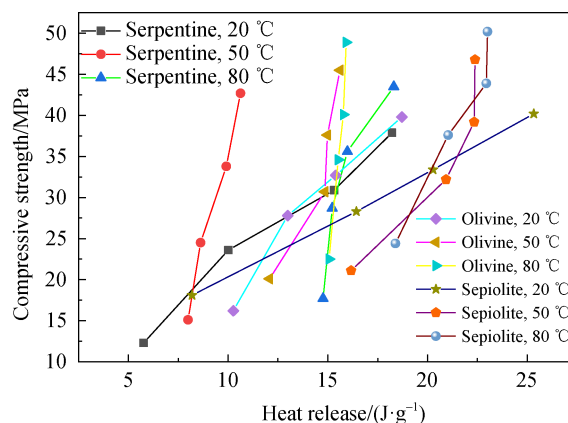


图 14 750~900 °C 之间的反应放热量与抗压强度之间的关系

Fig. 14 Heat released between 750~900 °C vs compressive strength

使用跳桌测定的蛇纹石、橄榄石和海泡石 3 种原料制备的砂浆胶砂流动度分别为 157, 162 mm 和 181 mm。一般而言, 使用硅灰作为硅源制备 M-S-H, 无论镁源是 MgO 还是 $Mg(OH)_2$ 均需加入减水剂才能实现试件成型, 只是使用 $Mg(OH)_2$ 的浆体流动性稍高一些。例如, $SiO_2 : Mg(OH)_2$ 为 1 : 1

的混合物在水固比 1.2 以下无流动性^[42]。本次实验未加入减水剂,高流动性的获得归因于:1) 酸溶硅胶固有含水量(28~32%)降低润湿需水量;2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 无需水化耗水;3) 避免六偏磷酸钠等减水剂对 M-S-H 成核的抑制作用。

图 15 是以 3 种矿物制备的 M-S-H 材料砂浆试样收缩曲线。从图 15 可以看出,实验制备的砂浆收缩是传统硅酸盐水泥收缩的几十倍,也是使用 MgO 和硅灰制备的 M-S-H 材料收缩的数倍^[7, 50]。造成这一差异的原因一是硅胶本身含有 28%~32% 水分,这部分水分间接增加了水胶比;二是 MgO 水化需要水分,而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不需水化水分;三是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 体系缺失 MgO 水化膨胀效应。

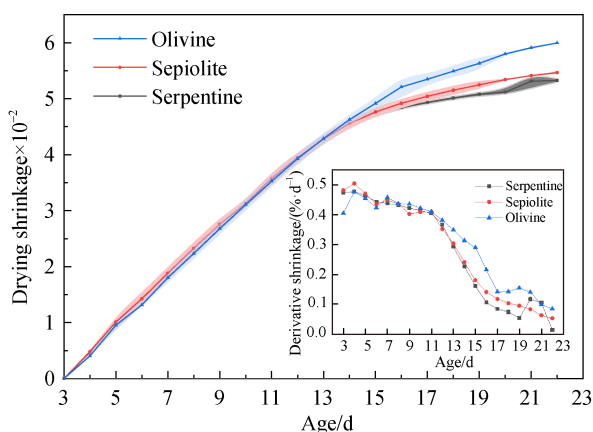


图 15 水化硅酸镁胶砂收缩

Fig. 15 Shrinkage of magnesium silicate hydrates mortars

收缩对时间求导结果显示,水化前 11 d,收缩速率大于 0.004/d,且随时间下降缓慢。加水 11 d 后,试件的收缩速率快速下降,到 21 d 收缩速率下降到 0.001/d 左右。

3 结论

1) 采用 HCl (6.20 mol/L)和 H_2SO_4 (7.77 mol/L)混合废酸可有效溶解蛇纹石、橄榄石及海泡石,获得纯度 $\geq 96\%$ 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 SiO_2 含量 $> 89\%$ 的硅胶残渣。残渣粒径分布集中于 20~30 μm , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒径约 65 μm 。

2) 水化产物 M-S-H 相的硅氧四面体聚合度随养护温度(20~80 $^{\circ}\text{C}$)及时间(3~28 d)延长而提升,形成以 Q^2 和 Q^3 为主的层状结构($\text{Q}^3/\text{Q}^2=0.84\sim 1.35$),其局部配位环境更趋近蛇纹石族矿物(T:O 型)。

3) M-S-H 胶砂 3 d 抗压强度达 12~18 MPa, 28 d 强度接近或超过 40 MPa, 归因于硅胶的高活性

及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的高溶解度。

4) 无需减水剂即实现砂浆良好的流动性,这得益于残渣固有水分及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 无需水化耗水,但同时也导致了砂浆高收缩。

参考文献:

- [1] GARTNER E, SUI T B. Alternative cement clinkers[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 114: 27–39.
- [2] JIA Y, ZHANG J B, ZOU Y X, et al. Development and applications of MgO -activated SiO_2 system: Achieving a low carbon footprint: A review[J]. *Green Energy Resour*, 2024, 2(2): 100072.
- [3] LI Z H, ZHANG T S, HU J, et al. Characterization of reaction products and reaction process of $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at room temperature[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 61: 252–259.
- [4] LI Y, LUO X, LIN H, et al. The impact of environmental humidity on the mechanical property and microstructure of magnesium silicate hydrate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 425: 135966.
- [5] LIN H, PAN B, LI Y, et al. The effect of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ on hydrated magnesium silicate cement under different curing conditions[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 445: 137799.
- [6] TRAN H, SCOTT A, DHAKAL R. Mechanical and durability properties of magnesium silicate hydrate binder concrete[J]. *Mag Concr Res*, 2020, 72(13): 693–702.
- [7] ZHANG T T, LIANG X M, LI C M, et al. Control of drying shrinkage in magnesium silicate hydrate (m-s-h) gel mortars[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 88: 36–42.
- [8] DHAKAL M, SCOTT A N, DHAKAL R P, et al. Structural and durability properties for magnesia alumina silicate concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 340: 127725.
- [9] SREENIVASAN H, BERNARD E, SANTOS H S, et al. A critical review of magnesium silicate hydrate (M-S-H) phases for binder applications[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 178: 107462.
- [10] MARSISKE M R, DEBUS C, DI LORENZO F, et al. Immobilization of (aqueous) cations in low pH M-S-H cement[J]. *Appl Sci*, 2021, 11(7): 2968.
- [11] WANG L, CHEN L, CHO D W, et al. Novel synergy of Si-rich minerals and reactive MgO for stabilisation/solidification of contaminated sediment[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 365: 695–706.
- [12] ABDEL-GAWWAD H A, ABD EL-ALEEM S, ZAYED A. Stabilization of hazardous lead glass sludge using reactive magnesia via the fabrication of lightweight building bricks[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 124017.
- [13] 李兆恒. $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 胶凝体系的反应机制及应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [14] LI Zhaocheng. Reaction mechanisms and application study of $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ cementitious system[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [15] SCOTT A N, OZE C. Constructing Mars: Concrete and energy production from serpentinization products[J]. *Earth Space Sci*, 2018, 5(8): 364–370.
- [16] SIMONI M, WOO C L, ZHAO H, et al. Reaction mechanisms, kinetics, and nanostructural evolution of magnesium silicate hydrate (M-S-H) gels[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 174: 107295.
- [17] BERNARD E, LOTHEBACH B, LE GOFF F, et al. Effect of

- magnesium on calcium silicate hydrate (C-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 97: 61–72.
- [17] BERNARD E, LOTHENBACH B, RENTSCH D, et al. Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H)[J]. *Phys Chem Earth Parts A/B/C*, 2017, 99: 142–157.
- [18] NIED D, ENEMARK-RASMUSSEN K, L'HOPITAL E, et al. Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79: 323–332.
- [19] ZHANG T T, CHEESEMAN C R, VANDEPERRE L J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(4): 439–442.
- [20] SONAT C, UNLUER C. Development of magnesium-silicate-hydrate (M-S-H) cement with rice husk ash[J]. *J Clean Prod*, 2019, 211: 787–803.
- [21] 杜延男. 利用粉煤灰替代硅灰制备水化硅酸镁水泥[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- DU Yannan. Preparation of hydrated magnesium silicate cement with fly ash instead of silica fume[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [22] 陈硕, 王立久. 活性 MgO 改性流化床炉底渣-硅灰复合材料的力学性能及产物[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(5): 1288–1297.
- CHEN Shuo, WANG Lijiu. *Acta Mater Compos Sin*, 2018, 35(5): 1288–1297.
- [23] HANS WEDEPOHL K. The composition of the continental crust[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(7): 1217–1232.
- [24] DE RUITER L, AUSTRHEIM H. Formation of magnesium silicate hydrate cement in nature[J]. *J Geol Soc*, 2018, 175(2): 308–320.
- [25] 卢忠远, 万朴, 苏光兰, 等. 水热条件下蛇纹石的胶凝性研究[J]. *硅酸盐学报*, 1997, 25(4): 384–388.
- LU Zhongyuan, WAN Pu, SU Guanglan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 1997, 25(4): 384–388.
- [26] RIM G, MARCHESE A, STALLWORTH P, et al. ^{29}Si solid state MAS NMR study on leaching behaviors and chemical stability of different Mg-silicate structures for CO_2 sequestration *Chem Eng J*, 2020, 396: 125204.
- [27] TERRY B. The acid decomposition of silicate minerals part I. Reactivities and modes of dissolution of silicates[J]. *Hydrometallurgy*, 1983, 10(2): 135–150.
- [28] 孙启, 黄松涛, 杨雨梅, 等. 工业废酸中硫酸的萃取分离与回收研究现状[J]. *稀有金属*, 2022, 46(5): 652–664.
- SUN Qi, HUANG Songtao, YANG Limei, et al. *Chin J Rare Met*, 2022, 46(5): 652–664.
- [29] 李崇, 周俊, 刘瑶, 等. 我国废硫酸产生及综合利用现状[J]. *过程工程学报*, 2018, 18(增刊 1): 24–34.
- LI Chong, ZHOU Jun, LIU Yao, et al. *Chin J Process Eng*, 2018, 18(Suppl 1): 24–34.
- [30] 刘亮. 低浓度废盐酸浸出菱锰矿制备四水氯化锰试验研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2008.
- LIU Liang. Experimental study on preparation of manganese chloride tetrahydrate by leaching rhodochrosite with low concentration waste hydrochloric acid[D]. Guiyang: Guizhou University, 2008.
- [31] CHRISTY A A. Effect of heat on the adsorption properties of silica gel[J]. *Int J Eng Technol*, 2012: 484–488.
- [32] 王洪亮, 张震, 张勇平, 等. 硅胶有效吸脱水特性研究[J]. *应用化工*, 2024, 53(7): 1532–1535.
- WANG H, ZHANG Z, ZHANG Y, et al. *Appl Chem Ind*. 2024, 53(7): 1532–1535.
- [33] SONG Q, HE Q, NIE J, et al. The properties of magnesium silicate hydrate prepared from the magnesium silicate minerals in the earth's crust[J]. *Building*, 2024, 14(5): 1188.
- [34] 杜小旺, 向辉. 关于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 略有两性的实验研究[J]. *化学教育*, 2004, 25(6): 51.
- DU Xiaowang, XIANG Hui. *J Chem Educ*, 2004, 25(6): 51.
- [35] 薛建跃. 有关 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ "稍显两性"的解释[J]. *安庆师范学院学报(自然科学版)*, 2001, 7(3): 2.
- XUE J. *J Anqing Teach coll*. 2001, 7(3): 2.
- [36] LI Z H, YU Q J, CHEN X W, et al. The role of MgO in the thermal behavior of MgO-silica fume pastes[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2017, 127(3): 1897–1909.
- [37] BREW D R M, GLASSER F P. Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(1): 85–98.
- [38] MA Y F, LI W W, JIN M, et al. Influences of leaching on the composition, structure and morphology of calcium silicate hydrate (C-S-H) with different Ca/Si ratios[J]. *J Build Eng*, 2022, 58: 105017.
- [39] ZHANG S S, LIAO N, LI Y W, et al. M-S-H formation in MgO-SiO_2 slurries via wet milling for magnesia based castables[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(8): 10880–10886.
- [40] CHABROL K, GRESSIER M, PEBERE N, et al. Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by alkoxyorganosilane grafting[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(43): 9695–9706.
- [41] PARK D G, DUCHAMP J C, DUNCAN T M, et al. Preparation of forsterite by pyrolysis of a xerogel: The effect of water[J]. *Chem Mater*, 1994, 6(11): 1990–1995.
- [42] WALLING S A, KINOSHITA H, BERNAL S A, et al. Structure and properties of binder gels formed in the system $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ for immobilisation of Magnox sludge[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44(17): 8126–8137.
- [43] ROOSZ C, GRANGEON S, BLANC P, et al. Crystal structure of magnesium silicate hydrates (M-S-H): The relation with 2 : 1 Mg-Si phyllosilicates[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 73: 228–237.
- [44] TONELLI M, MARTINI F, CALUCCI L, et al. Structural characterization of magnesium silicate hydrate: Towards the design of eco-sustainable cements[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(8): 3294–3304.
- [45] 肖建敏, 胡亚茹. 长龄期下水化硅酸镁凝胶微观结构[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(8): 2221–2229.
- XIAO Jianmin, HU Yaru. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(8): 2221–2229.
- [46] MA H Q, ZHANG S C, FENG J J. Physicochemical properties of MgO-silica fume cementitious materials exposed to high temperatures[J]. *J Build Eng*, 2022, 50: 104124.
- [47] MASSE S, ZANNI H, LECOURTIER J, et al. ^{29}Si solid state NMR study of tricalcium silicate and cement hydration at high temperature[J]. *Cem Concr Res*, 1993, 23(5): 1169–1177.
- [48] BERNARD E, LOTHENBACH B, CHLIQUE C, et al. Characterization of magnesium silicate hydrate (M-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 116: 309–330.
- [49] KUENZEL C, ZHANG F, FERRÁNDIZ-MAS V, et al. The mechanism of hydration of MgO-hydromagnesite blends[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 103: 123–129.
- [50] ZHANG J B, ZHANG T T, YUAN C L, et al. Influence of MgO chemical activity on the drying shrinkage of the $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 453: 139108.

Preparation of Magnesium Silicate Hydrate by Dissolving Magnesium Silicate Minerals with Waste Acid

SONG Qiang¹, HE Qian¹, NIE Jiao¹, SONG Tiantian¹, ZHOU Hong², HU Yaru¹, CHEN Yanxin¹, DENG Yang³, CHENG Fuan¹

(1. College of Materials Science and Engineering Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Shaanxi Building Materials Technology Group Co., Ltd., Xi'an 710018, China; 3. Shaanxi Fuping Eco-Cement Co., Ltd., Weinan 711709, Shaanxi, China)

Extended Abstract

Introduction Magnesium silicate hydrate (M-S-H) attracts significant attention as an alternative to traditional portland cement due to its unique properties, including reduced energy consumption during preparation. However, its synthesis typically requires MgO from calcined magnesite, which undermines the environmental benefits it provides. This study addresses these limitations by proposing a waste valorization strategy: recycling waste acid to dissolve naturally abundant magnesium silicate minerals (serpentine, olivine, and sepiolite) for M-S-H production. By combining acid waste management with mineral resource utilization, this approach not only avoids the energy-intensive MgO production process but also eases the ecological hazards caused by acid disposal.

Methods The experimental involved three key stages: acid leaching, material preparation, and characterization. First, serpentine, olivine, and sepiolite were subjected to dissolution in a mixed waste acid solution (HCl: 6.20 mol/L, H₂SO₄: 7.77 mol/L) at 90 °C for 3 h under continuous mechanical agitation. The solid-to-liquid ratio was maintained at 1 : 5 for acid leaching. After leaching, the insoluble residues (mainly amorphous silica) were separated with a centrifuge (Thermo Scientific ST 16R). The obtained residues were washed ultrasonically with deionized water 5 times to remove residual acid. Subsequently, the residue was dried in a vacuum drying oven at 50 °C for 24 h. The acid-leached filtrate was added into a 10 mol/L NaOH solution, with real-time pH monitoring until reaching pH 11.5. The obtained suspension was left to settle at room temperature for 24 h. The white flocculent precipitate was collected by vacuum filtration and dried at 100 °C for 24 h to obtain Mg(OH)₂-rich powder. The dried residue was mixed with Mg(OH)₂ powder at a ratio of $n(\text{SiO}_2) : n(\text{MgO}) = 1.0 : 1.4$, and blended with water with a water-to-solid ratio of 1 : 2 to form a paste. The paste was sealed in glass tubes and cured in water baths at 20, 50 °C, and 80 °C for 3, 7, 14 d, and 28 d, followed by vacuum drying at 50 °C for 24 h prior to characterization. Mortar samples with the same residue-Mg(OH)₂ ratio were tested for compressive strength, fluidity, and drying shrinkage according to Chinese national standards.

Results and discussion The residues contain 89%–96% amorphous SiO₂, and Mg(OH)₂ precipitates exhibit 96% purity. Promoting curing temperature significantly accelerates M-S-H formation. At the same age, the diffraction peak of Mg(OH)₂ is lower in samples cured at higher temperature. TG curves reveal 3 distinct mass loss: 50–350 °C (loss of physically bound water, Δw_1), 350–450 °C (Mg(OH)₂ dehydroxylation, Δw_2), and 450–750 °C (Si–OH dehydroxylation, Δw_3). The Δm_2 content decreases with age and elevated temperatures, indicating accelerated Mg(OH)₂ reaction. A linear relationship between Δm_2 and ($\Delta w_2 + \Delta w_3$) is established. A decline is observed in the slopes of fitting line, from 0.96 (20 °C) to 0.80 (50 °C) and 0.76 (80 °C), which indicates that the contribution from unreacted Mg(OH)₂ decreases while the formation of M-S-H is promoted with increasing temperature. The broadening and intensification of the exothermic peak near 850 °C (M-S-H recrystallization) in the DSC curve indicate enhanced maturation of M-S-H with increasing curing temperature. ²⁹Si NMR spectra indicate elevated curing temperatures reduced the relative content of Q¹, confirming enhanced polymerization of silicon-oxygen tetrahedra in M-S-H phases, though infinite chain structures were not formed. The diminished Q^{3c} signal (corresponding to talc-type 2 : 1 layered structures) indicated a gradual decline in "transitional" M-S-H (Mg/Si = 0.9–1.1), while increased Q^{3a} (serpentine-like 1:1 layers) reflected accelerated alignment of Mg/Si ratios with the raw material's composition (1.4). M-S-H gels form via Mg²⁺/H₃SiO₄[−] polymerization into Q²/Q³ networks with minor Q¹, accelerated by elevated temperatures to yield serpentine-like layer structure. The M-S-H mortars demonstrated remarkable early strength (12–18 MPa at 3 d). This was attributed to the high reactivity of amorphous SiO₂ and the rapid dissolution of Mg(OH)₂. After 28 d, compressive strength reached 40 MPa at 80 °C. The mortar exhibited superior fluidity (157–181 mm flow diameter) without any superplasticizer, enabled by 28%–32% moisture in residues. However, excessive drying shrinkage was observed.

Conclusions The mixed waste acid effectively dissolved serpentine, olivine, and sepiolite, yielding Mg(OH)₂ (≥96% purity) and SiO₂-rich residues (>89% SiO₂). The polymerization degree of silicon-oxygen tetrahedra in the resulting M-S-H phases increased with rising curing temperature (from 20 °C to 80 °C) and extended curing time (from 3 d to 28 d), leading to the formation of serpentine-like layered structures. The mortar exhibited high early strength (12–18 MPa at 3 d) and reached 40 MPa at 28 d, which is attributed to the high reactivity of silica residues and rapid dissolution of Mg(OH)₂. Although the inherent moisture in the residues and the absence of water consumption by Mg(OH)₂ contributed to excellent fluidity without adding superplasticizers, this combination still causes significant shrinkage.

Keywords magnesium silicate hydrate; magnesium silicate minerals; acid-leaching method; cementitious material