

## 无机化工流程题解题指导 (10) ——物质制备类工艺流程题



## 一、知识总结 &amp; 方法技巧

## 1. 工艺流程中的常见专业术语

	释义
研磨、雾化	将块状或颗粒状的物质磨成粉末或将液体分散成微小液滴，增大反应物接触面积，以加快反应速率或使反应更充分
灼烧(煅烧)	使固体在高温下分解或改变结构、使杂质高温氧化、分解等。如煅烧石灰石、高岭土、硫铁矿
浸取	向固体中加入适当溶剂或溶液，使其中可溶性的物质溶解，包括水浸取、酸溶、碱溶、醇溶等
酸浸	在酸性溶液中使可溶性金属离子进入溶液，不溶物通过过滤除去的过程
浸出率	固体溶解后，离子在溶液中的含量的多少
滴定	定量测定，可用于某种未知浓度物质的物质的量浓度的测定
酸作用	溶解、去氧化物(膜)、抑制某些金属离子的水解、除去杂质离子等
碱作用	去油污、去铝片氧化膜，溶解铝、二氧化硅、调节 pH、促进水解(沉淀)

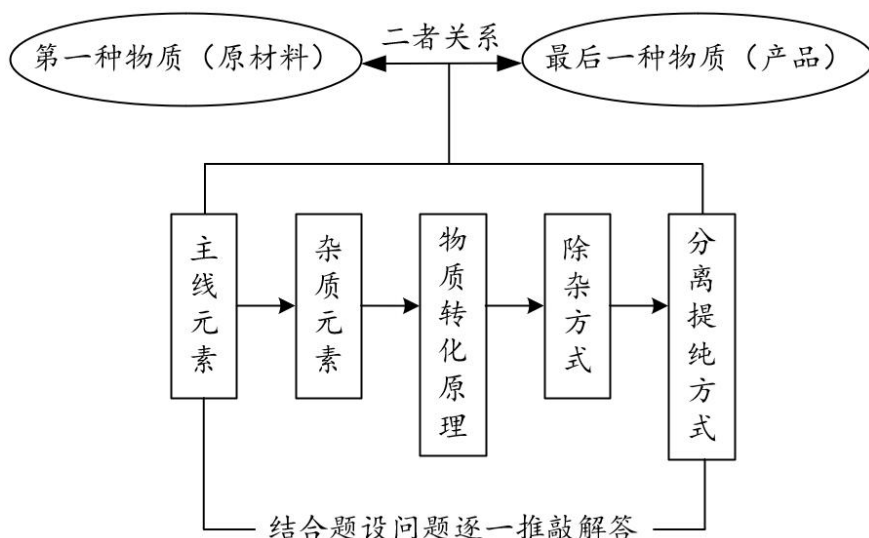
## 2. 工艺流程题中常见问题的答题方向

常见问题	答题要考虑的角度
分离、提纯	过滤、蒸发、萃取、分液、蒸馏等常规操作，如从溶液中得到晶体的方法：蒸发浓缩—冷却结晶—过滤—(洗涤、干燥)
提高原子利用率	绿色化学(物质的循环利用、废物处理、原子利用率、能量的充分利用)
在空气中或特定气体中进	要考虑 $O_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 或特定气体是否参与反应或能否达到隔绝空气，

行的反应或操作	防氧化、水解、潮解等目的
洗涤沉淀	方法：往漏斗中加入蒸馏水至浸没沉淀，待水自然流下后，重复以上操作 2~3 次
判断沉淀是否洗涤干净	取最后洗涤液少量，检验其中是否还有某种离子存在等
控制溶液的 pH	①调节溶液的酸碱性，抑制水解(或使其中某些金属离子形成氢氧化物沉淀) ②“酸作用”还可除去氧化物(膜) ③“碱作用”还可除去油污，除去铝片氧化膜，溶解铝、二氧化硅等 ④特定的氧化还原反应需要的酸性条件(或碱性条件)
控制温度(常用水浴、冰浴或油浴)	①使化学平衡移动；控制化学反应的方向 ②控制固体的溶解与结晶 ③控制反应速率：使催化剂达到最大活性 ④升温：促进溶液中的气体逸出，使某物质达到沸点挥发 ⑤加热煮沸：促进水解，聚沉后利于过滤分离

### 3、解题策略

#### ①首尾分析法【适用于线性流程工艺(从原料到产品为“一条龙”的生产工序)题】



## ②截段分析法【适用于用同样的原材料生产两种或多种产品(包括副产品)的工艺流程题】

截段分析法更容易找到解题的切入点:

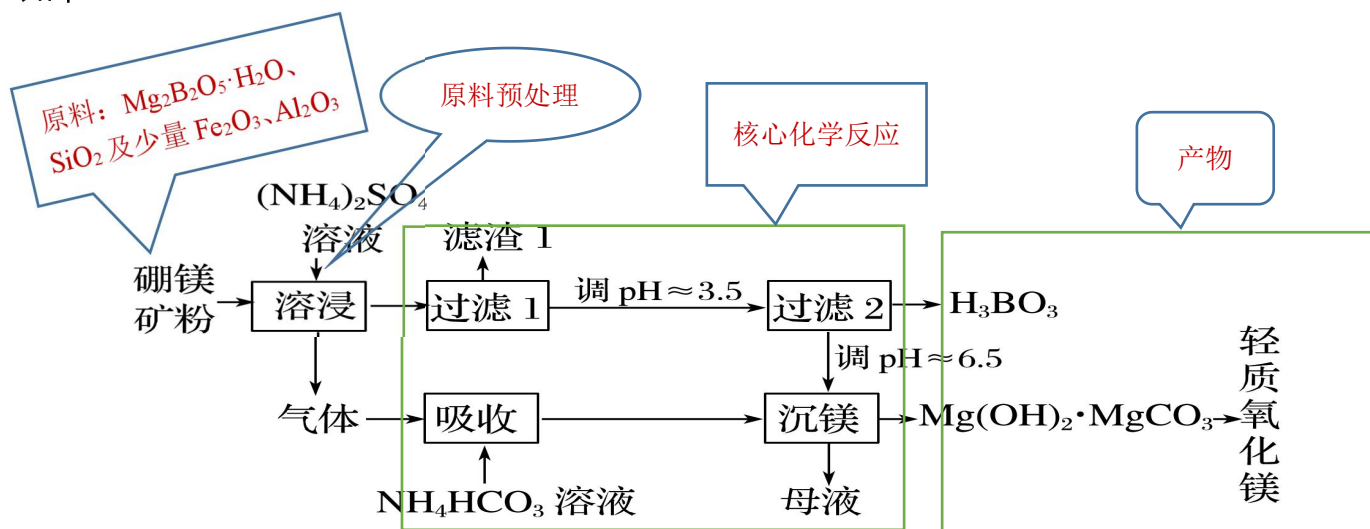
【解题关键】看清主、副产品是如何分开的, 以此确定截几段更合适, 一般截段以产品为基准点。

③掌握“5种”原料预处理(研磨、水浸、酸浸、灼烧、煅烧)的作用和“5种”控制反应条件(调溶液 pH、控制温度、使用催化剂、趁热过滤、冰水洗涤)的目的。

## 二、例题分析

1. (2019·全国卷I, 26)硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )是一种重要的化工原料, 广泛应用于玻璃、医药、肥料等工业。

一种以硼镁矿(含  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  及少量  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )为原料生产硼酸及轻质氧化镁的工艺流程如下:



回答下列问题:

(1) 在  $95\text{ }^\circ\text{C}$  “溶浸”硼镁矿粉, 产生的气体在“吸收”中反应的化学方程式为  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

(2) “滤渣 1”的主要成分有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。为检验“过滤 1”后的滤液中是否含有  $\text{Fe}^{3+}$  离子, 可选用的化学试剂是 KSCN 溶液。【检验铁离子选用特征试剂】

(3) 根据  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的解离反应:  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $K_a = 5.81 \times 10^{-10}$ , 可判断  $\text{H}_3\text{BO}_3$  是 一元

弱酸【由电离方程式得出】; 在“过滤 2”前, 将溶液 pH 调节到 3.5, 目的是 将硼元素转化为  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 促进析出。

(4) 在“沉镁”中生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$  沉淀的离子方程式为  $\underline{2\text{Mg}^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \downarrow + 2\text{HCO}_3^-}$ ，母液经加热后可返回 溶浸 工序循环使用。由碱式碳酸镁制备轻质氧化镁的方法是 高温焙烧。【类比碱式碳酸铜受热分解】

### 【流程分析】

溶浸：硫酸铵溶液中存在平衡： $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ，硼酸镁能与水解出的  $\text{H}^+$  反应，促进平衡向右移动，生成的一水合氨浓度增大，因溶液中存在平衡  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ，一水合氨浓度增大，促进  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  分解产生  $\text{NH}_3$ 。

过滤1：滤渣1的主要成分是二氧化硅、氧化铁、氧化铝

过滤2：调节  $\text{pH} \approx 3.5$  的目的是将硼元素转化为硼酸，促进硼酸析出。

吸收：溶浸产生氨气，用  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液吸收氨气，发生的反应为  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

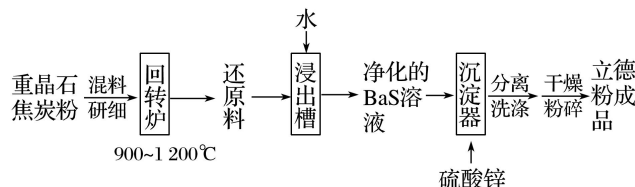
沉镁：碳酸铵溶液与硫酸镁溶液发生相互促进的水解反应生成碱式碳酸镁： $2\text{MgSO}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \downarrow + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$ ，或者反应生成碱式碳酸镁和碳酸氢盐，母液含硫酸铵，可以将母液返回“溶浸”工序循环使用，体现绿色化学理念和环境保护思想。

2. (2019·全国卷II, 26)立德粉  $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$  (也称锌钡白)，是一种常用白色颜料。回答下列问题：

(1) 利用焰色反应的原理既可制作五彩缤纷的节日烟花，亦可定性鉴别某些金属盐。灼烧立德粉样品时，钡的焰色为 D (填标号)。【焰色反应】

A. 黄色 B. 红色 C. 紫色 D. 绿色

(2) 以重晶石 ( $\text{BaSO}_4$ ) 为原料，可按如下工艺生产立德粉：



① 在回转炉中重晶石被过量焦炭还原为可溶性硫化钡，该过程的化学方程式为  $\underline{\text{BaSO}_4 + 4\text{C} = \text{BaS} + 4\text{CO} \uparrow}$ 。【由流程图中经浸出槽后得到净化的  $\text{BaS}$  溶液以及回转炉尾气中含有有毒气体可知，在回转炉中  $\text{BaSO}_4$  与过量的焦炭粉反应生成可溶性的  $\text{BaS}$  和  $\text{CO}$ 】回转炉尾气中含有有毒气体，生产上可



通过水蒸气变换反应将其转化为  $\text{CO}_2$  和一种清洁能源气体，该反应的化学方程式为  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 。【生产上可通过水蒸气变换反应除去回转炉中的有毒气体  $\text{CO}$ ，即  $\text{CO}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ 】

②在潮湿空气中长期放置的“还原料”，会逸出臭鸡蛋气味的气体，且水溶性变差，其原因是“还原料”表面生成了难溶于水的  $\text{BaCO}_3$  (填化学式)。【所得“还原料”的主要成分是  $\text{BaS}$ ， $\text{BaS}$  在潮湿空气中长期放置能与空气中的  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成具有臭鸡蛋气味的  $\text{H}_2\text{S}$  气体，“还原料”的水溶性变差，表明其表面生成了难溶性的  $\text{BaCO}_3$ 】

③沉淀器中反应的离子方程式为  $\text{S}^{2-} + \text{Ba}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4 \downarrow$ 。【结合立德粉的成分可写出沉淀器中  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  反应生成  $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$  的离子方程式】

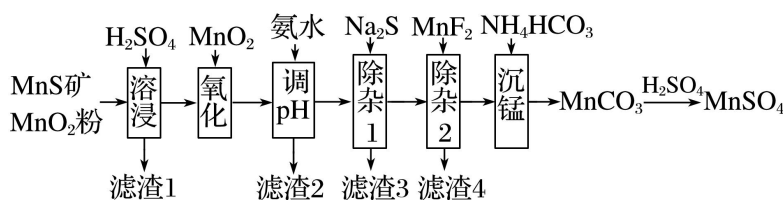
(3)成品中  $\text{S}^{2-}$  的含量可以用“碘量法”测得。称取  $m \text{ g}$  样品，置于碘量瓶中，移取  $25.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{I}_2\text{-KI}$  溶液于其中，并加入乙酸溶液，密闭，置暗处反应  $5 \text{ min}$ ，有单质硫析出。以淀粉为指示剂，过量的  $\text{I}_2$  用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定，反应式为  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。测定时消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液体积  $V \text{ mL}$ 。终点颜色变化为浅蓝色至无色，【滴定终点表达，模式化】样品中  $\text{S}^{2-}$  的含

量为  $\frac{25.00 - \frac{1}{2}V \times 0.1000 \times 32}{m \times 1000} \times 100\%$ 。(写出表达式)。【根据滴定过量的  $\text{I}_2$  消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的体

积和关系式  $\text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，可得  $n(\text{I}_2)_{\text{过量}} = \frac{1}{2} \times 0.1000 V \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，再根据关系式  $\text{S}^{2-} \sim \text{I}_2$  可知， $n(\text{S}^{2-}) = 0.1000 \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ mol} - \frac{1}{2} \times 0.1000 V \times 10^{-3} \text{ mol} = (25.00 - \frac{V}{2}) \times 0.1000 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，则样品中  $\text{S}^{2-}$  的含量为

$\frac{25.00 - \frac{V}{2} \times 0.1000 \times 32}{m \times 1000} \times 100\%$ 】

3. (2019·全国卷III, 26)高纯硫酸锰作为合成镍钴锰三元正极材料的原料，工业上可由天然二氧化锰粉与硫化锰矿(还含  $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Si}$  等元素)制备，工艺如图所示。回答下列问题：





相关金属离子 $[c_0(M^{n+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ 形成氢氧化物沉淀的 pH 范围如下:

金属离子	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
开始沉淀的 pH	8.1	6.3	1.5	3.4	8.9	6.2	6.9
沉淀完全的 pH	10.1	8.3	2.8	4.7	10.9	8.2	8.9

- (1)“滤渣 1”含有 S 和  $\text{SiO}_2$ (不溶性硅酸盐);【硫化锰矿中硅元素主要以  $\text{SiO}_2$  或不溶性硅酸盐形式存在, 则“滤渣 1”的主要成分为 S 和  $\text{SiO}_2$ (或不溶性硅酸盐)】写出“溶浸”中二氧化锰与硫化锰反应的化学方程式  $\text{MnO}_2 + \text{MnS} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{MnSO}_4 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。【结合“滤渣 1”中含 S, 可知“溶浸”时  $\text{MnO}_2$  与  $\text{MnS}$  在酸性条件下发生氧化还原反应生成  $\text{MnSO}_4$  和 S, 根据化合价升降法可配平该反应】
- (2)“氧化”中添加适量的  $\text{MnO}_2$  的作用是将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ 。【“溶浸”后溶液中含  $\text{Fe}^{2+}$ , “氧化”中加入的适量  $\text{MnO}_2$  能将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 从二氧化锰氧化性考虑】
- (3)“调 pH”除铁和铝, 溶液的 pH 范围应调节为 4.7 ~ 6 之间。【“调 pH”除去  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  时, 结合表格中数据信息可知需控制溶液的 pH 在 4.7~6 之间】
- (4)“除杂 1”的目的是除去  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ , “滤渣 3”的主要成分是  $\text{NiS}$  和  $\text{ZnS}$ 。【“除杂 1”中加入  $\text{Na}_2\text{S}$  能将  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  分别转化为沉淀除去, 故“滤渣 3”的主要成分为  $\text{NiS}$  和  $\text{ZnS}$ 】
- (5)“除杂 2”的目的是生成  $\text{MgF}_2$  沉淀除去  $\text{Mg}^{2+}$ 。若溶液酸度过高,  $\text{Mg}^{2+}$  沉淀不完全, 原因是  $\text{F}^-$  与  $\text{H}^+$  结合形成弱电解质 HF,  $\text{MgF}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{F}^-$  平衡向右移动。【“除杂 2”中  $\text{F}^-$  与  $\text{Mg}^{2+}$  反应生成  $\text{MgF}_2$  沉淀, 若溶液酸度过高, 则  $\text{F}^-$  与  $\text{H}^+$  结合生成弱电解质 HF, 导致  $\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^-(\text{aq})$  平衡向右移动,  $\text{Mg}^{2+}$  不能完全除去】
- (6)写出“沉锰”的离子方程式  $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MnCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。【“沉锰”时  $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  反应生成  $\text{MnCO}_3$  并放出  $\text{CO}_2$ , 由此可写出离子方程式】
- (7)层状镍钴锰三元材料可作为锂离子电池正极材料, 其化学式为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ , 其中 Ni、Co、Mn 的化合价分别为 +2、+3、+4。当  $x=y=\frac{1}{3}$  时,  $z=\frac{1}{3}$ 。【正负化合价代数和为零】

### 三、巩固提升

1.  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CaTiO}_3$  都是光电转化材料。某研究小组利用钛铁矿(主要成分为  $\text{FeTiO}_3$ , 还含有少量  $\text{SiO}_2$  等杂质)来制备  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CaTiO}_3$ , 并利用黄钾铁矾 $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ 回收铁的工艺流程如图 1 所示:

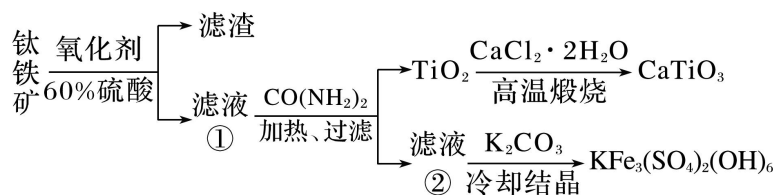


图 1

回答下列问题:

(1)“氧化酸解”的实验中, 控制反应温度为  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 不同氧化剂对钛铁矿酸解率的影响如图 2 所示。50 min 时, 要求酸解率大于 85%, 所选氧化剂应为\_\_\_\_\_; 采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂时, 其效率低的原因可能是\_\_\_\_\_。

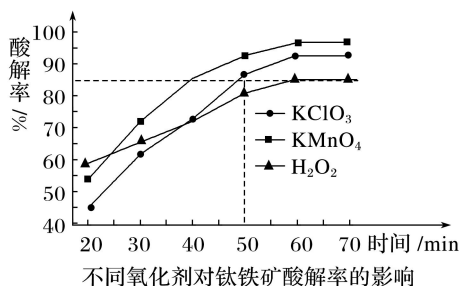


图 2

(2)向“氧化酸解”的滤液①中加入尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ ,  $\text{TiO}^{2+}$  转化为  $\text{TiO}_2$ , 写出相应反应的离子方程式:

\_\_\_\_\_ ,

使用尿素而不直接通入  $\text{NH}_3$  的原因是\_\_\_\_\_。

(3)写出“高温煅烧”中由  $\text{TiO}_2$  制备  $\text{CaTiO}_3$  的化学方程式:\_\_\_\_\_。

(4) $\text{Fe}^{3+}$  恰好沉淀完全时, 溶液中  $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 计算此时溶液的  $\text{pH} =$ \_\_\_\_\_。

$[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  的  $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-39}$ 、水的  $K_{\text{w}} = 1.0 \times 10^{-14}$

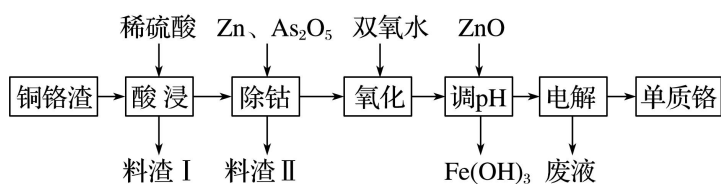
(5)黄钾铁矾沉淀为晶体, 含水量很少。回收  $\text{Fe}^{3+}$  时, 不采用加入氨水调节  $\text{pH}$  的方法制取  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的原因是\_\_\_\_\_。

2. 铬及其化合物有许多独特的性质和用途。如炼钢时加入一定量的铬可得到不锈钢,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  是实验中常用的强氧化剂之一。

(1)铬可形成  $\text{CrCl}_3$ 、 $\text{NaCrO}_2$  等盐类物质, 则  $\text{NaCrO}_2$  中铬元素的化合价为\_\_\_\_\_, 由此知

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  是\_\_\_\_\_ (填“酸性”“碱性”或“两性”)化合物。

(2)某化工厂利用湿法从主要含有锌、铜、铁、铬、镉(Cd)、钴(Co)等单质的铜铬渣中回收铬的流程如下:



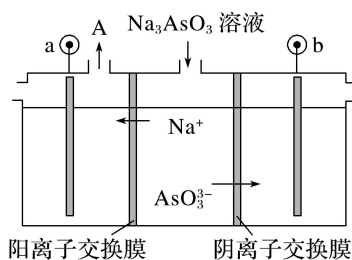
几种金属离子生成氢氧化物沉淀的 pH 如下表所示:

氢氧化物	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
开始沉淀的 pH	1.5	8	7.2	6
沉淀完全的 pH	3.3	12	9.5	8

①料渣I中只含有一种金属单质, 该单质是\_\_\_\_\_, 氧化过程中由铁、铬形成的离子均被氧化, 则 pH 的调控范围是\_\_\_\_\_。

②酸浸时形成的金属离子的价态均相同, 料渣II中含有大量的 CoAs 合金, 请写出除钴时反应的离子方程式:\_\_\_\_\_, 氧化过程中氧化产物与还原产物物质的量之比为\_\_\_\_\_。

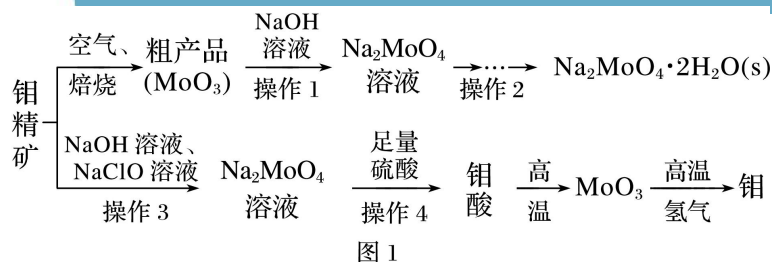
(3)砷酸可用于制造有机颜料、杀虫剂等, 将料渣II用 NaOH 处理后可得到亚砷酸钠( $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ), 再利用如下图所示的三室电解池进行电解可得到砷酸( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ )及 NaOH。



则 a 极应接电源的\_\_\_\_\_极, b 电极上电极反应式为\_\_\_\_\_。

3. 钼酸钠( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ )是一种冷却水系统的金属缓蚀剂, 工业上利用钼精矿(主要成分为  $\text{MoS}_2$ )制备金属钼和钼酸钠晶体的流程如图 1 所示。





回答下列问题：

(1)如果在空气中焙烧 1 mol  $\text{MoS}_2$  时, S 元素转移 12 mol 电子, 则  $\text{MoS}_2$  中钼元素的化合价为\_\_\_\_\_；  
焙烧的另一种产物是\_\_\_\_\_，产生的尾气对环境的主要危害是\_\_\_\_\_。

(2)若在实验中进行操作 2，则从钼酸钠溶液中得到钼酸钠晶体的操作步骤是\_\_\_\_\_、过滤、洗涤、干燥。

(3)钼精矿中  $\text{MoS}_2$  含量测定：取钼精矿 25 g，经在空气中焙烧、操作 1、操作 2 得到钼酸钠晶体 24.2 g，  
钼精矿中  $\text{MoS}_2$  的质量分数为\_\_\_\_\_。（已知  $\text{MoS}_2$  的相对分子质量为 160， $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的相对分子质量为 242）

(4)操作 3 发生反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(5)用镍、钼作电极电解浓  $\text{NaOH}$  溶液制备钼酸钠( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ )的装置如图 2 所示。b 电极的材料为\_\_\_\_\_（填“镍”或“钼”），电极反应为\_\_\_\_\_。

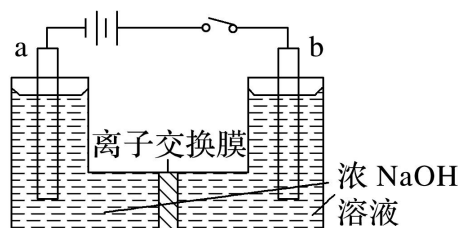
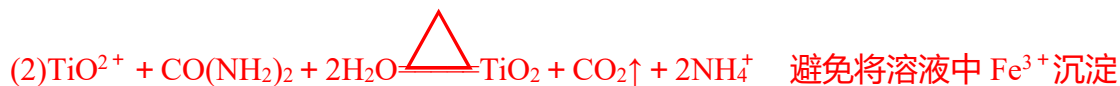


图 2

## 参考答案:

1. (1)  $\text{KClO}_3$  在温度较高时  $\text{H}_2\text{O}_2$  易分解[或产物中的  $\text{Fe}^{3+}$  可以催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解(其他合理答案也可, 如  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化能力弱)]



(4) 2.7

(5)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  为絮状沉淀, 不容易分离

2. (1) + 3 两性



3. (1) + 4  $\text{SO}_2$  形成酸雨

(2) 蒸发浓缩、冷却结晶

(3) 64%

