

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&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)

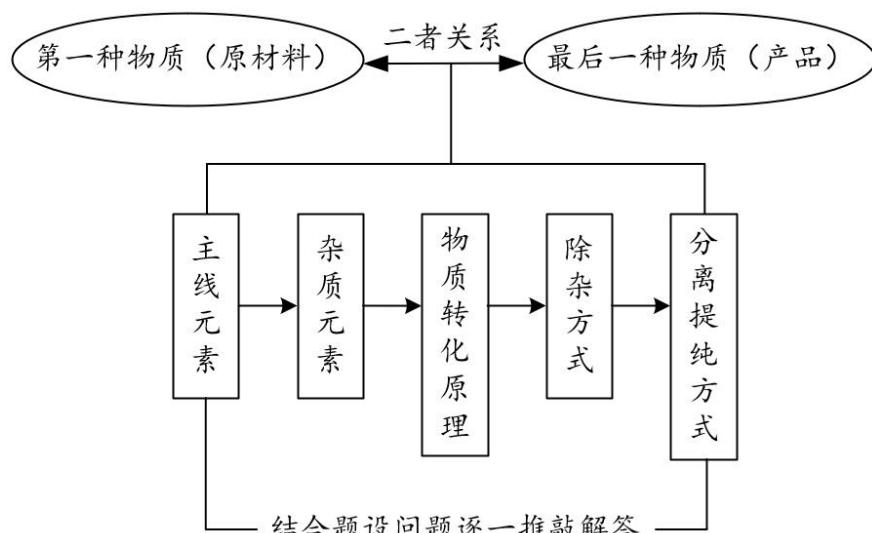
2. 工艺流程题中常见问题的答题方向

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 ₂ O、CO ₂ 或特定气体是否参与反应或能否达到隔绝空气，

进行的反应或操作	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	<p>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)</p> <p>②“酸作用”还可除去氧化物(膜)</p> <p>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</p> <p>④特定的氧化还原反应需要的酸性条件(或碱性条件)</p>
控制温度(常用水浴、冰浴或油浴)	<p>①使化学平衡移动；控制化学反应的方向</p> <p>②控制固体的溶解与结晶</p> <p>③控制反应速率：使催化剂达到最大活性</p> <p>④升温：促进溶液中的气体逸出，使某物质达到沸点挥发</p> <p>⑤加热煮沸：促进水解，聚沉后利于过滤分离</p>

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:

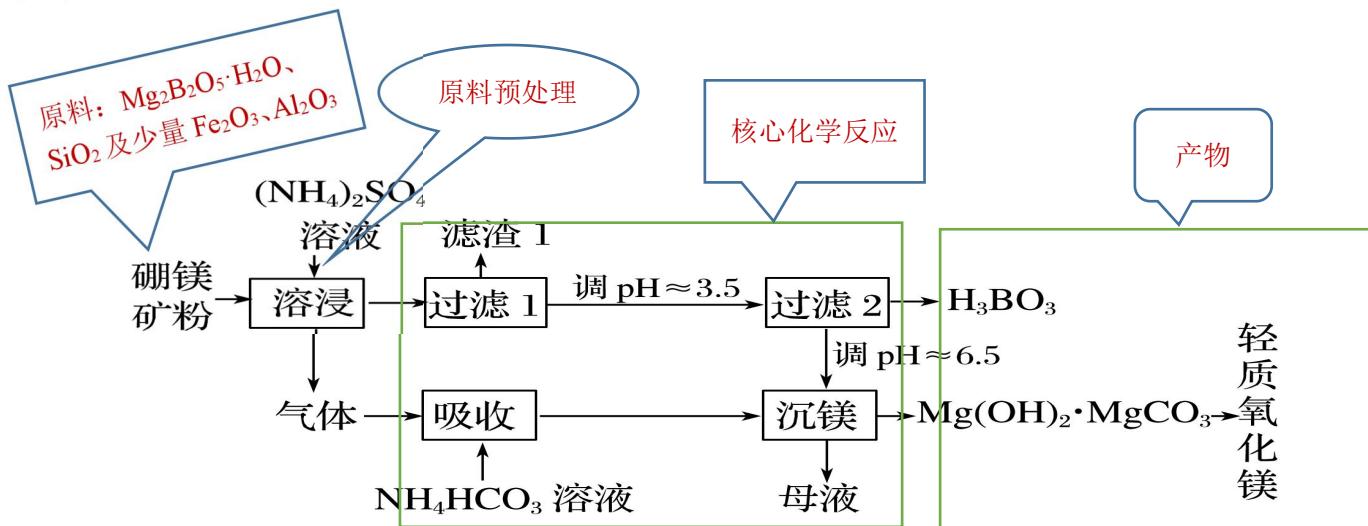
【解题关键】看清主、副产品是如何分开的，以此确定截几段更合适，一般截段以产品为基准点。

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(H_3BO_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 $Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$ 、 SiO_2 及少量 Fe_2O_3 、 Al_2O_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 °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 $NH_4HCO_3 + NH_3 \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3$ 。

(2)“滤渣 1”的主要成分有 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 。为检验“过滤 1”后的滤液中是否含有 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 H_3BO_3 的解离反应: $H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + B(OH)_4^-$, $K_a = 5.81 \times 10^{-10}$, 可判断 H_3BO_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 H_3BO_3 , 促进析出。

(4) 在“沉镁”中生成 $Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3$ 沉淀的离子方程式为 $2Mg^{2+} + 3CO_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3 \downarrow + 2HCO_3^-$ ，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： $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$ ，硼酸镁能与水解出的 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 $NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$ ，一水合氨浓度增大，促进 $NH_3 \cdot H_2O$ 分解产生 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 $pH \approx 3.5$ 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 NH_4HCO_3 溶液吸收氨气，发生的反应为 $NH_4HCO_3 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2CO_3$

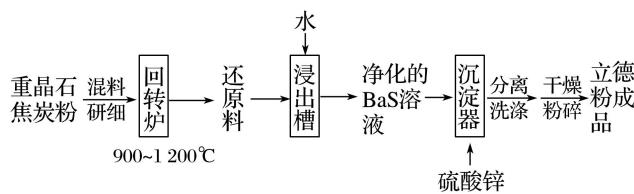
沉镁：碳酸铵溶液与硫酸镁溶液发生相互促进的水解反应生成碱式碳酸镁： $2MgSO_4 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3 \downarrow + 2(NH_4)_2SO_4 + CO_2 \uparrow$ ，或者反应生成碱式碳酸镁和碳酸氢盐，母液含硫酸铵，可以将母液返回“溶浸”工序循环使用，体现绿色化学理念和环境保护思想。

2. (2019·全国卷II, 26)立德粉 $ZnS \cdot BaSO_4$ (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($BaSO_4$)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 $BaSO_4 + 4C \rightarrow BaS + 4CO \uparrow$ 。【由流程图中经浸出槽后得到净化的 BaS 溶液以及回转炉尾气中含有有毒气体可知，在回转炉中 $BaSO_4$ 与过量的焦炭粉反应生成可溶性的 BaS 和 CO】回转炉尾气中含有有毒气体，生产上可知之者不如好之者，好之者不如乐之者，欢迎关注微信公众号：乐之化学

通过水蒸气变换反应将其转化为 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 CO , 即 CO 与 H_2O 反应生成 CO_2 和 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 BaCO_3 (填化学式)。【所得“还原料”的主要成分是 BaS , BaS 在潮湿空气中长期放置能与空气中的 H_2O 反应生成具有臭鸡蛋气味的 H_2S 气体, “还原料”的水溶性变差, 表明其表面生成了难溶性的 BaCO_3 】

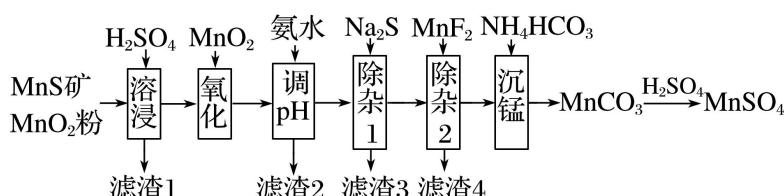
③沉淀器中反应的离子方程式为 $\text{S}^{2-} + \text{Ba}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4 \downarrow$ 。【结合立德粉的成分可写出沉淀器中 S^{2-} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 反应生成 $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ 的离子方程式】

(3) 成品中 S^{2-} 的含量可以用“碘量法”测得。称取 m g 样品, 置于碘量瓶中, 移取 25.00 mL 0.100 0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 min, 有单质硫析出。以淀粉为指示剂, 过量的 I_2 用 0.100 0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 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 S^{2-} 的含

量为 $\frac{25.00 - \frac{1}{2}V \times \frac{0.100 0 \times 32}{2}}{m \times 1 000} \times 100\%$ 。(写出表达式)。【根据滴定过量的 I_2 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液体积和关系式 $\text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 可得 $n(\text{I}_2)_{\text{过量}} = \frac{1}{2} \times 0.100 0 V \times 10^{-3} \text{ mol}$, 再根据关系式 $\text{S}^{2-} \sim \text{I}_2$ 可知, $n(\text{S}^{2-}) = 0.100 0 \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ mol} - \frac{1}{2} \times 0.100 0 V \times 10^{-3} \text{ mol} = (25.00 - \frac{V}{2}) \times 0.100 0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 则样品中 S^{2-} 的含量为

$\frac{25.00 - \frac{V}{2} \times \frac{0.100 0 \times 32}{2}}{m \times 1 000} \times 100\%$ 】

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 Fe 、 Al 、 Mg 、 Zn 、 Ni 、 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	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	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 SiO_2 (不溶性硅酸盐)；【硫化锰矿中硅元素主要以 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 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 MnO_2 与 MnS 在酸性条件下发生氧化还原反应生成 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 MnO_2 的作用是将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。【“溶浸”后溶液中含 Fe^{2+} ，“氧化”中加入的适量 MnO_2 能将 Fe^{2+} 氧化为 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 Fe^{3+} 和 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 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} ，“滤渣 3”的主要成分是 NiS 和 ZnS 。【“除杂 1”中加入 Na_2S 能将 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 分别转化为沉淀除去，故“滤渣 3”的主要成分为 NiS 和 ZnS 】

(5)“除杂 2”的目的是生成 MgF_2 沉淀除去 Mg^{2+} 。若溶液酸度过高， Mg^{2+} 沉淀不完全，原因是 F^- 与 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 F^- 与 Mg^{2+} 反应生成 MgF_2 沉淀，若溶液酸度过高，则 F^- 与 H^+ 结合生成弱电解质 HF，导致 $\text{MgF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$ 平衡向右移动， 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 Mn^{2+} 与 HCO_3^- 反应生成 MnCO_3 并放出 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. TiO_2 和 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 FeTiO_3 , 还含有少量 SiO_2 等杂质)来制备 TiO_2 和 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:

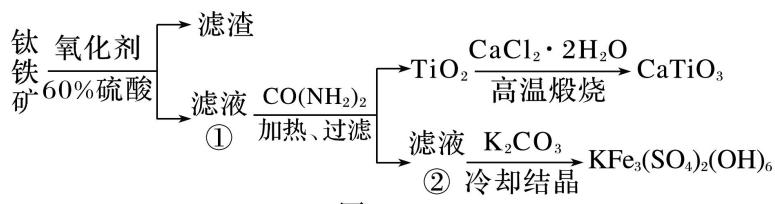


图 1

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 H_2O_2 作氧化剂时, 其效率低的原因可能是_____。

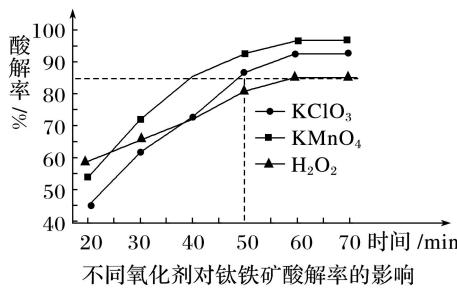


图 2

(2)向“氧化酸解”的滤液①中加入尿素 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], TiO^{2+} 转化为 TiO_2 , 写出相应反应的离子方程式:

_____。

使用尿素而不直接通入 NH_3 的原因是_____。

(3)写出“高温煅烧”中由 TiO_2 制备 CaTiO_3 的化学方程式: _____。

(4) 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 $\text{pH} =$ _____。

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

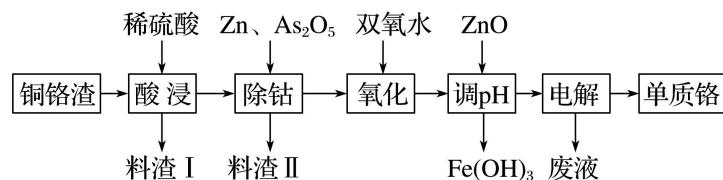
(5)黄钾铁矾沉淀为晶体, 含水量很少。回收 Fe^{3+} 时, 不采用加入氨水调节 pH 的方法制取 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的原因是_____。

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 CrCl_3 、 NaCrO_2 等盐类物质, 则 NaCrO_2 中铬元素的化合价为_____, 由此知

Cr₂O₃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：



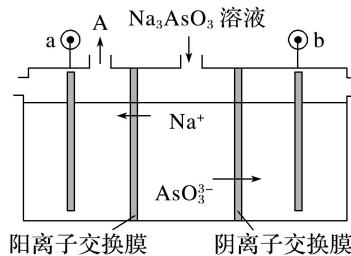
几种金属离子生成氢氧化物沉淀的 pH 如下表所示：

氢氧化物	Fe(OH) ₃	Zn(OH) ₂	Cd(OH) ₂	Cr(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(Na₃AsO₃)，再利用如下图所示的三室电解池进行电解可得到砷酸(H₃AsO₄)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(Na₂MoO₄)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 MoS₂)制备金属钼和钼酸钠晶体的流程如图 1 所示。

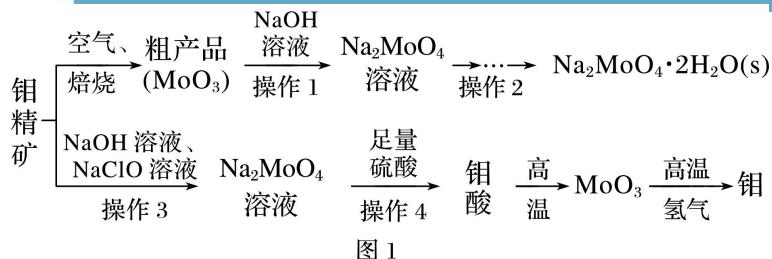


图 1

回答下列问题：

(1)如果在空气中焙烧 1 mol MoS_2 时, S 元素转移 12 mol 电子, 则 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 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 MoS_2 的质量分数为_____。(已知 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 NaOH 溶液制备钼酸钠(Na_2MoO_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_____。

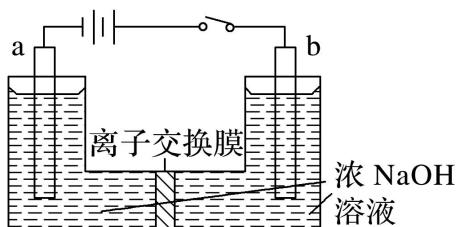
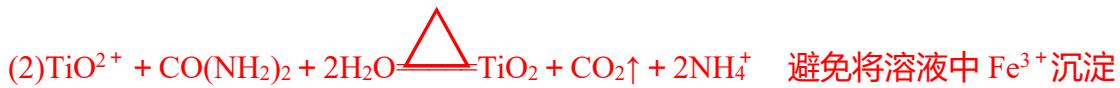


图 2

参考答案:

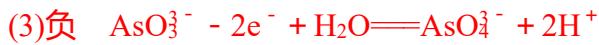
1. (1) KClO_3 在温度较高时 H_2O_2 易分解[或产物中的 Fe^{3+} 可以催化 H_2O_2 的分解(其他合理答案也可, 如 H_2O_2 氧化能力弱)]



(4) 2.7

(5) Fe(OH)_3 为絮状沉淀, 不容易分离

2. (1) + 3 两性



3. (1) + 4 SO_2 形成酸雨

(2) 蒸发浓缩、冷却结晶

(3) 64%

