

无机化工流程题解题指导 (11) —— 物质提纯类工艺流程题

一、知识总结&方法技巧

1. 物质提纯类工艺流程题的解题策略

①读流程图，明确原料中含有的杂质和目标物质以及提纯的流程



②明确提纯的方法及各种方法的使用范围

水溶法	除去可溶性杂质
酸溶法	除去碱性等溶于酸的杂质
碱溶法	除去酸性等溶于碱的杂质
氧化剂或还原剂法	除去还原性或氧化性杂质
加热灼烧法	除去受热易分解或易挥发的杂质
调节溶液的 pH 法	如除去酸性溶液中的 Fe^{3+} 等易水解的离子

③明确常用的分离方法同时还要注意物质分离、提纯的原则及注意事项等。

2. 物质转化过程中分离提纯阶段的主要操作

除杂	加入沉淀剂或控制溶液的酸碱性使形成氢氧化物沉淀。 如：除去含 Cu^{2+} 溶液中混有的 Fe^{3+} ，可加入 CuO 、 Cu(OH)_2 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 等来调节溶液的 pH
加热	加快反应速率或使平衡向某个方向移动。如果在制备过程中出现一些受热易分解的物质或产物，则要注意对温度的控制。 如：侯氏制碱中的 NaHCO_3 ；还有如 H_2O_2 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 KMnO_4 、 AgNO_3 、 HNO_3 (浓)等物质
降温	防止某物质在高温时会分解或使平衡向着题目要求的方向移动
分离	固液分离：过滤
	液液分离： a.有溶解性差异——(萃取)分液 b.有沸点差异——蒸馏

3. 获得产品阶段的主要操作

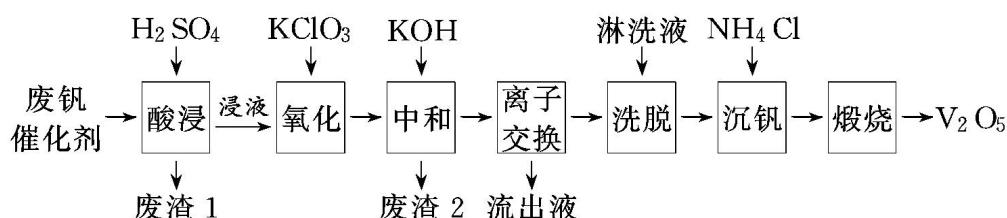
洗涤(冰水、热 水、有机溶剂)	水洗：洗去晶体表面的杂质离子(适用于溶解度小的物质)
	冰水洗涤：洗去晶体表面的杂质离子，并减少晶体在洗涤过程中的溶解损耗(适用于高 温溶解度大、低温溶解度小的物质)
	醇洗(常用于溶解度较大的物质)：洗去晶体表面的杂质离子，并减少晶体在洗涤过程中 的溶解损耗(若对溶解度小的物质进行醇洗，则是为了洗去杂质离子，并使其尽快干燥)
蒸发时的气体 氛围抑制水解	如从溶液中析出 FeCl_3 、 AlCl_3 、 MgCl_2 等溶质时，应在 HCl 的气流中加热，以防其水 解
蒸发浓缩、冷 却结晶	如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和少量 NaCl 的混合溶液，若将混合溶液加热蒸发后再降温，则析出的固体 主要是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，母液中是 NaCl 和少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，这样就可分离出大部分 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ； 同样原理可除去 KNO_3 中的少量 NaCl
蒸发结晶、趁 热过滤	如 NaCl 和少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的混合溶液，若将混合溶液蒸发一段时间，析出的固体主要是 NaCl ，母液中是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和少量 NaCl ；同样原理可除去 NaCl 中的少量 KNO_3

二、例题分析

(2016·全国卷III)以硅藻土为载体的五氧化二钒(V_2O_5)是接触法生产硫酸的催化剂。从废钒催化剂中回收 V_2O_5 既避免污染环境又有利于资源综合利用。废钒催化剂的主要成分为：

物质	V_2O_5	V_2O_4	K_2SO_4	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
质量分数/%	2.2~2.9	2.8~3.1	22~28	60~65	1~2	<1

以下是一种废钒催化剂回收工艺路线：



回答下列问题：

(1)“酸浸”时 V_2O_5 转化为 VO_2^+ ，反应的离子方程式为 $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ ，

同时 V_2O_4 转化成 VO^{2+} 。“废渣 1”的主要成分是 SiO_2 。

(2)“氧化”中欲使 3 mol 的 VO^{2+} 变为 VO_2^+ ，则需要氧化剂 KClO_3 至少为 0.5 mol。【电子守恒】

(3)“中和”作用之一是使钒以 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 形式存在于溶液中。“废渣 2”中含有 Fe(OH)_3 和 Al(OH)_3 。【除杂】

(4)“离子交换”和“洗脱”可简单表示为: $4\text{ROH} + \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} \xrightarrow{\text{洗脱}} \text{R}_4\text{V}_4\text{O}_{12} + 4\text{OH}^-$ (ROH 为强碱性阴离子交换树脂)。为了提高洗脱效率, 淋洗液应该呈碱性(填“酸”“碱”或“中”)。【使平衡向左移动】

(5)“流出液”中阳离子最多的是 K^+ 。

(6)“沉钒”得到偏钒酸铵(NH_4VO_3)沉淀, 写出“煅烧”中发生反应的化学方程式:

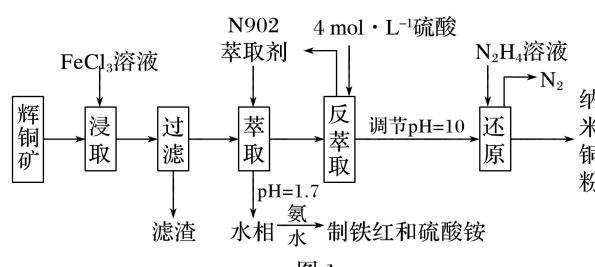


【图示】



三、巩固提升

1. 纳米铜是一种性能优异的超导材料, 以辉铜矿(主要成分为 Cu_2S)为原料制备纳米铜粉的工艺流程如图 1 所示。



(1)用黄铜矿(主要成分为 CuFeS_2)、废铜渣和稀硫酸共同作用可获得较纯净的 Cu_2S , 其原理如图 2 所示,

该反应的离子方程式为 _____。

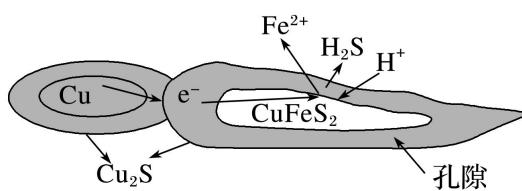


图 2

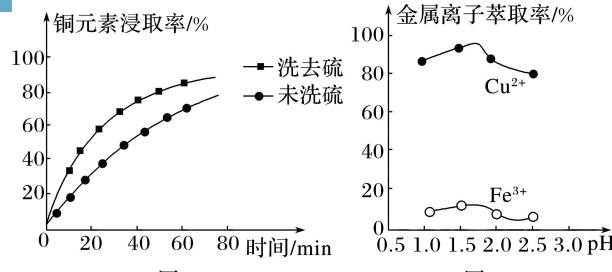


图 3

图 4

(2) 从辉铜矿中浸取铜元素时, 可用 FeCl_3 溶液作浸取剂。

① 反应: $\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{FeCl}_3 = 2\text{CuCl}_2 + 4\text{FeCl}_2 + \text{S}$, 每生成 1 mol CuCl_2 , 反应中转移电子的物质的量为 _____; 浸取时, 在有氧环境下可维持 Fe^{3+} 较高浓度, 有关反应的离子方程式为 _____。

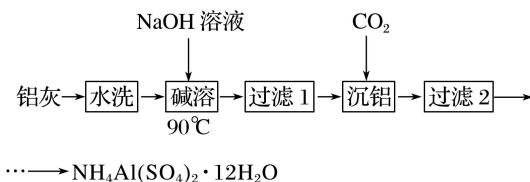
② 浸取过程中加入洗涤剂溶解硫时, 铜元素浸取率的变化如图 3 所示, 未洗硫时铜元素浸取率较低, 其原因是 _____。

(3) “萃取”时, 两种金属离子萃取率与 pH 的关系如图 4 所示, 当 $\text{pH} > 1.7$ 时, pH 越大, 金属离子萃取率越低, 其中 Fe^{3+} 萃取率降低的原因是 _____。

(4) 用“反萃取”得到的 CuSO_4 溶液制备纳米铜粉时, 该反应中还原产物与氧化产物的 _____。

(5) 在萃取后的“水相”中加入适量氨水, 静置, 再经过滤、 _____、干燥、 _____ 等操作可得到 Fe_2O_3 产品。

2. $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (铵明矾)可用作泡沫灭火器的内留剂、石油脱色剂等。用氧化铁、铝粉和氯酸钾等物质作铝热反应后的铝灰及硫酸铵等为原料制备铵明矾的实验步骤如下:

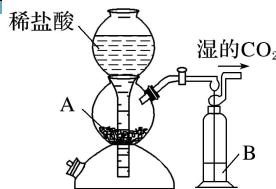


(1) 铝灰用“水洗”的目的是 _____;

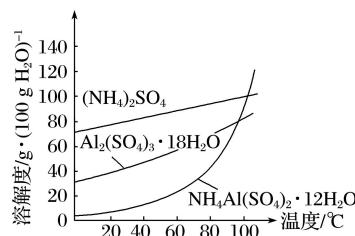
碱溶需在约 90°C 条件下进行, 适宜的加热方式为 _____。

(2) “过滤 1”所得滤渣主要成分为 _____。

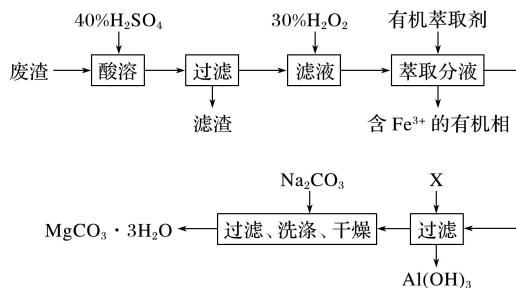
(3) 用下图装置制备 CO_2 时, 适宜的药品 A 为 _____、B 为 _____; “沉铝”时, 通入过量 CO_2 发生反应的离子方程式为 _____。



(4) 请设计从“过滤 2”所得滤渣制取铵明矾的实验方案：称取一定质量“过滤 2”的滤渣，放入烧杯中，_____，静置，过滤、洗涤、晾干，得到铵明矾。[实验中须使用到 3 mol·L⁻¹ 硫酸、(NH₄)₂SO₄、蒸馏水、氨水、pH 试纸；已知：NH₄Al(SO₄)₂ 饱和溶液的 pH 约为 1.5，几种物质的溶解度曲线见下图]。



3. (2018·东北三省三校联考)某化学实验室以一种工业上的废渣(废渣主要含有 MgCO₃、MgSiO₃ 和少量 Fe、Al 的氧化物)为原料，制备 MgCO₃·3H₂O。实验流程如下图所示：



(1) 为了加快废渣的酸溶速率，可采取的办法有_____ (任写一点)，酸溶时废渣中主要成分发生反应的离子方程式为_____。

(2) 加入 30%H₂O₂ 的目的是_____。

(3) 用萃取分液的方法除去溶液中的 Fe³⁺。

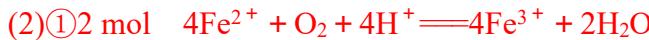
① 加入 30%H₂O₂ 后，检验溶液中是否含有 Fe²⁺ 的最佳试剂是_____。

② 萃取分液完成后，检验水相中是否含有 Fe³⁺ 的最佳试剂是_____。

(4) 室温下，除去 MgSO₄ 溶液中的 Al³⁺ (使 Al³⁺ 浓度小于 1×10⁻⁶ mol·L⁻¹)而不引入其他杂质，应加入的试剂 X 为_____，应调节 pH 的范围为_____。

(已知：① K_{sp}[Al(OH)₃] = 1.0×10⁻³³；② pH = 8.5 时，Mg(OH)₂ 开始沉淀)

(5) 向滤液中加入 Na₂CO₃ 溶液生成 MgCO₃ 沉淀并用蒸馏水洗涤，确认沉淀洗净的操作及现象_____。

参考答案:

② 生成的硫覆盖在 Cu_2S 表面，阻碍浸取

(3) Fe^{3+} 水解程度随 pH 的升高而增大

(4) 32 : 7

(5) 洗涤 煅烧(或灼烧)

2. (1) 除去 KCl 等可溶性杂质 水浴加热

(2) Fe 等不溶性杂质

(3) 块状石灰石(或大理石、 CaCO_3 等) 饱和 NaHCO_3 溶液 $\text{AlO}_2^- + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_3\downarrow + \text{HCO}_3^-$

(4) 加入适量蒸馏水，加热并在不断搅拌下加入 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸至沉淀恰好完全溶解，再加入计算量的

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，用 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸和氨水调节溶液的 pH 为 $1 \sim 2$ ，蒸发浓缩，冷却结晶

3. (1) 升高温度、搅拌、适当提高硫酸浓度等(合理即可)



(2) 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，便于除铁

(3) ① $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液 ② KSCN 溶液

(4) MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 或 $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\cdot\text{CO}_3$ (写出一个即可) $5.0 < \text{pH} < 8.5$

(5) 取少量最后一次的洗涤过滤液于试管中，向其中滴加盐酸酸化的氯化钡溶液，若不产生白色沉淀，则表明已洗涤干净

