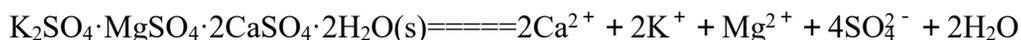


无机化工流程题解题指导 (12) —— 工艺流程热点探究

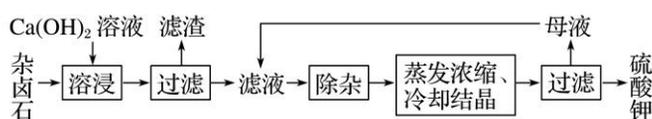
热点 1 碱金属及其矿物的开发利用



[例 1] 难溶性杂卤石($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$)属于“呆矿”，在水中存在如下平衡：



为能充分利用钾资源，用饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液溶浸杂卤石制备硫酸钾，工艺流程如下：



(1) 滤渣主要成分有_____和_____以及未溶杂卤石。

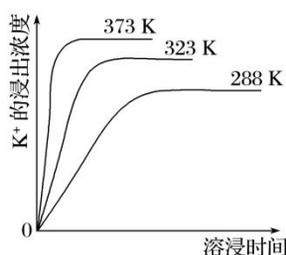
(2) 用化学平衡移动原理解释 $Ca(OH)_2$ 溶液能溶解杂卤石浸出 K^+ 的原因：_____。

(3) “除杂”环节中，先加入_____溶液，经搅拌等操作后，过滤，再加入_____溶液调滤液 pH 至中性。

(4) 不同温度下， K^+ 的浸出浓度与溶浸时间的关系见下图。由图可得，随着温度升高，

①_____，

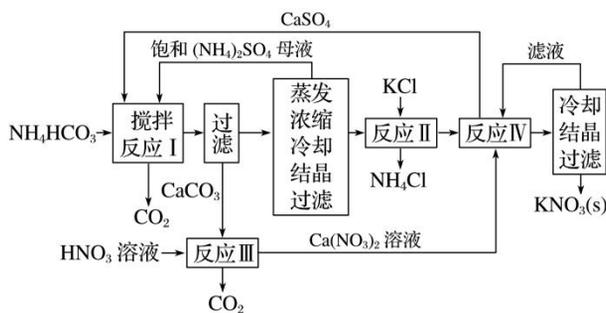
②_____。



(5) 有人以可溶性碳酸盐为溶浸剂，则溶浸过程中会发生： $CaSO_4(s) + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3(s) + SO_4^{2-}$

已知 298 K 时， $K_{sp}(CaCO_3) = 2.80 \times 10^{-9}$ ， $K_{sp}(CaSO_4) = 4.90 \times 10^{-5}$ ，求此温度下该反应的平衡常数 K (计算结果保留三位有效数字)。

【精练 1】 KNO_3 是重要的化工产品，下面是一种已获得专利的 KNO_3 制备方法的主要步骤：



(1) 反应 I 中， CaSO_4 与 NH_4HCO_3 的物质的量之比为 1 : 2，该反应的化学方程式为_____。

(2) 反应 II 需在干态、加热的条件下进行，加热的目的是_____；

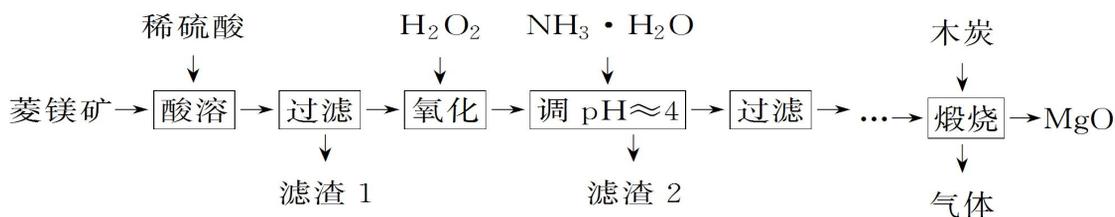
从反应 IV 所得混合物中分离出 CaSO_4 的方法是趁热过滤，趁热过滤的目的是_____。

(3) 检验反应 II 所得 K_2SO_4 中是否混有 KCl 的方法：取少量 K_2SO_4 样品溶解于水，_____。

(4) 整个流程中，可循环利用的物质除 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 外，还有_____ (填化学式)。

热点 2 镁、铝及其矿物的开发利用

[例 2] [2013·江苏，16(1)(2)(3)] 氧化镁在医药、建筑等行业应用广泛。硫酸镁还原热解制备高纯氧化镁是一种新的探索。以菱镁矿(主要成分为 MgCO_3 ，含少量 FeCO_3) 为原料制备高纯氧化镁的实验流程如下：

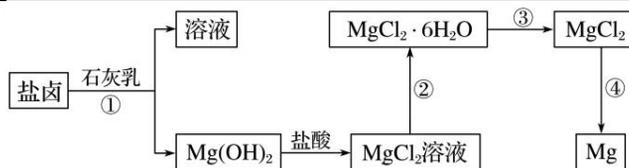


(1) MgCO_3 与稀硫酸反应的离子方程式为_____。

(2) 加入 H_2O_2 氧化时，发生反应的化学方程式为_____。

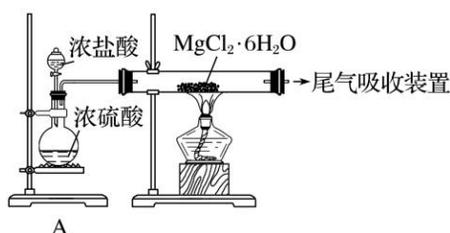
(3) 滤渣 2 的成分是_____ (填化学式)。

【精练 2】镁及其合金是一种用途很广的金属材料，目前世界上 60% 的镁是从海水中提取的。某学校课外兴趣小组从海水晒盐后的盐卤(主要含 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 Br^- 等) 中模拟工业生产来提取镁，主要过程如下：



回答下列问题:

- (1)工业上从盐卤中获取 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用石灰乳而不用 NaOH 溶液的原因是_____。
- (2)从过程①得到的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀中混有少量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 除去少量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的方法是先将沉淀加入到盛有_____溶液的烧杯中, 充分搅拌后经_____、_____ (填操作方法) 可得纯净的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。
- (3)下图是该兴趣小组设计进行过程③的实验装置图:

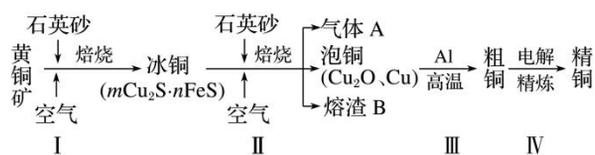


其中装置 A 的作用是_____。

(4)写出过程④中发生反应的化学方程式_____。

热点 3 铁、铜及其矿物的开发利用

[例 3] 工业上由黄铜矿(主要成分为 CuFeS_2)冶炼铜的主要流程如下:



- (1)步骤I是在反射炉中进行的。把黄铜矿和石英砂混合加热到 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 左右, 黄铜矿与空气反应生成 Cu 和 Fe 的低价硫化物, 且部分 Fe 的硫化物转变为低价氧化物。该过程中两个主要反应的化学方程式分别是_____。
- (2)步骤II是在转炉中发生的。冰铜含 Cu 量为 $20\% \sim 50\%$ 。转炉中, 将冰铜加熔剂(石英砂), 在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 左右吹入空气进行吹炼。冰铜中的 Cu_2S 被氧化为 Cu_2O 。生成的 Cu_2O 与 Cu_2S 反应, 生成含 Cu 量约为 98.5% 的泡铜, 该过程发生反应的化学方程式分别是_____。气体 A 中的大气污染物可选用下列试剂中的_____ (填字母) 吸收。

a.浓硫酸 b.稀硝酸 c.NaOH 溶液 d.氨水

(3)步骤III是由泡铜冶炼粗铜的反应, 化学方程式为_____。

(4)用稀硝酸浸泡熔渣 B, 取少量所得溶液, 滴加 KSCN 溶液后呈血红色, 说明溶液中存在_____ (填离子符号), 检验溶液中还存在 Fe^{2+} 的方法是_____ (注明试剂、现象)。

【精练 3】实验室利用硫酸厂烧渣(主要成分为铁的氧化物及少量 FeS 、 SiO_2 等)制备聚铁(碱式硫酸铁的聚合物)和绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 主要工艺流程如下:



(1)将过程②产生的气体通入下列溶液中, 溶液会褪色的是_____ (填字母)。

A.品红溶液 B.紫色石蕊溶液 C.酸性 KMnO_4 溶液 D.溴水

(2)过程①中, FeS 、 O_2 和 H_2SO_4 反应的化学方程式为_____。

(3)过程③中需加入的物质是_____。

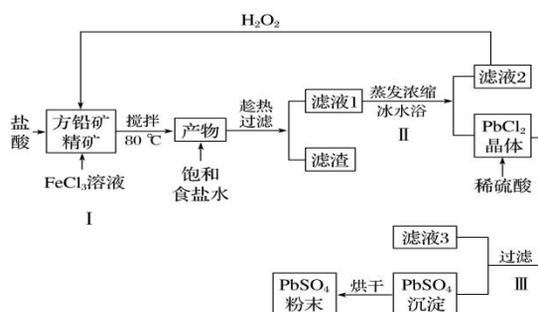
(4)过程④中, 蒸发结晶时需使用的仪器除酒精灯、三脚架外, 还需要_____。

(5)过程⑤调节 pH 可选用下列试剂中的_____ (填字母)。

A.稀硫酸 B. CaCO_3 C.NaOH 溶液

热点 4 其他金属及化合物的制取

[例 4] 硫酸铅(PbSO_4)广泛应用于制造铅蓄电池、白色颜料等。利用方铅矿精矿(PbS)直接制备硫酸铅粉末的流程如下:



已知: (i) $\text{PbCl}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbCl}_4^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H > 0$

(ii) $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) = 1.08 \times 10^{-8}$, $K_{\text{sp}}(\text{PbCl}_2) = 1.6 \times 10^{-5}$

(iii) Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 以氢氧化物形式完全沉淀时, 溶液的 pH 值分别为 3.2、7.04



(1) 步骤 I 中生成 PbCl_2 和 S 的离子方程式为 _____, 加入盐酸的另一个目的是为了控制 pH 值在 0.5 ~ 1.0, 原因是 _____。

(2) 用化学平衡移动的原理解释步骤 II 中使用冰水浴的原因 _____。

(3) 写出 PbCl_2 晶体转化为 PbSO_4 沉淀的离子方程式 _____。

(4) 请用离子方程式解释滤液 2 加入 H_2O_2 可循环利用的原因 _____, 滤液 3 是 _____。

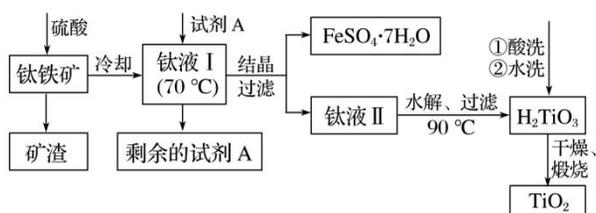
(5) 铅蓄电池的电解液是硫酸, 充电后两个电极上沉积的 PbSO_4 分别转化为 PbO_2 和 Pb , 充电时阴极的电极反应式为 _____。

【精练 4】[2013·山东理综, 30(2)] TiO_2 既是制备其他含钛化合物的原料, 又是一种性能优异的白色颜料。工业上由钛铁矿(FeTiO_3) (含 Fe_2O_3 、 SiO_2 等杂质) 制备 TiO_2 的有关反应包括:

酸溶 $\text{FeTiO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{FeSO}_4(\text{aq}) + \text{TiOSO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

水解 $\text{TiOSO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightarrow{90^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{TiO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$

简要工艺流程如下:



① 试剂 A 为 _____。钛液 I 需冷却至 70 °C 左右, 若温度过高会导致产品 TiO_2 收率降低, 原因是 _____。

② 取少量酸洗后的 H_2TiO_3 , 加入盐酸并振荡, 滴加 KSCN 溶液后无明显现象, 再加 H_2O_2 后出现微红色, 说明 H_2TiO_3 中存在的杂质离子是 _____。这种 H_2TiO_3 即使用水充分洗涤, 煅烧后获得的 TiO_2 也会发黄, 发黄的杂质是 _____ (填化学式)。

参考答案与解析:

热点 1 碱金属及其矿物的开发利用

[例 1] 解析: 解题时, 要依据制备 K_2SO_4 的工艺流程, 结合物质的分离与提纯的原则进行分析。

(1) 杂卤石中加入 $Ca(OH)_2$ 溶液, Mg^{2+} 与 OH^- 结合生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀, $CaSO_4$ 微溶于水, 过滤后, 滤渣中含有 $Mg(OH)_2$ 、 $CaSO_4$ 及未溶解的杂卤石。

(2) 加入 $Ca(OH)_2$ 溶液, Mg^{2+} 与 OH^- 结合生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀, 使 $c(Mg^{2+})$ 减小, 杂卤石的溶解平衡正向移动, 同时 $c(Ca^{2+})$ 与 $c(SO_4^{2-})$ 均增大, 从而析出 $CaSO_4$ 沉淀, K^+ 留在滤液中。

(3) 滤液中含有 Ca^{2+} 、 OH^- , 可先加入过量 K_2CO_3 溶液, 除去 Ca^{2+} , 过滤后, 再加入稀 H_2SO_4 调节溶液的 pH 至中性。

(4) 由图可知, 随着温度升高, 溶浸平衡向右移动, K^+ 的溶浸速率增大。

(5) $CaSO_4(s) + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3(s) + SO_4^{2-}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})}$ 。 $CaCO_3(s)$ 、 $CaSO_4(s)$ 分别存

在沉淀溶解平衡: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$, $CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$, 则有 $K_{sp}(CaCO_3) = c(Ca^{2+}) \cdot c(CO_3^{2-}) = 2.80 \times 10^{-9}$, $K_{sp}(CaSO_4) = c(Ca^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) = 4.90 \times 10^{-5}$, 那么 $K =$

$$\frac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})} = \frac{\frac{K_{sp}(CaSO_4)}{c(Ca^{2+})}}{\frac{K_{sp}(CaCO_3)}{c(Ca^{2+})}} = \frac{K_{sp}(CaSO_4)}{K_{sp}(CaCO_3)} = \frac{4.90 \times 10^{-5}}{2.80 \times 10^{-9}} = 1.75 \times 10^4。$$

答案 (1) $Mg(OH)_2$ $CaSO_4$

(2) 加入 $Ca(OH)_2$ 溶液, Mg^{2+} 与 OH^- 结合生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀, Mg^{2+} 浓度减小, 平衡正向移动, K^+ 增多

(3) K_2CO_3 H_2SO_4

(4) ①溶浸平衡向右移动 ② K^+ 的溶浸速率增大

(5) $CaSO_4(s) + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3(s) + SO_4^{2-}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})}$, 据 $K_{sp}(CaSO_4)$ 、 $K_{sp}(CaCO_3)$ 可

知, $c(SO_4^{2-}) = \frac{K_{sp}(CaSO_4)}{c(Ca^{2+})}$, $c(CO_3^{2-}) = \frac{K_{sp}(CaCO_3)}{c(Ca^{2+})}$, 则有 $K = \frac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})} = \frac{K_{sp}(CaSO_4)}{K_{sp}(CaCO_3)} =$

$$\frac{4.90 \times 10^{-5}}{2.80 \times 10^{-9}} = 1.75 \times 10^4。$$

[精练 1] 答案 (1) $\text{CaSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

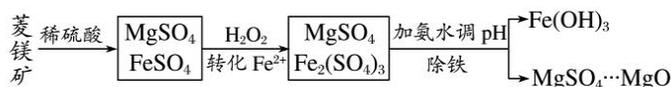
(2) 加快化学反应速率, 分离 NH_4Cl 与 K_2SO_4 防止 KNO_3 结晶, 提高 KNO_3 的产率

(3) 加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液至不再产生沉淀, 静置, 向上层清液中滴加 AgNO_3 溶液, 若有沉淀生成, 说明 K_2SO_4 中混有 KCl (4) CaSO_4 、 KNO_3



热点 2 镁、铝及其矿物的开发利用

[例 2] 解析 明晰流程中物质转化过程:



答案 (1) $\text{MgCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

(2) $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

(3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$

[精练 2] 答案 (1) 石灰乳原料丰富, 成本低

(2) MgCl_2 过滤 洗涤 (3) 制备干燥的 HCl 气体

(4) $\text{MgCl}_2(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{Mg} + \text{Cl}_2\uparrow$

热点 3 铁、铜及其矿物的开发利用

[例 3] 解析 (1) 根据问题(1)信息中的反应物和生成物以及氧化还原反应的规律可写出两个化学方程式。

(2) 气体 A 中含有 SO_2 , SO_2 是酸性氧化物, 选用碱性溶液吸收。

(3) 由泡铜制取粗铜, 是 Cu_2O 和 Al 发生氧化还原反应, 根据氧化还原反应的配平方法进行配平可得化学方程式为 $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Al} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Cu}$ 。

(4) 向溶液中滴加 KSCN 溶液, 溶液呈血红色, 可推知溶液中一定含有 Fe^{3+} ; 要检验溶液中还含有 Fe^{2+} , 可利用其还原性, 具体操作: 取适量酸性 KMnO_4 溶液置于试管中, 滴入几滴该溶液, 若酸性 KMnO_4 溶液褪色或颜色变浅, 说明该溶液中含有 Fe^{2+} (答案合理即可)。

答案 (1) $2\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{SO}_2$



(4) Fe^{3+} 可取适量酸性 KMnO_4 溶液置于试管中, 滴入几滴该溶液, 若酸性 KMnO_4 溶液褪色或颜色变浅, 说明该溶液中含有 Fe^{2+} (答案合理即可)

[精练 3] 答案 (1) ACD



(3) 铁粉 (4) 蒸发皿、玻璃棒 (5) C

解析 (1) SO_2 具有漂白性, 能使品红褪色, SO_2 有还原性, 能被酸性 KMnO_4 溶液、溴水氧化, 而使它们褪色。(3) 溶液 X 为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 需加入还原剂将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 又不带入杂质离子, 故需加入铁粉。(5) 过程⑤中需将酸消耗而调高 pH, 而 CaCO_3 跟硫酸反应会生成微溶于水的 CaSO_4 , 阻止反应的继续进行。

热点 4 其他金属及化合物的制取

[例 4] 答案 (1) $\text{PbS} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}$ 抑制 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 的水解

(2) $\text{PbCl}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbCl}_4^{2-}(\text{aq})$ 为吸热反应, 冰水浴降低温度, 平衡逆向移动, 使 PbCl_4^{2-} 不断转化为 PbCl_2 晶体而析出



【解题指导】 该题是以考查物质转化关系为目的的化工流程题。解答这类试题关键是能整合题干、流程和问题中的信息, 确定每一步的反应物和生成物, 最后再依据化学反应原理, 逐一解答问题。

如该题第(1)问: 从流程和问题信息可得到步骤 I 的物质变化是 Fe^{3+} 氧化 PbS 生成单质硫, 本身被还



原为 Fe^{2+} ，从而顺利写出该步反应的离子方程式。

结合已有知识和已知信息(iii)可知 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 易水解，即可从水解平衡移动的角度回答加盐酸的目的。

第(2)问：结合已知(i)信息和步骤获得的产品为 PbCl_2 晶体，回答冰水浴的目的肯定要从平衡逆向移动的角度突破。第(3)问：结合已知(ii)信息，步骤III是沉淀的转化。

[精练 4] 答案 ①Fe 温度过高会导致 TiOSO_4 提前水解，产生 H_2TiO_3 沉淀

② Fe^{2+} Fe_2O_3

【解析】①钛铁矿中的 Fe_2O_3 与硫酸反应生成硫酸铁，加入试剂 A 后的其中一种产物是硫酸亚铁，则试剂 A 是铁粉。

②加入 KSCN 溶液后无明显现象，说明不含 Fe^{3+} ，加入 H_2O_2 后变红说明含有 Fe^{2+} 。这种 H_2TiO_3 中含有 FeSO_4 ，则煅烧后会产生少量的 Fe_2O_3 而使 TiO_2 显黄色。