

大题专练 1 工艺流程综合

刷题型

1. (1) AC

(2) 适当升高温度 (或增加氢氧化钠溶液浓度, 合理即可)



(3) 盐酸和氯酸钠反应生成的氯气会污染空气

(4) 热水 0.16

考查点 ▶ 工艺流程中环境保护、试剂分析、粒子浓度计算

【解析】 LiFePO_4 废旧电极经粉碎后与氢氧化钠溶液反应, 主要溶解的是铝, 得到的滤液 1 中主要有 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 和过量的氢氧化钠, 滤渣 1 经过盐酸酸浸、氧化剂氧化, Fe^{2+} 转化为铁离子, 过程 III 两次循环可以提高锂离子浓度, 经碳酸钠调 pH 后浸出液中的 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 与铁离子反应生成 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 过滤得到的滤液 2 与碳酸钠反应生成 Li_2CO_3 , 过滤得到碳酸锂粗品, 最后经过热水洗涤、干燥等一系列操作得到高纯 Li_2CO_3 。

(1) 废旧锂离子电池在处理之前需要进行彻底放电, 否则在后续处理中, 可能导致过电等现象, 造成人身安全危害事故, A 正确; 放电过程为原电池原理, 电解质溶液中阳离子移向正极, 即锂离子电池预放电时电池中的锂离子移向正极, B 错误; 有机物熔、沸点较低, 且大多数易燃, 石墨粉可燃, 故热处理过程可以除去废旧锂离子电池中的难溶有机物、石墨粉等, C 正确; 部分锂离子电池不含汞、镉、铅等有毒重金属, 但电池内部有多种化学物质, 因此不可用普通垃圾处理方法, 否则会导致土壤污染、水污染, D 错误。

(2) 过程 I 为粉碎处理, 为加快过程 II 的反应速率, 还可以采用的措施有适当升高温度、增加氢氧化钠溶液的浓度等; 过程 II 中加入足量 NaOH 溶液是为了溶解铝, 离子方程式为 $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2 \uparrow$ 。

(3) 实验 2 中 NaClO_3 和 HCl 反应生成的氯气会污染空气, 故不选择 NaClO_3 。

(4) Li_2CO_3 在水中的溶解度不大, 且溶解度随温度升高而减小, 所以洗涤碳酸锂粗品时, 为了使晶体更快析出, 需用热水洗涤; $K_{\text{sp}}(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 1.6 \times 10^{-3}$, 滤液 2 中 $c(\text{Li}^+) = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入等体积的 Na_2CO_3 溶液后, Li^+ 的沉降率达到 95.0%, 则混合后溶液中

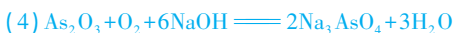
$$c(\text{Li}^+) = \frac{4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (1 - 95.0\%)}{2} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 此时}$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1.6 \times 10^{-3}}{0.1^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

2. (1) $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 8\text{Cl}^- \longrightarrow 2[\text{BiCl}_4]^- + 3\text{H}_2\text{O}$

(2) 氢氧化钠可以消耗氢离子, 促进 $[\text{BiCl}_4]^-$ 水解, 生成 BiOCl 沉淀

(3) AB



(5) 时间过长, 溶液中的 Fe^{2+} 被空气氧化为 Fe^{3+} , 生成的 Fe^{3+} 将 Bi 重新氧化进入溶液中

考查点 ▶ 陌生氧化还原反应方程式的书写与配平, 物质分离、提纯综合应用, 无机物的制备

思路分析

“酸溶”过程中 Ag、Au 不溶于酸,成为滤渣, Bi_2O_3 转化为 $[\text{BiCl}_4]^-$, As 溶解, $[\text{BiCl}_4]^-$ 在溶液中会发生水解反应 $[\text{BiCl}_4]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$, 加入氢氧化钠溶液促进 $[\text{BiCl}_4]^-$ 水解, “脱砷”时通过反应 $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ 除去 As 元素, 脱砷渣经过“重溶”, 再加入 Fe“还原”得到 Bi, 据此分析解题。

【解析】(1) “酸溶”时, Bi_2O_3 以 $[\text{BiCl}_4]^-$ 形式进入浸出液中, 溶液中含有大量氢离子, 反应的离子方程式为 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 8\text{Cl}^- = 2[\text{BiCl}_4]^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) $[\text{BiCl}_4]^-$ 在溶液中会发生水解反应 $[\text{BiCl}_4]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$, “沉铋”时加入氢氧化钠可以消耗氢离子, 促进 $[\text{BiCl}_4]^-$ 水解, 生成 BiOCl 沉淀。

(3) 要将 HAuCl_4 转化为金单质需要加入还原剂, 具有还原性的物质有二氧化硫和草酸, 故选 AB。

3. (1) CaSO_4

(2) 会使 Fe^{3+} 与 Al^{3+} 一起沉淀

(3) $4.7 \leq \text{pH} < 6.4$ { 或 $[4.7, 6.4)$ }

(4) $\text{CuO} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{灼烧}} \text{CuFe}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow$ N_2 在煅烧时作保护气

(5) 0.15

(6) $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta} + \delta\text{H}_2\text{O} = \text{CuFe}_2\text{O}_4 + \delta\text{H}_2 \uparrow$

考查点 ▶ 有关铁、铜及其化合物转化的流程题, 物质分离、提纯综合应用

思路分析

“焙烧”: 已知“酸浸”后的溶液中金属离子有 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , 结合质量守恒可知, CuFeS_2 在“焙烧”环节生成三种氧化物, 分别为 SO_2 、 CuO 、 Fe_3O_4 ;

“酸浸”: 加入硫酸后, 金属氧化物转化为相应的硫酸盐, SiO_2 不参与反应, 则滤渣 1 主要成分为 SiO_2 ;

“还原”: 加入 Cu 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ;

“调 pH”: 加入 CuO 调节 pH, 使 Al^{3+} 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀除去, 而 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 不沉淀, 则滤渣 2 主要成分为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、Cu;

“氧化”: 加 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ;

“沉铁”: 加入过量的氨水, 反应生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

【解析】(1) “焙烧”产物中的 SO_2 在有氧条件下利用石灰石浆液吸收并发生氧化还原反应可制得的一种副产品是 CaSO_4 。

(2) 流程中, “还原”工序是将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 若没有“还原”工序, 会使 Fe^{3+} 与 Al^{3+} 一起沉淀。

(3) 流程中, 调 pH 的目的是使 Al^{3+} 沉淀, 而 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 不沉淀, 由表格数据可知, 需要调节溶液的 pH 范围为 $4.7 \leq \text{pH} < 6.4$ 或 $[4.7, 6.4)$ 。

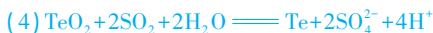
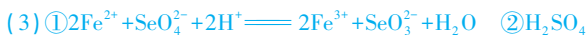
(4) 灼烧 CuO 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 生成 CuFe_2O_4 和 H_2O , 反应的化学方程式为 $\text{CuO} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{灼烧}} \text{CuFe}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow$; “煅烧”时通入 N_2 的作用是 N_2 在煅烧时作保护气。

(5) “煅烧” CuFe_2O_4 得到氧缺位体 $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta}$, 质量减少的是氧原子的质量, 则 $\frac{16\delta}{64+56 \times 2+4 \times 16} \times 100\% = 1-99\%$, 得出 $\delta = 0.15$ 。

(6) 制取氢气的总反应为 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$, 结合第二步反应: $2\text{CuFe}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\quad} 2\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta} + \delta\text{O}_2 \uparrow$, 可知第一步反应为 $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta} + \delta\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad} \text{CuFe}_2\text{O}_4 + \delta\text{H}_2 \uparrow$ 。

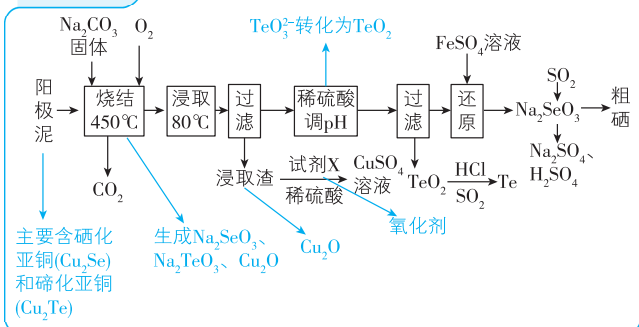


(2) c TeO_2 是两性氧化物, 溶液 pH 过大或者过小都会导致碲元素反应而损失



突破点 ▶ 工艺流程中试剂选择、离子方程式书写、溶度积常数相关计算

题图解读



【解析】(1) “烧结”时的固体产物主要为 Na_2SeO_3 、 Na_2TeO_3 和 Cu_2O , 该过程中 Cu_2Te 和氧气、碳酸钠固体在 450°C 烧结生成 Na_2TeO_3 、 Cu_2O 和 CO_2 , 反应的化学方程式为 $2\text{Cu}_2\text{Te} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{450^\circ\text{C}} 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{TeO}_3 + 2\text{CO}_2$ 。

(2) 浸取渣中主要含 Cu_2O , Cu_2O 制取硫酸铜溶液时, 试剂 X 的作用是氧化, SO_2 不能氧化 Cu_2O , Cl_2 具有较强的氧化性, 但 Cl_2 的还原产物氯离子为新的杂质, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的还原产物亚铁离子为新的杂质, H_2O_2 作氧化剂时还原产物为水, 所以最好选用 H_2O_2 ; TeO_2 是两性氧化物, 用稀硫酸调节 pH 的范围为 4.5~5.0, pH 过大或过小都将导致碲元素反应而损失, 碲的回收率偏低。

(3) ①“还原”时 SeO_4^{2-} 和亚铁离子发生氧化还原反应生成 SeO_3^{2-} 和 Fe^{3+} , 反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{2+} + \text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \xrightarrow{\quad} 2\text{Fe}^{3+} + \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。②最后一步加入二氧化硫产生粗碲的同时会生成硫酸, 硫酸可以返回到稀硫酸调节 pH 的步骤中循环利用, 所以流程中可循环利用的物质是 H_2SO_4 。

(4) 在 HCl 存在时, TeO_2 和二氧化硫发生氧化还原反应, TeO_2 转化为 Te , 二氧化硫转化为硫酸根离子, 其反应的离子方程式为 $\text{TeO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad} \text{Te} + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ 。

(5) 要使溶液中 Fe^{2+} 沉淀完全, 则需控制溶液中 $c(\text{S}^{2-}) \geq \frac{6.0 \times 10^{-18}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

5. (1) 增大催化剂与水的接触面积, 提高反应速率与浸出率



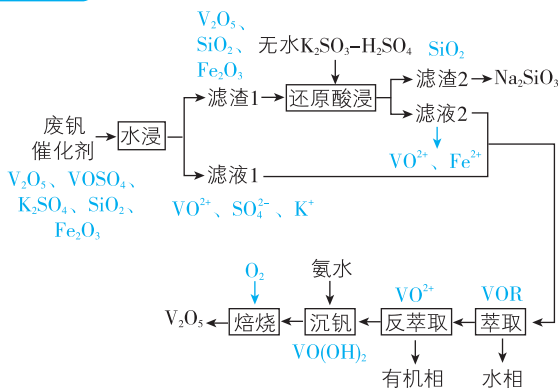
(3) ①pH 增大时, VO^{2+} 转化为 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 进入滤渣中, 影响钒的浸出率 ② $2\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad} 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

(4) 酸性

(5) 0.5

突破点 ▶ 工艺流程分析, 涉及操作目的、化学和离子方程式的书写、反应条件选择、氧化还原计算等

题图解读



【解析】(1) 将废钒催化剂粉碎,可以增大其与水的接触面积,加快水浸速率并增大浸出率。

(2) 滤渣 2 为 SiO_2 , 可与 NaOH 溶液反应生成 Na_2SiO_3 , 化学方程式为 $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

(3) ①“还原酸浸”过程中 V_2O_5 被还原为 VO^{2+} , 由已知信息可知 pH 增大时 VO^{2+} 可转化为 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 沉淀, 使 pH 保持在 1.2 以下, 可以抑制 VO^{2+} 水解生成 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 沉淀。②在“还原酸浸”过程中, SO_3^{2-} 还可以还原 Fe^{3+} , 反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ 。

(4) “反萃取”是“萃取”的逆过程, 要使 $\text{H}_2\text{R}(\text{有机层}) + \text{VO}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{VOR}(\text{有机层})$ 平衡逆向移动, 可以增大 $c(\text{H}^+)$, 故应选择在酸性环境中进行“反萃取”。

(5) $\text{VO}(\text{OH})_2$ 沉淀中 V 的化合价为 +4 价, 经焙烧得到 V_2O_5 (V 的化合价为 +5 价), 生成 1 mol V_2O_5 转移 2 mol 电子, 由得失电子守恒可知需要 0.5 mol O_2 。

6. (1) +5 $3d^5$

(2) 5 min 30 $^\circ\text{C}$

(3) SiO_2 、 PbSO_4

(4) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

(5) 当溶液 $\text{pH} > 1.5$ 后, 溶液中的 In^{3+} 发生水解, 形成难被 P204 萃取的粒子, 导致钢萃取率下降

(6) 2.73

突破点 ▶ 无机工艺流程

题图解读

向高钒灰渣 (主要含 PbO 、 SiO_2 、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 In_2O_3) 中加入硫酸“硫酸化焙烧”, 各金属元素转化成对应的硫酸盐, PbO 转化为 PbSO_4 , 铁元素转化成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 钒元素转化成 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$; 加水“水浸”时, As_2O_3 、 SiO_2 、 PbSO_4 成为浸渣; 向“水浸”后的浸液中加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ “还原铁”, 将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ; 再加 P204 “萃取除铁”得到含 FeS_4O_6 的水溶液; 向剩下的物质中加硫酸溶液进行“反萃取”; 分液后加 Zn “置换钒”, 过滤得粗钒。

【解析】(1) $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe 元素的化合价为 +3, As 元素的化合价为 +5; Fe^{3+} 的价层电子排布式为 $3d^5$ 。

(2) 由题图可知, 在其他条件一定时, “水浸”钒、铁所采用的最佳条件为萃取时间: 5 min, 萃取温度: 30 $^\circ\text{C}$ 。

(3) As_2O_3 、 SiO_2 、 PbSO_4 不溶于水, 所以“水浸”时, 浸渣除了 As_2O_3 外, 还含有 SiO_2 、 PbSO_4 。

(4) 向浸液中加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 可将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 所以“还原铁”时反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。

(5) “萃取除铁”时, 用 30% 的 P204 作萃取剂, 当溶液 $\text{pH} > 1.5$ 后, 溶液中的 In^{3+} 发生水解, 形成难被 P204 萃取的粒子, 导致铟萃取率下降。

(6) 已知 $\lg \frac{E\%}{1-E\%} = \lg K - \lg \frac{c^3(\text{H}^+)}{c^3(\text{H}_2\text{A}_2)}$, 当 $\text{pH} = 2.30$ 时, 萃取率为

50%, 则 $\lg \frac{50\%}{1-50\%} = \lg K - \lg \frac{(10^{-2.30})^3}{c^3(\text{H}_2\text{A}_2)}$, 此时 $\lg K = \lg \frac{(10^{-2.30})^3}{c^3(\text{H}_2\text{A}_2)}$,

若将萃取率提升到 95%, 则 $\lg \frac{95\%}{1-95\%} = \lg K - \lg \frac{c^3(\text{H}^+)}{c^3(\text{H}_2\text{A}_2)}$, 将 $\lg K$

代入得, $\lg 19 = \lg \frac{(10^{-2.30})^3}{c^3(\text{H}_2\text{A}_2)} - \lg \frac{c^3(\text{H}^+)}{c^3(\text{H}_2\text{A}_2)}$, 所以 $\lg 19 =$

$\lg \frac{(10^{-2.30})^3}{c^3(\text{H}_2\text{A}_2)} \times \frac{c^3(\text{H}_2\text{A}_2)}{c^3(\text{H}^+)} = 3\lg 10^{-2.3} - 3\lg c(\text{H}^+)$, 代入 $\lg 19 = 1.28$

可得, $-\lg c(\text{H}^+) = \frac{1.28+6.9}{3} \approx 2.73$, 所以若将萃取率提升到

95%, 应调节溶液的 $\text{pH} = 2.73$ 。