

第 21 讲 工艺流程题的解法及策略

一、考向分析

(1) 试题的基本框架

化学工艺流程题是将化工生产中的生产流程用框图形式表示出来,并根据生产流程中有关的化学知识步步设问,是无机框图的创新。化工流程题以现代工业生产为基础,与化学反应原理、产品提纯、环境保护等相融合,具有考查知识面广、综合性强、思维容量大的特点。这类题型不但综合考查考生在中学阶段所学的元素及其化合物知识以及物质结构、元素周期律、氧化还原反应、化学用语、电解质溶液、化学平衡、电化学、实验操作等知识,而且更重要的是能突出考查考生的综合分析判断能力、逻辑推理能力,且这类试题陌生度高,文字量大,包含信息多,思维能力要求高。近年高考有关考查要点和设问方式没有大的变化,注意的是有关化学方程式的书写考查,有加强的趋势,一般有 2~3 个小问会涉及方程式的书写。

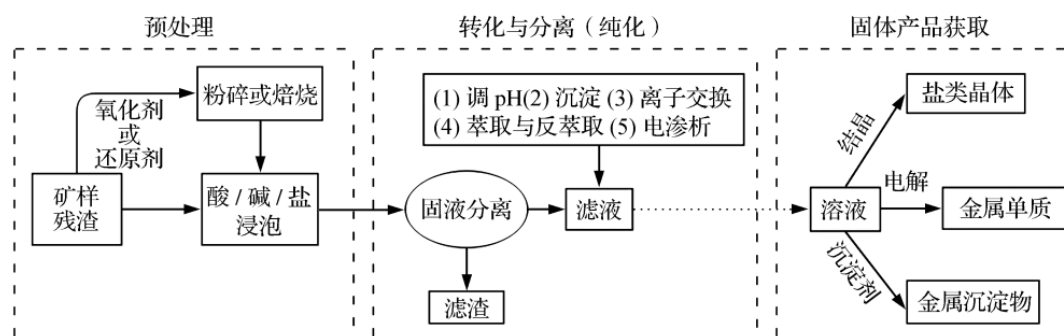


图 2 化工流程题的命题框架

(2) 为什么总是这几种杂质？

化工流程类试题大多以陌生元素化合物为目标产物,但其性质并非知识考查方向。考查方向是如何利用杂质元素的性质将其除去而纯化目标产物,所以分析杂质元素的性质比分析目标元素对教学更有价值。杂质元素的种类在不同试题中重复率极高,如 Fe、Al、Si 等,这与元素在地壳中的含量密切相关。地壳中含量越高,出现在矿石中的概率必然越高。试题命制的核心思路是通过常见杂质元素及其性质测评学生综合应用已有知识解决问题的能力,所以备考复习针对地壳中高含量的元素进行重点拓展很有必要。

2024高考真题	原始材料	目标元素	杂质元素
全国甲卷-新课标卷	炼锌废渣	Co	Zn、Pb、Cu、Fe、Co、Mn
山东卷	铅精矿	Pb、Ag	-----
安徽卷-湖南卷	铜阳极泥	Au、Ag	Cu
甘肃卷	高炉渣	Ca、Mg	Al、Si
贵州卷	煤渣	Fe、Al	Si、Mg
河北卷	石煤+苛化泥	V	Al、Ca
黑龙江卷	载金硫化矿粉	Au	Fe、As、S

(3) 为什么要预处理、浸取之后去除杂质？

预处理并非浸取的必要过程，预处理目的是为了为了更好的浸取形成溶液。为什么杂质元素一定要在溶液中除去，而不能在固态时除去呢？借助“结构决定性质、性质反映结构”这一独特的学科思维，容易理解组成矿石的微粒间必然存在很强烈的作用力。预处理的目的是将有着强烈相互作用的粒子，通过溶剂化作用形成自由离子。熔融和溶解是将微粒自由化的两种常见手段，这是电解质概念学习的已有认知。从工艺生产、操作、设备、成本等角度考虑，溶解的性价比显然远高于熔融。矿石能在地壳中长期稳定存在，其结构必然有很强的稳定性，基本都很难在水中直接溶解。大部分时候还需要配合加强热、酸、碱、氧化剂、还原剂等手段，宏观上利用耦合反应增大反应的限度，微观上改变矿石的稳定结构，进而促进金属离子在溶剂中自由化。除酸、碱、氧化剂、还原剂辅助浸取之外，盐浸也是一种非常重要的溶解方式。浸取的微观过程即阴阳离子与溶剂分子相互作用的过程。以常见极性溶剂水为例，水分子作为配体与阴阳离子之间形成新的作用力，破坏原有阴阳离子间的强烈相互作用。基于水溶解过程的微观模型，就不难理解用盐类物质提供的阴离子作配体来辅助溶解某种金属或矿石了。学生已有知识中的王水溶金就是这个道理，用饱和食盐水配合强酸处理含铅矿石、铝制器皿不能腌制咸菜的化学原因均是氯离子与部分金属阳离子有较强的配位功能，从而表现出对金属的腐蚀能力。

二、知识重构

原料的预处理的方法与作用

方法	作用
粉碎或研磨	减小固体的颗粒度, 增大固体与液体、气体间的接触面积, 增大反应速率
灼烧、焙烧、	除去可燃性杂质; 使原料初步转化为下一步可溶解的物质(氧化物等)

煅烧	
水浸	与水接触反应或溶解, 分离可溶物与难溶物
酸浸	与酸反应或溶解, 使可溶性金属离子进入溶液, 不溶物通过过滤除去
碱浸	除去油污; 溶解铝(氧化铝)、二氧化硅; 调节 pH 促进水解(金属离子的沉淀)

a. 反应条件的控制

1. 控制溶液的酸碱性(pH)

(1) 增强物质的氧化性、还原性, 调节离子的水解程度。

(2) 通过控制溶液的 pH 可以除去某些金属离子。

①若要除去溶液中含有的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} , 可调节溶液的 pH 使之转变为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。[若有 Fe^{2+} , 通常需先用氧化剂(H_2O_2 等)把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}]

②调节 pH 所利用的物质一般应满足能与 H^+ 反应, 使溶液 pH 增大和不引入新杂质两点需求。

例如: 若要除去 Cu^{2+} 溶液中混有的 Fe^{3+} , 可加入 CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 CuCO_3 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 等物质来调节溶液的 pH。

2. 控制反应的温度

(1) 调节化学反应速率。

(2) 调节平衡移动方向。

(3) 控制固体的溶解与结晶, 如趁热过滤能防止某物质降温时析出。

(4) 促进溶液中气体的逸出或实现蒸馏。

(5) 防止或实现某物质水解或分解。

(6) 防止副反应的发生。

3. 调节反应物的浓度

(1) 通过控制反应物的浓度, 控制反应的类型, 有利于目标反应的进行。

(2) 根据需要选择适宜浓度, 控制一定的反应速率, 使平衡向利于目标产物生成的方向进行。

(3) 反应物过量, 能保证反应的完全发生或提高其他物质的转化率, 但对后续操作带来除杂问题。

b. 有关沉淀分离操作的规范解答

1. 洗涤沉淀的目的

(1) 若滤渣是所需的物质，洗涤的目的是除去晶体表面的可溶性杂质，得到更纯净的沉淀物。

(2) 若滤液是所需的物质，洗涤的目的是洗涤过滤所得到的滤渣，把有用的物质如目标产物尽可能洗出来。

2. 常用洗涤剂

(1) 蒸馏水：主要适用于除去沉淀吸附的可溶性杂质。

(2) 冷水：除去沉淀中的可溶性杂质，降低沉淀在水中的溶解度而减少沉淀损失。

(3) 沉淀的饱和溶液：减小沉淀的溶解。

(4) 有机溶剂(酒精、丙酮等)：适用于易溶于水的固体，既减少了固体溶解，又利用有机溶剂的挥发性，除去固体表面的水分，产品易干燥。

3. 沉淀洗涤的答题规范

答题模板：

注洗涤液(沿玻璃棒向漏斗中注入洗涤液)→标准(使洗涤液完全浸没沉淀或晶体)→重复(待洗涤液流尽后，重复操作 2~3 次)

4. 沉淀是否洗净的答题规范

答题模板：

取样(取少量最后一次洗涤液于一洁净的试管中)→加试剂[加入××试剂(必要时加热，如检验 NH_4^+)]→现象(不产生××沉淀、溶液不变××色或不产生××气体)→结论(说明沉淀已经洗涤干净)

c.pH 的调控

1. 需要的物质：含主要阳离子(不引入新杂质即可)的难溶性氧化物或氢氧化物或碳酸盐，即能与 H^+ 反应，使 pH 增大的物质如 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等类型的物质。

2. 原理：加入的物质能与溶液中的 H^+ 反应，降低了 H^+ 的浓度

3. pH 控制的范围：杂质离子完全沉淀时 pH 值—主要离子开始沉淀时 pH，注意端值取等。

4. 控制 pH 的目的：

(1) pH 调小：抑制某离子水解；防止某离子沉淀

(2) pH 调大：确保某离子完全沉淀；防止某物质溶解等。

(3) 控制反应的发生，增强物质的氧化性或还原性，或改变水解程度。

5. 控制某反应的 pH 值使某些金属离子以氢氧化物的形式沉淀的原理，例如：

(1) Fe^{3+} 溶液中存在水解平衡： $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ ，加入 CuO 后，溶液中 H^+ 浓度降低，平衡正向移动， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 越聚越多，最终形成沉淀。

(2) 如若要除去 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 溶液中含有的 Fe^{2+} ，先用氧化剂把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，再调溶液的 pH。

调节 pH 所需的物质一般应满足两点：能与 H^+ 反应，使溶液 pH 增大；不引入新杂质。例如：若要除去 Cu^{2+} 溶液中混有的 Fe^{3+} ，可加入 CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 等物质来调节溶液的 pH。

(3) PH 控制的范围：大于除去离子的完全沉淀值，小于主要离子的开始沉淀的 PH。

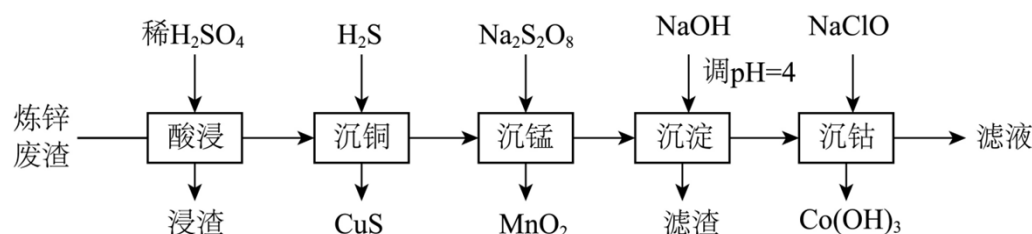
6. “酸作用”还可除去氧化物(膜)。

7. “碱作用”还可除去油污，除去铝片氧化膜，溶解铝、二氧化硅等。

8. 特定的氧化还原反应需要的酸性条件(或碱性条件)。

三、重温经典

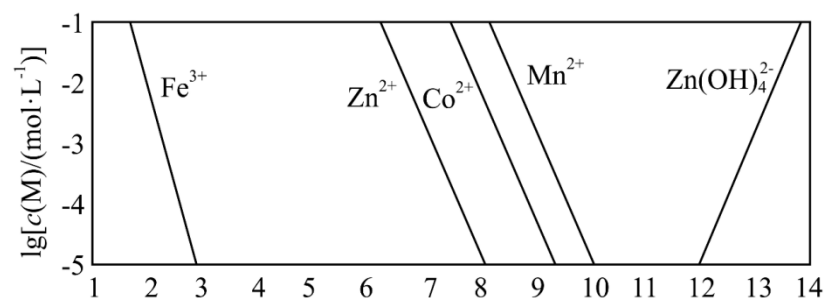
1. (2024·全国甲卷) 钴在新能源、新材料领域具有重要用途。某炼锌废渣含有锌、铅、铜、铁、钴、锰的+2 价氧化物及锌和铜的单质。从该废渣中提取钴的一种流程如下。



注：加沉淀剂使一种金属离子浓度小于等于 $10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，其他金属离子不沉淀，即认为完全分离。

已知：① $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$, $K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = 2.5 \times 10^{-22}$, $K_{\text{sp}}(\text{CoS}) = 4.0 \times 10^{-21}$ 。

② 以氢氧化物形式沉淀时， $\lg \left[\frac{c(\text{M})}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})} \right]$ 和溶液 pH 的关系如图所示。



回答下列问题：

- (1) “酸浸”前，需将废渣磨碎，其目的是_____。
- (2) “酸浸”步骤中，CoO 发生反应的化学方程式是_____。
- (3) 假设“沉铜”后得到的滤液中 $c(\text{Zn}^{2+})$ 和 $c(\text{Co}^{2+})$ 均为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，向其中加入 Na_2S 至 Zn^{2+} 沉淀完全，此时溶液中 $c(\text{Co}^{2+}) = \underline{\hspace{1cm}}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，据此判断能否实现 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的完全分离____(填“能”或“不能”)。
- (4) “沉锰”步骤中，生成 1.0mol MnO_2 ，产生 H^+ 的物质的量为_____。
- (5) “沉淀”步骤中，用 NaOH 调 $\text{pH}=4$ ，分离出的滤渣是_____。
- (6) “沉钴”步骤中，控制溶液 $\text{pH}=5.0\sim 5.5$ ，加入适量的 NaClO 氧化 Co^{2+} ，其反应的离子方程式为_____。
- (7) 根据题中给出的信息，从“沉钴”后的滤液中回收氢氧化锌的方法是_____。

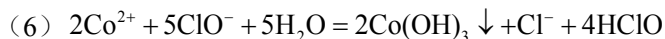
【答案】(1) 增大固体与酸反应的接触面积，提高钴元素的浸出效率



(3) 1.6×10^{-4} 不能

(4) 4.0mol

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



(7) 向滤液中滴加 NaOH 溶液，边加边搅拌，控制溶液的 pH 接近 12 但不大于 12，静置后过滤、洗涤、干燥

【解析】炼锌废渣含有锌、铅、铜、铁、钴、锰的+2价氧化物及锌和铜的单质，经稀硫酸酸浸时，铜不溶解，Zn 及其他+2价氧化物除铅元素转化为硫酸铅沉淀外，其他均转化为相应的+2价阳离子进入溶液；然后通入硫化氢沉铜生成 CuS 沉淀；过滤后，滤液中加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 将锰离子氧化为二氧化锰除去，同时亚铁离子也被氧化为铁离子；再次过滤后，用氢氧化钠调节 $\text{pH}=4$ ，铁离子完全转化为氢氧化铁沉淀除去；第三次过滤后的滤液中加入次氯酸钠沉钴，得到 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 。(1) “酸浸”前，需将废渣磨碎，其目的是增大固体与酸反应的接触面积，提高钴元素的浸出效率。(2) “酸浸”步骤中，Cu 不溶解，Zn 单质及其他+2价氧化物除铅元素转化为硫酸铅沉淀外，其他均转化为相应的+2价阳离子进入溶液，即 CoO 为转化为 CoSO_4 ，反应的化学方程式为 $\text{CoO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。(3) 假设“沉铜”后得到的滤

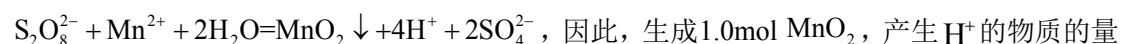
液中 $c(\text{Zn}^{2+})$ 和 $c(\text{Co}^{2+})$ 均为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，向其中加入 Na_2S 至 Zn^{2+} 沉淀完全，此时溶液中

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{2.5 \times 10^{-22}}{10^{-5}} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 2.5 \times 10^{-17} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{ 则}$$

$$c(\text{Co}^{2+}) = \frac{4.0 \times 10^{-21}}{2.5 \times 10^{-17}} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1.6 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, c(\text{Co}^{2+}) \text{ 小于 } 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{ 说明大部分 } \text{Co}^{2+}$$

也转化为硫化物沉淀，据此判断不能实现 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的完全分离。（4）“沉锰”步骤中，

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 将 Mn^{2+} 氧化为二氧化锰除去，发生的反应为



为 4.0mol 。（5）“沉锰”步骤中， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 同时将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，“沉淀”步骤中用 NaOH 调

$\text{pH}=4$ ， Fe^{3+} 可以完全沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，因此，分离出的滤渣是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。（6）“沉钴”步骤中，

控制溶液 $\text{pH}=5.0\sim 5.5$ ，加入适量的 NaClO 氧化 Co^{2+} ，为了保证 Co^{2+} 被完全氧化， NaClO 要适当过量，其反应的离子方程式为 $2\text{Co}^{2+} + 5\text{ClO}^- + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Cl}^- + 4\text{HClO}$ 。（7）

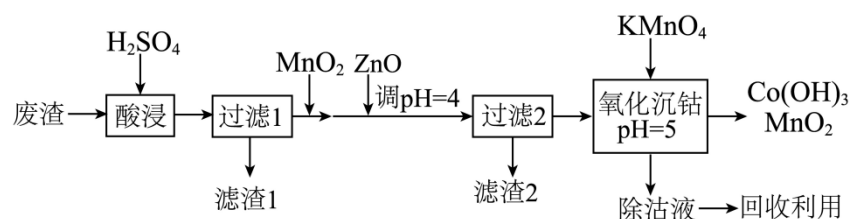
根据题中给出的信息，“沉钴”后的滤液的 $\text{pH}=5.0\sim 5.5$ ，溶液中有 Zn 元素以 Zn^{2+} 形式存在，

当 $\text{pH}>12$ 后氢氧化锌会溶解转化为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ，因此，从“沉钴”后的滤液中回收氢氧化锌

的方法是：向滤液中滴加 NaOH 溶液，边加边搅拌，控制溶液的 pH 接近 12 但不大于 12，

静置后过滤、洗涤、干燥。

2.（2024·新课标卷）钴及其化合物在制造合金、磁性材料、催化剂及陶瓷釉等方面有着广泛应用。一种从湿法炼锌产生的废渣(主要含 Co 、 Zn 、 Pb 、 Fe 的单质或氧化物)中富集回收得到含锰高钴成品的工艺如下：



已知溶液中相关离子开始沉淀和沉淀完全($c \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)时的 pH ：

	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}	Zn^{2+}
开始沉淀的 pH	1.5	6.9	—	7.4	6.2
沉淀完全的 pH	2.8	8.4	1.1	9.4	8.2

回答下列问题:

(1) “酸浸”前废渣需粉碎处理, 目的是_____; “滤渣 1”中金属元素主要为_____。

(2) “过滤 1”后的溶液中加入 MnO_2 的作用是_____。取少量反应后的溶液, 加入化学试剂检验_____, 若出现蓝色沉淀, 需补加 MnO_2 。

(3) “氧化沉钴”中氧化还原反应的离子方程式为_____、_____。

(4) “除钴液”中主要的盐有_____(写化学式), 残留的 Co^{3+} 浓度为_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【答案】(1) 增大固液接触面积, 加快酸浸速率, 提高浸取效率 Pb

(2) 将溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 以便在后续调 pH 时除去 Fe 元素 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液
 Fe^{2+}

(3) $3\text{Co}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 7\text{H}_2\text{O} = 3\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{MnO}_2 \downarrow + 5\text{H}^+$

$3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$

(4) ZnSO_4 、 K_2SO_4 $10^{-16.7}$

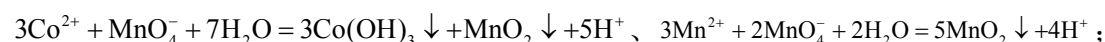
【分析】由题中信息可知, 用硫酸处理含有 Co、Zn、Pb、Fe 的单质或氧化物的废渣, 得到含有 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 等离子的溶液, Pb 的单质或氧化物与硫酸反应生成难溶的 PbSO_4 , 则“滤渣 1”为“酸浸”时生成的 PbSO_4 ; 向滤液中加入 MnO_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 然后加入 ZnO 调节 pH=4 使 Fe^{3+} 完全转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 则“滤渣 II”的主要成分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 滤液中的金属离子主要是 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} ; 最后“氧化沉钴”, 加入强氧化剂 KMnO_4 , 将溶液中 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+} , 在 pH=5 时 Co^{3+} 形成 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀, 而 KMnO_4 则被还原为 MnO_2 , KMnO_4 还会与溶液中的 Mn^{2+} 发生归中反应生成 MnO_2 , 得到 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 和 MnO_2 的混合物, “除钴液”主要含有 ZnSO_4 、 K_2SO_4 , 据此解答。

【解析】(1) 在原料预处理过程中, 粉碎固体原料能增大固体与液体的接触面积, 从而加快酸浸的反应速率, 提高浸取效率; 由分析可知, “滤渣 1”的主要成分为 PbSO_4 , 则“滤渣 1”中金属元素主要为 Pb;

(2) 酸浸液中含有 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 等离子。由题表中数据可知, 当 Fe^{3+} 完全沉淀时, Co^{2+} 未开始沉淀, 而当 Fe^{2+} 完全沉淀时, Co^{2+} 已有一部分沉淀, 因此为了除去溶液中的 Fe 元素且 Co^{2+} 不沉淀, 应先将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 然后调节溶液的 pH 使 Fe^{3+} 完全

水解转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，因此， MnO_2 的作用是将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，以便在后续调 pH 时除去 Fe 元素。常用 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液检验 Fe^{2+} ，若生成蓝色沉淀，则说明溶液中仍存在 Fe^{2+} ，需补加 MnO_2 ；

(3) 由分析可知，该过程发生两个氧化还原反应，根据分析中两个反应的反应物、产物与反应环境($\text{pH}=5$)，结合得失电子守恒、电荷守恒和原子守恒可写出两个离子方程式：



(4) 最终得到的“除钴液”中含有的金属离子主要是最初“酸浸”时与加入 ZnO 调 pH 时引入的 Zn^{2+} 、加入 KMnO_4 “氧化沉钴”时引入的 K^+ ，而阴离子是在酸浸时引入的 SO_4^{2-} ，因此其中主要的盐有 ZnSO_4 和 K_2SO_4 。当溶液 $\text{pH}=1.1$ 时 $c(\text{H}^+) = 10^{-1.1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， Co^{3+} 恰好完全沉淀，

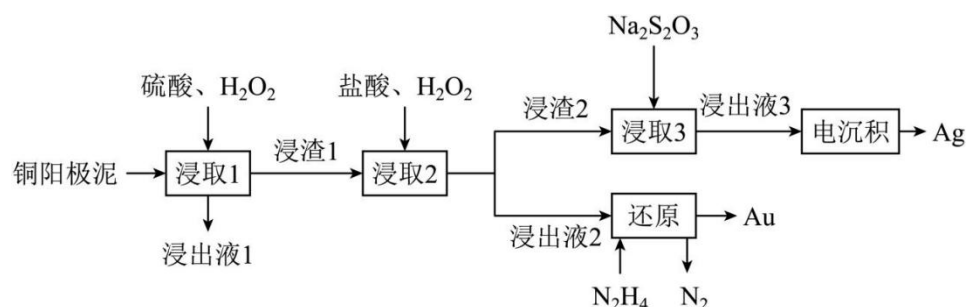
此时溶液中 $c(\text{Co}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = 10^{-12.9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则

$K_{sp}[\text{Co}(\text{OH})_3] = 1.0 \times 10^{-5} \times (10^{-12.9})^3 = 10^{-43.7}$ 。“除钴液”的 $\text{pH}=5$ ，即 $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则

$c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时溶液中

$$c(\text{Co}^{3+}) = \frac{K_{sp}[\text{Co}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-43.7}}{(10^{-9})^3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-16.7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

3. (2024·安徽卷) 精炼铜产生的铜阳极泥富含 Cu、Ag、Au 等多种元素。研究人员设计了一种从铜阳极泥中分离提收金和银的流程，如下图所示。



回答下列问题：

- (1) Cu 位于元素周期表第_____周期第_____族。
- (2) “浸出液 1”中含有的金属离子主要是_____。
- (3) “浸取 2”步骤中，单质金转化为 HAuCl_4 的化学方程式为_____。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/108007006106007035>