doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.011

天冬氨酸强化P507-H_2SO_4体系萃取分离锆铪行为与机理研究

李阳[1], 邱雨轩[1], 王珏[2], 周静[2], 高博[3], 王驰[3], 张明祥[3], 王勇[4]

(1. 中国科学院 赣江创新研究院, 江西赣州 341000;
2. 国核维科锆铪有限公司, 江苏 南通 226010;
3. 国核宝钛锆业股份公司, 陕西 宝鸡 721000;
4. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190)

摘要: 传统P507-H_2SO_4体系萃取剂稳定、萃取过程污染较小, 然而该体系萃取分离Hf/Zr相对分离系数低, 极大限制了P507-H_2SO_4体系萃取分离效率与工业化应用。为解决以上问题, 本研究提出以天冬氨酸(Asp)为水相络合剂提高P507-H_2SO_4体系萃取分离锆铪效率。首先系统分析5种氨基酸(甘氨酸、丙氨酸、赖氨酸、天冬氨酸和谷氨酸)在H_2SO_4、HCl和HNO_3三种酸体系中的强化分离作用, 发现Asp-P507-H_2SO_4体系的Hf/Zr相对分离系数($\beta_{Hf/Zr}$)可以达到7.28, 优于其他体系。在此基础上, 系统考察了Asp浓度、硫酸酸度及萃取/洗涤时间对锆铪分离性能的影响。结果表明, 在萃取过程中, 硫酸浓度低于1.5 mol/L时Asp促进锆的萃取, 高于1.5 mol/L时则选择性抑制锆的萃取, 同时硫酸浓度对铪影响较小; 锆与铪的萃取动力学存在显著差异:锆的萃取在5 min内即达平衡, 而铪需40 min方可平衡。在优化萃取条件下(Asp浓度0.1 mol/L、硫酸浓度4 mol/L、萃取时间40 min), $\beta_{Hf/Zr}$达到最大值11.61, 较未调控体系提高87%。在较优洗涤条件下(Asp浓度0.3 mol/L、硫酸浓度4 mol/L、萃取时间40 min), $\beta_{Hf/Zr}$提高至17.9, 较未调控体系提高100%。FT-IR分析揭示了Asp在水相中通过羧基与Zr(Ⅳ)/Hf(Ⅳ)络合、P507通过P=O和P—O键与Zr(Ⅳ)/Hf(Ⅳ)形成双齿配合物的萃取过程机理, 同时证实Asp可被P507共萃取进入有机相, 导致Asp对锆铪萃取的非线性调控作用。本研究建立的氨基酸络合强化策略有效提高了P507-H_2SO_4体系萃取锆铪的相对分离系数, 为该体系的优化与推广提供数据与理论支撑。

关键词: 天冬氨酸; P507-硫酸; 锆; 铪; 萃取; 洗涤; 强化分离

中图分类号: TF841.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2026)11-2398-11

引用格式: 李阳, 邱雨轩, 王珏, 等. 天冬氨酸强化P507-H_2SO_4体系萃取分离锆铪行为与机理研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(11): 2398-2408. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.011.

Li Yang, Qiu Yuxuan, Wang Jue, et al. Extraction Separation Behavior and Mechanism of Zr/Hf in Aspartic Acid-enhanced P507-H_2SO_4 System[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(11): 2398-2408. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.011.

锆(Zr)和铪(Hf)是核能、航空航天及半导体产业不可或缺的战略性金属材料[1]。在核反应堆中, 锆及其合金因热中子俘获截面极低(约0.18 barn)被广泛用作燃料包壳和堆芯结构材料; 而铪的中子俘获能力则为锆的约640倍(约115 barn), 因此, 被用作反应堆控制棒的关键材料[2-3]。锆合金中仅含0.1%的铪即可使热中子通量降低约40%[4], 因此, 实现锆铪深度分离是核级锆生产的核心环节。然而, 二者在自然界中总是紧密共生, 铪含量通常为锆的0.5%~3.0%[4], 且受“镧系收缩”效应影响, Zr(Ⅳ)和Hf(Ⅳ)具有几

收稿日期: 2026-06-04 **修回日期:** 2026-07-13 **录用日期:** 2026-07-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC2908102)

作者简介: 李阳(1993—), 男, 博士, 副研究员; **通信作者:** 王勇(1979—), 男, 博士, 研究员

©Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

乎相同的离子半径与电负性，分离难度极大[5-6]。

工业上锆铪分离主要方法为溶剂萃取法[7-9]，目前成熟体系包括MIBK-HSCN体系、TBP-HNO_3+HCl体系和TOA-H_2SO_4体系[10-12]，其中，MIBK-HSCN体系应用最广，该体系优先萃取铪，分离系数达到5~6，制备了全球三分之二以上的核级锆铪[13]。但该体系存在MIBK水溶性强、闪点低(约14 ℃)，以及硫氰酸盐在酸性条件下分解逸出剧毒氰化物等突出环境与安全隐患，且MIBK在水中较大的溶解度导致萃取过程有机相损失严重，进一步增加了工艺运行成本。近年来，酸性含磷萃取剂因萃取性能优异、化学稳定性优异和分子结构可调性强而成为替代体系的研究热点。Banda等[14]对比了P204和Cyanex272及其二元混合物在高浓度硫酸中对锆铪的萃取分离，发现P204单独萃取的分离系数比Cyanex272及二元混合物都更高，铪锆分离系数可以达到30。Wang等[15]通过斜率法确定了P204和P507的萃铪反应式，并指出在硫酸介质中SO_4^{2-}参与配位使反应机理较盐酸介质更为复杂。Wang等[16]比较了P204、P218、Cyanex272等几种不同C上不同取代基的二烷基次膦酸对硫酸介质中锆和铪的萃取分离。结果表明，同一取代基(乙基>甲基>H)越接近磷酸基团，二烷基次磷酸的萃取能力越弱，这归因于取代基团的位阻效应。此外，新型含磷萃取剂，如引入芳香基团的DTBPPA[17]、对叔丁基杯(4)芳烃二膦酸[18]和INET-1[19]等也展现出优异的分离性能，但多因合成步骤复杂、反应条件苛刻和成本高昂而难以工业化应用。P507作为工业上广泛应用的酸性含磷萃取剂，尽管其具有化学性质稳定、水中溶解度较低、不易挥发等优点，相对于MIBK-HSCN体系，对环境更加友好。然而，其在高浓度硫酸体系中用于锆铪分离的系统研究仍十分有限，Han等[20]研究结果表明，在高浓度(20 g/L锆、0.4 g/L铪)溶液中，P507-硫酸体系最高分离系数仅为4.56，分离系数依然低，严重制约了该体系的萃取分离效率与工业化应用。

在水相中引入选择性络合剂是进一步调控金属离子配位环境、改善Zr(Ⅳ)和Hf(Ⅳ)萃取分离效果的有效途径[21]。Zhao等[22]向P204-HCl体系加入谷氨酸等有机酸，借助与Zr和Hf的差异化络合，使$\beta_{Hf/Zr}$达到9.936；Chen等[23]在MIBK-HSCN体系加入甘氨酸，通过选择性改变Hf的配位结构(从$Hf(OH)(SCN)_3$转变为$Hf(OH)_2(SCN)_2$)，使$\beta_{Hf/Zr}$提升至8.58。

基于上述研究背景，本研究以氨基酸为水相络合剂，围绕Asp-P507-H_2SO_4体系开展锆铪萃取分离行为与机理研究。通过氨基酸种类与酸体系筛选确定最优络合剂-萃取剂组合，系统考察水相酸度、氨基酸浓度及萃取/洗涤时间等关键参数对分离效率的影响规律，结合天冬氨酸(Asp)分配行为与FT-IR光谱表征，揭示氨基酸在萃取过程中的作用机制，为锆铪绿色分离工艺开发提供理论支撑。

1　试验原料与方法

1.1　原料

试验所用主要试剂包括：P507(2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯，上海阿拉丁生化科技有限公司)；磺化煤油(稀释剂，重庆康普化学工业有限公司)；含铪八水合氧氯化锆($ZrOCl_2\cdot 8H_2O$，$m_{Hf/Zr}$≈2%，麦克林科技有限公司)。甘氨酸(Gly，分析纯)、丙氨酸(Ala，分析纯)、赖氨酸(Lys，分析纯)、天冬氨酸(Asp，分析纯)、谷氨酸(Glu，分析纯)、浓硫酸(H_2SO_4，分析纯，质量分数≥98.0%)及其他化学试剂均为分析纯，未经进一步纯化直接使用。试验用水为去离子水(电阻率≥18.2 MΩ·cm)。

1.2　方法

将定量P507萃取剂与磺化煤油充分混合，配置成 0.3 mol/L的P507-煤油溶液作为萃取剂；取定量$ZrOCl_2\cdot 8H_2O$、Asp与浓H_2SO_4用纯水稀释，配置为设定H_2SO_4浓度、Asp浓度、Zr和Hf浓度分别为约20 g/L和0.4 g/L溶液，作为萃取过程水相溶液。萃取过程：将有机相与水相按体积比(O/A)为1∶1在分液漏斗中混合，于(25±1) ℃下振荡40 min至萃取平衡，随后静置20 min使两相完全分相。洗涤过程：使用未引入Asp水相溶液与萃取剂按萃取流程制得P507负载有机相作为洗涤有机相，其中，锆、铪浓度分别为9.68 g/L与0.344 g/L，洗涤水相为使用Asp与浓H_2SO_4制得的设定H_2SO_4浓度、Asp浓度溶液，按与萃取过程相同操作进行洗涤。相同条件试验重复3次。收集萃取过程中水相与有机相，采用傅里叶变换红外光谱(FTIR，iS5，赛默飞世尔科技公司，美国)分析不同组分的水相与有机相溶液中的物质结构变化。

萃取与洗涤结束后，收集水相溶液，稀释后采用ICP-OES(Optima 5300V，PerkinElmer，美国)测定Zr和Hf浓度，有机相金属浓度通过物料平衡计算。萃取率(E%)、洗涤率(S%)、分配比(D)和分离系数(β)分别按以下公式计算：

$$E\% = \frac{M_0 - M_{aq}}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$S\% = \frac{M_{org} - M_{stripped}}{M_{org}} \times 100\% \quad (2)$$

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{D_{Hf}}{D_{Zr}} \quad (4)$$

式中，M_0为原料液中金属离子(Zr(Ⅳ)或Hf(Ⅳ))的质量(g)；M_{aq}为萃取后水相中剩余金属离子的质量(g)；M_{org}为萃取后转移至有机相中金属离子的质量(g)；$M_{stripped}$为反萃过程中从有机相转移至水相的金属离子质量(g)；C_{org}、C_{aq}分别为平衡时有机相中金属离子浓度与水相中金属离子浓度(g/L)。

2 结果与讨论

2.1 萃取过程

对比包括甘氨酸(Gly)、丙氨酸(Ala)、赖氨酸(Lys)、天冬氨酸(Asp)与谷氨酸(Glu)在内的不同氨基酸在H_2SO_4、HCl、HNO_3三种酸体系中对锆铪分离调控作用，并选择Hf/Zr相对分离系数较高的萃取体系，系统性探究了不同氨基酸浓度、酸度与萃取时间对锆铪萃取与分离的影响规律。

2.1.1 氨基酸与酸种类对锆铪分离的影响

不同氨基酸在不同酸体系中对锆铪萃取率的影响如图1所示。在选定条件下，向H_2SO_4体系中引入氨基酸后，铪的萃取率基本保持不变；甘氨酸、丙氨酸、赖氨酸和天冬氨酸均导致锆的萃取率降低，而谷氨酸的引入则使锆的萃取率略微升高。上述差异可

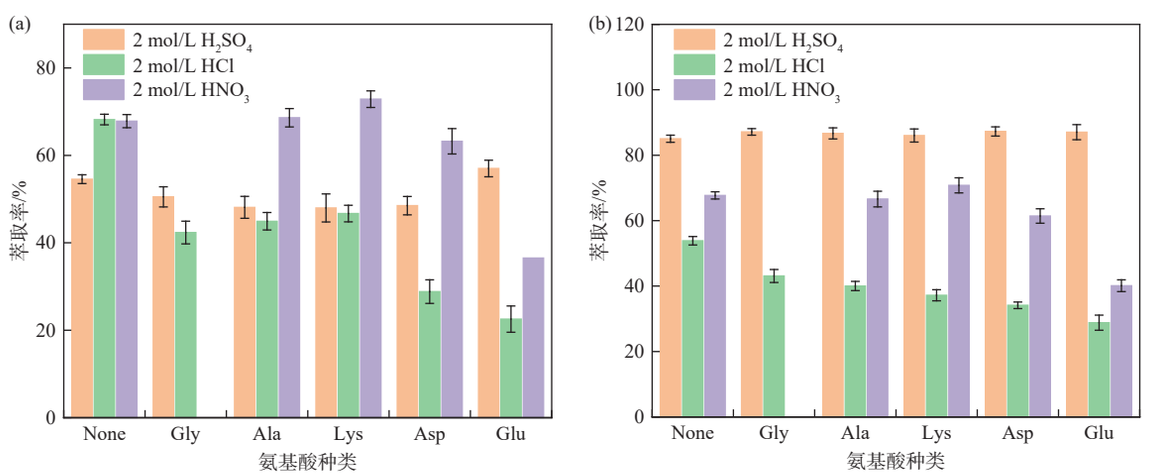


图1 不同种类氨基酸在不同酸体系中对锆(a)、铪(b)萃取率的影响

Fig. 1 Effects of different types of amino acids on the extraction rates of zirconium (a) and hafnium (b) in different acid systems

归因于各氨基酸侧链基团的电子效应与空间位阻不同，导致其与Zr(Ⅳ)的络合能力存在差异。在HCl体系中，引入氨基酸后，锆和铪的萃取率均出现不同程度的降低。在HNO_3体系中，引入丙氨酸和赖氨酸可提高锆铪的萃取率，而引入天冬氨酸与谷氨酸则产生抑制作用。不同氨基酸-酸体系组合下的Hf/Zr相对分离系数如图2所示。从图2可以看出，在选定酸浓度下，在P507-H_2SO_4体系中引入不同氨基酸后的$\beta_{Hf/Zr}$均大于1，且不同氨基酸调控后的P507-H_2SO_4体系$\beta_{Hf/Zr}$显著提高，其中，引入天冬氨酸后，$\beta_{Hf/Zr}$最高为7.28。未引入氨基酸调控的P507-HCl体系中$\beta_{Hf/Zr}$为0.54，表明P507-HCl体系优先萃锆，与Wang等[24]研究结论一致，而引入氨基酸后，$\beta_{Hf/Zr}$均出现不同程度的升高，当引入天冬氨酸、谷氨酸时，$\beta_{Hf/Zr}$分别为

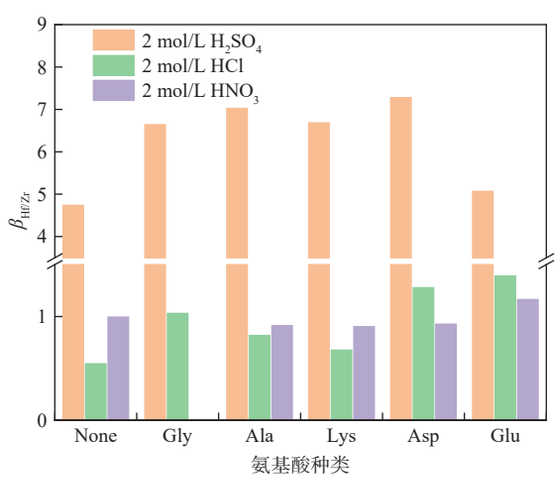


图2 不同氨基酸、酸体系溶液中的Hf/Zr相对分离系数

Fig. 2 Hf/Zr separation coefficients in different types of amino acids-acid systems

1.28 和 1.39，表明引入这两种氨基酸后，萃取体系的优先萃取目标由锆转变为铪。针对 P507-HNO_3 体系，引入氨基酸前后的 $\beta_{Hf/Zr}$ 均在 1.0 附近波动，表明在试验条件下，P507-HNO_3 体系对锆铪分离效率较低，且引入氨基酸并未强化锆铪的分离。

引入天冬氨酸的 P507-H_2SO_4 体系获得了最高的 Hf/Zr 相对分离系数($\beta_{Hf/Zr}$=7.28)，后续工作围绕 Asp-P507-H_2SO_4 体系，系统考察天冬氨酸浓度、硫酸酸度及萃取/洗涤时间对锆铪分离性能的调控规律。

2.1.2　天冬氨酸浓度/酸度对锆铪分离的影响

不同天冬氨酸浓度与硫酸浓度对锆铪萃取率的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出，在未引入天冬氨酸的 P507-H_2SO_4 体系中，锆铪的萃取率随着溶液酸度升高逐渐增大而后稳定，当硫酸浓度为 2 mol/L 时，锆的萃取率达到稳定，而当硫酸浓度大于 3 mol/L 时，铪的萃取率不再升高。当引入天冬氨酸后，锆的萃取率随着硫酸浓度的升高先降低后升高，且当硫酸浓度低于 1.5 mol/L 时，引入天冬氨酸后，锆的萃取率升高；而当硫酸浓度高于 1.5 mol/L 时，引入天冬氨酸则会降低原体系中锆的萃取率，然而引入天冬氨酸后，铪的萃取率随酸度变化规律与原体系相同。

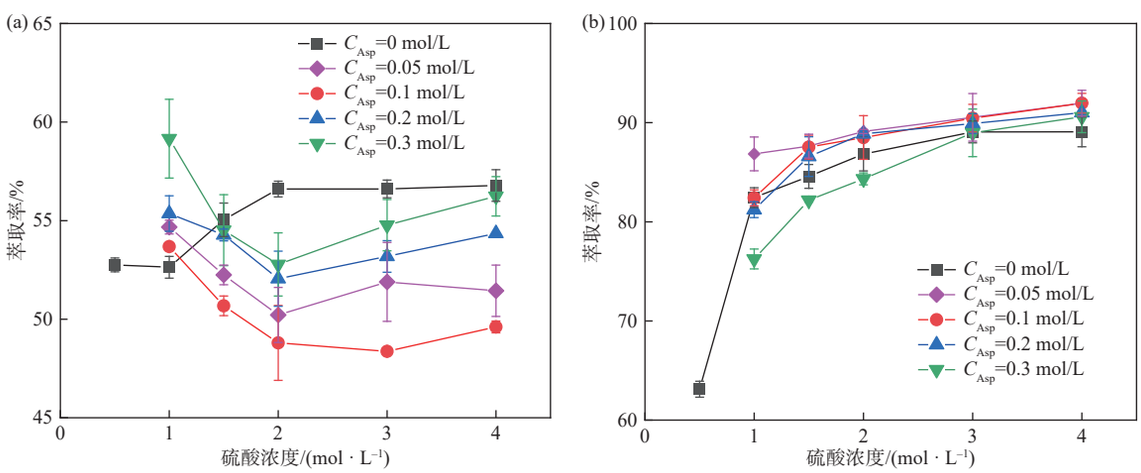


图 3　天冬氨酸浓度与硫酸浓度对锆(a)、铪(b)萃取率的影响

Fig. 3　Effects of concentration of aspartic acid and sulfuric acid on extraction rates of zirconium (a) and hafnium (b)

不同天冬氨酸浓度与硫酸浓度对 Hf/Zr 相对分离系数的影响规律如图 4 所示。Hf/Zr 相对分离系数随硫酸浓度升高而单调增大；在相同酸度条件下，分离系数随天冬氨酸浓度的升高呈先增后减的趋势，在 0.1 mol/L 处达到峰值。当水相天冬氨酸浓度为 0.1 mol/L、硫酸浓度为 4 mol/L 时，Hf/Zr 相对分离系数达到最大值 11.61。尽管目前已报道的有机膦酸类萃取剂萃取锆铪时获取较高的分离系数，例如 Banda 等[14]使用 P204 萃取剂，铪锆分离系数达到 30，然而该效果是在萃取剂浓度与料液锆铪浓度极低(P204 浓度 0.03 mol/L，Hf/Zr 浓度 0.2 g/L)条件下获得，与本研究中使用的 P507 浓度与水相锆铪浓度相差较大。Han 等[20]研究结果表明，在真实体系中，锆铪最高分离系数仅为 4.56，与本试验结果吻合。

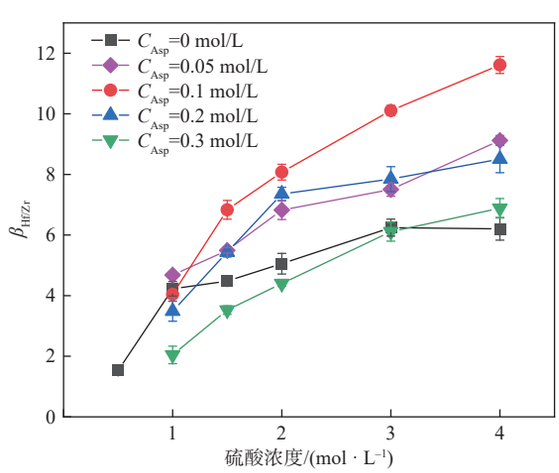


图 4　天冬氨酸浓度与硫酸浓度对 Hf/Zr 相对分离系数的影响

Fig. 4　Effects of concentration of aspartic acid and sulfuric acid on Hf/Zr separation coefficient

天冬氨酸浓度与酸度对锆铪萃取率和分离系数的协同调控，可归因于锆/铪离子、天冬氨酸及 P507 三者间相互作用随酸度条件的演变。已有研究表明，含羧基的有机酸(包括氨基酸)在水相中优先与锆离子络合，从而放大锆铪络合物的性质差异[22-23]，与此同时，酸性有机磷类萃取剂在酸性条件下可萃取氨基酸[25]。采用茚三酮法测量萃取前后溶液中天冬氨酸的浓度[26]，以物料守恒原则计算油相中天冬氨

酸浓度，按公式(3)求得天冬氨酸在不同硫酸浓度溶液-P507油相中的分配系数，结果如图5所示。结果表明，天冬氨酸的分配系数随硫酸浓度升高而逐渐降低。综合图3可知，提高硫酸浓度一方面促进锆铪离子向有机相转移，另一方面抑制氨基酸的萃取。在低酸度(H_2SO_4浓度<1.5 mol/L)条件下，大量天冬氨酸进入有机相，因其对锆离子的优先络合作用，天冬氨酸浓度会促进锆离子的萃取；在高酸度(H_2SO_4浓度>1.5 mol/L)条件下，天冬氨酸更倾向于保留在水相中，因此，天冬氨酸的引入降低了锆的萃取率。当硫酸浓度超过2 mol/L后，锆铪萃取率随酸度升高而再度增大，这可能是由于过高酸度抑制了氨基酸中-COOH的解离，削弱了天冬氨酸与锆离子的络合。

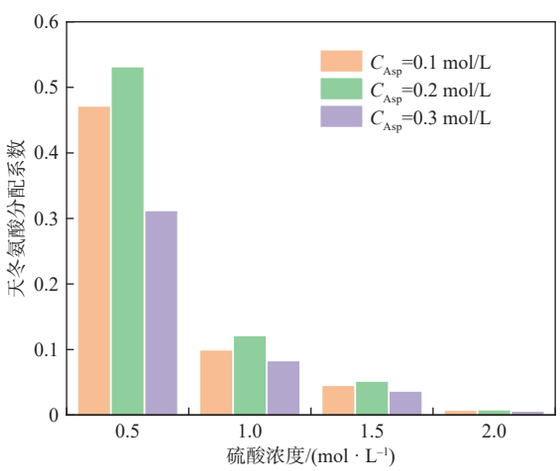


图5 天冬氨酸溶液在不同硫酸浓度溶液-P507油相中的分配系数

Fig. 5 Distribution coefficients of aspartic acid between aqueous sulfuric acid solutions at various concentrations and the P507 organic phase

天冬氨酸在溶液中优先与锆离子络合，因而对铪离子萃取行为的影响相对较小，高酸度下铪的萃取率与未调控体系基本一致。天冬氨酸在低酸度下促进锆的萃取、高酸度下则抑制锆的萃取，这一反转效应使得Hf/Zr相对分离系数随硫酸浓度升高而持续增大。此外，如图3(b)所示，过量天冬氨酸进入有机相后，促进锆的共萃取，致使天冬氨酸浓度超过0.1 mol/L时Hf/Zr相对分离系数反而下降。

2.1.3 萃取时间对锆铪分离的影响

当溶液中硫酸浓度为4 mol/L时，不同天冬氨酸浓度下，萃取时间对锆铪萃取率的影响如图6所示。从图6可以看出，天冬氨酸抑制了锆的萃取，同时对铪的萃取影响相对较小，与2.1.1节的结论一致。同时，锆的萃取率在5 min内即达到最大值，在引入天冬氨酸浓度后，锆的萃取率随着萃取时间的延长呈现逐渐降低的趋势，该趋势在Asp浓度大于0.1 mol/L后更加显著，而图6(b)显示，铪的萃取率随萃取时间延长持续增大，直至40 min后达到平衡。萃取时间对Hf/Zr相对分离系数的影响规律如图7所示。Hf/Zr相对分离系数随萃取时间的延长而逐渐升高。锆铪萃取行为的差异源于萃取动力学与热力学的协同效应，锆的萃取动力学快于铪，然而热力学上P507-H_2SO_4体系优先萃取铪，因此，当锆达到萃取平衡后，铪离子持续与有机相中已负载的锆进行离子交换，导致锆的表观萃取率随萃取时间延长而逐渐下降。该现象在多元素竞争萃取中较为常见，例如黄小卫等[27]探究稀土/铝竞争萃取动力学过程中发现，萃取过程中铝元素逐渐取代有机相中的镧元素，导致镧元素随萃取的进行萃取率逐渐降低。水相中

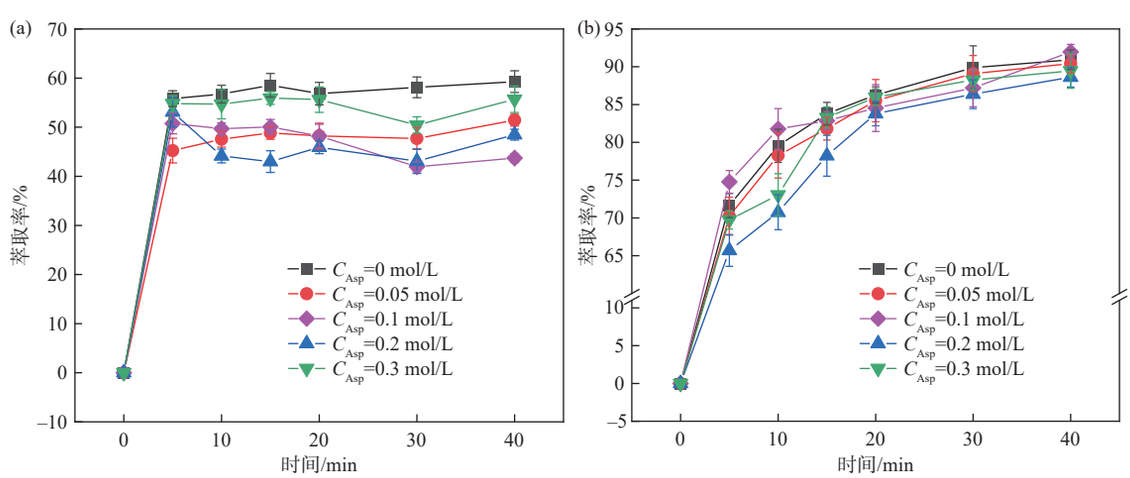


图6 不同天冬氨酸浓度下，萃取时间对锆(a)、铪(b)萃取率的影响

Fig. 6 Effects of extraction time on extraction rates of zirconium (a) and hafnium (b) under different aspartic acid concentrations

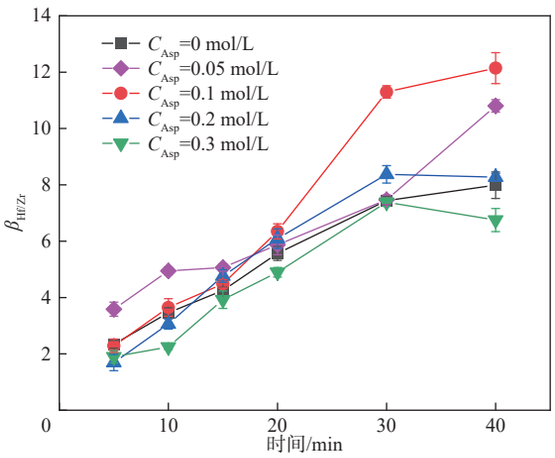


图 7　不同天冬氨酸浓度下，萃取时间对 Hf/Zr 相对分离系数的影响

Fig. 7　Effects of extraction time on Hf/Zr separation coefficient under different aspartic acid concentrations

天冬氨酸与锆的络合能力更强，其引入促进了铪对锆的置换过程，进一步抑制了锆的萃取，从而提高了 Hf/Zr 相对分离系数。

2.1.4　萃取过程研究

为阐明萃取反应过程，对不同条件下的水相及有机相溶液进行了红外光谱表征。硫酸溶液、硫酸-天冬氨酸混合溶液及硫酸-天冬氨酸-锆铪混合溶液的红外光谱如图 8(a)所示。从图 8(a)可以看出，溶液中 1 053 cm^{-1} 对应 HSO_4^- 的特征峰，且 1 100 cm^{-1} 不存在特征峰，表明在 1 mol/L 硫酸浓度下，硫酸根主要以 HSO_4^- 形式存在[28]。加入锆铪离子后，1 053 cm^{-1} 处峰强度减弱，同时在 1 160 cm^{-1} 和 1 005 cm^{-1} 处出现两个新峰，均归属于 HSO_4^- 与 Zr^{4+}/Hf^{4+} 络合后的反对称伸缩振动，证实溶液中 Zr^{4+}/Hf^{4+} 与 HSO_4^- 形成了强配位化合物。在硫酸溶液中引入天冬氨酸后，1 730 cm^{-1} 处出现羧基 C═O 伸缩振动峰，表明天冬氨酸的羧基在硫酸介质中以-COOH 形式存在。加入锆铪离子后，C═O 伸缩振动峰强度减弱，这是由于 Zr^{4+}/Hf^{4+} 与天冬氨酸的羧基发生络合，-C-OH 转变为-C-O-M 结构，使 C═O 键刚性增强、伸缩振动受限[29]。由于溶液中天冬氨酸浓度较低，且强酸条件下羧基解离受抑，锆铪离子与天冬氨酸难以大量络合，红外图谱中未观测到-C-O-M 结构的伸缩振动峰。

空白 P507 有机相及分别负载天冬氨酸与锆铪的有机相红外图谱如图 8(b)所示。图中 1 543 cm^{-1} 对应天冬氨酸中的 $-NH_4^+$ 特征峰，1 201、1 038 与 983 cm^{-1} 分别对应空白 P507 中的 P=O、P—O—C 与 P—O—H 基团的特征峰。P507 萃取锆铪离子后，P=O 键特征峰由 1 201 cm^{-1} 红移至 1 155 cm^{-1}，归因于 Zr^{4+}/Hf^{4+} 与 P═O 的配位削弱了 P═O 键键能；P—O—H 键由 983 cm^{-1} 蓝移至 1 058 cm^{-1}，且吸收强度增大并覆盖了 P—O—C 特征峰，表明 Zr^{4+}/Hf^{4+} 与 P-O-H 发生阳离子交换形成 P—O—M 键，使 P—O 键键能增强[20]。同时，负载锆铪后的有机相在 890 cm^{-1} 处出现 Zr/Hf-O 特征峰，证实锆铪被萃取进入有机相。对比空白 P507 与负载 Asp 的有机相红外图谱，负载 Asp 后，1 543 cm^{-1} 处 $-NH_3^+$ 特征峰强度升高，证实少量 Asp 被 P507 萃取进入有机相。对比不同萃取条件下负载有机相的红外图谱发现，提高水相 Asp 浓度(由 0.1 mol/L 增至 0.3 mol/L)、降低硫酸浓度(4 mol/L 降至 1 mol/L)，导致有机相中 $-NH_3^+$ 特征峰强度显著升高，证明更多的天冬氨酸进入有机相。上述对比表明，硫酸浓度较低且天冬氨酸浓度较高时，天冬氨酸更易进入有机相，与 2.1.2 节结论一致。

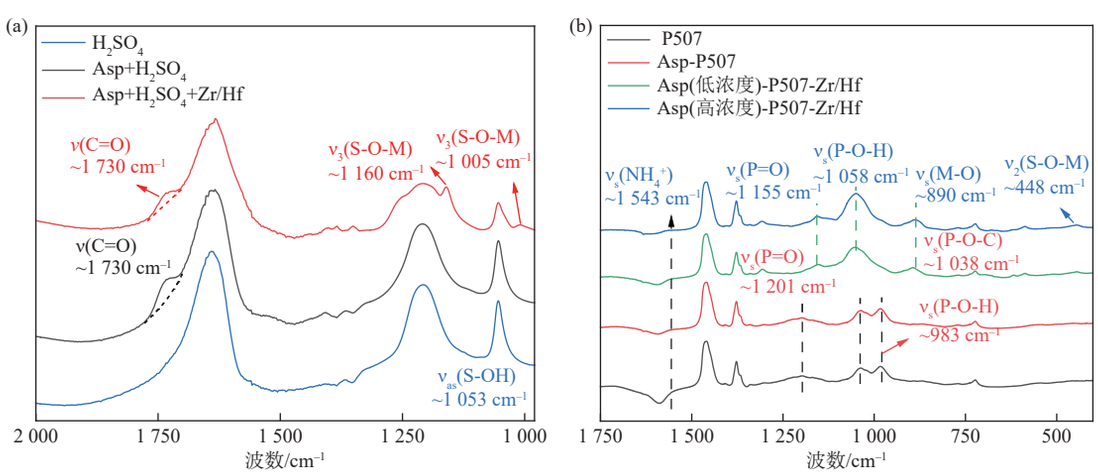


图 8　不同组分水相溶液(a)和 P507 油相溶液(b)的红外图谱

Fig. 8　Infrared spectra of aqueous phase (a) and P507 organic phase (b) with different compositions

综上所述，天冬氨酸调控P507萃取锆铪机理如图9所示，Zr^{4+}/Hf^{4+}在水相中与HSO_4^-及天冬氨酸分别通过S—O键和C—O键形成络合物，P507则通过P═O与P—O键与Zr^{4+}/Hf^{4+}形成双齿配合物，实现锆铪的萃取。HSO_4^-在水相中优先与Zr^{4+}络合，使得P507-H_2SO_4体系呈现优先萃铪的特性；引入同样优先络合锆离子的天冬氨酸后，进一步放大了锆铪络合物在稳定性方面的差异，从而强化了分离效果。然而，当酸度较低且天冬氨酸浓度较高时，天冬氨酸本身大量被P507萃取进入有机相，反而促进了锆的共萃取，导致Hf/Zr相对分离系数下降。

2.2 洗涤过程

本部分系统性研究了天冬氨酸浓度、硫酸浓度与洗涤时间对锆铪洗涤与分离的影响规律。

2.2.1 天冬氨酸浓度/酸度对锆铪洗涤过程的影响

天冬氨酸浓度与硫酸浓度对锆铪洗涤率及洗涤过程对Hf/Zr相对分离系数的影响分别如图10和图11所示。锆的洗涤率随硫酸浓度升高而单调增大，而铪的洗涤率则呈先升后降的趋势，这可能是由于硫酸根与锆的络合能力强于铪，其浓度的增大强化了对锆离子的洗脱；当硫酸根浓度低于2 mol/L时，硫酸根浓度的增加同样促进铪的洗脱，但当硫酸根浓度进一步升高后，大量锆离子从有机相转移至水相，产生的游离络合空位重新结合铪离子，使铪的洗涤率转而下降。在硫酸浓度低于1.5 mol/L时，高浓度天冬氨酸(Asp浓度>0.3 mol/L)抑制锆的洗涤；而在高酸度条件下，天冬氨酸则促进锆的洗脱。这可能是由于低酸度下天冬氨酸更易进入有机相与锆络合，而高酸度下天冬氨酸倾向滞留于水相中与洗脱的锆离子络合。与萃取过程相似，天冬氨酸的引入未改变铪的洗涤率随硫酸浓度的变化趋势。

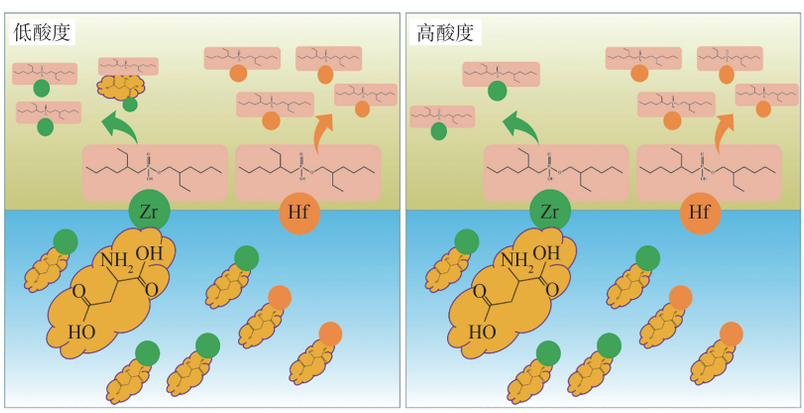


图9 天冬氨酸调控P507萃取锆铪机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the mechanism of aspartic acid-modulated extraction of zirconium and hafnium by P507

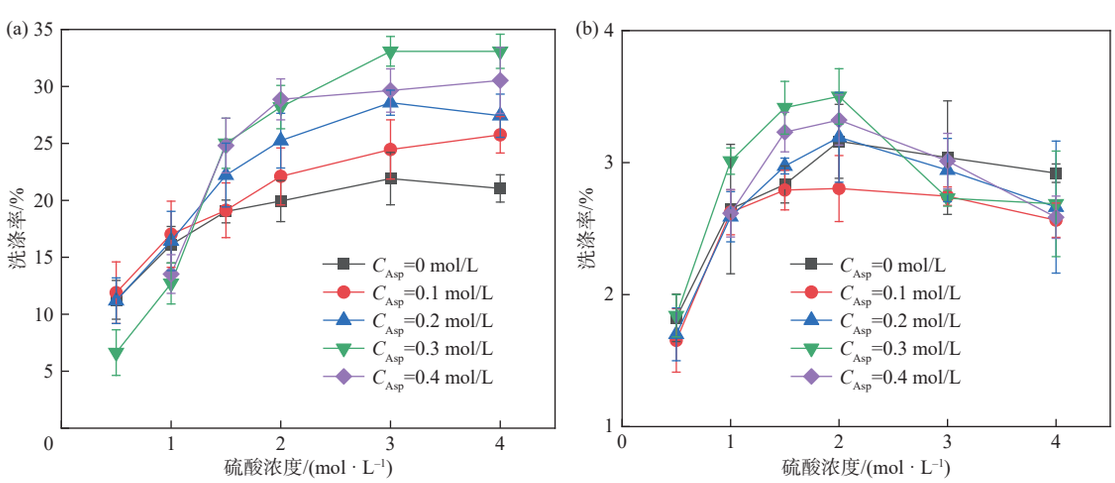


图10 天冬氨酸浓度与硫酸浓度对锆(a)、铪(b)洗涤率的影响

Fig. 10 Effects of concentration of aspartic acid and sulfuric acid on the scrubbing rates of zirconium (a) and hafnium (b)

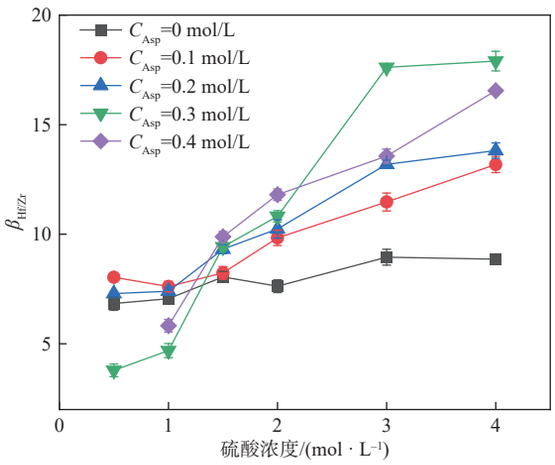


图 11　天冬氨酸浓度与硫酸浓度在洗涤过程对 Hf/Zr 相对分离系数的影响

Fig. 11　Effects of concentration of aspartic acid and sulfuric acid on Hf/Zr separation coefficient during scrubbing

2.2.2　洗涤时间对锆铪分离的影响

不同酸度下，洗涤时间对 Hf/Zr 相对分离系数影响规图 12 所示。未引入天冬氨酸的体系中，Hf/Zr 相对分离系数随洗涤时间延长而升高，洗涤 20 min 后分离系数基本稳定，表明洗涤过程已达平衡；引入天冬氨酸后，分离系数随天冬氨酸浓度升高而增大，但洗涤至 40 min 时分离系数仍在缓慢上升。这可能是由于天冬氨酸与水相中的锆优先发生配位反应，虽然可以实现相对分离系数的进一步提高，然而，配位反应延长了锆铪离子交换过程，使分离系数随时间持续提高。

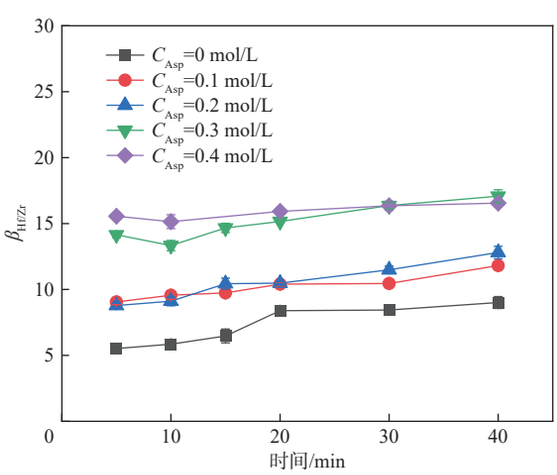


图 12　不同天冬氨酸浓度下，洗涤时间对 Hf/Zr 相对分离系数的影响

Fig. 12　Effects of scrubbing time on Hf/Zr separation coefficient under different aspartic acid concentrations

3　结论

1) 在萃取过程中，硫酸浓度低于 1.5 mol/L 时，天冬氨酸的引入促进锆的萃取，导致 Hf/Zr 相对分离系数降低；硫酸浓度高于 1.5 mol/L 时，天冬氨酸则选择性抑制锆的萃取，同时天冬氨酸对铪的萃取影响较小；锆的萃取在 5 min 内即达到最大容量，铪则需 40 min 方可达到萃取平衡。当水相天冬氨酸浓度为 0.1 mol/L、硫酸浓度为 4 mol/L、萃取时间为 40 min 时，Hf/Zr 相对分离系数达到最大值 11.61，较未调控体系提高 87%。

2) 在洗涤过程中，硫酸浓度低于 1.5 mol/L 且天冬氨酸浓度高于 0.2 mol/L 时，锆的洗涤率降低；硫酸浓度高于 2 mol/L 时，天冬氨酸则促进锆的洗脱并抑制铪的洗脱，从而提高洗涤过程的 Hf/Zr 相对分离系数；洗涤过程的 Hf/Zr 相对分离系数随洗涤时间延长而持续增大。当硫酸浓度为 4 mol/L、天冬氨酸浓度为 0.3 mol/L，洗涤过程 Hf/Zr 相对分离系数达到最大值 17.9，较未调控体系提高 100%。

3) 红外光谱分析表明，Zr^{4+}/Hf^{4+} 在水相中与 HSO_4^- 和天冬氨酸分别通过 S—O 键与 C—O 键形成络合物，P507 则通过 P═O 与 P—O 键与 Zr^{4+}/Hf^{4+} 形成双齿配合物实现萃取；同时天冬氨酸亦可被 P507 萃取进入有机相，导致天冬氨酸浓度对锆萃取及 Hf/Zr 相对分离系数的非线性影响。

参考文献

[1] 赵骏. DIBK-P350体系萃取分离锆铪的动力学研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016: 2.
Zhao Jun. Kinetics for extracion and separation of zirconium and hafnium by DIBK-P350 system[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2016: 2.

[2] Purohit R, Devi S. Determination of nanogram levels of zirconium by chelating ion exchange and on-line preconcentration in flow injection UV: visible spectrophotometry[J]. Talanta, 1997, 44(3): 319-326.

[3] 罗新文, 罗方承. 锆铪材料的性质、应用、生产技术与发展前景[J]. 江西冶金, 2009, 29(4): 39-41, 48.
Luo Xinwen, Luo Fangcheng. The properties, application, manufacturing techniques and developing prospect of zirconium and hafnium materials[J]. Jiangxi Metallurgy, 2009, 29(4): 39-41, 48.

[4] Vermaak V, Krieg H M, De Beer L, et al. Mechanistic study of hafnium and zirconium extraction with organophosphorus

extractants[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2018, 36(2): 150-161.

[5] 柴延全, 郑仕鸿, 赵卓. 锆铪分离技术的研究现状及发展趋势[J]. 有色金属工程, 2017, 7(2): 30-34, 40.
Chai Yanquan, Zheng Shihong, Zhao Zhuo. Research status and trend of zirconium and hafnium separation[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017, 7(2): 30-34, 40.

[6] 车德华, 徐刚, 徐盛明. 溶剂萃取法分离锆铪技术进展[J]. 有色金属工程, 2014, 4(1): 75-80.
Che Dehua, Xu Gang, Xu Shengming. Progress in separation of zirconium and hafnium by solvent extraction[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2014, 4(1): 75-80.

[7] Xu L, Xiao Y, van Sandwijk A, et al. Separation of zirconium and hafnium: a review[C]//Energy Materials 2014. Cham: Springer International Publishing, 2016: 451-457.

[8] 徐志高, 徐斐, 董攀飞, 等. 溶剂协同萃取分离锆和铪技术研究进展[J]. 有色金属工程, 2021, 11(12): 57-67.
Xu Zhigao, Xu Fei, Dong Panfei, et al. Research progress on separation of zirconium and hafnium by synergistic solvent extraction system[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(12): 57-67.

[9] 董攀飞, 徐志高, 吴明, 等. N263-HSCN体系萃取锆铪的动力学[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(4): 67-72.
Dong Panfei, Xu Zhigao, Wu Ming, et al. Kinetics of extraction of zirconium and hafnium with N263-HSCN system[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(4): 67-72.

[10] Aliakbari M, Saberyan K, Noaparast M, et al. Separation of hafnium and zirconium using TBP modified ferromagnetic nanoparticles: effects of acid and metals concentrations[J]. Hydrometallurgy, 2014, 146: 72-75.

[11] Fischer W, Deierling B, Heitsch H, et al. The separation of zirconium and hafnium by liquid-liquid partition of their thiocyanates[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1966, 5(1): 15-23.

[12] Banda R, Lee H Y, Lee M S. Separation of Zr from Hf in hydrochloric acid solution using amine-based extractants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(28): 9652-9660.

[13] 王俊莲, 付家帅, 许文, 等. 基于锆铪溶剂萃取分离的萃取剂性能[J]. 稀有金属, 2020, 44(6): 658-667.
Wang Junlian, Fu Jiashuai, Xu Wen, et al. Performance of various extractants for zirconium and hafnium separation by solvent extraction[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44(6): 658-667.

[14] Banda R, Min S H, Lee M S. Selective extraction of Hf(Ⅳ) over Zr(Ⅳ) from aqueous H_2SO_4 solutions by solvent extraction with acidic organophosphorous based extractants[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014, 89(11): 1712-1719.

[15] Wang Lingyun, Lee M S. Solvent extraction reaction of hafnium(Ⅳ) from strong sulfuric acid solutions with D2EHPA and PC 88A[J]. Separation Science and Technology, 2016, 51(5): 759-766.

[16] Wang Junlian, Liu Hui, Xu Wen, et al. Selective extraction of hafnium over zirconium with dialkylphosphinic acids from H_2SO_4 media[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2023, 34(7): 1003-1012.

[17] Luo Yanping, Xu Chengjin, Su Jianhui, et al. Novel phosphate ester extractant for preferential extraction of hafnium over zirconium and its mechanism[J]. New Journal of Chemistry, 2024, 48(17): 7718-7725.

[18] Morohashi N, Kato Y, Sumida S, et al. Selective extraction of Zr(Ⅳ) over Hf(Ⅳ) from aqueous hydrochloric acid with *p-tert*-butylcalix [4] arenediphosphonic acid[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2019, 92(5): 967-972.

[19] Wang Junlian, Liu Hui, Zhao Hongru, et al. Selective extraction of Hf over Zr by a novel extractant (n-octyl)(2, 4, 4'-trimethylpentyl)phosphinic acid (INET-1) from sulfuric acid media[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2023, 332(7): 2473-2485.

[20] Han Mingming, Song Jing, Sun Hongqian, et al. Removal of Hf(Ⅳ) ions from Zr(Ⅳ) ions in sulfuric acid solution by solvent extraction with PC88A[J]. Metals, 2026, 16(1): 67. DOI: 10.3390/met16010067.

[21] 董攀飞, 徐志高, 吴明, 等. N263-HSCN体系萃取分离锆铪的盐效应研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(12): 63-68.
Dong Panfei, Xu Zhigao, Wu Ming, et al. Study on salt effect of extraction and separation of zirconium and hafnium in N263-HSCN system[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(12): 63-68.

[22] Zhao Jialin, Yang Tao, Zhang Hao, et al. Preferential extraction of hafnium over zirconium with D2EHPA through selective complexation of organic acids[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019, 321(1): 333-339.

[23] Chen Shirong, Li Yang, Tan Boren, et al. Highly efficient separation of hafnium over zirconium via a newly designed MIBK-HSCN-glycine extraction system[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2026, 44(1): 31-52.

[24] Wang L Y, Lee H Y, Lee M S. Solvent extractive separation of zirconium and hafnium from hydrochloric acid solutions by organophosphorous extractants and their mixtures with other types of extractants[J]. Chemical Engineering Communications, 2015, 202(10): 1289-1295.

[25] 汤华钊. 氨基酸及其手性中间体纯化与合成研究[D]. 成都: 四川大学, 2003: 31-33.
Tang Huazhao. Studies on the purification and synthesis of

amino acids and their chiral derivatives [D]. Chengdu: Sichuan University, 2003: 31-33.

[26] Seracu D I. The study of UV and VIS absorption spectra of the complexes of amino acids with ninhydrin[J]. Analytical Letters, 1987, 20(9): 1417-1428.

[27] Zheng Xudong, Zhao Longsheng, Li Zheng, et al. Selective separation of rare earths and aluminum from low-concentration rare earth solution via centrifugal extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 351: 127933. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127933.

[28] Schmidt C, Seward T M. Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of H_2S, HS^-, SO_2, HSO_4^-, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{3-} and H_2O at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature[J]. Chemical Geology, 2017, 467: 64-75.

[29] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry[M]. New York, USA: John Wiley & Sons, 2009: 77-79.

Extraction Separation Behavior and Mechanism of Zr/Hf in Aspartic Acid-enhanced P507-H_2SO_4 System

Li Yang[1], Qiu Yuxuan[1], Wang Jue[2], Zhou Jing[2], Gao Bo[3], Wang Chi[3], Zhang Mingxiang[3], Wang Yong[4]

(1. Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
2. State Nuclear Weike Zirconium Hafnium Co., Ltd., Nantong 226010, Jiangsu, China;
3. State Nuclear Baoti Zirconium Industry Co., Ltd., Baoji 721000, Shaanxi, China;
4. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Zirconium (Zr) and hafnium (Hf) are indispensable strategic metals for nuclear energy, aerospace, and semiconductor industries. Achieving deep separation of Zr and Hf is essential for producing nuclear-grade zirconium, as hafnium content as low as 0.1% in zirconium alloys can reduce thermal neutron flux by approximately 40%. However, due to the lanthanide contraction effect, Zr(Ⅳ) and Hf(Ⅳ) possess nearly identical ionic radii and electronegativity, rendering their separation extremely challenging. The current industrial dominant system, methyl isobutyl ketone (MIBK)–thiocyanic acid (HSCN), preferentially extracts hafnium with a separation factor of 5–6, but suffers from high aqueous solubility of MIBK, a low flash point (~14 ℃), and the decomposition of thiocyanate releasing highly toxic cyanide compounds, posing significant environmental and safety hazards. Acidic organophosphorus extractants have attracted considerable attention as alternatives owing to their excellent extraction performance and favorable chemical stability. Among them, 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (P507) is widely applied industrially; however, systematic investigations on Zr/Hf separation using P507 in high-concentration sulfuric acid media remain limited, with the highest reported separation factor in the P507-HCl system being only 4.56. To address the low Hf/Zr relative separation coefficient in the conventional P507-H_2SO_4 system, aspartic acid (Asp) was introduced as an aqueous-phase complexing agent, and the extraction and scrubbing behavior as well as the underlying mechanism were systematically investigated. The enhancement effects of five amino acids-glycine, alanine, lysine, aspartic acid, and glutamic acid-were examined in H_2SO_4, HCl, and HNO_3 media. Among all combinations, the Asp-P507-H_2SO_4 system exhibits the highest Hf/Zr relative separation coefficient ($\beta_{Hf/Zr}$=7.28). In the P507-HCl system, $\beta_{Hf/Zr}$ is 0.54 without amino acid regulation, indicating preferential zirconium extraction; however, introducing Asp or Glu reverses the extraction preference toward hafnium, yielding $\beta_{Hf/Zr}$ values of 1.28 and 1.39, respectively. The P507-HNO_3 system shows $\beta_{Hf/Zr}$ near 1.0, and amino acid addition does not enhance the separation. Based on the screening results, the Asp-P507-H_2SO_4 system was selected for detailed parametric investigation. In the extraction process, at sulfuric acid concentrations below 1.5 mol/L, aspartic acid promotes zirconium extraction, whereas above 1.5 mol/L, it selectively suppresses zirconium extraction while

exerting minimal influence on hafnium. This reversal arises from the interplay among Zr(Ⅳ)/Hf(Ⅳ) ions, aspartic acid, and P507 under varying acidity: at low acidity, substantial aspartic acid enteres the organic phase and enhances zirconium co-extraction; at high acidity, carboxyl dissociation is suppressed, and aspartic acid predominantly remains in the aqueous phase, selectively complexing zirconium. The distribution coefficient of aspartic acid between the organic and aqueous phases decreases progressively with increasing sulfuric acid concentration, corroborating this mechanism. Zirconium extraction reaches equilibrium within 5 min, whereas hafnium requires 40 min. Zirconium extraction is kinetically faster, but P507-H_2SO_4 thermodynamically favores hafnium. As a result, hafnium gradually displaces the zirconium loaded in the organic phase, causing the apparent zirconium extraction efficiency to decline over time. Aspartic acid, which complexes more strongly with zirconium in the aqueous phase, further promotes this ion-exchange. At an aqueous aspartic acid concentration of 0.1 mol/L, sulfuric acid concentration of 4 mol/L, and extraction time of 40 min, the maximum $\beta_{Hf/Zr}$ reaches 11.61, representing an 87% increase compared to the unregulated system. In the scrubbing process, zirconium scrubbing efficiency increases monotonically with rising sulfuric acid concentration, whereas hafnium scrubbing efficiency initially increases and then decreases. At sulfuric acid concentrations below 1.5 mol/L, high aspartic acid concentration (0.3 mol/L) suppresses zirconium scrubbing; under high-acidity conditions, aspartic acid promotes zirconium stripping. This differential regulation leads to a progressive increase in $\beta_{Hf/Zr}$ with increasing sulfuric acid and aspartic acid concentrations. At 4 mol/L sulfuric acid and 0.3 mol/L aspartic acid, $\beta_{Hf/Zr}$ in the scrubbing process attains a maximum of 17.9, representing a 100% improvement over the unregulated system. The $\beta_{Hf/Zr}$ continues to increase with prolonged scrubbing time, suggesting that aspartic acid extends the Zr-Hf ion-exchange process. Fourier transform infrared (FT-IR) analysis reveals the extraction mechanism. In the aqueous phase, Zr(Ⅳ)/Hf(Ⅳ) forms complexes with HSO_4^- and aspartic acid through S—O and C—O bonds, respectively. In the organic phase, P507 extracts Zr(Ⅳ)/Hf(Ⅳ) via bidentate coordination through P═O and P—O bonds. The P═O peak shifts from 1 201 cm^{-1} to 1 155 cm^{-1} upon metal loading, confirming coordination, while the P—O—H peak at 983 cm^{-1} shifts to 1 058 cm^{-1} with enhanced intensity, indicating cation exchange. The Zr/Hf-O peak at 890 cm^{-1} confirms metal transfer into the organic phase. Aspartic acid is also partially co-extracted by P507, evidenced by increased $-NH_3^+$ peak intensity at 1 543 cm^{-1}. The extent of aspartic acid transfer increases at lower sulfuric acid and higher aspartic acid concentrations. The preferential complexation of HSO_4^- and aspartic acid with Zr(Ⅳ) in the aqueous phase amplifies the stability differences between zirconium and hafnium complexes, enhancing the separation. However, excessive aspartic acid entering the organic phase at low acidity promotes zirconium co-extraction, decreasing $\beta_{Hf/Zr}$. The introduction of aspartic acid as an aqueous complexing agent in the P507-H_2SO_4 system achieves significant enhancement of Zr/Hf separation during both extraction and scrubbing, providing data and theoretical support for the development of greener zirconium-hafnium separation processes.

Key words: aspartic acid; P507-sulfuric acid; zirconium; hafnium; solvent extraction; scrubbing; enhanced separation

Received date: 2026-06-04 **Revised date:** 2026-07-13 **Accepted date:** 2026-07-14

Foundation item: Project(2023YFC2908102) supported by the National Key Research and Development Program of China

First author: Li Yang; Tel: +86-17724036646; E-mail: yli@gia.cas.cn

Corresponding author: Wang Yong; Tel: +86-010-82544848; E-mail: wangyong@ipe.ac.cn