

## 폐해수로부터 마그네슘의 분리·회수에 관한 연구

주창식·이경옥·정성욱·박홍재·나석은·정갑섭  
부경대학교 화학공학부·경기공업대학 청정생산기술과  
인제대학교 환경시스템학부·동명대학 공업화학과  
(2001년 8월 7일 접수; 2001년 10월 15일 채택)

## A Study on the Separation and Recovery of Magnesium from Waste Bittern

Chang-Sik Ju, Kyung-Ok Lee\*, Sung-Wook Jeong\*\*, Heung-Jai Park\*\*  
Seok-Eun Na\*\*\* and Kap-Seop Jeong\*\*\*

Division of Chem. Eng., Pukyong National University, Busan 608-737, Korea  
\*Dept. of Cleaner Prod. Tech., Kyonggi Inst. of Technology, kyonggi-429-450, Korea  
\*\*School of Environmental Science Engineering, Inje Univ., Gimhae 621-749, Korea  
\*\*\*Dept. of Ind. Chem., Tongmyong College, Busan 608-740, Korea  
(Manuscript received 7 August, 2001; accepted 15 October, 2001)

The characteristics of precipitation separation and solvent extraction separation of magnesium from the waste bittern were studied experimentally. In the result of precipitation separation, the size of magnesium hydroxide precipitated was not affected on pH, but decreased with increasing the precipitation temperature. The purity of magnesium oxide precipitated was increased with pH beyond pH 11. From the solvent extraction separation, the equilibrium extraction ratio of magnesium was increased with pH and temperature of extraction phase, the concentration of stripping phase, and with decreasing pH of stripping phase. The extractant of Aliquat 336 and Acid 810 mixture was more effective than that of DCH18C6 and D<sub>2</sub>EHPA mixture in the extraction separation of magnesium.

Key words : Waste Bittern, Recovery of Magnesium, Precipitation Separation, Solvent Extraction

### 1. 서론

산업의 발달로 인하여 각종 산업자원의 수요는 급격히 증대되고 있으나 활용 가능한 부존자원은 더욱 부족해짐에 따라 새로운 대체 자원의 개발이 현실적인 과제로 대두되고 있다. 이에 따라 함량부족 등으로 인해 지금까지는 이용가치가 없는 것으로 판단되었던 자원도 그 분리정제기술의 개발에 따라서 충분히 이용가능하게 되었고, 이에 관한 많은 연구도 진행중이다.<sup>1~6)</sup> 해수로부터의 소금제조 공정에서 배출되는 농축 폐해수에는 이용가능한 각종 미량성분들이 상당히 많이 용해되어 있고, 특히

마그네슘은 1,200ppm정도의 비교적 많은 양이 용존하여 있기 때문에<sup>1,2)</sup> 자원으로서의 회수 및 재활용 가능성이 상당히 높다.

마그네슘은 순도가 비교적 낮은 저급의 산화물 형태로서 점토 성분과 함께 내화벽돌이나 도가니, 유리 및 시멘트 등의 원료로 사용되거나 산성토양의 토질개량제로 사용되기도 하고, 해양오염에 따른 적조발생시 적조퇴치에 유용하게 응용될 수 있다. 또한 고순도의 산화마그네슘은 고무나 각종 합성수지의 충전제, 촉매 및 흡착제 등으로 사용되고, 고순도의 것은 제산제 등의 의약품으로 사용되고 있어 산업적 측면에서 자원활용도가 대단히 높다. 따라서 해외에서는 해수로부터 마그네슘을 회수하는 공정이 개발되어 실제 가동중에 있다.<sup>1)</sup> 그러나 우리나라에서는 해수로부터 기계염을 생산하고는 있지만 이

Corresponding Author, Kap-Seop Jeong, Dept. of Ind. Chem., Tongmyong College, Busan 608-737, Korea  
Phone : +82-51-620-3424  
E-mail : KS0903@yongma.tmc.ac.kr

공정에서 배출되는 많은 양의 농축 폐해수에는 마그네슘 이외에도 각종 유효성분이 상당량 포함되어 있음에도 불구하고 그 재활용성이 극히 낮은 실정이다. 이러한 농축 폐해수를 재활용하여 유효자원을 회수한다면 농축되지 않은 해수를 그대로 원료로 사용하는 것보다 훨씬 유리할 것은 말할 필요도 없다.

이에 본 연구에서는 소금제조 공정에서 배출되는 농축 폐해수를 원료로 사용하여 이의 분석을 통해 농축폐해수의 성분을 확인하고, 각 성분의 용해도 곡선 등의 자료와 알칼리 침전법에 의한 마그네슘 침전의 회수실험 결과로부터 고순도의 마그네슘 침전을 얻을 수 있는 실험적 최적 조건을 구하였으며, 각종 유기 추출제를 사용한 용매추출법에 의한 마그네슘의 회수실험을 행하여 이들 두 결과로부터 마그네슘 침전형식에 대한 각종 인자들의 영향과 추출분리 조작인자들의 영향을 비교 검토함으로써 마그네슘의 분리회수 기술에 대한 기초적 자료를 확보하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 알칼리 침전실험

각종 조작조건에서 알칼리를 사용하여 농축 해수로부터 마그네슘을 회수하는 알칼리 침전법에 의한 회수실험을 행하였고, 실험의 공정은 다음 Fig.1과 같이 구성하였다. 먼저 농축 폐해수를 탈탄산하여 용존하고 있는 이산화탄소를 제거하고, 미세침전 입자의 성장을 촉진함으로써 여과공정의 효율을 높이기 위해 seeding공정을 행한 다음 알칼리로서 수산화나트륨을 사용하여 각종 pH조건에서 침전을 생성시켰다. 침전공정을 거친 용액에 응집제로서 1g의 polyamide를 500ml의 물에 용해한 polyamide수용액을 0.5vol%의 농도로 첨가하여 수산화마그네슘 입자들을 응집시켜 여과가 효율적으로 이루어질 수 있도록 하였다. 침전응집을 시킨 후 진공흡인으로 여과하고, 증류수로 5회 세척하여 수산화마그네슘 침전을 얻었다. 얻어진 침전은 건조시킨 후 600℃의 전기로에서 소성시켜 산화마그네슘을 얻었으며, 회수된 입자는 JIS 규격에 의한 습식 분석법과 XRF (Shimadzu XRF-1700)를 사용하여 순도를 측정하였고, 또한 입자들의 형상과 크기는 전자현미경 (Hitachi S-2400)을 사용하여 측정하였다.



Fig. 1. Schematic diagram in recovering of magnesium from waste bittern.

### 2.2. 용매추출실험

농축 해수중의 용존 마그네슘을 유기 추출제를 사용하여 분리 정제하면 보다 높은 순도의 마그네슘을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 두 가지의 추출제를 각각 또는 혼합 사용하여 용매추출을 하였으며, 상호 상승효과도 고찰하였다.

실험에 사용된 추출장치는 전보<sup>45)</sup>와 동일하게 추출과 회수의 두 단계를 한 장치에서 동시에 행할 수 있고, 장치의 내구성이 우수한 것으로 알려진 것으로서, 두 장의 비기능성 다공질막을 지지막으로 사용하는 액막 추출기를 사용하였다. 유기 추출제로는 양이온계 추출제인 aliquat 336 (methyltrioctylammonium chloride)과 음이온계 추출제인 acid810을 같은 몰수로 혼합사용하거나, 30vol%의 D<sub>2</sub>EHPA(di-2-ethylhexylphosphoric acid)와 0.1mol%의 dicyclohexyl -18-crown -6(DCH 18C6 으로 약칭)를 혼합 사용하였으며, 두 경우 모두 유기용매는 kerosine을 사용하였다.

추출은 항온수조 속에서 일정온도로 유지되어 진행되었으며, 추출평형에 도달한 후 추출상과 회수상 중의 마그네슘 이온 농도를 분석하고, 분석된 마그네슘 농도로부터 추출율을 계산하여 공정변수가 추출율에 미치는 영향을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 농축폐해수의 분석

본 연구의 원료는 해수로부터 기계염을 제조하는 국내 A사의 농축 폐해수를 제공받아 사용하였으며, 먼저 농축 폐해수의 조성을 원자흡광분광광도계 (AA, Thermo Jarrell Ash AA-SCAN 1)와 ion meter (ISTEK, IMC-32)등으로 분석하였다. 동시에 농축 폐해수의 비중 및 pH를 비중계와 pH meter로 측정하였다.

AA, ion meter, pH meter 및 비중계를 사용하여 본 연구에서 원료로 사용한 농축 해수 중의 비중, pH 및 주요 성분들의 조성을 분석한 결과는 Table 1과 같으며, 표에서 나타난 바와 같이 본 연구의 주목적 성분인 Mg<sup>2+</sup> ion의 농도는 3.19eq/kg으로서, 주로 MgCl<sub>2</sub>의 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다.

Table 1. The properties of waste bittern used in study

properties or chemical species	measured value	properties or chemical species	measured value
pH	7.21	s.g(30℃)	1.243
NaCl(%)	5.14	Ca <sup>2+</sup> (eq./kg)	0.63
MgCl <sub>2</sub> (%)	15.18	Mg <sup>2+</sup> (eq./kg)	3.19
CaCl <sub>2</sub> (%)	3.38	K <sup>+</sup> (eq./kg)	0.81
KCl(%)	0.03	Na <sup>+</sup> (eq./kg)	0.88
CaSO <sub>4</sub> (%)	0.14	Cl <sup>-</sup> (eq./kg)	5.32
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (eq./kg)	0.02

이 농도는 약 192,000ppm의 해수에 해당하는 것으로,

일반 해수 중의  $Mg^{2+}$  ion 평균농도 1,290ppm보다 100배 이상 높은 것으로 나타났다. 따라서, 이 농축 해수를 원료로 이용하는 마그네슘 회수 공정은 일반 해수를 이용하는 공정보다 훨씬 효과적인 것으로 기대된다.

### 3.2. 침전실험

#### 3.2.1. 탈탄산

농축 폐해수 중에 이산화탄소 성분은  $HCO_3^-$ 나  $CO_3^{2-}$  이온 등의 형태로 존재할 수 있고, 이는 침전 공정에서 탄산염침전을 생성시킬 수 있어 목적제품의 순도저하의 원인이 될 수 있으므로, 침전공정 이전에 제거하고자 하였다. 즉 원료 폐해수에 황산을 첨가하여 pH를 4까지 증가시킴으로써 각종 탄산이온을 제거하고자 하였다.

Table 1의 농축 해수 분석 결과표에는 나타나 있지 않으나 미량으로 존재할지도 모르는  $HCO_3^-$  이온을 제거함으로써, 생성 산화마그네슘의 순도를 증대시키고자 탈탄산 조작을 행하였으나 이 공정을 시행한 경우와 시행하지 않은 경우의 최종 생성물인 산화마그네슘의 순도가 그다지 큰 차이가 나타나지 않았다. 이것은  $Mg^{2+}$ 가  $OH^-$ 와 반응시  $HCO_3^-$ 나  $CO_3^{2-}$ 과 경쟁적으로 반응할 수도 있으나 소성에 의한 MgO 제조시 가스화됨으로써 산화마그네슘의 순도에는 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 생각된다.

#### 3.2.2. seeding 조작

침전 공정에서 얻어지는 수산화마그네슘은 그 입자가 매우 미세하여 여과 공정에서 많은 문제를 야기시킬 수 있다. 이러한 문제를 방지하여 여과공정의 효율을 높이기 위해 미리 수산화마그네슘 침전을 제조하고 그 현탁액을 농축 폐해수에 첨가하여 수산화마그네슘의 입자성장을 촉진하고자 seeding 공정을 행하였다. 그 결과 seeding되는 수산화마그네슘의 양이 1mℓ 이하인 경우에는 생성되는 입자가 작고, 여과에도 악영향을 미쳤으나, 1mℓ 이상 seeding되는 경우에는 첨가용액의 핵작용으로부터 입자생성의 촉진과 함께 효과적인 여과조작이 가능하였다.

#### 3.2.3. 순도 및 입도분석

알칼리로서 NaOH 수용액을 사용하여 pH가 9, 10, 11, 12 등 여러 가지로 조정된 원료해수로부터의 침전공정을 행하고, 또한 침전 pH와 침전반응온도가 생성되는 수산화마그네슘 입자의 크기와 여과조작 및 산화마그네슘의 순도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 침전 반응온도를 달리하면서 침전반응을 행하였다. 제조된 수산화마그네슘 입자들의 형상과 크기는 전자현미경을, 산화마그네슘의 순도는

JIS 규격에 의한 습식 분석법과 XRF를 사용하여 각각 측정하였다.

침전공정을 거친 용액은 생성 침전에 의해 죽과 같은 상태가 되었으며, 최종 생성물인 산화마그네슘의 순도에 미치는 pH의 영향을 도시한 결과인 Fig.2를 보면 생성된 산화마그네슘의 순도는 pH가 증가할수록 증가하지만, pH가 11 이상이 되면 그 영향이 미미한 것으로 나타났다.

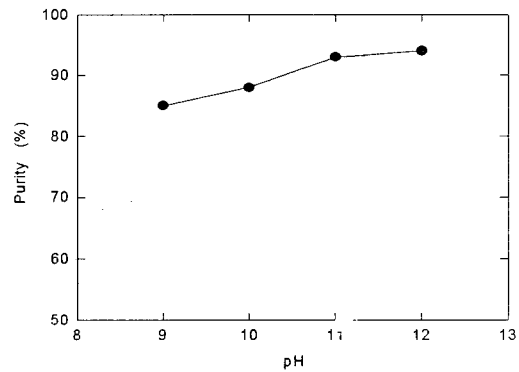


Fig.2. Effect of pH on the purity of MgO precipitated at 25°C.

그러나 pH가 증가하면 생성되는 산화마그네슘의 순도는 증가하지만 실공정 적용시에는 알칼리 비용이 급격히 증가하므로 경제적인 측면을 고려한 최적조건의 선택이 요구된다.

Fig.3에 생성되는 수산화마그네슘 입자의 평균 크기에 미치는 pH의 영향을 나타내었다. 이 도시를 보면, 입도 측정실험의 오차 범위를 감안한다면 본 연구의 범위에서는 pH변화에 따른 입자의 크기변화는 그다지 크지 않은 것으로 나타났다.

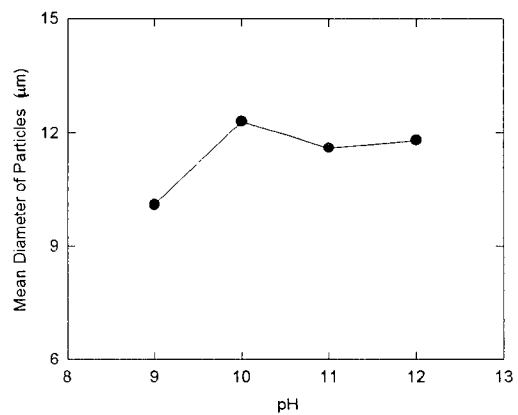


Fig.3. Effect of pH on the particle size of  $Mg(OH)_2$  precipitated at 95°C.

침전반응 온도가 생성되는 수산화마그네슘의 입자 크기에 미치는 영향을 조사한 결과인 Fig.4의 도시와 Fig. 5의 전자현미경 사진에 나타난 바와 같이 침전반응 온도가 증가할수록 생성되는 입자의 크기는 감소하는 것으로 나타났다. 즉 Fig. 4에 나타난 바와 같이 pH 11에서 침전반응의 온도가 상온인 25℃일 경우보다 고온인 95℃일 경우가 입자크기는 약 60%로 감소하였다. 이것은 결정성장에 대한 Myers의 이론을 따르는 결과로 보인다<sup>7,8)</sup>. 그러나 반응 온도에 따른 침전물의 여과조작의 효율은 온도 증가에 따라 오히려 더욱 용이하였다. 이는 침전반응 온도가 증가할수록 여과시에 침전물의 응집효과가 감소함으로써 생성되는 수산화마그네슘 입자의 표면이 여과에 유리한 방향으로 변화하기 때문인 것으로 생각된다.

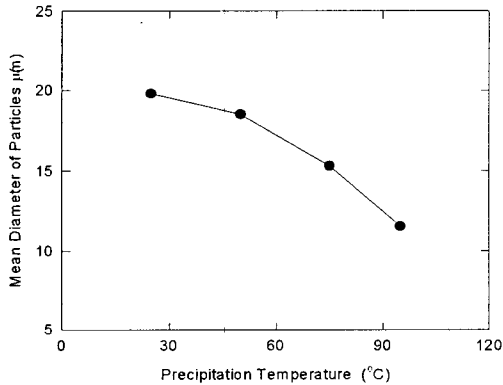


Fig. 4. Effect of temperature on the particle size of Mg(OH)<sub>2</sub> precipitated at pH 11.

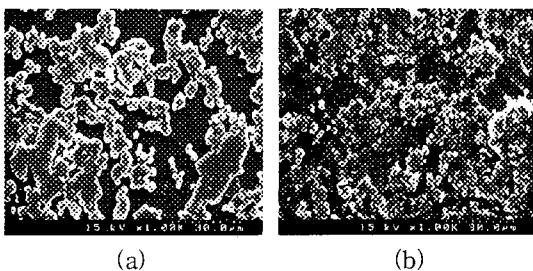


Fig. 5. SEM photos of Mg(OH)<sub>2</sub> particles precipitated at 25°C(a) and 95°C(b).

### 3.3. 용매추출실험

#### 3.3.1. 추출제의 영향

농축 폐해수 중에 용존하는 마그네슘 이온을 유기추출제로 분리·정제하여 고순도의 마그네슘을 얻을 목적으로, 몇 가지 유기 추출제를 혼합 사용하

여 상승효과를 얻는 방법으로 폐해수 중의 마그네슘 추출을 시도하였다.

추출제로는 양이온계 추출제인 Aliquat 336과 음이온계 추출제인 Acid 810을 같은 mol수로 혼합 사용하거나 이온반경이 0.65Å인 Mg<sup>2+</sup>과 유사한 크기의 동공반경을 갖는 crown ether 화합물<sup>12)</sup> DCH18C6 (0.1mol%)과 인산계 유기산인 D<sub>2</sub>EHPA(30vol%)를 혼합 사용하였고, 두 경우 모두 용매로는 kerosine을, 회수상으로는 0.01~1mol/l 농도의 황산 수용액을 사용하였다.

유기추출제에 의한 추출결과인 Fig. 6에 나타난 바와 같이, 추출 평형에 도달하는 시간이 100시간 정도로서 상당히 긴 것이 문제점으로 지적될 수 있으나, 추출율은 비교적 높게 나타났다. 이것은 전보<sup>3)</sup>에서 고찰한 바와 같이 본 연구에서의 농축 폐해수 중에는 Mg<sup>2+</sup>이온 이외에 많은 이온들이 상당히 고농도로 공존하기 때문에 추출상 중의 이온강도가 증가하나, 이온강도를 별도로 조정하지 않은 본 실험에서 이들 각종 이온들이 Mg<sup>2+</sup>이온과 경쟁적으로 추출반응에 관계하기 때문으로 생각된다.

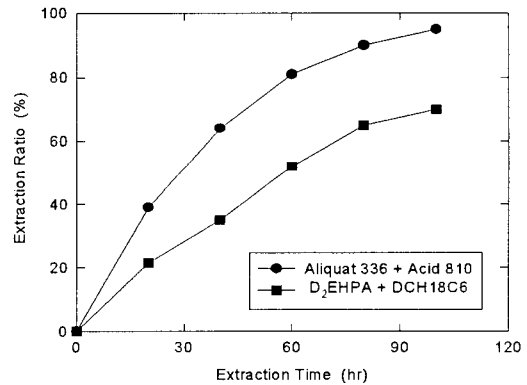
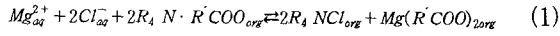


Fig. 6. Effect of extractants on the magnesium extraction from waste bittern.

또한 추출제로서 Aliquat 336과 Acid 810을 혼합 사용한 경우 그 평형 추출율은 95%에 달하여, 동일 조건에서 약 72%의 추출율을 보이는 DCH18C6과 D<sub>2</sub>EHPA를 혼합사용한 경우보다 효과적인 것을 확인할 수 있었다. 이것은 문헌<sup>9,10)</sup>에 의한 바와 같이 전자의 두 추출제를 혼합사용하면 고즙이나 기타 염수로부터 양이온과 음이온을 동시에 추출할 수 있고, 더욱이 원료 중 염소이온의 농도가 높은 경우 다음 반응(1)과 같이 양이온과 음이온을 동시에 분리추출함으로써 마그네슘의 회수뿐 아니라 폐해수를 이용한 담수화 가능성도 기대되어 본 연구에서의 농축 폐해수로부터 마그네슘의 회수에 더욱 효

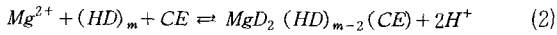
과적인 것으로 생각된다.



3.3.2. 추출 온도 및 pH의 영향

온도 5~35°C와 pH 2~8에서 D<sub>2</sub>EHPA와 DCH18C6을 추출제로 추출조작한 후 추출율을 측정하여 Fig.7에 도시하였다. 추출액의 pH가 증가할수록 평형추출율은 증가하였으나, 높은 pH범위에서는 그 증가속도가 감소하여 pH 7이상에서는 거의 영향이 없는 것으로 나타났다.

이것은 본 연구에서 추출제로 사용된 유기산과 crown ether의 혼합용액에 의한 추출기구는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있고<sup>13)</sup>,



이 경우 추출단계에서 산성추출제가 금속이온과 결합하면서 수소이온이 유리되고, 회수단계에서는 결합된 금속이온이 회수상 중의 수소이온과 다시 교환되므로 추출상의 pH가 높을수록, 회수상의 pH는 낮을수록 추출이 효과적으로 일어나기 때문으로 생각된다<sup>4)</sup>. 그러나 대개의 경우 추출상의 pH가 일정값 이상이거나 또는 회수액 중의 산 농도가 일정값 이상이 되면 추출에 영향을 미치지 않는다<sup>5)</sup>. 실제 해수의 pH가 약 7.0정도이므로 Fig.7의 결과로부터 해수의 pH를 별도로 조절하지 않아도 최적의 추출조건이 만족되는 것으로 볼 수 있다.

한편 추출온도에 따른 추출율 변화를 도시한 Fig.7에서 온도의 증가에 따라 Mg<sup>2+</sup>이온의 추출율이 증가함을 알 수 있다. 이는 온도의 증가에 따라 추출반응속도의 증가 뿐 아니라 용액중 화학종의 이동성 증가 및 추출상의 점도 감소 등에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 추출상으로 해수를 직접 이용하는 실제공정에서는 방대한 양의 해수 온도조절시 경제성을 고려하여야 할 것이다.

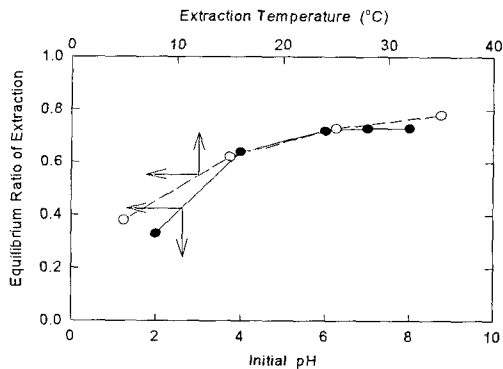


Fig.7. Effect of initial pH of extraction phase and of extraction temperature on the extraction of Mg<sup>2+</sup> ion from waste bittern.

3.3.3. 회수액 농도의 영향

회수액은 0.01~1mol/l 농도의 황산 수용액을 사용하였는데 평형추출율에 미치는 영향은 Fig.8에서와 같이 회수액 일정농도까지는 농도의 증가에 따라 추출율이 증가하였으나 그 이상이 되면 회수액의 산도가 추출에 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다. 이것은 식 (2)와 같은 추출반응에서 회수시 Mg<sup>2+</sup>이온이 수소이온과 교환되고, 이 수소이온의 발생에 따라 낮은 pH에서는 회수상의 산농도가 일정해질 때까지 효과적인 추출이 일어나지만 회수액 중의 산농도가 일정한 값 이상이 되면 추출에 영향을 미치지 않기 때문<sup>4,5,9)</sup>인 것으로 생각된다.

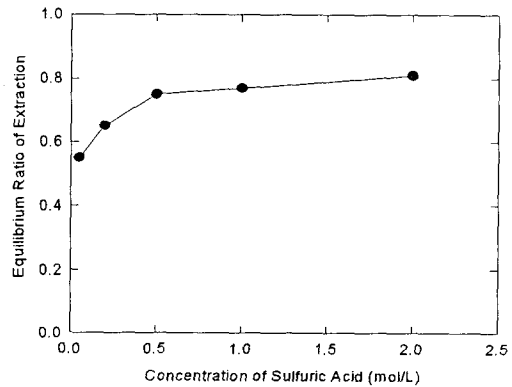


Fig.8. Effect of concentration of stripping solution, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on extraction of Mg<sup>2+</sup> ion from waste bittern at 25°C.

4. 결론

일반 해수보다 마그네슘 함량이 100배 이상으로 농축된 폐해수로부터 마그네슘의 분리·회수에 대한 본 연구의 결과, 침전분리 실험으로부터 수산화 마그네슘의 입자크기는 pH에는 크게 영향을 받지 않았으나 침전반응 온도가 증가할수록 입자의 크기는 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나 산화마그네슘의 순도는 일정 pH이하에서는 pH증가에 비례하여 증가하였으나 pH 11이상에서는 그다지 영향이 크지 않은 것으로 나타났다. 추출분리 실험결과 추출액의 pH와 추출온도가 증가할수록 추출율이 증가하였으며, 회수액인 황산의 농도가 1mol/l 이하에서는 회수액의 농도 증가에 따라 추출율이 증가하는 것으로 나타났다. 혼합 추출제로서 Aliquat 336과 Acid 810을 혼합 사용하여 마그네슘을 추출한 경우 평형 추출율은 95%정도로서, DCH18C6과 D<sub>2</sub>EHPA를 혼합사용한 경우보다 높아 더 효과적인 것으로 나타났다.

### 감사의 글

본 논문은 2000년도 산학연 컨소시엄사업 지원에 의한 연구의 일부로서, 지원기관에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- 1) Kirk-Othmer, 1981, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.16, 281pp.
- 2) 日本海水學會, 1994, Sea Water, It's Property and Technology, 30pp.
- 3) Rabadzhieva, D., K.Ivanova, Khr.Balarev and D.Trendafilov, 1997, Production of Magnesium Hydroxide from Residual Natural Brine When Extracting Salt from Seawater, Russian J.of App. Chem., 70(3), 358-363.
- 4) Ju, C.S., H.G.Lee and K.S.Jeong, 2001, 지지막을 이용하는 액막추출기에 의한 합성해수 중의  $Sr^{2+}$  이온 분리, J.of the Korean Environ. Sci. Soc., 9(6), 517-522.
- 5) Ju, C.S., J.K.Cheon and H.D.Ha, 2000, 지지막을 이용하는 회분액막 추출기에 의한 수용액중의 아연이온 분리, HWAHAK KONGHAK, 38(1), 13-18.
- 6) Greben, V.P., N.Ya.Pivovarov and I.G.Rodzik, 1998, Complex Treatment of Sea Water by Dialysis, Russian Journal of App. Chemistry, 71(6), 975-978.
- 7) Nielson, A., 1964, Kinetics of Precipitation, Mac-Millan Co., New York, 108pp.
- 8) Randolph, A. and M.A.Larson, 1971, Theory of Particulate Process, Academic Press, London, 102pp.
- 9) Lo, T.C., M.H.I.Baird and C.Hanson, 1983, Handbook of Solvent Extraction, John Wiley & Sons, New York, 736pp.
- 10) Kim, J.H., 1990, 리테이움을 분리회수하는 Process의合成 大板大學 大學院. 16pp.
- 11) Jeong, K.S., 1993, 킬레이트형 추출제에 의한 Cu의 추출속도에 관한 연구, 부산대학교 대학원, 5pp.
- 12) Bryan, S.A., W.J.McDowell, B.A.Moyer, C.F.Baes Jr. and G.N.Case, 1987, Spectral Studies and Equilibrium Analysis of the didodecylnapht-halenesulfonic acid, dicyclohexano-18-crown-6,  $Sr^{2+}$  Extraction System, Solv.Extr. and Ion Exch., 5(4), 717.
- 13) Ramadan, A. and P.R.Danesi, 1988, Transfer rate and Separation of  $Sr^{2+}$  and  $Cs^{2+}$  by supported liquid membranes utilizing synergised crown ether carriers, *ibid.*, 6(1), 157.