

交番流におけるナノバブル/界面活性剤混合液の洗浄効果の検討*

牛田 晃臣^{*1}, 長谷川 富市^{*2}, 天木 桂子^{*3}, 中島 俊之^{*4}, 高橋尚幸^{*5}, 鳴海 敬倫^{*6}

Investigation on Washing Effects for Nano-Bubble/Surfactant Mixtures in an Alternating Flow

Akiomi USHIDA^{*1}, Tomiichi HASEGAWA, Keiko AMAKI,

Toshiyuki NAKAJIMA, Naoyuki TAKAHASHI and Takatsune NARUMI

^{*1} Venture Business Laboratory, Niigata University
8050, Ikarashi-2, Nishi-ku, Niigata-shi, 950-2181, JAPAN

Laundry wastewater is known to contribute to water pollution, and the need to reduce the amount of detergents used is recognized. Extensive research has focused on the washing effects of micro-bubbles and nano-bubbles, and mechanical work has been found to account for 50% of the washing effect. In the present research, a water/nano-bubble mixture and several types of surfactants were investigated in an alternating flow system. The nano-bubble water achieved a washing rate of about 5% greater than that of ion exchanged water. In addition, nano-bubbles mixed with an aqueous solution of surfactant exhibited a washing rate that depended on the ionization of the surfactant: the mixture of nano-bubbles and anionic surfactant exhibited a washing rate that was 10% higher than that of aqueous anionic surfactant solution without nano-bubbles. As measured by the du Noüy method, the surface tension of nano-bubble water and anionic surfactant/nano-bubble mixtures were lower than that of water and aqueous anionic surfactant solution, respectively. These results provide evidence of an enhanced washing effect for nano-bubble mixtures.

Key Words : Nano-Bubble, Surfactant Solutions, Alternating Flow, Washing Effect, Surface Tension

1. 結論

近年、洗濯洗浄の廃液がもたらす水質汚染が社会問題となっており、洗浄水や洗剤使用量低減の必要性が広く認識されている。このような状況下にあつて、洗浄に大きな役割を果たす機械的作用の重要性がたびたび指摘され、多くの研究が行われてきた。Kashiwa ら⁽¹⁾は、洗浄力に関係する諸要因を検討し、通常の洗濯機に相当する攪拌回転数 100~150 rpm では、流動による機械的作用と洗剤の化学的作用の洗浄に占める割合はそれぞれ 50% ずつであり、5~40℃の範囲では温度による影響は 10% 以内であるとし、機械的作用の重要性を指摘している。その中でも、Hasegawa ら⁽²⁾は、円管内に設置した汚染布に垂直流を当てて流れの向きを交互に変えることができる装置を開発し、高い洗浄効果が得られることを見出した。しかし、この装置はかなり大がかりなものであり実用には不向きであった。この装置の改良型として、Karasawa ら⁽³⁾は、交番流を使用することで上記装置を小型化し、かつ、Hasegawa ら⁽²⁾と同程度の洗浄効果を得ることに成功している。また、近年、環境負荷低減の観点からマイクロバブルやナノバブルを水質改善や半導体の洗浄に用いる研究が行われている⁽⁴⁾。そこで、本研究では、上記の交番流装置とナノバブル水を組み合わせることで、ナノバブル水を洗濯洗浄に用いて、ナノバブル水の洗浄効果を検討することを目的とする。

* 原稿受付 2011 年 1 月 25 日

^{*1} 正員, 新潟大学 ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー (〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐 2 の町 8050 番地)

^{*2} 正員, フェロー, 新潟大学 工学部 (〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐 2 の町 8050 番地)

^{*3} 岩手大学 教育学部 (〒020-8550 岩手県盛岡市上田三丁目 18 番 8 番地)

^{*4} (株) 大広エンジニアリング 技術部 環境課 (〒733-0035 広島県広島市西区南観音 7 丁目 13 番 14 号)

^{*5} 新潟大学大学院 自然科学研究科 (〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐 2 の町 8050 番地)

^{*6} 正員, 新潟大学 工学部 (〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐 2 の町 8050 番地)

E-mail: akiomiushida@gs.niigata-u.ac.jp



2. 主な使用記号

C	: 洗浄液の界面活性剤濃度 [ppm]
D	: 繊維の隙間 [μm]
F	: 電子天秤が検出する力 [N]
g	: 重力加速度 [m/s^2]
h_1-h_2	: 引き上げられた液体の高さ [mm]
K	: 吸収係数 [-]
L^*	: 明度指数 [-]
Q	: 流量 [l/min]
Re	: レイノルズ数($=\rho DV/\mu$) [-]
R	: 表面反射率 [%]
r_1	: リングの外半径 [mm]
r_2	: リングの内半径 [mm]
S	: 散乱係数 [-]
T	: 試験流体の温度 [$^{\circ}\text{C}$]
V	: 繊維通過時の平均流速 [m/s]
α	: 洗浄率 [%]
μ	: 試験流体の粘度 [Pa.s]
ρ	: 試験流体の密度 [kg/m^3]
σ	: 表面張力 [mN/m]

3. 実験条件

3・1 交番流式洗浄装置

実験装置の全体図を図1に示す。洗浄部は、内径 50 mm、外径 60 mm、長さ 160 mm の円筒（材質：アクリル）の両端をメッシュにより区切った形状となっている。メッシュは高密度ポリエチレン製であり、円筒両端に設けた 100 mm×100 mm フランジ部分とフランジと同径のアクリル板によって挟まれている。このメッシュで区切られたアクリル円筒内に被洗浄物を入れ洗浄する。ここで、交番流とは、Karasawa らの報告⁽³⁾と同様の定義であり、往復運動による流れのことを指し、被洗浄物に変形効果を与える他に、被洗浄物内を洗浄液が貫通する貫流効果を与える流れのことである。交番流は、デジタル液送ポンプ（ヤマト科学(株) 7592-20 型）により実現し、ポンプは2本のシリコンチューブを介して流路に連結されている。

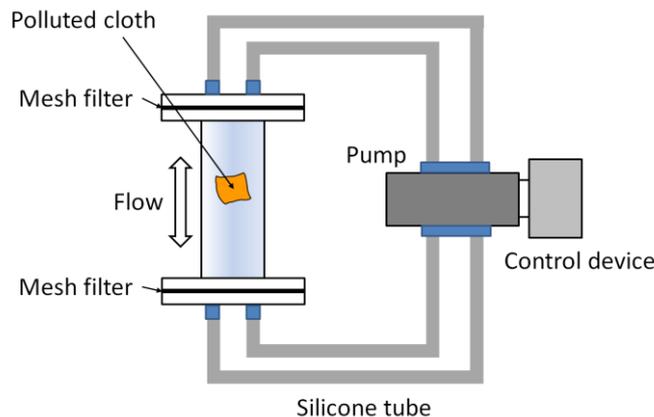


Fig.1 Experimental procedure of alternating flows

3・2 汚染布

人工汚染布は、汚れの種類や繊維基質、付着方法などの異なる様々なものが世界各国で開発され使用されている。本研究では、Okumura ら⁽⁶⁾のたんぱく質・脂質複合の湿式人工汚染布を用いた。この人工汚染布は一定の条件下で天然汚染布と良い相関性が認められており、JIS C 9606-1993 電気洗濯機の洗浄試験用汚染布にも指定されている。この汚染布は、たんぱく成分としてゼラチンを用いており、汚れ成分を強力な乳化・分解装置により水中に分散させた汚染浴中に綿布を浸漬して調整している。本研究で使用した汚染布は、いわゆる、水分散媒法人工汚染布である。汚染布の成分を表 1 に示す。なお、汚染布の繊維の隙間 D は正方形で近似され、約 40 μm である。

Table 1 Schema of a polluted cloth

organic	Fat	oleic acid	28.3%
		triolein	15.6%
		cholesterol	1.6%
		liquid paraffin	2.5%
		squalene	2.5%
		oleic cholesterol	12.2%
	protein	gelatin	7.0%
mineral		clay	29.8%
		carbon black	0.5%

3・3 洗浄液

本研究では、洗浄液として蒸留装置 (株式会社アドバンテック; GSR-200) を用いて作製したイオン交換水 (以下、単に水と呼ぶ。), 水に対し体積分率 1%の空気を高速旋回 (図 2(a),(b)) にて混合した水 (以下、ナノバブル水と呼ぶ。) と一般的な洗浄液の主成分⁽⁶⁾である 3 種類の界面活性剤水溶液: Polyoxyethylene (23) lauryl ether (以下, AE), Benzalkonium chloride (以下, BC), Laurylbenzene sulfonic acid sodium salt (以下, LAS) とナノバブル水を混ぜた洗浄液の計 5 種類を用いた。表 2 に標準比重計と内径 3 mm の細管粘度計によって測定した液温 $T=20^{\circ}\text{C}$ の場合の水とナノバブル水, 界面活性剤水溶液の物性値を示す。また, Amaki ら⁽⁶⁾や Ushida ら⁽⁷⁾によって, 本研究で使用した界面活性剤水溶液はニュートン粘性を示すことが報告されており, 本研究で用いる洗浄液は水と同じ密度, 粘度であることが分かっている。c.m.c は臨界ミセル濃度を意味し, この値以上では界面活性剤は球状ミセルと呼ばれる凝集構造を形成することが知られている⁽⁶⁾。また, 界面活性剤は水溶液中で極性を有することが分かっている^{(6),(8)}。本研究で用いた界面活性剤の分類は, 非イオン系として AE, 陽イオン系として BC, 陰イオン系として LAS である。なお, 比較のために, 水のみと界面活性剤水溶液のみの洗浄実験も行った。また, ナノバブル水の作製には, ナノバブル発生装置 (株式会社大広エンジニアリング; HANDS-S-10) を用いた。図 2(c)にナノ粒子解析装置 (日本カンタム・デザイン株式会社; NanoSight LM10-HS) を用いて測定した粒径分布を示す。気泡の平均粒径は 80 nm であり, マイクロサイズ以上の気泡が存在していないことが分かる。

Table 2 Properties of test liquids

Test liquids	Density $\times 10^3 [\text{kg}/\text{m}^3]$	Viscosity $\times 10^{-3} [\text{Pa} \cdot \text{s}]$	M. W. [-]	c.m.c [ppm]
water	1.00	1.00	-	-
nano-bubble water	0.99	1.00	-	-
AE	1.00	1.00	1199.5	100
BC	1.00	1.00	354.0	400
LAS	1.00	1.00	348.5	150

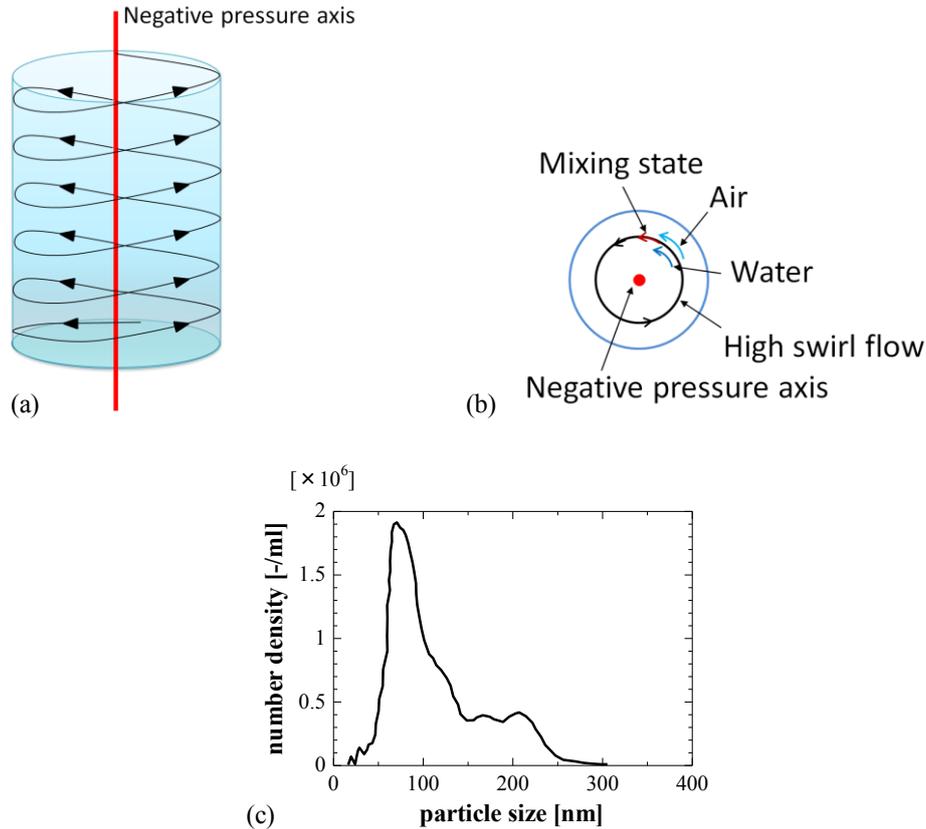


Fig.2 Schema of (a)swirl flow, (b)mixed nano-bubble/water, and (c)number density plotted against particle size

3・4 実験条件

実験条件として、ナノバブル水の場合、すすぎ洗いを想定し、洗浄時間 8 min, 流量 $Q=0\sim 20$ l/min, 流れの切り替え時間 10 sec とした。ナノバブル/界面活性剤混合液の場合、一般的な衣類の洗濯洗浄時の流れのレイノルズ数 Re が 150~200 程度であることを考慮し、同程度の範囲になるように流量を $Q=14$ l/min (隙間通過時の平均流速 $V=4.0$ m/s, $Re=160$ である) とし、洗浄時間と流れの切り替え時間は、ナノバブル水の場合と同様にした。このとき、加える洗浄液の濃度 C を 0 から c.m.c の 2 倍程度 (300ppm~800ppm) の範囲で変化させる。これは洗濯洗浄時の一般的な洗浄液の濃度の範囲である。実験装置の容量が 1.0 l であり、空気が混入しないようにして洗浄液で満たす。また、洗浄後、蒸留水に 7 min 浸した後 1 日程度室内で乾燥させる。その後、従来の研究⁽³⁾で用いられている手法を用いて洗浄率 α を算定する。

3・5 洗浄率の算定

乾燥後の汚染布を以下のようにして洗浄率 α を算出する。実験における洗浄値の算定のため、色差計 (日本電色工業株; nR-1) を使用し、洗浄前と洗浄後の明度指数 L^* を測定する。次いで、洗浄率 α を次のように算出した。明度指数 L^* から表面反射率 R を式(1)のように求める。

$$R = \left(\frac{L^* + 16}{116} \right)^3 \tag{1}$$

次に、式(1)を Kubelka-Munk の式⁽⁹⁾に代入して式(2)を得る。

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \tag{2}$$

ここで、 K は吸収係数、 S は散乱係数である。次に、汚染前の白布の反射率 R_0 、洗浄前の汚染布の反射率 R_s 、洗浄後の反射率 R_w を測定し、式(2)により、 $(K/S)_0$ 、 $(K/S)_s$ 、 $(K/S)_w$ を求め、洗浄率 α を式(3)により求めた。

$$\alpha = \frac{(K/S)_s - (K/S)_w}{(K/S)_s - (K/S)_0} \tag{3}$$

なお、図3に示すように、洗浄率の測定において（例として、水の $Q=10.0$ l/min, $T=16^\circ\text{C}$ を示す.），表裏の測定回数を 50 点ずつと 3 点ずつの場合の結果で平均値に差がないため（t-検定; $P=0.394 > 0.05$ ），実験では表裏 3 点ずつで測定を行うこととし平均値を求めた。このことは従来の報告でも検証されており，Karasawa ら⁽³⁾は汚染布 1 枚について計 6 点で評価をしている。本研究もこれに従い表裏 3 点ずつ計 6 点とした。

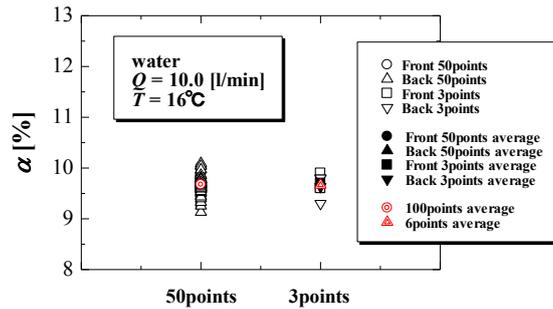


Fig.3 Differences between measured 50 points and 3points.

4. 実験結果

4・1 ナノバブル水の洗浄実験

図4にナノバブル水の洗浄実験結果を示す。比較のために水のみの洗浄結果も示す。流量を上げていくと洗浄率が上がっていく点は、蒸留水とナノバブル水とで同じ傾向を示したが、ナノバブル水の場合は、水と比べ約5%の洗浄率向上となった。つまり、ナノバブル水には、水と比べ高い洗浄効果を有することになる。なお、各流量に対して測定回数は6回であるが、本実験で使用したすべての流量で t-検定を行い P 値の最大値が $P_{max}=0.0332$ であり有意水準5%として、すべての流量で差に有意性が確認できた。

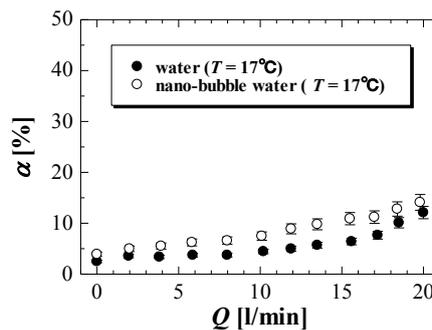


Fig.4 Washing rate, α , vs. flow rate, Q , for water and nano-bubble water

4・2 ナノバブル/界面活性剤混合液の洗浄実験

図5(a)~(c)にナノバブル/界面活性剤混合液の洗浄率結果を示す。比較のために、界面活性剤水溶液のみの洗浄率も示す。AE と BC の場合、ほとんど変化はなくナノバブル混合の効果は見られなかった（図5(a)(b)）。LAS の場合、他の界面活性剤とは異なり、最大で約10%の洗浄率向上となった（図5(c)）。なお、t-検定により測定した範囲の濃度における P 値の最大値は $P_{max}=0.0153$ であり、すべての濃度において差に有意性があることを確認している。

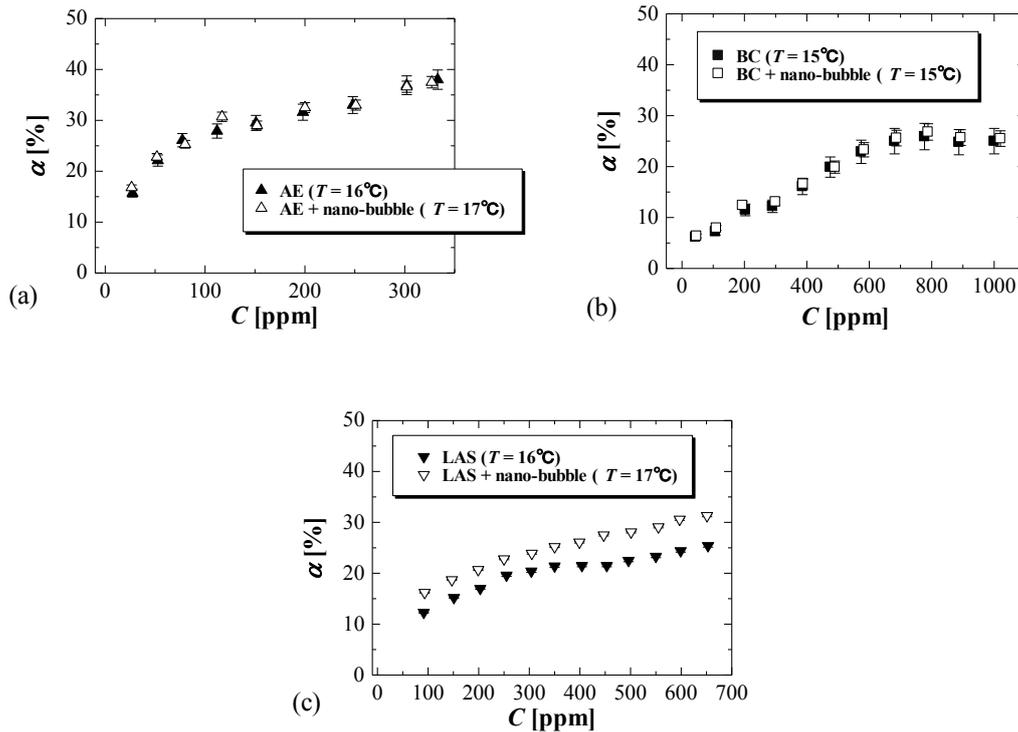


Fig.5 Washing rate, α , plotted against concentration, C , for (a)AE, (b)BC, and (c)LAS

5. 表面張力

5・1 リング法

従来の研究において、洗浄率と表面張力には対応関係があることが分かっており、洗浄率が上昇すると表面張力が減少するとされている⁽³⁾。そこで、ナノバブル混合による洗浄率の上昇を検証するため、リング法 (du Noüy 法) を用いて表面張力を測定した。リング法とは、電子天秤に吊るした円環を下げ、液体と円環の下端面が接触した状態から徐々に円環を引き離していく測定手法である。本研究で用いた表面張力測定装置を図 6(a)に示す。真鍮製の円環 (外半径 $r_1=7.75$ mm, 内半径 $r_2=7.50$ mm), 引き上げに使う糸, 引き上げに要した力を測定する電子天秤 (株式会社A&D; GR-200), 試験流体を入れるためのシャーレ, z 軸ステージから構成される。測定は、シャーレ内を試験流体で満たし、z 軸ステージに乗せる。z 軸ステージを上昇させて液面と円環を接触させる。このときの z 軸ステージのスケール値 h_1 を読み取る。次に、z 軸ステージを徐々に下降させる。すると、円環下端面に付着した液膜が次第に引き延ばされ図 6(b)のようになり、やがて破断する。このときの電子天秤の最大値 F とそのときの z 軸ステージのスケール値 h_2 を読み取る。このとき、 h_1-h_2 が引き上げられた液体の高さになる。ここで、力のつり合いを考えると、液体が円環に作用する力 F は、円環に引き上げられている液体に作用する重力による力と液体の表面張力の合力と釣り合うので、式(4)となる。

$$F = 2\pi(r_1 + r_2)\sigma + \pi(r_1^2 - r_2^2)\rho g(h_1 - h_2) \quad (4)$$

ここで、 σ は表面張力、 ρ は液体の密度、 g は重力加速度であり、式(4)より、式(5)を得る。

$$\sigma = \frac{F}{2\pi(r_1 + r_2)} - \frac{\rho g(r_1^2 - r_2^2)(h_1 - h_2)}{2} \quad (5)$$

上式を用いて、本研究で使用した液体の表面張力を測定した。

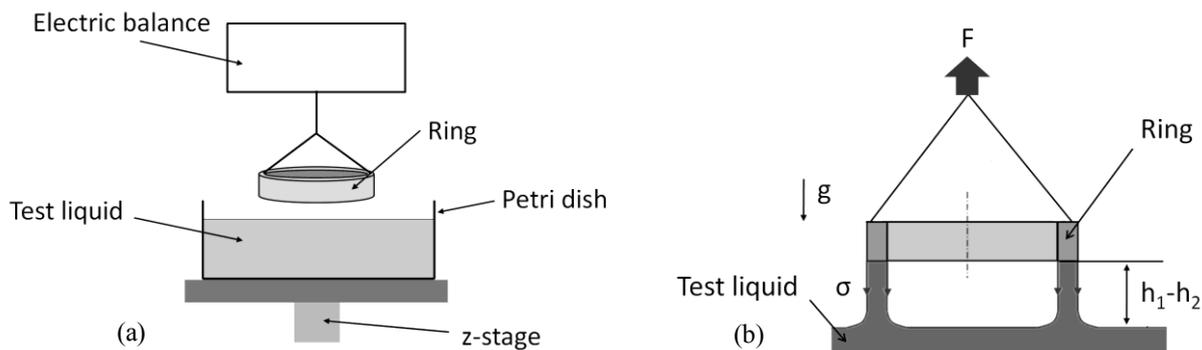


Fig.6 Schematic image of (a)experimental apparatus and (b)measuring surface tension

5・2 表面張力測定結果

図 7(a)~(c)に表面張力測定結果を示す。縦軸に表面張力 σ ，横軸に界面活性剤水溶液の濃度 C としている。各図の $C=0$ は、水とナノバブル水の表面張力を表している。水の表面張力が 68 mN/m であり、ナノバブル水の表面張力が 63 mN/m であった。ナノバブル水の方が低い表面張力を示し、約 10%減少した。これは、ナノバブル水の洗浄率が水の場合よりも上昇したことと対応する結果である。次に、AE と BC の結果 (図 7(a)(b)) を見ると、ナノバブル混合による変化は見られなかった。しかしながら、LAS の結果 (図 7(c)) では、LAS のみの場合と比べ、約 10%の差を示しナノバブルを混合したことにより表面張力が低くなった。以上の結果は洗浄実験の結果と対応するものであり、ナノバブル水とナノバブルと LAS の混合液の洗浄率向上を裏付けるものである。

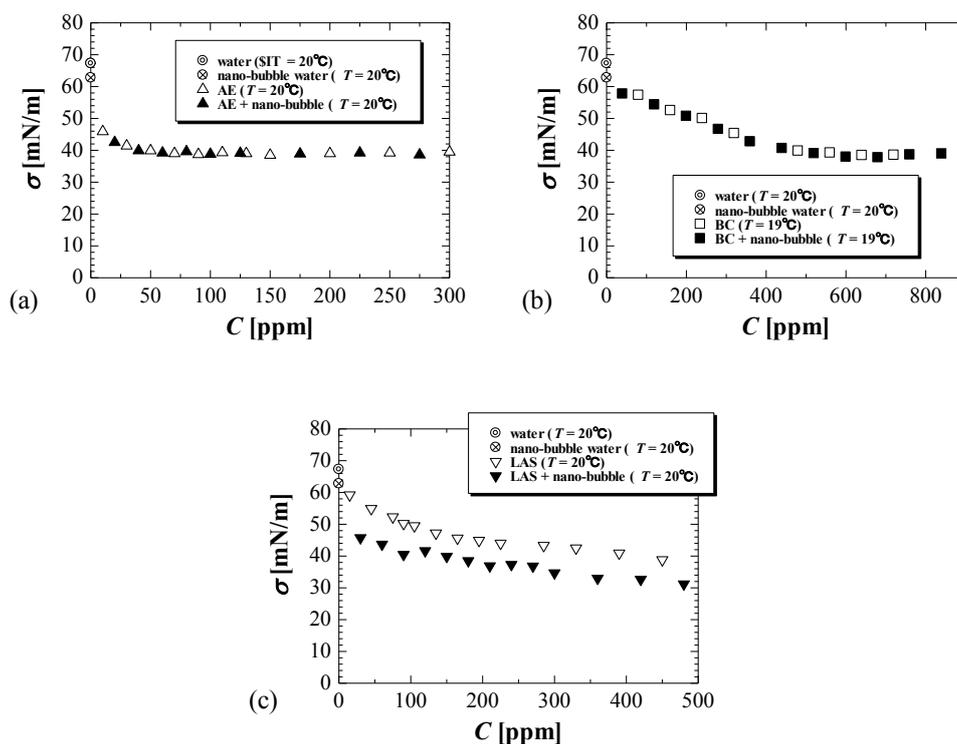


Fig.7 Experimental results of surface tension for (a)AE, (b)BC, and (c)LAS

6. 考察

ナノバブル混合により、水と LAS において洗浄率の上昇する効果が得られ、表面張力の測定においても水と LAS では、表面張力の減少が確認され、従来の報告⁽³⁾の通り、洗浄率の向上が見られた液体で表面張力の減少と

なり、対応する結果を得た。また、ナノバブルと 3 種類の界面活性剤 (AE, BC, LAS) との混合液では、界面活性剤の種類によって異なる結果となった。本研究で用いた界面活性剤は、分子量, c.m.c や球状ミセル形成などに大きな違いがない⁽⁶⁾。しかしながら、Maoming ら⁽¹⁰⁾や Hampton ら⁽¹¹⁾は、ナノバブルが作用する界面において、ナノバブルの極性が重要であると報告している。そこで、本研究においてもナノバブルと界面活性剤の極性の観点から、洗浄率の違いについて考察を行う。ナノバブルは液中で負の電荷を持つことが、Wu ら⁽⁴⁾と Cho ら⁽¹²⁾により報告されている。前述の通り、AE は水溶液中で極性を持たない非イオン系、BC は水溶液中で正の電荷を持つ陽イオン系、LAS は水溶液中で負の電荷を持つ陰イオン系界面活性剤である。まず、AE のみとナノバブル/AE 混合液について考える。図 8(a)(b)に考察の模式図を示す。汚れは負に帯電しており、その周囲は正の電荷が過剰の状態である。これは、電気二重層として広く知られている⁽¹³⁾。このとき、AE のみの洗浄の場合、AE は電氣的に中性であるため電氣的な影響を受けない。ナノバブル/AE 混合液の場合、ナノバブルは負の電荷を有するため、ナノバブルの電気二重層と汚れの電気二重層の正の電荷に電氣的な反発力が発生する。しかし、AE 自体は極性を持たないため、ナノバブルと電気二重層との干渉の影響を受けず、汚れに対する効果に変化がないと考えられる。実際、このことは実験結果 (図 5(a)) と一致する。次に、BC について考える。図 9(a)(b)に考察の模式図を示す。BC のみの場合、BC の持つ正の電荷と電気二重層の正の電荷は反発することになる。しかし、BC 自体は界面活性剤であり、親水基と疎水基を有している。この疎水基の作用により汚れに近づくと考えられる。ナノバブル/BC 混合液の場合、ナノバブル/AE 混合液と同様に考えて、BC 分子がナノバブルの電気二重層と汚れの電気二重層が干渉し合う場所に存在するが電氣的に反発力を受けることに変わりはなく、汚れ周辺の BC の挙動に BC のみの場合と違いはないと考えることが妥当である。最後に、LAS について考察する。図 10(a)(b)に模式図を示す。LAS のみの場合、電気二重層に引き寄せられる作用と疎水基の作用により LAS は汚れに作用する。ナノバブル/LAS 混合液の場合、ナノバブルの電気二重層と汚れの電気二重層との干渉により、汚れ近傍の LAS 濃度が部分的に上がると考えられる。この作用によって、混合液の方が LAS のみの場合よりも洗浄率が向上したと考えられる (図 5(c))。以上のことから、ナノバブルと陰イオン系の界面活性剤を組み合わせることによって、洗浄の機械的作用の点から、洗浄率向上や界面活性剤使用量を減らすことができると考えられる。

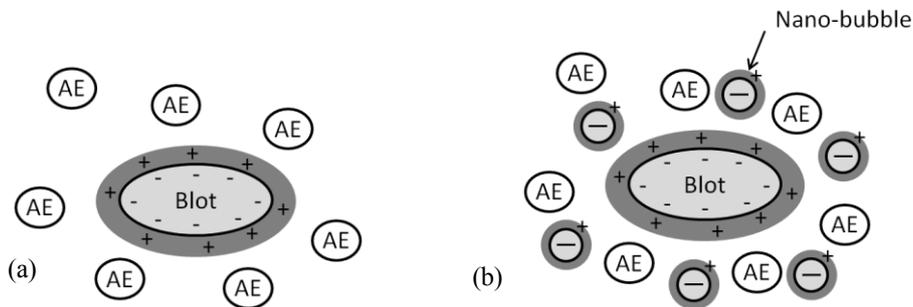


Fig.8 Electric double layer and (a)only AE and (b)mixed nano-bubble/AE liquids

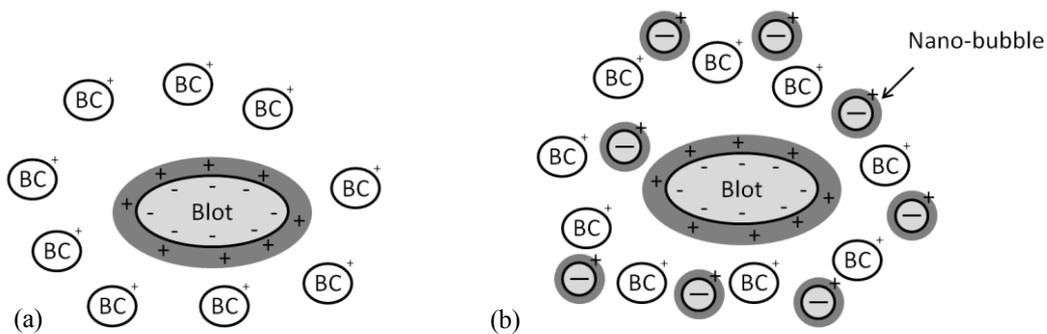


Fig.9 Electric double layer and (a)only BC and (b)mixed nano-bubble/BC liquids

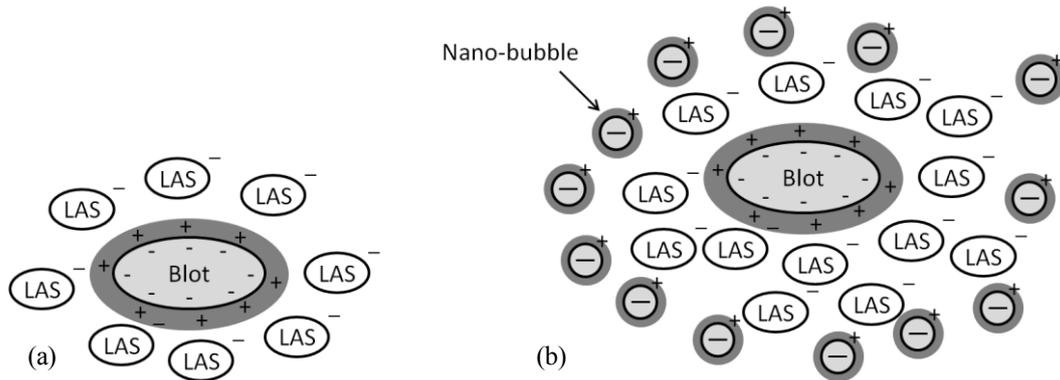


Fig.10 Electric double layer and (a)only BC and (b)mixed nano-bubble/BC liquids

7. 結論

本研究では、交番流式洗浄装置におけるナノバブル水とナノバブル/界面活性剤混合液の洗浄試験を行い、洗浄率を測定することで以下の結論を得た。

- [1] 粒径 80 nm のナノバブルを水に混入したナノバブル水において、水と比べ 5% ほどの洗浄率の向上となった。これは、表面張力測定によりナノバブル水の表面張力が水と比べ 10% 程度減少したことに対応し、ナノバブル水の洗浄効果を示すものである。
- [2] ナノバブル/界面活性剤混合液では、界面活性剤の極性により異なる結果となった。非イオン系の AE と陽イオン系の BC では洗浄率、表面張力は変わらず、陰イオン系 LAS では約 10% の洗浄率向上を達成した。また、表面張力は、約 10% の低くなった。この結果は、陰イオン系の洗剤にナノバブルを混合することで環境負荷の少ない洗濯洗浄を行うことができる可能性を強く示唆するものである。

謝辞

本研究を進めるにあたり、実験装置の作製・改良、および、実験にご協力頂いた新潟大学 技術職員 萱場龍一氏、富山高等専門学校 国際教育センター 梅伸司教授、新潟大学 流体工学研究室 内山広成氏に深く感謝致します。また、本研究の一部は、財団法人 佐々木環境技術振興財団 試験研究費（平成 22 年度）の助成によって行われました。ここに記して深く謝意を表します。

文献

- (1) 柏一郎, 平林隆, 角田光雄, 大陽洋一, "洗浄に関する研究(第 16 報, 洗浄における物理化学作用と機械作用)," 油化学, Vol.20, No.5, (1971), pp.304-309.
- (2) 長谷川富市, 鳴海敬倫, 近野正昭, 多田千代, "洗液の交番流による洗浄法の開発," 油化学, Vol.36, No.6, (1987), pp.418-425.
- (3) Karasawa, M., Hasegawa, T., Komaki, M. and Narumi, T., "Washing Method by Introducing Air into an Alternating Flow System," *Journal of Oleo Science*, Vol.55, No.10, (2006), pp.521-527
- (4) Wu, Z., Chen, H., Dong, Y., Mao, H., Sun, J., Chen, S., Craig, V.S.J. and Hu, J., "Cleaning using nanobubbles: Defouling by electrochemical generation of bubbles," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.328, No.1, (2008), pp.10-14.
- (5) 奥村統, 徳山清孝, 阪谷武信, 卷田康生, "新しい人工汚こう布に関する研究(第 1 報, タンパク質を配合した人工汚こう布の汚こう組成及び調製方法の研究)," 油化学, Vol.30, No.7, (1981), pp.432-441.
- (6) Amaki, K., Hasegawa, T. and Narumi, T., "Drag Reduction in the Flow of Aqueous Solutions of Detergent through Mesh Screens," *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol, Jpn)*, Vol.36, No.3, (2008), pp.125-131.
- (7) Ushida, A., Hasegawa, T. and Narumi, T., "Drag reduction for liquid flow through micro-apertures," *Journal of*

Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol.165, No.21-22, (2010), pp.1516-1524.

- (8) Ushida, A., Hasegawa, T., Kudou, S., Kawami, M., Uchiyama, H. and Narumi, T., "Measurement of Thrusts and Estimation of Elastic stresses of Liquids Passing through Micro-Orifices," *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol, Jpn)*, Vol.38, No.4-5, (2010), pp.215-221.
 - (9) Akase, M., Tsunoda, T. and Yoneyama, Y., "Detergency of Soil Particles Part 3: Comparison of Reflectance and X-ray Fluorescence Method for Detergency Evaluation," *Journal of Oleo Science*, Vol.52, No.5, (2003), pp.255-260.
 - (10) Maoming, F., Daniel, T., Rick1, H. and Zhenfu, L., "Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part III): specially designed laboratory scale column flotation of phosphate," *Mining Science and Technology*, Vol.20, No.3, (2010), pp.317-338.
 - (11) Hampton, M.A. and Nguyena, A.V., "Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force," *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol.154, No.1-2, (2010), pp.30-55.
 - (12) Cho, S.H., Kim, J.Y., Chun, J.H. and Kim, J.D., "Ultrasonic formation of nanobubbles and their zeta-potentials in aqueous electrolyte and surfactant solutions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.269, No.1-3, (2005), pp.28-34.
 - (13) Grahame, D.C., "The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity," *Chemical Reviews*, Vol.41, No.3, (1947), pp.441-501.
-