

研究報告

難漂化學紙漿的臭氧漂白

蘇裕昌^{1,3)} 葉若鋈¹⁾ 陳鴻財²⁾

摘要

本論文在不同紙漿含水率、不同臭氧濃度(高濃度)之條件下探討難漂化學紙漿之漂白,由其臭氧消耗率(消耗量/添加量)、單位臭氧的白度提昇、單段漂白白度等評估漂白效益,並選用無氯元素漂白流程 Z-E₁-D₁-E₂-D₂,以瞭解難漂化學臭氧漂的可行性,同時針對臭氧漂白易損傷纖維的性質,進一步探討 pH 值及酸保護劑對臭氧漂白影響。臭氧漂白於含水率 40-60% 時有最大的反應性,漂白紙漿有最佳的單位臭氧的白度提昇、最低卡巴值及較低程度的黏度損失。臭氧消耗率隨紙漿含水率增加而增加,含水率 65% 達到最高。Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 流程可處理難漂漿的問題,闊葉樹難漂紅柳桉漿經 D₁ 漂段後白度已達 80%ISO 以上。針闊葉樹無論為難漂漿與否,在 Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 漂白流程中,白度均可漂至 85% ISO 以上;臭氧漂白在低 pH 值時可抑制纖維素的膨潤性,降低對臭氧的反應性,而達較佳的漂白性,酸保護劑亦有類似的機制,其中以丙酸具最佳之保護效果。

關鍵詞: 化學漿漂白、無氯漂白、臭氧紙漿、難漂紙漿。

蘇裕昌、葉若鋈、陳鴻財。2002。難漂化學紙漿的臭氧漂白。台灣林業科學 17 (1): 67-74。

Research paper

Study on the Ozonal Bleaching of Hard-to-bleach Chemical Pulps

Yu-Chang Su,^{1,3)} Ruoh-Yun Yeh,¹⁾ Horng-Tsai Chen²⁾

【 Summary 】

This study investigated the influence of ozonation on the bleachability of the sulfate pulp of certain hard-to-bleach woods (*Shorea albida* and *Taiwania cryptomerioides*). Ozone consumption, pulp brightness, and pulp viscosity were measured at different pulp moisture contents and ozone concentrations. An ECF (elemental chlorine-free) bleaching sequence Z-E₁-D₁-E₂-D₂ for the hard-to-bleach pulps was also conducted.

The greatest ozonation reaction took place at moisture content levels of 40-60%. At these levels, the resulting pulps attained the highest brightness, lowest kappa number, and

¹⁾行政院農業委員會林業試驗所木材纖維系, 台北市 100 南海路 53 號 Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute. 53 Nanhai Rd., Taipei 100, Taiwan.

²⁾國立屏東師範學院, 屏東市 900 民生路 4 之 18 號 National Pingtung Teachers College. 4-18 Minsheng Rd., Pingtung 900, Pingtung, Taiwan.

³⁾通訊作者 Corresponding author

2001 年 7 月送審 2001 年 10 月通過 Received July 2001, Accepted October 2001.

a medium degree of viscosity loss. The higher the moisture content was, the greater the O_3 consumption. Maximum O_3 consumption was elicited at 65% moisture content.

The 3-stage Z-E₁-D₁ sequence can easily provide satisfactory brightness with *S. albidia* pulp exceeding 80% ISO even in the D₁ stage. The brightnesses of all hard-to-bleach wood species were over 85% ISO after the Z-E₁-D₁-E₂-D₂ bleaching sequence.

At low pH, swelling of cellulose is inhibited. Therefore the reactivity of cellulose with ozone is reduced, resulting in a better bleaching effect with ozonation. Acidic protective additives showed the same effect as well.

Key words: chemical pulp bleaching, non-chlorine, zone bleaching pulp, hard-to-bleach pulp.
Su YC, Yeh RY, Chen HT. 2002. Study on the ozonal bleaching of hard-to-bleach chemical pulps. *Taiwan J For Sci* 17(1):67-74.

緒言

氯氣漂白無論經濟觀點或是漂白效能而言，不失為漂白工程中去木質素反應之一大利器，但卻必須付出環境污染的沉重代價，漂白廢液中可能含具毒性的戴奧辛及其他含氯有機化合物等 (Abe 1991)，高色度及高 BOD 之廢水 (Wong et al. 1978) 均會對環境產生重大的衝擊。製漿工業為充分利用木材，採用次等材及低等材料做為製漿料源，不得不採用嚴苛的漂白條件，以求最終產品的堪用，此舉不啻雪上加霜，無氯漂白因此成為全球製漿工業迫切的課題。

無氯漂白法即以氧氣漂白、臭氧漂白及過氧化氫或其他過氧化物漂白代替氯氣及氯化物之漂白為主要之改良法。臭氧漂白具多項引人注目的優點，可在常溫、常壓、氣相下進行反應，減少能源的消耗、排水的負荷及對生態環境的傷害，同時較不會產生具突變誘導性的物質 (Lindqvist et al. 1984)，但臭氧漂白對木質素的選擇性低，易使纖維素劣解，如何解決操作性及操作成本等問題，探求最佳漂白條件以期將臭氧漂白趨於實用，方能真正解決傳統漂白之污染問題。

前報 (Su et al. 1999, Su et al. 2001) 針對減低氯氣用量及無氯元素 (elemental chlorine-free, ECF) 漂白中之低污染漂白工程進行探討，以臭氧 (Z) 段取代傳統五段漂白中氯氣 (C) 段，Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 及 Z-E₁-C/D-E₂-D 流程進行難漂漿之漂白，結果顯示臭氧消耗量 1% 即可達到傳統五段漂白

的水準。另以臭氧漂白配合酵素進行漂白流程各項評估及針對臭氧漂白進行回色控制試驗，利用熱水、醇萃萃取及鹼萃處理行氧鹼臭氧漂白漿之前處理，不但解決難漂漿漂白性及白度安定性的問題，同時也開發低污染漂白流程之應用。

本論文針對不同紙漿含水率、臭氧濃度的條件下進行難漂性化學紙漿之臭氧漂白，評估漂白前後紙漿之漂白效率、黏度，並檢討臭氧之消耗率 (消耗量/添加量) 以求取最佳臭氧漂白條件，再進一步探討不同 pH 值，不同酸保護劑 (草酸、醋酸、丙酸) 對臭氧漂白的影響，以期能達到良好漂白效率同時降低纖維的損傷。

材料及方法

一、試驗材料

以台灣杉及紅柳桉，卡巴值約為 20 左右之硫酸鹽紙漿為試樣，分別代表針葉樹、闊葉樹之難漂漿，另以台灣二葉松、雲南石梓作為對照組，其基本性質如 Table 1 所示。

Table 1. Kappa number of pulps

	Species	Kappa no.
Hardwoods	<i>Shorea albidia</i>	20.3
	<i>Gmelina arborea</i>	15.9
Softwoods	<i>Taiwania cryptomerioides</i>	28.5
	<i>Pinus taiwanensis</i>	17.4

二、試驗方法

(一) 漂白條件

1. 臭氧漂白法：

在迴轉式反應裝置內放入絕乾重 10g 之硫酸鹽紙漿，利用不同的反應時間調整臭氧添加量，在氣相下進行紙漿臭氧漂白，俟臭氧漂白完成後以氮氣將未反應之臭氧趕出，並以無色之碘化鉀溶液吸收未反應的臭氧，利用碘滴定法定量，臭氧與碘化鉀反應生成褐色的碘，再以硫代硫酸鈉滴定，可推求實際的臭氧消耗量 (Kobayashi et al. 1976)，臭氧漂白後以去離子水洗淨紙漿以為後續漂白段之材料。

2. 不同紙漿含水率：

依 CNS 3086 測定低含水率紙漿之含水率，根據重量調整為不同含水率 (20-80%)，並以實驗室解纖機散漿，俟其濕度調節均勻，測其實際含水率後用以進行後續之漂白作業。

3. 無氯元素漂白 (elemental chlorine-free, ECF) 流程：

Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 漂白條件均依前報 (Su et al. 1999, Su et al. 2000) 中所述，其中 Z：臭氧，E：鹼萃，D：二氧化氯。

4. 不同 pH 值：

在 1% 的含漿率下，以 0.1 N HCl 調整紙漿之 pH 值 (pH 2-8)，脫水並調整至適當含水率。

5. 不同保護劑：

在 1% 的含漿率下，以有機酸 (草酸、醋酸、丙酸) 預處理調至 pH 2，脫水並調整含水率。

(二) 漂白後紙漿性質之評估

1. 紙漿之卡巴值：

依照 CNS 5470 紙漿卡巴值之試驗法，進行未漂及漂白紙漿卡巴值測定。

2. 紙漿之白度：

依 CNS 11212 抄製手抄試驗紙，並以

ELREPHO 2000 (Data Color) 白度測定儀測定紙漿之 ISO 白度。

3. 紙漿之黏度：

依照 CNS 7748 紙張粘度試驗法 Cannon Fenske 毛細管粘度計法，進行漂白及半漂白紙張的銅乙二胺粘度測試並計算紙漿之粘度。

4. 紙漿之 PC 價 (Post color)：

將漂白紙張進行加速老化 (105°C, 24 h) 後，測定老化前後之白度，依下式計算之，所得數值即為 PC 價，以做為評估漂白紙漿黃化即白度安定性的程度。

$$PC = \left\{ \frac{(1-R_0)^2}{2R_0} - \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \right\} \times 100$$

R₀, R_∞ 為老化前後紙漿之白度。

結果與討論

一、紙漿含水率對臭氧漂白性的影響

紙漿的濃度 (含水率) 為影響臭氧漂白性之主要因素之一，臭氧與紙漿本身混合之有效性，據前人研究結果 (Lindholt 1987, Liebergott et al. 1992)，當紙漿濃度介於 30-50% 之間，紙漿具最佳去木質素效果；在較低的紙漿濃度下之臭氧漂白所獲紙漿粘度大於高濃度紙漿。雖然很多文獻提到有關在低、中、高濃度下，木質素及碳水化合物與臭氧之間的基本反應機制，但是很少探討臭氧漂白時之濃度與化學藥品之消耗、紙漿白度及紙漿性質之間的最適當條件之可行性建議主題。惟僅限於較普遍之趨勢，以中濃度臭氧漂白可獲較好的成效，對木質素較具選擇性而得到較高的粘度及紙漿強度。換言之，高濃度紙漿臭氧漂白時，由於臭氧與紙漿反應消耗量大，故去木質素效應高，相對的粘度及強度也為之下降。

Table 2 為以台灣杉在不同紙漿含水率下之漂白結果，臭氧發生器在相同的氧氣通入流速及電壓下 (臭氧發生功率一致)，通入臭氧時間相同，視其有相同的臭氧添加量，顯示在不同的紙漿含水率下臭氧消耗量有所不同，以含水率 65% 時臭氧的消耗率為最高，其次依序為 45, 75,

Table 2. Effects of pulp moisture content (MC) on ozone consumption

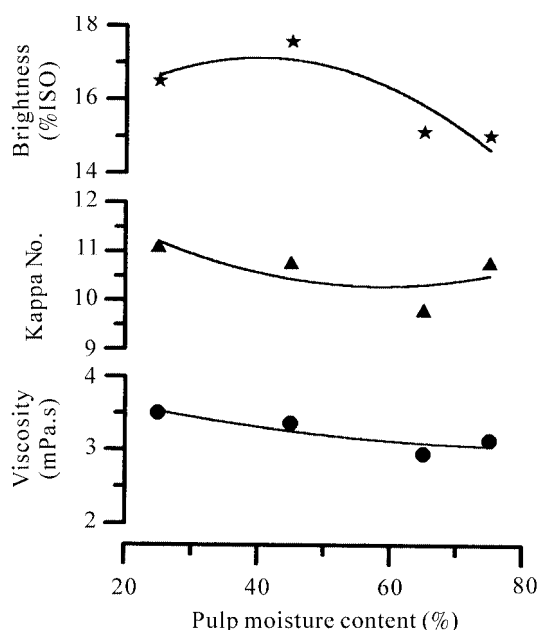
Pulp MC (%)	25	45	65	75
O ₃ time (s)	270	270	270	270
O ₃ consumption (% on pulp)	1.75	1.83	2.06	1.84
O ₃ consumption rate (% on charge)	71.4	76.3	84.0	75.1

25%。由Fig.1 紙漿中所含的木質素(卡巴值)亦有相同的趨勢，漂白漿白度雖非完全一致的結果，但仍可以看出含水率45-65%左右具有最佳的臭氧反應性，黏度則與臭氧消耗率呈負相關。上述結果顯示在較低漿濃度下臭氧在大量水中相對濃度較低，較難穿透纖維表面，同時臭氧在水中易分解，以致降低對紙漿的漂白效果；提高紙漿濃度，有利於臭氧擴散並與紙漿中木質素反應，而提高漂白效率；但過高的紙漿濃度，漿料內部結合水量較少或消失，結構變得緊密使臭氧擴散受阻而影響了脫木質素反應。此結果與前人(Osawa 1963)的研究有相同的趨勢。

Fig.1為在不同紙漿含水率下，其單位臭氧消耗量與白度增加、卡巴值、及黏度下降等各項性質增減之比較情形，顯現在低含水率下(25-45%)有較佳的表現，然而參照Table 1即可發現，過低的含水率(25%)下，由於和臭氧的反應性不佳，實際白度太低，必須將通入臭氧時間延長方可能獲致更高臭氧消耗量使白度提昇，而使工時延宕，纖維劣解，黏度更形下降。紙漿含水率在65%時，有最佳的臭氧反應性，在實際操作過程發現，由於臭氧的高反應性，均勻性的問題更為顯著，以致單位臭氧提昇的白度，沒有太大的提升，為現場操作上必須克服的問題；紙漿含水率在45%時有較佳的臭氧反應性，單位臭氧的效能亦最佳，然為考慮到工廠的實際操作，使用45%紙漿含水率作為漂白條件勢必增加額外壓榨機械之投資費用。

二、臭氧濃度對紙漿漂白性的影響

臭氧漂白時在高濃度臭氧時必須考慮處理時之均勻性。臭氧具有快速反應的化學性質，因此在臭氧反應器生產設計上則必須考量到均質性的臭氧產品，方可符合工業界之生產需求。前人的研究指出(Alfredo et al. 1994)，臭氧濃度在

**Fig. 1. Effects of pulp moisture content on pulp properties/O₃ consumption.**

● Viscosity decrease / O₃ consumption (% on pulp)
▲ Kappa decrease / O₃ consumption (% on pulp)
★ Brightness increase / O₃ consumption (% on pulp)

11%時，顯示有95%臭氧消耗量，而臭氧濃度在13%時，則消耗量界於96-99%之間。唯臭氧消耗量高並不表示單位臭氧的白度提昇效果佳。

Table 3為針葉樹難漂漿台灣杉硫酸鹽紙漿在不同紙漿含水率45%及65%下，改變臭氧濃度探討其與漂白性關係之試驗結果，漂白後紙漿的白度隨著臭氧消耗量增加而提昇，臭氧濃度高者顯示有較佳的反應性。漂白前期即在臭氧消耗量接近1%時，單位臭氧的白度提昇的效果最佳，其後雖提高臭氧消耗量，單位臭氧的白度提昇值漸減，意即臭氧對白度提昇的效能降低，尤以在高紙漿含水率(65%)下，在極短的時間下單位臭氧量之白度提昇率即達高峰，此結果與不同

Table 3. Effects of pulp moisture content (MC) and O₃ concentration on bleachability

Pulp MC (%)	O ₃ : 0.055 g/min			O ₃ : 0.065 g/min		
	O ₃ consumption (% on pulp)	Brightness % ISO	Brightness gained ¹⁾	O ₃ consumption (% on pulp)	Brightness %ISO	Brightness gained
45	0.55	36.5	15.27	0.73	39.7	15.89
	1.15	46.7	16.17	1.36	50.8	16.69
	1.49	52.4	16.31	1.93	58.7	15.85
	1.87	61.0	17.59	2.28	62.7	15.18
65	0.53	34.4	11.89	0.63	34.7	10.48
	1.12	47.5	17.30	0.83	42.3	17.10
	1.39	49.6	13.78	1.36	45.2	12.57
	2.06	59.3	15.10	1.78	50.4	12.52

¹⁾ Brightness gained = brightness increase/ozone consumption.

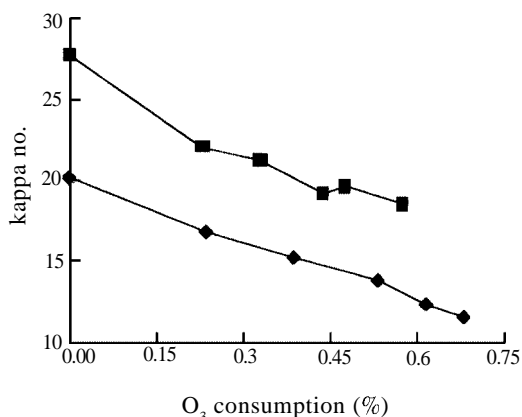


Fig. 2 Effects of O₃ consumption on kappa no.
◆ *Shorea albida* ■ *Taiwain cryptomerioides*

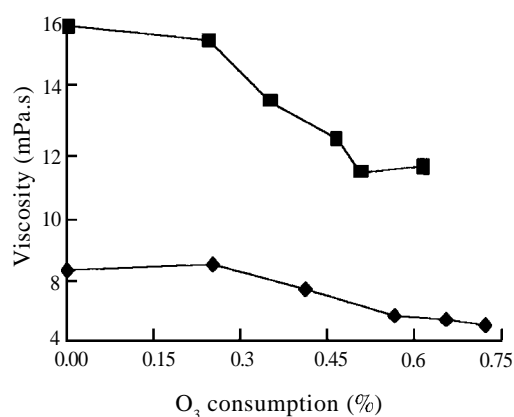


Fig. 4 Effects of O₃ consumption on viscosity.
◆ *Shorea albida* ■ *Taiwain cryptomerioides*

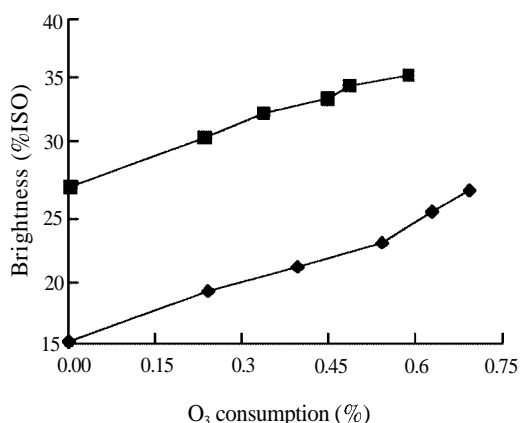


Fig. 3 Effects of O₃ consumption on brightness.
◆ *Shorea albida* ■ *Taiwain cryptomerioides*

含水率下臭氧的分解效率有關，可推定因纖維素或半纖維素降解所導致，因此臭氧漂白程度應有一定限制，否則會造成碳水化合物嚴重降解，以致影響漂白漿強度及黏度。依據不同含水率紙漿對臭氧反應性的差異，選擇適當的臭氧濃度與反應時間以調整實際的臭氧消耗量，才能發揮臭氧漂白的最大效益。

三、臭氧漂白對紙漿性質之影響

臭氧漂白之臭氧消耗量會影響到紙漿之卡巴值、白度及粘度等性質，其影響程度視紙漿濃度而有所不同。Figs. 2-4 為難漂紙漿 (臺灣杉卡巴值 28.5，紅柳桉卡巴值 20.3) 在不同臭氧消耗量時所得紙漿的卡巴值、白度、及黏度的變化情

Table 4. Brightness and kappa number of red shorea pulp after first-stage bleaching

O ₃ consumption (%)	Z					C ¹⁾	C/D ₁ ²⁾	C/D ₂ ³⁾
	0.25	0.40	0.57	0.66	0.73			
Brightness (% ISO)	19.8	21.9	24.1	26.7	28.5	19.8	29.8	31.7
Kappa no.	16.8	15.1	13.7	12.0	11.3	-	-	-

¹⁾C: Cl₂ addition of effective chlorine at 3.6%.

²⁾C/D₁: Cl₂/ClO₂ 7/3 addition of effective chlorine at 3.6%.

³⁾C/D₂: Cl₂/ClO₂ 5/5 addition of effective chlorine at 3.6%.

Table 5. Brightness of different pulps after the Z-E₁-D₁-E₂-D₂ bleaching sequence

O ₃ consumption (%)	<i>Shorea albida</i>	<i>Gmelina arborea</i>	<i>Taiwania. cryptomerioides</i>	<i>Pinus taiwanensis</i>
	1.89	1.36	2.30	1.11
Blank	12.9	29.5	28.8	25.5
Z	53.7	68.6	70.9	74.3
E ₁	56.5	69.7	71.0	74.5
D ₁	82.9	90.0	86.3	87.9
E ₂	81.5	87.1	85.6	87.0
D ₂	87.1	92.0	89.2	89.4

形。紅柳桉及台灣杉紙漿白度隨臭氧消耗量增加而上升，卡巴值則隨臭氧消耗量增加而呈下降，紙漿黏度亦顯示相同之趨勢。

Table 4 為紅柳桉紙漿在五段漂白流程中以臭氧漂白 (Z, 臭氧的消耗量 0.25-0.73%) 作為第一段漂白，與氯及二氧化氯 (C, C/D 7 : 3, C/D 5 : 5) 作為第二段漂白其紙漿白度及卡巴值之比較，白度隨臭氧消耗量增加而升高，卡巴值則依臭氧消耗量增加而下降，在臭氧消耗量 0.25% 時，臭氧 (Z) 段的白度已可達到氯 (C) 段的水準 (19.8% ISO)。Table 5 為紅柳桉等四種紙漿在 Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 漂白流程下各段漂白漿之白度值，結果顯示，Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 可處理難漂漿的問題，甚至在 Z-E₁-D₁ 三段漂即可處理至相當程度 (> 82.9% ISO)。各種紙漿經五段漂白白度提升效應 D₁ 皆大於 D₂，D₂ 段白度提升程度皆僅及 D₁ 之 1/4。難漂紅柳桉漿在 D₁ 漂段後白度已達 80% ISO 以上，針闊葉樹無論難漂漿與否，在 Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 漂白工程中，白度均可漂至 85% ISO 以上。依上節所述為解決難漂問題，在漂白初期階段只要不影響紙漿黏度，應儘量去除影響漂白之物質，難漂性的問題應可迎刃而解。

四、不同 pH 值、不同酸保護劑對臭氧漂白之影響

臭氧漂白對紙漿黏度的影響很大，為保護纖維素，避免黏度過度降低，探討其在不同 pH 值及酸保護劑之條件下對漂白的影響 (Figs. 5, 6)。Fig. 5 顯示在 pH = 2, 4, 6, 8 時之漂白結果，以低 pH 值者有較佳之紙漿白度，最低的黏度減小，此事實顯示酸性的條件下臭氧反應能除去較多的木質素及減少纖維素分子的聚合度下降，在相關文獻 (Mbachu et al. 1981, Lindqvist et al. 1984) 所做之研究均與本文有相同之試驗結果。對於此種可促進去木質素作用 (delignification) 之原因尚未完全知曉，Lachenal 等人推論 (1986) 並非臭氧漂白階段 pH 值本身影響到漂白效果，乃是酸預洗效應會促進去木質素作用。當紙漿在低濃度時被酸化，然後脫水至 30-40% 濃度作氣相漂白，在此種酸預洗作用下，可從紙漿去除相當量之過渡金屬離子 (transition metal ion)，達到臭氧的安定性而有較佳的漂白效果。

另外很多研究指出，在臭氧漂白時之最適當的 pH 值是 2-3，在此 pH 值範圍內可獲得最有效的去木質素作用及對纖維素影響最少。此影響性主要為臭氧在酸性範圍內具有較高的氧化力、較低的自我脫聚合作用 (self-decomposition)、與碳水化合物 (纖維素、半纖維素) 反應性的差異 (Hosokawa et al. 1976)。羥基 (hydroxyl group)

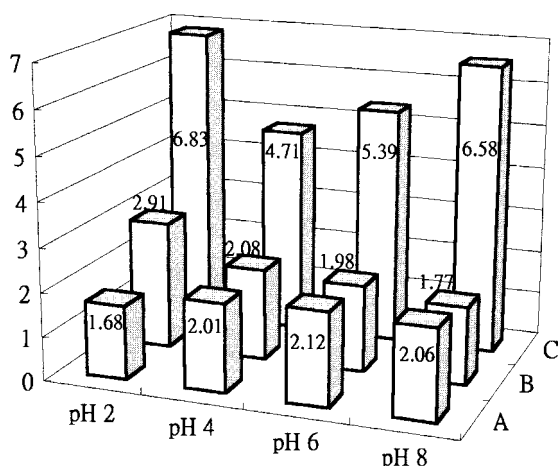


Fig. 5. Effects of pH on bleachability.

- A : Viscosity decrease / O₃ consumption (% on pulp)
- B : Kappa decrease / O₃ consumption (% on pulp)
- C : Brightness increase / O₃ consumption (% on pulp)

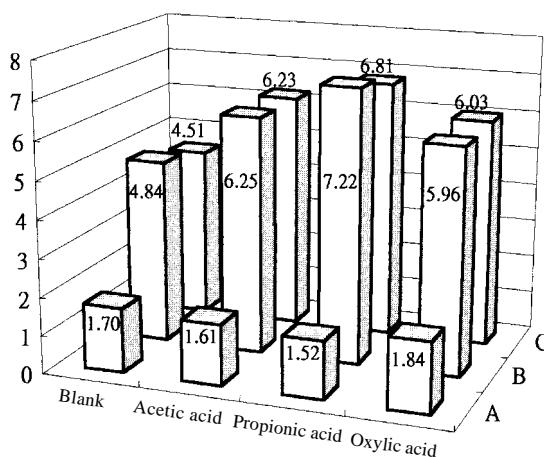


Fig. 6 Effects of acidic protective effect on bleachability.

- A : Viscosity decrease / O₃ consumption (% on pulp)
- B : Kappa decrease / O₃ consumption (% on pulp)
- C : Brightness increase / O₃ consumption (% on pulp)

的存在將促使纖維素降解 (Magara 1998)，亦說明了低 pH 值下可有效中和臭氧與木質素反應生成的羥基，避免對纖維造成損傷。無論如何，羥基及過渡金屬離子存在下，會促進臭氧之脫聚合作用。

本實驗使用各種有機酸 (醋酸、丙酸，及草酸) 來作為臭氧漂白時之預酸化處理。Fig. 6 探討各種酸對黏度、白度上升之影響，結果顯示各種酸保護劑中以丙酸有最佳之保護效果。其保護機構可能在酸性的條件及酸保護劑的存在下，除上述各原因外，纖維素的膨潤度下降抑制臭氧分子與纖維素的過度反應而產生保護的效果。在臭氧漂白的動力學研究 (Kamishima et al. 1983) 中指出，硫酸及草酸均可降低纖維素的纖維降解及去木質化作用的反應速率常數，但草酸的反應速率常數比卻比硫酸高，顯示草酸雖亦會造纖維降解，但對去木質素的效益更大，也就是提高了臭氧漂白中的去木質化選擇性。在相關文獻 (Alfredo et al. 1994) 也提到工業上實際應用的經驗，利用酸處理可移除 90% 的鎂離子，並使 COD 降低 70% 以上，在白度提升、粘度防止下降及卡巴值減少均具正面效果。

結論

- 一、 臭氧消耗率即臭氧反應性隨紙漿含水率增加而增加，以含水率 65% 達到最高消耗率。
- 二、 臭氧漂白時低含水率 (小於 40%) 狀態時，臭氧對紙漿之反應性隨含水率增高而增大，在 40-60% 時有最大的反應性，繼續隨含水率增加則臭氧的反應性減小。在含水率 40-60% 時漂白時所得紙漿有最佳之白度，卡巴值下降，且中等程度的黏度損失。
- 三、 高臭氧濃度對白度產生的效益更為顯著，在臭氧消耗量接近 1% 時有較佳的白度提昇效能，其後漸減。
- 四、 Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 可處理難漂漿的問題，甚至 Z-E₁-D₁ 三段漂即可處理至相當程度，白度提升效

應皆 D_1 大於 D_2 ， D_2 段白度提升程度皆僅及 D_1 段之 1/4，且難漂漿紅柳桉在 D_1 漂段後白度已達 80% ISO 以上，針闊葉樹無論難漂漿與否，在 Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 漂白工程中，白度均可漂至 85% ISO 以上。

五、臭氧漂白在低 pH 值時可抑制纖維素的膨潤性及臭氧的安定性，而達較佳的漂白性，各種酸保護劑中以丙酸具有最佳之保護效果，可減少纖維素的劣解及維持臭氧的安定性，甚至增加殘留木質素的可溶解性。

謝誌

本研究承行政院國家科學委員會專題研究計畫 (NSC84-2321-B-054-015) 經費補助，謹此致謝。

引用文獻

- Abe Z. 1991.** Dioxins from manufacturing of bleaching pulps--problems and analysis. *Alpha* (5):47-55. [in Japanese with English summary].
- Alfredo M, Demuner BJ. 1994.** Pilot-plant experience with ozone in TCF bleaching of eucalypt pulp. *Tappi J* 77(11):95-102.
- Hosokawa J, Kobayashi T. 1976.** Effects of thickness and pH pulp sheets on the properties of pulp bleached with ozone. *Jpn Tappi J* 30(4):226. [in Japanese with English summary].
- Kamishima H, Fujii T, Akanatsu I, Nakayama S. 1983.** Influence of the addition of oxalic acid on the rate of cellulose degradation and delignification during ozone bleaching of kraft pulp. *Mokuzai Gakkaishi* 29(6):422-7. [in Japanese with English summary].
- Kobayashi T, Hosokawa K, Kubo T, Kimura Y. 1976.** Effect of ozone concentration and bleaching temperature on the properties of pulp bleached with ozone. *Jpn Tappi J* 30(3):159-64. [in Japanese with English summary].
- Lachenal D, Bokstrom M. 1986.** Improvement of ozone prebleaching of kraft pulps. *JPPS*. 12(2):750-3.
- Liebergott N, Lierop BV, Skothos A. 1992.** A survey of the use of ozone in bleaching pulps, part 1. *Tappi J Jpn*. 145-51.
- Lindholm C-A. 1987.** Effect of pulp consistency and pH in ozone bleaching. *Paper Timber*. Mar. 211-8.
- Lindqvist B, Marklund A. 1984.** Ozone bleaching of sulfite pulps. *Svensk Papperstidn* 87(6):54-64.
- Magara K, Ikeda T, Tomimura Y, Hosoya S. 1998.** Accelerated degradation of cellulose in the presence of lignin during ozone bleaching. *Pulp Paper Sci J* 24(8):264-8.
- Mbachu RAD, Manley RJ. 1981.** The effect of acetic and formic acid pretreatment on pulp bleaching with ozone. *Tappi J* 64(1):67-70.
- Osawa Z, Schuerch C. 1963.** The action of gaseous reagents on cellulosic materials. *Tappi J* 46(2):79-88.
- Su YC, Ku YC, Lo PD. 1992.** Pulping potentials of tropical woods Part I. Pulping potentials and occurrence of pitch problems. *Bull. Taiwan For. Res. Inst. New Series* 7(3):273-89. [in Chinese with English summary].
- Su YC, Yeh RY, Chen HT. 1999.** Study on low-polluting bleaching sequences for sulfate pulps. *Taiwan J For Sci* 14(2):105-17. [in Chinese with English summary].
- Su YC, Chen HT. 2001.** Enzone bleaching sequence and color reversion of ozone-bleached pulps. *Taiwan J For Sci* 16(2):93-102. [in Chinese with English summary].
- Wong A, Lebourhis M, Wostradowski R, Prahacs S. 1978.** Toxicity, BOD and color of effluents from novel bleaching process. *Pulp Paper Can* 79(7):T235-41.