最近のオゾン漂白技術

北海道大学農学部 小 島 康 夫

The State of the Art in Ozone Bleaching

Yasuo Kojima

Faculty of Agriculture, Hokkaido University

The Worldwide concern over environmental control has motivated a search for new process that will eliminate the problem of pollution at the source. Example are new bleaching processes that employ chemicals not used in conventional bleaching stages. Recently, increasing research and development efforts are being directed toward the use of ozone as a new bleaching agent for chemical pulps. Because ozone has good delignified and brightning abilities without no production of chlorinated organic compounds, it is an attractive candidate for replacement of chlorine-based bleaching agents.

In searching for the best way of using ozone in chemical pulp bleaching, it is useful to examine the literature for detail of previous applications. Since 1868, numerous studies have been carried out on a wide range of topics dealing with ozone bleaching. This paper covered current reports and also includes usefull early works of them.

1. はじめに

パルプのオゾン漂白は、最近の AOX 規制による塩素使用量の制限といった社会的背景とともに、オゾンを経済的に製造するオゾン発生機の開発や気相漂白反応の均一性を高めるハイシェアレートミキサーの開発などの技術革新によって新しい展開を迎え、実用化が極めて現実的なものになってきた。また、この来るべき実用化に向けて、より具体的な問題を検討する国際会議が 1990 年以降頻繁に開催されてきている。

このような現況を踏まえ、本稿ではオゾン漂白に関連したこれまでの研究報告を概説するとともに最近の研究動向について詳説する。

2. オゾン漂白における研究背景 —1960 年代までの研究から—

パルプ関係の分野でオゾンを利用する研究は、コットン繊維を対象としてオゾン漂白を試みた 1868 年の Kolb の報告¹⁾に端を発する。同年に Bastow²⁾はコットン繊維の漂白で英国特許を取得している。また 1871 年には早くも Campbell らが木材パルプのオゾン漂白で米国特許³⁾を取っている。

Korb の研究報告以降、およそ 1 世紀の間に水溶液

中でのオゾンの分解性^{4~9)}、繊維物質のオゾンによる漂白性^{10~24)}、オゾンと木材成分との反応^{25~37)}等について基礎的かつ重要な研究が報告されてきた。このうち特に注目すべきは、基質（繊維）の最適含水率に関する論争である。これは後述するように現在まで続いている問題でもある。

Couninngham ら²⁵⁾はコットン繊維を用いた実験で、最高白色度が得られる基質の最適含水率は 50%（パルプ濃度換算で 67%）であると報告している。一方、Brabender¹⁵⁾は木材繊維を用いた実験結果から、繊維の最適含水率は 120~230%（パルプ濃度換算で 30~45%）であると主張した（図 1 参照）。

この問題について、Ozawa^{17,18)}らは、不均一反応系における物理的プロセスのモデル（図 2）を考案し、気相（オゾン）-固相（繊維）反応では、繊維飽和点である含水率約 25%までは d 3 での拡散速度は増加するが、それ以上の水分増加は拡散速度に変化はない。一方、d 2 での拡散速度は繊維飽和点以上になると小さくなる。従って、彼らのモデルでは繊維飽和点付近に最適含水率が存在することになる。しかし、これでは Cunningham や Brabender の、繊維の最適含水率が繊維飽和点以上のところにあるという実験結果を説明できない。そこで、オゾンと繊維との界面における

Fig. 1 Brabender et. al. U. S. Pat. 246633 (1949)

オゾン吸収速度を考慮したプロセスを考えた。この界面では適度な水層が介在することによって、オゾンが効果的に吸収され、繊維との反応が速くなるというものである。従って、繊維飽和点の水分量にこの界面を形成する水分量を加算したものが最適含水率ということになる。界面を形成する適正水分量は繊維の種類によって異なり、その結果、最適含水率も異なってくる。コットンでは50%, 木材繊維では120~250%という実験結果はこうして説明がつけられた。

1968年に各種繊維の繊維飽和点が精査され、コットンで約65%, 未叩解木材繊維では約33%であることが報告され、Ozawaらが計算した水界面の形成に必要な水分量を訂正する必要が出てきた。

いずれにしても、オゾンとの反応における基質の最適含水率は基質の化学的、物理的性質に大きく依存していることはまちがいないようであり、木材繊維の場合ではパルプ濃度として35~40%の範囲が最適含水率であることがSotelandら²⁴⁾によって確認されている。このオゾン処理における35~40%パルプ濃度という条件は高濃度漂白法として現在も用いられている。

3. オゾンと木材成分との反応

オゾンと繊維の反応に関する物理モデルは前述したOzawaらによって提案されているが、より具体的なオゾンの繊維壁への拡散に関する研究はLanticanら³¹⁾によって始められた。しかし彼らの研究は木材組織へのオゾンの拡散に関するもので、実際にパルプ化した繊維壁中への拡散に関するものではない。繊維壁中へのオゾンの拡散に関する研究は極く最近、Kojimaら^{38~42)}によって顕微分光法を用いて始められ、オゾンが繊維壁の外周部から内部に向けて同心円状に拡散していくこと、また、一部のオゾンは壁孔からルーメンに入り、繊維壁内部から外部に向けて同心円状に拡散していくことが視覚的かつ分光学的に証明された。この繊維壁内でのオゾンと木材成分との反応についてはかなり研究されてきている。

オゾンは炭水化物に対するよりもリグニンに対する方が高い反応性を示す。これはオゾンが選択的に2重結合を切断する性質を持っていることとリグニンがその2重結合の一つでもある芳香核を持っていることに

Fig. 2 Transport of ozone to the reaction site in the fibre wall (according to (Ozawa, Schuerch, 1963)).

基因している。

それにも関わらず、オゾンはリグニンと炭水化物に対する反応選択性は小さいと考えられている。この根拠は、実際に化学パルプをオゾン漂白したときに、他の漂白薬品に比べてパルプの粘度が大きく低下することにある。このために、オゾンに対するセルロース保護剤なども検討される必要がでてくるのである。このセルロース保護剤の選抜や保護効果の評価、さらに漂白条件の最適化を図るための基礎的な知識として、オゾンと炭水化物あるいはリグニンとの反応について知っておかなければならない。

ここでは、セルロース及びリグニンとオゾンの反応についてこれまでの研究報告から概説する。

3.1 オゾンとセルロースの反応

まず初めに、Pan⁴³⁾らが提案している、Katai ら³²⁾が提案した反応と Deslongchamps ら⁴⁴⁻⁴⁶⁾が示した反応を組み合わせた反応機構を図3に示した。

この図の反応系の Pathway 1 はグリコシド酸素上で起こる加水分解反応で、Katai らによって提案されている分解機構である。彼らはオゾンによるセルロース分解は主にオゾンの触媒作用によって引き起こされるグリコシド結合の加水分解反応によるものであるが、一部のセルロースはラジカル連鎖反応によって分子中にカルボニル基が形成されると説明している。このセルロース分子中に導入されたカルボニル基はアルカリに対して不安定で、グリコシド結合の解裂をもたらす。このことは、オゾン処理後に行われるアルカリ抽出やアルカリ条件下での漂白操作に注意が必要であることを示唆している。

一方、Pathway 2 は Cl 炭素上で起こる酸化分解反応で Deslongchamps らによって示された反応機構である。彼らはアセタール化合物についてオゾン分解機構を検討し、オゾン酸化反応は anomeric 炭素についた2つの酸素原子が持つ対電子によって引き起こされる反応で、基本的には α 型よりも β 型の方が反応性が高いことを証明している。また図4に示したように、この反応はハイドライドトランスファー(上段)、インサージョン(中段)、ラジカル反応(下段)の3通りの機構が考えられている。

Satoh ら⁴⁷⁾は2糖類であるラクトースを用いて Pan らが示した反応機構を反応生成物の定量によって検討した。その報告で彼らは加水分解反応 (Pathway 1: ラクトースからグルコースとガラクトースを与える) は酸化分解反応 (Pathway 2: ラクトースからはグルコースとガラクトン酸を生成する) の約3倍ぐらい速いことを示している。また、セロビオースを用いた実験から、pH 2~3の間がオゾンに対して最も安定であることを示した。

3.2 オゾンとリグニンとの反応

オゾンとリグニンの反応に関する研究は、リグニン調製物を用いた反応性に関するものとリグニンモデル化合物を用いた反応機構に関するものに2分される。

リグニン調製物を用いた研究はかなり古く1933年頃から始められている。Philips⁴⁸⁾, Bell⁴⁹⁾, Hawkins⁵⁰⁾, Leger^{51,52)}, Lieff⁵³⁾, Dorland⁵⁴⁾らはアルカリリグニンや酸リグニンそれにリグニンスルホン酸などのリグニン調製物のオゾン分解で低分子化合物を検出するとともに、反応時間が長くなるにつれて水溶性の分解物

Fig. 3 Proposed Ionic Mechanisms in the Initial Phase of Ozonization of β -Glycosides

Fig. 4 Proposed Mechanisms of pathway 2

が増加すること等を報告している。

1950年代後半になって、オゾンによるオレフィン類の分解反応がCriegee^{55,56)}によって詳細に検討された。以来、Bailey^{57~61)}、Murray^{62~65)}、Bauld⁶⁶⁾、Greenwood⁶⁷⁾、Lattimer^{68,69)}らによってさらに詳しく検討され、ほぼ完成された反応機構が提唱された(図5参照)。これらの研究結果を背景にフェノール類^{70~74)}をはじめ、リグニンに対してもその分解反応機構が検討されるようになってきた。

Hatakeyamaら^{33,75)}は単量体のリグニンモデルを用いて検討を行い、側鎖の酸化とともに芳香核3~4位での解裂が起こること、また4位のエーテル結合は容易に解裂することや3位のメトキシル基はアルカリ条件下で容易に脱メチル化を受けることを報告している。

Katuscakら^{76~79)}は各種単離リグニンを用いてオゾンによる化学的・物理的变化について検討している。

Tanahashiら⁸⁰⁾は竹リグニンの構造研究を目的として、竹リグニンのMWLとフェニルクマロン構造モデルを用いてオゾン分解し、いくつかの単量体を分解生成物として単離しているが、生成物のいくつかは側鎖にメチルエーテル構造を持ち、オゾン分解反応の際に用いたメタノールがオゾニドの転移の際に付加する可能性を示唆している。

Kratzlら⁸¹⁾はクラフトリグニンのオゾン分解でメトキシル基の減少と同時にカルボキシル基の増加する

Fig. 5 The Criegee mechanism of ozonolysis and the mechanism of epoxide formation.

こと、この構造変化は芳香環の解裂によるものであり、フェノール性水酸基がメチル化やアセチル化されていても影響されないこと、さらに芳香環の解裂は側鎖の電子吸収性が高いほど環解裂は3~4位間以外のところで起こるようになるということを報告している。

Kojima ら⁸²⁾は単量体から2量体までのリグニンモデルを用いてオゾン分解を行い、側鎖 α 位がメチル基やヒドロキシル基のような電子供与性の場合は環解裂が容易に起こるがカルボキシル基のような電子吸引性の場合は反応が起こりづらいこと、2量体では水酸基やメトキシル基などの電子供与性の置換基を多く持っている環の方が解裂を受け易く、 β -アリルエーテル構造よりビフェニル構造やフェニルクマラン構造の

方が環解裂を受け易いことを示した。

Kaneko ら^{83~85)}も3~4位解裂したムコン酸誘導体をいくつかの2量体から単離し、酸素-アルカリ処理では安定な構造もオゾンでは容易に分解されることを報告した。

Eckert ら⁸⁶⁾や Balousek ら⁸⁷⁾も2量体モデルを用いたオゾン分解で環解裂や側鎖の酸化反応について検討している。これまでに報告されたオゾン分解反応は Gierer ら⁸⁸⁾の総説に詳説されている(図6, 7参照)。

以上のようなオゾンとリグニンとの反応に関する研究が報告され、基礎的な反応機構が明らかになると、さらに実践的な研究が始められるようになってきた。Eriksson ら⁸⁹⁾はクラフトパルプ中に残留してい

Fig. 6 Reactions of ozone with aromatic moieties

Fig. 7 Reactions of ozone with olefins, alcohols, ethers and aldehydes

と考えられているリグニン残渣の構造がオゾンによってどの程度分解されるのか検討し、スチルベン構造>スチレン構造>フェノール構造>ムコン酸中間体>非フェノール構造>芳香族アルデヒドの順で分解され易いことを示すと同時に、バニリン及びそのメチルエーテルとメチル β -D-グルコシドとを共存させてオゾン分解し、リグニンに比べて炭水化物が極めて反応し難い構造であることを認めた。

こうしたモデル化合物によるオゾン分解の研究報告に基づき、Mansson ら⁹⁰⁾や Euphrosine-Moy ら⁹¹⁾はクラフトリグニンやポプラリグニンのオゾン分解において反応条件と分解性の関係を精査するとともにオゾン化したリグニンの構造変化を検討している。

以上のように、リグニンは特殊な電子吸収性基を置換基として持たない限り、オゾンに対して極めて反応性が高いことが分る。また、リグニンの高分子構造は芳香環の解裂によって切断されその位置に親水性基であるカルボキシル基が導入されて水溶化することがあきらかにされた。一方、クラフトパルプ中に残留するリグニンはスチルベン構造を含んでおり、その側鎖2重結合の切断によっても低分子化と水溶化が起こることが示された。

モデル実験からは、オゾンは炭水化物とリグニンとでかなり反応の選択性があることが示されている。しかし、実際のオゾン漂白においては、粘度を低下させないで大部分のリグニンを分解溶出させることが要求されているのである。

長いセルロース鎖の一所所だけでも解裂すれば、大きな粘度減少を引き起こしてしまうことを考えると、どんなに微量でもオゾンをセルロースと反応させないようにし、グルコシド結合の解裂を抑制しなければならぬ。言い換えれば、漂白に用いる酸化剤はほぼ完全な反応選択性が要求されるのである。このような完全な反応選択性がいかなる処理条件で作り出せるのか、次章以降で検討したい。

4. オゾン漂白における諸条件の影響

オゾン漂白の実用化に向けて必要なことは個々の処理条件の最適化であろう。ここでは、これまでの研究報告からパルプ濃度、オゾン濃度、オゾン反応量、pH、添加剤、オゾン後処理、温度に関して概説する。

4.1 パルプ濃度

前述したように、オゾン漂白における最適パルプ濃度は35~40%という高濃度であることが認められており、現在に至るまでの多くの研究はこの高濃度条件で行われてきた。ただ注意すべきは Ancelle ら²³⁾が指

摘しているように、オゾン処理中にパルプが風乾されて、パルプ濃度が処理前と処理後で変わってしまうことであり、正確な最適パルプ濃度を設定する場合には(特に処理時間が長い条件では)、この点に留意して処理前後のパルプ含水率を測定し、それを平均して最適パルプ濃度を計算するか、あるいは予めオゾンガスを水飽和にさせておく必要がある。

しかし、これまでに研究されてきた最適パルプ濃度とは、オゾンと最も反応しやすいパルプ濃度を意味しており、オゾン反応量、白色度増加率、脱リグニン度などから速度論的に評価された結果である。Brabender 以来、この高濃度条件が一般的なオゾン処理条件として採用され、1970年代以降も Secrist ら⁹²⁾は最適パルプ濃度が40%前後にあると報告し、Procter⁹³⁾、Richard⁹⁴⁾、Wang⁹⁵⁾、Kassebi⁹⁶⁾、Dou⁹⁷⁾、Kamishima⁹⁸⁾らは上述した評価に基づいて最適パルプ濃度が40~55%の範囲内にあると確認している。

一方、この最適パルプ濃度範囲がどれだけ厳密なものか疑問を示した研究もある。例えば、Rutkowski ら⁹⁹⁾はパルプ濃度が25%から35%に増加すれば脱リグニン度も増加すると報告しているが、Norden ら¹⁰⁰⁾はパイロットスケールの実験結果から、パルプ濃度が35~45%の範囲内では脱リグニン度はほとんど変化しないと報告している。また Liebergott ら¹⁰¹⁾はパルプ濃度を28%から46%まで増加させれば Kappa 価は減少するが、それ以上のパルプ濃度の増加は Kappa 価には影響しないとし、パルプ濃度の増加にともなうパルプ粘度の低下は KP-酸素処理パルプで認められるものの、KP では認められないと報告している。

以上のように、研究者によって実験結果がかなり異なっている。これは使用パルプの性質の違い(樹種、K 価、重金属含有量、酸素処理の有無)やオゾン処理装置の違い(容量、攪拌効率)、処理条件の違い(温度、オゾン供給量、オゾン濃度)などが研究者間で統一されていないことが大きな原因と考えられる。このような多様な条件因子は最近になって考慮されてきたもので、詳細なパルプの性質や実験条件はこれまでの研究報告にほとんど記載されてこなかったのである。

いずれにしても、それらは高濃度漂白という条件を前提にしており、一般的な漂白処理で重要視される反応効率(投入薬品量に対する消費薬品量の割合)や反応速度を優先させて、その高い反応効率の範囲内でできるだけ粘度低下や強度の減少を少なくしようというものであった。

1980年代になって、オゾン処理がもたらす粘度やパルプ強度の低下といったネガティブな影響に焦点を当

て、粘度低下が少ない条件下でできるだけ反応効率や反応速度を大きくしていくという観点から、低濃度条件下での研究が行われ始めた^{102~106)}。こうした考え方は、Lindholm¹⁰⁷⁾のメカニカルパルプを用いた実験で、低いパルプ濃度でも攪拌を効率良く行うことで高濃度並の反応効率まで回復できるという実験結果を背景にしている。彼はまた高濃度漂白のような気相条件下では不均一な反応が免れず、パルプの粘度や強度を低下させることなくリグニンを除去することはできないと主張している¹⁰⁸⁾。

Lindholm らは1987年より、オゾン処理におけるパルプ濃度とpHの影響を詳細に検討し報告している^{109~114)}。その中で彼らは基本的には低濃度ほど脱リグニン速度は遅く、オゾン漂白時間が長くなるが、高濃度(30~40%)、中濃度(8~15%)、低濃度(1~3%)のどの場合でも、反応時間や装置の攪拌効率などを適正にすることで反応効率を高くすることは可能であるとしている。この場合、中濃度ではオゾン濃度を現行以上に高くしなければならないことや特殊な攪拌装置が必要であること、低濃度では攪拌効率の良い反応装置が必要であることを説明し、低濃度用の攪拌装置を用いた実験で低濃度の有効性を主張している。特にオゾン処理でKappa レベルをかなり低くした場合に、低濃度漂白の方が粘度低の点で明白に有利であることを示した(図8, 9)。

しかしながら、低濃度で分散しているパルプ懸濁液をオゾンとの反応を均一にするために攪拌するには相当なエネルギーを要求するし、漂白排水の問題も大きい。

Fig. 8 Carbohydrate degradation in LC and HC ozone bleaching (Lindholm, 1987 b).

Fig. 9 Viscosity development in LC and HC ozone bleaching (Lindholm, 1987 b).

Laxen ら^{115,116)}はこの問題を克服するために中濃度漂白法について検討を始めた。この中濃度漂白法は前述したように、オゾンを含んだ酸素を大量にパルプ懸濁液と混合させなければならないという難点があったが、最近のオゾン発生器の改良によってオゾン発生効率が向上して高濃度のオゾンガスを用いることが出来るようになってきた。彼らはLindholmの実験で用いたオゾン濃度の6倍近い濃度(9~12%; w/w)でオゾンを用いているのである。さらに彼らはQuantam Technologies Inc 製の高攪拌反応器であるMark II モデルを用いて実験を行っている。彼らはこの実験で、中濃度漂白でも低濃度漂白の場合と同じ優位性が得られるという結果を得ている(図10)。Dillner ら¹¹⁷⁾もオゾン濃度6%の酸素ガスを加圧して用いた中濃度漂白の有効性を確認している。

以上のように、オゾン漂白におけるパルプ濃度が高濃度で始められてからかなりの期間を経て中濃度漂白法に至った訳であるが、この中濃度漂白法の開発によって、オゾン漂白がその実用化に向けて大きな転換期を迎えることになってきたのである。

4.2 オゾン濃度

高濃度漂白で一般的に用いられてきたオゾン濃度は1.5~3.0% (O₃W/O₂W) である。このオゾン濃度範囲が妥当かどうかという問題は、当時のオゾン発生器の能力がその範囲であったために、ことさら問題にはされてこなかった。しかし次第にオゾン発生器の改良が進み、濃度の高いオゾンを用いることが可能になってきたために検討する必要性が生じてきた。

Kobayashi ら¹¹⁸⁾は1%と3%のオゾン濃度でその効果に差はないと報告した。この結果を図11, 12に示した。Liebergott ら^{101,119)}やSingh¹²⁰⁾も2%から6%の範

Fig. 10 Viscosity versus kappa number at different ozone bleaching consistencies. Ozone bleaching of oxygen prebleached pulp 2.
▲ 10%, △ 8%, ● 1% consistency.

Fig. 11 Effect of ozone concentration and kinds of carrier gas on efficiency of ozone consumption.
bleaching temperature 30°C
○ : 1% in O₂, ● : 3% in O₂, △ : 1% in air.

Fig. 12 Relation between viscosity and brightness.
bleaching temperature 30°C
○ : 1% in O₂, ● : 3% in O₂, △ : 1% in air.

囲でのオゾン濃度ではパルプに対する影響はほとんど変わらないことを示した。同じ結果が Nordin ら¹⁰⁰⁾によるパイロット試験でも確認された。

一方, Kassebi ら⁹⁶⁾はオゾン濃度を 1.95 から 0.3% に低下させてパルプを処理した場合, 同一オゾン反応量で比較すると, 脱リグニン度は変わらないが粘度の低下はある程度抑制できると報告している。しかし, 最近, Hartler ら¹²¹⁾は 2% と 9% のオゾン濃度でのパルプ処理を比較して, 同じ Kappa 価で評価したときに高濃度の方がいくらか高い粘度が得られることを報告している (図 13 参照)。両者とも高濃度漂白法を採用しており, 特別な攪拌装置を備え付けた反応器を使用している訳ではない。

これら 2 つの報告に従うと, これまで用いてきたオゾン濃度 2~4% の範囲は最適ではなく, むしろその濃度よりかなり低いところ (0.5%) と高いところ (9%) に最適オゾン濃度が存在することになる。この点についてはさらに詳細な検討を望みたい。

さて, 前述したように, 低濃度漂白ではオゾンの水

Fig. 13 Intrinsic viscosity vs kappa number

溶化が反応速度を支配しており、オゾン供給速度と関連するが、過剰なオゾン濃度は未反応オゾンを多くするだけで、基本的にオゾン濃度はあまり大きな影響を持たないであろう。しかし中濃度漂白では高濃度オゾンはエネルギー的に不可欠なもので、それもできるだけ高いオゾン濃度が好ましい。この意味で最適オゾン濃度は高濃度漂白法においてのみ重要な意味を持っているのかも知れない。

4.3 オゾン反応量

環境問題からも、塩素はもちろんのこと二酸化塩素や他の漂白薬品の使用量をできるだけ少なくするために、可能な限りオゾンによってパルプの Kappa 価を減少させ白色度を増加させる必要がある。しかしながら、オゾン反応量が多くなるほどパルプの粘度低下や強度減少が大きくなるため^{101,122,123)}に、無制限にオゾンをパルプと反応させる訳にはいかない。どの程度のオゾンを用いれば良いのかという検討がいくつか行われてきた。

Soteland¹²⁴⁾は対パルプ 1.5~2.5% のオゾン反応量でパルプ中の樹脂量の減少やパルプ白色度の増加がレベルオフに達すると報告している。また Richard⁹⁴⁾らや Plonka¹²⁵⁾らは、対パルプ 1% までのオゾン反応量がパルプ強度に大きな影響を与えず、このあたりが許容範囲であるとしている。同様に Singh¹²⁰⁾は、広葉樹 KP を用いた実験結果で 0.9% を越えるオゾン反応量は白色度増加における効果は少なく、粘度低下が大きいだけであり、この 0.9~1.0% の範囲が最適オゾン反応量であると報告している。一方、Rutkowski¹²⁶⁾は 1.5% 以上のオゾン反応量は Kappa 価や白色度をそれほど増加せずパルプ収率を大きく減少させるだけで、このオゾン反応量以下が望ましいと報告している。以上の検討はすべて高濃度漂白条件下での検討であり、どの報告を見てもおよそ対パルプ 1% 前後が最適反応量であることが示されている。なお前述したように、中濃度から低濃度での漂白条件では、低 Kappa レベル（すなわちオゾン反応量が多い）での粘度の低下が高濃度漂白より少なく、その分いくらか高濃度より多いオゾン反応量が使用できる可能性がある。いずれにしても、最適オゾン反応量はパルプの Kappa 価の減少や白色度の増加に対するパルプ強度や収率の減少の相対的な評価で決定されるものであり、使用パルプの種類やオゾン処理条件、それに漂白シーケンスの設定によって左右されるものである。後でも述べるが、塩素を用いない漂白シーケンスを考えると、オゾン反応量が 1% に制限されるとすれば、オゾン処理の前に酸素漂白を行って、ある程度 Kappa 価を下げ

ておく必要があることは明白であろう^{111,127)}。

4.4 pH

これまで繰り返し述べてきたように、オゾン漂白ではいかにしてオゾンとセルロースとの反応を抑制してオゾンとリグニンとの反応を促進させるかということが最優先される問題であり、オゾン漂白におけるパルプ濃度に関する議論もこの問題を基因としている。オゾン漂白時における pH も、パルプ濃度と同じように古くから重要な反応条件として検討されてきている^{15,22,23,27,128)}。

Liebergott²⁰⁾は pH 6 以下でオゾン漂白すると KP の脱リグニン度いくらか増加し、pH 2 付近で最低の Kappa 価と最高の粘度が得られると報告している。Hosokawa¹²⁹⁾もパルプをシート状にして 2.7~10.3 までの広い pH 範囲で検討し、同じオゾン吸収量で比較したときに pH が低くなるほどパルプの白色度は高くなり、漂白性が向上することを示した。Jacobson¹³⁰⁾は pH 2~8 までの範囲で粘度や Kappa 価の変化を調べ、単純な曲線ではないものの、pH が低くなるほど高い粘度と低い Kappa 価が得られることを示した（図 14、15 参照）。

一方、Procter⁹³⁾は pH 4 付近でのオゾン漂白はパルプの引裂き強度が最も高いが、白色度は最も低く、この pH 条件はオゾンとパルプの反応性が低いと報告している。Rutkowski^{99,131)}は pH を高くするとパルプ強度は減少するものの、脱リグニン度や漂白性はむしろ向上すると報告している。

他にも多くの研究が最適 pH に関して行っており、広い pH 範囲（1~12）¹²³⁾、pH 2~4¹³²⁾、pH 4~6^{133,134)}、pH 4~7.5¹³⁵⁾での検討が行われてきた。

現在までの研究結果を総括すると、最適 pH は 2~3 の範囲にあることはまちがいないであろう。この範囲を提案している研究報告^{95,98,100,106,120,122,126,136~140)}も多

Fig. 14 The increase in ozone decomposition with increasing pH

Fig. 15 The increase in ozone decomposition with increasing pH

い。しかしながら、何故低い pH の方が漂白性に優れているのかという理由は明確ではない。

Lachenal ら¹³⁷⁾は低 pH そのものが漂白性を向上させているのではなく、パルプを低 pH に調製する際に希薄酸溶液にパルプを浸漬してから脱水するという操作が行われるために、オゾンの自己分解を促進させる重金属がパルプ中から除かれるためであると考えている。同じ様な考え方は Soteland¹²⁴⁾によっても提案されている。こうした考え方の妥当性を確認するため、Allison¹³⁹⁾は酸によるパルプ中の重金属洗浄効果はキレート剤でも得られるとして、パルプを DTPA で洗浄して重金属を除去した後にオゾン処理してその効果を検討したが、低 pH で認められる効果は得られなかった。

一方、大部分の研究者は低 pH での脱リグニンの促進は認めているものの、粘度低下については低 pH の方が抑制するという報告^{101,140)}と促進させるという報告^{95,106,126,139)}があり、明確な結論は得られないが、Lindholm^{110~112)}は現在までの研究から判断すると、低 pH の効果は脱リグニンに対するもので粘度に対する効果は小さいと判断している。

4.5 添加剤

パルプのオゾン漂白時に添加剤として使用されるものには、脱リグニン促進剤やセルロース保護剤など、オゾンの反応選択性を高めるために検討されてきており、有機物、無機物などの薬品が試験されてきた。

このうち、酸に関しては重金属との関係から考える必要がある。Pan ら¹⁴¹⁾は硫酸存在下では Co(II)や Fe(II)のオゾン分解性は著しいが、これらの金属のオゾン分解性は酢酸の存在によって阻害されるという結果を水溶液中でのオゾンの分解性を検討した実験で得た(図 16)。彼らはオゾン分解を促進させる効果を持つハ

Fig. 16 Effect of CO_3^{2-} on Ozone Decomposition at Various Temperatures.

O_3 : 0.4 mM; $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$: 0.05 mM; pH 3 (Upper: H_2SO_4 ; Lower: AcOH).

イドロキシラジカルを酢酸が捕捉すると考えている。

有機、無機を含めた多くの化合物が添加剤として試験されてきたが^{15,17,21,22,92,112,113,117,120,123,124,127,132,136,137,139,142~162)}、明確な効果を持つものではなく、また同一の薬品でも研究者間で評価が一定ではないなど、現時点では実用的に可能性のある添加剤は見つかっていないと考えて良いであろう。

Rothenberg ら¹⁶³⁾はオゾン処理前にパルプを酢酸か DMSO 水溶液に浸漬しておくことにより、オゾン漂白による粘度低下を抑制できると報告しており、Kamishima ら^{145~155)}も多種多様な薬品を試験して DMSO, DMF, メタノール, 尿素-メタノール, シュウ酸にセルロース保護効果を認めている。彼らはこのような効果をセルロースの膨潤を小さくすることや、オゾンのリグニンに対する反応を促進させることによるものと考えている。

しかしながら、いづれも効果が認められるとしても有機溶剤では、コスト的にも実用的ではないと考えられている。

4.6 オゾン後処理

オゾン処理したパルプはパルプ中に残留しているリ

グニン分解物等を除去するため、洗浄抽出処理が必要であると一般的に考えられており、アルカリ洗浄を主体に検討されてきた。

オゾン処理後のアルカリ抽出はリグニン分解物を溶出し、Kappa 価を減少させるとともに、白色度の増加や後段における漂白性を向上させる効果があることが多くの研究者によって報告されている^{101,103,112~114,119,123,164~170,176}。図 17, 18 に、Lindholm の結果¹⁶⁶を示した。

また、オゾン処理したパルプは色戻りが大きいが、

Fig. 17 Alkaline extraction may reduce the ozone dose needed for bleaching to a certain kappa number by up to 50%/21/.

Fig. 18 Effect of alkaline extraction of OZbleached pulp on the kappa number /3/. The test points at 0% NaOH refer to pulps treated under E stage conditions, but without any chemicals.

これは熱水やアルカリでパルプを洗浄することによって50%近く色戻りを抑制できることが Rothenberg ら¹⁶³によって報告されている。

一方、このアルカリ抽出によってパルプの粘度や強度が低下するという結果^{103,165,170}も得られている。こうした結果、アルカリ抽出の必要性に疑問を持ち、オゾン処理後の中和、熱水洗浄で充分であるという報告^{112,114,132,164,166,169,170,174,175}も多い。図 19 に 1 例¹⁷⁴を示す。

アルカリ抽出をするとしても、その前にパルプを洗浄する必要があるかどうかという問題に関して、Allison¹²²は洗浄によってアルカリ抽出に用いられる薬品量が軽減されるため有効であるとしているが、Macas ら¹⁷⁶や Liebergott ら¹⁷⁷はアルカリ抽出での薬品添加量を対パルプ 0.5%増加させるだけで洗浄したものと同じ結果を得ており、コスト高になる洗浄の必要はないと考えている。

Hosokawa ら^{171~173}はオゾン処理によってパルプ中にカルボニル基が導入され、色戻りの原因となると報告しており、また Gupta ら¹⁰³や Hartler ら¹⁷⁰はセルロース中にカルボニル基が導入されると、アルカリ溶液中でグリコシド結合が切断されるため、アルカリ抽出や粘度測定の際にはこの点に注意する必要があると警告している。

これに関連して、Kassebi ら⁹⁶や Jacobson ら¹³⁰はアルカリ抽出に用いる溶液に水素化ホウソナトリウム

Fig. 19 Kappa number development as a function of the ozone dose after various post-treatments. Symbols: ○ washing, ● neutralization + washing, ● neutralization + hot water extraction, △ neutralization + alkaline extraction.

を添加すると、白色度の向上と共に粘度低下が抑制できると報告している。しかし添加剤のコストから考えてこの方法は実用的ではない。

結局、アルカリ抽出のリスクはあるものの、同じ Kappa 価で比べると、アルカリ洗浄を行うことでオゾン漂白におけるオゾン反応量が軽減されること^{112,114)}や、後段の漂白で薬品添加量が軽減されるなどの利点が多く、この操作を省くことは出来ないであろう。欠点を少なくするより温和なアルカリ抽出条件を今後検討する必要がある。

4.7 温 度

Kobayashi ら¹¹⁸⁾や Hosokawa ら¹⁷⁸⁾はオゾン漂白を 0~30℃ の範囲で行い、温度が低くなるほど粘度低下は抑制され、同時に白色度の増加も大きくなると報告している (図 20 参照)。

Liebergott ら¹⁰¹⁾も 20~80℃ の範囲で検討し、漂白温度が高くなるほど Kappa 価は増加し粘度は減少することを認めている。

Soteland¹²⁴⁾は実験的に 90% アセトン水溶液をパルプに含浸させ、-40℃ から +40℃ までの条件下でオゾン漂白を行い、図 21 に示すように -10~0℃ 付近が脱リグニンや粘度に関して最も良いと示した。これはあくまで実験上の結果で、実用的に用いられる条件ではないが、このぐらいの低温条件になるとオゾンの反応選択性が現れてくるという貴重な結果である。

Kamishima ら¹⁷⁹⁾は漂白温度を下げると漂白速度が小さくなると報告しているが、Kremlyakova ら¹⁸⁰⁾や Chandra ら¹⁸¹⁾は漂白温度が高くなるほど脱リグニン速度は減少し、炭水化物の分解速度は大きくなると述

Fig. 20 Relation between viscosity, efficiency of ozone utilization and brightness.

ozone concentration 1%

○ : 2°C, ● : 30°C.

Fig. 21 Influence of Temperature on Bleachability (Spruce bisulphite pulp, 2% O₃ on pulp)

べている。

Singh¹²⁰⁾はパイロット試験を行い、100℃以上の漂白温度ではパルプの損傷が著しいと報告している。

Dou ら⁹⁷⁾や Allison¹³⁹⁾は、低温ではオゾンの自己分解が抑制され、これによって漂白効果が大きくなるものと考えている。

結論的には室温以下での漂白条件は実際上困難であり、室温付近で行うのが適当なところであろう。

5. 実践的オゾン漂白例

これまで、個々のオゾン漂白条件がパルプの性質にどのような影響を与えているのかということに絞って、それに関する研究報告を紹介してきた。しかし、現実的にはオゾン処理1段で漂白を終了することはなく、漂白シーケンスのなかの一つのステージとして考えるべきで、最適条件の設定もオゾン処理前後のステージとの関連から考慮する必要がある。

ここでは、パルプの種類によってオゾン漂白にどのような差異があるのか、またオゾンを漂白シーケンスに組み入れた実際的な漂白実験や、オゾン漂白に用いられる装置、プラント等に関する研究報告を中心に概説する。

5.1 漂白シーケンス

漂白シーケンスのなかにオゾン漂白を組み入れた漂白法では以下に示したことを考慮すべきである。

- (1) 高 Kappa 価のパルプをオゾン漂白すると粘度の低下が大きくなるため、オゾン漂白前に Kappa 価を下げておく。
- (2) オゾン漂白でパルプ中にカルボニル基が導入されるため色戻りの問題がある。従ってオゾン漂白を最終段にしないようにする。

表 1 に示してあるように、これまで多くの研究者が

Table 1 Studies of bleach sequence using ozone

Author	Reference	Sequence	Author	Reference	Sequence
Singh	120	KP; ZED	Lachenal	197	KP; ZEP
	207	KP; ZEP, ZEYP		209	KP; ODZED
Larsson	182	KP; NOEEoD	Patt	198	KP; NE/PDED, N/ZE/PDED
Rutkowski	126, 131	KP; ZEDED			SP; NE/PHDH, N/ZE/PHDH
	183	KP; OZED, OZEOZDED		123	KP; ZEDED, ZE/PDED,
Liebergott	184, 185	KP, KP-AQ, Soda-AQ; ZDED			SP; ZHDH, ZE/PDED, ZE/PHDH
	186	KP; OZEPY, ZOZwPY	Loquenz	199	SP; OZP
	177	SP; OZP	Farkasova	200	SP; OZPD
		KP; OZEP, OZED	Loras	169	SP; OZP
	210	KP; ZEDED	Dou	201	KP; ZP, PZ, OZP
Granum	187	SP; D/CZEDH, DZEHD, ZEHD, OZE	Ow	202	KP; OZEP, OZEPD
	157	SP; DCZEH	Wang	95	SP; ZHDH
Soteland	188	SP; ZDH, ZDP, ZHP, ZPH, OZD, OZP	Hertler	170	KP; ZD, ZOD
		KP; ZDPD, OZDPD	Rothenberg	163	KP; ZEP
	124	KP; OZH, OZP			Oxygen; ZEP, ZP, ZA
		Bisulfite; ZH, ZP		203	KP, KP-AQ; ZEP
	127	KP; OZ, OZPZP			Soda-AQ; ZEP, ZEZEZ, ZEZEZP
Lindqvist	140	SP; EZEHD	Kobayashi	204, 206, 208	KP; ZZZ
Allison	189	Bisulfite; ZEP	Richard	94	KP; OZEP
	190	Soda-AQ; ZEP	Djamal	205	KP; ZP
	191	KP, KP-AQ, Soda-AQ; ZEP, ZPZP			Alkali-MeOH; ZP
	118	Soda-AQ-O; ZP, ZEP, ZEZEZ, ZEPZ, ZPZP	Takagi	138	Alkali-Dioxane; ZP
du Plooy	192	KP, SAS/AQ; OZEP	Macas	176	KP; TOOZEPZEP
Kordsachia	211	ASAM; ZEP, ZEP, ZPY	Hosokawa	144	KP; ZZ, ZP, ZZZZ
	193	ASAM; ZERP, OZP		171	KP; ZZZ
	194	ASAM; OZEP(Y)	Jacobson	130	KP; OZDED, OZED
Gupta	103	KP; OZ, OZE, OZD, OZED	Secrist	92	KP; ZDED
Blomberg	105	KP; ZEDED	Dillner	117	KP; OZDED, OZED
Christensen	195	SP; OZE, OZP	Lindholm	114	KP; OZD, OZED
Buinitskaya	196	KP, SP; ZPP	Tsai	158	KP; DZED
Kassebi	96	KP; OPZEP, OPZED	Blomberg	105	KP; ZEDED
Fujii	162	KP; OZP	Germgard	212	KP; ZEDED
Lachenal	137	KP; AZEDED, NZEDED, ZEDPD			

多様な漂白シーケンスを検討してきた。一般的にはオゾン漂白前 (Z) に酸素前処理 (O) を行い、オゾン漂白後に二酸化塩素 (D) か過酸化水素漂白 (P) を行うのが普通であり、従来の CEDED より高い白色度を得ることが可能であるが、さらに複雑なシーケンスも検討されている。

オゾン漂白は1段で行うより、何段かに分けて行った方がオゾン使用量が少なく、得られる白色度も高いという報告^{122,127,207,208)}がある。また多くの研究者はオゾン漂白の後のステージに過酸化水素漂白を用いるよりも二酸化塩素漂白を用いた方が高い白色度が得られることを認めている。

いづれにしても、パルプの種類やオゾン漂白条件、目標白色度によってシーケンスの設定は異なり、普遍的に推薦できるシーケンスというものはない。実用化に際しては、現場でのパイロット試験で評価するしかないであろう。

5.2 各種パルプのオゾン漂白性

パルプの性質や種類によって、オゾン漂白の効果もかなり異なっており、オゾン漂白条件や漂白シーケンスの設定に際して、使用するパルプの性質や種類を考慮しなければならない。

Procter⁹³⁾は高 Kappa 価のパルプはオゾン漂白によって強度や粘度が大きく低下することを示した。

Soteland¹²⁴⁾はユーカリ KP は酸素、オゾン、過酸化水素によって十分に高い白色度まで漂白できるが、パルプの強度的性質は現行の漂白法より劣ると報告している。Kamishima ら²¹³⁾は広葉樹 KP は針葉樹 KP よりオゾンに対する漂白性が優れていることを認めている。また、Liebergott ら¹⁸⁴⁾は広葉樹 KP は ZDED と CEDED のシーケンスで強度的差異は認められないが、針葉樹 KP では両シーケンスで異なった結果を得、ZDED の方が低い強度のパルプをもたらすと報告している。Secrist ら⁹²⁾も広葉樹 KP のオゾン漂白性が高いことを認め、オゾン-二酸化塩素のシーケンスを適

用するなら従来の漂白シーケンスから塩素段を省略することができると主張している。Djamal ら²⁰⁵⁾はレッドラワンの漂白には現行法 (CEDED) よりもオゾン-過酸化水素の漂白法の方が高いパルプ強度が得られると報告している。しかし、ダグラスファーではオゾン漂白よりも現行法の方が高い白色度を与えることを Gupta ら¹⁰³⁾は示している。これらの結果は針葉樹と広葉樹におけるオゾンの反応性の違いに基因するものと思われる。適正な漂白シーケンスを用いるなら、樹種に関わらず、現行法よりオゾン漂白法の方が好ましい結果を与えることが認められている^{94,126,170,203)}。

Soteland¹²⁴⁾によればサルファイトパルプやバイサルファイトパルプはクラフトパルプよりオゾンに対する反応性が高い。同じ結果が Sixta ら²¹⁴⁾や Liebergott ら¹¹⁹⁾によっても得られている。表 2 に 1 例を示す。Patt ら¹²³⁾はこの理由をサルファイトパルプの低リグニン含有率によるものであろうと考えているが、残留

リグニンの化学構造や分布の違いも寄与しているかも知れない。Rutkowski ら⁹⁹⁾はオゾン漂白における脱リグニンの容易さ同時に、抽出成分の除去率もサルファイトパルプで高いことを示している。

酸素アルカリパルプ^{122,163,184,190)}や溶媒蒸解法で製造したパルプ^{193,194,205,206)}を用いた研究でも、漂白後のパルプの性質で比較して、オゾン漂白が現行漂白法より不利であるという報告は見あたらない。

5.3 漂白プラント

ここではパイロットプラントによる実験結果、オゾン発生器、漂白プラントについて概説する。

1) プラント試験

最近、パイロットスケールでの高濃度オゾン漂白が試験され、サルファイトパルプに関して良好な結果が得られている。Singh¹²⁰⁾は高濃度法で 15 t/日のオゾン漂白を行い、高白色度で高品質のパルプを生産している。同じ様な結果が他にもいくつか報告されてい

Table 2 The effects of ozone charge (1.0% and 2.0%) applied at pH 2 and a consistency of 36% on kappa number and viscosity

Ozone added	Kraft		Kraft-oxygen	
	1.0%	2.0%	1.0%	2.0%
<u>Softwood</u>				
Kappa number				
Initial	29.4	29.4	17.7	17.7
After ZE	17.1	12.8	6.7	5.1
Decrease				
Kappa units	12.3	16.6	11.0	12.6
Percent	41.8	56.5	62.1	71.2
Viscosity, mPa·s				
Initial	32.9	32.9	23.2	23.2
After ZE	24.6	18.4	19.6	16.5
<u>Hardwood</u>				
Kappa number				
Initial	14.5	14.5	11.1	11.1
After ZE	5.7	3.6	3.3	2.1
Decrease				
Kappa units	8.8	10.9	7.8	9.0
Percent	60.7	75.2	70.3	81.1
Viscosity, mPa·s				
Initial	17.6	17.6	18.6	18.6
After ZE	11.4	8.5	13.5	10.2

Z stage: 53-106 s, 40°C, pH 2.2

E stage: 1-1.5% NaOH, 1 h, 60°C, 10% consistency.

る^{100,123,140,215)}。Buinitskaya ら¹⁹⁶⁾は工業規模で ZPP 漂白シーケンスを試み、サルファイトパルプでは良好な結果を得ているが、クラフトパルプでは強度の低下が大きいと報告している。クラフトパルプの場合では異なる漂白シーケンスの設定が必要である。

しかし、前述したようにオゾン漂白の実用化は中濃度漂白技術の確立にかかっているといっても過言ではない。この条件下でのオゾン漂白をプラントスケールで試みる必要があることは言うまでもない。

2) オゾン発生器の改良

工業的にオゾンが使用されるには、オゾンの発生効率が重要な因子であり、従来の発生器ではコスト的にオゾン漂白の実用化が疑問視されていた。最近、インバータ電源が開発採用されるにいたり、従来の 50/60 Hz の周波数を 1,000 Hz にまで高くすることができるようになってきた。この結果、放電電圧を従来よりも低く設定することができ、発生効率の向上と装置の大型化が可能になった。詳細は富家らの報告²¹⁹⁾に詳し

い。

3) 漂白プラント

1970 年代からオゾン漂白パイロットプラントが稼動するようになり、カナダでは 1971 年に Paprican が高濃度オゾン漂白プラントを開発した。これは機械パルプを強度的改質を兼ねて漂白しようとしたものである²¹⁶⁾。1973 年には Scott' S. D. Warren が高濃度オゾン漂白プラントを設置した²¹⁷⁾。オゾン発生器は inger-soll-Rand の設計によるもので、後に Paprican もこの発生器を組み入れた 2 代目のプラントを設置している。

1980 年になると、Weyerhaeuser が低濃度 (0.5%) オゾン漂白プラントをワシントン州ロングビューに造り、本格的な試験が開始された。ヨーロッパでは高濃度オゾン漂白プラントが PWA によって設置され¹²²⁾、また低濃度漂白プラントもオーストリアに造られている。

1990 年代に入って、中濃度オゾン漂白が Lenzing A.

Fig. 22 Block diagram of Val's low-consistency, ozone-bleaching process (81)

Fig. 23 Flow diagram of Paprican's pilot plant for medium-consistency ozone bleaching

G. のプラントによって開始された²¹⁴⁾。これは EOPZP のシーケンスで行われているようである。オーストラリアでは VAI プロセス (低濃度)²¹⁸⁾ がパイロットプラントで試験されている。Paprican でも中濃度漂白プラントが設置されるようである。両プラントを図 22, 23 に示してある。

以上に紹介したプラントはパイロットスケールでの試験用であるが、実機に近いデータが積み重ねてきており、近い将来、これらの実績に基づいてオゾン漂白が実用化されるであろう。1992 年後期には Union Camp が高濃度オゾン漂白を生産ラインで稼働させると言われているが、この動向も注目される。

6. おわりに

パルプのオゾン漂白に関連するこれまでの研究報告を調査し、現在に至るまでの研究成果を概説した。本稿で取り上げ研究論文は、これまで報告されたうちのおよそ 5 割程度のものである。ここでは重要と思われるもの、示唆に富むものなど引用頻度の高い研究報告を取り上げた。紙面の都合で詳しい説明を個々に加えることは出来なかったが、詳細は原報を参照されたい。なお、引用文献は和文の場合も欧文同様のスタイルで表記させていただいた。

文 献

- 1) Kolb, M. J., *Bul. Soc. Ind. Mulhouse*, **38**, 259 (1868)
- 2) Bastow, J., *British Pat.*, 2214 (1868)
- 3) Campbell, J., *US. Pat.*, 116,010 (1871)
- 4) Weis, J., *Trans Faraday Soc.*, **31**, 668 (1935)
- 5) Hill, G. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1306 (1948)
- 6) Alder, M. G., Hill, G. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1884 (1950)
- 7) Forchheimer, O. L., Taube, H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2099 (1953)
- 8) Kilpatrick, M. L., Herrick, C. C., Kilpatrick, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1784 (1956)
- 9) Selm, R. P., *Advances in chem. series*, **21**, 66 (1959)
- 10) Witz, M. G., *Bull. Soc. Rouen*, **11**, 169 (1883)
- 11) Brin, A., Brin, L. Q., *US. Pat.*, 396, 325 (1889)
- 12) Mourlaque, G. A., *US. Pat.*, 1, 710, 375 (1929)
- 13) Campbell, J., Rolleston, L. O., *US. Pat.*, 1, 957, 937 (1930)
- 14) Whitner, T. C., *US. Pat.*, 2, 438, 100 (1948)
- 15) Brabender, G. J., Bard, J. W., Daily, J. M., *US. Pat.*, 2, 466, 633 (1949)
- 16) Howlet, E., *Textile Mfr.*, **72**, 412 (1946)
- 17) Ozawa, Z., Schuerch, C., *Tappi*, **46**, 79 (1963)
- 18) Ozawa, Z., Erby, W. A., Sarkanen, K. V., Carpenter, E., Schuerch, C., *Tappi*, **46**, 84 (1963)
- 19) Schuerch, C. J. *Poly. Sci. (C. Polmer Symp.)*, **2**, 79 (1963)
- 20) Liebergott, N., Yorstone, F. H., *Tappi*, **48**, 20 (1965)
- 21) Moore, W. E., Effland, M., Sinha, B., Burdick, M. P., Schuerch, C., *Tappi*, **49**, 206 (1966)
- 22) Wade, R. C., *US. Pat.*, 3, 318, 657 (1967)
- 23) Ancelle, B., Plancon, M., *US. Pat.*, 3, 451, 888 (1969)
- 24) Soteland, N., Kringstadt, K., *Norsk Skogind.*, **22**, 46 (1968)
- 25) Cunningham, M., Doree, C.H., *J. Chem. Soc.*, **101**, 497 (1912)
- 26) Doree, C. H., Cunningham, M., *J. Chem. Soc.*, **103**, 677 (1913)
- 27) Doree, C. H., Healey, A.C., *J. Textile Inst.*, **29** (3) T 27 (1938)
- 28) Bogaty, H., Campbell, K. S., Appel, W. D., *Textile Research J.*, **22**, 81 (1952)
- 29) Samuelson, O., Grangard, A., Jonsson, K., Schramm, K., *Svensk Papperstidn.*, **56**, 779 (1953)
- 30) Bernatek, E., Fergen, C., *Acta Chem. Scand.*, **15** (3) 471 (1961)
- 31) Lantican, D. M., Cote, W.A., Scaar, C., *Ind. and Eng. Chem. (Prod. Res. Develop.)*, **4**, 66 (1965)
- 32) Katai, A. A., Schuerch, C., *J. Polym. Sci. (A-1)*, **4**, 2683 (1966)
- 33) Hatakeyama, H., Tonooka, T., Nakano, J., Migita, N., *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. sect.)*, **70** (12) 2348 (1967)
- 34) Schuerch, C., *Japan Tappi*, **21** (1) 13 (1967)
- 35) Goring, D. A. I., *Pulp Paper Mag. Can.*, **68** (18) T 372 (1967)
- 36) Goring, D. A. I., Baril, A., *Textile Res. J.*, **39**, 385 (1969)
- 37) Goring, D. A. I., *Pulp Paper Mag. Can.*, **70** (20) 103 (1969)
- 38) Kojima, Y., Yoon, S. L., Kayama, T., Mokuzaï Gakkaishi, **34**, 8, 697 (1988)

- 39) Kojima, Y., Yoon, S. L., Kayama, T., Japan Tappi, **42** (10) 953 (1988)
- 40) Kojima, Y., Kamipa Gijutsu Times, **33** (9) 9 (1990)
- 41) Kojima, Y., Yoon, S. L., Proc. 6th ISWPC, **2**, 109 (1991)
- 42) Kojima, Y., Fukazawa, K., Optronics, **11** (2) 67 (1992)
- 43) Pan, G., Chen, C. L., Chang, H. M., Gratzl, J. S., Ekman-days 1981, **2**, 132 (1981)
- 44) Deslongchamps, P., Claude, M., Can. J. Chem., **49**, 2465 (1971)
- 45) Deslongchamps, P., Frehel, D., Malaval, A., Moreau, P., Can. J. Chem., **52**, 3651 (1974)
- 46) Deslongchamps, P., Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry, Pergamon Press (1983)
- 47) Satoh, Y., Ishizu, A., Nakano, J., Japan Tappi, **38** (9) 958 (1984)
- 48) Philips, Goss, J. Amer. Chem. Soc., **55**, 3466 (1933)
- 49) Bell, Hawkins, Wright, Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 598 (1937)
- 50) Hawkins, Wright, Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2447 (1937)
- 51) Leger, Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 565 (1938)
- 52) Leger, Hibbert, Can. J. Res., **16 B**, 151 (1938)
- 53) Lieff, Wright, Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1477 (1939)
- 54) Dorland, R. M., Hawkins, W. L., Hibbert, H., **61**, 2698 (1939)
- 55) Criegee, R., Rec. Chem. Progress, **18**, 111 (1957)
- 56) Criegee, R., Peroxide Reaction Mechanisms, Interscience Publishers, N. Y., **29** (1962)
- 57) Bailey, P. S., Chem. Rev., **58**, 925 (1958)
- 58) Bailey, P. S., Ozone in Water and Wastewater Treatment, Ann Arbor Science, Michigan, **31** (1972)
- 59) Bailey, P. S., Lane, A. G., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 4473 (1967)
- 60) Bailey, P. S., Ward, J. W., Hornish, R. E., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 3552 (1971)
- 61) Bailey, P. S., Ward, J. W., Hornish, R. E., Potts, F. E., Advances, Chem. Series, **112**, 1 (1972)
- 62) Murray, R. W., Youssefeyeh, R. D., Story, P. R., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 3143 (1966)
- 63) Murray, R. W., Youssefeyeh, R. D., Story, P. R., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 2429 (1967)
- 64) Murray, R. W., Lumma Jr, W. C., Lin, J. W. P., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 3205 (1970)
- 65) Murray, R. W., Lin, J., Grumke, D. A., Advances in Chem. Series, **112**, 9 (1972)
- 66) Bauld, N. L., Thompson, J. A., Hudson, C. E., Bailey, P. S., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1822 (1968)
- 67) Greenwood, F. L., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 3146 (1966)
- 68) Lattimer, R. P., Kuczkowski, R. L., Gillies, C. W., J. Amer. Chem. Soc., **96**, 348 (1974)
- 69) Lattimer, R. P., Kuczkowski, R. L., Gillies, C. W., J. Amer. Chem. Soc., **96**, 6205 (1974)
- 70) Sturrock, M. G., Grary, V. A., Wing, V. A., Can. J. Chem., **49**, 1400 (1964)
- 71) Bernatek, E., Maskeland, J., Valen, K., Acta Chem. Scand., **15**, 1454 (1961)
- 72) Eisenhauer, H. R., J. Water Pollut. Contr. Fed., **40**, 1887 (1968)
- 73) Eisenhauer, H. R., J. Water Pollut. Contr. Fed., **43**, 200 (1971)
- 74) Wingard, L. B., Finn, R. K., Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. Develop.), **8**, 65 (1969)
- 75) Hatakeyama, H., Tonooka, T., Nakano, J., Migita, N., J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.), **71**, 1214 (1968)
- 76) Katuscak, S., Hrivik, A., Mahdalik, M., Paperi ja Puu, **53** (9) 519 (1971)
- 77) Katuscak, S., Rybarik, I., Paulinyova, E., Mahdalik, M., Paperi ja Puu, **53** (11) 665 (1971)
- 78) Katuscak, S., Hrivik, A., Macak, K., Paperi ja Puu, **54** (4 A) 201 (1972)
- 79) Katuscak, S., Hrivik, A., Katuscakova, G., Schiessl, O., Paperi ja Puu, **54** (12) 861 (1972)
- 80) Tanahashi, M., Nakatsubo, F., Higuchi, T., Wood Research (Bull. Wood Res. Inst. Kyoto Univ.), **58**, 1 (1975)
- 81) Kratzl, K., Claus, P., Reichel, G., Tappi, **59** (11) 86 (1976)
- 82) Kojima, Y., Miura, K., Kayama, T., Res. Bull. Coll. Exp. For. Hokkaido Univ., **35** (1) 165 (1978)
- 83) Kaneko, H., Hosoya, S., Nakano, J., Mokuzai Gakkaishi, **25**, 503 (1979)

- 84) Kaneko, H., Hosoya, S., Nakano, J., Mokuzai Gakkaishi, 27, 678 (1981)
- 85) Kaneko, H., Hosoya, S., Iiyama, K., Nakano, J., J. Wood Chem. Tech., 3, 399 (1983)
- 86) Eckert, R. C., Singh, R. P., Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxide, Uni Publishers Co., Ltd., Japan, 229 (1980)
- 87) Balousek, P. J., McDonough, T. J., McKelvey, R. D., Johnson, D. C., Svensk Papperstidn., 84 (9) R 49 (1981)
- 88) Gierer, J., Wood Sci. Tech., 20, 1 (1986)
- 89) Eriksson, T., Gierer, J., J. Wood Chem. Tech., 5 (1) 53 (1985)
- 90) Mansson, P., Oster, R., Nordic Pulp Paper Res. J., 3 (2) 75 (1988)
- 91) Euphrosine-Moy, V., Lastry, T., Bes R. S., Molinier, J., Ozone Sci. Eng., 13 (2) 239 (1991)
- 92) Secrist, R. B., Singh, R. P., Tappi, 54 (4) 581 (1971)
- 93) Procter, A. R., Pulp Paper Mag. Can., 75 (6) T 210 (1974)
- 94) Richard, E., Robert, A., Revue ATIP, 34 (2) 56 (1980)
- 95) Wang, D. L-K., Patt, R., Papier, 38 (6) 245 (1984)
- 96) Kassebi, A., Kratzl, J. S., Tappi Pulping Conf. Proc., 327 (1982)
- 97) Dou, Z-Y., Zheng, Z-T., Shen, M-R. et al, China Pulp Paper, 2 (1) 5 (1983)
- 98) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Shikoku Kogyo Gijutsu Shikensho Kenkyu Hokoku, 9 (4) 14 (1985)
- 99) Rutkowski, J., Sjobinski, R., Przegląd Papier, 34 (6) 224 (1978)
- 100) Norden, S., Simonson, O., SPCI-84 World Pulp Paper Week Proc., 118 (1984)
- 101) Liebergott, N., van Lielop, B., Oxogen, Ozone and Peroxide pulping bleaching Seminar, Tappi notes, 90 (1978)
- 102) Croon, I., de Ruvo, A., AGA-Sunds Defibrator, 15 p
- 103) Gupta, M. K., Ekert, R. C., Oxygen Delignification Sympo., Tappi notes, 133 (1984)
- 104) Godsay, M. P., Pearche, E. M., 1984 Oxygen Delignification Sympo., Tappi Notes, 55 (1984)
- 105) Blomberg, L., Watiovaara, I., XXII EUCEPA Conf. Proc., 5 : 1 (1986)
- 106) Fujii, T., Kamishima, H., Akamatsu, I., Japan Tappi, 40 (5) 477 (1986)
- 107) Lindholm, C-A., Paperi ja Puu, 59 (1) 17 (1977)
- 108) Lindholm, C-A., Paperi ja Puu, 68 (4) 283 (1986)
- 109) Lindholm, C-A., Paperi ja Puu, 69 (3) 211 (1987)
- 110) Lindholm, C-A., Tappi Int. Oxygen Delignification Conf. Proc., 155 (1987)
- 111) Lindholm, C-A., Nordic Pulp Paper Res. J., 3, (1) 44 (1988)
- 112) Lindholm, C-A., Paperi ja Puu, 71 (2) 145 (1989)
- 113) Lindholm, C-A., Cell. Chem. Tech., 23 (3) 307 (1989)
- 114) Lindholm, C-A., Nordic Pulp Paper Res. J., 5 (1) 22 (1990)
- 115) Laxen T., Ryynanen, H., Henricson, K., Paperi ja Puu, 72, 5, 504 (1990)
- 116) Laxen T., Henricson, K., Ryynanen, H. Int. Pulp Bleaching Conf. Proc., 19 (1991)
- 117) Dillner, B., Tibbling, P., Int. Pulp Bleaching Conf. Proc., 59 (1991)
- 118) Kobayashi, T., Hosokawa, J., Kubo, T., Kimura, Y., Japan Tappi, 30 (3) 159 (1976)
- 119) Liebergott, N., van Lierop, R., Skothos, A., Tappi, 75 (1) 145 (1992)
- 120) Singh, R. P., Tappi, 65 (2) 45 (1982)
- 121) Hartler, N., Granlund, V., Sundin, J., Tubek-Lindblom, A., Int. Pulp Bleaching Conf. Proc., 75 (1991)
- 122) Allison, R. W., Appita, 36 (1) 42 (1982)
- 123) Patt, R., Kordsachia, O., Wang, D. L-K., Welkener, U., Oxygen Delignification Sympo. notes, 33 (1984)
- 124) Soteland, N., Pulp Paper Mag. Can., 75 (4) T 153 (1974)
- 125) Plonka, A. M., Rutkowski, J., Szopinski, R., Cell. Chem. Tech., 21 (5) 535 (1987)
- 126) Rutkowski, J., Szopinski, R., Cell. Chem. Tech., 18 (3) 323 (1984)
- 127) Soteland, N., Norsk Skogind., 32 (9) 199 (1978)
- 128) Wigren, G. A., Can. Pat. 769, 631 (1967)

- 129) Hosokawa, J., Kobayashi, T., Kubo, T., Kimura, Y., Japan Tappi, **30** (4) 226 (1976)
- 130) Jacobson, B., Lindblad, P. O., Nilvebrant, N.-O., Int. Pulp Bleaching Conf. Proc., 45 (1991)
- 131) Rutkowski, J., Szopinski, R., Przegląd Papier, **40**, 8 (1984)
- 132) Gunnar, K. C., Isacsson, P. U., Hultman, B. G., Johan, P. H. O., German Pat. 2, 448, 731 (1975)
- 133) Emel'yanov, B. V., Perminov, E. D., Shishkina, A. F., Pershikova, B. F., Olenin, A. G., USSR Pat. 518, 544 (1976)
- 134) Kempf, A. W., Phillips, R. B., US Pat. 4, 080, 249 (1978)
- 135) Fukui, O., Ohnori, F., Nomura, D., Kimura, K., Japan Pat. Kokai, 123, 903 (1975)
- 136) Mbachu, R. A. D., Manley, R. S-J., Tappi, **64** (1) 67 (1981)
- 137) Lachenal, D., Bokstrom, M., J. Pulp Paper Sci., **12** (2) J 50 (1986)
- 138) Takagi, H., Kayama, T., Japan Tappi, **34** (2) 64 (1980)
- 139) Allison, R. W., Int. Pulp Bleaching Conf. Proc., 47 (1985)
- 140) Lindqvist, B., Marklund, A., Svensk Papperstidn., **87** (6) 54 (1984)
- 141) Pan, G. Y., Chen, C-L., Chang, H-M., Gratzl, J. S., J. Wood Chem. Tech., **4** (3) 367 (1984)
- 142) Godsay, M. P., Polytechnique Institute of New York, June (1985)
- 143) Gierer, J., Holzforschung, **36** (2) 55 (1982)
- 144) Lachenal, D., Taverdet, M. T., Int. Pulp Bleaching Conf. Proc., 33 (1991)
- 145) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Japan Tappi, **31** (9) 664 (1977)
- 146) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Japan Tappi, **31** (10) 699 (1977)
- 147) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Nakayama, S., Mokuzai Gakkaishi, **28** (6) 370 (1982)
- 148) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Mokuzai Gakkaishi, **28** (7) 480 (1982)
- 149) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Nakayama, S., Mokuzai Gakkaishi, **29** (6) 422 (1983)
- 150) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Mokuzai Gakkaishi, **29** (7) 474 (1983)
- 151) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Japan Tappi, **37** (5) 438 (1983)
- 152) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Mokuzai Gakkaishi, **30** (11) 927 (1984)
- 153) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Shikoku Kogyo Gijutsu Shikensho Kenkyu Hokoku, **17** (9) 15 (1985)
- 154) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Shikoku Kogyo Gijutsu Shikensho Kenkyu Hokoku, **17** (9) 31 (1985)
- 155) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Shikoku Kogyo Gijutsu Shikensho Kenkyu Hokoku, **17** (9) 40 (1985)
- 156) Lindholm, C-A., Paperi ja Puu, **72** (3) 254 (1990)
- 157) Granum, F., Hasvold, K., Loras, V., Soteland, N., J. Pulp Paper Sci., **10** (2) J 25 (1984)
- 158) Tsai, T. Y., US Pat. 4, 959, 124, (1990)
- 159) Eckert, R. C., US Pat. 4, 119, 486, (1978)
- 160) Mbachu, R. A. D., Manley, R. S-J., PA-PRICAN Post Graduate Research Laboratory Report PGRL 200, September, 1 (1980)
- 161) Fujii, T., Kamishima, H., Akamatsu, I., Shikoku Kogyo Gijutsu Shikensho Kenkyu Hokoku, **17** (1) 8 (1985)
- 162) Fujii, T., Kamishima, H., Akamatsu, I., Japan Tappi, **40** (8) 743 (1986)
- 163) Rothenberg, S., Robinson, D. H., Jonsonbaugh, D. K., Tappi, **58** (8) 182 (1975)
- 164) Lindholm, C-A., Int. Pulp Bleaching Conf. Proc., 1 (1991)
- 165) Lindholm, C-A., J. Pulp Paper Sci., **16** (6) J 190 (1990)
- 166) Lindholm, C-A., Paperi ja Puu, **74** (3) 224 (1992)
- 167) Liebergott, N., van Lierop, B., Garner, B. C., Kubes, G. J., Pulping Conf. (Houston) Proc., 323 (1983)
- 168) Lindqvist, B., Marklund, A., Persson, L-E., Tjarnstrom, G., Int. Sulfite Pulping Conf. Proc., 127 (1982)
- 169) Loras, V., Soteland, N., Int. Pulp Bleaching Conf. Proc., 45 (1982)
- 170) Hartler, N., Lindstrom, E-B., Tubek-Lindblom, A., Cell. Chem. Tech., **21** (4) 387 (1987)
- 171) Hosokawa, J., Kobayashi, T., Kubo, T.,

- Kimura, Y., Mokuzai Gakkaishi, 22, 683 (1976)
- 172) Hosokawa, J., Kobayashi, T., Kubo, T., Kimura, Y., Mokuzai Gakkaishi, 24, 638 (1978)
- 173) Hosokawa, J., Kubo, T., Mokuzai Gakkaishi, 29, 537 (1983)
- 174) Lindholm, C-A., Nordic Pulp Paper Res. J., 7, (2) 95 (1992)
- 175) Lindholm, C-A., Vilpponen, A., Paperi ja Puu, 73 (5) 441 (1991)
- 176) Macas, T. S., Jiang, J. E., Becker, E. S., Greenwood, B. F., Int. Pulp Bleaching Conf. Proc., 67 (1991)
- 177) Liebergott, N., van Lierop, B., Skothos, A., Tappi, 75 (2) 117 (1992)
- 178) Hosokawa, J., Kobayashi, T., Kubo, T., Kimura, Y., Japan Tappi, 30 (6) 330 (1976)
- 179) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Shikoku Kogyo Gijutsu Shikensho Kenkyu Hokoku, 9 (4) 14 (1985)
- 180) Kremlyakova, I. V., Ermolinskii, V. G., Mezhevuz. Sb. Nauch. Tr. khim. Tecno. Tsellyul. Prozv., 77 (1986)
- 181) Chandra, S., Gratzl, J. S., Int. Pulp Bleaching Conf. Proc., 27 (1985)
- 182) Larsson, P., Samuelson, O., Nordic Pulp Paper Res. J., 5 (4) 180 (1990)
- 183) Rutkowski, J., Szopinski, R., Przegląd Papier, 39 (8) 283 (1983)
- 184) Liebergott, N., van Lierop, B., Tappi, 64 (6) 95 (1981)
- 185) Liebergott, N., van Lierop, B., Kubes, G. J., Tappi Pulping Conf. Proc., 157 (1981)
- 186) Liebergott, N., van Lierop, B., Garner, B.C., Kubes, G. J., NTRI Symp. For. Prods. Res. Inst. Proc. 2, 7, 4 : 23 (1985)
- 187) Granum, F., Hasvold, K., Tappi Int. Sulfite Pulping Conf. Proc., 117 (1982)
- 188) Soteland, N., Carlberg, G., Paperi ja Puu, 69 (10) 832 (1987)
- 189) Allison, R. W., Appita, 34 (6) 465 (1981)
- 190) Allison, R. W., Wood Sci. Tech., 17 (2) 129 (1983)
- 191) Allison, R. W., New Zealand J. For. Sci., 12 (1) 107 (1982)
- 192) du Plooy, A. B. J., Male, J. R., NTRI Special Report HOUT, 404, 31 (1985)
- 193) Kordsachia, O., Patt, R., Papier, 41 (7) 340 (1987)
- 194) Kordsachia, O., Patt, R., Holzforshung, 42 (3) 203 (1988)
- 195) Christensen, R. K., Soteland, N., ESPRI Eur. Mtg., 11, 139 (1979)
- 196) Buinitskaya, M. I., Vasileva, A. S., Berezina, I. V., Tsellyuloza Bumaga Karton, 1, 12 (1983)
- 197) Lachenal, D., de Choudens, C., Nonzie, P., Revue ATIP, 34 (7) 335 (1980)
- 198) Patt, R., Kordsachia, O., Wang, D. L-K., Int. Pulp bleaching Conf. Proc., 37 (1985)
- 199) Loquenz, H., Deut. Papierwirt., 1, T 65 (1987)
- 200) Farkasova, V., Pekarovic, J., Kubelka, V., Papir a Celluloza, 43 (9) V 25 (1988)
- 201) Dou, Z-Y., Shen, M-R., Zeheng, Z-T., Xia, Z-M., China Pulp Paper, 2 (2) 26 (1983)
- 202) Ow, S. S. K., Singh, R. P., Oxygen Delignification Symp. Tappi notes, 43 (1984)
- 203) Rothenberg, S., Jelinek, R. V., Aiken, S. J., Aravamathan, R., US Tappi Pulping Conf. Proc., 341 (1982)
- 204) Kobayashi, T., Hosokawa, J., Kubo, T., Matuo, R., Kimura, Y., Japan Tappi, 31 (12) 807 (1977)
- 205) Djamal, S., Kojima, Y., Kayama, T., Japan Tappi, 38 (11) 60 (1984)
- 206) Kobayash, T., Hosokawa, J., Kubo, T., Kimura, Y., Japan Tappi, 34 (12) 795 (1980)
- 207) Singh, R. P., Can. Pat., 970, 111 (1975)
- 208) Kobayashi, T., Hosokawa, J., Kubo, T., Kimura, Y., Japan Tappi, 30 (6) 330 (1976)
- 209) Lachenal, D., Taberdet, M.T., Int. Pulp Bleaching Conf. Proc., 33 (1991)
- 210) Liebergott, N., van Lierop, B., Kubes, G. J., Ozone Sci. Eng, 4, 109 (1982)
- 211) Kordsachia, O., Reipschlager, B., Patt, R., Paperi ja Puu, 72 (1) 44 (1990)
- 212) Germgard, U., Sjogren, B., Paperi ja Puu, 68 (4) 307 (1986)
- 213) Kamishima, H., Fujii, T., Akamatsu, I., Japan Tappi, 30 (8) 381 (1976)
- 214) Sixta, H., Gotzinger, G., Schrittwieser, A., Hendel, P., Das Papier, 45 (10) 610 (1991)
- 215) Prutsch, W., Meissl, S., Loquenz, H., Hruschka, A., ISWPC Proc., 115 (1989)

- 216) Clayton, C. W., Liebergott, N., Pye, I.T., Environment Canada, Project Report 2-2, 31 (1972) Pulping and Chlorine-free Bleaching Technologies, Raleigh, N. C.
- 217) Perkins, J. K., Schleinkofer, R. W., 1981 219) Tomiie, K., Toyota, K., Japan Tappi, 46 (10) Annual Meeting Proc., 263 (1981) 1257 (1992)
- 218) Schwarzl, K., 1991 Workshop on Emerging
-