



337485

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

a favor de NALCO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, domiciliada en Chicago (Illinois, E.E.U.U.), 6216 West 66 th Place, por "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DE SÓLIDOS FINAMENTE DIVIDIDOS DE AGUAS RESIDUALES PAPELERAS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Esta invención se refiere a un método para mejorar el rendimiento funcional de los sistemas de recuperación de aguas blancas o aguas residuales del tipo que se encuentra corrientemente en la manufactura de productos fibrosos tales como el papel. La invención está dirigida particularmente a un método perfeccionado para incrementar el rendimiento funcional de los sistemas apuradores del tipo de flotación para aguas blancas, mediante la adición de compuestos específicos, bajo condiciones que hacen óptima la clarificación y flotación de las aguas blancas.
- 5.
- 10.



337485

- Los fabricantes de papel están probando continuamente para descubrir mejores métodos para manejar eficazmente el tratamiento y disposición de las aguas blancas. Son aguas blancas para los fines de la invención, cualesquiera suspensiones acuosas de materiales sólidos que quedan después del tratamiento de la mayor parte de materiales fibrosos y no fibrosos en la suspensión acuosa para formar una hoja o velo fibroso a modo de napa. En un trabajo papelerero normal, un suministro típico contiene 0,1 a 6,0 % en peso de pulpa así como otros ingredientes dispersados o suspendidos, tales como, por ejemplo, cargas inorgánicas y aprestos tales como resina, cola, harina y similares. Esta lechada acuosa es hecha pasar sobre un cilindro o molde de alambre Fourdrinier que retiene la mayor parte de los materiales fibrosos suspendidos y otros productos químicos, siendo la mayor parte del exceso de agua utilizada para suspender la pulpa, dejada escurrir a través del alambre, donde es recogida por varios tipos de aparatos a los que se hace referencia corrientemente, en el ramo de la fabricación del papel, como sistemas apuradores.
5. ' quiera suspensiones acuosas de materiales sólidos que quedan después del tratamiento de la mayor parte de materiales fibrosos y no fibrosos en la suspensión acuosa para formar una hoja o velo fibroso a modo de napa. En un trabajo papelerero normal, un suministro típico contiene 0,1 a
10. 6,0 % en peso de pulpa así como otros ingredientes dispersados o suspendidos, tales como, por ejemplo, cargas inorgánicas y aprestos tales como resina, cola, harina y similares. Esta lechada acuosa es hecha pasar sobre un cilindro o molde de alambre Fourdrinier que retiene la mayor parte
15. de los materiales fibrosos suspendidos y otros productos químicos, siendo la mayor parte del exceso de agua utilizada para suspender la pulpa, dejada escurrir a través del
20. alambre, donde es recogida por varios tipos de aparatos a los que se hace referencia corrientemente, en el ramo de la fabricación del papel, como sistemas apuradores.

- El agua escurrida que entra en los sistemas apuradores está compuesta substancialmente por agua, pero contiene de 0,005 a 0,1 % en peso de varios tipos de sustancias orgánicas e inorgánicas que son utilizadas en el suministro o preparación de la lechada de pulpa inicial. Esta suspensión acuosa de sólidos finamente divididos en los sistemas apuradores, es conocido como aguas blancas. Los sólidos finamente divididos, contenidos en los apuradores ha
25. ta suspensión acuosa de sólidos finamente divididos en los sistemas apuradores, es conocido como aguas blancas. Los sólidos finamente divididos, contenidos en los apuradores ha

337485



de ser recogido y devuelto a la corriente de manufactura de papel, si se trata de obtener una eficiente utilización de los varios materiales contenidos en ella.

- En el pasado era corriente disponer de las aguas blancas de los procedimientos de manufactura de papel descargándolas en las corrientes de los sistemas de alcantarillado, en las cuales encontraban finalmente su camino hasta diversos tipos de cuerpos de agua naturales. Al aumentar la producción de papel, pronto se descubrió que las aguas blancas tendían a ser un factor contaminante. Proporcionaban una fuente de polución, tanto orgánica como inorgánica, del agua y tendían a aumentar la demanda de oxígeno biológico (B.O.D., Biological Oxygen Demand) de estos cuerpos de agua naturales, en el grado de que los mismos se volvieron inadecuados para su uso como fuentes de agua potable. Esta contaminación también tendía a destruir la vida marina que amenudo florecía en estas aguas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Con el desarrollo de la industria del papel se llevaron a cabo muchos intentos para mejorar los sistemas de recuperación de aguas blancas. Como regla general existen tres tipos básicos de tales sistemas. Primero, pero acaso el menos eficiente, es el sistema del tipo de decantación, en el cual las aguas blancas son alimentadas a un recipiente o depósito de decantación en el que las aguas blancas son dejadas reposar de modo que los sólidos suspendidos van bajando gradualmente hasta el fondo del depósito. Después de pasado un periodo de tiempo tiene lugar la decantación substancial. Luego el agua es retirada, tanto
- 20.
- 25.



337485

para reutilizarla como para descargarla a sistemas de disposición de aguas apropiados. El material decantado es eliminado mediante operaciones de rascado o limpieza. Este sistema no solo requiere grandes y caras unidades de equipo,

5. sino que es extremadamente ineficaz desde el punto de vista del tiempo de tratamiento, mantenimiento y requerimientos de mano de obra para su funcionamiento. La mayor parte de los sistemas del tipo de decantación han sido substituidos por sistemas más nuevos y eficaces, y son utilizados únicamente en una extensión muy limitada.
- 10.

El tipo más reciente de unidades de agotamiento puede ser clasificado tanto como sistemas del tipo de vacío como sistemas del tipo de flotación. El primero de ellos funciona de acuerdo con un simple principio: Un tambor rotativo de alambre, que tiene una pluralidad de orificios es el utillaje empleado, y el material de papel, a medida que va pasando por encima del tambor de alambre, es sometido a un vacío que deposita las fibras y hace pasar el agua a través del tambor para su reutilización o evacuación. En este tipo

15. de sistema, los sólidos suspendidos son recogidos sobre el tambor de alambre y luego son eliminados por volcado, rascado o similares. Usualmente se utiliza un rodillo rompedor en contacto con el tambor de alambre, con lo que se interrumpe el vacío y la napa fibrosa es transferida al rodillo y subsiguientemente reutilizada o descartada. La mayor desventaja del sistema del tipo de vacío reside en el hecho de ser únicamente practicable cuando las características de drenaje de los sólidos suspendidos en las aguas blancas produ-
- 20.

- 25.



337485

- cen sobre el tambor de vacío una mapa que sea relativamente no compacta y deje que se produzca un buen escurrido. Por esta razón los sistemas del tipo de vacío no son particularmente adecuados para su empleo en muchos tipos de
5. operaciones papeleras y, por tanto, están algo limitados.
- En los últimos años se han hecho grandes avances en los sistemas de tratamiento de aguas blancas del tipo de flotación. El principio de acuerdo con el cual trabajan los sistemas agotadores por flotación, es el de disolver
10. continuamente aire a presión dentro de una cantidad recogida de agua blanca, para producir una masa flotable, consistente en fibras y otros componentes no disueltos que se separan del suministro utilizado en el procedimiento papeler
15. particular. Después de haber disuelto el agua bajo presión dentro del agua blanca, el agua blanca comprimida es despresurizada a la atmósfera o a un sistema de presión reducida, usualmente por paso a un depósito independiente. Como resultado se forma burbujas de aire que arrastran las
20. fibras y otros materiales suspendidos a la superficie del recipiente colector, Después de ser llevados a la superficie del recipiente, los materiales suspendidos, que se encuentran generalmente en forma de una masa espumosa, son esquil-
25. mados por medio de esquiladores mecánicos apropiados y luego son reciclados para su tratamiento ulterior o bien descargados como desperdicio.

Así como los sistemas agotadores del tipo de flotación han demostrado ser los más eficaces, tanto desde el punto de vista del coste del equipo como del rendimiento

337485



- funcional, se ha observado que estos sistemas no son enteramente satisfactorios, Aunque un control funcional cuidado de estos sistemas ha de permitir un tratamiento regularmente adecuado de las aguas blancas, ha sido necesario
5. emplear varios tipos de productos químicos no sólo mejoran su rendimiento sino que también simplifican el funcionamiento de estas unidades.

- En resumen, se puede decir que la función y finalidad principal de varios tipos de sistemas agotadores
10. es el recuperar fibras y otros materiales suspendidos, contenidos en las aguas blancas. Otro beneficio importante que se deriva del uso de los equipos agotadores es el mejorar la claridad de las aguas blancas tratadas, por eliminación de los sólidos suspendidos, permitiendo con ello que las
15. mismas sean reutilizadas en varias operaciones de la fábrica en las que sea necesaria una calidad de agua relativamente alta. Otra finalidad del eficaz trabajo de agotamiento es el de disminuir las cargas de polución a las corrientes y otros cuerpos de agua naturales. Un aspecto importante
20. ulterior del eficaz trabajo de agotamiento es el de reducir el número de horas-hombre necesarias para hacer funcionar y mantener el equipo. Cuando se utiliza productos químicos en conjunción con los sistemas agotadores es beneficioso que los mismos sean empleados en dosis económicas
25. reducidas y que los mismos tiendan, en términos generales, a incrementar el rendimiento de la instalación en la cual son empleados.

Los productos químicos utilizados más corrientemente en el tratamiento de aguas blancas para mejorar el

337485



- rendimiento funcional de las unidades agotadoras, son proteínas poliméricas que se presentan naturalmente, como varios tipos de colas animales. Se dice de la cola que favorece la aglomeración de los sólidos suspendidos en el sistema agotador y, por tanto, aumenta el rendimiento de material suspendido que es eliminado o sobre el que se actúa mediante el sistema. La cola, no obstante, tiene varios inconvenientes que hacen su uso en los sistemas agotadores no enteramente satisfactorios. Las colas animales tienden a soportar el crecimiento microbiológico que forma masas de lodos en los sistemas agotadores e interfiere substancialmente con su funcionamiento. En otro aspecto la cola no es satisfacotria ya que ha de ser utilizada bajo condiciones de pH relativamente críticas a fin de su empleo más eficaz. Asimismo la cola no es enteramente satisfactoria ya que es difícil preparar soluciones de tratamiento y que las mismas han de ser utilizadas dentro de un periodo de tiempo relativamente corto después de haber sido preparadas, ya que el envejecimiento tiende a destruir su utilidad. Finalmente, es necesario utilizar cantidades relativamente grandes de cola para un funcionamiento eficaz.

- Otros reactivos han sido sugeridos, en adición al uso de la cola, para mejorar la eficacia de las operaciones de agotamiento. Estos reactivos pueden ser ilustrados mediante materiales tales como sílice activada, alumbre, aluminato de sodio y similares. Muy frecuentemente, factores tales como el pH, sólidos y disueltos, tiempo

337485



de permanencia en el sistema, velocidad de flujo y la naturaleza de los sólidos suspendidos, actuarán para impedir o rebajar substancialmente la eficacia de estos aditivos de las técnicas conocidas.

5. Otro problema que se presenta a veces en el empleo de varios tipos de sistemas agotadores y, en particular, en los del tipo de flotación, es que, mientras que la unidad es capaz de eliminar la materia fibrosa contenida en las aguas blancas, no es eficaz en la recolección de varios tipos de cargas, ingredientes de apresto y similares, que están mezclados íntimamente con las fibras durante el proceso de fabricación del papel.

15. Es, en particular, difícil encontrar reactivos que puedan ser útiles como aditivos eficaces en los agotamientos del tipo de flotación. Más específicamente, no hay reglas que ayuden a predecir qué clase de aditivos pueden ser reactivos de flotación activos, ya que ha sido determinado que un producto líquido útil en algunos procesos de tratamiento de aguas al parecer similares, o como un beneficiador de pulpa acuosa de papel, puede ser completamente inactivo como aditivo de flotación. Esto es, en términos generales, los reactivos empleados en lo que son procesos de tratamiento de aguas aparentemente relacionados, no pueden, necesariamente, ser intercambiados de una función a la otra. Sólo como ejemplo, muchos productos químicos divulgados como agentes coagulantes o decantadores, o auxiliares de clarificación útiles, a menudo son completamente ineficaces como aditivo de flotación en los siste
- 20.
- 25.

337485



mas de aguas blancas. Así, los reactivos específicos han de ser hechos especialmente en cada caso para cumplir con las varias necesidades de los sistemas de recuperación por agotamiento eficaces.

5. Con los diversos problemas enumerados anteriormente, es evidente que es necesaria una mejora en el funcionamiento de los sistemas de agotamiento, particularmente los de los tipos de vacío o de flotación. Es por otra parte obvio que, cuando tales sistemas son utilizados en conjunción con varios aditivos químicos en un intento para mejorar su eficacia, los aditivos químicos frecuentemente no son enteramente satisfactorios.
10. Resulta ser, por tanto, un objeto de la invención el proporcionar un método para mejorar la eficacia funcional de los sistemas de agotamiento de los tipos de vacío y de flotación, de la clase utilizada en el tratamiento de las aguas blancas resultantes de la fabricación del papel y sustancias fibrosas similares.
15. Otro objeto de esta invención es el de proporcionar un tratamiento adecuado en el que se empleen aditivos químicos que permitan a los operadores de la planta papelera efectuar una flotación substancialmente completa de los sólidos de las aguas blancas y la clarificación de dichas aguas blancas.
20. El procedimiento de la invención comprende, esencialmente, las siguientes etapas. Primero se añade un polímero catiónico, tal como se describe más adelante, a una cantidad de agua blanca que ha de ser tratada en un siste-
- 25.



337485

ma agotador por flotación. Según la planta papelera particular en la cual es puesta en práctica la invención, se puede elegir varios puntos de adición, dependientes de las características particulares del aparato agotador. Bajo

5. las prácticas normales, un punto de adición particularmente adecuado para la adición de este polímero catiónico es en la línea de entrada de flujo del agotamiento, justamente delante de la caja colectora del agotamiento. Se pueden emplear, no obstante, otros puntos de adición, y esta elección final es dejada a la discreción del operador. Es esencial, no obstante, asegurar que el polímero catiónico sea adicionado al licor de agotamiento o agua blanca antes de la zona de descarga de la caja colectora del agotamiento.
- 10.

15. En una realización preferida, las operaciones de agotamiento de plantas papeleras hacen uso de la compresión de aire en la línea de entrada del flujo del agotamiento, en la cual el aire es añadido al agua blanca bajo presión. Cuando se emplea un tal sistema, se prefiere añadir el polímero catiónico al agua blanca antes de que el aire haya sido adicionado y la presión haya sido aplicada.
- 20.

25. La dosificación del polímero catiónico puede variar desde tan bajo como 0,25 partes por millón hasta tan arriba como 15 a 20 partes por millón, basado en la cantidad de agua blanca. Una gama de adición preferida se encuentra entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10 partes por millón de polímero catiónico. La más preferida se encuentra entre 1 a 6 partes por millón de este aditivo.



337485

- Una vez añadido el polímero catiónico el agua blanca, formando con ello un agua blanca pretratada, la etapa siguiente en el procedimiento de esta invención comprende la introducción de una pluralidad de burbujas de aire en dicha agua blanca pretratada, para formar una espuma de agua blanca. Esto puede ser llevado a cabo por cierto número de medios, tales como el hacer burbujear aire a través del agua blanca, o, según la realización preferida, introduciendo aire bajo presión en la línea de entrada del flujo del agotamiento, seguida por una despresurización de la mezcla aire-agua blanca, al interior de un recipiente tal como una caja colectora. La despresurización rápida del aire a presión da lugar a la pluralidad de burbujas de aire requeridas.
- 5.
- 10.
15. Una vez formada la espuma de agua blanca, el último paso en el procedimiento de esta invención comprende el añadir un polímero aniónico, definido más adelante, a dicha espuma para efectuar una flotación substancialmente completa de los sólidos disueltos o suspendidos y una clarificación esencialmente completa del agua blanca. Un medio conveniente, y por tanto preferido, para añadir el polímero aniónico a la espuma es por medio de un cabezal de ducha distribuidor que puede ser dispuesto transversalmente sobre el área de descarga de la caja colectora. También se puede emplear, como es natural, otros medios convencionales para añadir materiales a la espuma de agua blanca.
- 20.
- 25.

La cantidad de polímero aniónico necesaria para conseguir una flotación de los sólidos y una clarificación



337485

5. del agua blanca satisfactorias, puede variar, ampliamente, desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10 partes por millón, basado en el peso del agua blanca. Una gama preferida de polímero aniónico va desde aproximadamente 0,25 partes por millón hasta aproximadamente 5 partes por millón. La más preferida es la de añadir de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 partes por millón de este material.

10. Se aprecia, pues, que el procedimiento de esta invención consiste en tres etapas secuenciales: Adición de un polímero catiónico a una cantidad de agua blanca, aeración o formación de burbujas de aire en ella, y adición de un polímero aniónico a la misma. Una vez llevados a cabo estos pasos, las fibras y otros sólidos suspendidos, contenidos en el agua blanca, serán llevados hasta la superficie del recipiente colector y son esquilados convenientemente o retirados de otra manera.

15. La siguiente lista detallada de polímeros catiónicos y aniónicos es presentada para ejemplificar ulteriormente el procedimiento reivindicado en la presente.

20. POLÍMEROS CATIONÍCOS

25. Tal como se desprende de la anterior descripción, se puede emplear adecuadamente una gran variedad de materiales orgánicos poliméricos catiónicos en la invención. En términos generales, estos materiales tienen usualmente una suficiente resistencia a la ionización para formar sales con los cationes alcalinos en medios acuosos. Los siguientes materiales son tan sólo unas pocas de las subs-



10 F

337485

tancias catiónicas típicas que pueden ser empleadas adecuadamente en la práctica de la invención.

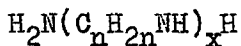
- Los materiales de clase catiónica más preferidos es una substancia de poliamina polimérica. Estos polímeros tienen, generalmente, pesos moleculares que exceden de 1000 y, más preferiblemente, por encima de 2000. Los polímeros más preferidos de este tipo se encuentran dentro de una gama de pesos moleculares de 2000 a 50000. Tales poliaminas poliméricas anteriores pueden ser formadas por una amplia variedad de reacciones, tales como por la reacción de alquilenpoliaminas y materiales alquílicos difuncionales.
- 5.
- 10.
- Una clase muy preferida de polímeros de poliamina son los polímeros de condensación de alquilenpoliaminas con halogenhidrinas. Polímeros ejemplares de este tipo son los descritos en la patente verde norteamericana 2 969 302, cuya divulgación es incorporada a la presente por referencia.
- 15.
- Un polímero de condensación de poliamina preferido, del tipo descrito en la citada patente norteamericana, está definido genéricamente como una solución aciosa que contiene 5 - 40% en peso de un copolímero de condensación de elevado peso molecular, de epihalogenhidrina - alquilenpoliamina, estando dicha solución acuosa caracterizada ulteriormente por tener una viscosidad de al menos 10 cps, medida como solución acuosa que contiene 20% en peso de dicho copolímero de condensación, a 24° C. Los materiales preferidos que caen dentro de esta clase tienen
- 20.
- 25.

337485



- una viscosidad de al menos 50 cps, medida en la forma que se acaba de indicar. El límite superior de la viscosidad se encuentra inmediato a la formación de gel. Los productos, más preferidos tienen viscosidades que van desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 800 cps. A fin de formar los polímeros preferidos de la invención es únicamente necesario polimerizar la epihalogenhidrina y la alquilenpoliamina a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 41 a 85° C, a una relación molar de epihalogenhidrina a alquilenpoliamina que caiga dentro de la gama de 1,4:1 a 2,2:1. Para los mejores resultados, la reacción de polimerización es realizada, generalmente, en soluciones acuosas diluidas, con concentraciones de reactivos comprendidas entre aproximadamente 10 y aproximadamente 30% en peso.
5. Tal como se ha mencionado anteriormente, las dos clases de reactivos monoméricos involucrados en la condensación polimerización son epihalogenhidrinas y alquilenpoliaminas. Las epihalogenhidrinas que pueden ser empleadas incluyen materiales tales como la epiclorhidrina, epibromhidriba y epiyodhidrina. De éstos los más preferidos, a causa del coste y fácil disponibilidad, es la epiclorhidrina.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Las alquilenpoliaminas que son hechas reaccionar con la halogenhidrina polifuncional para las finalidades de la invención son compuestos bien conocidos que tienen la fórmula general:



en la cual: n es un entero de 1 a 4, y x es 1 o más. De

337485



- preferencia n es 2 y x varía de 1 a 5 para dar la clase preferida de polietilenpoliamina. Ejemplos de alquilenpoliaminas útiles en la invención son las alquilendiaminas, tales como la etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, y las polialquilenpoliaminas tales como, por ejemplo, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, y las polipropilenpoliaminas y polibutilenpoliaminas similares.
5. También se puede utilizar mezclas de cualesquiera de las anteriores y a veces las fuentes comerciales de estos compuestos contienen dos o más de cualesquiera de las anteriores alquilenpoliaminas. Algunos productos amínicos comerciales pueden contener mezclas de hasta cinco compuestos separados.
- 10.
15. Otra especie ulterior de poliaminas que caen dentro de la clase anterior es formada por la reacción de un dihalogenuro de alquileno y una amina. Los reactivos amínicos preferidos incluyen el amoníaco, etilendiamina, dietilentriamina, tetraetilenpentamina y trietilenpentamina. De éstos, el más preferible a causa de su excelente reactividad, bajo coste y disponibilidad, es el amoníaco. Los reactivos de dihalogenuro de alquileno pueden ser elegidos de entre una amplia variedad de compuestos orgánicos difuncionales que incluyen el dicloruro de etileno y el dicloruro de 1,2-propileno. De éstos el más preferido es el dicloruro de etileno. Un polímero catiónico excelente para usarlo en la presente invención es formado por la reacción de amoníaco con dicloruro de etileno bajo presiones sobreat-
- 20.
- 25.

337485



mosféricas y con calentamiento.

- En adición a los anteriores polímeros preferidos del tipo de condensación, muchos otros productos catiónicos poliméricos de condensación también son admirablemente adecuados para utilizarlos en la invención. Se encuentran polímeros o resinas catiónicos efectivamente hidrosolubles dentro de la clase consistente en resinas de amina-aldehído y de amida-aldehído, de preferencia resinas hidrofílicas de melamina-formaldehído. Tales soluciones de resina catiónicas y coloidales pueden ser preparadas disolviendo productos de condensación melamina-aldehído ordinarios, tales como metilol-melaminas, en ácidos tales como ácido clorhídrico, para formar soluciones de resina acidificadas o del tipo ácido que tienen un valor de pH con electrodo de vidrio comprendido dentro de la gama aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 medido a 15% de sólidos, o valores de pH de hasta 4,5 al ser medidos en soluciones más diluidas, seguido por envejecimiento a la condición coloidal, tal como se describe en la patente norteamericana 2 345 543.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Otra clase de resinas de melamina-aldehído catiónicas que pueden ser utilizadas al poner en práctica la presente invención son los polímeros resinosos de melamina, urea y aldehídos, tales como el formaldehído que contiene al menos 0,7 moles de melamina por cada 4 moles de urea y aproximadamente 1 a 4 moles de formaldehído combinado por cada mol de melamina más urea. Tales resinas están descritas en la patente norteamericana 2 485 079. Es-
- 25.

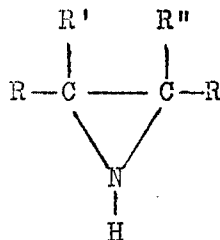


337485

5. tos copolímeros catiónicos de resina de melamina son obtenidos preparando, primero, una solución acuosa acidificada de un producto de condensación aldehídico de melamina y urea que contiene de 1 a 70 moles por ciento de urea y 30 a 99% de melamina, así como aproximadamente 0,2 a 1,5 moles de ácido por mol de melamina, según la concentración del ácido, y envejeciendo la solución hasta alcanzar la condición catiónica coloidal.

10. Otra clase adecuada de resinas catiónicas son aquéllas del tipo poliimina. Las poliiminas son derivadas, por ejemplo, por la homopolimerización de monómeros que contienen el radical imino -N- , y tienen un peso molecular de al menos 1000.

15. Los monómeros de imina empleados preferiblemente no contienen más de 7 átomos de carbono. De los monómeros empleados para hacer poliiminas, algunos de los que se adaptan mejor para los fines de la invención son clasificados como etileniminas substituidas y tienen la fórmula estructural:



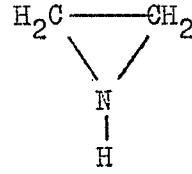
en la cual, R, R' y R'' son hidrógeno o radicales de hidrocarburo acíclicos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono.



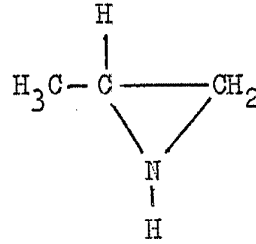
337485

Ejemplos de tales monómeros son los siguientes:

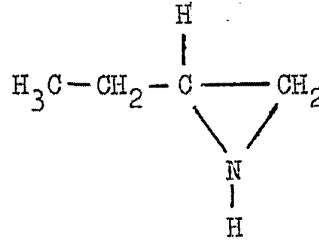
A. Etilenimina



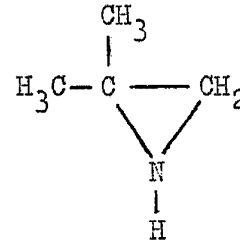
B. 1,2-propilenimina.



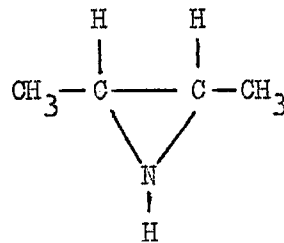
C. 1,2-butilenimina.



D. 2,2-dimetiletilenimina.



E. 2,3-butilenimina.





337485

- Las poliiminas lineales se caracterizan por una estructura de larga cadena acíclica, en la cual los átomos de nitrógeno de los grupos imino están conectados a intervalos con átomos de carbono. Es de notar, por tanto,
5. que las poliiminas lineales pueden ser preparadas no sólo por homopolimerización, sino también mediante reacciones de condensación con la eliminación de un hidroháluro. Así el dibromuro de etileno o el dibromuro de propileno pueden ser condensados con dietilentriamina, trietilentetramina,
10. tetraetilenpentamina, y/o dipropilentriamina para producir poliiminas, y la presente invención contempla el empleo de tales materiales.

- En general las poliiminas empleadas en la práctica de la invención pueden ser descritas como poliiminas acuosolubles cuyos grupos imino (-NH) están unidos a átomos de carbono y se repiten cada dos o tres átomos en una cadena lineal principal, conteniendo preferiblemente no más de 6 átomos de carbono en ninguna cadena ramificada. Cuando los grupos imino están separados entre sí por grupos etileno, las poliiminas lineales son llamadas polietileniminas.
- 15.
- 20.

- El peso molecular de los polímeros de imina útiles ha de ser de al menos 1000 y es, preferiblemente, de 5000 a 50 000. Si las reacciones de condensación de las que se derivan estos polímeros son dejadas continuar durante un periodo de tiempo demasiado largo o las condiciones no son adecuadas, pueden resultar resinas infusibles e insolubles en agua. En el caso de la 2,2-diemitile-
- 25.

337485



- nimina, es necesario tener cuidado en el control de la reacción a fin de que los materiales producidos sean suficientemente hidrosolubles para poder ser empleados en concentraciones eficaces. De manera similar, los polímeros catiónicos hidrosolubles, de cadena larga, pueden ser
5. preparados condensando formaldehído con una polialquilenpoliamina tal como la tetraetilenpentamina, para unir las poliaminas con una pluralidad de puentes de metileno.
- Los polímeros de condensación del tipo anterior
10. pueden ser descritos generalmente como polímeros catiónicos hidrosolubles que contienen una pluralidad de puntos catiónicos en una configuración de cadena recta o ramificada.
- Otra clase ulterior de resinas catiónicas incluye
15. los polímeros del tipo de adición que formarán, en medio acuoso, cationes orgánicos con un número substancial de cargas positivas distribuidas en una pluralidad de posiciones en el polímero. Generalmente estos materiales tienen un peso molecular en exceso de 100.000 y contienen, en una
20. cadena lateral, un grupo hidrofílico que posee la aptitud de formar la carga positiva anteriormente descrita. Miembros típicos de este grupo son la polivinilpiridina u otros monómeros similares que tienen núcleos que incluyen nitrógeno. Otro material específico de este tipo es la polivinilpirrolidona. También se puede emplear sales de los anteriores.
- 25.

Otros productos catiónicos adecuados ulteriores incluyen los conocidos compuestos de vinilbencilo-amonio

337485



- cuaternarios, tales como los homopolímeros de sales de vinilbencilo-amonio cuaternario, o copolímeros de ellos, formados por una reacción de copolimerización con acrilamida, metacrilamida, etc. Los materiales de vinilbencilo cuaternarios son formados generalmente por clorometilación del poliestireno y subsiguiente substitución del grupo cloro con una amina terciaria para producir el correspondiente nitrógeno cuaternario.
- 5.
- Otros ejemplos de polímeros catiónicos adecuados como agente de tratamiento en la primera etapa del procedimiento de la invención incluyen los homopolímeros y copolímeros hidrosolubles del clorhidrato de aminoetilacrilato, clorhidrato de aminoetilmetacrilato o acrilatos de alquilamonio substituidos o metacrilatos tales como en N-metil- o N,N-dimetil-aminoalquil-acrilato o -metacrilato en los que los grupos alquilo contienen 2-3 carbonos o materiales adecuados. Se pueden formar otros polímeros catiónicos cuando el monómero catiónico del tipo que se acaba de describir es copolimerizado con cualquiera o con varios de los monómeros insaturados monoetilénicamente, capaces de polimerización vinílica tal que el copolímero resultante sea hidrosoluble o dispersable en agua. Monómeros adecuados de este tipo, que pueden ser copolimerizados con los monómeros catiónicos incluyen la acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, los ésteres alquílicos inferiores de los ácidos acrílico y metacrílico, vinil-metil-éter, etc.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

También son útiles como polímeros catiónicos los diversos almidones y gomas catiónicas. Estas substancias,



337485

- para los fines de la invención pueden ser consideradas como polímeros catiónicos. Los almidones y las gomas en sí son polímeros que se presentan, naturalmente, de naturaleza catiónica. La modificación de estos polímeros naturales para obtener un carácter catiónico no ha demostrado que con ello se destruya la naturaleza polimérica natural.
- 5.
- El término almidón, tal como se usa en la presente, está destinado a significar cualquiera de los almidones naturales, así como las dextrinas y los diversos almidones modificados y derivados del almidón. Ejemplos de almidones naturales son los de maíz, patata, tapioca, zana, arroz, trigo y así sucesivamente. Almidones modificados y derivados de almidón son los almidones modificados por ácido, oxidados por hipocloruro y convertidos por enzimas, así como los acetatos y éteres de almidón.
- 10.
- Mientras que se puede utilizar una amplia variedad de materiales para modificar el almidón a fin de impartirle un carácter catiónico, una clase preferida de productos químicos que pueden ser empleados satisfactoriamente, son las poliaminas.
- 15.
- Analogamente, las gomas catiónicas pueden ser preparadas de una manera similar para utilizarlas en el procedimiento de esta invención. Una gran variedad de simples y baratas gomas pueden ser tratadas con poliaminas poliméricas para producir un polímero catiónico altamente adecuado para los fines de esta invención. Gomas susceptibles de modificación con poliaminas incluyen, por ejemplo, musgo irlandés, tragacanto, goma vee, carboximetilce
- 20.
- 25.

337485



- lulosa, goma de algarroba, goma Shiraz, goma Zanzibar, goma Karaya, agar agar, incienso, benzoína, gambier, jaguar, semillas de psidium, goma arábica, goma de acacia, goma de Senegal, goma algínica, British gum, de semillas de lino, ghatti, guar, musgo islandés, de semillas de membrillo, y otras gomas relacionadas, fácilmente disponibles.
- 5.

- La goma y la amina polimérica, una vez hechas reaccionar, son preferiblemente proporcionadas como una suspensión acuosa relativamente diluida, que contiene de 1 a aproximadamente 40% en peso de los reactivos, y preferiblemente de 1 a aproximadamente 30% en peso.
- 10.

- La lista de materiales anterior indica tan sólo unas pocas de las sustancias catiónicas disponibles que pueden ser empleadas adecuadamente en la práctica de esta invención. Se comprende, como es natural, que se puede utilizar otras resinas o polímeros catiónicos distintos de los relacionados anteriormente sin salirse del alcance de la invención.
- 15.

POLÍMEROS ANIÓNICOS

- Son polímeros que caen dentro de la clase aniónica, los consistentes en sustancias que forman, en un medio acuoso, aniones orgánicos, que tengan una carga eléctrica negativa medible. Materiales aniónicos altamente preferidos son aquellas sustancias de naturaleza polimérica que tienen un número substancial de cargas eléctricas negativas distribuidas en una pluralidad de posiciones en el polímero. Estas sustancias aniónicas poliméricas, que generalmente tienen un peso molecular de al menos
- 20.
- 25.

337485



- 100 000 cuando son formadas como polímeros o copolímeros del tipo de adición, son derivadas por polimerización de al menos un compuesto monoolefínico a través de un grupo insaturado alifático. Estos polímeros han de ser dispersables en agua y tener una estructura substancialmente libre de reticulación y son, por tanto, disponibles para la solubilización o dispersión en el líquido acuoso turbio, particular, que se está tratando. Substancias aniónicas preferidas, que han sido encontradas como especialmente eficaces para el objeto de la invención, son los polímeros sintéticos dispersables en agua, que tienen una estructura de hidrocarburo lineal y contienen, en una cadena lateral, un grupo hidrofílico seleccionado de la clase consistente en ácido carboxílico, anhídrido carboxílico, grupos salinos del ácido carboxílico, y copolímeros de cualquiera de los anteriores. A continuación se relacionan polímeros orgánicos sintéticos, dispersables en agua, típicos y de naturaleza aniónica, que tienen estos grupos característicos. Se ha encontrado que los mismos son adecuados para la práctica de la invención.

<u>Número</u>	<u>Nombre</u>	<u>Grupo característico</u>
1	Poliacrilato-sal sodica.	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COO} \quad (-) \\ \text{Na} \quad (+) \end{array} $
2	Sal sódica del ácido polimetacrílico.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COO} \quad (-) \\ \text{Na} \quad (+)^+ \end{array} $



337485

Número	Nombre	Grupo característico
3	Copolímero de anhídrido maleico-acetato de vinilo.	$ \begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH---} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O=C} \qquad \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \text{CH}_3\text{C=O} \qquad \qquad \text{O} \end{array} $
4	Copolímero de éter polivinilmetílico y anhídrido maleico	$ \begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH---} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{OCH}_3 \qquad \qquad \text{O=C} \qquad \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \text{O} \end{array} $
5	Copolímero de ácido metacrílico-acrilamida	$ \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---C---} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{COO (-)} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CONH}_2 \end{array} $
6	Acido poliacrílico.	$ \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COO (-)} \\ \\ \text{H (+)} \end{array} $
7	Acetato de isopropenilo-sal sódica del anhídrido maleico.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{---C---CH---CH} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \text{C=O} \qquad \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{C=O} \qquad \text{O (-)} \qquad \text{O (-)} \\ \qquad \qquad \qquad \text{Na(+)} \qquad \text{Na(+)} \end{array} $
8	Acido itacónico-acetato de vinilo	$ \begin{array}{c} \text{COO(-)H(+)} \\ \\ \text{---C---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{COO (-)} \qquad \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{H (+)} \qquad \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3\text{C=O} \end{array} $
9	-metilestireno-sal sódica del anhídrido maleico.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C---CH}_2\text{---CH---CH---} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{COO(-)} \qquad \qquad \text{COO(-)} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Na(+)} \qquad \text{Na(+)} \end{array} $



10 FEB. 1954

<u>Número</u>	<u>Nombre</u>	<u>Grupo característico</u>
10	Estireno-anhídrido maleico	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH---} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{COO(-)} \text{COO(-)} \\ \qquad \qquad \qquad \text{Na(+)} \text{Na(+)} \end{array}$
11	Metacrilato de metilo-sal sódica del anhídrido maleico.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---CH}_2\text{---CH---CH---} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \qquad \text{COO(-)} \text{COO(-)} \\ \qquad \qquad \qquad \text{Na(+)} \text{Na(+)} \end{array}$
12	Copolímero de ácido acrílico y estireno.	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{COO(-)} \\ \qquad \qquad \qquad \text{H(+)} \end{array}$

Un copolímero aniónico adecuado puede ser derivado de un monómero de ácido policarboxílico y al menos otro monómero copolimerizable a él. El ácido policarboxílico puede ser anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido citracónico, etc., los cuales pueden ser copolimerizados con las amidas de estos ácidos, los derivados de metal alcalino (por ejemplo, sodio, potasio y litio), los derivados de metales alcalinotérreos (por ejemplo, magnesio, calcio, bario y estroncio) y las sales de amonio de estos ácidos, los ésteres alquílicos parciales (por ejemplo, monoésteres metílico, etílico, propílico, butílico), las sales de estos ésteres de alquilo parciales, y las amidas substituidas de estos ácidos policarboxílicos, o una gran variedad de otros monómeros diferentes. Cuando se utiliza un ácido policarboxílico hidrofílico, tal como el ácido maleico se utiliza como uno de los productos de partida

337485



- para formar el copolímero, se puede utilizar un comonomero hidrofobo, tal como, por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno, vinil-tolueno, cloroestireno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, formiato de vinilo, éteres de vinil-
5. -alquilo, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, etileno, propileno, y/o isobutileno. Los copolímeros sintéticos precedentes son obtenidos de preferencia haciendo reaccionar proporciones equimolares de un ácido policarboxílico y al menos otro monómero. No obstante, algunos de
10. los ácidos policarboxílicos insaturados pueden ser polimerizados en proporciones menos que equimolares con algunos de los monómeros menos hidrófobos.

- Se puede emplear una gran variedad de otras sustancias poliméricas aniónicas, tales como la sal de poliacrilonitrilo-sodio hidrolizada de ellos, carboximetilcelulosa sodio, la sal sódica de un éster-ácido del almidón, la sal sódica de un poliestireno sulfonado, almidones fosforilados, tales como los obtenidos tratando almidón de
15. maiz con oxiclорuro de fósforo en piridina, polisacáridos aniónicos, y cualesquiera combinaciones de los anteriores u otros materiales aniónicos.
- 20.

- Otra clase altamente preferida de polímeros aniónicos es un polímero o copolímero líneal y de elevado peso molecular de un hidrocarburo vinilarílico, tal como estireno, vinil-tolueno, alfa-metilestireno, vinil-xileno y similares, los cuales son polimerizados y luego sulfonados
25. bajo condiciones controladas para producir un sulfonato de polímero hidrosoluble y substancialmente líneal.

337485

NO F



- Otra clase de materiales aniónicos particularmente adecuados en la práctica de la invención son los copolímeros de acrilato de sodio y acrilamida. Los copolímeros de esta invención más preferidos pueden ser definidos
5. como polímeros de acrilamida y comprenden 5-95% en peso de poliacrilato de sodio 5-95% en peso de poliacrilamida, teniendo un peso molecular de más de 100 000. Otros tipos de polímeros o copolímeros de ácidos acrílico son particularmente preferidos, y están tipificados por aquéllos obtenidos por la polimerización vinílica del ácido acrílico,
10. ácido metacrílico, acrilato de sulfoetilo, acrilato de carboxietilo o sales de los mismos, o copolímeros de los mismos, de los ácido o sales obtenidos por adecuada copolimerización con monómeros tales como acrilamida, metacrilamida,
15. acrilonitrilo, metacrilonitrilo, éteres de alquilo inferior, alquilésteres de los ácidos acrílicos, ésteres vinilalquílicos, y similares.

- Tal como se ha indicado anteriormente, el procedimiento de la invención es sorprendentemente eficaz al
20. llevar a cabo la flotación substancialmente completa de sólidos disueltos y la clarificación de las aguas blancas. Los siguientes ejemplos son presentados para ilustrar varias realizaciones de la invención.

E J E M P L O 1 .

25. En este ejemplo el procedimiento de la invención ha sido empleado en la unidad agotadora de una gran industria papelera emplazada en la parte Noroeste de los Estados Unidos. Antes de la práctica de este invención se

337485

10



había incurrido en dificultades substanciales para obtener un funcionamiento eficaz y seguro del proceso de agotamiento por flotación. Se han ensayado cierto número de polímeros catiónicos sin éxito. En un caso, la adición de aproximadamente 10 partes por millón de un polímero catiónico que comprende un producto de condensación de epíclorhidrina-tetraalquilenpoliamina, fué empleada en esta unidad de agotamiento particular. El personal de la planta estimó que sólo aproximadamente el 10% de recuperación de sólido se obtuvo.

El otro ensayo se empleó en el mismo sistema aproximadamente 5 partes por millón de un polímero aniónico. Este polímero era derivado de la polimerización de una mezcla de monómeros que comprendía aproximadamente 85% de acrilamida y 15% de ácido acrílico. Incluso bajo condiciones óptimas, la recuperación de sólidos estimada era de sólo aproximadamente 50%.

Luego se empleó en la misma unidad de agotamiento el procedimiento de esta invención. Se añadió la poliamina descrita anteriormente en la línea de entrada del flujo del agotamiento, justamente delante de la caja colectora del mismo. Antes de la adición del polímero catiónico se añadió una cantidad de aire a presión al agua blanca de entrada. Después que el agua blanca preparada anterior hubiera entrado en la zona de descarga, se formaron una pluralidad de burbujas de aire. El polímero aniónico descrito anteriormente fue adicionado a la espuma resultante a través de un cabezal de ducha distribuidora, dispuesto transversal

337485



- mente a la zona de descarga de la caja colectora del agotamiento, de manera que el polímero entró en la espuma unos centímetros debajo de la superficie. Esta técnica proporcionó aproximadamente 100% de flotación de sólidos y la clarificación del agua blanca dentro de unos sesenta centímetros después de entrar en la zona de flotación. Durante un periodo de ensayo de 6 días, el porcentaje de recuperación de sólidos osciló entre no menos de 90% y hasta incluso 98% o mejor. Este perfeccionamiento sorprendente fue conseguido con el empleo de sólo 3 partes por millón del polímero catiónico, basado sobre el agua blanca, y 1 parte por millón del polímero aniónico.

- A continuación se relacionan ejemplos ulteriores de materiales que efectúan perfeccionamientos substanciales en un rendimiento funcional de los sistemas agotadores. Se ha determinado que estas combinaciones son típicas de las que pueden ser utilizadas para obtener una mejor flotación y clarificación de las aguas blancas por medio del procedimiento de esta invención.

20. TABLA I

EXPERIENCIAS OPERATIVAS DE AGOTAMIENTO POR FLOTACIÓN

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Polímero catiónico</u>	<u>Polímero aniónico</u>
2	Polímero de condensación de tetraetilenpentamina-epiclorhidrina.	Poliacrilato de sodio.
3	Polímero de condensación de amoniaco-dicloruro de etileno	Copolímero de anhídrido maleico-acetato de vinilo.
4	Polímero de condensación de melamina-formaldehído-ácido clorhídrido.	Copolímero de éter polivinilmetílico-anhídrido maleico.



337485

<u>Ejemplo N°</u>	<u>Polímero catiónico</u>	<u>Polímero aniónico</u>
5	Polietilenimina	Copolímero de ácido metacrílico-acrilamida.
6	Polietilenimina	Copolímero de sal sódica de acetato de isopropenilo-anhídrido maleico.
7	Polivinilpiridina.	Ácido itacónico-acetato de vinilo.
8	Copolímero de acrilamida-metacrilato de dimetilaminoetilo.	Copolímero de sal sódica de alfatileno-anhídrido maleico.
9	Almidón catiónico	Copolímero de sal sódica de metacrilato de metilo-anhídrido maleico.
10	Goma catiónica	Copolímero de ácido acrílico-estireno.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

1. Procedimiento para la recuperación de sólidos finamente divididos de aguas residuales papeleras, caracterizado por el hecho de comprender las operaciones de añadir un polímero catiónico a dichas aguas residuales o aguas blancas para formar un agua blanca pretratada, introducir una pluralidad de burbujas de aire en dicha agua blanca pretratada para formar una espuma de agua blanca y añadir luego un polímero aniónico a la citada espuma pa

337485

10



ra llevar a cabo una flotación substancialmente completa de los sólidos y la clarificación de la referida agua blanca.

5. 2. Procedimiento para la recuperación de sólidos finamente divididos de aguas residuales papeleras, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la cantidad de polímero catiónico oscila desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10 partes por millón, basada en la cantidad de agua blanca, y la cantidad de polímero aniónico oscila desde 0,25 hasta aproximadamente 5 partes por millón, basada en la cantidad de agua blanca.

10. 3. Procedimiento para la recuperación de sólidos finamente divididos de aguas residuales papeleras, según la reivindicación 2, caracterizada por el hecho de que el polímero catiónico es una poliamina y el polímero aniónico es un polímero de acrilamida.

15. 4. Procedimiento para la recuperación de sólidos finamente divididos de aguas residuales papeleras, según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de formar una mezcla de agua blanca, aire disuelto y un polímero catiónico, bajo presión, remitir dicha presión para introducir una pluralidad de burbujas de aire en la mezcla a fin de formar una espuma de agua blanca, y tratar luego dicha espuma con un polímero aniónico para efectuar una flotación substancialmente completa de los sólidos y la clarificación del agua blanca.

20. 5. Procedimiento para la recuperación de sólidos finamente divididos de aguas residuales papeleras, según la

337485



reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que la cantidad de polímero catiónico oscila desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10 partes por millón, basada en la cantidad de agua blanca, y la cantidad de polímero aniónico oscila desde 0,25 hasta aproximadamente 5 partes por millón, basada en la cantidad de agua blanca.

5.

6. Procedimiento para la recuperación de sólidos finamente divididos de aguas residuales papeleras, según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el polímero catiónico es una poliamina y el polímero aniónico es un polímero de acrilamida.

10.

7. Procedimiento para la recuperación de sólidos finamente divididos de aguas residuales papeleras, según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de formar la mezcla por la adición secuencial del aire al agua blanca, seguida por la adición del polímero antes de remitir la presión.

15.

8. Procedimiento para la recuperación de sólidos finamente divididos de aguas residuales papeleras.

20.

La presente memoria consta de treinta y cuatro hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 10 febrero de 1967

NALCO CHEMICAL COMPANY
p.a. 