

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 431 337 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **06.04.94** 51 Int. Cl.⁵: **D21C 11/04, D21C 11/00**
- 21 Anmeldenummer: **90121370.2**
- 22 Anmeldetag: **08.11.90**

54 Verfahren zur Entkieselung der Ablauge.

- | | |
|---|---|
| <p>30 Priorität: 01.12.89 AT 2741/89</p> <p>43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.06.91 Patentblatt 91/24</p> <p>45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
06.04.94 Patentblatt 94/14</p> <p>84 Benannte Vertragsstaaten:
DE DK ES FR GB IT</p> <p>56 Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 003 090
DE-B- 1 119 645</p> | <p>73 Patentinhaber: WAAGNER-BIRO AKTIENGE-
SELLSCHAFT
Stadlauer-Strasse 54
Postfach 11
A-1221 Wien(AT)</p> <p>72 Erfinder: Glasner, Alfred, Dipl.-Ing.

A-8162 Passail(AT)</p> <p>74 Vertreter: Wallner, Gerhard, Dipl.-Ing.
c/o Waagner-Biro Aktiengesellschaft
Patentabteilung
Stadlauer-Strasse 54
Postfach 11
A-1221 Wien (AT)</p> |
|---|---|

EP 0 431 337 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entkieselung der beim Zellstoffaufschluß, insbesondere von Einjahrespflanzen anfallenden ablauge, vorzugsweise eingedickten Schwarzlauge, durch Absenkung des pH-Wertes mittels CO₂-hältiger Gase, wie z.B. Rauchgasen oder Abgasen aus Kalköfen oder Eindampfanlagen.

Die Ablauge, insbesondere Schwarzlauge, ist ein problematisches Abfallprodukt bei der alkalischen Aufschließung von Zellstoff aus Hölzern und besonders aus Einjahrespflanzen, nach dem Sulfat-, Soda- oder alkalischen Sulfitverfahren, und enthält eine Reihe organischer und anorganischer Verbindungen, die durch Eindickung und Verbrennung entsorgt werden und gleichzeitig eine Rückgewinnung der Aufschlußchemikalien ermöglichen. Die in der Ablauge enthaltene Kieselsäure bzw. deren Salze stören bei der Verbrennung (DE-B-1,119,645, DE-A 31 07 447, DE-A 32 08 200) und auch bei der Rückgewinnung der Chemikalien, so daß theoretisch schon öfters vorgeschlagen wurde, die Ablauge zu entkieseln. Bei diesen bekannten Entkieselungsprozessen sind die Kieselabscheidungen mit organischen, insbesondere Ligninverbindungen, verunreinigt, so daß das abgeschiedene feine Kieselpulver in gallertartiger Konsistenz anfällt, welche sich von der Ablauge praktisch nur durch Zentrifugieren abtrennen läßt.

Wäscht man dieses Zentrifugat, so muß man nochmals zentrifugieren. Zentrifugieren ist ein sehr teurer und energieintensiver Trennungsprozeß, der nach Möglichkeit auszuschalten ist. Dazu kommt noch, daß man bestrebt ist, die Aufschlußchemikalien möglichst vollständig aus der Ablauge rückzugewinnen, so daß Waschstufen notwendig sind, deren Waschflüssigkeit wieder aufgearbeitet werden muß.

Die Erfindung hat es sich zur Aufgabe gestellt, das Zentrifugieren zu vermeiden und die Kieselsäure in waschbarem Zustand, also grobkörnig, zu gewinnen. Überraschend wurde bei der Erfindung festgestellt, daß durch die erfindungsgemäßen Parameter (langsame Absenkung der pH-Wertes in der Fällungs- und Kristallisationszone der Stufen und das Rückpendeln des pH-Wertes in den einzelnen Stufen) statt der bekannten gelartigen Kieselsäure eine Fällung in reiner kristalliner Form stattfindet, deren Waschung problemlos erfolgen kann. Diese Absetzmechanismen werden hauptsächlich durch die Vermeidung von örtlichen Übersäuerungen enthemmt.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Fällung der Kieselsäure in reiner grobkörnig kristalliner Form die Absenkung des pH-Wertes der Ablauge mehrstufig, insbesondere dreistufig, durchgeführt wird und daß die Flüssigkeit in den einzel-

nen Stufen auf konstanter Temperatur, insbesondere 70° C, bei einer Stufenverweilzeit von mindestens 30 Minuten, vorzugsweise 2 - 4 Stunden gehalten wird und jeweils ein Teilstrom der Ablauge wiederholt mit CO₂ in einer Wirbelzone unter pH-Wert-Absenkung in Kontakt gebracht und anschließend in eine Ausgas- und oder Kristallisationszone verbracht wird, in der durch Zumischung mit der restlichen und von frischer Ablauge oder Ablauge aus der vorhergehenden Stufe der pH-Wert wieder gegenüber der Wirbelzone knapp über den Auskristallisationswert angehoben wird und kleine Kristalle wieder aufgelöst werden, und daß die letzte Stufe als Kristallisationsstufe ausgebildet ist, bei der das Gewichtsverhältnis der zu fällenden Kieselsäure bei pH = 10,2 zur zugeführten Kohlen säuremenge in der Wirbelzone der Kristallisationsstufe größer als 5 : 1 beträgt. Weitere erfindungswesentliche Verfahrensmerkmale sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Erfindung ist in den angeschlossenen Fig. 1 und 2 beispielsweise und schematisch dargestellt.

Fig. 1 zeigt ein Schaltbild und Fig. 2 die Abhängigkeit der Löslichkeit der Kieselsäure vom pH-Wert bei 70-gradiger Schwarzlauge.

Die Ablauge, die in einem Speicher 1 gesammelt wird, strömt über die Leitung 2 etwa mit dem pH-Wert 12 in die erste Stufe 3.

Dieser Stufe 3 wird aus dem Speicher 1 carbonatisierte Lauge mit geringem gelösten und ungelösten SiO₂ rückgeführt mit dem Zweck, die Anzahl der Kristallisationskeime zu reduzieren, da diese durch den höheren pH-Wert gelöst werden, und in der Mischung den gelösten Anteil an Kieselsäure auf Werte kleiner als 4g/l SiO₂ (pH 11 - 11,5) einzustellen. Aus dem Löslichkeitsverhalten der Kieselsäure (Fig. 2) ergibt sich für die Stufen 3' und 3" bei einem gelösten Kieselsäuregehalt von 2g/l ein pH-Wert von rund 10,5 und 0,5 g/l ein pH-Wert von 10, wobei bei dieser Einstellung in beiden Stufen die gleiche Kieselsäuremenge gefällt wird und somit örtlich zu hohe Kristallisationsraten vermieden werden.

In der Stufe 3 wird ein geringer Teil zu entkieselnder Ablauge entnommen, über eine Umwälzpumpe 4 einer Begasungsstelle 5 zugeführt, wo entweder mit Überdruck oder durch Unterdruck der strömenden Ablauge CO₂ eingebracht wird; der Teilstrom wird übersättigt, so daß der pH-Wert etwa auf 11 bis 11,5 fällt und sich dadurch eine Vorneutralisation ergibt. Diese Vorneutralisation wird noch unterstützt durch die teilweise Rückführung von der entkieselten Ablauge mit dem pH-Wert 10,2 über die Leitung 13' aus dem Überlauf des Eindickers 14 in die erste Stufe 3. Dies bringt sowohl eine Verdünnung der Konzentration als auch eine Erleichterung der Kristallbildung mit sich,

da eine hohe Übersättigung vermieden wird, wie aus Fig. 2 entnehmbar ist (Trennschärfe). An der Begasungsstelle ist die Strömung sehr turbulent, so daß das Gas sich mit der Ablauge innig durchmisch, wodurch eine gleichmäßige CO₂-Aufnahme bzw. Karbonisation unter Vermeidung einer örtlichen Übersäuerung erfolgt.

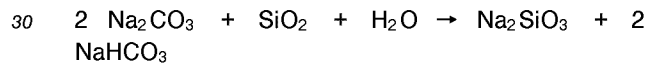
Da nur ein geringer Teil des Behälterinhaltes mit CO₂ in Kontakt ist, wird bei der Durchmischung mit dem nicht begasten Teil des Behälterinhaltes der pH-Wert beim Austritt 6 aus der Begasungsstufe 5 wieder von der Sättigung auf 11 bis 11,5 angehoben.

Die Stufe 3' ist praktisch identisch zu Stufe 3 ausgebildet, wobei der pH-Wert im Behälter knapp über dem Auskristallisationswert (Sättigung) gehalten wird und in 5' die Fällung der Kieselsäure durch pH-Absenkung unter das Löslichkeitsgleichgewicht teilweise erfolgt. Diese Einpendelung auf den Sättigungswert bringt eine Homogenisierung der Ablauge unter Vermeidung einer örtlichen Übersäuerung, so daß die 3. Stufe 3'' auf Kristallisation unter optimalen Bedingungen im Hinblick auf niedrigen SiO₂-Gehalt mit wenigen Keimen, aber großen Kristallen ausgelegt ist. In diesem Sinn erfolgt auch die CO₂-Einbindung an der Begasungsstelle 5'' durch Regelung der benötigten CO₂-Gasmenge. Die Verminderung der Keimzahl erfolgt durch Pendelung des pH-Wertes, so daß die feinsten Keime bei der pH-Wert-Anhebung wieder gelöst werden, so daß sich die gelöste Kieselsäure bei der folgenden Absenkung wieder zum größten Teil an den noch bestehenden Keimen zu deren Vergrößerung kristallisiert. Größere Keime besitzen eine höhere Sedimentationsgeschwindigkeit und können so leichter in einem Eindicker 14 abgetrennt werden.

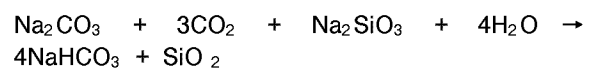
Ein Teil der eingedickten SiO₂-Kristalle wird über die Leitung 15 in die Kristallisations- oder Fällungsstufe 3' bzw. 3'' rückgeführt, so daß sie Gelegenheit haben, noch weiter zu wachsen. Der andere Teil fällt auf das Bandfilter 12 und wird gemäß Pfeil 8 als relativ reine, aber basische Kieselsäure gewonnen und kann schon am Bandfilter zur Vermeidung von Chemikalienverlusten gewaschen werden. Die abgeschiedene entkieselte Flüssigkeit (Pfeil 13) mit den gelösten organischen Verunreinigungen wird nun weiter eingedickt bzw. eingedampft und anschließend verbrannt. Die in den einzelnen Stufen 3, 3' und 3'' ausgasende Abluft oft in Schaum-Form wird in der Leitung 10 gesammelt. Nach der Schaumzerstörung wird die Lauge in Stufe 3 rückgeführt und das Abgas abgeführt. Das Schaumproblem kann auch durch Übersprühung des Schaumes mit carbonisierter Ablauge, insbesondere Rückführung aus einer Folgestufe, bekämpft werden, auch mechanische Abscheider haben sich bewährt.

Das entstehende Abgas wird über die Leitung 10 abgeführt, während das CO₂-haltige Reaktionsgas über die Leitung 11 zugeführt wird. Dieses CO₂-haltige Gas kann Rauchgas oder auch Abgas von Eindampfbrüden oder Abgas von Kalköfen sein, wobei insbesondere das Abgas von Kalköfen sehr CO₂-reich ist. Da das Verhältnis der umgewälzten Laugenmenge, d.i. die Lauge, die durch die Begasungsstelle 5, 5', 5'' geführt wird, größer als 1 : 20, ergibt sich innerhalb jeder Stufe eine Wirbelzone im Begasungsapparat und eine relativ ruhige Zone im Reaktionsbehälter der Stufe, in welcher das überschüssige Gas ausgasen und schließlich die Auskristallisation erfolgt. Durch die Hintereinanderschaltung der Vorneutralisationsstufen 3 und die gesteuerte pH-Wert-Abstufung des Stufeninhaltes pH 11 bis 11,5 bzw. Stufe 2 pH 10,5 und Stufe 3 pH 10,2 und die Pendelung des pH-Wertes von der Ansaugung durch die Pumpe 4 bis zur CO₂-Zugabe beim Bezugszeichen 5' und 5'' und schließlich Zumischung zum Behälterinhalt beim Bezugszeichen 6' und 6'' ergibt sich nur eine geringe Keimbildung in der Kristallisations- oder Fällungsstufe 3' und 3'', die sehr selektiv ist, so daß sich praktisch nur SiO₂-Keime bilden, während das gelbildende Lignin in Lösung bleibt.

Die Auflösereaktion der Kieselsäure bei der Anhebung des pH-Wertes erfolgt nach



Die Fällungsreaktion der Kieselsäure an den Keimen bzw. zur Vergrößerung der Kristalle erfolgt nach



Die Bildung der feinkörnigen Kristalle wird auch dadurch erleichtert, daß die Temperatur der Ablauge zumindest stufenweise konstant bleibt und insbesondere auf etwa 70° C gehalten wird.

Die mittlere Verweilzeit in den einzelnen Stufen soll nicht unter einer halben Stunde liegen, sondern liegt normalerweise bei 2 bis 4 Stunden. Durch diese Maßnahme gelingt eine feinkörnige Kristallisation, ohne daß sich ein Gel von anderen Salzen ausscheidet bzw. aus der Ablauge absetzt oder Mischkristalle entstehen. Die Rückführung von bereits gebildeten SiO₂-Kristallen und Keimen in ein Absetzbecken oder einen Hydrozyklon ermöglicht das Anbieten von mehr Oberfläche zur Erzielung geringer Kristallisationsgeschwindigkeit, wodurch größere und gleichförmigere Kieselsäurekristalle gebildet werden, die leichter sedimentieren. Weiters kann die Ablauge auch zur Optimierung der Entkieselung (etwa 6 g Kieselsäure/l Ablauge in der

2. Stufe 3') konzentriert werden, bevor sie der Entkieselung zugeführt wird. Dieser Verfahrensschritt ist aber für die Reinheit der Produkte der Entkieselung selbst unwesentlich, wirkt sich allerdings im Entkieselungsgrad aus. Die Verweilzeit in den einzelnen Behältern ist ferner abhängig vom zellulosehaltigen Material, welches die Zusammensetzung und insbesondere den Kieselsäuregehalt der Ablauge bestimmt. Der große Vorteil der Anlage liegt dar in, daß für die Abscheidung des SiO₂ ein Bandfilter 12 ausreichend ist, und keine energieaufwendigen Zentrifugen vorhanden sein müssen, wodurch sich die Regelung der Anlage vereinfacht und der Energieaufwand sinkt. Das Bandfilter 12 kann dabei auch als Waschfilter ausgebildet sein, ohne daß sich am Verfahrensschema der Entkieselung etwas ändert. Die Verwendung eines Waschfilters richtet sich nach dem Rückgewinnungsgrad der Chemikalien, die nach der Schwarzlaugenverbrennung in den Abgasen oder Aschen anfallen.

Wesentlich bei der Erfindung ist, daß die einzelnen Stufen mit sinkendem pH-Wert betrieben werden, wobei von Stufe zu Stufe etwa ein Abfall des pH-Wertes um ca. 0,5 Einheiten als optimal für die Erfindung erkannt wurde. Innerhalb der einzelnen Stufen ist eine Schwankung des pH-Wertes kleiner als 0,2 pH-Einheiten anzustreben, welche durch die Zumischung des CO₂ an den Mischstellen 5,5',5'' einstellbar ist. Um die Schäumung in den einzelnen Stufen zu verringern, ist es günstig, der Ablauge, die anschließend verbrannt wird, bereits im Speicher 1 Öl zuzumischen, bzw. in der Leitung 11 möglichst reines CO₂ zuzuführen, so daß die Abgasleitung 10 möglichst wenig Abgas und Schaum beinhaltet. Gegebenenfalls genügt es, Ablauge aus den Folgestufen in die vorhergehende Stufe auf den Schaum zu sprühen und dadurch auch eine pH-Wert-Beeinflussung in den Griff zu bekommen.

Der pH-Wert der etwa bis auf 0,5 g/l entkieselten Ablauge läßt sich nach der Kristallisations- oder Fällungsstufe 3'' wieder anheben, so daß in der Zuleitung 13 zu der nicht dargestellten Verbrennungsstufe bzw. Eindickungsstufe keinerlei Ausscheidungen zu befürchten sind. Dies kann durch Strippung des als Bikarbonat vorliegenden CO₂ erfolgen, als auch durch Zumischung von NaOH in die Endstufe der Eindampfanlage.

Sollte bei einer Zellstofffabrik Ablauge mit weniger als pH-Wert 12 anfallen, so wird durch Alkali-Zuführung der pH-Wert so weit angehoben, daß die Kieselsäure gelöst wird. Dann wird in den Stufen des Reaktors der pH-Wert durch CO₂-Lösung wieder auf 10,5 abgesenkt. Die Alkalisierung dient der Homogenisierung der Säure, Lösung der Kristallisationskeime, so daß durch vorsichtige Absenkung auf Kristallisationswerte die Keimzahlen gering und

in großer Reinheit (Vermeidung von Mischkristallen) zur Kristallisation der Kieselsäure gebracht wird. Dadurch wird ein gleichmäßig filtrierbarer und waschbarer Filterkuchen von 3 bis 20 um Korngröße ermöglicht. Ist der Filterkuchen durch Lignin-Fällung gelartig, verklebt das Bandfilter, so daß Zentrifugen als Trenneinheit benötigt werden, wodurch der maschinelle und energetische Aufwand steigt.

Während in der Neutralisationsstufe 3 die zugeführte Kohlensäure der pH-Wert-Absenkung dient, dient in der Kristallisations- oder Fällungsstufe 3' und 3'' die zugeführte Kohlensäure auch der Fällung der Kieselsäure, so daß das Gewichtsverhältnis Kieselsäure zur Kohlensäure in den Begasungsreaktoren 5', 5'' größer als 5 : 1 ist. Es ist wesentlich, daß in den einzelnen Stufen durch die geringe pH-Wert-Absenkung die Anzahl der Kristallisationskeime kleingehalten und diese durch die Pendelung des pH-Wertes während des Aufenthaltes in der Stufe zum Wachsen angeregt werden, so daß die herangewachsenen Kristalle filtrierbar sind und mit großer Reinheit wachsen, wobei ein Teil der Kieselsäure vom überschüssigen Na₂CO₃ gelöst und der andere Teil durch die weitere CO₂-Zufuhr zur erneuten Kristallkeimbildung angeregt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entkieselung der beim Zellstoffaufschluß, insbesondere von Einjahrespflanzen anfallenden Ablauge, vorzugsweise eingedickten Schwarzlauge, durch Absenkung des pH-Wertes mittel CO₂-hältiger Gase, wie z.B. Rauchgasen oder Abgasen aus Kalköfen oder Eindampfanlagen, dadurch gekennzeichnet, daß zur Fällung der Kieselsäure in reiner grobkörnig kristalliner Form die Absenkung des pH-Wertes der Ablauge mehrstufig, insbesondere dreistufig, durchgeführt wird und daß die Flüssigkeit in den einzelnen Stufen auf konstanter Temperatur, insbesondere 70° C, bei einer Stufenverweilzeit von mindestens 30 Minuten, vorzugsweise 2 - 4 Stunden gehalten wird und jeweils ein Teilstrom der Ablauge wiederholt mit CO₂ in einer Wirbelzone unter pH-Wert-Absenkung in Kontakt gebracht und anschließend in eine Ausgas- und oder Kristallisationszone verbracht wird, in der durch Zumischung mit der restlichen und von frischer Ablauge oder Ablauge aus der vorhergehenden Stufe der pH-Wert wieder gegenüber der Wirbelzone knapp über den Auskristallisationswert angehoben wird und kleine Kristalle wieder aufgelöst werden, und daß die letzte Stufe als Kristallisationsstufe ausgebildet ist, bei der das Gewichtsverhältnis der zu fällenden Kieselsäure

bei pH = 10,2 zur zugeführten Kohlensäuremenge in der Wirbelzone der Kristallisationsstufe größer als 5 : 1 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis der in der Wirbelzone befindlichen Ablauge zum Stufeninhalt, insbesondere der in der Ausgas- und Kristallisationszone befindlichen Ablauge, größer als 1 : 20 ist. 5
10
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in der dritten Stufe zugeführte CO₂-Menge der Menge entspricht, die zur Fällung der Kieselsäure und zur Stufen-pH-Wert-Absenkung in der Höhe von 0,5-pH-Einheiten notwendig ist. 15
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der gefällten Kieselsäure in eine vordere Stufe 3' bzw. in die Fällungsstufe 3'' rückgeführt wird. 20
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Überlauf eines Absetzbekens 14 nach einer Fällungsstufe 3'' mit der Feinfraktion der gefällten Kieselsäure wieder in die erste Stufe zurückgeführt und gelöst wird. 25

Claims

1. Process for the desilification of waste liquor, preferably thickened black liquor, produced in the digestion of pulp, particularly the digestion of annual plants by lowering the pH-value by means of gases containing carbon dioxide like flue gases or exhaust gases of lime furnaces or evaporation plants, characterized in that for precipitating the silicic acid in pure and crystalline form the lowering of the pH-value of the waste liquor is done in several stages, particularly three stages and that the liquid contained in the individual stages is kept at a constant temperature level, i.e. 70 °C, during a residence time of at least 30 minutes' time and preferably 2 to 4 hours' time wherein a part of the waste liquor flow is repeatedly brought into contact with the carbon dioxide in a zone of turbulence where the pH-value is lowered and then this partial flow is transferred to a degassing and/or crystallization zone where the admixture of the residual waste liquor or fresh waste liquor to the waste liquor coming from the preceding stage raises the pH-value at the zone of turbulence to a value slightly above the initial crystallization value again and wherein the final stage is designed as a crystallization stage where the weight ratio of the 35
40
45
50
55

silicic acid of a pH-value of 10.2 to be precipitated to the amount of the carbonic acid input into the zone of turbulence of the crystallization stage is greater than 5 : 1.

2. Process according to claim 1, characterized in that the volume ratio of the waste liquor contained in the zone of turbulence to contents of the stage, particularly the waste liquor contained in the degassing and crystallization zone, is greater than 1 : 20.
3. Process according to claim 1, characterized in that, an amount of carbon dioxide admitted to the third stage that is equal to the amount required for the precipitation of the silicic acid and the lowering of the pH-value in that stage by 0.5 pH-units.
4. Process according to claim 1, characterized in that a part of the precipitated silicic acid is recirculated to the upstream stage 3' and/or the precipitation stage 3''.
5. Process according to claim 1, characterized in that the overflow of the settling basin 14 after having passed the precipitation stage 3'' and the fine particles of the precipitated silicic acid are recirculated to the first stage and dissolved there.

Revendications

1. Procédé pour éliminer la silice de la liqueur résiduelle usée produite de la digestion de cellulose, préférablement de liqueurs noires épaissées et particulièrement celle de plantes annuelles par l'abaissement de la valeur pH à l'aide de gaz contenant de l'anhydride carbonique comme par ex. des fumées ou gaz d'échappement provenant de fours à chaux ou d'installations à évaporation, est caractérisé par l'emploi de plusieurs étages, à savoir trois étages, pour la précipitation de l'acide silicique et aux différents étages le liquide est maintenu à une température constante, particulièrement à 70 °C pendant une durée de 30 minutes au minimum mais préférablement pendant 2 à 4 heures et qu'une partie du flux de la liqueur usée est mise en contact répétitivement avec l'anhydride carbonique et transférée ensuite dans une zone de dégazement et/ou de cristallisation où le mélange de la liqueur usée résiduelle ou fraîche provenant de l'étage précédent assure le relèvement de la valeur pH à un niveau justement un peu au dessus de la valeur de décristallisation dans une zone en face de la zone des turbulences ce qui garantit la

dissolution de petits cristaux et que le dernier étage est conçu comme étage de cristallisation où la proportion des poids de l'acide silicique d'une valeur pH de 10,2 au débit du gaz carbonique admis dans la zone des turbulences de l'étage de cristallisation est supérieure à 5 : 1. 5

2. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce qu'une proportion des volumes de la liqueur résiduelle contenue dans la zone des turbulences à celui de la liqeur usée contenue dans la zone de dégazement et de cristallisation est supérieure à 1 : 20. 10
3. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce qu'une quantité d'anhydride carbonique admis au 3ème étage identique à celle nécessaire pour la précipitation de l'acide silicique et l'abaissement de la valeur pH de cet étage de 0,5 unités pH. 15 20
4. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce qu'une partie de l'acide silicique précipité est reconduit dans un étage 3'en amont et/ou l'étage de précipitation 3". 25
5. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que le trop-plein d'un bassin à précipitation 14 après avoir passé l'étage de précipitation 3" et les particules fines de l'acide silicique précipité sont reconduits dans le premier étage où ils sont dissouts. 30

35

40

45

50

55

6

