(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2013 018 652 A1** 2015.05.07

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 018 652.8**
(22) Anmeldetag: **06.11.2013**
(43) Offenlegungstag: **07.05.2015**

(51) Int Cl.: ***C01B 25/01*** (2006.01)

(71) Anmelder:
Remondis Aqua GmbH & Co. KG, 44536 Lünen, DE

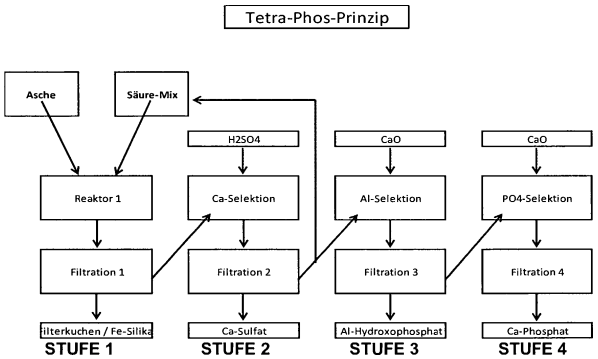
(74) Vertreter:
zacco Dr. Peters und Partner, 80335 München, DE

(72) Erfinder:
Lehmkuhl, Josef, 45721 Haltern am See, DE;
Lebek, Martin, 31303 Burgdorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Behandlung von phosphathaltigen Feststoffen durch nasschemischen Aufschluss zur Gewinnung von Aluminium-, Kalzium-, Phosphor- und Stickstoffverbindungen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von phosphathaltigen Feststoffen, insbesondere phosphathaltigen Aschen aus Abfall-Verbrennungsanlagen und phosphathaltigen Mineralien, durch nasschemischen Aufschluss zur Gewinnung von Aluminium-, Kalzium-, Phosphor- und Stickstoffverbindungen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von phosphathaltigen Feststoffen, insbesondere phosphathaltigen Aschen aus Abfall-Verbrennungsanlagen und phosphathaltigen Mineralien, durch nasschemischen Aufschluss zur Gewinnung von Aluminium-, Kalzium-, Phosphor- und Stickstoffverbindungen.

[0002] Zur Herstellung von Düngemittel werden Rohphosphate benötigt. Um die endlichen Rohphosphate ersetzen zu können, ist allgemein bekannt, dass die Rückgewinnung von Phosphor bzw. Phosphaten aus Abfällen und Abwässern in den europäischen Industrieländern angestrebt wird (Siehe Patent DE 10 2012 015 065 B3). Dies ist auch deswegen angezeigt, weil die Rohphosphate zunehmend mit Schwermetallen wie Cadmium und Uran verunreinigt sind und sich diese Verunreinigung in den Düngemitteln und im Grundwasser wiederfinden.

[0003] Eine wesentliche Phosphat-Ressource in Europa ist das Abwasser aus kommunalen und industriellen Kläranlagen. Allein etwa 50.000 Mg(t) Phosphor gelangen pro Jahr in Deutschland ins Abwasser und werden zum allergrößten Teil mit Hilfe von Fällungsmitteln wie Eisen- oder Aluminiumsalzen als Metallsalze ausgefällt und mit dem Klärschlamm abgeschieden. Die phosphathaltigen Klärschlämme werden heute zumeist verbrannt und die dabei entstehende Asche deponiert oder anderweitig „veruntreut" (z. B. Straßenbau, Bergeversatz), denn der darin enthaltene Phosphor wird – bis auf wenige Ausnahmen in Versuchsanlagen – nicht zurückgewonnen.

[0004] Ähnlich wie bei anderen industriellen Recycling-Prozessen wie beispielsweise der Rückgewinnung von Eisen aus Schrott, der Rückgewinnung von Papier aus Altpapier, der Rückgewinnung von Kupfer und anderen Metallen aus Elektrogeräten, ist auch eine industrielle Rückgewinnung von Phosphor aus Abfällen möglich. Eine wesentliche Voraussetzung dazu ist, dass die phosphorhaltigen Rückstände eine ausreichend hohe Phosphorkonzentration und eine geringe Verunreinigung aufweisen und im Wesentlichen den z. Zt. verwendeten Rohphosphaten entsprechen, möglichst ohne den schädlichen Uran- und Cadmium-Verunreinigungen.

[0005] Phosphate werden aus Rohphosphat (Rock, mit einem Phosphoranteil von ca. 30% P_2O_5) durch Säure-Aufschluss mit vorzugsweise Schwefelsäure gewonnen, wobei Phosphorsäure und/oder Kalziumphosphat-Dünger entsteht (so genanntes „Superphosphat"). Die Aschen von verbrannten Klärschlämmen oder tierischen Abfällen wie Tiermehl, enthalten bis zu 35 Gew.% P_2O_5, allerdings, je nach Fällungsmittel, auch bis zu 25 Gew.% Eisen-, Aluminium- oder Kalziumoxid. Dieser hohe Metalloxidgehalt, der bis zu zehnfach höher sein kann als im Rohphosphat, schränkt die Verwendung von Klärschlammaschen als alternatives Rohphosphat in industriellen Prozessen erheblich ein. Eine Problemlösung wird mit dem Patent DE 10 2012 015 065 B3 aufgezeigt, wobei bei der Abwasserreinigung Phosphate durch Aluminiumsalze gebunden und anschließend zu Kalziumphosphat umgewandelt werden, damit bei anschließender Verbrennung des Klärschlammes die zurückbleibende Asche vorzugsweise Kalziumphosphat enthält, und möglichst wenig Aluminium- und Eisen-Verbindungen. Die Kalziumphosphatreiche Asche ist geeignet, als Rohphosphat zur Herstellung von Düngemitteln eingesetzt zu werden, allerdings immer in Kombination mit begleitenden Verunreinigungen aus der Asche.

[0006] Aschen, die aus der Verbrennung von Klärschlämmen, Bioabfällen, biologisch abbaubaren Abfällen, tierischen Abfällen etc. wie Tiermehl entstehen, enthalten verschiedene Wertstoffe. Die folgende Tabelle zeigt die Hauptbestandteile (als Oxide gerechnet) und den Wertstoffgehalt von einigen Aschen, die bei der Verbrennung von Klärschlamm entstehen:

	Asche A	Asche B	Asche C
% Fe_2O_3	21,9	3,1	11,9
% Al_2O_3	9,3	21,5	12,4
% CaO	15,2	14,5	11,4
% P_2O_5	21,0	23,0	20,5
% SiO_2	18,2	27,0	23,0

[0007] Die besondere Wertigkeit von Aschen ist in ihrem Gehalt an P_2O_5, CaO und Al_2O_3 begründet.

[0008] Momentan ist es nicht möglich die verschiedenen Wertstoffe in solchen Aschen effizient und kostengünstig als vermarktungsfähige Produkte zurückzugewinnen. Die hier beschriebene Erfindung beschreibt ein optional mehrstufiges Verfahren, mit dem aus Aschen nicht nur Kalziumphosphathaltige Düngemittel, sondern

auch höherwertige Phosphate wie reines Kalziumphosphat und/oder Kalziumnitrat-Phosphat oder Phosphorsäure und oder nitrose Phosphorsäure so wie Kalziumsulfat (Gips) und Aluminiumhydroxophosphat gewonnen werden können.

[0009] Das erfindungsmäße Verfahren beruht, darauf die Wertstoffe aus der Asche durch fraktioniertes Lösen in Mineralsäuren und durch Zugabe geeigneter Reaktanten in unterschiedliche Produkte umzuwandeln, insbesondere in Produkte aus der Gruppe Kalziumnitrat ($CaNO_3$), Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumsulfat ($CaSO_4$), und Aluminiumhydroxophosphat ($Al(OH)_3 \times AlPO_4$).

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich ebenso zum Aufschluss und der Gewinnung (Erzeugung) von Präzipitaten ausgewählt aus der Gruppe aus Austausch-Seite Kalziumnitrat ($CaNO_3$), Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumsulfat ($CaSO_4$), und Aluminiumhydroxophosphat ($Al(OH)_3 \times AlPO_4$) aus anderen phosphathaltiger Feststoffen wie z. B. phosphathaltigen Mineralien und Erzen.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit die sequenzielle (oder getrennte) Gewinnung (Erzeugung) von Präzipitaten ausgewählt aus der Gruppe aus Kalziumnitrat ($CaNO_3$), Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumsulfat ($CaSO_4$), und Aluminiumhydroxophosphat ($Al(OH)_3 \times AlPO_4$); aus phosphathaltigen Feststoffen, insbesondere aus phosphathaltigen Aschen und phosphathaltigen Mineralien, oder einer Mischung daraus.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren ist in **Abb.** 1 schematisch wiedergegeben.

[0013] Bei Lösen der Wertstoffe aus phosphathaltigen Aschen in Stufe 1 wird ausdrücklich keine Salzsäure oder eine andere Halogenwasserstoffsäure verwendet, wie es heute teilweise Stand der Technik ist

[0014] Wenn z. B. Aschen mit Salzsäure behandelt werden, lösen sich Eisen- Aluminium und Kalziumsalze, vorzugsweise deren Phosphate. Aus der gemeinsamen Aufschluss-lösung können zwar unterschiedliche Fraktionen an Aluminiumverbindungen und oder Kalziumphosphat gewonnen werden, der Nachteil ist jedoch die Chlorid-Komponente, die, weil alle infrage kommenden Chloride leicht löslich sind, letztlich als Abwasser den Prozess verlassen oder nur sehr aufwändig, z. B. durch Eindampfung, zurückgewonnen werden können.

[0015] Dieser gravierende Nachteil wird durch die Erfindung in einem (optional) mehrstufigen Verfahren eindrucksvoll gelöst, in dem in der ersten Stufe zur Behandlung der Feststoffe, z. B. Asche oder Mineralien, (dem Löseprozess in Säure) nicht verdünnte Salzsäure, sondern verdünnte Salpetersäure und/oder verdünnte Phosphorsäure verwendet wird. Die Salze dieser Säuren, wie Kalziumphosphat oder Kalziumnitrat, sind im Vergleich zu beispielsweise Natrium- oder Kalziumchlorid, erheblich höherwertiger, so dass durch Fäll- und Eindampfprozesse die Salze, vor allem Kalziumphosphat und Kalziumnitrat, gewonnen werden können und durch deren Vermarktung – vor allem als NP-Düngemittel (NP = Stickstoff-Phosphor-Dünger) der gesamte Recyclingprozess wirtschaftlich wird.

[0016] Die erste Stufe ist im Wesentlichen mit folgenden Gleichungen zu beschreiben:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HNO_3 = 3Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4$$

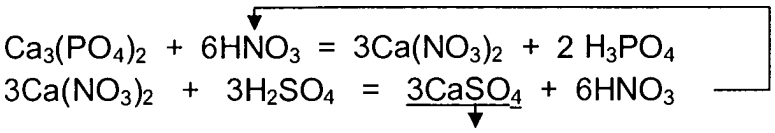
$$AlPO_4 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + H_3PO_4$$

[0017] Aus den Feststoffen, z. B. der Asche, lösen sich vor allem Ca- und Al-Ionen, während Fe-Ionen nur in geringen Mengen in Lösung gehen und mit den ebenfalls kaum löslichen Silikaten (SiO_2) im Rückstand verbleiben. Die unlöslichen Bestandteile werden nach dem Stand der Technik durch Filtration von der sauren Aufschlusslösung abgetrennt, z. B. mit einem Dekanter, einem Vakuumbandfilter oder einer Filterpresse. Bevorzugt wird, um die Verluste zu reduzieren, der Rückstand in den Filteraggregaten mit Wasser gewaschen und das Waschwasser als Verdünnungswasser für die Aufschlusssäure in die erste Prozessstufe zurückgeführt.

[0018] Im Anschluss an Stufe 1 kann durch Zugabe von Schwefelsäure (H_2SO_4) zum resultierenden Filtrat oder Überstand nach Stufe 1 nun Kalziumsulfat ($CaSO_4$; Gips) präzipitiert werden. Dies erfolgt in der sauren, filtrierten Aufschlusslösung in der zweiten Stufe nach der chemischen Gleichung

$$3Ca(NO_3)_2 + 3H_2SO_4 = \underline{3CaSO_4}\downarrow + 6HNO_3$$
$$CaHPO_4 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + H_3PO_4$$

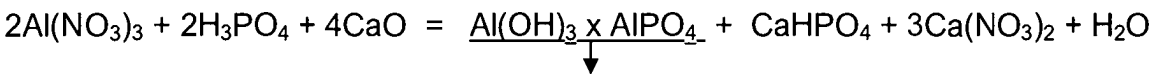
[0019] Um den Bedarf an Salpetersäure zu reduzieren und den Prozess wirtschaftlicher zu gestalten, ist ein wichtiger Schritt des mehrstufigen Verfahrens die Rückgewinnung von Salpeter- bzw. Phosphorsäure. Somit ist eine fast vollständige Rückgewinnung der Salpeter- bzw. Phosphorsäure möglich, wenn im stöchiometrischen Verhältnis zum Kalziumgehalt verdünnte Schwefelsäure dosiert wird, wobei die Fällung zu Kalziumsulfat (Gips) völlig überraschenderweise auch bei einem pH-Wert von unter 1 möglich ist. In der Summe der beiden Schritte ergibt sich folgende chemische Gleichung:



[0020] Das Kalziumsulfat-Präzipitat (Gips) wird in bekannter Weise filtriert, entwässert und mit Wasser gewaschen. Bevorzugt wird auch dieses saure Waschwasser als Verdünnungswasser in die erste Prozessstufe zurückgeführt. Der entwässerte Gips kann in weiteren Prozessschritten außerhalb der hier beschriebenen Verfahrenskette weiterverarbeitet werden, z. B. durch Calcinierung zu Anhydrit oder durch chemische Umsetzung nach Patent DE 196 11 454 A1.

[0021] Durch mehrfache Kreislaufführung wird auf diese Weise durch immer weiteres Auflösen von Phosphat aus dem Feststoff, z. B. Asche, die Konzentration an Phosphorsäure immer weiter erhöht und könnte auf eine Konzentration von über 30% H_3PO_4 hoch-geschraubt werden, wenn nicht vor allem die ebenfalls mitgelösten Aluminium-Ionen stören würden. Je nach Al_2O_3-Gehalt des Feststoffes, z. B. Asche, kann die Al-Konzentration in der Aufschlusssäure auf über 5% steigen, so dass eine Vermarktung nicht mehr möglich ist. Erfindungsgemäß wird dieses Problem in einer dritten Stufe gelöst, indem Aluminium-Ionen durch Zugabe von vorzugsweise Kalziumoxid als Aluminium-hydroxophosphat ausgefällt werden.

[0022] Wegen der hohen Salzkonzentration in der Aufschlusssäure ist die Aluminiumhydroxophosphatfällung überraschenderweise bereits durch Zugabe geringer Mengen an Hydroxyl-Ionen bei einer nur geringen Erhöhung des an sich stark sauren pH-Wertes von pH ca 1 bis 1,5 auf pH ca. 2,0 bis 2,5 möglich. Vorzugsweise wird dies durch Zugabe von Kalziumoxid (CaO), aber auch durch Zugabe von Kalziumhydroxid, Kalziumcarbonat, Kalziumsilikat (Kalksandstein) Natriumhydroxid oder Natronwasserglas erreicht. Der Niederschlag aus Aluminiumhydroxophosphat wird durch Filtration nach dem Stand der Technik, z. B. mit einem Dekanter, einem Vakuumbandfilter oder einer Filterpresse abgetrennt bzw. gewonnen Der Prozess der dritten Stufe lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben:



[0023] Während Ca-Phosphat und Ca-Nitrat in Lösung bleiben, fallen die Al-Salze bereits bei pH-Werten von ca. 2 als Präzipitat aus.

[0024] Nach der Abtrennung (Abreicherung) von Ca- und Al-Ionen in den Prozessstufen zwei und drei ist eine nur noch gering verunreinigte Phosphorsäure bzw. salpetrige Phosphorsäure entstanden. Diese kann durch Eindampfung konzentriert werden und als Phosphorsäure oder salpetrige Phosphorsäure zur Herstellung von Düngemittel zum Einsatz kommen, wobei mit dieser Säure mineralische Rohphosphate aufgeschlossen werden können, was Stand der Technik ist.

[0025] Weiterhin kann die gereinigte Phosphorsäure bzw. salpetrige Phosphorsäure zurückgeführt werden und erfindungsgemäß in der ersten Stufe zur Lösung von Inhaltsstoffen aus den Feststoffen verwendet werden.

[0026] In einer bevorzugten Variante des Verfahrens, bei der salpetrige Phosphorsäure entsteht, wird in der vierten Stufe die salpetrige Phosphorsäure mit Kalkstein (Kalziumcarbonat) oder Branntkalk (Kalziumoxid) neutralisiert und das Präzipitat eingedampft, so dass eine Mischung aus Kalziumphosphat und Kalziumnitrat entsteht.

$2H_3PO_4 + 2HNO_3 + 2CaO = Ca(NO_3)_2 + Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$

[0027] Dieses Mischprodukt ist ein bevorzugter NP-Dünger.

[0028] Die **Abb.** 2 zeigt die Prozessschritte in einer Übersicht.

[0029] Werden alle vier Sufen 1–4 nacheianander an durchgeführt, so können in einem einzigen Verfahren aus phosphathaltigen Feststoffen, z. B. Aschen, gleichzeitig die Wertstoffe Kalziumnitrat ($CaNO_3$), Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumsulfat ($CaSO_4$), und Aluminiumhydroxophosphat (($Al(OH)_3 \times AlPO_4$) gewonnen werden.

[0030] Es ist ersichtlich, dass keinesfalls alle vier Stufen des Verfahrens zwingend durchgeführt werden müssen. Ebenso ist es möglich beispielsweise nur Kalziumphosphat und Kalziumsulfat (Gips) zu gewinnen (Stufen 1, 2, 4). Alternativ können nur Stufen 1, 3 und 4 durchgeführt werden.

[0031] Interessanterweise können auch die Stufen 2 und 3 übersprungen werden, so dass Stufe 4 direkt im Anschluss an Stufe 1 durchgeführt werden kann.

[0032] Weiterhin kann die zeitliche Abfolge variiert werden, indem z. B. nach Stufe 1 die Stufe 3 und dann Stufen 2 und anschließend 4 durchgeführt werden.

[0033] Wie oben ausführlich beschrieben, kann die entstandene Phosphorsäure (H_3PO_4) oder die entstandene salpetrige Phosphorsäure (HNO_3/H_3PO_4) nach Stufe 2 und nach Stufe 3 wieder zurückgeführt werden zur Verwendung in der Behandlung der Feststoffe in Stufe 1. Diese Rückführung der Al- und Ca-abgereicherten Säure ermöglicht eine enorme Kostenreduzierung, weil zum Auflösen der Feststoffe weniger Frischsäure benötigt wird.

[0034] In einem ersten Aspekt A1 betrifft die vorliegende Erfindung somit ein Verfahren zur Gewinnung (Erzeugung) von Präzipitaten ausgewählt aus der Gruppe aus Kalziumnitrat ($CaNO_3$), Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumsulfat ($CaSO_4$), und Aluminiumhydroxophosphat ($Al(OH)_3 \times AlPO_4$); aus phosphathaltigen Feststoffen, das Verfahren mindestens umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$) und Kalziumnitrat ($CaNO_3$), dadurch gekennzeichet, dass

a) die Feststoffe mit Salpetersäure oder Phosphorsäure oder einem Mineralsäuregemisch der beiden Säuren reagiert werden,
b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,
c) optional das Filtrat oder der Überstand, zumindest teilweise, zurückgeführt wird zur Verwendung in Schritt a),
d) optional das Filtrat oder der Überstand konzentriert wird, bevorzugt durch Eindampfung, zur Gewinnung von Phosphorsäure oder salpetriger Phosphorsäure ($HNO_3/H3PO_4$),
e) optional durch Zugabe von Kalziumoxid oder Kalziumcarbonat zum Filtrat oder Überstand Kalziumphosphat-Präzipitat und Kalziumnitrat-Präzipitat ($CaNO_3$) gewonnen und abgeschieden wird,

wobei vorzugsweise Schritte a), b) und e) durchgeführt werden.

[0035] In einer weiteren alternativen Ausführungsform des Aspektes A1 werden vorzugsweise Schritte a), b) und d) durchgeführt.

[0036] In einer weiteren alternativen Ausführungsform des Aspektes A1 werden vorzugsweise Schritte a), b), c) und d) durchgeführt.

[0037] In einer weiteren alternativen Ausführungsform des Aspektes A1 werden vorzugsweise Schritte a), b), c) und e) durchgeführt.

[0038] Wird in einer Ausführungsform von Aspekt A1 der Schritt c) durchgeführt, so werden bevorzugt mindestens 10% des Filtrats/Überstandes zur Verwendung in Schritt a) zurückgeführt, besonders bevorzugt mindestens 20%, noch mehr bevorzugt 20% bis 80%, und am meisten bevorzugt 40% bis 60%, bezogen auf die gesamte erhaltene Filtratmenge.

[0039] In einem zweiten Aspekt A2 betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Gewinnung (Erzeugung) von Präzipitaten ausgewählt aus der Gruppe aus Kalziumnitrat ($CaNO_3$), Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumsulfat ($CaSO_4$), und Aluminiumhydroxophosphat ($Al(OH)_3 \times AlPO_4$); aus phosphathaltigen Feststoffen, das Verfahren mindestens umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von Kalziumsulfat ($CaSO_4$), dadurch gekennzeichet, dass

a) die Feststoffe mit Salpetersäure oder Phosphorsäure oder einem Mineralsäuregemisch der beiden Säuren reagiert werden,
b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,
c) durch Zugabe von Schwefelsäure zum Filtrat oder Überstand ein pH Wert <1 eingestellt wird, und Kalziumsulfat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird.

[0040] Optional, in einer bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A2, können sich im Anschluss an die Gewinnung/Abscheidung des Kalziumsulfats gemäß Schritt c) des Aspektes A2, die optionalen Schritte c)–e) des Aspektes A1 anschließen, wie hierin beschrieben, wobei vorzugsweise Schritt d) durchgeführt wird.

[0041] Optional, in einer bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A2, können sich im Anschluss an die Gewinnung/Abscheidung des Kalziumsulfats gemäß Schritt c) des Aspektes A2, die optionalen Schritte c)–e) des Aspektes A1 anschließen, wie hierin beschrieben, wobei vorzugsweise Schritt e) durchgeführt wird.

[0042] Optional, in einer alternativen Ausführungsform des Aspektes A2, können sich im Anschluss an die Gewinnung/Abscheidung des Kalziumsulfats gemäß Schritt c) des Aspektes A2, die optionalen Schritte c)–e) des Aspektes A1 anschließen, wie hierin beschrieben, wobei vorzugsweise Schritte c) und d) durchgeführt werden.

[0043] Optional, in einer alternativen Ausführungsform des Aspektes A2, können sich im Anschluss an die Gewinnung/Abscheidung des Kalziumsulfats gemäß Schritt c) des Aspektes A2, die optionalen Schritte c)–e) des Aspektes A1 anschließen, wie hierin beschrieben, wobei vorzugsweise Schritte c) und e) durchgeführt werden.

[0044] Wird in einer Ausführungsform von Aspekt A2 der Schritt c) von Aspekt A1 durchgeführt, so werden bevorzugt mindestens 10% des Filtrats/Überstandes zur Verwendung in Schritt a) zurückgeführt, besonders bevorzugt mindestens 20%, noch mehr bevorzugt 20% bis 80%, und am meisten bevorzugt 40% bis 60%, bezogen auf die gesamte erhaltene Filtratmenge.

[0045] In einem dritten Aspekt A3 betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Gewinnung (Erzeugung) von Präzipitaten ausgewählt aus der Gruppe aus Kalziumnitrat ($CaNO_3$), Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumsulfat ($CaSO_4$), und Aluminiumhydroxophosphat ($Al(OH)_3 \times AlPO_4$); aus phosphathaltigen Feststoffen, das Verfahren mindestens umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von Aluminiumhydroxophosphat ($Al(OH)_3 \times AlPO_4$), dadurch gekennzeichet, dass
a) die Feststoffe mit Salpetersäure oder Phosphorsäure oder einem Mineralsäuregemisch der beiden Säuren reagiert werden,
b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,
c) durch Anhebung des pH-Wertes im Filtrat oder Überstand das gelöste Aluminium als Aluminiumhydroxophosphat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird.

[0046] Optional, in einer bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A3, können sich im Anschluss an die Gewinnung/Abscheidung des Aluminiumhydroxophosphat-Präzipitats gemäß Schritt c) des Aspektes A3, die optionalen Schritte c)–e) des Aspektes A1 anschließen, wie hierin beschrieben, wobei vorzugsweise Schritt e) durchgeführt wird.

[0047] Optional, in einer bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A3, können sich im Anschluss an die Gewinnung/Abscheidung des Aluminiumhydroxophosphat-Präzipitats gemäß Schritt c) des Aspektes A3, die optionalen Schritte c)–e) des Aspektes A1 anschließen, wie hierin beschrieben, wobei vorzugsweise Schritt d) durchgeführt wird.

[0048] Optional, in einer alternativen Ausführungsform des Aspektes A3, können sich im Anschluss an die Gewinnung/Abscheidung des Aluminiumhydroxophosphat-Präzipitats gemäß Schritt c) des Aspektes A3 die optionalen Schritte c)–e) des Aspektes A1 anschließen, wie hierin beschrieben, wobei vorzugsweise Schritte c) und d) durchgeführt werden.

[0049] Optional, in einer alternativen Ausführungsform des Aspektes A3, können sich im Anschluss an die Gewinnung/Abscheidung des Aluminiumhydroxophosphat-Präzipitats gemäß Schritt c) des Aspektes A3 die optionalen Schritte c)–e) des Aspektes A1 anschließen, wie hierin beschrieben, wobei vorzugsweise Schritte c) und e) durchgeführt werden.

[0050] Wird in einer Ausführungsform von Aspekt A3 der Schritt c) von Aspekt A1 durchgeführt, so werden bevorzugt mindestens 10% des Filtrats/Überstandes zur Verwendung in Schritt a) zurückgeführt, besonders bevorzugt mindestens 20%, noch mehr bevorzugt 20% bis 80%, und am meisten bevorzugt 40% bis 60%, bezogen auf die gesamte erhaltene Filtratmenge.

[0051] In einem vierten Aspekt A4 betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Gewinnung (Erzeugung) von Präzipitaten ausgewählt aus der Gruppe aus Kalziumnitrat ($CaNO_3$), Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumsulfat ($CaSO_4$), und Aluminiumhydroxophosphat ($Al(OH)_3 \times AlPO_4$); aus phosphathaltigen Feststoffen, dadurch gekennzeichet, dass

a) die Feststoffe mit Salpetersäure oder Phosphorsäure oder einem Mineralsäuregemisch der beiden Säuren reagiert werden,

b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,

c) durch Zugabe von Schwefelsäure zum Filtrat oder Überstand Kalziumsulfat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,

d) durch Anhebung des pH-Wertes im Filtrat oder Überstand das gelöste Aluminium als Aluminiumhydroxophosphat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,

e) optional das Filtrat oder der Überstand, zumindest teilweise, zurückgeführt wird zur Verwendung in Schritt a)

f) optional das Filtrat oder der Überstand durch Wasserverdampfung konzentriert wird, zur Gewinnung von Phosphorsäure oder salpetriger Phosphorsäure (HNO_3/$H3PO_4$), oder

g) optional durch Zugabe von Kalziumoxid oder Kalziumcarbonat zum Filtrat oder zum Überstand Kalziumphosphat-Präzipitat und/oder Kalziumnitrat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird, oder, alternativ, durch Eindampfung oder Sprühtrocknung konzentriert wird

wobei von den optionalen Schritten e)–g vozugsweise Schritt g) durchgeführt wird.

[0052] Optional, in einer bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A4 werden von den optionalen Schritten e)–g), vorzugsweise die Schritte e) und g) durchgeführt.

[0053] Optional, in einer bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A4 werden von den optionalen Schritten e)–g), vorzugsweise die Schritte e), f) und g) durchgeführt.

[0054] Optional, in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A4 werden von den optionalen Schritten e)–g), vorzugsweise die Schritte e) und f) durchgeführt.

[0055] Wird in einer Ausführungsform von Aspekt A4 der Schritt e) durchgeführt, so werden bevorzugt mindestens 10% des Filtrats/Überstandes zur Verwendung in Schritt a) zurückgeführt, besonders bevorzugt mindestens 20%, noch mehr bevorzugt 20% bis 80%, und am meisten bevorzugt 40% bis 60%, bezogen auf die gesamte erhaltene Filtratmenge.

[0056] Wie bereits herein beschrieben, ist im Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung die Abfolge von Stufen 2 und 3 (Präzipiation von Kalziumsulfat, Präzipitation von Aluminiumhydroxophsophat) in dieser Reihenfolge nicht zwingend, so dass auf Stufe 1 auch Stufe 3 folgen kann (und anschließend Stufe 2).

[0057] In einem fünften Aspekt A5 betrifft die vorliegende Erfindung somit ein Verfahren zur Gewinnung (Erzeugung) von Präzipitaten ausgewählt aus der Gruppe aus Kalziumnitrat ($CaNO_3$), Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumsulfat ($CaSO_4$), und Aluminiumhydroxophosphat ($Al(OH)_3 \times AlPO_4$); aus phosphathaltigen Feststoffen, dadurch gekennzeichet, dass

a) die Feststoffe mit Salpetersäure oder Phosphorsäure oder einem Mineralsäuregemisch der beiden Säuren reagiert werden,

b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,

c) durch Anhebung des pH-Wertes im Filtrat oder Überstand das gelöste Aluminium als Aluminiumhydroxophosphat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,

d) durch Zugabe von Schwefelsäure zum Filtrat oder Überstand Kalziumsulfat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,

e) optional das Filtrat oder der Überstand, zumindest teilweise, zurückgeführt wird zur Verwendung in Schritt a),

f) optional das Filtrat oder der Überstand durch Wasserverdampfung konzentriert wird, zur Gewinnung von Phosphorsäure oder salpetriger Phosphorsäure (HNO_3/$H3PO_4$), oder
g) optional durch Zugabe von Kalziumoxid oder Kalziumcarbonat zum Filtrat oder zum Überstand Kalziumphosphat-Präzipitat und/oder Kalziumnitrat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird, oder, alternativ, durch Eindampfung oder Sprühtrocknung konzentriert wird,

wobei von den optionalen Schritten e)–g vozugsweise zumindest Schritt g) durchgeführt wird.

[0058] Optional, in einer bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A5 werden von den optionalen Schritten e)–g), vorzugsweise die Schritte e) und g) durchgeführt.

[0059] Optional, in einer bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A5 werden von den optionalen Schritten e)–g), vorzugsweise die Schritte e), f) und g) durchgeführt.

[0060] Optional, in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A5 werden von den optionalen Schritten e)–g), vorzugsweise die Schritte e) und f) durchgeführt.

[0061] Wird in einer Ausführungsform von Aspekt A5 der Schritt e) durchgeführt, so werden bevorzugt mindestens 10% des Filtrats/Überstandes zur Verwendung in Schritt a) zurückgeführt, besonders bevorzugt mindestens 20%.

[0062] Wird in einer Ausführungsformen von Aspekt A5 der Schritt e) durchgeführt, so werden bevorzugt mindestens 10% des Filtrats/Überstandes zur Verwendung in Schritt a) zurückgeführt, besonders bevorzugt mindestens 20%, noch mehr bevorzugt 20% bis 80%, und am meisten bevorzugt 40% bis 60%, bezogen auf die gesamte erhaltene Filtratmenge.

[0063] Wie ausführlich hierin beschrieben entsteht in Verfahren gemäß der obigen Aspekte auch Phosphorsäure (H_3PO_4), so dass diese Verfahren selbstverständlich auch als Verfahren zur optionalen Herstellung von Phosphorsäure (H_3PO_4) verstanden werden können, und entsprechende Ausführungsformen sind Teil der vorliegenden Erfindung.

[0064] In einer bevorzugten Ausführungsform der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, sind die phosphathaltigen Feststoffe ausgewählt aus phosphathaltigen Aschen und phosphathaltigen Mineralien, oder einer Mischung daraus.

[0065] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird die phosphathaltige Asche durch Verbrennung von Klärschlämmen, biologisch abbaubaren Abfällen, Bioabfällen und/oder Tierabfällen erhalten.

[0066] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird die phosphathaltige Asche durch Verbrennung von Klärschlämmen, biologisch abbaubaren Abfällen, Bioabfällen und/oder Tierabfällen in einer Abfall-Verbrennungsanlagen erhalten.

[0067] Der Begriff „Präzipitat" im Sinne der Erfindung bezeichnet das Ausscheiden eines gelösten Stoffes als Feststoff aus einer Lösung, üblicherweise ausgelöst durch Zusätze von geeigneten Substanzen (Fällungsmittel). Insbesondere umfasst der Begriff jeglichen vollständig oder teilweise unlöslichen Niederschlag in Form von Flocken, Tröpfchen oder kristallinem Material, in jeglicher mikrokristallinen, kristallinen oder amorphen Form. Der Begriff „Präzipitat" schliesst ausdrücklich jegiche weitere Verarbeitung, Modifikation, Raffinierung etc., der im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Präzipitate zu Pulvern, Pudern, Stäuben, Schüttgut, Granulären Materialien, Grieß etc. ein.

[0068] Der Begriff „Kalziumphosphat" im Sinne der Erfindung umfasst $Ca_3(PO_4)_2$), $CaHPO_4$ und $Ca(H_2PO_4)_2$.

[0069] Der Begriff „phosphathaltige Mineralien" bezeichnet sämtliche Elemente oder chemischen Verbindungen in kristalliner Form, die durch geologische Prozesse gebildet worden sind, und zumindest ein Phosphat, wie hierin definiert enthalten. Beispiele für phosphathaltige Mineralien im Sinne der Erfindung sind Apatite $Ca_5(PO_4)_3$(F, Cl, OH), z. B. Fluorapatit und der mit Calciumcarbonat durchsetzte Phosphorit, Wavellit $Al_3(PO_4)$(F, OH)·$5H_2O$, den Vivianit $Fe_3(PO_4)_2$·$8H_2O$ und den Türkis $CuAl_6[(PO_4)(OH_2)]_4$·$4H_2O$. Weierhin umfasst sind Fluorapatit (Apatit-(CaF)), $Ca_5[F|(PO_4)_3]$; Chlorapatit (Apatit-(CaCl), $Ca_5[Cl|(PO_4)_3]$; Hydroxylapatit (Apatit(CaOH, $Ca_5[OH|(PO_4)_3]$; Fluorstrophit (Apatit-(SrOH) und Strontiumapatit (Sr, Ca)5[(F, OH)|$(PO_4)_3$]; Car-

bonat-Fluorapatit (Karbonatfluorapatit), $Ca_5[F|(PO_4, CO_3OH)_3]$; Carbonat-Hydroxylapatit (Karbonathydroxylapatit), $Ca_5[OH|(PO_4, CO_3OH)_3]$; Hydroxylapatit-M Apatit-(CaOH)-M und Klinohydroxylapatit $(Ca, Na)_5[(OH, Cl)|(PO_4, SO_4)_3]$. Insbesondere umfasst vom Begriff „phosphathaltige Mineralien" sind auch Mineralgemenge und Erze, die zumindest ein phosphathaltiges Mineral, wie hierin definiert, enthalten.

[0070] Der Begriff „Asche" im Sinne der Erfindung bezieht sich auf jeglichen festen Rückstand aus der Verbrennung organischen Materials, beispielsweise von Klärschlamm, biologisch abbaubaren Abfällen, Bioabfällen und/oder Tierabfällen, Schlachtabfällen, z. B. Tiermehl. Asche besteht vor allem aus Oxiden und (Bi-)Karbonaten diverser Metalle, z. B. Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, MgO, MnO, P_2O_5, P_4O_{10}, K_2O, SiO_2, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, etc.

[0071] Der Begriff „phosphathaltige Asche" im Sinne der Erfindung bezieht sich auf Aschen, wie hierein definiert, die mindestens ein Phosphat, wie hierin definiert, enthalten.

[0072] Der Begriff "Phosphate" im Sinne der Erfindung bezieht sich zum einen auf P_2O_5 und P_4O_{10}. Weiterhin betrifft der Begriff „Phosphate" die Salze und Ester der Orthophosphorsäure (H_3PO_4), und schließt ausdrücklich auch die Kondensate (Polymere) der Orthophosphorsäure und ihre Ester ein. Insbesondere betrifft der Begriff „Phosphate" metallische Salze der Phosphorsäure mit der allgemeinen Formel $X(Y)m(PO_4)n$, wobei X und wahlweise Y, ein Metall ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Beryllium, Eismut, Blei, Kadmium, Chrom, Eisen, Gallium, Indium, Kalium, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Strontium, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink, Zinn.

[0073] Der Begriff „Abfall-Verbrennungsanlagen" im Sinne der Erfindung bezieht sich auf sämtliche Anlagen, Einrichtungen und dergleichen, die zur Verbrennung der atmosphärisch brennbaren Anteile von jeglicher Art von Abfall geeignet sind.

[0074] Der Begriff „Klärschlamm" im Sinne der Erfindung bezieht sich auf jede Suspension fein verteilter Teilchen einer festen Substanz in einer Flüssigkeit.

[0075] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Flüssigkeit, in der die Teilchen suspendiert sind, ein Abwasser wie hierin definiert.

[0076] Der Begriff „Abwasser" im Sinne der Erfindung bezieht sich auf sämtliche Flüsssigkeiten wässriger Natur, und/oder organischer Natur, oder Mischungen daraus, die nicht Trinkwasserqualität im Sinne der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) und/oder von nationalen und/oder internationalen Trinkwassernormen (z. B. der DIN 2000 in Deutschland) haben. Der Begriff Abwasser umfasst weiterhin alle Abwässer gemäß § 54 Abs. 1 Wasserhaushaltsgesetz (WHG).

[0077] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Abwasser im Sinne der Erfindung um durch Gebrauch verunreinigtes bzw. in seinen Eigenschaften oder seiner Zusammensetzung verändertes Wasser. Weiterhin umfasst der Begriff „Abwasser" im Sinne der Erfindung das durch häuslichen, gewerblichen, landwirtschaftlichen oder sonstigen Gebrauch in seinen Eigenschaften veränderte Wasser und das bei Trockenwetter damit zusammen abfließende Wasser (Schmutzwasser) sowie das von Niederschlägen aus dem Bereich von bebauten oder befestigten Flächen gesammelt abfließende Wasser (Niederschlagswasser). Die aus Anlagen zum Behandeln, Lagern und Ablagern von Abfällen austretenden und gesammelten Flüssigkeiten gelten ebenfalls als Schmutzwasser. Schmutzwasser sind häusliche Abwasser aus Toiletten (Fäkal- oder Schwarzwasser), Sanitäreinrichtungen, Küchen und Waschmaschinen (Wasch- oder Grauwasser) sowie Abwasser aus Betrieben, die in die öffentliche Kanalisation ableiten (gewerbliches oder industrielles Abwasser). Auch aufgeheiztes Wasser aus Kühlanlagen zählt als Abwasser. Abwässer, die bei den verschiedensten Reinigungs- und Behandlungstechniken von Wasseraufbereitungsanlagen anfallen, gehören zu den Abwässern im Sinne der Erfindung.

[0078] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt der Klärschlamm als Primärschlamm, Rohschlamm, Überschussschlamm, als behandelter und/oder stablisierter Klärschlamm (aerob/anaerob) vor.

[0079] Der Begriff „Bioabfall" im Sinne der Erfindung bezieht sich auf sämtliche organischen Abfälle tierischer oder pflanzlicher Herkunft, die in einem Haushalt oder Betrieb anfallen und durch Mikroorganismen, bodenlebende Lebewesen oder Enzyme abgebaut werden können. Dazu zählen zum Beispiel Essenreste und Rasenschnitt. Bioabfälle werden in der Regel über die sogenannte Biotonne separat erfasst und gesondert durch Kompostierung und Gärung behandelt. Der dabei entstehende Kompost und das Gärgut werden der Umwelt häufig wieder zugeführt, unter anderem im Gartenbau und in der Landwirtschaft. Der Begriff Bioabfall umfasst

dabei sowohl Abfälle gemäß der Begriffsbestimmung der EU-Abfallrahmenrichtlinie Garten- und Parkabfälle sowie Nahrungs- und Küchenabfälle (aus Haushalten, Gaststätten, Cateringgewerbe, Einzelhandel und Verarbeitungen im Nahrungsmittelgewerbe).

[0080] Der Begriff „biologisch abbaubare Abfälle" im Sinne der Erfindung umfasst neben Bioabfällen wie hierin definiert, weiterhin auch sämtliche organischen Abfälle tierischer oder pflanzlicher Herkunft aus Land- und Forstwirtschaft, die durch Mikroorganismen, bodenlebende Lebewesen oder Enzyme abgebaut werden können. Insbesondere umfasst dieser Begriff sämtliche organischen Abfälle tierischer oder pflanzlicher Herkunft aus Land- und Forstwirtschaft die weiterhin mindestens einen der folgenden biologisch abbaubare Stoffe ausgewählt aus der Liste bestehend aus Holz, Papier und Pappe enthalten.

[0081] Der Begriff „Tierabfälle" im Sinne der Erfindung umfasst Tierkörper verendeter, toter oder totgeborener Groß- oder Haustiere – oder Teile davon – sowie Schlachtabfälle, verdorbene Lebensmittel tierischer Herkunft, und Tiernebenprodukte wie Milch, Eier, Konfiskate aber auch Darminhalt und Gülle, sowie sämtliche weiteren Produkte, Erzeugnisse.

[0082] Insbesondere umfasst der Begriff „Tierabfälle" im Sinne der Erfindung Fleisch und tierische Nebenprodukte von Haustieren, Wildtieren oder Nutztieren, die aus Krankheitsgründen getötet wurden oder verendeten, insbesondere TSE verseuchte Tierleichen sowie mit Chemikalien oder verbotenen Stoffen kontaminierte Tiere und Versuchstiere. Weiterhin umfasst sind Fleisch und Nebenprodukte mit dem Risiko anderer, nicht übertragbarer Krankheiten.

[0083] Der Begriff „Tierabfälle" im Sinne der Erfindung umfasst ausserdem getötete, also nicht geschlachtete Tiere, tierische Nebenprodukte (beispielsweise Milch), und jegliche Tierprodukte mit Rückständen von Medikamenten. Ebenfalls ausdrücklich umfasst sind sämtliche Abfälle und Nebenprodukte aus Schlachtbetrieben, Küchenund Speiseabfälle, für den menschlichen Verzehr nicht mehr geeignete Lebensmittel tierischen Ursprungs, Rohmilch, frischer Fisch oder frische Fischnebenprodukte. Insbesondere sind umfasst:

- Küchen- und Speiseabfälle jeglicher Art,
- Fische oder andere Meerestiere, sowie Fischabfälle jeglicher Art,
- Ehemalige tierische Lebensmittel, die aus anderen, nicht gesundheitsschädlichen Folgen, z. B. Verpackungsmängeln, für den menschlichen Verzehr nicht mehr bestimmt sind,
- Schlachtkörperteile,
- Rohmilch,
- Schalen, Brütereinebenprodukte und Knickeiernebenprodukte,
- Haare, Pelze, Hörner usw.,
- Tierische Abfälle aus der Lebensmittelindustrie,
- Häute, Hufe und Hörner, Schweineborsten und Federn von Tieren,
- überlagertes Fleisch,
- minderwertiges Fleisch,
- Fleisch von Tieren unter erheblicher Stressbelastung,
- Blut von Tieren (nicht von Wiederkäuern), die nach einer Untersuchung in einem Schlachthof geschlachtet wurden,
- Tierische Schlachtkörperteile und Nebenprodukte, die bei der Herstellung von für den menschlichen Verzehr bestimmten Erzeugnissen angefallen sind, entfettete Knochen und Grieben, sowie Tiermehl.

[0084] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Verbrennung von Klärschlamm, biologisch abbaubaren Abfällen, Bioabfällen und/oder Tierabfälle in einer Abfall-Verbrennungsanlagen bei 600° bis 1.200°C erfolgt, vorzugsweise bei 800° bis 900°C.

[0085] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Reaktion der Feststoffe mit Salpetersäure.

[0086] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Reaktion der Feststoffe mit Phosphorsäure.

[0087] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Reaktion der Feststoffe mit einem Mineralsäuregemisch aus Phosphorsäure und Salpetersäure und enthält keine Halogenwasserstoffsäuren. Insbesondere enthält das Mineralsäuregemisch nicht Salzsäure.

[0088] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, liegt das Mineralsäuregemisch in einer Konzentration von 5 Gew.% bis 50 Gew.%, vorzugsweise 10 Gew.% bis 30 Gew.% in wässriger Verdünnung vor.

[0089] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird die phosphathaltige Asche in einem Reaktor mit dem Mineralsäuregemisch versetzt, wobei der Anteil an Asche 5 Gew.% bis 50 Gew.%, vorzugsweise 20 Gew.% bis 30 Gew.% bezogen auf die verdünnte Mineralsäure beträgt.

[0090] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, enthält das Mineralsäuregemisch mindestens Phosphor- und Salpetersäure.

[0091] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, enthält das Mineralsäuregemisch zusätzlich zu Phosphor- und Salpetersäure auch Schwefelsäure.

[0092] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, beträgt die Reaktionszeit zwischen Säure und Asche 2 bis 300 Minuten, vorzugsweise 10 bis 60 Minuten.

[0093] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, beträgt die Reaktionstemperatur 20°C bis 90°C, vorzugsweise 60 bis 80°C.

[0094] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird der säureunlösliche Teil der Feststoffe durch mechanische Filtrations- und/oder Entwässerungsverfahren abgeschieden.

[0095] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Abscheidung des säureunlöslichen Teils der Feststoffe mit Entwässerungsaggregaten (z. B. Vakuumbandfilter, Kammerfilterpresse, Membran-Filterpresse, Siebbandpresse, Zentrifuge).

[0096] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Abscheidung des säureunlöslichen Teils der Feststoffe mit einem Vakuumbandfilter.

[0097] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird nach Abscheidung des säureunlöslichen Teils der Feststoffe der Rückstand in den Filteraggregaten mit Wasser gewaschen und das Waschwasser in die erste Prozessstufe zurückgeführt.

[0098] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A2, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Zugabe von Schwefelsäure in einer Verdünnung von 10 bis 98 Gew. %, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.%

[0099] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A2, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird die Schwefelsäure in einem Mol-Verhältnis zugegeben wird, das der gelösten Kalzium-Konzentration von 0,5 Ca zu 1,5 SO_4 (Sulfat), vorzugsweise 1,0 Ca zu 1,0 SO_4 (Sulfat) entspricht.

[0100] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A2, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Zugabe von Schwefelsäure in einem Rührreaktor.

[0101] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A2, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, beträgt die Verweilzeit im Rührreaktor nach Zugabe der Schwefelsäure 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 10 bis 30 Minuten.

[0102] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A2, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, beträgt die Reaktionstemperatur (Ausfällung von Kalziumsulfat nach Zugabe von Schwefelsäure) im Rühreaktor 20° bis 90°C, vorzugsweise 60° bis 90°C.

[0103] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A2, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird das Kalziumsulfat-Präzipitat durch mechanische Filtrations- und/oder Entwässerungsverfahren abgeschieden.

[0104] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A2, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Abscheidung das Kalziumsulfat-Präzipitats mit Entwässerungsaggregaten (z. B. Vakuumbandfilter, Kammerfilterpresse, Membran-Filterpresse, Siebbandpresse, Zentrifuge).

[0105] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A2, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Abscheidung das Kalziumsulfat-Präzipitats mit einem Vakuumbandfilter.

[0106] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A2, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird nach Abscheidung des Kalziumsulfat-Präzipitats der Rückstand in den Filteraggregaten mit Wasser gewaschen und das Waschwasser in die erste Prozessstufe zurückgeführt.

[0107] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A2, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird nach Abscheidung des Kalziumsulfat-Präzipitates das gewonnene Filtrat (verdünntes Mineralsäuregemisch) zumindest teilweise wieder zum Aufschluss der Feststoffe verwendet.

[0108] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A2, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, beträgt der Anteil der Rückführung des Filtrates mindestens 10%, bevorzugt mindestens 20%, noch mehr bevorzugt 20% bis 80%, und am meisten bevorzugt 40% bis 60%, bezogen auf die gesamte erhaltene Filtratmenge.

[0109] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A3, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird nach Abscheidung des säureunlöslichen Teils der Asche oder nach Abscheidung des Kalziumsulfat-Präzipitats, der pH-Wert des Filtrates oder des Überstandes mit Alkali- oder Erdalkali-Hydroxiden bzw. Oxiden, vorzugsweise mit Natronlauge, Kalilauge, Natronwasserglaslösung, Kalziumhydroxid oder Kalziumcarbonat erhöht.

[0110] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A3, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird der pH-Wert in einem Rührreaktor auf 2,0 bis 3,0, vorzugsweise auf 2,0 bis 2,5 eingestellt.

[0111] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A3, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, beträgt die Verweilzeit im Rührreaktor 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 10 bis 30 Minuten.

[0112] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A3, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird das Aluminiumhydroxophosphat durch mechanische Filtrations- und/oder Entwässerungsverfahren abgeschieden bzw. gewonnen.

[0113] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A3, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Abscheidung/Gewinnung das Aluminiumhydroxophosphat-Präzipitats mit Entwässerungsaggregaten (z. B. Vakuumbandfilter, Kammerfilterpresse, Membran-Filterpresse, Siebbandpresse, Zentrifuge).

[0114] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A3, A4 und A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Abscheidung/Gewinnung das Aluminiumhydroxophosphat-Präzipitats mit einer Filterpresse.

[0115] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird das Filtrat oder der Überstand enthaltend Salpetersäure (HNO_3) und/oder Phosphorsäure (H_3PO_4), wahlweise erhalten nach Abscheidung von Fe-Silikat und/oder Kalziumsulfat, und/oder Aluminiumhydroxophosphat, durch Eindampfung auf einen Säuregehalt von 30 Gew.% bis 70 Gew.%, vorzugsweise 40 Gew.% bis 60 Gew.% konzentriert.

[0116] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird im Filtrat oder Überstand, enthaltend Salpetersäure (HNO_3) und/oder Phosphorsäure (H_3PO_4), wahlweise erhalten nach Abscheidung von Fe-Silikat und/oder Kalziumsulfat, und/oder Alumini-

umhydroxophosphat, durch die Zugabe von Kalziumoxid oder Kalziumcarbonat unter Bildung von Kalzium-Präzipitaten, der pH-Wert auf 4 bis 12, vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt.

[0117] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, erfolgt die Zugabe von Kalziumoxid oder Kalziumcarbonat zum Filtrat oder Überstand, enthaltend Salpetersäure (HNO_3) und/oder Phosphorsäure (H_3PO_4), wahlweise erhalten nach Abscheidung von Fe-Silikat und/oder Kalziumsulfat, und/oder Aluminiumhydroxophosphat, in einem Rührreaktor unter Bildung von Kalzium-Präzipitaten.

[0118] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird nach der Bildung von Kalzium-Präzipitaten die Feststoffsuspension durch Wärmezuführung soweit eingedampft oder sprühgetrocknet wird, dass ein Feststoff mit einer Restfeuchte von 0 Gew. % bis 25% Gew.%, vorzugsweise von 2 Gew.% bis 10 Gew.% entsteht.

[0119] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, liegt das Präzipitat bzw. die Präzipitate als vollständig oder teilweise unlöslicher Niederschlag in Form von Flocken, Tröpfchen oder kristallinem Material, in jeglicher mikrokristallinen, kristallinen oder amorphen Form, vor.

[0120] In bevorzugten Ausführungsformen der Aspekte A1 bis A5, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen, wird das Präzipitat bzw. die Präzipitate weiterverabeitet, modifiziert, raffiniuert etc. zu Pulvern, Pudern, Stäuben, Schüttgut, Granulären Materialien, Grieß etc.

Beispiele

[0121] Der gesamte Prozess wird durch den folgenden Versuchsablauf beschrieben: Ausgangsmaterial ist eine Asche aus einer Klärschlammverbrennungsanlage. Die wesentlichen Bestandteile wurden wie folgt analysiert:

Gew.% P2O5	25,0
Gew.% CaO	17,5
Gew.% Fe2O3	26,9
Gew.% Al2O3	6,7
Gew.% SiO2	19,5

[0122] 100 g Asche werden in einem Becherglas mit 300 g verdünnter Säure behandelt. Die verdünnte Säure besteht aus: 70 Gew.% Wasser; 15 Gew.% HNO_3 und 15 Gew.% H_3PO_4. Die Suspension wird 30 Minuten bei 40°C gerührt und anschließend über eine Vakuum-Nutsche (mit Filter) filtriert. Der Filterkuchen wird anschließend gewogen und danach bei 100°C getrocknet.
Filterkuchen nass = 122 g
Filterkuchen getrocknet = 72 g

[0123] Daraus errechnet sich, dass sich aus 100 g Asche 72 g in Säure nicht gelöst haben, 28 g (= 28%) sind säurelöslich. Insgesamt wurde 275 g Filtrat zurückgewogen und anschließend analysiert. Den Analysenresultaten in der folgenden Tabelle wurden theoretische Werte gegenübergestellt, die sich ergeben, wenn sich die wesentlichen Asche-Inhalte zu 100% (im Filtrat und Naßanteil des Filterkuchens) gelöst hätten:

	(100%)	(ist)	säurelöslich
Gew.% P2O5	17,78*	13,68	88,7%
Gew.% CaO	5,37	4,80	89,4%
Gew.% Fe2O3	8,25	0,47	5,7%
Gew.% Al2O3	2,06	1,56	75,7%
Gew.% SiO2	5,98	0,02	0,3%

*7,69% P2O5 resultieren aus der Asche, 10,09% P2O5 aus der zugegebenen Phosphorsäure.

[0124] Die Resultate verdeutlichen, dass hohe Rücklöseraten von Phosphat, Kalzium und Aluminium erreicht werden, während Eisen nur gering gelöst wird und Silizium als SiO_2 erwartungsgemäß fast unlöslich ist. Die Konzentration an H_3PO_4 hat sich von zuvor 15 Gew.% auf nun 13,68 × 1,37 = 18,7 Gew.% erhöht (1,37 = Faktor zur Umrechnung von P_2O_5 auf H_3PO_4). Durch Eindampfen um den Faktor 2 erhält man eine Säure mit 37,4% H_3PO_4 und 30% HNO_3. Diese Säure kann zur Herstellung von "Nitrophoska"-Düngemittel verwendet werden oder ist mit CaO zu neutralisiert und dann einzudampfen, wobei ein Doppelsalz von $Ca(NO_3)_2 \cdot Ca(H_2PO_4)_2$ entsteht.

[0125] Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass einerseits erhebliche Mengen an Salpeter- und Phosphorsäure benötigt werden, andererseits Verunreinigungen von Eisen- und Aluminium-Salzen die Produktqualität verschlechtert. Der Prozess wäre wirtschaftlich grenzwertig und die Wertschöpfung der Endprodukte stark einschränkt.

[0126] Diese Probleme, die vor allem mit höheren Al-Konzentrationen in den Klärschlammaschen (die bis über 20% Al_2O_3 betragen können) massiv sind, werden durch den erfindungsgemäßen mehrstufigen Prozess in Stufe 2 und Stufe 3 wie folgt gelöst:
Der Filterkuchen (122 g Naßgewicht) aus der beschriebenen 1. Stufe (dem Asche-Lösungsprozess) wird mit 100 g Heißwasser (70–90°C) gewaschen. Das gewonnene Waschfiltrat wird gemeinsam mit 200 g Filtrat der 1. Stufe (Dünnsäure) mit 25 g Schwefelsäure (48 Gew.%ig) in einem Becherglas vermischt (Gesamtgewicht = 100 + 200 + 25 = 325 g). Nach wenigen Minuten fällt entsprechend der oben beschriebenen Reaktion weißes Kalziumsulfat aus. Nach 30 Minuten wurde das Präzipitat über eine Vakuum-Nutsche (mit Filter) filtriert. Es wurden 280 g Filtrat und 43 g Gips-Naß-Filterkuchen gewonnen. Das Filtrat wurde analysiert.

[0127] Den Analysenresultaten in der folgenden Tabelle werden Werte gegenübergestellt, die sich aus einem Parallelversuch ergeben, bei dem Filtrat der 1. Stufe plus Waschwasser in den oben genannten Verhältnissen analysiert worden sind:

	Filtrat + WW	nach Ca-Fällung
pH-Wert	1,9	0,9
Gew.% P2O5	9,58	9,43
Gew.% CaO	3,70	1,45
Gew.% Fe2O3	0,32	0,33
Gew.% Al2O3	0,98	1,01

[0128] Die Daten verdeutlichen, dass der Ca-Gehalt reduziert ist, gleichzeitig auch der pH-Wert, weil sich zusätzliche H-Ionen bilden konnten. Das saure Filtrat der 2. Stufe kann nun beim Auflösen der Asche genutzt werden, wobei nun auf die Dosierung von H_3PO_4 vollständig verzichtet werden kann, weil sich ständig neue Phosphorsäure aus der phosphathaltigen Asche bildet. Diese Stufe ist im mehrstufigen Verfahren besonders hervorzuheben, weil durch Verwendung der Schwefelsäure insgesamt die Säurekosten reduziert werden (Schwefelsäure ist gemäß ihrer Effizienz die preisgünstigste Säure), und weil zusätzlich Gips gewonnen wird.

[0129] Mit dem rezyklierten Filtrat (kalziumarme Dünnsäure) ist die Rezeptur der 1. Stufe nun wie folgt: 100 g Asche werden in einem Becherglas mit 300 g verdünnter Säure behandelt. Die verdünnte Säure besteht aus: 270 g Rezyklat und 20 g HNO_3. Die Suspension wird 30 Minuten bei 40°C gerührt und anschließend über eine Vakuum-Nutsche (mit Filter) filtriert. Der Filterkuchen wird anschließend gewogen und danach bei 100°C getrocknet.
Filterkuchen nass = 130 g
Filterkuchen getrocknet = 75 g

[0130] Daraus errechnet sich, dass sich aus 100 g Asche 75 g in Säure nicht gelöst haben, d. h. 25 g (= 25%) sind säurelöslich. Insgesamt wurde 258 g Filtrat (Dünnsäure) zurückgewogen und anschließend analysiert. Die Analysenresultate entsprechen im Wesentlichen den Resultaten der 1. Startstufe, lediglich der CaO-Gehalt war mit 5,8% CaO etwas höher (weil noch zusätzliches Kalzium über das Rezyklat eingetragen wurde), während der Al_2O_3-Gehalt von 1,5 auf 2,6% weiter angestiegen ist. In einer 3. Stufe wird nun durch Zugabe geringer Mengen an Kalziumoxid die Aluminiumkonzentration in der Dünnsäure reduziert. Dazu wird 150 g Dünnsäure bei Raumtemperatur mit 1g CaO vermischt. Es bildete sich ein Präzipitat, das nach 15 Minuten über eine Vakuum-Nutsche (mit Filter) filtriert wurde. Es wurden 123 g Filtrat und 25 g Naß-Filterkuchen gewonnen. Das Filtrat wurde analysiert.

[0131] Den Analysenresultaten in der folgenden Tabelle werden Werte gegenübergestellt, die sich aus einem Parallelversuch ergeben, bei dem die Dünnsäure vor der Zugabe von CaO analysiert worden ist.

	Dünnsäure	nach Al-Fällung
pH-Wert	0,9	2,2
Gew.% P2O5	9,35	8,95
Gew.% CaO	5,84	6,42
Gew.% Fe2O3	0,54	0,48
Gew.% Al2O3	2,61	0,84

[0132] Durch geringfügige Erhöhung des pH-Wertes bildete sich ein Al-PO4-Präzipitat, was an den erniedrigten Werten für P2O5, und Al2O3 zu sehen ist. Ganz bewusst werden durch die Fällung die Werte nur geringfügig reduziert, denn es soll lediglich eine zu starke Anreicherung an Al-Ionen verhindert werden. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Präzipitat wurde wie folgt analysiert:

Gew.% P2O5	31,3
Gew.% CaO	1,1
Gew.% Fe2O3	3,5
Gew.% Al2O3	56,1

[0133] Das Präzipitat ist in einem weiteren Versuch gemäß Patent DE 10 2012 015 065 B3 2013.07.18 weiterbehandelt worden und zu Natriumaluminat-Lösung und einem Kalziumphosphat-Präzipitat umgewandelt worden.

[0134] Die hier beschriebenen Prozessschritte sind je nach Konzentration von Ca- und Al-Ionen in der Aufschlusssäure (bzw. den entsprechenden Oxidkonzentrationen in der Asche) variabel anzuwenden. Das Wesen der Erfindung besteht darin, dass durch Kombination der Prozessschritte eine wirtschaftliche Prozessführung ermöglich wird und vor allem aluminiumarme Endprodukte erhalten werden.

[0135] Die gereinigte HNO_3-H_3PO_4-Säure wird vorzugsweise mit CaO auf einen pH-Wert von 6 neutralisiert und durch Wasserverdampfung konzentriert, z. B. durch Sprühtrocknung. Es entsteht ein Doppelsalz aus Kalziumnitrat und Kalziumphosphat. gemäß der Erfindung konnte ein Salz mit folgender Zusammensetzung erzeugt werden: 19.5 Gew.% P2O5; 28,5 Gew.% CaO; 24,3 Gew.% NO3; 0,8 Gew.% Al2O3, 0,6 Gew.% Fe2O3.

[0136] **Abb.** 3 zeigt die verschiedenen Prozessabläufe im Schema.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102012015065 B3 [0002, 0005, 0133]
- DE 19611454 A1 [0020]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 2000 [0076]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung (Erzeugung) von Präzipitaten ausgewählt aus der Gruppe aus Kalziumnitrat ($CaNO_3$), Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumsulfat ($CaSO_4$), und Aluminiumhydroxophosphat ($Al(OH)_3 \times AlPO_4$); aus phosphathaltigen Feststoffen, das Verfahren mindestens umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$) und Kalziumnitrat ($CaNO_3$), dadurch gekennzeichet, dass
a) die Feststoffe mit Salpetersäure oder Phosphorsäure oder einem Mineralsäuregemisch der beiden Säuren reagiert werden,
b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,
c) durch Zugabe von Kalziumoxid oder Kalziumcarbonat zum Filtrat oder Überstand Kalziumphosphat-Präzipitat und Kalziumnitrat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, das Verfahren zusätzlich umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von Kalziumsulfat ($CaSO_4$), **dadurch gekennzeichnet,** dass
a) die Feststoffe mit Salpetersäure oder Phosphorsäure oder einem Mineralsäuregemisch der beiden Säuren reagiert werden,
b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,
c) durch Zugabe von Schwefelsäure zum Filtrat oder Überstand Kalziumsulfat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,
d) durch Zugabe von Kalziumoxid oder Kalziumcarbonat zum Filtrat oder Überstand Kalziumphosphat-Präzipitat und Kalziumnitrat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, das Verfahren zusätzlich umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von Aluminiumhydroxophosphat ($Al(OH)_3 \times AlPO_4$), **dadurch gekennzeichnet,** dass
a) die Feststoffe mit Salpetersäure oder Phosphorsäure oder einem Mineralsäuregemisch der beiden Säuren reagiert werden,
b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,
c) optional durch Zugabe von Schwefelsäure zum Filtrat oder Überstand Kalziumsulfat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,
d) durch Anhebung des pH-Wertes das gelöste Aluminium als Aluminiumhydroxophosphat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,
e) durch Zugabe von Kalziumoxid oder Kalziumcarbonat zum Filtrat oder Überstand Kalziumphosphat-Präzipitat und Kalziumnitrat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, das Verfahren umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von Präzipitaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kalziumnitrat ($CaNO_3$), Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumsulfat ($CaSO_4$), und Aluminiumhydroxophosphat ($Al(OH)_3 \times AlPO_4$); aus phosphathaltigen Feststoffen, **dadurch gekennzeichnet,** dass
a) die Feststoffe mit Salpetersäure oder Phosphorsäure oder einem Mineralsäuregemisch der beiden Säuren reagiert werden,
b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird, bevorzugt mit einem mechanische Filtrations- und/oder Entwässerungsverfahren,
c) durch Zugabe von Schwefelsäure zum Filtrat oder Überstand Kalziumsulfat Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird, bevorzugt mit einem mechanische Filtrations- und/oder Entwässerungsverfahren,
d) durch Anhebung des pH-Wertes das gelöste Aluminium als Aluminiumhydroxophosphat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird, bevorzugt mit einem mechanische Filtrations- und/oder Entwässerungsverfahren,
e) optional das Filtrat oder der Überstand zurückgeführt wird zur Verwendung in Schritt a)
f) optional das Filtrat oder der Überstand konzentriert wird, bevorzugt durch Eindampfung, oder
g) optional durch Zugabe von Kalziumoxid oder Kalziumcarbonat zum Filtrat oder Überstand Kalziumphosphat-Präzipitat und Kalziumnitrat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird, bevorzugt mit einem mechanischen Filtrations- und/oder Entwässerungsverfahren.

5. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Schwefelsäure in einer Verdünnung von 10 bis 98 Gew.%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.% zugegeben wird, bevorzugt in einem Rührreaktor, wobei die Schwefelsäure bevorzugt in einem Mol-Verhältnis zugegeben wird, das der gelösten Kalzium-Konzentration von 0,5 Ca zu 1,5 SO_4 (Sulfat), vorzugsweise 1,0 Ca zu 1,0 SO_4 (Sulfat) entspricht.

6. Verfahren nach nach Ansprüchen 3 oder 4 **dadurch gekennzeichnet,** dass der pH-Wert auf 2,0 bis 3,0, vorzugsweise auf 2,0 bis 2,5 eingestellt wird, vorzugsweise mit Alkali- oder Erdalkali-Hydroxiden bzw. Oxiden, insbesondere mit Natronlauge, Kalilauge, Natronwasserglaslösung, Kalziumhydroxid oder Kalziumcarbonat.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet,** dass es sich bei den phosphathaltigen Feststoffen um phosphathaltige Asche oder phosphathaltige Mineralien, oder eine Mischung daraus handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet,** dass dass es sich bei den phosphathaltigen Feststoffen um phosphathaltige Asche handelt, wobei die phosphathaltige Asche durch Verbrennung von phosphathaltigen Klärschlämmen, biologisch abbaubaren Abfällen, Bioabfällen und/oder Tierabfällen erhalten wird, bevorzugt durch Verbrennung in einer Abfall-Verbrennugsanlage.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Reaktion der Feststoffe mit einem Mineralsäuregemisch erfolgt, wobei das Mineralsäuregemisch in einer Konzentration von 5 Gew.% bis 50 Gew.%, vorzugsweise 10 Gew.% bis 30 Gew.% in wässriger Verdünnung vorliegt., und, optional, die phosphathaltige Asche in einem Reaktor mit dem Mineralsäuregemisch versetzt wird, wobei bevorzugt der Anteil an Asche 5 Gew.% bis 50 Gew.%, vorzugsweise 20 Gew.% bis 30 Gew.% bezogen auf das verdünnte Mineralsäuregemisch beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Mineralsäuregemisch mindestens Phosphor-(H_3PO_4) und Salpetersäure (HNO_3,) enthält, wobei das verdünnte Mineralsäuregemisch bevorzugt 10 Gew.% bis 50 Gew.% HNO_3, und 90 bis 50 Teile H_3PO_4, bezogen auf den kompletten Mineralsäuregehalt der wässriger Verdünnung, enthält.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

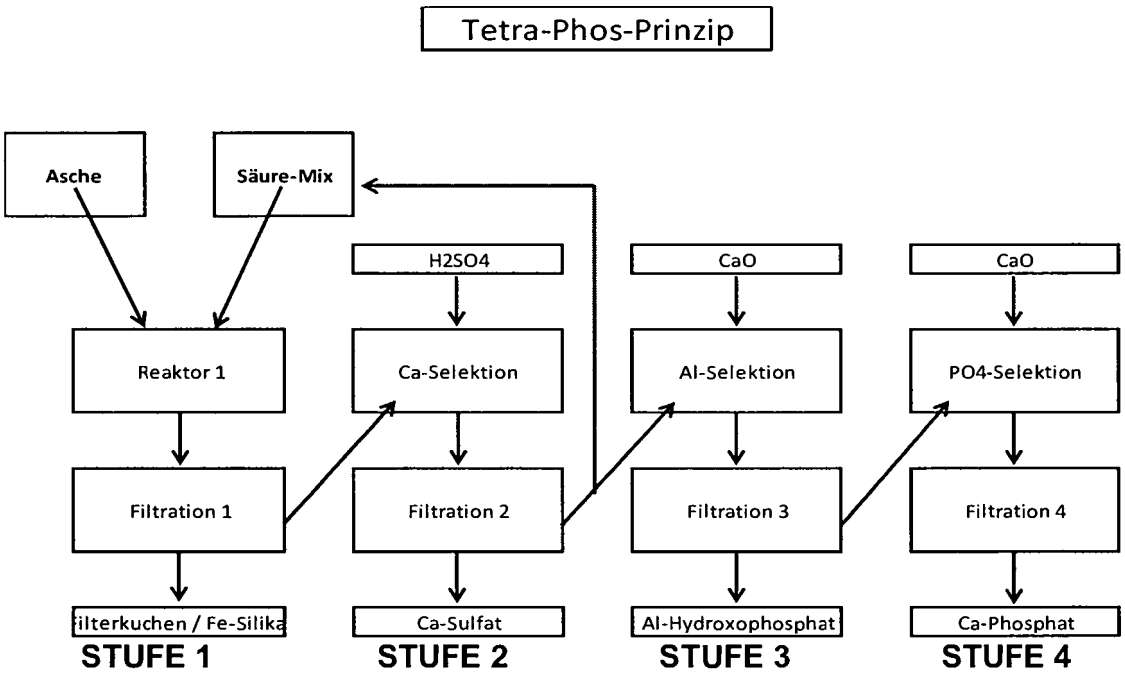


Abbildung 1

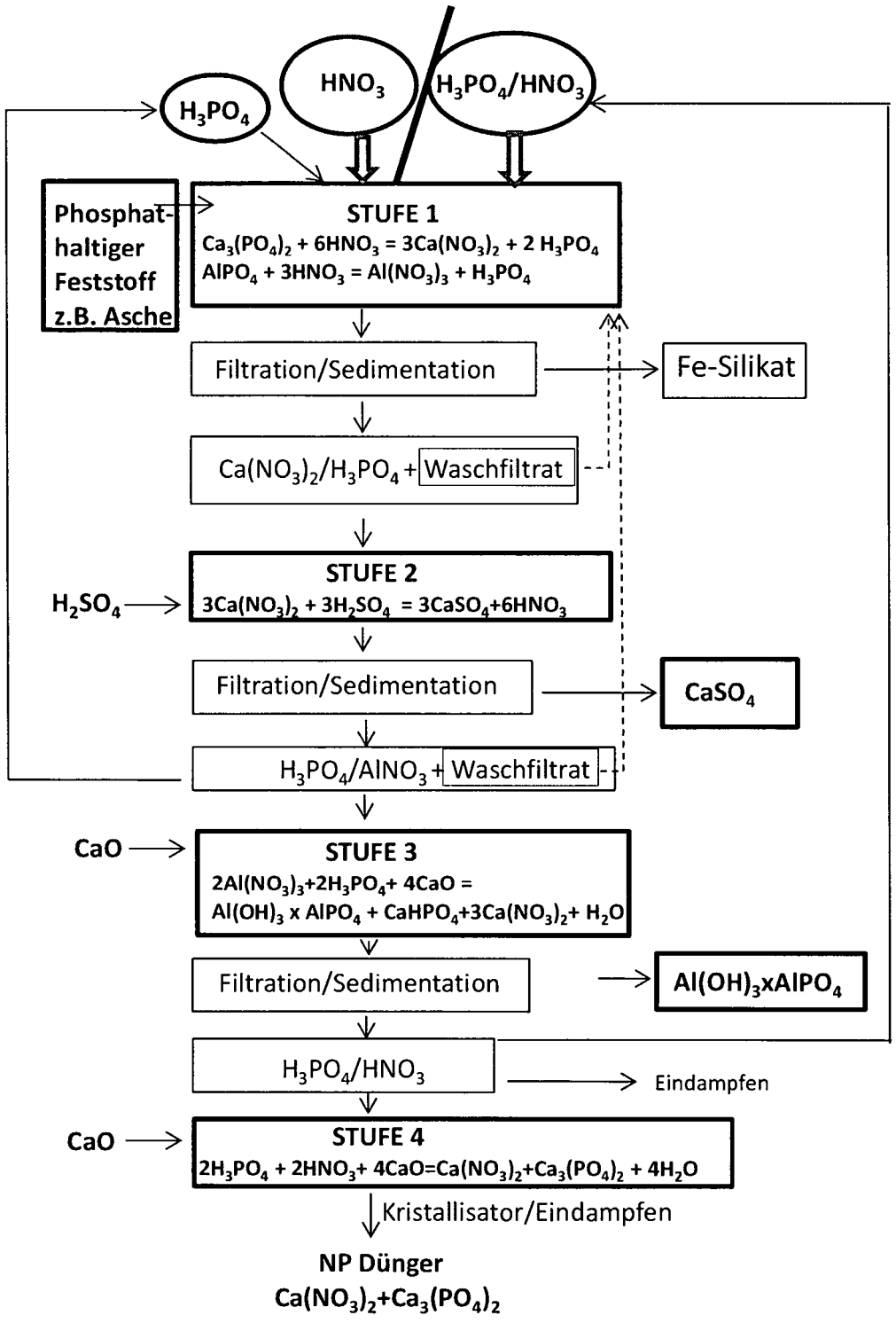

HNO3
H3PO4/HNO3
H3PO4
Phosphat-haltiger Feststoff z.B. Asche
STUFE 1
Ca3(PO4)2 + 6HNO3 = 3Ca(NO3)2 + 2 H3PO4
AlPO4 + 3HNO3 = Al(NO3)3 + H3PO4
Filtration/Sedimentation
Fe-Silikat
Ca(NO3)2/H3PO4 + Waschfiltrat
H2SO4
STUFE 2
3Ca(NO3)2 + 3H2SO4 = 3CaSO4+6HNO3
Filtration/Sedimentation
CaSO4
H3PO4/AlNO3 + Waschfiltrat
CaO
STUFE 3
2Al(NO3)3+2H3PO4+ 4CaO =
Al(OH)3 x AlPO4 + CaHPO4+3Ca(NO3)2+ H2O
Filtration/Sedimentation
Al(OH)3xAlPO4
H3PO4/HNO3
Eindampfen
CaO
STUFE 4
2H3PO4 + 2HNO3+ 4CaO=Ca(NO3)2+Ca3(PO4)2 + 4H2O
Kristallisator/Eindampfen
NP Dünger
Ca(NO3)2+Ca3(PO4)2

Abbildung 2

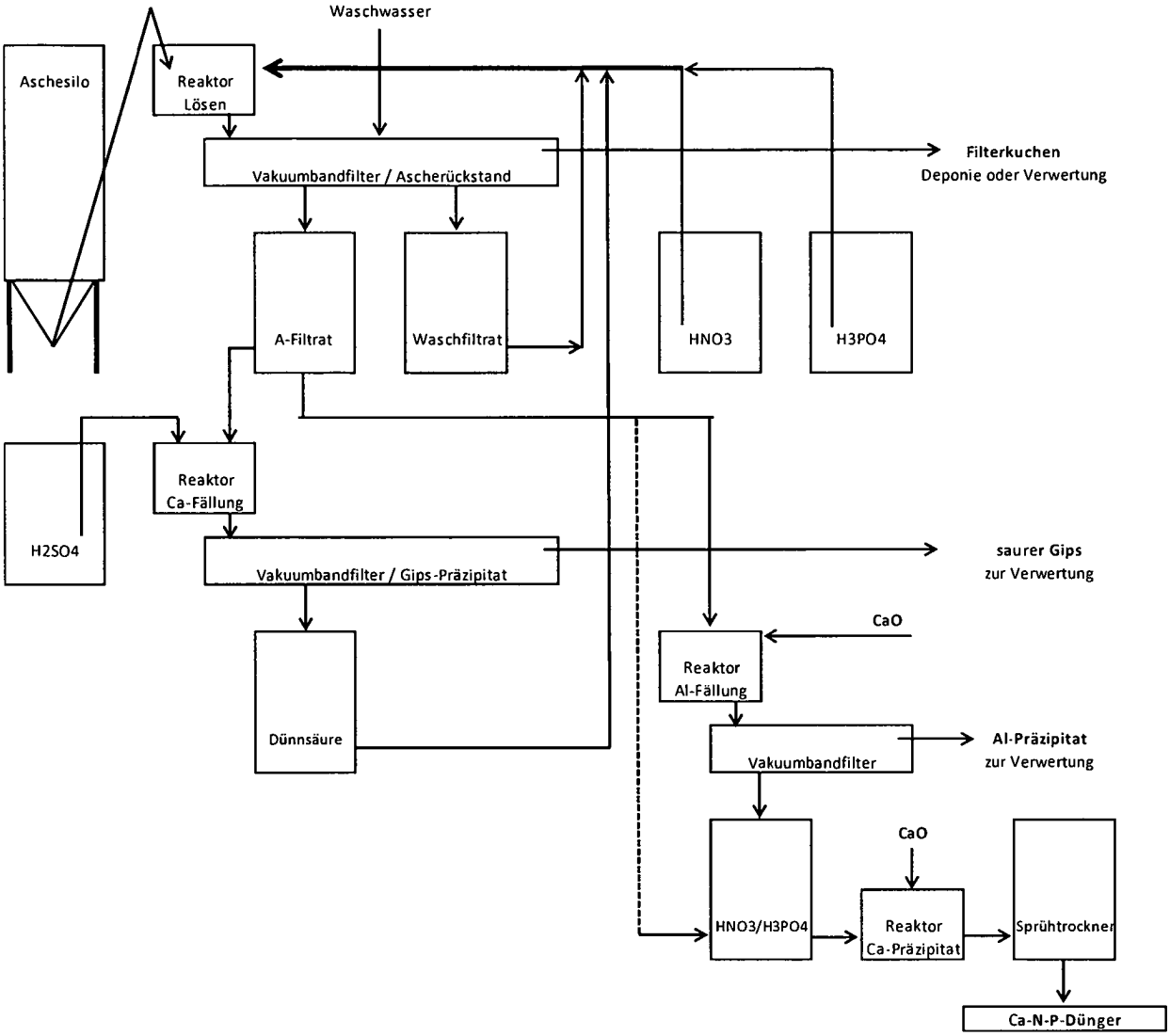

Waschwasser
Aschesilo
Reaktor Lösen
Vakuumbandfilter / Ascherückstand
Filterkuchen
Deponie oder Verwertung
A-Filtrat
Waschfiltrat
HNO3
H3PO4
H2SO4
Reaktor Ca-Fällung
Vakuumbandfilter / Gips-Präzipitat
saurer Gips
zur Verwertung
CaO
Reaktor Al-Fällung
Dünnsäure
Vakuumbandfilter
Al-Präzipitat
zur Verwertung
CaO
HNO3/H3PO4
Reaktor Ca-Präzipitat
Sprühtrockner
Ca-N-P-Dünger

Abbildung 3