

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
5. November 2015 (05.11.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/165481 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 25/234 (2006.01) *C05B 1/04* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/001360
- (22) Internationales Anmeldedatum:
20. Mai 2014 (20.05.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2014 006 278.3 2. Mai 2014 (02.05.2014) DE
- (71) Anmelder: REMONDIS AQUA GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Brunnenstrasse 138, 44536 Lünen (DE).
- (72) Erfinder: LEHMKUHL, Josef; Papenbrückstrasse 5,
45721 Haltern am See (DE). LEBEK, Martin; Okerweg 4,
31303 Burgdorf (DE).
- (74) Anwälte: PETERS, HAJO et al.; ZACCO GmbH,
Bayerstrasse 83, 80335 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING RAW PHOSPHORIC ACID (E.G. MGA ACID) BY ADDING ASHES ORIGINATING FROM WASTE INCINERATION PLANTS, COMPRISING THE PRODUCTION OF PURE PHOSPHORIC ACID, CALCIUM SULFATE, WATER-SOLUBLE CALCIUM HYDROGEN PHOSPHATES AND METAL SALT SOLUTION

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON ROH-PHOSPHORSÄURE (Z.B. MGA-SÄURE) DURCH ZUGABE VON ASCHEN AUS ABFALL-VERBRENNUNGSANLAGEN UMFASSEND DIE GEWINNUNG VON REINER PHOSPHORSÄURE, KALZIUMSULFAT, WASSERLÖSLICHEN KALZIUMHYDROGENPHOSPHATEN UND METALLSALZ-LÖSUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a method for purifying raw phosphoric acid by adding ashes originating from waste incineration plants, as well as calcium hydroxide and at least one sulfide, and by wet-chemical digestion to obtain (produce) calcium sulfate, pure phosphoric acid, metal salt solution and/or calcium hydrogen phosphates (e.g. triple superphosphate).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Roh-Phosphorsäure durch Zugabe von Aschen aus Abfall-Verbrennungsanlagen, sowie Kalziumhydroxid und mindestens einem Sulfid, sowie einem nasschemischen Aufschluss zur Gewinnung (Erzeugung) von Kalziumsulfat, reiner Phosphorsäure, Metallsalz-Lösung und/oder Kalziumhydrogenphosphaten (z.B. Triplesuperphosphat).



WO 2015/165481 A1

Verfahren zur Reinigung von Roh-Phosphorsäure (z.B. MGA-Säure) durch Zugabe von Aschen aus Abfall-Verbrennungsanlagen umfassend die Gewinnung von reiner Phosphorsäure, Kalziumsulfat, wasserlöslichen Kalziumhydrogenphosphaten und Metallsalz-Lösung.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Roh-Phosphorsäure z.B. (MGA-Säure) durch Zugabe von aluminium- und eisenhaltigen Aschen aus Abfall-Verbrennungsanlagen mit nachgeschalteter Gewinnung von reiner Phosphorsäure, Kalziumsulfat, wasserlöslichen Kalziumhydrogenphosphaten und sauren Metallsalz-Lösungen.

Zur Herstellung von Düngemittel werden Rohphosphate (Rock) benötigt. Große Lagerstätten befinden sich vor allem in Nordafrika (Marokko, Algerien, Israel, Jordanien). In Europa gibt es keine nennenswerten Vorkommen an Rohphosphat. 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. Dies ist auch deswegen angezeigt, weil die Rohphosphate zunehmend mit Schwermetallen wie Cadmium, Kupfer, Arsen und Uran (teilweise radioaktiv) verunreinigt sind und sich diese Verunreinigung in den Düngemitteln und im Grundwasser wiederfinden. Im Koalitionsvertrag von Dezember 2013 hat die Deutsche Bundesregierung festgeschrieben: „Der Schutz der Gewässer vor Nährstoffeinträgen sowie Schadstoffen soll verstärkt und rechtlich so gestaltet werden, dass Fehlentwicklungen korrigiert werden. Wir werden die Klärschlamm-ausbringung zu Düngezwecken beenden und Phosphor und andere Nährstoffe zurückgewinnen.“

Eine wesentliche Phosphat-Ressource in Europa ist das Abwasser aus kommunalen und industriellen Kläranlagen. Über 50.000 Mg (t) Phosphor gelangen pro Jahr in Deutschland ins Abwasser und werden zum allergrößten Teil mit Hilfe von Fällungsmitteln wie Eisen- oder Aluminiumsalze 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.

Ähnlich wie bei anderen industriellen Recycling-Prozessen, 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.

Phosphate werden aus Rohphosphat (Rock, mit einem Phosphatanteil von ca. 30% P₂O₅ und einem Calciumanteil von ca. 50% CaO) durch **Aufschluss** mit Schwefelsäure gewonnen. Die Verunreinigungen der Rohphosphate finden sich zum großen Teil auch in der gewonnenen Roh-Phosphorsäure wieder, die auch als "Grüne Säure" oder "MGA" (Merchant Grade Acid) bezeichnet wird. Weil in Europa Phosphat-Düngemittel aus importiertem Rock **und** importierter MGA-Phosphorsäure hergestellt werden, gibt es in den Düngemitteln erhebliche Schwermetallbelastungen. Rock und MGA-Phosphorsäure enthalten beispielsweise:

		Rock	MGA-Säure
Arsen	As	9	5
Cadmium	Cd	26	24
Chrom	Cr	58	120
Kupfer	Cu	37	46
Nickel	Ni	55	24
Uran	U	123	210

(Angaben jeweils mg/kg Rock bzw. Säure)

Bei der Düngemittelherstellung werden Rock und MGA-Phosphorsäure miteinander gemischt (granuliert), wobei der wasserunlösliche Rock-Apatit (Trikalziumphosphat) in wasserlösliches Kalziumdihydrogenphosphat umgewandelt wird. Ein so gewonnenes Düngemittel wird auch als Triplesuperphosphat) bezeichnet:



Bei diesem Prozess addieren sich die Schwermetallanteile aus Rock und MGA-Phosphorsäure, zudem werden die zumeist inerten Schwermetalle durch die Säure als wasserlösliche Salze mobilisiert. Theoretisch kann für diesen Prozess auch **gereinigte** Phosphorsäure verwendet werden, was die Herstellung von Düngemittel allerdings erheblich verteuert, denn die Reinigung der MGA-Phosphorsäure (bis hin zu Food- oder Feed-Qualität) ist sehr aufwändig.

Es besteht demnach ein Bedarf nach neuen, einfacheren und ökonomischeren Verfahren zur Reinigung von MGA-Phosphorsäure, insbesondere hinsichtlich der Entfernung von toxischen und anderweitig schädlichen Schwermetallen. Ein solches Verfahren würde eine kostengünstige Möglichkeit zur Gewinnung/Herstellung von Phosphaten und deren Derivaten, z.B. Phosphatdünger, reine Phosphorsäure, ermöglichen.

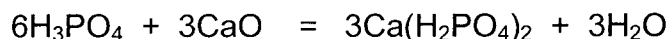
Das Problem wird mit dem hier beschriebenen Verfahren sehr kostengünstig und effektiv gelöst, indem die unreine MGA-Phosphorsäure durch Zugabe von Asche aus Abfallverbrennungsanlagen gereinigt wird, und zwar mit Asche, die Calcium-, Eisen-

und Aluminium-Verbindungen in Form ihrer Phosphate und Silikate enthält. Dabei wird die Roh-Phosphorsäure nicht nur gereinigt, sondern gleichzeitig auch ihre Phosphorkonzentration erhöht. Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen enthalten - wenn z.B. Klärschlämme oder Tiermehle verbrannt werden - über 10 Gew. % Phosphor (P), der zu H_3PO_4 umgewandelt werden kann. Entsprechend den molaren Verhältnissen (Molgewicht Phosphor/P = 30,98; Molgewicht Phosphorsäure/ H_3PO_4 = 98) entstehen aus 10g Phosphor 31,6g Phosphorsäure, d.h. aus 100g Asche mit 10% P kann 31,6g H_3PO_4 gewonnen werden.

Wird Asche gemäß der Erfindung in einer 30%igen MGA-Phosphorsäure im Verhältnis 1 Teil Asche und 3 Teile Säure gelöst, so erhöht sich die H_3PO_4 -Konzentration im Eluat auf über 35% H_3PO_4 . Der Reinigungseffekt der MGA-Phosphorsäure wird einerseits durch die Silikatanteile der Asche erreicht, andererseits durch Zugabe von Kalkmilch (Calciumhydroxid-Suspension) und Alkali- und/oder Erdalkalisulfiden (Na-Sulfid, Ba-Sulfid) verbessert, weil gelöste Schwermetalle zusätzlich als Sulfide gefällt und in die Matrix der eluierten Asche koaguliert und eingebunden werden, so dass die oft kolloidalen Metallsulfide wesentlich besser filtrierbar sind. Das auf diese Weise gewonnene Filtrat, bzw. das Eluat aus Phosphorsäure, das neben geringen Mengen Metallionen vor allem Kalzium in gelöster Form enthält, kann gemäß der Erfindung wahlweise in **zwei Schritten** weiterverarbeitet werden:

1. Herstellung eines Ca-Hydrogenphosphat-Granulates

Durch Zugabe von Tricalciumphosphathaltigen Feststoffen („Rock“, Aschen, z.B. aus Tiermehl), und/oder von Kalksteinmehl oder Kalziumoxid (gebrannter Kalk) wird erfindungsgemäß Kalziumhydrogenphosphat-Granulat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (MCP), CaHPO_4 (DCP) oder Mischungen daraus) gewonnen, das beispielsweise als Düngemittel (Triplesuperphosphat = TSP) oder Futterphosphat (MCP) vermarktet werden kann.



Entsprechend der Stöchiometrie werden für $6 \times 98 = 588\text{g}$ Phosphorsäure und $3 \times 56\text{g} = 168\text{g}$ Calciumoxid (alternativ $3 \times 100\text{g} = 300\text{g}$ Kalkstein / CaCO_3) benötigt.

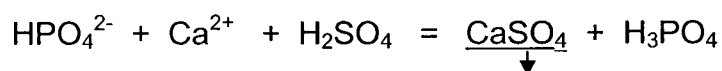
In einem Mischaggregat, vorzugsweise in einem Pflugscharmischer bzw. Wurf-schaufelmischer, wird das Kalziumoxid als reaktives Pulver zu der vorgelegten Roh-Phosphorsäure (H_3PO_4 -Konzentration 30 - 35%) zugegeben. Dieser Prozess ist stark exotherm und führt zu einem heißen Feuchtgranulat, das in einem Reife- und Auskühlprozess zu einem lufttrockenen Granulat führt, das vorzugsweise als Triplesuperphosphat (TSP) vermarktet werden kann. Im Gegensatz zu den üblichen Düngemitteln, die aus Rohphosphaten und MGA-Säure hergestellt werden, ist das Produkt erheblich geringer mit Schwermetallen belastet:

Triple superphosphat	alt	neu
% P ₂ O ₅	49,5	48,6
% CaO	23,1	23,8
ppm Cu	39	6
ppm Cr	120	35
ppm Cd	18	<1
ppm U	184	38

Diese Vorgehensweise hat ökologisch einen außerordentlichen Stellenwert. Bisher werden Rock (Kalziumphosphat) und Phosphorsäure nach Europa importiert und daraus Düngemittel hergestellt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können nun europäische Kalzium-Rohstoffe (Kalksteine, Tiermehlaschen), wie auch Phosphat-Rohstoffe (Klärschlammaschen, Tiermehlaschen) verwendet werden. Ein Vergleich des herkömmlichen Verfahrens basierend auf Rock und dem erfindungsgemäßen Verfahren basierend auf Aschen, ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

2. Herstellung von reiner Phosphorsäure und saurer Metallsalz-Lösung.

Aus dem Phosphorsäure-Asche-Eluat wird – optional – zunächst durch Zugabe von Schwefelsäure Calciumsulfat (Gips) präzipitiert und durch Protolyse Phosphorsäure gewonnen.



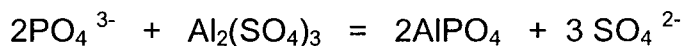
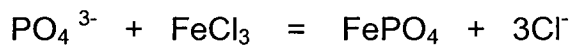
Das Calciumsulfat-Präzipitat (Gips) wird in bekannter Weise abfiltriert. Die so gewonnene Rohsäure enthält noch gelöste Metalle, vor allem Eisen und Aluminium, die mit zunehmender Standzeit und Aufkonzentration als Salze auskristallisieren. Aus diesem Grund muss die Rohsäure von störenden Metallionen befreit werden. Dazu eignen sich grundsätzlich alle Trennverfahren, die saure Metallsalzlösungen mit Membranen, durch Elektrodialyse, Osmose oder mit Ionentauscher-Harzen in gereinigte (metallarme) Säure und konzentrierte Metallsalzlösungen "zerlegen" können. Die metallarme Rohsäure kann nun durch z.B. Vakuumverdampfung auf eine Konzentration von über 70% H₃PO₄ konzentriert werden, ohne dass es zu Auskristallisationen kommt.

Erfindungsgemäß können zur Phosphorsäure-Reinigung vorzugsweise Ionentauscher-Harze verwendet werden und die mit Metallionen beladenen Harze wahlweise mit Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure regeneriert werden. Obwohl die Salpetersäure mit einem pKS-Wert von -1,3 weniger stark ist, als die Salzsäure mit einem pKS-Wert von -6, Schwefelsäure von -3 (pKS = Säure-konstante), zeigt sich überraschender Weise ein ausreichender Regenerations-Effekt, d.h., die Metallionen, im Wesentlichen Eisen und Aluminium, werden als Nitrate rückgelöst und das Ionentauscher-Harz wieder mit H-Ionen beladen. Die Eisen- und Aluminium-haltige

Nitratlösung kann nun erfindungsgemäß in Kläranlagen, die mit einer geeigneten biologischen Denitrifikationsstufe ausgerüstet sind, als Fällungsmittel für die im Abwasser gelösten Phosphate verwendet werden. Das Anion Nitrat wird durch Denitrifikanten in Luft-Stickstoff umgewandelt und dient den anaeroben Bakterien als Sauerstoffquelle und Energielieferant.

Anders als bei der Verwendung von Eisen- bzw. Aluminium-Chloriden oder Sulfaten, die üblicherweise in Kläranlagen als Phosphat-Fällungsmittel eingesetzt werden, kommt es beim Einsatz von Metall-Nitraten zu keiner unerwünschten Aufsalzung des Wassers durch Säurereste (Anionen). Die folgenden chemischen Reaktionsgleichungen verdeutlichen den Effekt:

a) übliche Phosphatfällung in Kläranlagen:

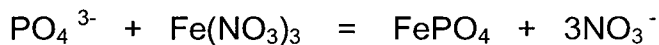


b) innovative Phosphatfällung:

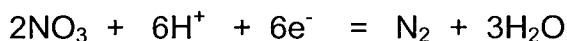
Schritt 1: Regeneration der Ionentauscher mit HNO₃



Schritt 2: Phosphatfällung



Schritt 3: Denitrifikation in der Biologie



Die Verwendung von Eisen- oder Aluminium-Nitrat in der Abwasserreinigung ist bisher nicht üblich (außer speziellen Anwendungen zur Geruchsbekämpfung), weil die Nitratsalze erheblich teurer sind, als die entsprechenden Chloride oder Sulfate. Entsprechend der Erfindung kann die Nitratlösung "vor Ort" als Beiprodukt einer Phosphorsäurereinigung gewonnen und als verdünnte Lösungen zur Fällung von Phosphaten und als Sauerstofflieferant zur biologischen Abwasserreinigung eingesetzt werden. Ist die Kläranlage für die Denitrifikation nicht ausgerüstet, kann zur Harz-Regeneration Salz- oder Schwefelsäure verwendet werden.

Den gesamten Prozess zur Reinigung von Rohphosphorsäure und zur Erzeugung von Kalziumsulfat, Kalziumhydrogenphosphat, reiner Phosphorsäure und sauren Metallsalz-Lösungen ist in Abbildung 2 gezeigt.

Hier fällt insbesondere auf, dass das erfindungsgemäße Verfahren quasi modular aufgebaut ist, und zunächst die erfindungsgemäße Reinigung der „grünen Säure“ bzw. der MGA von Schwermetallen durch Sulfidfällung ermöglicht.

Beschreibung der Abbildungen

Abbildung 1 zeigt einen schematischen Vergleich des Standes der Technik mit dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Abbildung 2 zeigt einen schematischen Prozessablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In einem ersten **Aspekt A1** betrifft die vorliegende Erfindung somit ein Verfahren zur Reinigung von Roh-Phosphorsäure, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) Roh-Phosphorsäure mit Asche, Kalziumhydroxid und mindestens einem Sulfid reagiert wird,
- b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird, so dass ein Filtrat bzw. Eluat erhalten wird.

Wie bereits oben ausführlich beschrieben und in Abbildung 2 dargestellt, eignet sich das gemäß dem Aspekt A1 gewonnene das Filtrat bzw. Eluat (eine im Wesentlichen schwermetall-arme Roh-Phosphorsäure) zur weiteren Verarbeitung, bzw. zur weiteren Gewinnung (Erzeugung) von darin enthaltenen Wertstoffen.

Das nach der Abscheidung von Eisensilikat und (Schwer)metallsulfiden erhaltene Filtrat bzw. das Eluat kann demnach nun weiterverwendet werden z.B. zur Gewinnung von wasserlöslichen Kalziumhydrogenphosphaten z.B. Düngemittel = Triplesuperphosphat. Optional kann das Filtrat bzw. Eluat vorher durch Zugabe von Schwefelsäure zur Bildung von Kalziumsulfat-Präzipitat weiter gereinigt werden. Interessanterweise wurde festgestellt, dass zur Ausfällung von Kalziumhydrogenphosphat neben Kalziumoxid und/oder Kalziumcarbonat auch Trikalziumphosphathaltige Feststoffe, wie z.B. Rock oder Aschen von tierischen Abfällen (Tiermehl) aus Abfallverbrennungsanlagen verwendet werden können.

In einem zweiten **Aspekt A2** betrifft die vorliegende Erfindung demnach ein Verfahren zur Reinigung von Roh-Phosphorsäure, weiterhin umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von reiner Phosphorsäure, Metallsalzen, Kalziumhydrogenphosphaten und Kalziumsulfat (CaSO_4), das Verfahren mindestens umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von Kalziumhydrogenphosphaten, z.B. Triplesuperphosphat, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) Roh-Phosphorsäure mit Asche, Kalziumhydroxid und mindestens einem Sulfid reagiert wird,

- b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,
- c) optional durch Zugabe von Schwefelsäure zum Filtrat bzw. Eluat ein pH Wert <1 eingestellt wird, und Kalziumsulfat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,
- d) optional das Filtrat bzw. Eluat zumindest teilweise, zurückgeführt wird zur Verwendung in Schritt a),
- e) durch Zugabe von Tricalciumphosphathaltigen Feststoffen, und/oder durch Zugabe von Kalziumoxid und/oder Kalziumcarbonat zum Filtrat bzw. Eluat aus Schritt b) oder c), Kalziumhydrogenphosphat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,

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

In einer weiteren alternativen Ausführungsform des Aspektes A2 werden vorzugsweise Schritte a), b), c) und e) durchgeführt.

In einer weiteren alternativen Ausführungsform des Aspektes A2 werden vorzugsweise Schritte a), b), c), d) und e) durchgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform des Aspektes A2 handelt es sich bei dem Tricalciumphosphathaltigen Feststoff um Asche.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A2 handelt es sich bei dem Tricalciumphosphathaltigen Feststoff um phosphathaltige Asche.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A2 handelt es sich bei dem Tricalciumphosphathaltigen Feststoff um Asche enthaltend Calcium-, Eisen- und Aluminium-Verbindungen in Form ihrer Phosphate und Silikate.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Aspektes A2 handelt es sich bei dem Tricalciumphosphathaltigen Feststoff um Asche aus der Verbrennung von, biologisch abbaubaren Abfällen, Bioabfällen, Klärschlämmen und/oder Tierabfällen in einer Abfall-Verbrennungsanlage.

Alternativ kann das nach der Abscheidung von Eisensilikat und (Schwer)metallsulfiden erhaltene Filtrat bzw. das Eluat nun zur Gewinnung von reiner Phosphorsäure weiterverwendet werden (optional kann das Filtrat bzw. das Eluat vorher durch Zugabe von Schwefelsäure zur Bildung von Kalziumsulfat-Präzipitat weiter gereinigt werden).

In einem dritten **Aspekt A3** betrifft die vorliegende Erfindung demnach ein Verfahren zur Reinigung von Roh-Phosphorsäure, weiterhin umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von reiner Phosphorsäure, Metallsalz-Lösung, Kalziumhydrogenphosphat und Kalziumsulfat (CaSO_4), das Verfahren mindestens umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von reiner Phosphorsäure, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) Roh-Phosphorsäure mit Asche, Kalziumhydroxid und mindestens einem Sulfid reagiert wird,
- b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,
- c) optional durch Zugabe von Schwefelsäure zum Filtrat oder Eluat ein pH Wert <1 eingestellt wird, und Kalziumsulfat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,
- d) optional das Filtrat oder das Eluat zumindest teilweise, zurückgeführt wird zur Verwendung in Schritt a),
- e) die im Filtrat oder Eluat aus Schritt b) oder c) gelösten Metall-Ionen durch vorzugsweise H-Ionentauscher-Harze oder durch Diffusionsdialyse entfernt werden und das Eluat konzentriert wird, bevorzugt durch Vakuumverdampfung, zur Gewinnung von reiner Phosphorsäure,
- f) optional nach Schritt e) das Ionentauscher-Harz regeneriert wird, und Metallsalz-Lösung gewonnen werden,

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

In einer weiteren alternativen Ausführungsform des Aspektes A3 werden vorzugsweise Schritte a), b), c) und e) durchgeführt.

In einer weiteren alternativen Ausführungsform des Aspektes A3 werden vorzugsweise Schritte a), b), e) und f) durchgeführt.

In einer weiteren alternativen Ausführungsform des Aspektes A3 werden vorzugsweise Schritte a), b), c), e) und f) durchgeführt.

In einer weiteren alternativen Ausführungsform des Aspektes A3 werden vorzugsweise Schritte a), b), c), d), e) und f) durchgeführt.

Selbstverständlich ist es auch möglich das Verfahren so durchzuführen, dass parallel Kalziumsulfat (CaSO_4), Kalziumhydrogenphosphat und/oder reine Phosphorsäure und Metallsalz-Lösung hergestellt werden können.

In einem vierten **Aspekt A4** betrifft die vorliegende Erfindung demnach ein Verfahren zur Reinigung von Roh-Phosphorsäure, weiterhin umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von reiner Phosphorsäure, Metallsalz-Lösung, Kalziumhydrogenphosphat und Kalziumsulfat (CaSO_4), dadurch gekennzeichnet, dass

- a) Roh-Phosphorsäure mit Asche, Kalziumhydroxid und mindestens einem Sulfid reagiert wird,
- b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,
- c) durch Zugabe von Schwefelsäure zum Filtrat oder Eluat ein pH Wert <1 eingestellt wird, und Kalziumsulfat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,
- d) optional das Filtrat oder das Eluat zumindest teilweise, zurückgeführt wird zur Verwendung in Schritt a),
- e) die im Filtrat oder Eluat aus Schritt b) oder c) gelösten Metall-Ionen durch vorzugsweise H-Ionentauscher-Harze oder durch Diffusionsdialyse entfernt werden, und das Eluat konzentriert wird, bevorzugt durch Vakuumverdampfung, zur Gewinnung von reiner Phosphorsäure,
- f) nach Schritt e) das Ionentauscher-Harz regeneriert wird, und Metallsalz-Lösung gewonnen wird, und/oder
- g) durch Zugabe von Tricalciumphosphathaltigen Feststoffen und/oder von Kalziumoxid und/oder Kalziumcarbonat zum Filtrat bzw. Eluat aus Schritt b) oder c), Kalziumhydrogenphosphat-Präzipitat (z.B. Triplesuperphosphat) gewonnen und abgeschieden wird,

wobei vorzugsweise Schritte a), b), c), e), f) und/oder g) durchgeführt werden.

In einer weiteren alternativen Ausführungsform des Aspektes A4 werden vorzugsweise Schritte a), b), c), d), e), f) und/oder g) durchgeführt.

In einer weiteren alternativen Ausführungsform des Aspektes A4 werden vorzugsweise Schritte a), b), c), d), e), f) oder g) durchgeführt.

In einer weiteren alternativen Ausführungsform des Aspektes A4 werden vorzugsweise Schritte a), b), c), d), e), f) und g) durchgeführt.

Wird in einer Ausführungsform der **Aspekte A2 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** der Schritt d) durchgeführt, so werden bevorzugt mindestens 10% des Filtrats/Eluats 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.

In einer Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** ist die Roh-Phosphorsäure mindestens mit Metallen verunreinigt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** ist die Roh-Phosphorsäure mindestens mit Schwermetallen verunreinigt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** ist die Roh-Phosphorsäure mindestens mit einem Schwermetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, oder Uran verunreinigt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei der Roh-Phosphorsäure um "Grüne Säure" oder "MGA" (Merchand Grad Acid).

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird die Roh-Phosphorsäure, wie oben definiert, mit Wasser auf eine Konzentration von 10% bis 50 Gew.% H_3PO_4 , vorzugsweise 10% bis 30 Gew.% H_3PO_4 verdünnt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird die Asche in einem Reaktor mit Roh-Phosphorsäure versetzt, wobei der Anteil an Asche zwischen 10% bis 75 Gew. % bezogen auf die verdünnte Roh-Phosphorsäure beträgt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird die Asche in einem Reaktor mit Roh-Phosphorsäure versetzt, wobei der Anteil an Asche zwischen 10% bis 55 Gew % bezogen auf die verdünnte Roh-Phosphorsäure beträgt.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird die Asche in einem Reaktor mit Roh-Phosphorsäure versetzt, wobei der Anteil an Asche 5 % bis 50 Gew.%, vorzugsweise 20% bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt vorzugsweise 20% bis 30 Gew.%, und am meisten bevorzugt 25 Gew. % bezogen auf die verdünnte Roh-Phosphorsäure beträgt.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** beträgt die Reaktionszeit der

Reaktion von Roh-Phosphorsäure und Asche 2 bis 300 Minuten, vorzugsweise 10 bis 60 Minuten.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** beträgt die Reaktions-temperatur der Reaktion von Roh-Phosphorsäure und Asche 20°C bis 90°C, vorzugsweise 40° bis 60°C.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei der Asche um phosphathaltige Asche.

In bevorzugten Ausführungsformen der **Aspekte A1 bis A4, 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.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei der Asche um Asche enthaltend Calcium-, Eisen- und Aluminium-Verbindungen in Form ihrer Phosphate und Silikate.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird der Asche-Roh-Phosphorsäure -Suspension nach 1 bis 300 Minuten, vorzugsweise nach 10 bis 30 Minuten Kalziumhydroxid und mindestens ein Sulfid zugegeben.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird der Asche-Roh-Phosphorsäure -Suspension mindestens ein Sulfid in einer Konzentration von 0,1g bis 10g Sulfid-Schwefel pro 100g Asche zugegeben.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem mindestens einen Sulfid um ein Metallsulfid.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem mindestens einen Sulfid um ein Sulfid bzw. Polysulfide von Alkalien oder Erdalkalien, oder Mischungen daraus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem mindestens einen Sulfid um mindestens ein Alkalimetallsulfid, ausgewählt aus der

Gruppe bestehend aus Lithiumsulfid, Natriumsulfid und Kaliumsulfid oder Mischungen daraus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem mindestens einen Sulfid um mindestens ein Erdalkalimetallsulfid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus, Magnesiumsulfid, Calciumsulfid, und Bariumsulfid.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem mindestens einen Sulfid um Natriumsulfid.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem mindestens einen Sulfid um Bariumsulfid.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem mindestens einen Sulfid um ein Gemisch aus Natriumsulfid und Bariumsulfid.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird das Kalziumhydroxid in Form von Kalkmilch (Calciumhydroxid- Aufschlämmung in Wasser) zugegeben.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird die Kalkmilch bis zu einem pH-Wert von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise von 1,5 bis 2,0 zugegeben.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** werden aus der Asche- Roh-Phosphorsäure -Suspension zunächst die unlöslichen Feststoffe durch Filtrations-Technologien (z.B. Vakuumbandfilter, Filterpressen, Zentrifugen) abgeschieden.

In bevorzugten Ausführungsformen der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen**, werden aus der Asche-Roh-Phosphorsäure-Suspension zunächst die unlöslichen Feststoffe mit Entwässerungsaggregaten (z.B. Vakuumbandfilter, Kammerfilterpresse, Membran-Filterpresse, Siebbandpresse, Zentrifuge).

In einer optionalen Ausführungsform der **Aspekte A1 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** werden wahlweise nach Abtrennung der säureunlöslichen Feststoffe 20% bis 80% des Filtrats bzw. Eluates aus Schritt b), oder Schritt c) hinsichtlich der Aspekte A2 bis A4, vorzugsweise 40% bis 60%, zur Anreicherung von Calcium zum Aufschluss der Asche zurückgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird durch Zugabe von Tricalciumphosphathaltigen Feststoffen, und/oder oder durch Zugabe von Kalziumoxid und/oder Kalziumcarbonat zum Filtrat bzw. Eluat aus Schritt b) oder c), Kalziumhydrogenphosphat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird das Kalziumhydrogenphosphat-Präzipitat in Form eines Granulats gewonnen und abgeschieden.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem Kalziumhydrogenphosphat-Präzipitat um $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (MCP).

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem Kalziumhydrogenphosphat-Präzipitat um CaHPO_4 (DCP).

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem Kalziumhydrogenphosphat-Präzipitat um eine Mischung aus $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (MCP) und CaHPO_4 (DCP).

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem Tricalciumphosphathaltigen Feststoff um Rohphosphat, sog. „Rock“, bevorzugt in zerkleinerter Form, bevorzugt als Pulver, Schüttgut, granuläres Material, Gries etc.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem Tricalciumphosphathaltigen Feststoff um Asche.

In einer bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem Tricalciumphosphathaltigen Feststoff um phosphathaltige Asche.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem Tricalciumphosphathaltigen Feststoff um Asche aus der Verbrennung von, biologisch abbaubaren Abfällen, Klärschlämmen, Bioabfällen und/oder Tierabfällen in einer Abfall-Verbrennungsanlage, bevorzugt um Asche aus der Verbrennung von Tierabfällen .

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** handelt es sich bei dem Tricalciumphosphathaltigen Feststoff um Asche enthaltend Calcium-, Eisen- und Aluminium-Verbindungen in Form ihrer Phosphate und Silikate.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** werden nach Abtrennung der säureunlöslichen Feststoffe, 20% bis 80% des Filtrats/Eluates aus Schritt b) oder c), vorzugsweise 40% bis 60% mit Tricalciumphosphathaltigen Feststoffen und/oder Kalkstein und/oder mit gebranntem Kalk (Calciumoxid) zur Herstellung von Kalziumhydrogenphosphat-Präzipitat, z.B. Triplesuperphosphat versetzt.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen**, wird der Tricalciumphosphathaltige Feststoff, bevorzugt Tiermehlasche, in einem Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 2, bevorzugt 0,8 bis 1,4, besonders bevorzugt von 1 bezüglich dem Anteil an H_3PO_4 in der Roh-Phosphorsäure, wie oben definiert, zugesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen**, wird der Kalkstein bzw. der gebrannte Kalk in einem Mol-Verhältnis von 0,3 bis 1,8, vorzugsweise 0,7 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,2 CaO zu 2,0 P (Phosphor) der Roh-Phosphorsäure, wie oben definiert, zugesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen**, werden als Tricalciumphosphathaltige Feststoffe Tiermehlasche in einem Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 2, bevorzugt 0,8 bis 1,4, besonders bevorzugt von 1 bezüglich dem Anteil an H_3PO_4 in der Roh-Phosphorsäure, wie oben definiert, zugesetzt, und Kalkstein bzw. der gebrannte Kalk in einem Mol-Verhältnis von 0,3 bis 1,8, vorzugsweise 0,7 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,2 CaO zu 2,0 P (Phosphor) der Roh-Phosphorsäure, wie oben definiert, zugesetzt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen**, wird Tiermehlasche in einem Gewichtsverhältnis von 1 bezüglich dem Anteil an H_3PO_4 in der Roh-Phosphorsäure, wie oben definiert, zugesetzt und Kalkstein bzw. der gebrannte Kalk in einem Mol-Verhältnis 0,8 bis 1,2 CaO zu 2,0 P (Phosphor) der Roh-Phosphorsäure, wie oben definiert, zugesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen**, wird der Tricalciumphosphathaltigen Feststoffen, oder der Kalkstein bzw. der gebrannte Kalk in einem Pflugscharmischer bzw. Wurf-schaufelmischer zugemischt.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird durch Zugabe von Schwefelsäure Calciumsulfat-Präzipitat (Gips) gewonnen und abgeschieden.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird die Schwefelsäure in einem Mol-Verhältnis zugegeben wird, dass der gelösten Calcium-Konzentration von 0,5 Ca zu 1,5 SO₄ (Sulfat), vorzugsweise 1,0 Ca zu 1,0 SO₄ (Sulfat) entspricht.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird die Fällung des Calciumsulfat-Präzipitat (Gips) in einem Reaktor, bevorzugt in einem Rührreaktor durchgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** beträgt die Verweilzeit im Rührreaktor 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 10 bis 30 Minuten.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** beträgt die Reaktionstemperatur im Rührreaktor 20° bis 90°C beträgt, vorzugsweise 60° bis 90°C.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird das Calciumsulfat-Präzipitat (Gips) durch Filtrations-Technologien (z.B. Vakuumbandfilter, Filterpressen, Zentrifugen) abgeschieden.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A2 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen**, wird das Calciumsulfat-Präzipitat (Gips) durch mechanische Filtrations- und/oder Entwässerungsverfahren abgeschieden.

In bevorzugten Ausführungsformen der **Aspekte A2 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen**, wird das Calciumsulfat-Präzipitat (Gips) mit Entwässerungsaggregaten abgeschieden, z.B. mit Vakuumbandfilter, Kammerfilterpresse, Membran-Filterpresse, Siebbandpresse oder Zentrifuge.

In bevorzugten Ausführungsformen der **Aspekte A2 bis A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen**, wird das Calciumsulfat-Präzipitat (Gips) mit einem Vakuumbandfilter abgeschieden.

In einer weiteren Ausführungsform der **Aspekte A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird das Filtrat/Eluat aus

Schritt b) oder c) über H-Ionentauscher oder durch Dialyse oder Osmose von Metallionen, bevorzugt von Aluminium-, Eisen- und Magnesiumionen abgereichert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird das Filtrat oder Eluat aus Schritt b) über H-Ionentauscher von Metallionen, bevorzugt von Aluminium-, Eisen- und Magnesiumionen abgereichert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird das Filtrat oder Eluat aus Schritt c) über H-Ionentauscher von Metallionen, bevorzugt von Aluminium-, Eisen- und Magnesiumionen abgereichert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der **Aspektes A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird das aus dem Ionentauscher erhaltene Eluat (Dünnsäure) durch Eindampfung auf einen Säuregehalt von 40% bis 80 Gew.% H_3PO_4 , vorzugsweise 50 Gew.% bis 70 Gew.% H_3PO_4 (RePacid) konzentriert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird das H-Ionentauscher-Harz mit verdünnten Mineralsäuren regeneriert, so dass eine verdünnte Metallsalzlösung entsteht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** werden als Mineralsäure verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird die verdünnte Metallsalzlösung mit Hilfe der Diffusionsdialyse in ein saures Metallsalzkonzentrat und in eine metallfreie Mineralsäure getrennt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** enthält das saure Metallsalzkonzentrat mindestens ein Metallnitrat.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** enthält das saure Metallsalzkonzentrat mindestens ein Metallnitrat, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumnitrat und Eisennitrat.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** enthält das saure Metallsalzkonzentrat mindestens Aluminiumnitrat und Eisennitrat.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird das saure Metallsalzkonzentrat, wie oben definiert, zur Fällung/Präzipitation von in einer Flüssigkeit gelösten Phosphaten als Metallphosphate verwendet.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** wird das saure Metallsalzkonzentrat, wie oben definiert, zur Fällung/Präzipitation von im Abwasser gelösten Phosphaten als Metallphosphate verwendet.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der **Aspekte A3 und A4, sowie den dazugehörigen obenstehenden Ausführungsformen** erfolgt die Fällung der im Abwasser gelösten Phosphate mit dem sauren Metallsalzkonzentrat, wie oben definiert, innerhalb einer biologischen Denitrifikationsstufe eines Klärwerks.

Der Begriff „**Rock**“ im Sinne der Erfindung bezieht sich auf jeglichen mineralischen Stoff, einem "Roh-Phosphat", der Apatit enthält.

Der Begriff „**Roh-Phosphorsäure**“ im Sinne der Erfindung bezieht sich auf jegliche Flüssigkeit, die H_3PO_4 in einer Konzentration von mindestens 10%, bevorzugt mindestens 25% enthält und weiterhin Verunreinigungen, bevorzugt Verunreinigungen mit Metallen, enthält. Insbesondere bezieht sich der Begriff „Roh-Phosphorsäure“ im Sinne der Erfindung auf „Merchant grade acid“ bzw. MGA, auf sog.: „grüne Säure“ und andere Erzeugnisse erhalten durch die Behandlung von Rock, wie oben definiert, mit Schwefelsäure.

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, oder kristallinem Material, in jeglicher mikrokristallinen, kristallinen oder amorphen Form. Der Begriff „Präzipitat“ schließt ausdrücklich jegliche weitere Verarbeitung, Modifikation, Raffinierung etc., der im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Präzipitate zu Pulvern, Pudern, Stäuben, Schüttgut, granulären Materialien, Gieß etc. ein.

Der Begriff „**Kalziumhydrogenphosphate**“ im Sinne der Erfindung umfasst Mono- $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2)$ und Di-Calciumhydrogenphosphat (CaHPO_4) , die beide wasserlöslicher sind als das Tri-Calciumphosphat $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ und deshalb als Düngemittel und Futtermittel (Futterphosphat) angewendet werden. In Form von Düngemittel werden sie auch als Triplesuperphosphat (TSP) bezeichnet.

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 Silikaten diverser Metalle, z. B. Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , MnO , P_2O_5 , P_4O_{10} , K_2O , SiO_2 , Na_2SiO_3 , CaSiO_3 , etc.

Der Begriff „**phosphathaltige Asche**“ im Sinne der Erfindung bezieht sich auf Aschen, wie hierin definiert, die mindestens ein Phosphat, wie hierin definiert, enthalten.

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 $\text{X}(\text{Y})_m(\text{PO}_4)_n$, wobei X und wahlweise Y, ein Metall ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Beryllium, Bismut, Blei, Kadmium, Chrom, Eisen, Gallium, Indium, Kalium, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Strontium, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink, Zinn.

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.

Der Begriff „**Klärschlamm**“ im Sinne der Erfindung bezieht sich auf jede Suspension fein verteilter Teilchen einer festen Substanz in einer Flüssigkeit, bevorzugt eine Flüssigkeit, die aus einer Abwasserreinigungsanlage (Kläranlage) stammt.

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

Der Begriff „**Abwasser**“ im Sinne der Erfindung bezieht sich auf sämtliche Flüssigkeiten 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).

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. Schmutzwässer 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.

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

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).

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.

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.

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.

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, Küchen- und 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.

In bevorzugten Ausführungsformen der **Aspekte A1 bis A4, 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.

BEISPIELE

Der gesamte Prozess wird durch den folgenden Versuchsablauf beschrieben:
Ausgangsmaterial ist einerseits eine ca. 70%ige Roh-Phosphorsäure (MGA-Säure) aus Nordafrika mit folgenden relevanten Schwermetallverunreinigungen:

Arsen	As	5
Cadmium	Cd	24
Chrom	Cr	120
Kupfer	Cu	46
Nickel	Ni	24
Uran	U	210

(Angaben jeweils mg/kg Säure)

Ausgangsmaterial ist andererseits eine Asche aus einer Co-Verbrennungsanlage, in der Klärschlamm mit tierischen Abfällen verbrannt worden ist. Die wesentlichen Bestandteile wurden wie folgt analysiert:

Gew. % P_2O_5	27,0 (entspricht 11,7% P bzw. 37% H_3PO_4)
Gew. % CaO	19,6
Gew. % Fe_2O_3	16,3
Gew. % Al_2O_3	5,9
Gew. % SiO_2	25,5

100g Asche werden in einem Becherglas mit 300g verdünnter H_3PO_4 behandelt. Die verdünnte Säure besteht aus 60 Gew. % Wasser und 40 Gew. % MAG-Säure aus Nordafrika. Die Suspension wird 20 Minuten bei 45°C gerührt. Anschließend werden 8g Kalkmilch (20%ige CaO-Suspension) und 10g Bariumsulfid-Lösung (20%ig BaS - Lösung) zugegeben und die Suspension nach weiteren 10 Minuten Reaktionszeit über eine Vakuum-Nutsche (mit Filter) filtriert und mit 75g Wasser gewaschen.

Insgesamt wurden 350g Filtrat bzw. Eluat zurückgewogen und wie folgt analysiert:

H_3PO_4	33,7 Gew. %
CaO	3,6 "
Fe_2O_3	0,6 "
Al_2O_3	0,8 "

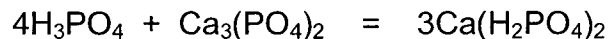
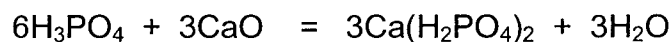
Arsen	As	<1 g/kg
Cadmium	Cd	<1 "
Chrom	Cr	19 "
Kupfer	Cu	<1 "
Nickel	Ni	5 "
Uran	U	40 "

Das so gewonnene Eluat "RePacid" ist etwa halb so konzentriert wie die eingesetzte MGA-Säure. In 350g Eluat befinden sich 84g H_3PO_4 aus der MGA-Säure und 34g aus der Asche, insgesamt 118g H_3PO_4 = 33,7 Gew. %. Ohne den Phosphat-Anteil aus der Asche wäre die H_3PO_4 -Konzentration nur 24 Gew. %. Die analysierten Schwermetall-Konzentrationen sind teils deutlich niedriger, als sie einer 35%igen MGA-Säure entsprechen würden, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt:

		MGA/70%	MGA/35%	Eluat/33,7%
Arsen	As	5	2,5	<1
Cadmium	Cd	24	12	<1
Chrom	Cr	120	60	19
Kupfer	Cu	46	23	<1
Nickel	Ni	24	12	5
Uran	U	210	105	40

(Angaben jeweils mg/kg Säure)

Das so gewonnene Eluat wurde **entsprechend der Alternative 1** der Erfindung, durch Zugabe von Branntkalk (CaO) und Trikalziumphosphat (aus Tiermehlasche) gemäß der bekannten Reaktionen in Kalziumhydrogenphosphat umgewandelt, das in Düngemitteln als Triplesuperphosphat enthalten ist:



Entsprechend der Stöchiometrie werden für

6 x 98 = **588g** Phosphorsäure 3 x 56g = **168g** Kalziumoxid

bzw. für 4 x 98 = **392g** Phosphorsäure **310g** Trikalziumphosphat benötigt.

Im Beispiel werden für 350g Eluat mit 118g H_3PO_4 somit 33,7g CaO bzw. 93,3g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ benötigt. Für den Versuch wurde in einem Mixer folgende Mischung zur Reaktion gebracht:

350g RePacid-Eluat plus

55g Tiermehlasche

25g CaO

Es bildete sich infolge der exothermen Reaktion (Löschen von Branntkalk und Neutralisationswärme) ein heißes Granulat, das an der Luft getrocknet und danach wie folgt analysiert wurde:

RePacid-Granulat

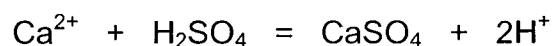
P ₂ O ₅	48,6 Gew. %
CaO	23,8 "

Arsen	As	<1 g/kg
Cadmium	Cd	<1 "
Chrom	Cr	35 "
Kupfer	Cu	6 "
Nickel	Ni	10 "
Uran	U	38 "

Wegen der geringen Schwermetallbelastung ist das so gewonnene Kalziumhydrogenphosphat ideal als Triplesuperphosphat / Düngemittel geeignet.

Entsprechend der **Alternative 2** wurde das RePacid-Eluat durch Zugabe von Schwefelsäure von gelöstem Kalzium befreit und anschließend mit Ionentauscher-Harzen gereinigt, so dass die gereinigte Rohsäure teilweise als Aufschluss-Säure eingesetzt, teilweise durch Vakuumverdampfung auf ca. 70% H₃PO₄ konzentriert werden konnte.

500g Eluat der 1. Stufe mit einem Ca-Gehalt von 3,6% CaO (= 18g CaO) wird in einem Rührgefäß mit der stöchiometrisch erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzt. Die Schwefelsäuremenge errechnet sich aus der Gleichung:



Für 40g Ca bzw. 56g CaO werden 98g H₂SO₄ benötigt. Für 18g CaO in 500g Eluat werden 31,5g H₂SO₄ benötigt. Für das Beispiel wurde 63g 50%ige Schwefelsäure zugegeben und das entstehende Kalziumsulfat-Präzipitat (Gips) nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten über eine Nutsche mit Vakuum filtriert und entwässert. Dabei wurde 500g Filtrat (RePacid-Rohsäure) und 70g Gips-Filterkuchen gewonnen. Anschließend wurde die Rohsäure tropfenweise über einen sauren H-Ionentauscher (Polystyrolharz-Kügelchen) gegeben, wobei ein großer Teil der in Phosphorsäure gelösten Metallionen, vor allem Eisen- und Aluminium-Ionen gegen H-Ionen ausgetauscht wurden. Die RePacid-Roh- und Reinsäure wurde wie folgt analysiert:

	H ₃ PO ₄ %	Ca g/kg	Mg g/kg	Al g/kg	Fe g/kg
Eluat (vor H ₂ SO ₄ -Zugabe)	33,7%	36,2	3,2	4,0	4,4
Rohsäure (nach H ₂ SO ₄)	30,9%	1,1	2,8	3,8	4,0
Reinsäure (nach H-Tausch)	31,2%	<0,1	0,2	0,7	0,9

Die so gewonnene Reinsäure wurde einerseits teilweise als Aufschluss-Säure zum Lösen von Asche verwendet, andererseits in einem Vakuumverdampfer bei 70°C auf eine Konzentration von 70% H_3PO_4 eingeeengt und kann als gereinigte MGA-Säure RePacid vermarktet werden. Die mit Metall-Ionen beladenen Harz-Kügelchen wurden nach dem allgemeinen Stand der Technik einerseits mit verdünnter Salzsäure, alternativ mit verdünnter Salpetersäure regeneriert, wobei sich die Säuren im Austausch von H-Ionen (Ionentauscher) mit Metallionen anreicherten. Sofern der gesamte hier beschriebene Prozess als zusätzlicher Schritt zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen auf einer Klärschlammverbrennungsanlage stattfindet, kann die metallbeladene Regenerationssäure als Fällungsmittel für die im Abwasser gelösten Phosphate verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Roh-Phosphorsäure, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) Roh-Phosphorsäure mit Asche, Kalziumhydroxid und mindestens einem Sulfid reagiert wird,
 - b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird, so dass ein Filtrat bzw. Eluat erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, das Verfahren weiterhin umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von reiner Phosphorsäure, Metallsalzen, Kalziumhydrogenphosphaten, (z.B. Triplesuperphosphat) und Kalziumsulfat (CaSO_4), das Verfahren mindestens umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von Kalziumhydrogenphosphat dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) Roh-Phosphorsäure mit Asche, Kalziumhydroxid und mindestens einem Sulfid reagiert wird,
 - b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,
 - c) optional durch Zugabe von Schwefelsäure zum Filtrat/Eluat ein pH Wert <1 eingestellt wird, und Kalziumsulfat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,
 - d) optional das Filtrat/Eluat zumindest teilweise, zurückgeführt wird zur Verwendung in Schritt a),
 - e) durch Zugabe von Tricalciumphosphathaltigen Feststoffen und/oder durch Zugabe von Kalziumoxid und/oder Kalziumcarbonat zum Filtrat/Eluat aus Schritt b) oder c), Kalziumhydrogenphosphat-Präzipitat (z.B. Triplesuperphosphat) gewonnen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, das Verfahren weiterhin umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von reiner Phosphorsäure, Metallsalz-Lösung, Kalziumhydrogenphosphaten, z.B. Triplesuperphosphat und Kalziumsulfat (CaSO_4), das Verfahren mindestens umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von reiner Phosphorsäure, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) Roh-Phosphorsäure mit Asche, Kalziumhydroxid und mindestens einem Sulfid reagiert wird,
 - b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird,

- c) optional durch Zugabe von Schwefelsäure zum Filtrat bzw. Eluat ein pH Wert <1 eingestellt wird, und Kalziumsulfat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird,
 - d) optional das Filtrat bzw. Eluat zumindest teilweise, zurückgeführt wird zur Verwendung in Schritt a),
 - e) die im Filtrat oder Filtrat aus Schritt b) oder c) gelösten Metall-Ionen durch H-Ionentaucher-Harze oder durch Diffusionsdialyse entfernt werden, und das Eluat konzentriert wird, bevorzugt durch Vakuumverdampfung, zur Gewinnung von reiner Phosphorsäure,
 - f) optional nach Schritt e) das Ionentaucher-Harz regeneriert wird, und Metallsalz-Lösung gewonnen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, das Verfahren umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von reiner Phosphorsäure, Metallsalz-Lösung, Kalziumhydrogenphosphaten (z.B. Triplesuperphosphat) und Kalziumsulfat (CaSO_4), das Verfahren mindestens umfassend die Gewinnung (Erzeugung) von Kalziumsulfat (CaSO_4), reiner Phosphorsäure, Metallsalz-Lösung und/oder von Kalziumhydrogenphosphat, (z.B. Triplesuperphosphat), dadurch gekennzeichnet, dass
- a) Roh-Phosphorsäure mit Asche, Kalziumhydroxid und mindestens einem Sulfid reagiert wird,
 - b) der säureunlösliche Teil der Feststoffe abgeschieden wird, bevorzugt mit einem mechanischen Filtrations- und/oder Entwässerungsverfahren,
 - c) durch Zugabe von Schwefelsäure zum Filtrat/Eluat ein pH Wert <1 eingestellt wird und Kalziumsulfat-Präzipitat gewonnen und abgeschieden wird, bevorzugt mit einem mechanische Filtrations- und/oder Entwässerungsverfahren,
 - d) optional das Filtrat/Eluat zumindest teilweise, zurückgeführt wird zur Verwendung in Schritt a),
 - e) die im Filtrat/Eluat aus Schritt b) oder c) gelösten Metall-Ionen durch H-Ionentaucher-Harze oder durch Diffusionsdialyse entfernt werden, und das Eluat konzentriert wird, bevorzugt durch Eindampfung, zur Gewinnung von reiner Phosphorsäure,
 - f) nach Schritt e) das Ionentaucher-Harz regeneriert wird, und Metallsalz-Lösung gewonnen wird, und/oder

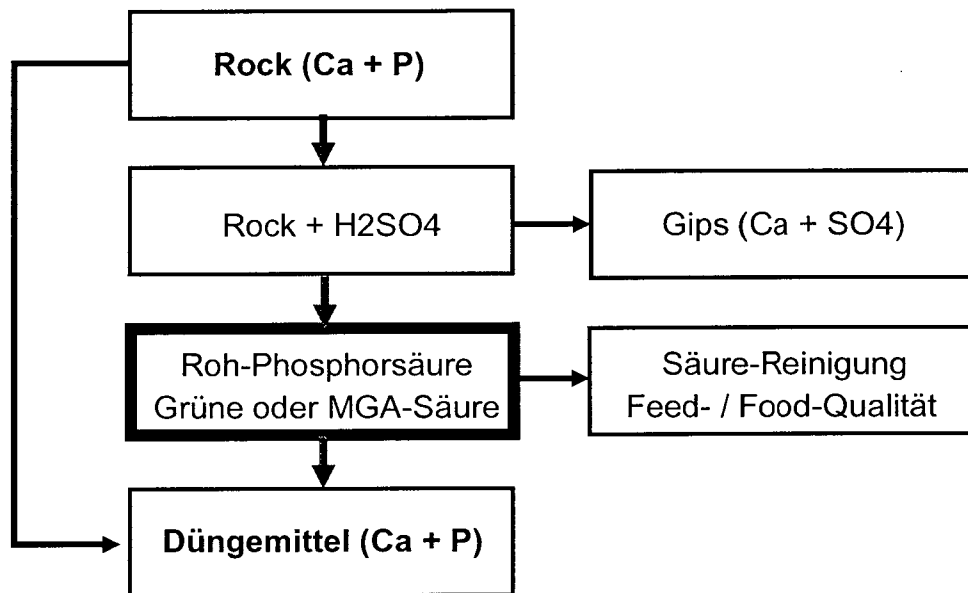
- g) durch Zugabe von Tricalciumphosphathaltigen Feststoffen und/oder durch Zugabe von Kalziumoxid und/oder Kalziumcarbonat zum Filtrat/Eluat aus Schritt b) oder c), Kalziumhydrogenphosphat-Präzipitat (z.B. Triplesuperphosphat) gewonnen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Asche durch Verbrennung von phosphathaltigen Klärschlämmen, biologisch abbaubaren Abfällen, Bioabfällen und/oder Tierabfällen in einer Abfall-Verbrennungsanlage erhalten wird.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Asche in einem Reaktor mit Roh-Phosphorsäure versetzt wird, wobei die Roh-Phosphorsäure in einer Konzentration von 10% bis 50 Gew.% H_3PO_4 , vorzugsweise 10% bis 30 Gew.% H_3PO_4 vorliegt, und wobei der Anteil an Asche 5 % bis 50 Gew.%, vorzugsweise 20% bis 30 Gew.%, bezogen auf die verdünnte Roh-Phosphorsäure, beträgt.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Roh-Phosphorsäure MGA („Merchant grade acid“) ist.
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass einer Asche-Roh-Phosphorsäure-Suspension nach 1 bis 300 Minuten, vorzugsweise nach 10 bis 30 Minuten, Kalziumhydroxid und mindestens ein Sulfid zugegeben wird, wobei das mindestens eine Sulfid ausgewählt ist aus Sulfiden bzw. Polysulfiden von Alkalien oder Erdalkalien, oder Mischungen davon, wobei mindestens eine Sulfid in einer Konzentration von 0,1g bis 10g Sulfid-Schwefel pro 100g Asche zugegeben wird.
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Asche-Säure-Suspension das Kalziumhydroxid bis zu einem pH-Wert von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise von 1,5 bis 2,0 zugegeben wird.
 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 und 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Trikalziumphosphathaltigen Feststoff um Asche, erhalten durch Verbrennung von biologisch abbaubaren Abfällen, Klärschlämmen, Bioabfällen und/oder Tierabfällen in einer Abfall-Verbrennungsanlage, handelt.

Abbildung 1

Herstellung von Roh-Phosphorsäure

Phosphorsäure als Basisprodukt für alle Phosphate

Bisher: Aus **Rock** wird Phosphorsäure und P-Dünger



Die Alternative: Aus MGA-Säure wird Phosphorsäure und P-Dünger

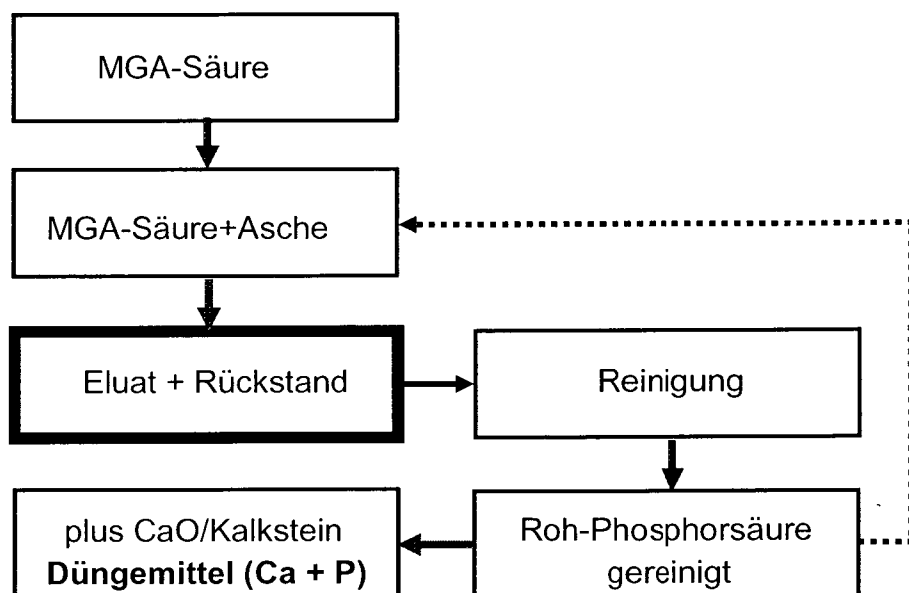
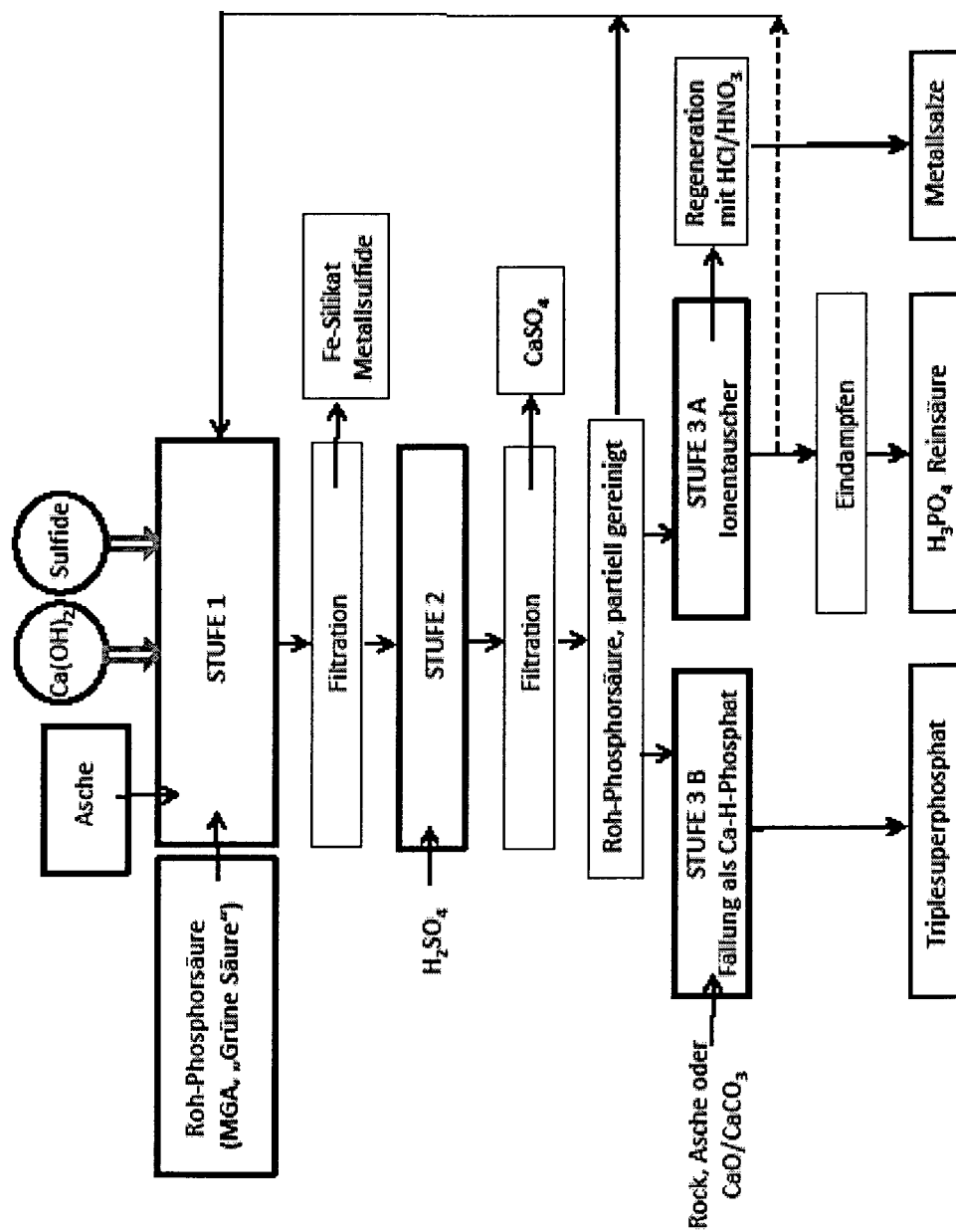


Abbildung 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/001360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B25/234 C05B1/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C05B C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 023 195 A2 (BOLIDEN AB [SE]) 28 January 1981 (1981-01-28) example 7	1-10
Y	DE 32 10 575 A1 (UHDE GMBH [DE]; HOECHST AG [DE]) 6 October 1983 (1983-10-06) page 7, line 10 - page 11, line 23; figure 2	1-10
Y	JP S53 75196 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 4 July 1978 (1978-07-04) the whole document	1-10
Y	US 4 248 617 A (KAMO SEIICHI ET AL) 3 February 1981 (1981-02-03) column 2, line 42 - column 4, line 60 ----- -/--	1,3,4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2014

Date of mailing of the international search report

24/11/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cristescu, Ioana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/001360

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FRANZ ET AL: "Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA)", WASTE MANAGEMENT, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, vol. 28, no. 10, 1 January 2008 (2008-01-01), pages 1809-1818, XP023437551, ISSN: 0956-053X, DOI: 10.1016/J.WASMAN.2007.08.011 [retrieved on 2008-01-01] paragraph [06.2] - paragraph [07.2] -----	1,5,10
Y	US 3 006 754 A (SULLIVAN ROBERT E) 31 October 1961 (1961-10-31) column 3, line 19 - column 4, line 12 -----	2,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/001360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0023195	A2	28-01-1981	DE 3066353 D1 08-03-1984
		DK 547780 A 22-12-1980	
		EP 0023195 A2 28-01-1981	
		FI 801521 A 11-11-1980	
		JP H021086 B2 10-01-1990	
		JP S56500492 A 16-04-1981	
		NO 810039 A 07-01-1981	
		SE 418845 B 29-06-1981	
		US 4378340 A 29-03-1983	
		WO 8002418 A1 13-11-1980	
DE 3210575	A1	06-10-1983	NONE
JP S5375196	A	04-07-1978	JP S5375196 A 04-07-1978
			JP S5626605 B2 19-06-1981
US 4248617	A	03-02-1981	BR 7901451 A 09-10-1979
			JP S6335598 B2 15-07-1988
			JP S54123469 A 25-09-1979
			US 4248617 A 03-02-1981
US 3006754	A	31-10-1961	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B25/234 C05B1/04
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C05B C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 023 195 A2 (BOLIDEN AB [SE]) 28. Januar 1981 (1981-01-28) Beispiel 7	1-10
Y	DE 32 10 575 A1 (UHDE GMBH [DE]; HOECHST AG [DE]) 6. Oktober 1983 (1983-10-06) Seite 7, Zeile 10 - Seite 11, Zeile 23; Abbildung 2	1-10
Y	JP S53 75196 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 4. Juli 1978 (1978-07-04) das ganze Dokument	1-10
Y	US 4 248 617 A (KAMO SEIICHI ET AL) 3. Februar 1981 (1981-02-03) Spalte 2, Zeile 42 - Spalte 4, Zeile 60	1,3,4
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. November 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cristescu, Ioana

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FRANZ ET AL: "Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA)", WASTE MANAGEMENT, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, Bd. 28, Nr. 10, 1. Januar 2008 (2008-01-01), Seiten 1809-1818, XP023437551, ISSN: 0956-053X, DOI: 10.1016/J.WASMAN.2007.08.011 [gefunden am 2008-01-01] Absatz [06.2] - Absatz [07.2] -----	1,5,10
Y	US 3 006 754 A (SULLIVAN ROBERT E) 31. Oktober 1961 (1961-10-31) Spalte 3, Zeile 19 - Spalte 4, Zeile 12 -----	2,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/001360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0023195	A2	28-01-1981	DE 3066353 D1 08-03-1984
			DK 547780 A 22-12-1980
			EP 0023195 A2 28-01-1981
			FI 801521 A 11-11-1980
			JP H021086 B2 10-01-1990
			JP S56500492 A 16-04-1981
			NO 810039 A 07-01-1981
			SE 418845 B 29-06-1981
			US 4378340 A 29-03-1983
			WO 8002418 A1 13-11-1980
DE 3210575	A1	06-10-1983	KEINE
JP S5375196	A	04-07-1978	JP S5375196 A 04-07-1978
			JP S5626605 B2 19-06-1981
US 4248617	A	03-02-1981	BR 7901451 A 09-10-1979
			JP S6335598 B2 15-07-1988
			JP S54123469 A 25-09-1979
			US 4248617 A 03-02-1981
US 3006754	A	31-10-1961	KEINE