



(10) **DE 10 2022 109 322 A1** 2023.10.19

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2022 109 322.0**

(22) Anmeldetag: **14.04.2022**

(43) Offenlegungstag: **19.10.2023**

(51) Int Cl.: **C01B 25/26** (2006.01)

C02F 11/00 (2006.01)

C05B 11/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Clemens, Joachim, Dr., 53229 Bonn, DE; Füllung,
Rainer, Dr., 42855 Remscheid, DE**

(72) Erfinder:

**Füllung, Rainer, Dr., 42855 Remscheid, DE;
Clemens, Joachim, Dr., 53229 Bonn, DE**

(74) Vertreter:

**Steffan & Kiehne Patentanwälte PartG mbB, 40213
Düsseldorf, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Gewinnung eines phosphathaltigen Produkts**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines phosphathaltigen Produkts aus einem phosphorhaltigen Substrat.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines phosphathaltigen Produkts aus einem phosphorhaltigen Substrat.

Stand der Technik / Hintergrund der Erfindung

[0002] Phosphor bzw. Phosphat ist eine lebensnotwendige Ressource, das von Pflanzen, Tieren und Menschen benötigt wird und einen wesentlichen Inhaltsstoff von Nahrungsmitteln und Konsumgütern darstellt. Der Großteil des weltweit abgebauten Phosphors wird für die Düngemittelindustrie verwendet. Die natürlichen Phosphatvorkommen als Quelle für Phosphor sind begrenzt und zudem auf wenige Regionen der Erde beschränkt. Die größten Phosphorproduzenten sind China, Marokko und die USA. Phosphate kommen fast ausschließlich in Apatitmineralien in der Natur vor, die neben Phosphat auch andere Elemente wie Fluor, Chlor, Uran oder Cadmium beinhalten. Gesundheitsgefährdende Elemente wie Cadmium oder Uran können die Brauchbarkeit des Apatits als Düngemittel einschränken. Da die natürlichen Phosphatvorkommen als Quelle für Phosphor begrenzt sind, ist die Rückgewinnung von Phosphat geboten und politisch gefordert, um die vorhandenen geogenen Phosphorvorräte zu schonen und das gewonnene Phosphat ökonomisch wiederzuverwerten, insbesondere um es wieder in der Pflanzendüngung einsetzen zu können.

[0003] Phosphate als Pflanzennährstoffe gelangen in die Natur, insbesondere auf den Acker, primär durch mit dem von Nutztieren im Futter aufgenommenen Phosphor, welcher von diesen zumindest zum Teil wieder ausgeschieden und dann bei nachhaltiger Betriebsführung wieder in pflanzenverfügbare Form auf den Acker gelangt. Zusätzlich gelangt der mit der Nahrung aufgenommene Phosphor, insbesondere in Form von Phosphaten, über das Abwasser in die Kläranlage, wo er sich im Klärschlamm anreichert. Damit ist der Klärschlamm die wichtigste Sekundärquelle für Phosphor, insbesondere in Form von phosphathaltigen Verbindungen.

[0004] Ein nachhaltiger Weg zur Phosphatrückgewinnung ist daher insbesondere die Phosphatgewinnung aus Klärschlamm, da Phosphor bzw. Phosphat durch die verwendeten Nahrungsmittel und Konsumgüter im Abwasser verbleibt. In Kläranlagen wird Abwasser in mehreren Reinigungsstufen gesäubert und unter anderem auch Phosphor bzw. Phosphat abgetrennt, so dass Klärschlamm eine geeignete Phosphor-Quelle darstellt. Durch die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) aus dem Jahr 2017 ist gesetzlich zudem in Deutschland eine Phosphor-Recyclingpflicht vorgesehen, sobald der Klärschlamm mindestens 20 g Phosphor/kg Trockenmasse enthält oder ein Wirkungsgrad der Phosphorrückgewinnung

von 50% unterschritten wird. Vorteilhaft und anvisiert ist es dabei insbesondere, dass der Phosphor in ausreichender Menge in pflanzenverfügbare Form erhalten wird, um einen erneuten Einsatz als Düngemittel zu ermöglichen.

[0005] Problematisch ist oftmals, dass Klärschlamm in der Regel mehr als 20 g Phosphor/kg Trockenmasse enthält, und er somit unter die Recyclingpflicht fällt. Für ein Phosphor-Recycling aus Klärschlämmen größerer Anlagen ist eine Monoklärschlammverbrennung mit anschließendem Phosphor-Recycling aus der Asche bekannt. Der Aufschluss von Phosphor aus Asche erfolgt üblicherweise durch Mineralsäure. Ein solches Verfahren ist insbesondere aufgrund der notwendigen Pyrolyse jedoch sowohl unter ökonomischen als auch unter ökologischen Gesichtspunkten nachteilig. Es sind ebenfalls Verfahren bekannt, um Phosphor aus dem Abwasser zu fällen. Bei der Fällung mit Eisen (III)- und Aluminiumsalzen verbleibt Phosphor in der Regel im Klärschlamm. Durch die in Kläranlagen häufig verwendeten Verfahren der Eisen (III)-Salzzugabe entsteht insbesondere Eisen (III)-Phosphat, das im Schlamm gebunden wird. Ein Beispiel eines solchen Verfahrens wird in WO 95/06004 A1 beschrieben. Es sind zudem weitere Verfahren bekannt, in denen versucht wird, Phosphat durch die Zugabe von Säure zu lösen. So wird im sogenannten Stuttgarter Verfahren zunächst Faulschlamm mit Schwefelsäure behandelt und durch eine Kammerfilterpresse ein saures und phosphathaltiges Filtrat gewonnen. Anschließend wird Zitronensäure zur Fällung von Metallen und Schwermetallen eingesetzt. Das in Lösung befindliche Phosphat wird dann ausgefällt, beispielsweise als Magnesiumammoniumphosphat. Ein solches Verfahren ist jedoch insbesondere unter ökonomischen Gesichtspunkten nachteilig, da Zitronensäure vergleichsweise teuer ist. Im sogenannten Seaborne-Verfahren wird der Klärschlamm zunächst unter Zugabe von Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxid hydrolysiert und mit einer Zentrifuge entwässert. Die im sauren Zentrifugat enthaltenen Schwermetalle werden mit einer sulfidischen Fällung abgetrennt. Der in Lösung verbliebene Phosphor wird durch Zugabe von Magnesiumhydroxid und Natronlauge ausgefällt. Das Verfahren ist jedoch insbesondere unter ökonomischen Gesichtspunkten nachteilig, da vergleichsweise große Mengen an Säure eingesetzt werden müssen. Ein weiteres Verfahren wird in DE 10 2018 111 145 A1 offenbart, welches insbesondere eine Abwasserbehandlung mit Kalkhydrat vorsieht. Nachteilig an den bekannten Verfahren, einschließlich des Seaborne-Verfahrens und des Verfahrens gemäß DE 10 2018 111 145 A1 ist jedoch, dass auch mit diesen Verfahren die gesetzlichen Vorgaben der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) in Bezug auf die Phosphor-Recyclingpflicht nicht immer erfüllt werden.

[0006] Es besteht daher ein Bedarf, ein Verfahren bereitzustellen, welches es ermöglicht, insbesondere wasserlösliches pflanzenverfügbares Phosphat aus einem phosphorhaltigen Substrat, insbesondere phosphorhaltiger Biomasse wie Schlamm aus der Abwasserbehandlung, zu gewinnen, welches energieeffizient ist und eine ökologisch und ökonomisch nachhaltige Wiederverwertung des gewonnenen Phosphats, insbesondere als Düngemittel, ermöglicht, und welches im Fall des Einsatzes von Schlamm aus der Abwasserbehandlung als phosphorhaltiges Substrat zudem eine Einhaltung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) aus dem Jahr 2017 ermöglicht.

Aufgabe

[0007] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren bereitzustellen, welches es ermöglicht, insbesondere wasserlösliches pflanzenverfügbares Phosphat aus einem phosphorhaltigen Substrat, insbesondere phosphorhaltiger Biomasse wie Schlamm aus der Abwasserbehandlung, zu gewinnen, welches zudem energieeffizient ist und ferner eine ökologisch und ökonomisch nachhaltige Wiederverwertung des gewonnenen Phosphats, insbesondere als Düngemittel, ermöglicht, und welches im Fall des Einsatzes von Schlamm aus der Abwasserbehandlung als phosphorhaltiges Substrat zudem eine Einhaltung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) aus dem Jahr 2017 ermöglicht.

Lösung

[0008] Diese Aufgabe wird gelöst durch die in den Patentansprüchen beanspruchten Gegenstände sowie die in der nachfolgenden Beschreibung beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen dieser Gegenstände.

[0009] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung eines phosphathaltigen Produkts aus einem phosphorhaltigen Substrat umfassend wenigstens die Schritte a) bis c), e), f) und optional d) und/oder g), nämlich

a) Bereitstellen eines in einem wässrigen Medium vorliegenden phosphorhaltigen Substrats, wobei das wässrige Medium neben dem phosphorhaltigen Substrat zudem wenigstens Eisen (III)-Ionen enthält,

b) Reduktion von zumindest einem Teil der im wässrigen Medium vorliegenden Eisen (III)-Ionen zu Eisen (II)-Ionen mittels wenigstens eines Reduktionsmittels unter Erhalt einer Mischung M1,

c) Zugabe wenigstens einer Säure zur Mischung M1, wobei die resultierende Mischung M2 nach deren Zugabe einen pH-Wert von $\leq 3,0$ aufweist, und optionales Abtrennen von gegebenenfalls

durch die Säurezugabe entstandenem Fällungsprodukt N1 von der Mischung M2,

d) optionale Zugabe wenigstens eines Flockungsmittels zur Mischung M2 und Entfernen des resultierenden Ausfallsprodukts aus/von der Mischung M2 und Erhalt des abgetrennten Ausfallsprodukts und einer Mischung M3,

e) Ausfällen wenigstens eines Fällungsprodukts aus der Mischung M3 - sofern Schritt d) durchgeführt worden ist - oder aus der Mischung M2 - wenn Schritt d) nicht durchgeführt worden ist - durch

(i) Zugabe wenigstens eines Sulfids zur Mischung M2 oder M3, vorzugsweise zur Mischung M2, unter Erhalt eines innerhalb der jeweiligen Mischung vorliegenden Fällungsprodukts N2i umfassend wenigstens Eisen (II)-Sulfid, oder durch

(ii) Erhöhen des pH-Werts der Mischung M2 oder M3, vorzugsweise der Mischung M3, auf einen Wert in einem Bereich von $>3,0$ bis $<7,0$ durch Zugabe wenigstens einer Base unter Erhalt eines innerhalb der jeweiligen Mischung vorliegenden Fällungsprodukts N2ii umfassend wenigstens Eisen (II)-Phosphat, und Abtrennen des nach (i) erhaltenen wenigstens einen Fällungsprodukts N2i aus der Mischung M2 oder M3 unter Erhalt des abgetrennten Fällungsprodukts N2i und einer phosphathaltigen Mischung M4 oder Abtrennen des nach (ii) erhaltenen wenigstens einen Fällungsprodukts N2ii aus der Mischung M2 oder M3 unter Erhalt des abgetrennten Fällungsprodukts N2ii und einer Mischung M5,

f) Durchführung einer Basenbehandlung, wobei

(i) wenigstens eine in wässriger Form vorliegende Base zum Fällungsprodukt N2ii umfassend wenigstens Eisen (II)-Phosphat unter Erhalt einer wässrigen Mischung M6 gegeben wird, bis ein pH-Wert von mindestens 7,0 oder höher erreicht ist,

wobei nach Ende der Durchführung von Schritt f) (i) ein Fällungsprodukt N3 umfassend wenigstens Eisen (III)-Hydroxid, welches aus der Mischung M6 ausgefallen ist, unter Erhalt des abgetrennten Fällungsprodukts N3 und einer phosphathaltigen Mischung M8 von der Mischung M6 abgetrennt wird, oder

(ii) wenigstens eine Base zur phosphathaltigen Mischung M4 unter Erhalt einer phosphathaltigen Mischung M7 gegeben wird, bis ein pH-Wert von $\geq 6,0$ erreicht ist, und

g) optionale Zugabe wenigstens eines Flockungsmittels zur Mischung M7 oder M8, vorzugsweise M7, und Entfernen des resultierenden Ausfallsprodukts aus/von der jeweiligen

Mischung und Erhalt des abgetrennten Ausfallprodukts und einer phosphathaltigen Mischung M9,

wobei die nach Abtrennung des Fällungsprodukts N3 gemäß Schritt f) (i) zurückbleibende phosphathaltige Mischung M8 das phosphathaltige Produkt darstellt, welches durch das Verfahren gewonnen wird, oder die nach Schritt f) (ii) erhaltene phosphathaltige Mischung M7 oder die nach Durchführung des optionalen Schritts g) erhaltene phosphathaltige Mischung M9 das phosphathaltige Produkt darstellt, welches durch das Verfahren gewonnen wird.

[0010] Es wurde überraschend gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren es ermöglicht, wasserlösliches und pflanzenverfügbares Phosphat in Form eines phosphathaltigen Produkts aus einem phosphorhaltigen Substrat, insbesondere aus phosphorhaltiger Biomasse wie Schlamm aus der Abwasserbehandlung, zu gewinnen, insbesondere mit vergleichsweise hoher Ausbeute.

[0011] Es wurde ferner überraschend gefunden, dass das durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche phosphathaltige Produkt ein als Düngemittel effizient nutzbares Produkt darstellt, insbesondere da es hohe Menge an Phosphor in pflanzenverfügbarer Form enthält, welches den Pflanzen bei Einsatz als Düngemittel direkt und unmittelbar zugänglich ist bzw. in ausreichendem Maße freigesetzt werden kann.

[0012] Es wurde zudem gefunden, dass das Verfahren ökonomisch sehr effizient, insbesondere im Hinblick auf Energieeffizienz, insbesondere im Vergleich zu anderen bekannten Verfahren des Stands der Technik. Es wurde auch gefunden, dass das Verfahren ein Vergleich zu anderen bekannten Verfahren des Stands der Technik vereinfachtes Verfahren darstellt.

[0013] Es wurde ferner überraschend gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren eine ökologisch und ökonomisch nachhaltige Wiederverwertung des aus den eingesetzten phosphorhaltigen Substraten, insbesondere phosphorhaltiger Biomasse, gewonnenen Phosphaten, ermöglicht und somit dazu beiträgt, vorhandene geogene Phosphorvorräte zu schonen.

[0014] Schließlich wurde zudem überraschend gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren im Fall des Einsatzes von Schlamm aus der Abwasserbehandlung als phosphorhaltiges Substrat eine Einhaltung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) aus dem Jahr 2017 ermöglicht, da der zurückbleibende Klärschlamm nur noch weniger als 20 g Phosphor/kg Trockenmasse enthält.

Ausführliche Beschreibung

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Gewinnung eines phosphathaltigen Produkts aus einem phosphorhaltigen Substrat. Das Verfahren umfasst wenigstens die Schritte a) bis c), e), f) und optional d) und/oder g), vorzugsweise in der angegebenen alphabetischen Reihenfolge, kann aber optional noch weitere Schritte umfassen.

[0016] Die nach Abtrennung des Fällungsprodukts N3 gemäß Schritt f) (i) zurückbleibende phosphathaltige Mischung M8 oder die nach Schritt f) (ii) erhaltene phosphathaltige Mischung M7 oder die nach Durchführung des optionalen Schritts g) erhaltene phosphathaltige Mischung M9 stellt das phosphathaltige Produkt dar, welches durch das Verfahren gewonnen wird.

[0017] Vorzugsweise handelt es sich bei dem phosphorhaltigen Substrat um phosphorhaltige Biomasse. Der Begriff der Biomasse ist dem Fachmann dabei bekannt und definiert in Artikel 2 der Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rats vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen. Als Biomasse wird gemäß dieser Definition der biologisch abbaubare Teil von Erzeugnissen, Abfällen und Reststoffen der Landwirtschaft mit biologischem Ursprung (einschließlich pflanzlicher und tierischer Stoffe), der Forstwirtschaft und damit verbundener Wirtschaftszweige einschließlich der Fischerei und der Aquakultur sowie der biologisch abbaubare Teil von Abfällen aus Industrie und Haushalten bezeichnet.

[0018] Das phosphorhaltige Substrat ist vorzugsweise ein organisches Substrat und enthält daher insbesondere Kohlenstoff und/oder basiert auf Kohlenstoff. Das Substrat ist phosphorhaltig, d.h. enthält Phosphor in Form von phosphorhaltigen Verbindungen und/oder phosphorhaltigen Komponenten wie beispielsweise Phosphaten einschließlich Mono- und Dihydrogenphosphaten, oligomeren und polymeren Phosphaten.

[0019] Vorzugsweise ist das phosphorhaltige Substrat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gras, Mais, Grassilage, Maissilage, Dünnschlempe, Futterrüben, Ganzpflanzensilagen, Grünschnitt, Industrieobst, Jauche, Presskuchen, Rapsextraktionsschrot, Rapskuchen, Rübenblattsilage, Zuckerrüben, Gülle, Bioabfällen und Klärschlamm, vorzugsweise Rohschlamm, insbesondere aus Abwasser oder Abwässern oder aus Rückständen von Biogasanlagen stammender Klärschlamm, vorzugsweise Rohschlamm, sowie Gärreste aus Biogasanlagen. Unter „Gülle“ wird im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise Dünger wie Wirtschaftsdünger, besonders bevorzugt natürlich anfallender Dünger wie

Wirtschaftsdünger verstanden, der vorzugsweise wenigstens Urin und Kot landwirtschaftlicher Nutztiere beinhaltet. Abhängig von darin enthaltenen Mengen an Einstreu umfasst der Begriff „Gülle“ insbesondere Dick- oder Dünggülle, Schwemmmist und/oder Flüssigmist.

[0020] Besonders bevorzugt wird als phosphorhaltiges Substrat phosphorhaltige Biomasse eingesetzt, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Klärschlamm, Gülle, Rückständen aus Biogasanlagen (sogenannte Gärreste) und Mischungen davon. Ganz besonders bevorzugt wird als phosphorhaltiges Substrat ein Klärschlamm aus der Abwasserbehandlung, noch bevorzugter Primärschlamm, Überschussschlamm und/oder Faulschlamm oder eine Mischung davon eingesetzt.

[0021] Die vorgenannten Schlämme aus der Abwasserbehandlung können vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorbehandelt werden/worden sein. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann beispielsweise voreingedickter Schlamm aus der Abwasserbehandlung, besonders bevorzugt voreingedickter Überschussschlamm verwendet werden.

[0022] Die Aufarbeitung von Abwasser in Kläranlagen ist dem Fachmann bekannt. Üblicherweise erfolgt hier zunächst eine grobe Vorreinigung durch Rechen und/oder Sandfänge. Danach wird das vorgereinigte Abwasser in ein Vorklärbecken überführt. Das Abwasser wird langsam durch dieses Becken geleitet, wobei sich Verunreinigungen absetzen (sedimentieren) oder an die Oberfläche aufschwimmen. Durch die mechanische Abtrennung dieser Verunreinigungen erhält man den so genannten Primärschlamm. Das verbleibende Abwasser wird dann durch aerobe Mikroorganismen weiter gereinigt, wobei die in dem Abwasser nach der mechanischen Reinigung vorhandenen organischen Bestandteile durch die aeroben Mikroorganismen verwertet werden (aerobe Belebungsanlage), sodass schließlich hinreichend gereinigtes Wasser entsteht. Die in der aeroben Belebungsanlage durch die Verwertung der Verunreinigungen ständig wachsende Mikroorganismenpopulation wird regelmäßig abgetrennt (Sekundärschlamm, Überschussschlamm) und meist mit dem Primärschlamm vereinigt. Der bei der Vereinigung von Primärschlamm und Sekundärschlamm resultierende Schlamm wird üblicherweise als Rohschlamm bezeichnet. Er enthält in der Regel einen vergleichsweise hohen Wassergehalt (98 bis 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Rohschlammes). Der Festkörperanteil setzt sich aus den organischen Verbindungen sowie aus dem Sekundärschlamm stammenden Mikroorganismen zusammen und enthält zudem üblicherweise einen Anteil an anorganischen Verbindungen. Der Rohschlamm wird in einem nächsten Schritt üblicherweise in Faul-

türmen einer kontrollierten anaeroben Faulung beziehungsweise Gärung unterworfen, wodurch dann Faulschlamm erhalten wird.

[0023] Vorzugsweise liegt das phosphathaltige Produkt in einer Form vor, so dass es zumindest teilweise in pflanzenverfügbarer Form vorliegenden Phosphor enthält, wobei in pflanzenverfügbarer Form vorliegender Phosphor einer in einer wässrigen Zitronensäurelösung enthaltend 2 Gew.-% Zitronensäure löslichen Form des Phosphors entspricht, vorzugsweise bestimmt gemäß DIN EN 15920:2011-08. Besonders bevorzugt liegen mindestens 60 Gew. % an Phosphor, noch bevorzugter wenigstens 70 Gew.-%, noch bevorzugter wenigstens 80 oder 90 oder 95 oder 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an gewonnenen Phosphor, in pflanzenverfügbarer Form vor.

Schritt a)

[0024] Schritt a) ist Bereitstellen eines in einem wässrigen Medium vorliegenden phosphorhaltigen Substrats, wobei das wässrige Medium neben dem phosphorhaltigen Substrat zudem wenigstens Eisen (III)-Ionen enthält.

Schritt b)

[0025] Schritt b) sieht eine Reduktion von zumindest einem Teil der im wässrigen Medium vorliegenden Eisen (III)-Ionen zu Eisen (II)-Ionen mittels wenigstens eines Reduktionsmittels unter Erhalt einer Mischung M1 vor.

[0026] Vorzugsweise liegt das Reduktionsmittel in Schritt b) bereits in im Schritt a) bereitgestellten wässrigen Medium vor und/oder das Reduktionsmittel oder eine Vorstufe des Reduktionsmittels, aus der in situ im wässrigen Medium das Reduktionsmittel gebildet wird, wird vor der Durchführung von Schritt b) dem wässrigen Medium hinzugegeben.

[0027] Vorzugsweise ist das Reduktionsmittel in Schritt b) ausgewählt aus der Gruppe aus schwefelhaltigen und stickstoffhaltigen Reduktionsmitteln und Mischungen davon, noch bevorzugter ausgewählt aus schwefelhaltigen Reduktionsmitteln, wobei die schwefelhaltigen Reduktionsmittel vorzugsweise ausgewählt sind aus Sulfiden, besonders bevorzugt Ammoniumsulfid und/oder (Erd)alkalisulfiden, und wobei die stickstoffhaltigen Reduktionsmittel vorzugsweise ausgewählt sind aus Hydroxylaminen und Hydrazinen oder Mischungen davon, oder das Reduktionsmittel in Schritt b) in situ im wässrigen Medium aus einer vorzugsweise schwefelhaltigen Vorstufe davon, vorzugsweise aus einer oxidierten Form davon, gebildet wird, wobei eine solche Vorstufe des Reduktionsmittels vorzugsweise ein Sulfat ist, besonders bevorzugt ein im wässrigen Medium

lösliches Sulfat, ganz besonders bevorzugt ein (Erd)alkalisulfat, insbesondere Calciumsulfat und/oder Natriumsulfat, wobei die Vorstufe vorzugsweise durch Desulfurikation mittels im wässrigen Medium ebenfalls vorliegender Bakterien zu entsprechenden daraus erhältlichen Reduktionsmitteln, insbesondere Sulfiden, hergestellt werden, vorzugsweise durch eine Reduktion unter Einsatz der Bakterien.

[0028] Wird das Reduktionsmittel in Schritt b) in situ im wässrigen Medium aus einer vorzugsweise schwefelhaltigen Vorstufe davon, vorzugsweise aus einer oxidierten Form davon, gebildet, wobei eine solche Vorstufe des Reduktionsmittels vorzugsweise ein Sulfat ist, wird vorzugsweise nach Zugabe der Vorstufe wie einem Sulfat der Sauerstoffzutritt für einige Zeit wie mehrere Stunden unterbunden, damit die Bakterien in der Lage sind, das Sulfat über Sulfit zu Sulfid zu reduzieren. Vorzugsweise erfolgt zudem in Abständen, mindestens einmal oder zweimal, beispielsweise jeweils nach ein paar Stunden, zudem eine Zumischung („Rückmischung“) von „frischem“ Substrat, dem gerade erst die Vorstufe zugefügt worden ist.

[0029] Vorzugsweise beträgt der Anteil an Eisen (II)-Ionen nach der Durchführung von Schritt b) wenigstens 30 Gew.-%, noch bevorzugter wenigstens 40 Gew.-%, noch bevorzugter wenigstens 50 Gew.-%, noch bevorzugter wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere wenigstens 70 oder wenigstens 80 Gew.-% oder wenigstens 90 Gew.-% oder 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller im wässrigen Medium vorhanden Eisen-Ionen (Eisen (II)- und Eisen (III)-Ionen).

Schritt c)

[0030] Schritt c) umfasst die Zugabe wenigstens einer Säure zur Mischung M1, wobei die resultierende Mischung M2 nach deren Zugabe einen pH-Wert von $\leq 3,0$ aufweist, und optionales Abtrennen von gegebenenfalls durch die Säurezugabe entstandenem Fällungsprodukt N1 von der Mischung M2.

[0031] Durch die Ansäuerung und zuvor erfolgte Reduzierung von Eisen (III) zu Eisen (II) bleibt Eisen (II)-Phosphat in Schritt c) in Lösung, wohingegen Eisen (III)-Phosphat bei diesen sauren Bedingungen nicht in Lösung vorliegen würde.

[0032] Vorzugsweise wird Schritt c) nicht unter Anwesenheit und/oder Zuführung von Sauerstoff durchgeführt.

[0033] Vorzugsweise ist der pH-Wert in Schritt c) $\leq 2,5$, noch bevorzugter $\leq 2,0$. Vorzugsweise wird wenigstens eine anorganische Säure eingesetzt, insbesondere Schwefelsäure.

[0034] Vorzugsweise werden die in Schritt c) entstehende Gase, wie insbesondere wenigstens Kohlendioxid und/oder Schwefelwasserstoff, aufgefangen werden, wobei wenigstens der aufgefangene Schwefelwasserstoff nach erfolgter Erhöhung des pH-Werts gemäß Schritt e) (ii) und/oder f) (ii) gegebenenfalls wieder zurückgeführt werden kann, insbesondere zur Ausfällung gegebenenfalls darin vorhandener Schwermetallionen in wenigstens einem weiteren dazwischengeschalteten Verfahrensschritt.

[0035] Das nach Durchführung von Schritt c) gegebenenfalls erhaltene Fällungsprodukt N1 umfasst vorzugsweise Aluminiumphosphat. Zusätzlich oder alternativ können auch andere Fällungsprodukte innerhalb von N1 mit abgetrennt werden, insbesondere wenn als Substrat ein Klärschlamm eingesetzt worden ist.

[0036] Optional können durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Schwermetalle als Sulfide gefällt werden (z.B. As, Cd, Pb, Cu, etc.).

Optionaler Schritt d)

[0037] Der optionale Schritt d) ist die Zugabe wenigstens eines Flockungsmittels zur Mischung M2 und Entfernen des resultierenden Ausfallsprodukts aus/von der Mischung M2 und Erhalt des abgetrennten Ausfallsprodukts und einer Mischung M3.

Schritt e)

[0038] Schritt e) umfasst zwei Varianten e) (i) und e) (ii) und zielt auf das Ausfällen wenigstens eines Fällungsprodukts aus der Mischung M3 - sofern Schritt d) durchgeführt worden ist - oder aus der Mischung M2 - wenn Schritt d) nicht durchgeführt worden ist - ab und zwar durch

(i) Zugabe wenigstens eines Sulfids zur Mischung M2 oder M3, vorzugsweise zur Mischung M2, unter Erhalt eines innerhalb der jeweiligen Mischung vorliegenden Fällungsprodukts N2i umfassend wenigstens Eisen (II)-Sulfid, oder durch

(ii) Erhöhen des pH-Werts der Mischung M2 oder M3, vorzugsweise der Mischung M3, auf einen Wert in einem Bereich von $>3,0$ bis $<7,0$ durch Zugabe wenigstens einer Base unter Erhalt eines innerhalb der jeweiligen Mischung vorliegenden Fällungsprodukts N2ii umfassend wenigstens Eisen (II)-Phosphat,

und Abtrennen des nach (i) erhaltenen wenigstens einen Fällungsprodukts N2i aus der Mischung M2 oder M3 unter Erhalt des abgetrennten Fällungsprodukts N2i und einer phosphathaltigen Mischung M4 oder

[0039] Abtrennen des nach (ii) erhaltenen wenigstens einen Fällungsprodukts N2ii aus der Mischung M2 oder M3 unter Erhalt des abgetrennten Fällungsprodukts N2ii und einer Mischung M5.

[0040] Vorzugsweise erfolgt die Zugabe wenigstens eines Sulfids in Schritt e) (i) zur Mischung M2, d.h. der optionale Schritt d) wird nicht durchgeführt wird, wobei jedoch in diesem Fall später vorzugsweise Schritt g) durchgeführt wird. Alternativ kann die Zugabe wenigstens eines Sulfids in Schritt e) (i) zur Mischung M3 erfolgen, d.h. der optionale Schritt d) wird durchgeführt, wobei jedoch in diesem Fall später vorzugsweise Schritt g) nicht durchgeführt wird.

[0041] Vorzugsweise wird in Schritt e) (ii) der pH-Wert der Mischung M3 erhöht, d.h. der optionale Schritt d) ist durchgeführt worden, wobei in diesem Fall später vorzugsweise Schritt g) nicht durchgeführt wird. Alternativ kann in Schritt e) (ii) der pH-Wert der Mischung M2 erhöht werden, d.h. der optionale Schritt d) ist nicht durchgeführt worden, wobei in diesem Fall später vorzugsweise Schritt g) durchgeführt wird.

[0042] Vorzugsweise wird in Schritt e) (i) wenigstens ein anorganisches Sulfid, noch bevorzugter wenigstens ein (Erd)alkalisulfid, eingesetzt, vorzugsweise in einer Menge, die mindestens äquimolar, optional auch übermolar, zur Menge der vorhandenen Eisen (II)-Ionen ist.

[0043] Vorzugsweise wird in Schritt e) (ii) der pH-Wert auf einen Wert in einem Bereich von 3,5 bis 6,5, noch bevorzugter von 4,0 bis 6,5, noch bevorzugter von 5,0 bis 6,0 erhöht.

[0044] Vorzugsweise enthält das nach Schritt e) (ii) erhaltene Fällungsprodukt N2ii Eisen (II)-Phosphat in einer Menge von wenigstens 30 Gew.-%, noch bevorzugter von wenigstens 40 Gew.-%, noch bevorzugter von wenigstens 50 Gew.-%, noch bevorzugter von wenigstens 60 Gew.-%, noch bevorzugter von wenigstens 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trockenmasse des Fällungsprodukts N2ii. Die Trockenmasse wird durch Trocknung bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

[0045] Vorzugsweise ist die wenigstens eine in einem oder mehreren der Schritte e) (ii) und f) (i) sowie f) (ii) eingesetzte Base ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxiden, Carbonaten und Mischungen davon, besonders bevorzugt ausgewählt aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Mischungen davon.

Schritt f)

[0046] Gemäß Schritt f), der zwei Varianten f) (i) und f) (ii) umfasst, wird eine Basenbehandlung durchgeführt, wobei

(i) wenigstens eine in wässriger Form vorliegende Base zum Fällungsprodukt N2ii umfassend wenigstens Eisen (II)-Phosphat unter Erhalt einer wässrigen Mischung M6 gegeben wird, bis ein pH-Wert von mindestens 7,0 oder höher erreicht ist, wobei nach Ende der Durchführung von Schritt f) (i) ein Fällungsprodukt N3 umfassend wenigstens Eisen (III)-Hydroxid, welches aus der Mischung M6 ausgefallen ist, unter Erhalt des abgetrennten Fällungsprodukts N3 und einer phosphathaltigen Mischung M8 von der Mischung M6 abgetrennt wird, oder

(ii) wenigstens eine Base zur phosphathaltigen Mischung M4 unter Erhalt einer phosphathaltigen Mischung M7 gegeben wird, bis ein pH-Wert von $\geq 6,0$ erreicht ist.

[0047] Vorzugsweise wird Schritt f) (i) in Anwesenheit und vorzugsweise unter Zuführung von Sauerstoff durchgeführt.

Optionaler Schritt g)

[0048] Der optionale Schritt g) ist die optionale Zugabe wenigstens eines Flockungsmittels zur Mischung M7 oder M8, vorzugsweise M7, und Entfernen des resultierenden Ausfallsprodukts aus/von der jeweiligen Mischung und Erhalt des abgetrennten Ausfallsprodukts und einer phosphathaltigen Mischung M9.

Optionaler Schritt i)

[0049] Vorzugsweise umfasst das erfindungsgemäße Verfahren einen weiteren optionalen Schritt i), in dem das in wenigstens einer der Mischungen M7, M8 oder M9 vorhandene phosphathaltige Produkt einer Phosphatausfällung unterworfen wird, vorzugsweise mittels wenigstens einer Magnesium-enthaltenden Verbindung und/oder einem Salz davon, besonders bevorzugt als Struvit, ausgefällt wird.

Bestimmungsmethoden

1. Bestimmung der Gesamtmenge an Phosphor

[0050] Die Gesamtmenge an gelöst vorliegendem Phosphor wird mittels einer im Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (VDLUFA-Methodenbuch, Band II.1.4. Auflage 1995) offenbarten Methode zur Bestimmung des Phosphates in Lösungen und Extrakten bestimmt (photometrisch als Vanadat-Molybdat). Bei Störungen durch Verunreinigungen (z.B. Trüb-

stoffe) wird zusätzlich der gebildete Farbstoff mit Methylisobutylketon extrahiert und anschließend photometrisch vermessen. Die bestimmte Menge an Phosphor kann als atomarer Phosphor, als Phosphat oder berechnet als P_2O_5 angegeben werden.

2. Bestimmung des pflanzenverfügbaren Anteils an Phosphor

[0051] Die Bestimmung erfolgt gemäß DIN EN 15920:2011-08 durch Bestimmung des Anteils an Zitronensäurelöslichen Phosphorverbindungen. Die bestimmte Menge an Phosphor kann als atomarer Phosphor, als Phosphat oder berechnet als P_2O_5 angegeben werden.

Beispiele

[0052] Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, sind jedoch nicht einschränkend auszulegen.

Beispiel 1:

[0053] Voreingedickter phosphorhaltiger Überschussschlamm, der aus einer Kläranlage stammt, wurde bereitgestellt. Der Schlamm wies eine Trockenmasse von 2,1 Gew.-% auf. Der Schlamm enthält zudem Eisen (III)-Ionen (Schritt a)): Dem Schlamm wurden zur Bindung des darin enthaltenen Phosphates ca. 1 g/l Eisen (III)-Chlorid, berechnet als Eisen zugegeben.

[0054] Ein Teil (20 l) des voreingedickten Überschussschlammes wurde mit 1,5 g/l Calciumsulfat ($CaSO_4 \times 2 H_2O$) versetzt und für 24 h bei Raumtemperatur in einem Rührkessel gelagert. Anschließend wurde die Hälfte des Inhalts des Kessels durch einen weiteren Teil (20 l) von „frischem“ voreingedickten Überschussschlamm ausgetauscht/verdrängt, der ebenfalls mit 1,5 g/l Calciumsulfat ($CaSO_4 \times 2 H_2O$) versetzt worden war, und die Mischung für 5 Minuten gerührt. Diese Vorgehensweise wurde noch zweimal wiederholt. Durch den partiellen Austausch reichern sich zur Durchführung einer Desulfurikation befähigte Bakterien (Sulfat-reduzierende Bakterien) an, was erkennbar an der Schwarzfärbung ist. Durch aus Sulfat entstehendem Sulfid (über die Bildung von Sulfit) als Reduktionsmittel werden die vorhandenen Eisen (III)-Ionen zu Eisen (II)-Ionen reduziert (Schritt b)), wobei ca. 80 Gew.-% aller ursprünglich vorhandenen Eisen (III)-Ionen zu Eisen (II)-Ionen reduziert worden sind.

[0055] Durch Zugabe von Schwefelsäure wurde ein pH-Wert von 2,0 eingestellt (Schritt c)). Es wurde eine Menge von 450 bis 500 mg/l an in der Mischung vorhandenem löslichen Phosphat bestimmt. Zum Vergleich: Wird der Schlamm ohne eine reduzierende Behandlung gemäß Schritt b) angesäuert,

erhält man einen Phosphatgehalt an löslichem Phosphat von nur 100 mg/l.

Beispiel 2:

[0056] Ausgefaulter phosphorhaltiger Schlamm einer Kläranlage, dem zur Phosphatbindung die 1,5 fache äquimolare Menge an Eisen (III)-Salz (bezogen auf darin enthaltenes Phosphat) und 2,5 g/l Calciumsulfat ($CaSO_4 \times 2 H_2O$) vor der Faulung zugesetzt worden waren, wurde mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2,0 angesäuert (Schritte a) bis c)). Vor der Ansäuerung wurde eine Menge von 37 mg/l an in der Mischung vorhandenem löslichen Phosphat bestimmt. Nach der Ansäuerung wurde eine Menge von 1131 mg/l an in der Mischung vorhandenem löslichen Phosphat (ortho-Phosphat) bestimmt. Das bei der Ansäuerung entweichende Kohlendioxid und der entweichende Schwefelwasserstoff wurden nicht aufgefangen.

[0057] Bei Bedarf kann der entweichende Schwefelwasserstoff aufgefangen werden und bei leichter Erhöhung des pH-Werts (bis ca. pH 3,0) wieder zurückgeleitet werden, um gegebenenfalls vorhandene Schwermetallsulfide (z.B. Blei-, Cadmium- und/oder Kupfersulfid) auszufällen. Danach wurde der Schlamm ohne Flockungsmittel durch Zentrifugation abgetrennt.

[0058] In einem Liter des Zentrifugenüberstandes wurde der pH-Wert der erhaltenen Mischung durch Zugabe von Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,0 angehoben, bis der Gehalt von löslichem ortho-Phosphat in der Mischung auf 86 mg/l abgesunken war (Schritt e) (ii)). Das entstandene Fällungsprodukt (N2ii) umfassend wenigstens Eisen (II)-Phosphat wurde durch Zentrifugation abgetrennt. Die optionale Verwertung des Zentrifugenüberstands wird nachstehend unterhalb von Tabelle 1 beschrieben.

[0059] Das abgetrennte Fällungsprodukt enthaltend Eisen (II)-Phosphat (entspricht 1,05 g Phosphat) wurde mit 40 ml 1 NaOH versetzt und auf 200 mL mit Wasser aufgefüllt. Der pH-Wert lag zunächst bei 12 und sank dann auf ca. pH 10 ab. Unter Sauerstoffzehrung entstand so eine rostbraune Suspension. Zu den in nachfolgender Tabelle 1 dargestellten Zeitpunkten wurden Proben entnommen und für 10 Minuten zentrifugiert, um das Fällungsprodukt N3 umfassend Eisen (III)-Hydroxid von der zurückbleibenden Mischung abzutrennen, welche wasserlösliches, pflanzenverfügbares Phosphat beinhaltet (Schritt f) (i)). Das Fällungsprodukt N3 wurde dabei dreimal mit Wasser ausgewaschen und die Waschlösungen dem Zentrifugat hinzugefügt. Der Gehalt an gelöstem Phosphat im Zentrifugat ist in nachfolgender Tabelle 1 dargestellt. Es konnten insgesamt 80 % des Phosphates als schwermetallarme Lösung gewonnen werden.

Tabelle 1:

Zeit	ortho-Phosphat (mg)
15 min	543
1 h	688
2 h	857
3 h	814
5 h	902
7 h	962
13 h	965

[0060] Die angegebenen Werte in mg beziehen sich jeweils auf 1 Liter des eingesetzten Materials.

[0061] Bei Bedarf kann der Zentrifugenüberstand nach Abtrennung des Fällungsprodukts N2ii dahingehend weiterverarbeitet werden, dass daraus phosphatarmes Eisen (II)-Hydroxid (40 % des gesamten Eisengehaltes der Mischung) durch die Zugabe von 30 ml 1 M NaOH ausgefällt werden kann. Das gewonnene Eisen-(II)-Hydroxid kann als Bindemittel für Schwefelwasserstoff genutzt werden, so dass das gebildete Eisen (II)-Sulfid anschließend zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff genutzt werden kann. Eine weitere Möglichkeit der Verwendung der Eisen (II)-Salze ist die Rückführung in den Belebtschlamm. Durch die Belüftung kommt es darin dann zur Bildung von Eisen (III)-Salzen, die wiederum Phosphat binden können.

Beispiel 3:

[0062] 20 L eines phosphorhaltigen Faulschlammes aus einer Kläranlage, der Eisen (III)-Ionen enthalten hat (die Eisen (III)-Zugabe ist zur Fällung von Phosphat erfolgt), die mittels 1,5 g/l Calciumsulfat ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) wie innerhalb von Beispiel 1 beschrieben zu Eisen (II)-Ionen reduziert worden sind, wurde mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2,0 angesäuert (Schritte a) bis c)). Dann wurde ein Flockungsmittel hinzugegeben und die gewonnenen Flocken wurden durch Dekantieren abgetrennt (Schritt d)). Nach der Ansäuerung wurde eine Menge von 2041 mg/l an in der Mischung vorhandenem löslichen Phosphat (ortho-Phosphat) bestimmt (Gesamtphosphatgehalt lag bei 2146 mg/l, berechnet als Phosphat). Das bei der Ansäuerung entweichende Kohlendioxid und der entweichende Schwefelwasserstoff wurden nicht aufgefangen.

[0063] Danach wurde in einem Liter der pH-Wert der erhaltenen Mischung durch Zugabe von Natronlauge (1M NaOH) auf einen pH-Wert von pH 6,0 angehoben, bis kein Fällungsprodukt mehr gebildet wurde (Schritt e) (ii)). Das Fällungsprodukt (N2ii) wurde durch Zentrifugation abgetrennt. Der ortho-Phos-

phatgehalt des Zentrifugats betrug noch 463 mg/l. Grund hierfür war, dass ursprünglich zu wenig Eisen (III)-Ionen vorhanden gewesen sind, weswegen zu wenig Eisen (II)-Ionen gebildet worden sind. Das restliche gelöste ortho-Phosphat kann in diesem Fall als Struvit (Magnesiumammoniumphosphat) aus dem Zentrifugat gefällt werden. Das abgetrennte Fällungsprodukt (entspricht 1578 mg Phosphat) enthaltend Eisen (II)-Phosphat wurde mit einer stöchiometrischen Menge an wässriger NaOH versetzt. Der pH-Wert von 12 sank dabei auf pH 10,3 ab. Unter Sauerstoffzehrung entstand so eine rostbraune Suspension. Dann wurde zentrifugiert, um das Fällungsprodukt N3 umfassend Eisen (III)-Hydrotioxid von der zurückbleibenden Mischung abzutrennen, welche wasserlösliches, pflanzenverfügbares Phosphat beinhaltet (Schritt f) (i)). Die Phosphatausbeute betrug 66%.

Beispiel 4:

[0064] Beispiel 4 liegt der gemäß Beispiel 1 durch die Schritte a) bis c) behandelte Überschussschlamm zugrunde, der im letzten Schritt c) mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2,0 angesäuert worden ist. Das bei der Ansäuerung entstandene entweichende Kohlendioxid mitsamt H_2S wurde nicht aufgefangen.

[0065] Im Anschluss wurde der pH-Wert unter Zugabe von Natriumsulfid in mindestens äquimolarer Menge (auch Einsatz einer leicht übermolaren Menge ist möglich), bezogen auf die Konzentration an Eisen (II)-Ionen in der Lösung, angehoben. Der resultierende pH-Wert lag in einem Bereich von 2,1 bis 4,0. Das entstandene sedimentierte Fällungsprodukt (N2i) umfassend wenigstens Eisen (II)-Sulfid, aber auch Schlamm, wurde nach ca. 15 Minuten abgetrennt (Schritt e) (i)).

[0066] Der pH-Wert der zurückbleibenden Mischung wurde auf einen pH-Wert in einem Bereich von 6,0 bis 8,0 angehoben (Schritt f) (ii)).

[0067] Dann wurde ein Flockungsmittel hinzugegeben und die gewonnenen Flocken wurden durch Dekantieren abgetrennt (Schritt g)). Im Überstand (Mischung M9) befanden sich 410 - 422 mg/l lösliches Phosphat, das in einem nachfolgenden Schritt ausgefällt werden kann, z.B. als Struvit.

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

- WO 9506004 A1 [0005]
- DE 102018111145 A1 [0005]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN EN 15920:2011-08 [0023, 0051]

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Gewinnung eines phosphathaltigen Produkts aus einem phosphorhaltigen Substrat umfassend wenigstens die Schritte a) bis c), e), f) und optional d) und/oder g), nämlich

- a) Bereitstellen eines in einem wässrigen Medium vorliegenden phosphorhaltigen Substrats, wobei das wässrige Medium neben dem phosphorhaltigen Substrat zudem wenigstens Eisen (III)-Ionen enthält,
- b) Reduktion von zumindest einem Teil der im wässrigen Medium vorliegenden Eisen (III)-Ionen zu Eisen (II)-Ionen mittels wenigstens eines Reduktionsmittels unter Erhalt einer Mischung M1,
- c) Zugabe wenigstens einer Säure zur Mischung M1, wobei die resultierende Mischung M2 nach deren Zugabe einen pH-Wert von $\leq 3,0$ aufweist, und optionales Abtrennen von gegebenenfalls durch die Säurezugabe entstandenem Fällungsprodukt N1 von der Mischung M2,
- d) optionale Zugabe wenigstens eines Flockungsmittels zur Mischung M2 und Entfernen des resultierenden Ausfallsprodukts aus/von der Mischung M2 und Erhalt des abgetrennten Ausfallsprodukts und einer Mischung M3,
- e) Ausfällen wenigstens eines Fällungsprodukts aus der Mischung M3 - sofern Schritt d) durchgeführt worden ist - oder aus der Mischung M2 - wenn Schritt d) nicht durchgeführt worden ist - durch
 - (i) Zugabe wenigstens eines Sulfids zur Mischung M2 oder M3, vorzugsweise zur Mischung M2, unter Erhalt eines innerhalb der jeweiligen Mischung vorliegenden Fällungsprodukts N2i umfassend wenigstens Eisen (II)-Sulfid, oder durch
 - (ii) Erhöhen des pH-Werts der Mischung M2 oder M3, vorzugsweise der Mischung M3, auf einen Wert in einem Bereich von $>3,0$ bis $<7,0$ durch Zugabe wenigstens einer Base unter Erhalt eines innerhalb der jeweiligen Mischung vorliegenden Fällungsprodukts N2ii umfassend wenigstens Eisen (II)-Phosphat, und Abtrennen des nach (i) erhaltenen wenigstens einen Fällungsprodukts N2i aus der Mischung M2 oder M3 unter Erhalt des abgetrennten Fällungsprodukts N2i und einer phosphathaltigen Mischung M4 oder Abtrennen des nach (ii) erhaltenen wenigstens einen Fällungsprodukts N2ii aus der Mischung M2 oder M3 unter Erhalt des abgetrennten Fällungsprodukts N2ii und einer Mischung M5,
- f) Durchführung einer Basenbehandlung, wobei
 - (i) wenigstens eine in wässriger Form vorliegende Base zum Fällungsprodukt N2ii umfassend wenigstens Eisen (II)-Phosphat unter Erhalt einer wässrigen Mischung M6 gegeben wird, bis ein pH-Wert von mindestens 7,0 oder höher erreicht ist, wobei nach Ende der Durchführung von Schritt f) (i) ein Fällungsprodukt N3 umfassend wenigstens Eisen (III)-Hydroxid, welches aus der Mischung M6 ausgefallen ist, unter Erhalt des abgetrennten Fällungsprodukts N3 und einer phosphathaltigen Mischung

M8 von der Mischung M6 abgetrennt wird, oder (ii) wenigstens eine Base zur phosphathaltigen Mischung M4 unter Erhalt einer phosphathaltigen Mischung M7 gegeben wird, bis ein pH-Wert von $\geq 6,0$ erreicht ist, und

g) optionale Zugabe wenigstens eines Flockungsmittels zur Mischung M7 oder M8, vorzugsweise M7, und Entfernen des resultierenden Ausfallsprodukts aus/von der jeweiligen Mischung und Erhalt des abgetrennten Ausfallsprodukts und einer phosphathaltigen Mischung M9, wobei die nach Abtrennung des Fällungsprodukts N3 gemäß Schritt f) (i) zurückbleibende phosphathaltige Mischung M8 das phosphathaltige Produkt darstellt, welches durch das Verfahren gewonnen wird, oder die nach Schritt f) (ii) erhaltene phosphathaltige Mischung M7 oder die nach Durchführung des optionalen Schritts g) erhaltene phosphathaltige Mischung M9 das phosphathaltige Produkt darstellt, welches durch das Verfahren gewonnen wird.

2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das phosphathaltige Produkt zumindest teilweise in pflanzenverfügbarer Form vorliegenden Phosphor enthält, wobei in pflanzenverfügbarer Form vorliegender Phosphor einer in einer wässrigen Lösung enthaltend 2 Gew.-% Zitronensäure löslichen Form des Phosphors entspricht, vorzugsweise bestimmt gemäß DIN EN 15920:2011-08, wobei vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% an Phosphor, bezogen auf die Gesamtmenge an gewonnenen Phosphor, in pflanzenverfügbarer Form vorliegen.

3. Das Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem phosphorhaltigen Substrat um phosphorhaltige Biomasse, vorzugsweise um einen Schlamm aus der Abwasserbehandlung, noch bevorzugter um Primärschlamm, Überschussschlamm oder Faulschlamm oder eine Mischung davon handelt.

4. Das Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Reduktionsmittel in Schritt b) bereits in im Schritt a) bereitgestellten wässrigen Medium vorliegt und/oder das Reduktionsmittel oder eine Vorstufe des Reduktionsmittels, aus der in situ im wässrigen Medium das Reduktionsmittel gebildet wird, vor der Durchführung von Schritt b) dem wässrigen Medium hinzugegeben wird.

5. Das Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Reduktionsmittel in Schritt b) ausgewählt ist aus der Gruppe aus schwefelhaltigen und stickstoffhaltigen Reduktionsmitteln und Mischungen davon, vorzugsweise ausgewählt ist aus schwefelhaltigen Reduktionsmitteln, wobei die schwefelhaltigen Reduktionsmittel vorzugsweise

ausgewählt sind aus Sulfiden, besonders bevorzugt Ammoniumsulfid und/oder (Erd)alkalisulfiden, und wobei die stickstoffhaltigen Reduktionsmittel vorzugsweise ausgewählt sind aus Hydroxylaminen und Hydrazinen oder Mischungen davon, oder das Reduktionsmittel in Schritt b) in situ im wässrigen Medium aus einer vorzugsweise schwefelhaltigen Vorstufe davon, vorzugsweise aus einer oxidierten Form davon, gebildet wird, wobei eine solche Vorstufe des Reduktionsmittels vorzugsweise ein Sulfat ist, besonders bevorzugt ein im wässrigen Medium lösliches Sulfat, ganz besonders bevorzugt ein (Erd)alkalisulfat, insbesondere Calciumsulfat und/oder Natriumsulfat, wobei die Vorstufe vorzugsweise durch Desulfurikation mittels im wässrigen Medium ebenfalls vorliegender Bakterien zu entsprechenden daraus erhältlichen Reduktionsmitteln, insbesondere Sulfiden, hergestellt werden, vorzugsweise durch eine Reduktion unter Einsatz der Bakterien.

6. Das Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil an Eisen (II)-Ionen nach der Durchführung von Schritt b) wenigstens 30 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht aller im wässrigen Medium vorhandenen Eisen-Ionen (Eisen (II)- und Eisen (III)-Ionen).

7. Das Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Schritt c) nicht unter Anwesenheit und/oder Zuführung von Sauerstoff durchgeführt wird.

8. Das Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der pH-Wert in Schritt c) $\leq 2,5$, vorzugsweise $\leq 2,0$, ist, und/oder wenigstens eine anorganische Säure, vorzugsweise wenigstens Schwefelsäure, eingesetzt wird.

9. Das Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt c) entstehende Gase, vorzugsweise wenigstens Kohlendioxid und/oder Schwefelwasserstoff, aufgefangen werden, wobei wenigstens der aufgefangene Schwefelwasserstoff nach erfolgter Erhöhung des pH-Werts gemäß Schritt e) (ii) und/oder f) (ii) gegebenenfalls wieder zurückgeführt werden kann, insbesondere zur Ausfällung gegebenenfalls darin vorhandener Schwermetallionen in wenigstens einem weiteren dazwischengeschalteten Verfahrensschritt.

10. Das Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zugabe wenigstens eines Sulfids in Schritt e) (i) zur Mischung M2 erfolgt, d.h. der optionale Schritt d) nicht durchgeführt wird, wobei jedoch in diesem Fall

später vorzugsweise Schritt g) durchgeführt wird, und/oder dass in Schritt e) (ii) der pH-Wert der Mischung M3 erhöht wird, d.h. der optionale Schritt d) durchgeführt worden ist, wobei in diesem Fall später vorzugsweise Schritt g) nicht durchgeführt wird.

11. Das Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt e) (i) wenigstens ein anorganisches Sulfid, noch bevorzugter wenigstens ein (Erd)alkalisulfid, eingesetzt wird, vorzugsweise in einer Menge, die mindestens äquimolar zur Menge der vorhandenen Eisen (II)-Ionen ist, und/oder dass in Schritt e) (ii) der pH-Wert auf einen Wert in einem Bereich von 3,5 bis 6,5, noch bevorzugter von 4,0 bis 6,5, noch bevorzugter von 5,0 bis 6,0 erhöht wird.

12. Das Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das nach Schritt e) (ii) erhaltene Fällungsprodukt N2ii Eisen (II)-Phosphat in einer Menge von wenigstens 30 Gew.-% umfasst, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trockenmasse des Fällungsprodukts N2ii.

13. Das Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Schritt f) (i) in Anwesenheit und vorzugsweise unter Zuführung von Sauerstoff durchgeführt wird.

14. Das Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wenigstens eine in einem oder mehreren der Schritte e) (ii) und f) (i) sowie f) (ii) eingesetzte Base ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydroxiden, Carbonaten und Mischungen davon, vorzugsweise ausgewählt ist aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Mischungen davon.

15. Das Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in wenigstens einer der Mischungen M7, M8 oder M9 vorhandene phosphathaltige Produkt einem weiteren Schritt i) unterworfen wird, der eine Phosphatausfällung beinhaltet, vorzugsweise mittels wenigstens einer Magnesium-enhaltenden Verbindung und/oder einem Salz davon, besonders bevorzugt als Struvit ausgefällt wird.

Es folgen keine Zeichnungen