



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |           |                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b><br><br><b>B03D 1/01, 1/004, 1/02</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <b>A1</b> | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/06935</b><br><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 15. April 1993 (15.04.93)                                                            |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP92/02224<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. September 1992 (25.09.92)<br><br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>P 41 33 063.3      4. Oktober 1991 (04.10.91)      DE<br><br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).<br><br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> SCHRECK, Berthold [DE/DE]; Mauerstraße 26, D-4000 Düsseldorf 30 (DE). KÖSTER, Rita [DE/DE]; Taubenstraße 7, D-4000 Düsseldorf 30 (DE).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |           | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| <b>(54) Title:</b> METHOD OF PRODUCING IRON-ORE CONCENTRATES BY FROTH FLOTATION<br><br><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EISENERZKONZENTRATEN DURCH FLOTATION<br><br><b>(57) Abstract</b><br><br>Described is a method of producing iron-ore concentrates by the flotation washing of iron ore using as the collector mixtures containing (a) at least one ether amine of the formula (I): $R^1O-[C_nH_{2n}]_y-NH-[C_mH_{2m}-NH]_xH$ , in which $R^1$ is a straight-chain or branched-chain aliphatic hydrocarbon group with 6 to 22 carbon atoms and 0, 1, 2 or 3 double bonds; n and m, independently of each other, are the numbers 1, 2 or 3; x is 0 or the number 1, 2 or 3; and y is 2 or 3; and (b) at least one other anionic and/or non-ionic collector.<br><br><b>(57) Zusammenfassung</b><br><br>Eisenerzkonzentrate lassen sich durch flotative Aufreinigung von Eisenerzen herstellen, wenn man als Sammler Gemische enthaltend (a) mindestens ein Etheramin der Formel (I): $R^1O-[C_nH_{2n}]_y-NH-[C_mH_{2m}-NH]_xH$ , in der $R^1$ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n und m unabhängig von einander für die Zahlen 1, 2 oder 3, x für 0 oder die Zahlen 1, 2 oder 3 und y für 2 oder 3 steht, und (b) mindestens einen weiteren anionischen und/oder nichtionischen Sammler einsetzt. |           |                                                                                                                                                                                                                 |

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich                     | FI | Finnland                          | MR | Mauritanien                    |
| AU | Australien                     | FR | Frankreich                        | MW | Malawi                         |
| BB | Barbados                       | GA | Gabon                             | NL | Niederlande                    |
| BE | Belgien                        | GB | Vereinigtes Königreich            | NO | Norwegen                       |
| BF | Burkina Faso                   | GN | Guinea                            | NZ | Neuseeland                     |
| BG | Bulgarien                      | GR | Griechenland                      | PL | Polen                          |
| BJ | Benin                          | HU | Ungarn                            | PT | Portugal                       |
| BR | Brasilien                      | IE | Irland                            | RO | Rumänien                       |
| CA | Kanada                         | IT | Italien                           | RU | Russische Föderation           |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | JP | Japan                             | SD | Sudan                          |
| CG | Kongo                          | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CH | Schweiz                        | KR | Republik Korea                    | SK | Slowakischen Republik          |
| CI | Côte d'Ivoire                  | LI | Liechtenstein                     | SN | Senegal                        |
| CM | Kamerun                        | LK | Sri Lanka                         | SU | Soviet Union                   |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TD | Tschad                         |
| CZ | Tschechischen Republik         | MC | Monaco                            | TG | Togo                           |
| DE | Deutschland                    | MG | Madagaskar                        | UA | Ukraine                        |
| DK | Dänemark                       | ML | Mali                              | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| ES | Spanien                        | MN | Mongolei                          | VN | Vietnam                        |

- 1 -

## Verfahren zur Herstellung von Eisenerzkonzentraten durch Flotation

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Eisenerzkonzentraten durch Flotation von Eisenerzen, bei dem man als Sammler Gemische von speziellen Etheraminen mit anionischen und/oder nichtionischen Sammlern einsetzt.

### Stand der Technik

Eisenerze finden sich in der Natur vorzugsweise in Form von Oxiden, unter denen Magnetit, Hämatit, Martit, Limonit und Goethit die bekanntesten sind. Als Verunreinigungen enthalten diese hauptsächlich Silicate, insbesondere Quarz sowie Anteile an Phosphor- und Schwefelverbindungen. Für die Herstellung von qualitativ hochwertigem Stahl ist es erforderlich, die genannten Verunreinigungen möglichst weitgehend aus den Eisenerzen zu entfernen, wobei man sich in der Regel der Flotation bedient.

Üblicherweise wird hierzu das Eisenerz zunächst zerkleinert und trocken, vorzugsweise aber naß vermahlen und in Wasser

- 2 -

suspendiert. Im Anschluß wird ein Sammler, häufig in Verbindung mit weiteren Reagenzien, zu denen Schäumer, Regler, Drücker (Desaktivatoren) und/oder Beleber (Aktivatoren) gehören, zugegeben, der die Abtrennung der Wertminerale von den Gangartmineralien des Erzes bei der anschließenden Flotation unterstützt. Bevor in die Suspension Luft eingeblasen wird, um an ihrer Oberfläche Schaum zu erzeugen und die Flotation in Gang zu setzen, läßt man diese Reagenzien üblicherweise eine gewisse Zeit auf das feingemahlene Erz einwirken (Konditionieren). Der Sammler bewirkt eine Hydrophobierung der Oberfläche der im Eisenerz enthaltenen Verunreinigungen, so daß ein Anhaften dieser Minerale an den während der Belüftung gebildeten Gasblasen stattfindet. Die Hydrophobierung der Mineralbestandteile erfolgt hierbei selektiv in der Weise, daß die Gangart ausflotiert wird und das Konzentrat als Rückstand verbleibt (indirekte Flotation).

Bei der flotativen Aufbereitung von Eisenerzen werden als Sammler bevorzugt aminische Verbindungen eingesetzt. Diesen kommt die Aufgabe zu, an der Oberfläche der Verunreinigungen möglichst selektiv zu adsorbieren, um eine hohe Abreicherung dieser unerwünschten Bestandteile im Flotationskonzentrat sicherzustellen. Außerdem sollen die Sammler einen tragfähigen, aber nicht zu stabilen Flotationsschaum entwickeln.

Aus der Patentschrift US 4,168,227 ist ein Verfahren zur Entfernung von Silicatverunreinigungen aus Eisenerzen bekannt, bei dem als Sammler Alkylamine, Alkylendiamine und Etheramine eingesetzt werden.

In der Australischen Patentschrift AU 86/53 766 wird vorgeschlagen, die flotative Abtrennung von Silicaten und Phosphaten aus Eisenerzen mit Hilfe von Sammlergemischen enthaltend Etheramine und Ethercarbonsäureamide vorzunehmen.

Die Verwendung von anionischen Tensiden als Sammler oder Co-Sammler in der Flotation von nichtsulfidischen Erzen ist aus einer Vielzahl von Veröffentlichungen bekannt. Beispiele hierzu sind Alkylphosphate und Alkyletherphosphate [Erzmetall 30, 505 (1977)], Ethercarbonsäuren [DE 22 37 359 A1], Sulfo-succinamide und Succinamate [US 4,206,045; US 4,309,282 und US 4,139,481] sowie Alkylasparaginsäuren [EP 0 270 018 A1].

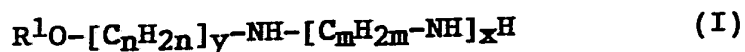
Die flotative Reinigung von Eisenerzen zu Konzentraten, die den steigenden Qualitätsansprüchen der Industrie genügen, stellt jedoch nach wie vor ein technisches Problem dar. Insbesondere mangelt es an Sammlersystemen, mit deren Hilfe sich Eisenerzkonzentrate herstellen lassen, die Phosphorgehalte von weniger als 0,015 Gew.-% aufweisen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein verbessertes Flotationsverfahren zur Herstellung von Eisenerzkonzentraten zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Eisenerzkonzentraten durch Flotation, bei dem man gemahlenes Eisenerz mit Wasser zu einer Suspension mischt, in die Suspension in Gegenwart eines Reagenziensystems Luft einleitet und den entstandenen Schaum zusammen mit den darin flo-  
tierten Feststoffen abtrennt, das sich dadurch auszeichnet, daß man als Sammler Gemische enthaltend

- a) mindestens ein Etheramin der Formel (I),



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n und m unabhängig voneinander für die Zahlen 1, 2 oder 3, x für 0 oder die Zahlen 1, 2 oder 3 und y für 2 oder 3 steht, und

- b) mindestens einen weiteren anionischen und/oder nichtionischen Sammler

einsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß einzusetzenden Sammlergemische selektiv Phosphorverunreinigungen aus Eisenerzen entfernen können und dabei die kationische Flotation der Silicate nicht negativ beeinflussen. Die Erfindung schließt dabei die Erkenntnis ein, daß Phosphor-

und Silicatflotation sowohl separat als auch in einem Schritt durchgeführt werden können. Insbesondere wurde gefunden, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Konzentrate Phosphorgehalte von weniger als 0,015 Gew.-% - bezogen auf das Konzentrat - aufweisen.

Etheramine der Formel (I) stellen bekannte Verbindungen dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie zugänglich sind. Üblicherweise geht man zu ihrer Herstellung von Fettalkoholsulfaten aus, die in Gegenwart von Alkalihydroxiden bei Temperaturen von ca. 180°C mit Alkanolaminen oder Aminoalkylalkanolaminen umgesetzt werden, wobei als Nebenprodukt Alkalisulfat gebildet wird [DE 35 04 242 A1].

Als Ausgangsstoffe für die erfindungsgemäß zu verwendenden Etheramine kommen Fettalkoholsulfate auf Basis von gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen sowie primäre Amine bzw. Diamine in Betracht. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Octylsulfat, Decylsulfat, Laurylsulfat, Myristylsulfat, Cetyl-sulfat, Stearyl-sulfat, Oleylsulfat, Elaidylsulfat, Petroselinylsulfat, Linolylsulfat, Linolenylsulfat, Arachylsulfat, Gadoleylsulfat, Behenylsulfat und Erucylsulfat mit Methanolamin, Ethanolamin, n-Propanolamin, i-Propanolamin, Aminoethylethanolamin, Aminoethylpropanolamin, Aminopropylethanolamin und Aminopropylpropanolamin. Wie in der Fettchemie üblich, können auch Sulfate auf Basis technischer Fettalkoholschnitte mit den genannten Aminen zur Reaktion gebracht werden. Bevorzugt sind Etheramine der Formel (I), in der R<sup>1</sup> für einen Alkylrest mit 6 bis 18, insbesondere 8 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

Unter anionischen Sammlern sind im Sinne der Erfindung Aniontenside vom Typ der Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfosuccinate, Alkylsulfosuccinamate, Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfonate, Petrolsulfonate, Acyl-lactylate, Sarcoside, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylasparaginsäuren und Ethercarbonsäuren zu verstehen. Bei allen diesen anionischen Tensiden handelt es sich um bekannte Verbindungen, deren Herstellung - sofern nicht anders angegeben - z.B. in J.Falbe, U.Hasserodt (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, Thieme Verlag, Stuttgart, 1978 oder J.Falbe (ed.) "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1986 beschrieben ist.

Als Fettsäuren kommen hier vor allem die aus pflanzlichen oder tierischen Fetten und Ölen, beispielsweise durch Fettspaltung und gegebenenfalls Fraktionierung und/oder Trennung nach dem Umnetzverfahren, gewonnenen geradkettigen Fettsäuren der Formel (II) in Betracht,



in der  $R^2$  für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und Y für ein Alkali-, Erdalkalimetall oder einen Ammoniumrest steht. Eine besondere Bedeutung kommt hierbei den Natrium- und Kaliumsalzen der Öl- und der Tallölfettsäure zu.

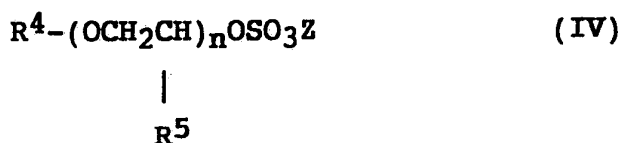
Als Alkylsulfate eignen sich die wasserlöslichen Salze von Schwefelsäurehalbestern von Fettalkoholen der Formel (III),





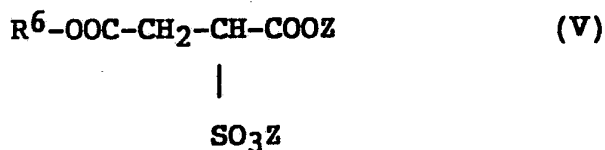
in der  $R^3$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und Z für ein Alkalimetall oder einen Ammoniumrest steht.

Als Alkylethersulfate eignen sich die wasserlöslichen Salze von Schwefelsäurehalbestern von Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (IV),



in der  $R^4$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^5$  für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 15 steht und Z die oben angegebene Bedeutung besitzt.

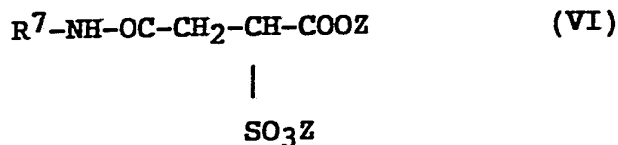
Als Alkylsulfosuccinate eignen sich Sulfobernsteinsäuremonoester von Fettalkoholen der Formel (V),



in der  $R^6$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und Z die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Als Alkylsulfosuccinamate eignen sich Sulfobernsteinsäuremonoamide von Fettaminen der Formel (VI),

- 8 -



in der  $\text{R}^7$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und Z die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Als Alkylbenzolsulfonate eignen sich Substanzen der Formel (VII),



in der  $\text{R}^8$  für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 16, vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatomen steht und Z die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Als Alkansulfonate eignen sich Substanzen der Formel (VIII),



in der  $\text{R}^9$  für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und Z die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Als Petrolsulfonate eignen sich Substanzen, die man durch Umsetzung von Schmierölfraktionen mit Schwefeltrioxid oder Oleum und anschließende Neutralisation mit Natronlauge erhält. Hier kommen insbesondere solche Produkte in Betracht, in denen die Kohlenwasserstoffreste überwiegend Kettenlängen von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisen.

Als Acyllactylate eignen sich Substanzen der Formel (IX),



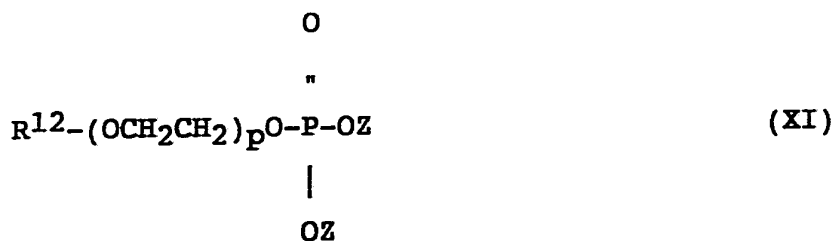
in der  $\text{R}^{10}$  für einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder alicyclischen, gegebenenfalls mit Hydroxylgruppen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 23 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht und Z die oben angegebene Bedeutung besitzt. Die Herstellung und Verwendung der Acyllactylate in der Flotation ist in der Deutschen Patentanmeldung DE 32 38 060 A1 beschrieben.

Als Sarcoside eignen sich Substanzen der Formel (X),

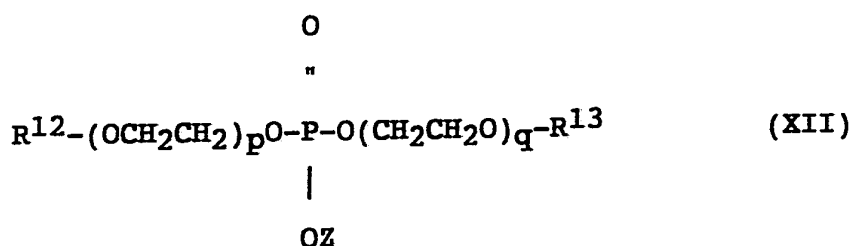


in der  $\text{R}^{11}$  für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

Als Alkylphosphate und Alkyletherphosphate eignen sich Substanzen der Formeln (XI) und (XII),



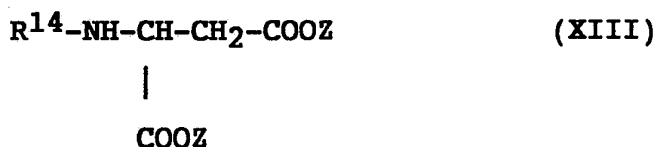
und



in der  $\text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13}$  unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $p$  und  $q$  im Falle der Alkylphosphate für 0, im Falle der Alkyletherphosphate für Zahlen von 1 bis 15 stehen und  $Z$  die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Werden die Etheramine im Sinne der Erfindung im Gemisch mit Alkylphosphaten oder Alkyletherphosphaten eingesetzt, können die Phosphate als Mono- oder Diphosphate vorliegen. Vorzugsweise werden in diesem Fall Gemische aus Mono- und Dialkylphosphaten eingesetzt, wie sie bei der technischen Herstellung solcher Verbindungen anfallen.

Unter Alkylasparaginsäuren sind Verbindungen der Formel (XIII) zu verstehen,



in der  $R^{14}$  für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht und Z die oben angegebene Bedeutung besitzt.

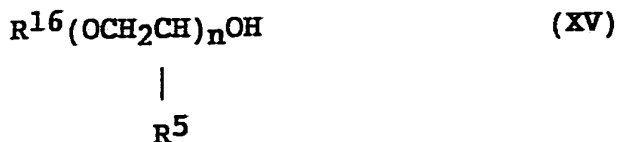
Als Ethercarbonsäuren kommen schließlich Verbindungen der Formel (XIV) in Betracht,



in der  $R^{15}$  für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht und Z die oben angegebene Bedeutung besitzt.

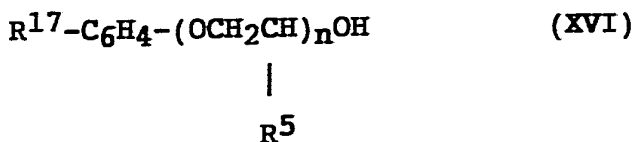
Unter nichtionischen Sammlern sind im Sinne der Erfindung Niotenside vom Typ der Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, Mischether, Hydroxymischether und Alkylglykoside zu verstehen. Bei allen diesen nichtionischen Tensiden handelt es sich um bekannte Verbindungen, deren Herstellung - sofern nicht anders angegeben - z.B. in J.Falbe, U.Hasserodt (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, Thieme Verlag, Stuttgart, 1978 oder J.Falbe (ed.) "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1986 beschrieben ist.

Als Fettalkoholpolyglycolether eignen sich Anlagerungsprodukte von durchschnittlich n Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, die der Formel (XV) folgen,



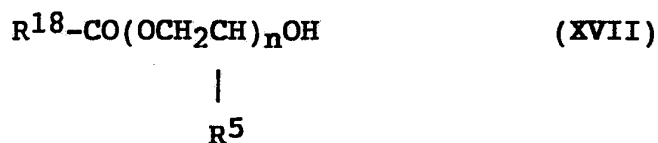
in der  $\text{R}^{16}$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^5$  für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 15 steht.

Als Alkylphenolpolyglycolether eignen sich Anlagerungsprodukte von durchschnittlich n Mol Ethylen- und/oder Propylen-glycol an Alkylphenole, die der Formel (XVI) folgen,



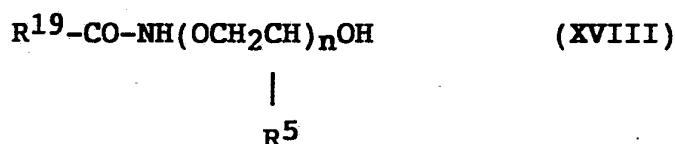
in der  $\text{R}^{17}$  für einen Alkylrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen steht und  $\text{R}^5$  und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Als Fettsäurepolyglycolester eignen sich Anlagerungsprodukte von durchschnittlich n Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettsäuren, die der Formel (XVII) folgen,



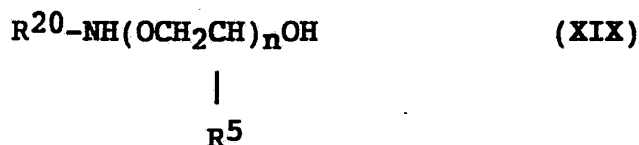
in der  $\text{R}^{18}$  für einen aliphatischen Kohlenstoffrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht und  $\text{R}^5$  und  $n$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Als Fettsäureamidpolyglycolether eignen sich Anlagerungsprodukte von durchschnittlich  $n$  Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettsäureamide, die der Formel (XVIII) folgen,



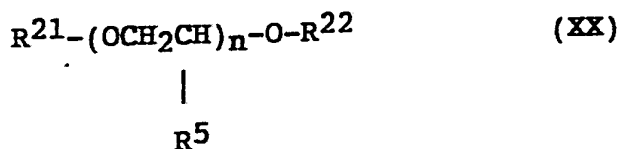
in der  $\text{R}^{19}$  für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht und  $\text{R}^5$  und  $n$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Als Fettaminpolyglycolether eignen sich Anlagerungsprodukte von durchschnittlich  $n$  Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fett-amine, die der Formel (XIX) folgen,



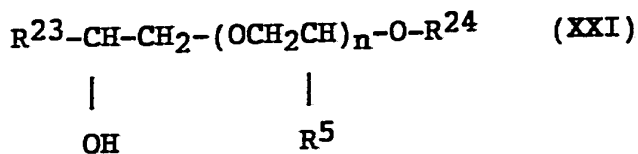
in der  $\text{R}^{20}$  für einen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht und  $\text{R}^5$  und  $n$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Als Mischether eignen sich Umsetzungsprodukte von Fettalkoholpolyglycolethern mit Alkylchloriden der Formel (XX),



in der  $\text{R}^{21}$  für einen aliphatischen Kohlenstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen,  $\text{R}^{22}$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest steht und  $\text{R}^5$  und  $n$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Als Hydroxymischether eignen sich Substanzen der Formel (XXI),



in der  $\text{R}^{23}$  für einen Alkylrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^{24}$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest steht und  $\text{R}^5$  und  $n$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. Die Herstellung der Hydroxymischether ist in der Deutschen Patentanmeldung DE 37 23 323 A1 beschrieben.



Als Alkylglykoside eignen sich Substanzen der Formel (XXII),



in der G ein Symbol für eine Glykose-Einheit darstellt, die sich von einem Zucker mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen ableitet, x für eine Zahl zwischen 1 und 10 und  $R^{25}$  für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Vorzugsweise steht G für eine Glucoseeinheit und x für Zahlen von 1,1 bis 1,6. Die Herstellung der Alkylglykoside ist beispielsweise in der Deutschen Patentanmeldung DE 37 23 826 A1 beschrieben.

Die Gemische der Etheramine mit den anionischen und/oder nichtionischen Sammlern können einen Gehalt von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% der Etheramine aufweisen. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden mit Gemischen erzielt, die neben Etheraminen Fettsäuren, Alkylasparaginsäuren und/oder Ethercarbonsäuren beziehungsweise Alkylsulfosuccinamate, Alkylphosphate und/oder Alkyletherphosphate enthalten.

Zur Erzielung wirtschaftlich brauchbarer Ergebnisse bei der Flotation von Eisenerz muß das Sammlergemisch in einer gewissen Mindestmenge eingesetzt werden. Es darf aber auch eine Höchstmenge nicht überschritten werden, da sonst die Schaumbildung zu stark wird und die Selektivität gegenüber den auszuflotierenden Verunreinigungen abnimmt. Die Mengen, in denen die erfindungsgemäß zu verwendenden Sammlergemische

eingesetzt werden können, betragen üblicherweise 20 bis 2000, vorzugsweise 50 bis 1000 g pro Tonne Roherz.

Das erfindungsgemäße Verfahren schließt die Mitverwendung von für die Flotation üblichen Reagenzien wie beispielsweise Schäumen, Reglern, Aktivatoren, Desaktivatoren usw. ein. Die Durchführung der Flotation erfolgt unter den Bedingungen der Verfahren des Standes der Technik. In diesem Zusammenhang sei auf die folgenden Literaturstellen zum technologischen Hintergrund der Erzaufbereitung verwiesen : H.Schubert, "Aufbereitung fester mineralischer Stoffe", Leipzig, 1967; D.B. Puchas (Ed.), "Solid/liquid separation equipment scale-up", Croydon, 1977; E.S.Perry, C.J.VanOss, E.Grushka (Ed.), "Separation and Purification Methods", New York, 1973 - 1978.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele*I. Eingesetzte Sammler und Sammler*Tab.1: Sammler

|     | Aminische Sammler                                                                                                         |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A1) | Etheramin auf Basis<br>n-Propylamin und C <sub>8-10</sub> -Fettalkoholsulfat<br><br>$(C_{8-10}H_{17-21})-O-(CH_2)_3-NH_2$ |
| A2) | Etheramin auf Basis<br>n-Propylamin und C <sub>8-12</sub> -Fettalkoholsulfat<br><br>$(C_{8-12}H_{17-25})-O-(CH_2)_3-NH_2$ |
| A3) | Etheramin auf Basis<br>Aminopropylpropanolamin und Decylsulfat<br><br>$C_{10}H_{21}-O-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH_2$          |

Tab.2: Sammler

|     | Anionische und nichtionische Sammler                                                                                                                     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| B1) | <p>Etherphosphat-Natriumsalz<br/>auf Basis C<sub>12-14</sub>-Kokosfettalkohol; n = 1,2</p> $[(C_{12-14}H_{25-29})-(OCH_2CH_2)_{10}-O]_n-PO-(ONa)_{3-n'}$ |
| B2) | <p>Ethercarbonsäure-Natriumsalz auf Basis<br/>C<sub>12-18</sub>-Kokosfettalkohol-7 EO-Addukt</p> $(C_{12-18}H_{25-37})-O-(CH_2CH_2O)_7-CH_2-COONa$       |
| B3) | <p>N-Talgalkylsulfosuccinamid-di-Natriumsalz</p> $(C_{16-18}H_{33-37})-NH-OC-CH_2-\underset{\substack{  \\ SO_3Na}}{CH}-COONa$                           |
| B4) | <p>N-Talgalkylasparaginsäure-di-Natriumsalz</p> $(C_{16-18}H_{33-37})-NH-\underset{\substack{  \\ CH_2-COONa}}{CH}-COONa$                                |

Forts. Tab.2: Sammler

|     |                                                                                                                                                               |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| B5) | <p>C<sub>12-18</sub>-Kokosfettalkohol-2EO,4PO-Addukt</p> $(C_{12-18}H_{33-37})-O-[(CH_2CH_2O)_2(CH_2CHO)_4]-H$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad CH_3$ |
| B6) | <p>Rübölspaltfettsäure</p> <p>Fettsäuregemisch mit Ölsäureanteil &gt; 80 Gew.-%</p>                                                                           |
| B7) | <p>Talgalkylsulfossuccinat-di-Natriumsalz</p> $(C_{16-18}H_{33-37})-OOC-CH_2-CH-COONa$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad SO_3Na$                       |

## II. Verwendete Erze

Für die Untersuchungen wurden zwei nordamerikanische Hämatit-Proben sowie ein Magnetiterz eingesetzt. Neben Eisenoxid enthielt das Hämatiterz etwa 44 Gew.-% Silicate (vorwiegend Quarz) und 0,1 bis 0,2 Gew.-% Apatit. Die genaue chemische Analyse der verwendeten Erzproben ist Tab.3 zu entnehmen:

Tab.3: Analyse der Erzproben (Durchschnittswerte)

| Erz-Typ          | <u>Fe</u><br>Gew.-% | <u>P</u><br>Gew.-% | <u>SiO<sub>2</sub></u><br>Gew.-% |
|------------------|---------------------|--------------------|----------------------------------|
| Hämatit-Probe I  | 35,9                | 0,038              | 43,9                             |
| Hämatit-Probe II | 38,4                | 0,025              | 44,8                             |
| Magnetit         | 65,0                | 0,015              | 7,0                              |

## III. Flotationsbeispiele Hämatiterz

Die Aufbereitung beinhaltete die folgenden Teilschritte:

- Mahlung,
- Selektive Entschlammung und
- Rougher-Flotation

Der aminische Sammler und die anionischen und/oder nichtionischen Sammler wurden in der Rougher-Flotationsstufe eingesetzt.

600 g des zuvor grob zerkleinerten Erzes wurden unter Zugabe von 13,4 mg Natriummetasilicat, 40,2 mg Natriumhydroxid und etwa 400 ml Flotationswasser (Härte : 14,7 mg/l  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  und 4,9 mg/l  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ) 45 min in einer Stangenmühle gemahlen. Das gemahlene Erz wies folgende Korngrößenverteilung auf:

|                         |   |             |
|-------------------------|---|-------------|
| > 31 $\mu\text{m}$      | : | 7,7 Gew.-%  |
| 11 bis 31 $\mu\text{m}$ | : | 45,3 Gew.-% |
| < 11 $\mu\text{m}$      | : | 47,0 Gew.-% |

Anschließend wurde das feingemahlene Erz in die Entschlammungsstufe überführt, auf etwa 8 l verdünnt (Feststoffgehalt : 7 Gew.-%), mit 3 ml wärmebehandelter Maisstärke (2,25 gew.-%ig) versetzt und nach 2 min der überstehende Schlamm abgetrennt.

Die entschlammte Flotationsaufgabe (Volumen: ca. 1 l) wurde in einer 2-l-Denver-Rührwerkszelle (Typ D1) überführt. Anschließend wurden 67 ml Natriumhydroxid und 12 ml Maisstärke (2,25 gew.-%ig) zugefügt, die Zelle mit Flotationswasser aufgefüllt und die Trübe unter Rühren 2 min konditioniert. Danach wurden der aminische Sammler sowie die anionischen und/oder nichtionischen Sammler zudosiert. Im Anschluß wurde die Rougher-Flotation bei einer Rührgeschwindigkeit von 1200 UpM durchgeführt, bei der ein Schaumprodukt und ein Konzentrat in der Zelle erhalten wurde. Nach erneuter Dosierung des Sammlers wurde ein zweitesmal flotiert und ein weiteres Schaumprodukt sowie das gewünschte Eisenerzkonzentrat erhalten. Einzelheiten zu den Flotationsversuchen sind den Tabellen 4, 5 und 6 zu entnehmen.

Tab.4a: Hämatit, Probe I:  
Sammlersysteme und Dosierung

| Bsp. | Sammler<br>A | Einsatzmenge       |                     | Sammler<br>B | <u>Einsatzmenge</u><br>g/t |
|------|--------------|--------------------|---------------------|--------------|----------------------------|
|      |              | <u>FS I</u><br>g/t | <u>FS II</u><br>g/t |              |                            |
| 1    | A1           | 48                 | 48                  | B1           | 90                         |
| 2    | A1           | 48                 | 48                  | B1           | 180                        |
| 3    | A1           | 48                 | 96                  | B1           | 180                        |
| 4    | A2           | 48                 | 48                  | B2           | 126                        |
| 5    | A1           | 48                 | 48                  | B3           | 60                         |
| 6    | A1           | 48                 | 48                  | B1/B3        | 60/60                      |
| 7    | A1           | 32                 | 32                  | B1/B3        | 80/ 9                      |
| 8    | A1           | 32                 | 32                  | B1/B3        | 80/ 9                      |
| 9    | A1           | 48                 | 48                  | B1/B3        | 39/39                      |
| 10   | A1           | 36                 | 48                  | B1/B3        | 45/45                      |
| 11   | A1           | 36                 | 48                  | B1/B3        | 60/60                      |
| V1   | A1           | 48                 | 48                  | -            | -                          |

Legende: FS I : Flotationsstufe I  
FS II : Flotationsstufe II



Tab.4b: Hämatit, Probe II:

Sammlersysteme und Dosierung

| Bsp. | Sammler<br>A | Einsatzmenge       |                     | Sammler<br>B | <u>Einsatzmenge</u><br>g/t |
|------|--------------|--------------------|---------------------|--------------|----------------------------|
|      |              | <u>FS I</u><br>g/t | <u>FS II</u><br>g/t |              |                            |
| 12   | A1           | 48                 | 48                  | B1/B3        | 60/60                      |
| 13   | A1           | 48                 | 48                  | B1/B3        | 84/36                      |
| 14   | A1           | 48                 | 48                  | B1/B3        | 96/24                      |
| 15   | A1           | 48                 | 48                  | B1/B3        | 108/12                     |
| 16   | A1           | 48                 | 48                  | B1/B3        | 48/72                      |
| 17   | A1           | 48                 | 48                  | B4/B5/B6     | 24/40/ 80                  |
| 18   | A1           | 48                 | 48                  | B4/B5/B6     | 10/34/100                  |
| 19   | A1           | 48                 | 48                  | B4/B5/B6     | 28/21/ 95                  |
| 20   | A1           | 48                 | 48                  | B4/B5/B6     | 20/57/ 67                  |
| V2   | A1           | 48                 | 48                  | -            | -                          |

Tab.5a: Hämatit, Probe I:  
 Ergebnisse Entschlammung  
 Prozentangaben als Gew.-%

| Bsp. | Schlamm           |                |               |                             | Aufgabe       |
|------|-------------------|----------------|---------------|-----------------------------|---------------|
|      | <u>Menge</u><br>% | <u>Fe</u><br>% | <u>P</u><br>% | <u>SiO<sub>2</sub></u><br>% | <u>P</u><br>% |
| 1    | 30,2              | 12,8           | 0,051         | 75,8                        | 0,038         |
| 2    | 29,9              | 12,6           | 0,055         | 76,1                        | 0,039         |
| 3    | 29,9              | 12,6           | 0,055         | 76,1                        | 0,039         |
| 4    | 29,6              | 12,8           | 0,049         | 73,1                        | 0,036         |
| 5    | 26,9              | 13,3           | 0,052         | 76,4                        | 0,034         |
| 6    | 26,9              | 13,9           | 0,053         | 77,8                        | 0,035         |
| 7    | 28,1              | 12,1           | 0,058         | 75,2                        | 0,038         |
| 8    | 27,1              | 12,6           | 0,055         | 75,0                        | 0,037         |
| 9    | 27,2              | 13,9           | 0,055         | 77,9                        | 0,037         |
| 10   | 29,8              | 11,4           | 0,057         | 76,8                        | 0,039         |
| 11   | 31,5              | 11,1           | 0,053         | 74,3                        | 0,039         |
| V1   | 29,2              | 13,7           | 0,057         | 74,8                        | 0,038         |

Tab.5b: Hämatit, Probe II:

Ergebnisse Entschlammung

Prozentangaben als Gew.-%

| Bsp. | Schlamm           |                |               |                             | Aufgabe       |
|------|-------------------|----------------|---------------|-----------------------------|---------------|
|      | <u>Menge</u><br>% | <u>Fe</u><br>% | <u>P</u><br>% | <u>SiO<sub>2</sub></u><br>% | <u>P</u><br>% |
| 12   | 27,3              | 8,5            | 0,054         | 88,8                        | 0,026         |
| 13   | 28,6              | 9,9            | 0,052         | 86,1                        | 0,027         |
| 14   | 31,9              | 10,1           | 0,046         | 78,1                        | 0,025         |
| 15   | 28,3              | 8,6            | 0,050         | 82,4                        | 0,025         |
| 16   | 30,9              | 10,1           | 0,047         | 83,4                        | 0,026         |
| 17   | 29,6              | 10,3           | 0,050         | 81,9                        | 0,026         |
| 18   | 30,7              | 9,9            | 0,045         | 79,7                        | 0,024         |
| 19   | 30,6              | 9,9            | 0,046         | 82,4                        | 0,025         |
| 20   | 30,2              | 9,5            | 0,048         | 85,7                        | 0,025         |
| V2   | 26,0              | 8,6            | 0,053         | 85,8                        | 0,025         |

Tab.6a: Hämatit, Probe I:

Konzentrationen auf Mühlenaufgabe bezogen  
Prozentangaben als Gew.-%

| Bsp. | <u>GK</u><br>min | Eisenkonzentrat   |                |                             |               | Ausbringen     |
|------|------------------|-------------------|----------------|-----------------------------|---------------|----------------|
|      |                  | <u>Menge</u><br>% | <u>Fe</u><br>% | <u>SiO<sub>2</sub></u><br>% | <u>P</u><br>% | <u>Fe</u><br>% |
| 1    | 2                | 39,8              | 67,8           | 5,5                         | 0,035         | 72,5           |
| 2    | 2                | 41,5              | 66,5           | 6,2                         | 0,032         | 75,3           |
| 3    | 2                | 38,0              | 68,1           | 3,9                         | 0,031         | 70,6           |
| 4    | 0                | 30,2              | 67,9           | 6,0                         | 0,032         | 55,0           |
| 5    | 0                | 36,9              | 67,2           | 5,6                         | 0,029         | 65,9           |
| 6    | 4                | 38,1              | 68,4           | 5,9                         | 0,028         | 68,4           |
| 7    | 0                | 38,9              | 65,4           | 4,9                         | 0,029         | 70,7           |
| 8    | 0                | 31,5              | 66,1           | 3,6                         | 0,025         | 58,0           |
| 9    | 2                | 37,9              | 70,1           | 3,8                         | 0,034         | 69,5           |
| 10   | 0                | 34,9              | 65,5           | 4,1                         | 0,030         | 64,0           |
| 11   | 0                | 33,8              | 66,6           | 4,1                         | 0,029         | 63,1           |
| V1   | 0                | 33,9              | 66,8           | 5,0                         | 0,044         | 60,6           |

Tab.6b: Hämatit, Probe II:

Konzentrationen auf Mühlenaufgabe bezogen

Prozentangaben als Gew.-%

| Bsp. | GK<br>min | Eisenkonzentrat   |                |                             |               | Ausbringen     |
|------|-----------|-------------------|----------------|-----------------------------|---------------|----------------|
|      |           | <u>Menge</u><br>% | <u>Fe</u><br>% | <u>SiO<sub>2</sub></u><br>% | <u>P</u><br>% | <u>Fe</u><br>% |
| 12   | 0         | 32,8              | 69,8           | 3,1                         | 0,012         | 57,4           |
| 13   | 0         | 31,8              | 68,8           | 2,7                         | 0,013         | 56,1           |
| 14   | 0         | 33,4              | 68,5           | 2,3                         | 0,012         | 60,2           |
| 15   | 0         | 33,5              | 68,4           | 2,4                         | 0,012         | 60,1           |
| 16   | 0         | 31,7              | 67,7           | 3,2                         | 0,013         | 56,5           |
| 17   | 0         | 31,5              | 68,2           | 3,1                         | 0,011         | 55,2           |
| 18   | 0         | 30,9              | 68,1           | 3,4                         | 0,010         | 55,1           |
| 19   | 0         | 31,0              | 67,5           | 3,5                         | 0,010         | 55,3           |
| 20   | 0         | 31,9              | 68,2           | 3,5                         | 0,014         | 57,3           |
| V2   | 0         | 32,4              | 70,2           | 2,5                         | 0,021         | 57,5           |

Reihenfolge der Sammlerzugabe [Beispiele]:

- a) Rougher 1 : Sammler A, Sammler B [1-5,7,10,11,V1]
- b) Rougher 1 : Sammler A und Sammler B1 und B3 [6]
- c) Vorflotation : Sammler B [8]  
Rougher 1, 2 : Sammler A
- d) Rougher 1 : Sammler A, Sammler B (30/30 g/t)  
Rougher 2 : Sammler A, Sammler B ( 9/ 9 g/t) [9]
- e) Rougher 1 : Sammler A, Sammler B, keine Konditionierung  
[12-20, V2]
- GK : Gesamtkonditionierungszeit

#### ***IV. Flotationsbeispiele Magnetiterz***

Es wurde ein Magnetiterz der unter II) angegebenen chemischen Zusammensetzung verwendet, das eine Korngröße von 89 Gew.-% kleiner als 43 µm aufwies. Flotiert wurde wiederum in einer 2-l-Denverzelle (Typ D1) mit einer Trübedichte von ca. 220 g/l in Wasser mit einem Calciumionengehalt von 4 mg/l. Der pH-Wert der Trübe wurde durch Zugabe von Natriumhydroxid auf 8,5 eingestellt; die Rührgeschwindigkeit betrug 1200 UpM. Nach der Zugabe von Sammler und Schäumer wurde Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 130 bis 150 l/h eingeleitet und flotiert. Der Schaum wurde über einen Zeitraum von 2 min bei der allgemeinen Silicatflotation abgenommen, bei einer zusätzlichen Phosphatflotation wurde die Flotationszeit entsprechend den Angaben in Tab.7 verlängert.

Der aminische Sammler wurde als 0,25 gew.-%ige wäßrige Lösung dosiert, die anionischen Sammlergemische als 5 gew.-%ige wäßrige Lösungen zugegeben. In allen Flotationsversuchen wurde ein handelsüblicher Schäumer auf Basis von Aldehyden, Alkoholen und Estern mit einer Dosierung von 30 g/t eingesetzt und unverdünnt in die Trübe dosiert.

Tab.7a: Magnetit:

Sammlersysteme und Dosierung

| Bsp. | Sammler<br>A | <u>Einsatzmenge</u><br>g/t | Sammler<br>B | <u>Einsatzmenge</u><br>g/t |
|------|--------------|----------------------------|--------------|----------------------------|
| 21   | A3           | 65                         | B6           | 95                         |
| 22   | A3           | 65                         | B7           | 100                        |
| 23   | A3           | 65                         | B1/B3        | 60/ 7                      |
| 24   | A3           | 65                         | B1/B3        | 60/ 7                      |
| 25   | A3           | 65                         | B4/B5/B6     | 9/14/28                    |
| 26   | A3           | 65                         | B4/B5/B6     | 9/14/28                    |
| 27   | A3           | 65                         | B1/B3        | 60/ 7                      |
| 28   | A3           | 65                         | B4/B5/B6     | 9/14/28                    |
| V3   | A3           | 65                         | -            | -                          |



Tab.7b: Magnetit:

Prozentangaben als Gew.-%

| Bsp. | Eisenkonzentrat   |                |                             |               | Ausbringen     |
|------|-------------------|----------------|-----------------------------|---------------|----------------|
|      | <u>Menge</u><br>% | <u>Fe</u><br>% | <u>SiO<sub>2</sub></u><br>% | <u>P</u><br>% | <u>Fe</u><br>% |
| 21   | 87,7              | 67,6           | 4,6                         | 0,011         | 91,3           |
| 22   | 91,4              | 68,1           | 4,2                         | 0,012         | 95,1           |
| 23   | 86,2              | 68,6           | 3,8                         | 0,011         | 89,7           |
| 24   | 92,2              | 67,7           | 4,9                         | 0,012         | 94,5           |
| 25   | 88,7              | 68,5           | 4,2                         | 0,010         | 91,9           |
| 26   | 89,2              | 68,0           | 4,5                         | 0,010         | 92,0           |
| 27   | 91,7              | 67,4           | 4,9                         | 0,011         | 94,0           |
| 28   | 91,3              | 66,9           | 4,7                         | 0,011         | 93,7           |
| V3   | 92,1              | 68,3           | 3,9                         | 0,015         | 95,3           |

Reihenfolge und Flotationszeiten [Beispiele]:

- a) Silicatflotation 2 min, Apatitflotation 1 min  
[21-23,25,V3]
- b) Apatitflotation 0,5 min, Silicatflotation 2,5 min  
[24]
- c) Apatit- und Silicatflotation gleichzeitig 2,5 min  
[27,28]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Eisenerzkonzentraten durch Flotation, bei dem man gemahlenes Eisenerz mit Wasser zu einer Suspension mischt, in die Suspension in Gegenwart eines Reagenziensystems Luft einleitet und den entstandenen Schaum zusammen mit den darin flotierten Feststoffen abtrennt, dadurch gekennzeichnet, daß man als Sammler Gemische enthaltend

a) mindestens ein Etheramin der Formel (I),



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n und m unabhängig voneinander für die Zahlen 1, 2 oder 3, x für 0 oder die Zahlen 1, 2 oder 3 und y für 2 oder 3 steht, und

b) mindestens einen weiteren anionischen und/oder nichtionischen Sammler

einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Etheramine der Formel (I) einsetzt, in der  $R^1$  für einen Alkylrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionische Sammler Aniontenside ausgewählt aus der Gruppe, die von Fettsäuren, Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylsulfosuccinaten, Alkylsulfosuccinamaten, Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Petrolsulfonaten, Acyllactylaten, Sarcosiden, Alkylphosphaten, Alkyletherposphaten, Alkylasparaginsäuren und Ethercarbonsäuren gebildet wird, einsetzt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als nichtionische Co-Sammler Niotenside ausgewählt aus der Gruppe, die von Fettalkoholpolyglycolethern, Alkylphenolpolyglycolethern, Fettsäurepolyglycolestern, Fettsäureamidpolyglycolethern, Fettaminpolyglycolethern, Mischethern, Hydroxymischethern und Alkylglykosiden gebildet wird, einsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische einsetzt, die einen Anteil an Etheraminen der Formel (I) von 5 bis 95 Gew.-% aufweisen.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sammlergemische in Mengen von 20 bis 2000 g/t Roheisenerz einsetzt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Restgehalt an Phosphor im Eisenerzkonzentrat nicht mehr als 0,015 Gew.-% - bezogen auf das Konzentrat - beträgt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP92/02224

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.CL.5 B03D 1/01; B03D 1/004; B03D 1/02

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)

Int.Cl.5 B03D

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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | US, A,4 732 667 (M. HELLSTEN) 22 March 1988<br>see column 1, line 63- column 4, line 60; see column 6<br>line 18- line 21; see column 7, line 1- column 8,<br>line 20; see example 4; table 1                                                                               | 1-3,5-7               |
| X         | & AU, D, 5 376 686; cited in the application                                                                                                                                                                                                                                | 1-3,5-7               |
| A         | US, A,4 319 987 (L.SHAU) 16 March 1982; see claim 1                                                                                                                                                                                                                         | 1                     |
| A         | US, A,4 472 270 (K. AGRAWAL) 18 September 1984<br>see claims 1-3                                                                                                                                                                                                            | 1                     |
| A         | EP, A,0 219 057 (HENKEL) 22 April 1987; see claims<br>1-8; see column 15, line 27- line 36                                                                                                                                                                                  | 1,3,4                 |
| A         | ERZMETALL; Vol.30, No. 11, November 1977, STUTTGART DE<br>pages 505-510; E. FORRSBERG 'Aufbereitung von<br>hochphosphorhaltigen Hämatiterzen in Nordschweden'<br>cited in the application<br>see page 507, right hand column, line 12- page 508<br>left hand column, line 5 | 3                     |

☐ 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 document 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 1992 (25.11.92)

Date of mailing of the international search report

29 December 1992 (29.12.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP92/02224

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | EP, A,0 108 914 (HENKEL) 23 May 1984<br>see page 1, line 3- page 2, line 10        | 3                     |
| A         | & DE, A,3 238 060<br>cited in the application                                      |                       |
| A         | FR, A,2 367 820 (CECA S. A.) 12 May 1978                                           |                       |
| A         | & US, A,4 168 227<br>cited in the application<br>-----                             |                       |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9202224  
SA 64706**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 25/11/92

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A-4732667                              | 22-03-88            | AU-B- 575242               | 21-07-88            |
|                                           |                     | AU-A- 5376686              | 28-08-86            |
|                                           |                     | CA-A- 1273024              | 21-08-90            |
|                                           |                     | SE-B- 464745               | 10-06-91            |
|                                           |                     | SE-A- 8600565              | 21-08-86            |
|                                           |                     | US-A- 4795578              | 03-01-89            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| US-A-4319987                              | 16-03-82            | AU-B- 548542               | 19-12-85            |
|                                           |                     | AU-A- 7505281              | 18-03-82            |
|                                           |                     | CA-A- 1176765              | 23-10-84            |
|                                           |                     | CA-C- 1190247              | 09-07-85            |
|                                           |                     | FR-A, B 2489714            | 12-03-82            |
|                                           |                     | SE-A- 8105336              | 10-03-82            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| US-A-4472270                              | 18-09-84            | None                       |                     |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| EP-A-0219057                              | 22-04-87            | DE-A- 3536975              | 23-04-87            |
|                                           |                     | AU-B- 582021               | 09-03-89            |
|                                           |                     | AU-A- 6399486              | 30-04-87            |
|                                           |                     | DE-A- 3683981              | 02-04-92            |
|                                           |                     | US-A- 5108585              | 28-04-92            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| EP-A-0108914                              | 23-05-84            | DE-A- 3238060              | 19-04-84            |
|                                           |                     | CA-A- 1207092              | 01-07-86            |
|                                           |                     | DE-A- 3376804              | 07-07-88            |
|                                           |                     | US-A- 4457850              | 03-07-84            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| FR-A-2367820                              | 12-05-78            | CA-A- 1096059              | 17-02-81            |
|                                           |                     | OA-A- 5785                 | 31-05-81            |
|                                           |                     | US-A- 4168227              | 18-09-79            |
| -----                                     |                     |                            |                     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| <b>I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| Int.Kl. 5 B03D1/01;                      B03D1/004;                      B03D1/02                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| <b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| Klassifikationssystem                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Klassifikationssymbole                                                                                                                                                                                               |                                                    |
| Int.Kl. 5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | B03D                                                                                                                                                                                                                 |                                                    |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| <b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| Art. <sup>o</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>                                                                                             | Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>                   |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | US,A,4 732 667 (M. HELLSTEN)<br>22. März 1988<br>siehe Spalte 1, Zeile 63 - Spalte 4, Zeile 60<br>siehe Spalte 6, Zeile 18 - Zeile 21<br>siehe Spalte 7, Zeile 1 - Spalte 8, Zeile 20<br>siehe Beispiel 4; Tabelle 1 | 1-3,5-7                                            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | & AU,D,5 376 686<br>in der Anmeldung erwähnt<br>---                                                                                                                                                                  | 1-3,5-7                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | US,A,4 319 987 (L. SHAW)<br>16. März 1982<br>siehe Anspruch 1<br>---                                                                                                                                                 | 1                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | US,A,4 472 270 (K. AGRAWAL)<br>18. September 1984<br>siehe Ansprüche 1-3<br>---                                                                                                                                      | 1                                                  |
| -/-                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| <sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"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)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"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<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist<br>"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |                                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| <b>IV. BESCHEINIGUNG</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                      | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 25. NOVEMBER 1992                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                      | 29. 12. 92                                         |
| Internationale Recherchenbehörde                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                      | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten     |
| EUROPAISCHES PATENTAMT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                      | LAVAL J.C.A.                                       |

## III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

| Art ° | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile                                                                                                                                                                                                     | Betr. Anspruch Nr. |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A     | EP,A,0 219 057 (HENKEL)<br>22. April 1987<br>siehe Ansprüche 1-8<br>siehe Spalte 15, Zeile 27 - Zeile 36<br>---                                                                                                                                                                                 | 1,3,4              |
| A     | ERZMETALL<br>Bd. 30, Nr. 11, November 1977, STUTTGART<br>DE<br>Seiten 505 - 510<br>E. FORRSBERG 'Aufbereitung von<br>hochphosphorhaltigen Hämatiterzen in<br>Nordschweden'<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Seite 507, rechte Spalte, Zeile 12 -<br>Seite 508, linke Spalte, Zeile 5<br>--- | 3                  |
| A     | EP,A,0 108 914 (HENKEL)<br>23. Mai 1984<br>siehe Seite 1, Zeile 3 - Seite 2, Zeile 10<br>& DE,A,3 238 060<br>in der Anmeldung erwähnt<br>---                                                                                                                                                    | 3                  |
| A     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                    |
| A     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                    |
| A     | FR,A,2 367 820 (CECA S. A.)<br>12. Mai 1978<br>& US,A,4 168 227<br>in der Anmeldung erwähnt<br>-----                                                                                                                                                                                            |                    |
| A     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                    |



**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9202224  
SA 64706

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 25/11/92  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25/11/92

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |          |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------|
| US-A-4732667                                        | 22-03-88                      | AU-B-                             | 575242                        | 21-07-88 |
|                                                     |                               | AU-A-                             | 5376686                       | 28-08-86 |
|                                                     |                               | CA-A-                             | 1273024                       | 21-08-90 |
|                                                     |                               | SE-B-                             | 464745                        | 10-06-91 |
|                                                     |                               | SE-A-                             | 8600565                       | 21-08-86 |
|                                                     |                               | US-A-                             | 4795578                       | 03-01-89 |
| -----                                               |                               |                                   |                               |          |
| US-A-4319987                                        | 16-03-82                      | AU-B-                             | 548542                        | 19-12-85 |
|                                                     |                               | AU-A-                             | 7505281                       | 18-03-82 |
|                                                     |                               | CA-A-                             | 1176765                       | 23-10-84 |
|                                                     |                               | CA-C-                             | 1190247                       | 09-07-85 |
|                                                     |                               | FR-A,B                            | 2489714                       | 12-03-82 |
|                                                     |                               | SE-A-                             | 8105336                       | 10-03-82 |
| -----                                               |                               |                                   |                               |          |
| US-A-4472270                                        | 18-09-84                      | Keine                             |                               |          |
| -----                                               |                               |                                   |                               |          |
| EP-A-0219057                                        | 22-04-87                      | DE-A-                             | 3536975                       | 23-04-87 |
|                                                     |                               | AU-B-                             | 582021                        | 09-03-89 |
|                                                     |                               | AU-A-                             | 6399486                       | 30-04-87 |
|                                                     |                               | DE-A-                             | 3683981                       | 02-04-92 |
|                                                     |                               | US-A-                             | 5108585                       | 28-04-92 |
| -----                                               |                               |                                   |                               |          |
| EP-A-0108914                                        | 23-05-84                      | DE-A-                             | 3238060                       | 19-04-84 |
|                                                     |                               | CA-A-                             | 1207092                       | 01-07-86 |
|                                                     |                               | DE-A-                             | 3376804                       | 07-07-88 |
|                                                     |                               | US-A-                             | 4457850                       | 03-07-84 |
| -----                                               |                               |                                   |                               |          |
| FR-A-2367820                                        | 12-05-78                      | CA-A-                             | 1096059                       | 17-02-81 |
|                                                     |                               | OA-A-                             | 5785                          | 31-05-81 |
|                                                     |                               | US-A-                             | 4168227                       | 18-09-79 |
| -----                                               |                               |                                   |                               |          |

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82