

Porównanie skuteczności koagulacji wodorotlenkiem wapnia oraz PIX-111 ścieków poprodukcyjnych z przetwórstwa ryb zakładu SUPERFISH w różnych warunkach temperaturowych

*Jacek Piekarski, Ilona Hauzer
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Na podstawie badań i projektu technologicznego Katedry Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej (obecnie Katedra Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów) w roku 2000 została wybudowana i uruchomiona podczyszczalnia ścieków przemysłowych zakładu przetwórstwa ryb SUPERFISH [7]. Matematyczny model analityczno-empiryczny opisujący pracę tej podczyszczalni stanowił meritum pracy doktorskiej T. Dąbrowskiego pod promotorstwem prof. T. Piecucha [2]. Zgodnie z tą technologią surowe ścieki poprodukcyjne w ilości około $24 \text{ m}^3/\text{h}$ i wysoce zróżnicowanym ładunku zanieczyszczeń w różnych dniach pracy zakładu – tabela 1 zostają wprowadzone, poprzez mechaniczną kratę pionową do zbiornika uśredniająco-retencyjnego o objętości roboczej 60 m^3 (węzeł I). Następnie ścieki transportuje się układem pompowym do flotownika pneumatycznego o pojemności 6 m^3 (węzeł II) – rysunek 1. W komorze dopływowej flotownika ścieki napowietrzane są przy pomocy sprężonego powietrza. Przed flotownikiem znajduje się komora mieszania, do której dozowane są odczynniki flotacyjne, tj. siarczan żelaza (II) w ilości $150 \text{ g}/\text{m}^3$ oraz wodorotlenek wapnia jako regulator odczynu (korekta do pH $8\div 8,5$). Czas trwania flotacji to 15 minut. Części stałe osadzające się w komorze osadowej są odprowadzane do zbiornika osadów. Tłuszcz i części lżejsze od cieczy flotują wypływając na powierzchnię i przelewają się do zbiornika tłuszczu.

Tabela 1. Analiza ścieków surowych pobranych losowo w różnym czasie z zakładu SUPERFISH w Kukince [7]

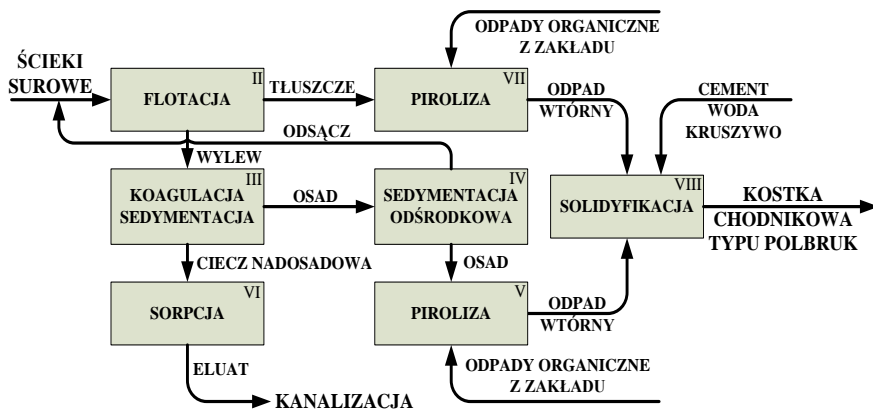
Table 1. Analysis of raw wastewater sampled in different days SUPERFISH plant in Kukinka

Wskaźnik	Symbol	Jednostka	Próba				Norma*
			I	II	III	IV	
Odczyn	pH	–	4,48	4,55	4,30	3,60	6,5÷9,0
Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	2450	4000	3000	3600	500
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	ChZT	mg O ₂ /dm ³	439	12100	5170	4570	700
Zawiesina ogólna	Z	mg/dm ³	1021	1973	1173	1878	300
Substancje rozpuszczone	S _R	mg/dm ³	4640	21496	16428	36958	2000

* – dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń dla Zakładu SUPERFISH

Natomiast zawieszinowe ścieki poflotacyjne transportowane są dalej przewodem do procesu koagulacji, a następnie sedymentacji grawitacyjnej w sześciu osadnikach typu Dorra (węzeł III). Objętość czterech z nich wynosi po 12 m³ każdy, a dwóch pozostałych po 10 m³. Jako odczynnik koagulujący dawkowany jest wodorotlenek wapnia w ilości 250÷500 g/m³ [7]. Czas sedymentacji grawitacyjnej wynosi 1÷2 godzin.

Ciecz nadosadowa odprowadzana jest do zbiornika przelewu, a następnie kierowana jest do sieci kanalizacyjnej. Natomiast wylew odprowadzany jest do zbiornika osadu, z którego za pomocą pompy szlamowej podawany jest na wirówkę sedymentacyjną (węzeł IV). Odwodniony osad z wirówki utylizowany jest w procesie pirolizy w utylizatorze typu WPS 350 (węzeł V) – rysunek 1. Odsącz z wirówki zwracany jest do zbiornika ścieków surowych. Pierwotnie ostatni węzeł technologiczny układu podczyszczania ścieków stanowił proces sorpcji cieczy nadosadowej po procesie sedymentacji grawitacyjnej (węzeł VI). Węzeł ten składał się z czterech kolumn o średnicy 1 m i wysokości 0,7 m każda, wypełnionych węglem aktywnym ziarnistym [2]. Można przyjąć, że najważniejszy element tego układu stanowi węzeł, w którym zachodzi proces sedymentacji grawitacyjnej w odmulnikach Dorra, wspomagany (wg wskazań zespołu autorów realizującego niniejsze zagadnienie) koagulacją wodorotlenkiem wapnia w ilości 250÷500 g/m³ [7].



Rys. 1. Schemat blokowy technologii podczyszczania ścieków z zakładu przetwórstwa ryb [2]

Fig. 1. Block diagram of wastewater from fish processing treatment technology [2]

Pracom wdrożeniowym towarzyszyły określone kłopoty organizacyjne, polegające na tym, że zespół wdrożeniowy miał narzuconą z góry niewielką kwotę inwestycyjną na zakup urządzeń, wytworzenie innych urządzeń oraz

budowę hali technologicznej. Próby rozruchowe wybudowanego układu technologicznego wykazały, że w grupie tzw. urządzeń wytworzonych możliwie najtańszym kosztem, awaryjnym okazał się w węźle II flotownik pneumatyczny (nieszczelność spawów, wygięcie ścian bocznych wanny flotownika, źle dobrana ze względu na przeciążenia sprężarka napowietrzająca ścieki w procesie flotacji – wytwórca urządzenia Ekotechnika Koszalin).

Urzędowym nadzorcą funkcjonowania zakładu przetwórstwa ryb SUPERFISH wobec przepisów i norm dotyczących ochrony środowiska było i jest Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w Kołobrzegu, które korzystając z funkcji nadzorczej wyznaczyło zakładowi przetwórstwa ryb SUPERFISH wartości dopuszczalne ładunków zanieczyszczeń ścieków produkcyjnych kierowanych do oczyszczalni ścieków w Grzybowie, także organizacyjnie podległej Miejskiemu Przedsiębiorstwu Wodociągów i Kanalizacji w Kołobrzegu. Niniejsza sytuacja wymusiła na zakładzie SUPERFISH wymianę flotownika pneumatycznego na dużo droższe dwa flotowniki typu SKP oraz zmianę odczynnika koagulacyjnego jakim był wodorotlenek wapnia na PIX 111.

Wymiana flotownika w tych warunkach była sprawą oczywistą, jednak pomysł zamiany odczynników koagulacyjnych, mający charakter wniosku racjonalizatorskiego okazał się kosztowny pod względem finansowym. W związku z powyższym celem niniejszej publikacji jest ogólna ocena efektywności pracy wyżej wymienionych koagulantów w różnych warunkach temperaturowych, z uwagi na fakt, iż hala w której znajduje się układ podczyszczania ścieków jest nieocieplona i tym samym proces koagulacji prowadzony jest w różnych warunkach temperaturowych.

2. Metoda badań

Próby z podczyszczalni ścieków poprodukcyjnych zakładu przetwórstwa ryb SUPERFISH pobrano po węźle flotacji (ścieki nie flotujące) i wprowadzono do zbiornika ścieków surowych w ilości 30 dm³ uśrednionej próby. Następnie próbę poddano procesowi koagulacji wprowadzając w pierwszym wariancie wodorotlenek wapnia w ilości 2 g/dm³ [7], w postaci tzw. mleka wapiennego oraz w drugim wariancie dodając odczynnik PIX-111 w ilości 0,35 g/dm³ (dawka stosowana w podczyszczalni ścieków SUPERFISH). Symulując zmienne warunki temperaturowe, proces koagulacji realizowano w temperaturze T₁=3,5°C, T₂=11°C oraz T₃=21°C. W celu dokładnego rozproszania koagulantu zastosowano szybkie mieszanie (t=5 min), a następnie wolne mieszanie (t=20 min). Po upływie tego czasu, z cieczy nadosadowej pobrano próby do analizy. Badanymi parametrami zmiennymi wynikowymi były wskaźniki: odczynu pH [-], biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [mg O₂/dm³], chemiczne zapotrzebowania

tlenu ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$], ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3], zawiesiny ogólnej Z [mg/dm^3], substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] oraz przewodności S [mS/cm].

3. Opis i analiza wyników badań

Zastosowanie wodorotlenku wapnia, w pierwotnym zamierzeniu autorów tej technologii, wynikało bezpośrednio z charakteru ścieków – tabela 1, jak również właściwości samego koagulantu, umożliwiającego stosunkowo dobre usunięcie ze ścieków z przetwórstwa ryb koloidów oraz trudno opadających zawiesin, ale także fosforanów czy też bakterii i wirusów, jednocześnie bez zbędnego zasolenia tych ścieków. Dlatego też wykorzystano tzw. metodę koagulacji dużymi dawkami wapna, polegającą na reakcji wodorotlenku wapnia z obecnymi w tego typu ściekach związkami wapnia i magnezu. Podczas koagulacji zachodzi wytrącenie węglanu wapnia oraz wodorotlenku magnezu [3, 5].

Wyniki badań wpływu zmiany temperatury T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości podstawowych wskaźników zanieczyszczeń tj.: biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] i chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$], ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3], zawiesiny ogólnej Z [mg/dm^3], substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] oraz odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia oraz odczynnikiem PIX-111 przedstawiono w tablicy 2 oraz na rysunkach 2÷5.

Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 2, można stwierdzić że wartość wskaźnika odczynu w badanym przedziale zmian temperatury od $3,5^{\circ}\text{C}$ do 21°C uległa niewielkiemu wzrostowi w granicach błędu, w procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia, w zakresie od 12,55 do 12,61. W przypadku koagulacji odczynnikiem PIX-111 odnotowano nieznaczny spadek wartości tego wskaźnika w zakresie od 4,60 do 4,53. Na podstawie otrzymanych wartości można stwierdzić, iż nie został tutaj zachowany optymalny przedział zastosowania jako koagulantu odczynnika PIX-111, jako pochodnej chlorku żelazowego, dla którego najbardziej optymalny przedział waha się w granicach odczynu od 5 do 7 i powyżej 8,5 [1, 3, 6].

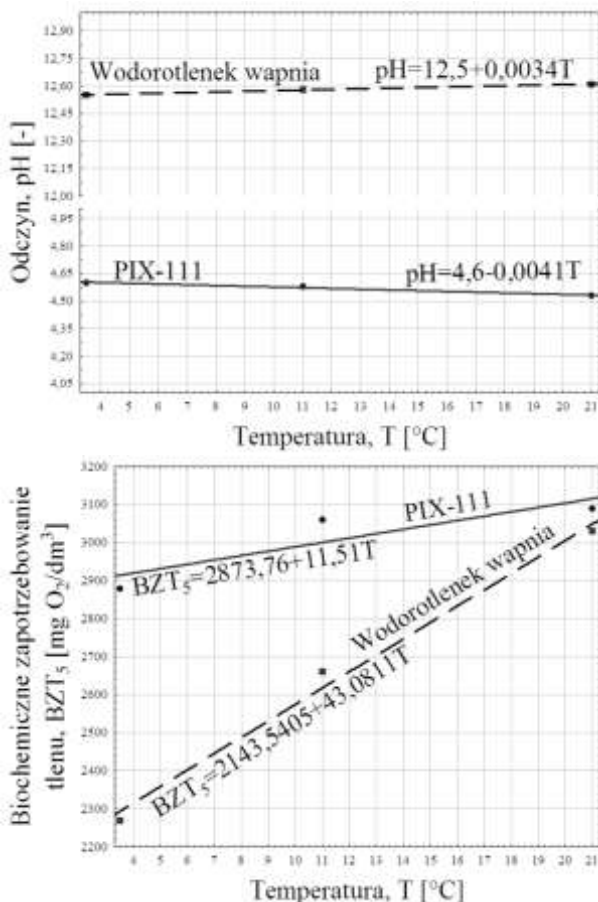
W procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia – rysunek 2, wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu w badanym przedziale zmian temperatury od $3,5^{\circ}\text{C}$ do 21°C uległa wzrostowi w zakresie od $2270 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do $3030 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, tj. wzrosła o około $760 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (około 25%). Natomiast w przypadku koagulacji odczynnikiem PIX-111 wartość tego wskaźnika wzrosła w zakresie od $2880 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do $3090 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, tj. o około $210 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (około 7%).

Tabela 2. Wyniki badań wpływu zmiany odczynnika koagulacyjnego oraz temperatury T [°C] na zmianę wartości podstawowych wskaźników zanieczyszczeń ścieków poprodukcyjnych pochodzących z zakładu SUPERFISH

Table 2. Results of research on effect of coagulation reagent and temperature T [°C] change on value change of basic parameters of postproduction wastewater from SUPERFISH plant pollution

Zastosowany odczynnik koagulacyjny	Temperatura procesu	Wskaźnik						
	T	pH	BZT ₅	ChZT	OWO	Z	S _R	S
	[°C]	[-]	[mg O ₂ /dm ³]	[mg/dm ³]			[mS/cm]	
Ścieki surowe	21	4,82	4900	8570	435	1687	5415	21,2
Metoda aktualnie realizowana								
PIX-111	3,5	4,60	2880	5040	306	159	5567	22,9
	11	4,58	3060	5120	337	192	5917	23,1
	21	4,53	3090	5390	362	241	6320	23,3
Metoda pierwotnie zaproponowana przez autorów układu technologicznego								
Wodorotlenek wapnia	3,5	12,55	2270	3960	290	78	7163	27,4
	11	12,58	2660	4650	320	143	6932	27,6
	21	12,61	3030	5280	392	240	6718	27,7

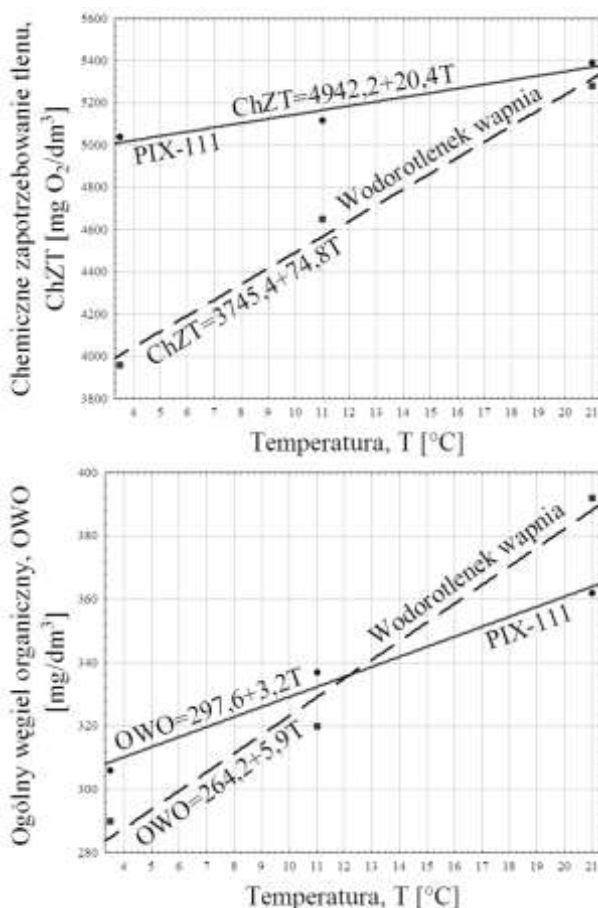
gdzie: pH – odczyn, BZT₅ – biochemiczne zapotrzebowanie tlenu, ChZT – chemiczne zapotrzebowanie tlenu, OWO – ogólny węgiel organiczny, Z – zawiesina ogólna, S_R – substancje rozpuszczone, S - przewodność



Rys. 2. Zmiana wartości wskaźnika odczynu pH [-] oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w zależności od zmiany wartości temperatury procesu koagulacji T [°C] oraz rodzaju zastosowanego odczynnika koagulacyjnego

Fig. 2. Value change of pH [-] and biochemical oxygen demand BOD [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] in dependence on coagulation process temperature T [°C] and type of applied coagulant change

W temperaturze $T=21^\circ\text{C}$ (okres letni) wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu, w przypadku obydwu rozpatrywanych odczynników osiągnęła podobny rząd wielkości i wynosiła $60 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. W miarę obniżki temperatury do około $T=3,5^\circ\text{C}$ (okres jesienny, zimowy oraz wiosenny) różnica wartości tego wskaźnika dla odczynnika PIX i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ była znaczna i wynosiła około $610 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.



Rys. 3. Zmiana wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT [mg O₂/dm³] oraz ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm³] w zależności od zmiany wartości temperatury procesu koagulacji T [°C] oraz rodzaju zastosowanego odczynnika koagulacyjnego

Fig. 3. Value change of chemical oxygen demand COD [mg O₂/dm³] and total organic carbon in dependence on coagulation process temperature T [°C] and type of applied coagulant change

Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 3, można stwierdzić że wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu w badanym przedziale zmian temperatury uległa wzrostowi, w procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia, w zakresie od 3960 mg O₂/dm³ do 5280 mg O₂/dm³, tj. wzrosła o około 1320 mg O₂/dm³ (około 25%). W przypadku koagulacji odczynnikiem PIX-111 wartość tego wskaźnika wzrosła zdecydowanie mniej w zakresie

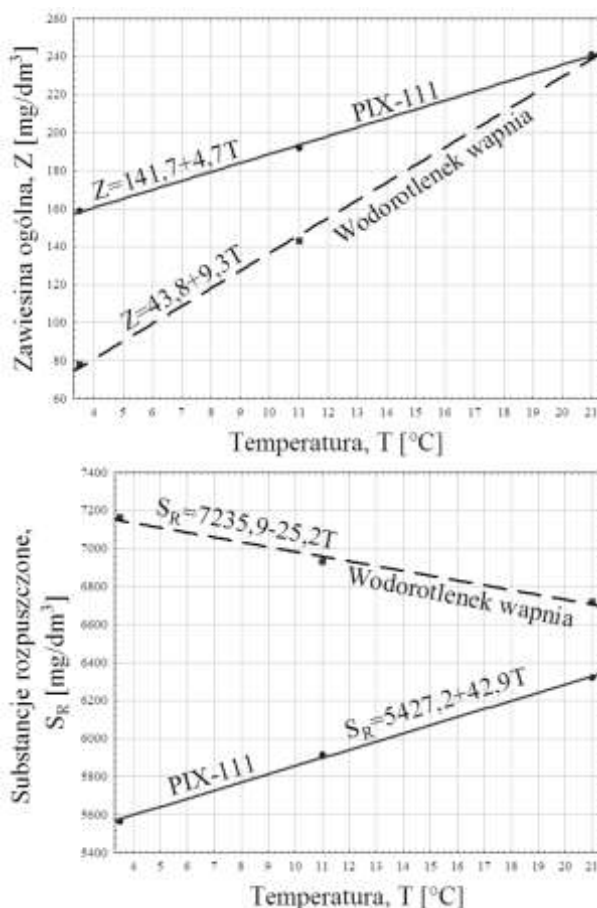
od 5040 mg O₂/dm³ do 5390 mg O₂/dm³, tj. o około 350 mg O₂/dm³ (około 6%). W niskich temperaturach procesu koagulacji rzędu około T=3,5°C różnica wartości tego wskaźnika dla odczynnika PIX i Ca(OH)₂ była znaczna i wynosiła około 1080 mg O₂/dm³. W temperaturze około T=21°C różnica wartości tego wskaźnika, w przypadku obydwu rozpatrywanych odczynników osiągnęła podobny rząd wielkości i wyniosła 110 mg O₂/dm³.

W procesie koagulacji odczynnikiem PIX-111 – rysunek 3, w badanym przedziale zmian temperatury od 3,5°C do 21°C, wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego wzrosła w zakresie od 306 mg/dm³ do 362 mg/dm³, tj. o około 56 mg/dm³ (około 15%). Natomiast w przypadku koagulacji wodorotlenkiem wapnia wartość tego wskaźnika uległa wzrostowi w zakresie od 290 mg/dm³ do 392 mg/dm³, tj. wzrosła o około 102 mg/dm³ (około 26%). W temperaturze T=21°C różnica wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego, dla obydwu rozpatrywanych odczynników wynosiła około 30 mg/dm³. W miarę obniżki temperatury do około T=3,5°C różnica wartości tego wskaźnika dla odczynnika PIX i Ca(OH)₂ wynosiła około 16 mg/dm³.

Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 3, można stwierdzić że wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej w badanym przedziale zmian temperatury uległa wzrostowi, w procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia, w zakresie od 78 mg/dm³ do 240 mg/dm³, tj. wzrosła o około 162 mg/dm³ (około 68%). W przypadku koagulacji odczynnikiem PIX-111 odnotowano mniejszy wzrost wartości tego wskaźnika w zakresie od 159 mg/dm³ do 241 mg/dm³, tj. o około 82 mg/dm³ (około 34%). W niskich temperaturach procesu koagulacji rzędu około T=3,5°C różnica wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej dla odczynnika PIX i Ca(OH)₂ była znaczna i wynosiła około 81 mg/dm³.

W temperaturze około T=21°C wartość tego wskaźnika, w przypadku obydwu rozpatrywanych odczynników osiągnęła podobny rząd wielkości i wyniosła około 240 mg/dm³. Zaobserwowana duża różnica wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej w niskiej temperaturze procesu koagulacji wiąże się z właściwością wodorotlenku wapnia, który poprzez większą w tych warunkach rozpuszczalność, tworzy w reakcji z zawartymi w ściekach związkami wapnia i magnezu, odpowiedniej gęstości wytrącające się cząstki węglanu wapnia, które na swej powierzchni przyłączają zawarte w ściekach zanieczyszczenia wyrażone tu wskaźnikiem zawiesiny ogólnej.

W procesie koagulacji odczynnikiem PIX-111 – rysunek 4, w badanym przedziale zmian temperatury od 3,5°C do 21°C, wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych wzrosła w zakresie od 5567 mg/dm³ do 6320 mg/dm³, tj. o około 753 mg/dm³ (około 12%). Natomiast w przypadku koagulacji wodorotlenkiem wapnia wartość tego wskaźnika uległa zmniejszeniu w zakresie od 7163 mg/dm³ do 6718 mg/dm³, tj. obniżyła się o około 445 mg/dm³ (około 6%).



Rys. 4. Zmiana wartości wskaźników zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] oraz substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm³] w zależności od zmiany wartości temperatury procesu koagulacji T [°C] oraz rodzaju zastosowanego odczynnika koagulacyjnego

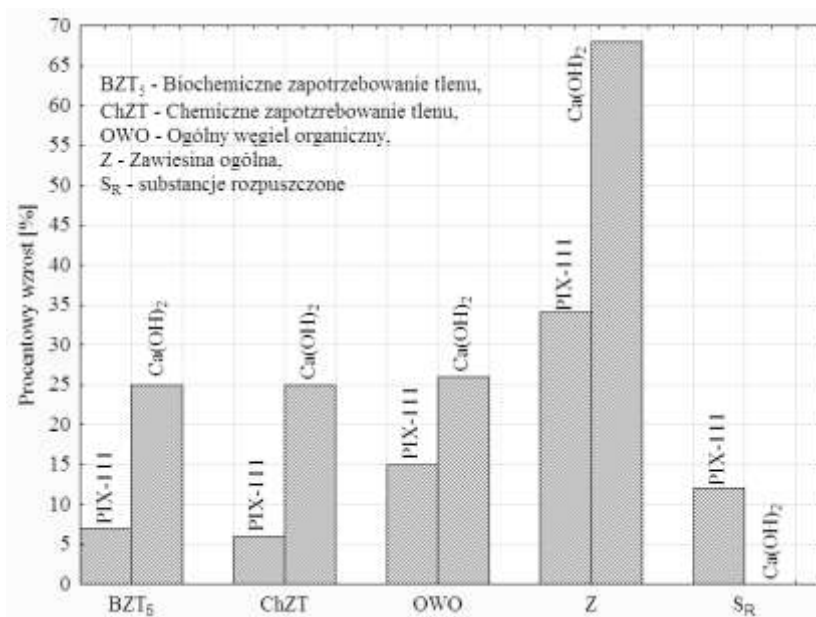
Fig. 4. Value change of total suspension Z [mg/dm³] and dissolved substances S_R [mg/dm³] in dependence on coagulation process temperature T [°C] and type of applied coagulant change

W temperaturze $T=21^{\circ}\text{C}$ różnica wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych, dla obydwu rozpatrywanych odczynników wynosiła około 398 mg/dm^3 . W miarę obniżki temperatury do około $T=3,5^{\circ}\text{C}$ różnica wartości tego wskaźnika dla odczynnika PIX i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wynosiła około 1596 mg/dm^3 . Duża różnica wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych w niskiej temperaturze wynika z rozpuszczalności wodorotlenku wapnia, która w miarę wzrostu

temperatury maleje [3] (ujemna wartość współczynnika kierunkowego linii trendu), natomiast odwrotną właściwość wykazuje PIX-111 (dodatnia wartość współczynnika kierunkowego linii trendu) – rysunek 4.

4. Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że w zależności od temperatury prowadzenia procesu koagulacji wodorotlenkiem wapnia lub odczynnikiem PIX-111, odnotowano różny wzrost wartości badanych w niniejszej publikacji wskaźników zanieczyszczeń – rysunek 5. Odczynnik PIX-111 wykazał zdecydowanie mniejsze wahania jakości tych wskaźników, a niżeli wodorotlenek wapnia, co wynika z rozpuszczalności obydwu reagentów, a w szczególności większej rozpuszczalności wodorotlenku wapnia w niższych temperaturach. Ponadto stwierdzono, że istnieje wyraźna różnica jakościowa ścieków po procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia oraz odczynnikiem PIX-111 w niskich temperaturach rzędu 3,5°C.



Rys. 5. Procentowy wzrost wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń ścieków po procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia i odczynnikiem PIX-111 w zależności od temperatury procesu

Fig. 5. Percentage increase of selected parameters of wastewater pollution value after coagulation process with calcium hydroxide and PIX-111 in dependence on the process temperature

Większość wskaźników zanieczyszczeń ścieków osiągnęła mniejsze wartości w niskich temperaturach (co odpowiada temperaturze jesienią, zimą i wiosną) w procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia, a niżeli odczynnikiem PIX-111, co również najprawdopodobniej związane jest z niewłaściwym zakresem wskaźnika odczynu zastosowania tego koagulantu. Dlatego też w celu uzyskania właściwych (normatywnych) wartości badanych wskaźników w cieczy nadosadowej w układzie technologicznym podczyszczania ścieków SUPERFISH w zależności od temperatury procesu koagulacji należy zrezygnować z odczynnika PIX-111 lub też stosować zamiennie w niskich temperaturach wodorotlenek wapnia. Również w celu zwiększenia skuteczności PIX-111 należy wcześniej skorygować odczyn wykorzystując wodorotlenek wapnia. W wyższych temperaturach procesu koagulacji wodorotlenkiem wapnia i odczynnikiem PIX-111, rzędu 21°C, wartości rozpatrywanych wskaźników zanieczyszczeń ścieków są zbliżone.

Literatura

1. **Anielak A. M.:** *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. PWN, Warszawa, 2000.
2. **Dąbrowski T.:** *Oczyszczanie ścieków z zakładu przetwórstwa ryb*. Rozprawa doktorska. Promotor: prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska. Warszawa 2004.
3. **Kowal A.:** *Odnowa wody – podstawy teoretyczne procesów*. Podręcznik Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1996.
4. **Lebiedowski M.:** *Wybrane jednostkowe procesy oczyszczania wody i ścieków w ujęciu matematycznym*. Monografia Politechniki Łódzkiej. Łódź 2004.
5. **Pawłowski L.:** *Metody separacji i recyrkulacji składników ścieków*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej Nr 21, Seria Inżynieria Środowiska 2003 r., VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt.: „Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska”. Koszalin – Ustronie Morskie 2003.
6. **Piecuch T., Piekarski J., Kościelnik-Juraszka B., Kościerzyńska-Siekan G., Chanulak D., Wolski H.:** *Ustalenie warunków technologicznych pracy podczyszczalni ścieków Palarni Kawy MK-Café w Skibnie*. Rocznik Ochrony Środowiska, Koszalin, Tom 2 Rok 2000.
7. **Piecuch T. i inni:** *Opracowanie projektu podczyszczania ścieków wg koncepcji NR BZ – 501.01/39.99 z grudnia 1999 r. oraz koordynacja dostaw urządzeń i uruchomienia instalacji układu oczyszczania ścieków*. BZ-501.01/09.2000.