

무기개량제를 이용한 소화 및 농축슬러지의 개량 및 탈수 특성

김정호 · 남세용[†]

국립한경대학교 환경공학과

Conditioning and Dewatering Properties of Digested and Thickened Sludge with Inorganic Conditioner

Jeong-Ho Kim and Se-Yong Nam[†]

Department of Environmental Engineering, Hankyong National University, Ansung 456-749, Korea

ABSTRACT

Objectives: Wastewater treatment plants typically produce a large volume of waste sludge. In this study, the conditioning and dewatering properties of a digested and thickened sludge from an industrial wastewater treatment plant were investigated in order to improve the dewaterability of the sludge.

Methods: Jar-tests and Buchner funnel tests were carried out to assess the conditioning and dewatering properties of a waste sludge. TTF (Time to Filter Test) and SRF (Specific Resistance to Filtration) were adopted as the indices of sludge dewaterability.

Results: The valuation indices influencing the dewaterability of the waste sludge, including TTF, SRF, water contents, VS/TS ratio and turbidity, were measured. The TTF and SRF of the digested and thickened sludge were decreased to 40 sec, 3.43×10^{12} m/kg, and 39 sec, 1.09×10^{12} m/kg, respectively.

Conclusions: The conditioner composed of natural inorganic materials turned out to be effective in the reduction of sludge water contents.

Key words: Sludge dewatering, Conditioning, Inorganic conditioner

I. 서 론

폐수처리시 발생하는 슬러지는 탈수처리 후 매립, 해양배출, 소각, 재활용 등으로 최종처분되고 있다. 현재 슬러지 처리는 대부분 해양배출에 의존하고 있으나 2012년 이후 런던협약 등에 의해 해양배출이 전면금지될 예정이며 이에 따라 슬러지 처리는 육상 처리시설을 보완하고 해양배출을 줄이기 위해 슬러지 처리의 중요성이 대두되고 있다.¹⁾

2010년 폐수종말처리시설 운영현황에 따르면 폐수 처리비용 중 슬러지 처리비용은 인건비와 기타 처리

비용을 제외하고 약 29% 가량 차지하고 있으며 약 품비 다음으로 많은 비용이 든다(환경부, 2010).²⁾ 따라서 슬러지 탈수성을 높여 처리비용을 줄이기 위해서는 슬러지의 전처리과정 중 슬러지 개량이 우선적으로 수행되어야 할 것이다.³⁾

물리적 방법으로 초음파를 이용하여⁴⁾ 슬러지의 탈수특성 연구는 초음파 자체만으로는 슬러지 처리에 저해를 받는 것으로 나타났고 폐굴껍질과 황토, 소각재 등을 이용하여 슬러지 탈수의 개선효과를 확인하였다.⁵⁻⁷⁾ 또한 화학적 방법으로 처리장에서 대부분 사용하고 있는 유기고분자 응집제와 금속염 응집제,

[†]Corresponding author: Department of Environmental Engineering, Hankyong National University, Ansung 456-749, Korea, Tel: +82-31-670-5177, Fax: +82-31-670-5170, E-mail: namsy@hknu.ac.kr
Received: 16 September 2011, Revised: 5 November 2011, Accepted: 22 December 2011

Table 1. Characteristics of the sludge

| | pH | TTF (sec) | SRF (m/kg) | TS (kg/m ³) | VS (kg/m ³) |
|------------------|------|-----------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| Digested sludge | 7.01 | 90 | 8.04×10 ¹² | 9.25 | 6.23 |
| Thickened sludge | 7.12 | 103 | 7.63×10 ¹² | 9.44 | 6.14 |

Table 2. Characteristics of the organic polymers

| Grand type | Ionic character | 1.0% viscosity (cps) | 1.0% solution pH | Molecular weight (× 10 ⁶ Dalton) | Particle size (%) | |
|------------|-----------------|----------------------|------------------|---|-------------------|------------|
| | | | | | > 20 mesh | < 100 mesh |
| A-P | Anionic | 4500~8000 | 5.5~7.5 | 12.0 | 30 MAX. | 10 MAX. |
| N-P | Nonionic | 1000~4000 | 5.5~7.5 | 8.5 | 30 MAX. | 10 MAX. |
| C-P | Cationic | 3000~6000 | 2.0~4.0 | 8.0 | 50 MAX. | 10 MAX. |

차이염소산과 철염을 이용하여 슬러지 탈수성을 평가하여 개선효과를 확인하였다.⁸⁻¹⁰⁾

현재 우리나라는 탈수 전 슬러지의 개량을 위해 유기고분자 응집제를 이용하고 있으나 이는 화학약품으로 토양이용 등 재활용 측면에서 어려움이 있으며 비교적 고가이고 수입의존율이 높아 이에 따른 대안이 필요할 것이다.¹¹⁾ 또한 환경보건적인 측면에서 볼 때 유기고분자 응집제에는 아크릴아미드가 소량 존재하는 것으로 알려져 있는데 이는 동물독성시험에서 생식계 및 신경계에 발암물질로 확인되었고, 중추신경계와 말초신경계에 악영향을 미친다는 보고가 있다.¹²⁾ 김 등(2008)은 아크릴아미드가 인체상피세포의 발암화에 미치는 영향에 대한 연구를 진행하였으며 인체세포독성을 평가한 결과 100 μM까지 뚜렷한 독성이 나타나지는 않았지만 발암성이 있음을 확인하였다.¹³⁾ 따라서 아크릴아미드를 함유하고 있는 유기고분자 응집제를 대체할 수 있는 보다 안전성이 높은 소재의 개발이 필요할 것으로 사료된다.

본 실험에서는 무기개량제와 기존에 사용되고 있는 유기고분자 응집제를 이용하여 슬러지 개량 후 여과시간실험(TTF: Time to Filter Test), 비저항계수(SRF: Specific Resistance to Filtration)등 탈수성 영향인자를 측정하여 비교함으로써 유기고분자 응집제의 대체소재인 무기개량제 개량제의 적용성에 대하여 평가하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험 재료

본 실험에 사용된 슬러지는 경기도 A시에 위치한

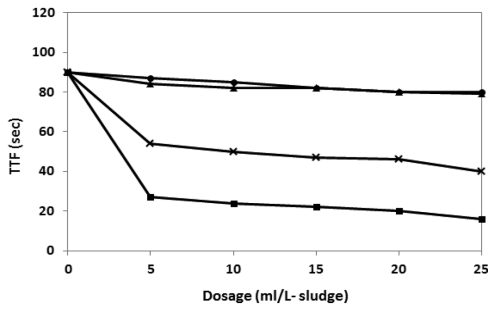
A공단의 폐수처리장에서 발생하는 혐기성 소화슬러지와 농축슬러지를 사용하였으며 슬러지의 특성은 Table 1에 나타내었다.

응집제는 (주)E사의 유기고분자 응집제 3종류(A-P, N-P, C-P)와 (주)G사의 무기개량제를 이용하였다. 무기개량제는 SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, K₂O, MgO 등을 주요성분으로 구성되어 있으며 천연미네랄광석과 고령토, 황토를 주요 소재로 사용하여 1,000~1,200 °C에서 열처리 후 2,000 mesh 이상의 미세한 입자로 분말화하였다. 무기개량제 주성분 중 Si는 4가 금속이온으로써 분자구조 내에 삽입되면 입자간 crosslinking 때문에 응집효과가 크게 개선될 수 있고, 전(2011)은 Ca²⁺, Mg²⁺와 같은 2가의 금속이온들은 양이온성 플록을 생성시켜 응집효율 향상을 나타낸 것으로 볼 수 있다 하였다.¹⁴⁻¹⁵⁾

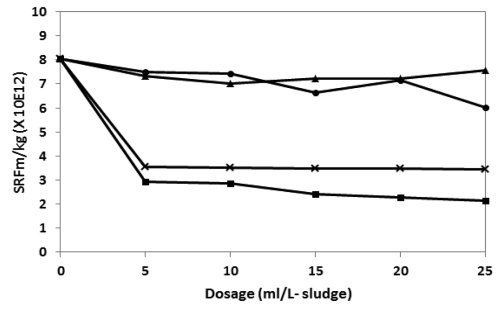
또한 무기개량제는 2,000 mesh의 미세한 입자로 인해 표면적이 넓어짐으로써 슬러지와와의 흡착능의 향상에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.²¹⁾ 실험은 증류수를 이용하여 응집제함량이 0.1%가 되도록 제조하였으며, Jar-tester를 이용하여 250 rpm에서 40분 동안 교반하였다. 유기고분자 응집제의 특성은 Table 2에 나타내었다.

2. 실험 방법

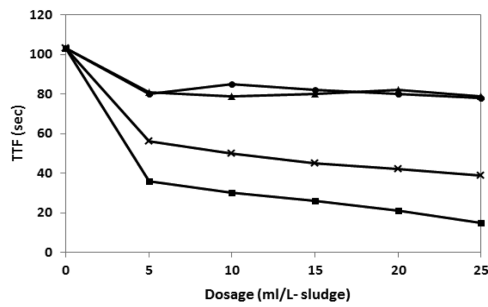
실험에 사용된 혐기성 소화슬러지 및 농축슬러지에 0.1%로 제조된 개량제를 5, 10, 15, 20, 25 m/로 각각 투입하였고, Jar-tester를 이용하여 150 rpm에서 5분간 급속교반 및 45 rpm에서 20분간 완속교반을 실시하였다. 개량 후 탈수성 평가로 TTF, SRF와 SRF 실험시 발생하는 슬러지 cake의 함수율을 측정하였



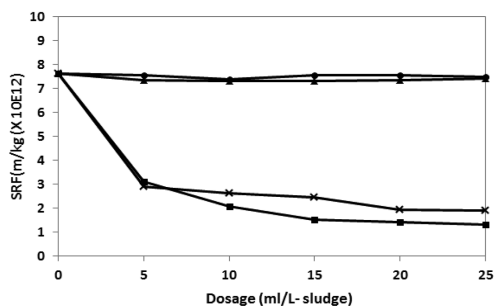
(a) Digested sludge



(a) Digested sludge



(b) Thickened sludge



(b) Thickened sludge

Fig. 1. Effects of conditioner dosage on TTF (▲: A-P, ●: N-P, ■: C-P, ×: Inorganic).

Fig. 2. Effects of conditioner dosage on SRF (▲: A-P, ●: N-P, ■: C-P, ×: Inorganic).

으며, 탁도는 Hach 2100N을 이용하여 SRF 실험시 발생하는 여과액을 측정하였고 TS, VS는 개량 후 슬러지 15 m를 폐기물공정시험기준¹⁶⁾에 준하여 실험하였다.

1) 여과시간실험(TTF)

공극크기가 0.11 μm인 Whatman사의 No. 1 여과 및 직경이 9 cm인 Buchner funnel을 이용하여 시료를 각각 50 m씩 여과하였다. 이때 진공압력은 400 mmHg로 유지하여 총 시료의 50%가 여액으로 빠져나올 때까지 진행하여 여과시간을 측정하였다.¹⁷⁾

2) 여과비저항계수(SRF)

진공압력을 550 mmHg를 유지하여 TTF와 같은 방법으로 실험하였다. 여액의 양이 분당 1 m/ 이하이거나 진공도가 깨질 때까지 시간을 측정하였으며¹⁸⁾ 여과비저항계수값은 Carman-Kozney의 이론을 이용하여 산출하였다.¹⁹⁾ 또한 이때 여액의 점도는 물의 점도와 같다고 가정하였다.

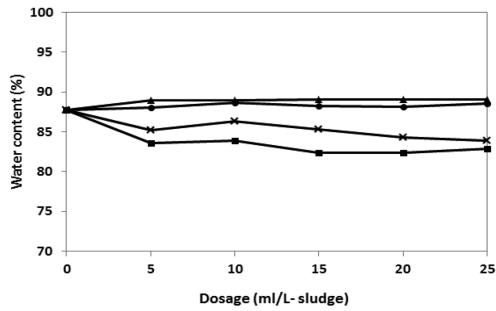
3) 함수율(Water contents)

SRF실험시 여액의 양이 1 m/이거나 진공도가 깨질 때까지 발생하는 슬러지 cake를 이용하여 슬러지의 탈수 후 함수율을 측정하였으며 폐기물공정시험기준¹⁶⁾에 준하여 측정하였다.

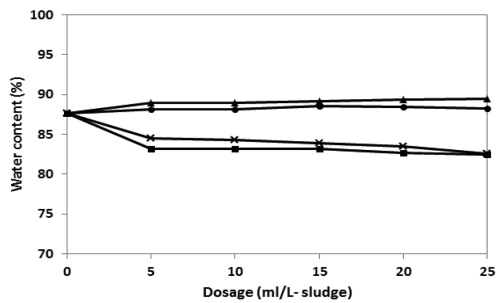
III. 결 과

1. 여과시간실험(TTF)

Fig. 1은 주입량에 따른 여과시간실험 측정 결과를 나타내었다. 개량 전 슬러지의 TTF는 소화슬러지와 농축슬러지에서 각각 90 sec, 103 sec로 측정되었다. 무기개량제를 사용하였을 경우 주입량이 증가함에 따라 소화슬러지에서 40~54 sec로 주입량이 25 m/L-sludge일때 40 sec로 가장 낮게 측정되었으며, 농축슬러지에서는 주입량이 25 m/L-sludge에서 39 sec로 가장 낮게 측정되어 개량 전에 비해 여과시간이 감소하는 것으로 조사되었다. 양이온계 개량제는 소화슬러지에서 양이온계 개량제 5 m/L-sludge 주입 이



(a) Digested sludge



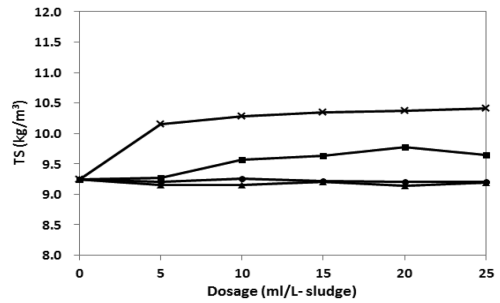
(b) Thickened sludge

Fig. 3. Effects of conditioner dosage on water content (▲: A-P, ●: N-P, ■: C-P, ×: Inorganic).

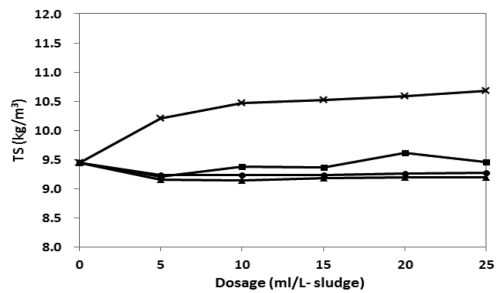
후 17 sec로 여과시간은 크게 감소하였다. 또한 농축 슬러지에서 15~36 sec로 주입량 증가에 따라 감소하였으며, 음이온계 개량제와 비이온계 개량제를 사용하였을 경우 무기개량제와 양이온계 개량제보다 소화슬러지와 농축슬러지에서 개선효과가 낮게 측정되었다.

2. 여과비저항계수(SRF)

Fig. 2는 여과비저항계수 실험 결과값을 나타내었다. 개량 전 소화슬러지와 농축슬러지의 여과비저항계수는 8.04×10^{12} m/kg, 7.63×10^{12} m/kg로 측정되었다. 무기개량제를 사용하였을 경우 소화슬러지에서 3.43×10^{12} ~ 3.55×10^{12} m/kg로 측정되었는데 주입량이 5 ml/L-sludge 이후로 SRF 감소변화량은 미미한 것으로 나타났다. 농축슬러지에서 2.90×10^{12} ~ 1.90×10^{12} m/kg으로 주입량이 5 ml/L-sludge일 때 급격히 감소하였고 주입량 증가에 따라 점차 감소하였다. 유기고분자 개량제를 이용하였을 경우 소화슬러지와 농축슬러지에서 2.13×10^{12} ~ 2.94×10^{12} m/kg, $1.31 \times$



(a) Digested sludge



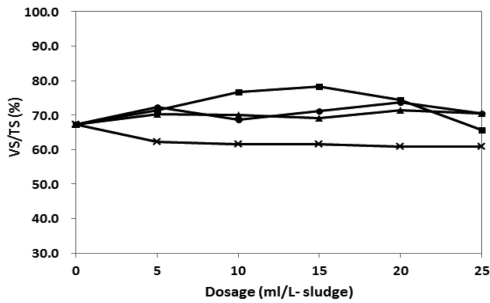
(b) Thickened sludge

Fig. 4. Effects of conditioner dosage on TS (▲: A-P, ●: N-P, ■: C-P, ×: Inorganic).

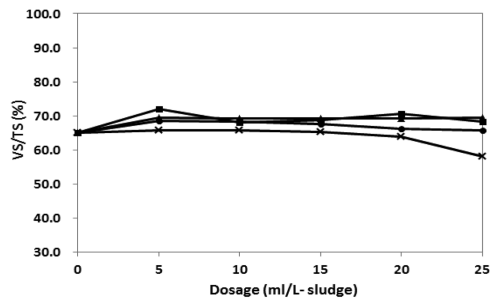
10^{12} ~ 3.12×10^{12} m/kg으로 각각 25 ml/L-sludge에서 가장 낮게 측정되었다. 음이온계 개량제와 비이온계 개량제를 사용하였을 경우 소화슬러지와 농축슬러지 모두 개량효과는 나타나지 않았다.

3. 함수율(Water contents)

주입량에 따른 소화슬러지와 농축슬러지의 함수율 측정 결과 개량하지 않은 슬러지의 함수율은 각각 87.9%, 88.9%로 측정되었고, 무기개량제를 사용하였을 경우 소화슬러지에서 83.9~85.2%로 감소하였으며 주입량이 25 ml/L-sludge일 때 83.9%로 가장 낮게 측정되었고 농축슬러지에서도 주입량이 증가함에 따라 함수율은 낮아졌으며 주입량이 25 ml/L-sludge일 때 82.6%로 가장 낮게 측정되었다. 양이온계 개량제를 사용하였을 경우 소화슬러지에서 82.9~83.6%, 농축슬러지에서 82.4~83.2%로 측정되었다. 음이온계 개량제와 비이온계 개량제를 사용하였을 경우 개선 효과는 나타나지 않았다.(Fig.3)



(a) Digested sludge



(b) Thickened sludge

Fig. 5. Effects of conditioner dosage on VS/TS (▲: A-P, ●: N-P, ■: C-P, ×: Inorganic).

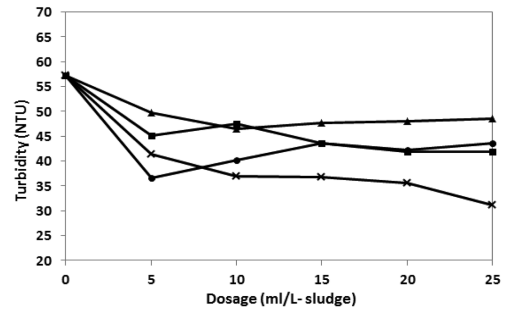
4. 총고형물(TS), 휘발성고형물(VS)

Fig. 4는 주입량에 따른 TS 변화를 나타내었다. 개량전 소화슬러지의 TS는 9.25 kg/m³, VS/TS는 67.34%로 조사되었고 농축슬러지의 TS는 9.44 kg/m³, VS/TS는 65.04%로 조사되었다. 무기개량제의 경우 소화슬러지와 농축슬러지에서 각각 10.20~10.67 kg/m³, 10.2~10.67 kg/m³로 증가하였다. 양이온계 개량제의 경우 소화슬러지에서 9.27~9.78 kg/m³로 측정되었으며, 농축슬러지에서 9.21~9.62 kg/m³로 측정되었다. 음이온과 비이온계 개량제의 경우 주입량 증가에 따라 개량 전과 일정한 값을 유지하였다.

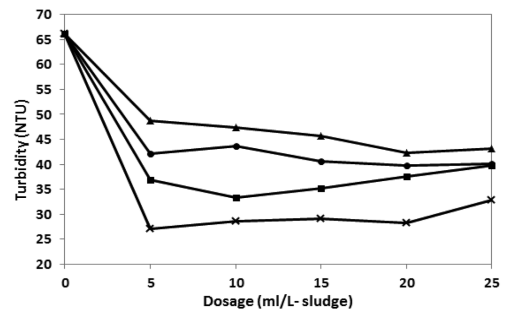
Fig. 5에서는 VS를 측정하여 VS/TS 계산값으로 나타내었다. VS/TS의 경우 무기개량제에서 각각 62.2~61.0%, 65.8~58.2%로 감소하였으며 다른 개량제에서는 크게 변화되지는 않았다.

5. 탁도(Turbidity)

Fig. 6은 주입량에 따라 SRF 실험 후 여액의 탁도를 측정된 결과를 나타내었다. 개량 전 여액의 탁



(a) Digested sludge



(b) Thickened sludge

Fig. 6. Effects of conditioner dosage on Turbidity (▲: A-P, ●: N-P, ■: C-P, ×: Inorganic).

도는 소화슬러지와 농축슬러지에서 57.2 NTU, 66.2 NTU로 높게 측정되었으나 무기개량제를 이용하였을 경우 여액의 탁도는 소화슬러지에서 41.3~31.1 NTU, 농축슬러지에서 27.1~32.8 NTU로 유기고분자 계열 개량제에 비해 낮게 측정되었다. 탁도의 경우 주입량 증가에 따라 일정하게 감소하지는 않았으며 탁도만으로 슬러지 탈수성 평가에는 어려움이 있을 것으로 판단된다.

IV. 고 찰

슬러지 탈수성 개선을 위해 무기개량제를 사용하였을 경우 TTF와 SRF 실험 결과 유기고분자 개량제와 같은 개선효과를 확인할 수 있었다. 무기개량제는 알카리 금속성분이 고르게 함유되어 있고 알카리 금속성분은 응집제로서 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이(2008)는 생물학적 슬러지의 응집에 있어 일정한 개량조건에서 개량제로 주입된 3가 양이온인 Al³⁺, Fe³⁺가 슬러지 플러를 형성하는 2가 양이온과

이온교환이 이루어져 탈수성이 향상된다 하였다.^{20,21)} 따라서 무기개량제의 주성분 중 Al과 Fe 성분에 의해 탈수성이 개선된 것으로 판단된다. 특히 무기개량제와 유기고분자 개량제는 TTF와 SRF에서 주입량이 5 ml/L-sludge에서 급격히 감소하였다. 이는 동일한 시험장치(Buchner funnel)를 이용하기 때문에 밀접한 상관관계를 갖고 있으며²¹⁾ 무기개량제를 사용하였을 경우에서도 TTF와 SRF는 서로 밀접한 상관관계가 있을 것으로 사료된다.

탈수 후 슬러지 함수율은 탈수방법에 따라 차이를 보이지만 일반적으로 슬러지의 개량 후 탈수 cake의 함수율은 자유수와 표면수의 감소로 인해 85% 정도의 수분함량을 갖는다.¹¹⁾ 무기개량제를 이용한 슬러지 개량 후 SRF 실험 시 발생하는 슬러지 cake의 함수율 측정결과 주입량이 증가할수록 감소하였는데 이러한 이유로는 탈수 cake를 다공질화시키고 나노입자로 구성된 무기개량제가 자유수와 표면수를 제외한 공극수와 부착수까지 영향을 미쳐 슬러지 내 수분의 제거로 인한 것으로 판단된다.

TS와 VS 측정 결과 무기개량제를 이용하였을 경우 무기성분의 증가로 인해 TS는 증가하였고 VS/TS는 감소를 하는 것으로 나타났다. 또한 TS함량이 증가하면 한 공극에 훨씬 많은 입자가 동시에 도착하여 다공성 케이크가 형성되어 탈수성을 향상시킨다 하였다.²²⁾ 일반적으로 여액의 탁도는 입자가 작아질수록 탈수성이 악화되지만 무기개량제의 주입량에 따라 SRF 실험 시 발생하는 탁도는 감소하였다. 이는 무기개량제의 주성분인 제올라이트와 황토 등의 흡착능에 의한 것으로 판단되며 특히 천연광물은 입자가 작을수록 비표면적이 넓어져 흡착능을 증가시킬 수 있는데²³⁾ 본 실험에 사용한 무기개량제는 2,000 mesh 이상의 미세한 입자로 분말화되어 미세 입자의 흡착능을 증가시켜 여액의 탁도 개선효과를 가져온 것이라 판단된다.

그러나 슬러지 탈수는 슬러지의 특성과 후속처리, 즉 탈수방법에 따라 많은 차이점을 가지고 있어 적용방법 및 슬러지 종류에 따른 후속연구가 필요할 것으로 사료된다. 또한 유기고분자 응집제를 이용한 탈수 cake의 재활용 시 환경보건적인 측면을 고려하여 탈수 cake의 안전성과 함유물질에 대한 관심과 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

공단폐수처리시설에서 발생된 소화슬러지와 농축슬러지를 대상으로 탈수성 개선에 대하여 무기개량제와 유기고분자 응집제를 비교·검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 무기개량제를 이용하여 탈수성을 평가한 결과 TTF 실험은 소화슬러지에서 40 sec, 농축슬러지에서 39 sec까지 개선되었으며 SRF 실험 결과 소화슬러지에서 3.43×10^{12} m/kg, 농축슬러지에서 1.90×10^{12} m/kg까지 개선되었다. 슬러지 cake의 함수율도 개량 전보다 낮게 측정되었다.

2) 무기개량제를 이용하였을 경우 여액의 탁도는 소화슬러지와 농축슬러지에서 각각 31.1 NTU, 27.1 NTU까지 개선되었으며, TS 함량은 소화슬러지에서 10.41 kg/m³, 농축슬러지에서 10.67 kg/m³로 주입량이 늘어날수록 증가하였고 VS/TS비는 감소하였다.

참고문헌

1. Woo MH, Han GB. A study on the sludge reduction and biogas production through a two-phase anaerobic digestion process. *J Kor Soc Environ Eng.* 2010; 32(9): 894-899.
2. Ministry of Environment. Operation situation of wastewater treatment plants, 2010.
3. Kim EH, Seo JY. A Study on Improving Dewaterability and Determining Optimum Condition of Digested Sludge Using Limestone. *Kor J Env Health.* 2004; 30(3): 239-244.
4. Kim EH, Shim EG, Lee MK, Kwak C, Park IS, Hwang YG. Recycling of waste oyster shell for improvement in digested sludge dewaterability. *J Kor Soc Ind Eng Chem.* 2000; 11(2): 176-182.
5. Yang BQ, Zhang L, Jahng DJ. A Study on the Solubilization and Dewaterability of Ultrasonically Treated Wastewater Sludge. *J Environ Sci.* 2009; 18(6): 675-682.
6. Moon JI, Choi SM, Lim YS, Sung NC, Kim C, Kwak YK. The Study on the Dewaterability Improvement of Water Treatment Sludge Using Powdered Waste Oyster Shells. *Kor J Environ Health.* 2001; 27(2): 17-21.
7. Jung YJ, Ju YG, Sung NC. A Deduction of Optimum Conditions as Mixing Ratio of CWOS and Loess for Sewage Sludge Conditioning. *J Korea Organic Resource Recycling Association.* 2002; 10

- (2): 125-131.
8. Park SC, Park JH. A study on the dewatering efficiency of sewage sludge using its incinerated ash. *J Korea Soc Waste Management*. 2007; 24(3): 259-264.
 9. Yu TJ, An GH, Park SJ, Hyun M. Determination of Organic Polyelectrolyte Addition Method to Improve Dewaterability of Alum Sludge. *J Kor Soc Water Wasterwater*. 2004; 18(5): 608-618.
 10. Lee CH. The Sludge Conditioning and Dewatering Properties of Waste Sludge with Metal Salt. *J Kor Soc Environ Eng*. 2008; 30(8): 775-779.
 11. Sung IW. The Effect of the Use of Sodium Hypochlorite and Iron Salts on Sewage Sludge Dewaterability. *Kor J Env Health*. 2009; 35(1): 58-63.
 12. Kim JH. Treatment of stock wastewater by flocculation with Calcium and Magnesium salts. *J Environ Sanit Eng*. 2002; 17(4): 10-17.
 13. Lee YR. Activation of p38 MAP kinase is required for acrylamide-inhibited NCAM expression in SK-N-SH neuroblastoma cells. [dissertation]. [Gyeonggi]: SungKyunKwan University; 2008.
 14. Kim SK, Kim JW, Kim CS. Acrylamide -Induced neoplastic transformation of human epithelial cells in culture. *J Kor Association of Oral and Maxillo-facial Surgeons*. 2008; 34(6): 602-610.
 15. Kwak JW. Influences of molecular weight and Si component of PACS on Coagulation and Sedimentation in Drinking water treatment. *J Korea Technol Soc Water and Waste Water Treatment*. 1995; 3(2): 31-42.
 16. Tian DJ. Effect of magnesium and calcium ions on the phosphorus removal by aluminium coagulation. *J Kor Soc Environ Eng*. 2011; 33(4): 231-236.
 17. Ministry of Environment, Standard methods for waste, 2010.
 18. Eaton, AD, Clesceri LS, Greeverg AE. Standard Methods for Examination of water and wastewater. 19th Ed. APH. AWWA. WEF; 1995. p.82-85.
 19. Coakley, P. and Jones, B.R.S. Vacuum sludge filtration. *Sewage and Ind wastes*. 1956; 28(8): 963-972.
 20. Ying Qi, Khagendra B, Hoadley FA. Benefit of lignite as a filter aid for dewatering of digested sewage sludge demonstrated in pilot scale trials. *Chem Eng J*. 2011; 166(2): 504-510.
 21. Huen M. Determination of organic polymer addition method to improve dewaterability of sludge. [dissertation]. [Gwangju]: Gwangju University; 2002.
 22. Ju YG. A basic study for development of friendly environmental dewatering conditioner using waste oyster shell and loess for sewage treatment. [dissertation]. [Busan]: Dong-A University; 2002.
 23. Lee CH. The sludge conditioning and dewatering properties of waste sludge with metal salt. *J Kor Soc Environ Eng*. 2008; 30(8): 775-780.
 24. Jo SY. Sludge treatment by ionized gas and natural inorganic matters. [dissertation]. [Chonbuk]: Chonbuk University; 2004.