

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern

0 - 94/75

KARBIDKALK SOM FELLINGSMIDDEL FOR AVLØPSVANN

Laboratorieundersøkelser ved

Kjeller forsøksstasjon

8. oktober 1975

Saksbehandler: Siv.ing. Lasse Vråle

Instituttetsjef: Kjell Baalsrud

Rapporten avsluttet september 1975

FIGURFORTEGNELSE

Figur nr.:	Side:
1. Utslipp fra Norgas A/S	6
2. Flyteskjema over acetylenproduksjon med fortykker og lagersilo for karbidkalk	7
3. Sedimenteringsforsøk for kalkslurry direkte fra reaktor (karbidkalk). 4.9.75	12
4. pH i avløpsvann for økende kalkdosering. 4.9.75	13
5. Forholdet mellom teknisk kalkforbruk og kalkslurryvolum av karbidkalk for å oppnå samme pH-verdi i avløpsvann	15
6. Jartest apparatur	16
7. Forholdet mellom Tot-P i supernatant i jartest-begrene og pH-verdi ved kalkfelling	17

1. INNLEDNING

1.1 Generelt

Rapporten er utarbeidet på oppdrag fra Norgas A/S. Bedriften spør i sitt brev av 27.8.1975 om det er mulig for Norsk institutt for vannforskning (NIVA) å utføre laboratorieundersøkelser med bedriftens karbidkalk som fellingsmiddel for avløpsvann. Bedriften ønsker at NIVA kan påta seg oppdraget så hurtig som mulig, og forutsetter en kostnadsramme for oppdraget på mellom kr. 5.000 og kr. 10.000.

Bedriften har tidligere vært i kontakt med Bærum kommune for å drøfte mulighetene for fullskala forsøk ved Sandvika renseanlegg. Denne rapport er derfor ment som en forundersøkelse for anvendelsesmuligheter for karbidkalk og for å klarlegge kalkens evne til rensing av avløpsvann samt krav til doseringsmengder sammenliknet med en vanlig teknisk kalktype.

1.2 Forsøkets hensikt og karbidkalkens anvendelsesmuligheter

Forsøkets hensikt er å klarlegge i hvilken grad karbidkalk kan anvendes for kjemisk felling av kommunalt avløpsvann. Dessuten ønsker man å undersøke karbidkalkens evne til pH-hevning ved dosering til avløpsvann, sammenliknet med vanlig hydratkalk, samt å utføre sammenliknbare jartest undersøkelser for å få en indikasjon på kalkens evne til fosfor-reduksjon i kommunalt avløpsvann. På grunnlag av erfaringer fra disse forsøk kan man antyde doseringsmengden av karbidkalk ved kjemisk felling i fullskala.

Rapporten tar ikke opp forhold som slamproduksjon, slamavvanningsmuligheter, ventilasjonsproblemer eller hydrauliske belastningsforhold i praktisk anvendelse ved renseanlegg. Heller ikke økonomiske betraktninger er blitt trukket inn i denne rapport.

2. KARBIDKALK

2.1 Hva er karbidkalk?

Karbidkalk er et avfallsprodukt fra acetylenproduksjon fra kalsiumkarbid (CaC_2). Ifølge Culp and Culp (1) kan dette avfallsproduktet, karbidkalk, konkurrere med andre hydratkalkprodukter når renseanlegget er lokalisert nær en acetylenfabrikk.

Prosessen finner sted i en acetylgenerator der det i prinsipp skjer en kontinuerlig tilførsel av så vel karbid som vann. Tilførselen av vann er imidlertid vesentlig større enn hva selve forgassingsprosessen egentlig krever, idet vannet også tjener som kjølemedium for å holde prosesstemperaturen under visse temperaturgrenser.

Biproduktet er som nevnt karbidkalk (hydratkalk), og denne føres ut av generatorene med vannet, og man får således et kalkholdig utløpsvann. Det er en grunnbetingelse for enhver acetylenfabrikk å bli kvitt dette kalkvann, og det har siden acetylenfabrikkenes barndom vært vanlig å føre dette avløp til vassdrag eller i sjøen, idet man hittil ikke har kunnet nyttiggjøre karbidkalken suspendert i så meget vann.

De acetylenfabrikker som er bygd opp i de senere år, er konsekvent, hvis mulig, lagt ved sjøen, og kalkvannet er ført ut på dypt vann. Noen av Norgas A/S' acetylenfabrikker er imidlertid stedbundet og fysisk og økonomisk knyttet til større bedrifter, og derfor plassert på disse bedrifters områder.

Kalkutslippet fra Norgas A/S' fabrikk i Oslo er registrert som en forurensningskilde i Oslo kommunes rapport: En utredning om ALNA (Finansrådmannen, 1. juni 1974) som utslipp nr. 9. Se fig. 1.

Oslo kommune har forsøkt å anvende kalk fra Norgas A/S ved Skarpsno renseanlegg. Dette forsøk var basert på kalk fra en sedimenteringskum (hentet med traktorgraver). Dette forsøk ble mindre vellykket, bl.a. på grunn av karbidstein som vanskeliggjorde kalkdoseringen.

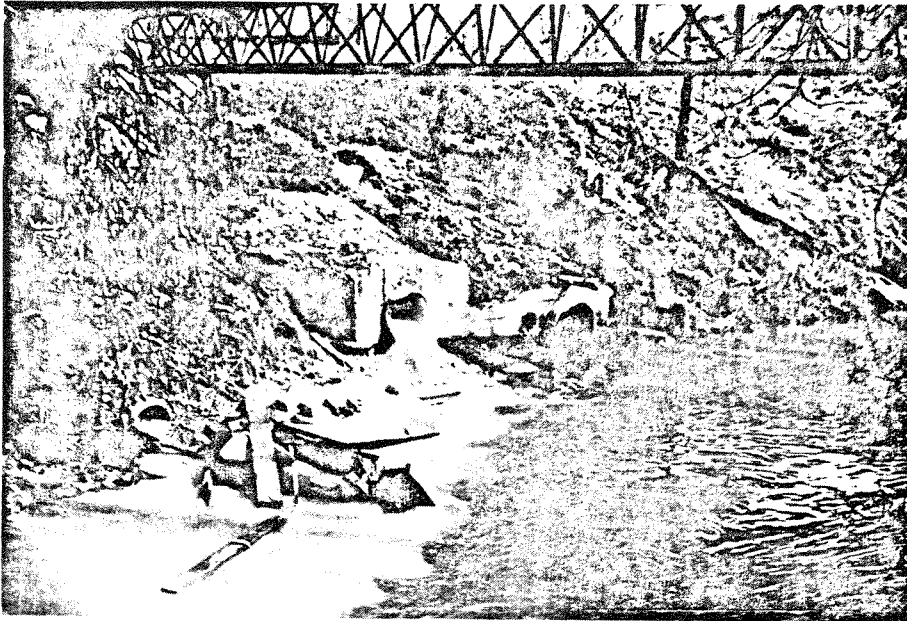
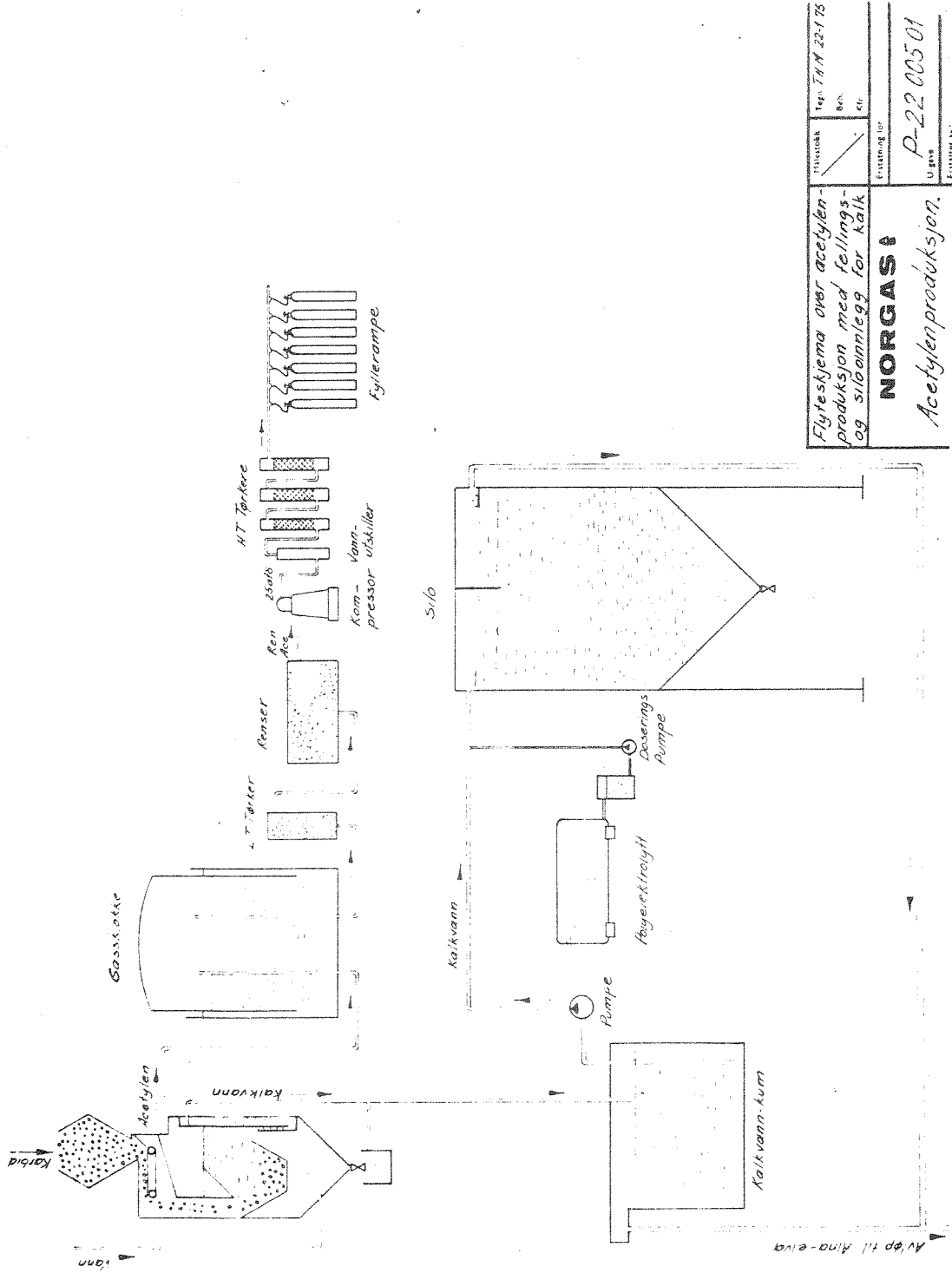


Fig. 1. Utslipp fra Norgas A/S. Inneholder store mengder hvitt sediment som preger elven nedover mot Kværner.

Senere har Norgas A/S bygd egen silo for sin karbidkalkslurry. Det tilsettes en polyelektrolytt for å bedre sedimenteringsforløpet i siloen. En skjematisk fremstilling av produksjonen er vist på fig. 2.

2.2 Produksjonsmengder og lokalisering

Transportlengden fra fabrikk til anvendelsessted er svært avgjørende for bruk av karbidkalk siden produktet består av en slurry med tørrstoff (TS) ca. 25% (etter sedimentering i silo). På grunnlag av opplysninger fra Norgas A/S har gassfabrikkene omtrent følgende kalkmengder, beregnet som Ca(OH)_2 (tabell 1):



Flyteskjema over acetylen- produksjon med fellings- og silobunnlegg for kalk		Prosjekt Tegn. T.N.M. 22-1 DS
NORGAS		Bl. n. Ei.
Acetylenproduksjon.		Erstatnings nr. P-22 005 01
		Utgave Følgende s.:

Fig. 2. Flyteskjema over acetylenproduksjon med fortykker og lagersilo for karbidkalk.

Tabell 1. Oversikt over karbidkalk produksjon ved Norgas A/S.

<u>Produksjonssted</u>	<u>Produksjonsmengde, tonn</u>
Oslo	Ca. 2150
Fredrikstad	" 650 (Sannsynligvis disponert)
Sandefjord	" 1150
Kristiansand	" 500
Stavanger	" 1100
Stord	" 450 (Nedlagt)
Bergen	" 1000 (Sannsynligvis disponert)
Ålesund	" 450
Trondheim	" 850
Mo i Rana	" 800
Bodø	" 100
Harstad	" 300
Kirkenes	" 100

3. UNDERSØKELSER PÅ KJELLER

3.1 Kjemiske analyser av produktet

For å gi en oversikt over karakteristiske trekk for forskjellige kalktyper presenteres en tabell fra Culp and Culp (1) (tabell 2).

Karbidkalken er her innrammet.

Typiske analyser av karbidkalk er ifølge S.A. Miller "Acetylene"

Vol. 1 s. 324, Ernest Benn London 1965:

Ca(OH)_2	96.30%
SiO_2	1.41%
Al_2O_3	1.33%
CaSO_4	0.34%
C	0.14%
FeO_3	0.12%
CaS	0.08%
CNS	0.01%

Dessuten spor av CaCO_3 , Cl og P.

Tabell 2. Characteristics of Various Lime Forms. (Courtesy BIF Co.)

CHEMICAL		SHIPPING DATA		PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS		
Common Name Formula	Available Forms	Containers and Requirements	Appearance and Properties	Weight lb/cu ft (Bulk Density)	Commercial Strength	Solubility in Water g/100 ml at 25°C
Quicklime CaO	Pebble Crushed Lump Ground Pulverized	Moisture proof bags, 80-100 lb Wood bbl Bulk C/L Store dry Max. 60 days Keep container closed	White (light gray, tan) lumps to powder Unstable, caustic ir- ritant Slakes to hydroxide slurry evolving heat Air slakes to CaCO ₃ Sat. Sol. pH 12.4	55-75 To calculate hopper capac- ity - use 60 Sp. G., 3.2-3.4	70-96% CaO (Below 88% can be poor quality)	Reacts to form Ca(OH) ₂ Each lb of quick- lime will form 1.16-1.32 lb. of Ca(OH) ₂ , with 2-12% grit, de- pending on purity
Recovered Lime CaO	Pellets	Bulk delivery direct from kiln to stor- age bin	Light gray, tan Same properties as quicklime		75-90% CaO	Same as quicklime
Dolomitic Lime CaO·MgO (MgO content varies)	Pebble Crushed Lump Ground Pulverized	Bags, 50-60 lb Bulk C/L bbl	Same appearance and properties as quicklime, except MgO slakes slowly	Pebble, 60-65 Ground, 50-75 Lump, 50-65 Powder, 37-63 Avg. 60 Sp. G., 3.2-3.4	CaO 55-57.5% MgO 37.6-40.5%	Slakes to form Ca(OH) ₂ slurry plus MgO, which slakes slowly
Hydrated Lime Ca(OH) ₂	Powder (passes 200 mesh)	Bags, 50 lb. Bbl, 100 lb. Bulk, C/L (Store dry)	White, 200-400 mesh. powder, free of lumps Caustic, dusty irritant Absorbs H ₂ O and CO ₂ from air to form Ca(HCO ₃) ₂ Sat. Sol. pH 12.4	35 to 50 To calculate hop- per capacity use 40 Some 20-30 use 23 Sp. G., 2.3-2.4	Ca(OH) ₂ 82-98% CaO 62-74% (Std. 70%)	0.18 at 0°C 0.16 at 20°C 0.15 at 30°C 0.077 at 100°C
Carbide Lime Ca(OH) ₂	Powder 70-90% (200 mesh) Slurry	Bulk	Coarse, gray powder Gray slurry (35% solids)	35 to 55	95% Ca(OH) ₂	Same as Ca(OH) ₂
Dolomitic Hydrated Lime Ca(OH) ₂ + Mg(OH) ₂ Content of MgO and Mg(OH) ₂ varies	Monohydrated powder slaked at atmos. press. Dihydrate powder slaked at high press. & temp.	Bags, 50 lb. Bbl Bulk, C/L (Store dry)	Tan to white powder free of lumps (-200 mesh) Caustic, dusty irritant Sat. Sol. pH 12.4	Monohydrate 25-37 Dihydrate 27-43 To calculate hop- per capacity, use 40 Sp. G., 2.65-2.75	Monohydrate Ca(OH) ₂ -62% MgO-34% Dihydrate Ca(OH) ₂ -54% Mg(OH) ₂ -42% (approx.)	Same as Ca(OH) ₂
Limestone (Unburned lime) CaCO ₃	Powder Granules Ground	Bags, 50 lb. 80 lb. 100 lb. Drums Bulk, C/L	White amorphous powder Sat. Sol. pH 9-9.5	Powder 35 to 60 Granules 100 to 115 Sp. G., 2.65-2.75	96-99%	0.0013 at 20°C 0.002 at 100°C
Dolomite CaCO ₃ ·MgCO ₃	Lump or crushed Granular Ground Powder	Bags, 50 lb. Drums Bulk, C/L	White, gray, tan Sat. Sol. pH 9-9.5	87 to 95 Sp. G., 2.8-2.9	Varies	Approx. same as limestone

En midlere analyse av kalsiumkarbid fra en karbidleverandør, Odda Smelteverk, viser følgende verdier:

CaC_2 79,5%, CaO 14,3%, FriC 0,6%, SiO_2 2,1%, Al_2O_2 1,1%,
 Fe_2O_3 0,7%, S 0,7%, dvs. CaS 1,6%, Ca_3P_2 0,08%, Cu 28 ppm,
Pb 9 ppm, Zn 4 ppm, Cd 1 ppm.

Ved fremstilling av acetylen fra karbid vil man få en slammengde fra generatorene lik 117% av forbrukt karbidmengde på tørrbasis. Kalsiumfosfid Ca_3P_2 vil spaltes til kalsiumhydroksyd og fosfingass. En midlere sammensetning av slammet vil da bli:

Ca(OH)_2 94,7%, S 0,6% dvs. CaS 1,4%, FriC 0,5%, SiO_2 1,8%
 Al_2O_3 0,9%, Fe_2O_3 0,6%, Cu 24 ppm, Pb 8 ppm, Zn 3 ppm, Cd 0,9 ppm.

En viss variasjon i sammensetning fra dag til dag vil forekomme.

3.2 Sedimenteringsforsøk

Karbidkalken fra acetylen reaktoren er uttynnet i mer vann enn nødvendig for at acetylgass-reaksjonen skal være fullstendig. Grunnen til dette er at vannet også virker som kjølemedium i prosessen. Kalkslammet fra reaktoren inneholder en tørrstoff prosent på 4-7% TS uten sedimentering. Denne kalkslurry tilsettes en polyelektrolytt (Separan N 10, dosering: 15 g/m^3 kalkslurry) for å bedre sedimenteringsegenskapene.

2.9.1975 ble det hentet to kalkprøver fra Norgas A/S' fabrikk i Oslo for undersøkelse.

Prøve 1: Karbidkalk fra sedimenteringssilo hvor Separan N 10 er tilsatt. Denne prøven er tatt fra den sedimenterte slamfasen. Tørrstoffinnholdet ble målt til 30,5% TS.

Prøve 2: Karbidkalk direkte fra reaktor. Prøven er hverken sedimentert eller tilsatt noen polyelektrolytt. Tørrstoffinnholdet ble målt til 7,2% TS.

En liter av prøve 2 ble hensatt i 1 liters målesylinder, diameter ca. 6 cm. Slamfasens volum ble målt som funksjon av tiden. Resultatet er fremstilt i fig. 3. Som man ser, sedimenterer kalken hurtig. Uhindret sedimentering skjer i løpet av 3 timer. Etter ca. 10 timer er volumet redusert med en faktor på 3. Tørrstoffinnholdet må da være ca. 21% TS.

3.3 Titreringsundersøkelse

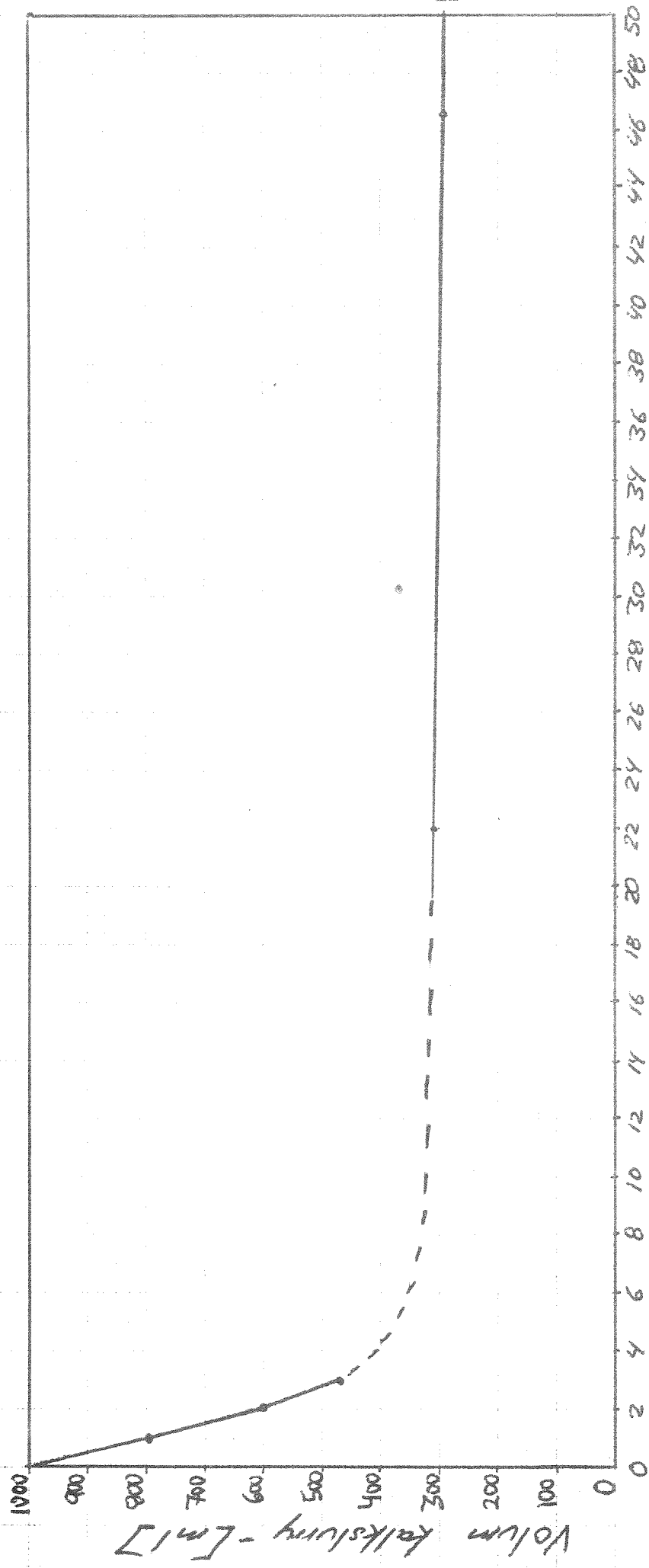
I forbindelse med kjemisk felling med kalk vil pH-verdien i prosessen være viktig for renseresultatet. Fellingsmidlets evne til å heve avløpsvannets pH-verdi ble derfor undersøkt.

Samme avløpsvannprøve fra Kjelleranleggets råkloakk (tatt 4.9.75 kl. 12.00 i første fordelingskasse) ble tilsatt økende mengder av karbidkalk fra
prøve nr. 1, fortynnet (1:10), og
prøve nr. 2, ufortynnet
og av teknisk kalk.

Kalkslurryene ble tilsatt med Kipp's automat, og pH-verdien ble registrert etter hver tilsetning. I tillegg ble alkaliteten i prøvene bestemt.

Fra jartesten som omtales i neste kapittel, oppnådde man tilsvarende titreringskurver ved at pH-verdien ble målt etter endt felling. Disse pH-verdier er tatt etter at avløpsvannet er omrørt 100 RPM i 1 min. og 14 min ved 20 RPM. Alle forsøkene er utført på samme avløpsvannprøver. Resultatet er fremstilt i fig. 4. Figuren viser at karbidkalken egner seg bra for å heve pH-verdien i avløpsvannet. Det er dessuten interessant å merke seg at karbidkalken gir en jevnere pH-kurve enn den tekniske kalk. Titreringskurven for den tekniske kalk har en knekk ved pH 9,5 til pH 10,0.

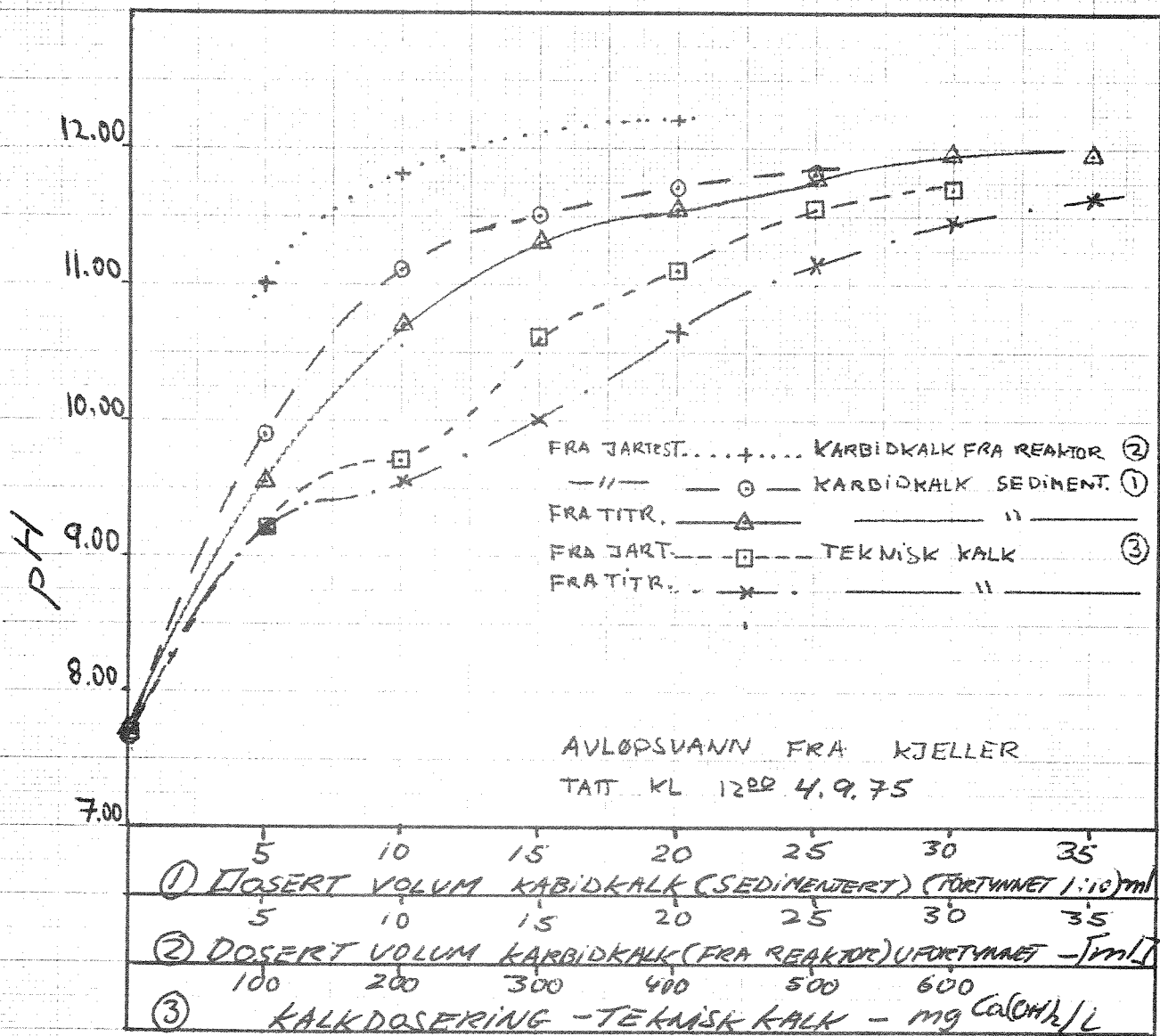
I tillegg er det viktig å merke seg at pH-verdiene i jartesten for samme dosering gir høyere pH-verdi, og at kurvenes form er den samme. Dette tyder på at en del av kalken ikke er fullstendig oppløst, men bidrar til pH-hevning i løpet av de 15 minutter omrøringen i jartest-begrene pågår.



Tid - [Timer]

Figur nr. 3

Sedimenteringsforsøk for kalkslurry
direkte fra reaktor. [KARBIDKALK]
4.9.75



KALKDOSERING

FIGUR nr. 4
 PH i AVLØPSVANN FOR ØKENDE KALK
 DOSERING, UTFØRT 4.9.75

I fig. 5 er fremstilt forholdet mellom teknisk kalkforbruk og kalkslurryvolum av karbidkalk for å oppnå samme pH-verdi (basert på jartest). Dette forhold er selvfølgelig avhengig av egenskapene til den tekniske kalk man sammenlikner med, og avløpsvannets kvalitet kan også spille en rolle.

3.4 Jartest - felling av avløpsvann

Det ble utført 3 jartester på samme avløpsvann som tidligere omtalt.

Eksperimentet utføres ved hjelp av en såkalt jartest-apparatur, dvs. et røreverk bestående av seks beger med en paddelomrører i hvert beger og trinnløst regulerbart drivverk. Jartesteren er vist på figur 6, type Phipps and Bird. Omdreiningshastighets-intervall for paddelomrøreren er 0-100 RPM.

En standard test utføres etter følgende mønster:

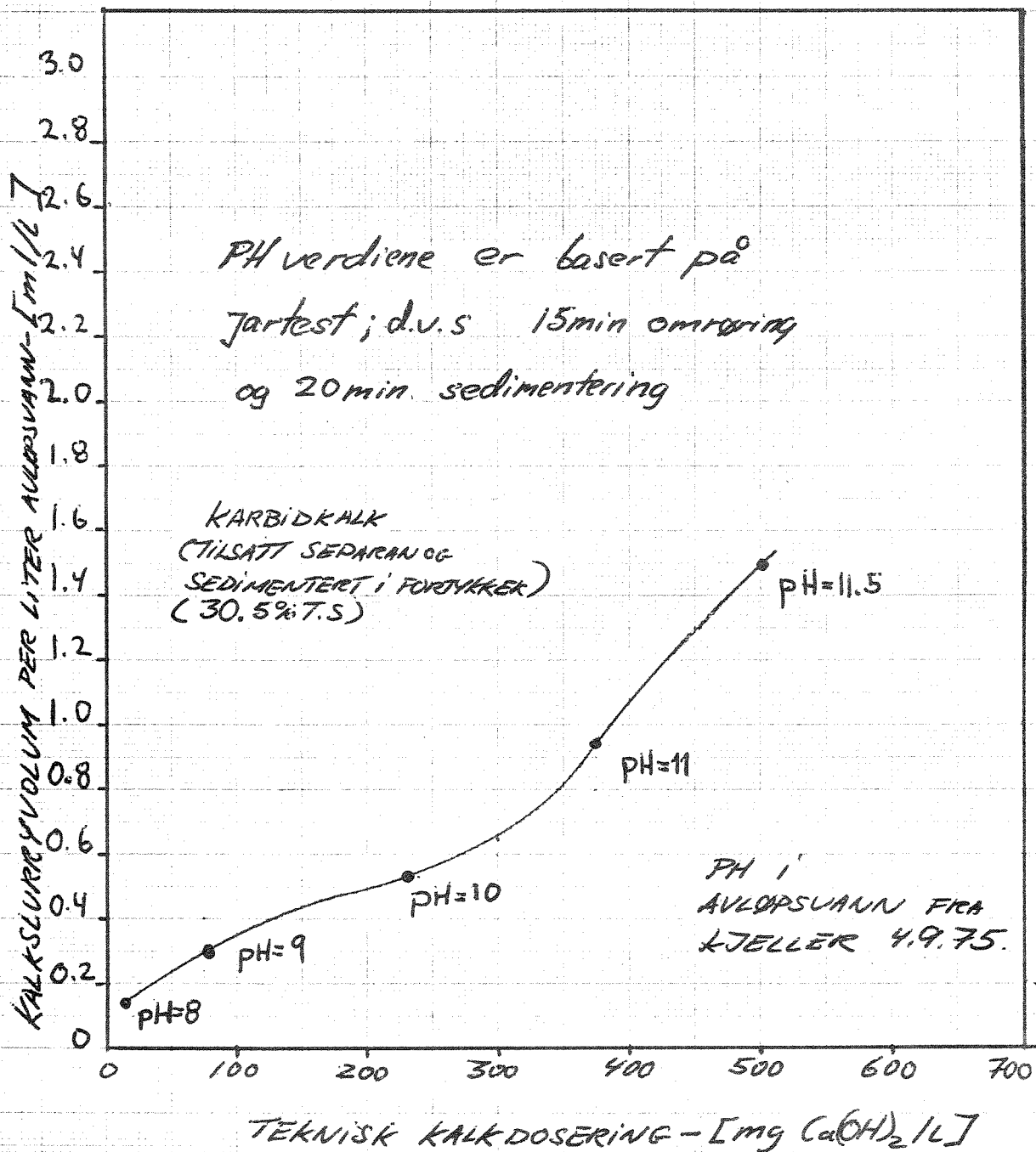
Frisk råkloakk fordeles med 1 liter i hvert beger og settes under hver sin omrører. Suspensjoner av fellingsmidlet som skal benyttes for eksperimentet, lages opp i hensiktsmessig konsentrasjon. Målsatte doser som skal tilsettes hvert beger, måles ut og helles i små plastikkopper og plasseres foran hvert beger. Ved bruk av kalksuspensjonen benyttes Kipps-automat.

Konsentrasjonen i råkloakken kan analyseres på forhånd. Fellingsmidlet tilsettes begrene på samme tid under 100 RPM. Etter 1 minutt settes omrørerhastigheten ned til 20 RPM. For denne undersøkelsen foretas "slow mix" i 14 minutter. Paddelomrørerne stanses, og sedimentering i begrene foregår i 20 minutter (eksakt sedimenteringstid er vanskelig å oppnå).

Supernatanten i hvert beger suges opp for analyse.

Resultatene fra jartestene er vist i tabell 3.

I fig. 7 er fosforkonsentrasjonen fremstilt som funksjon av pH-verdien. Kurven viser at det er vanskelig å oppnå gode fellingsresultater både med karbidkalk og teknisk kalk før pH-verdien er høyere enn 11,5.



Figur: 5

FORHOLDET MELLOM TEKNISK KALKFORBRUK OG KALKSLURRYVOLUM AV KARBIDKALK FOR Å OPPNÅ SAMME PHVERDI I AVLEPSVANN. UTFØRT 4.9.75 PÅ KJELLER

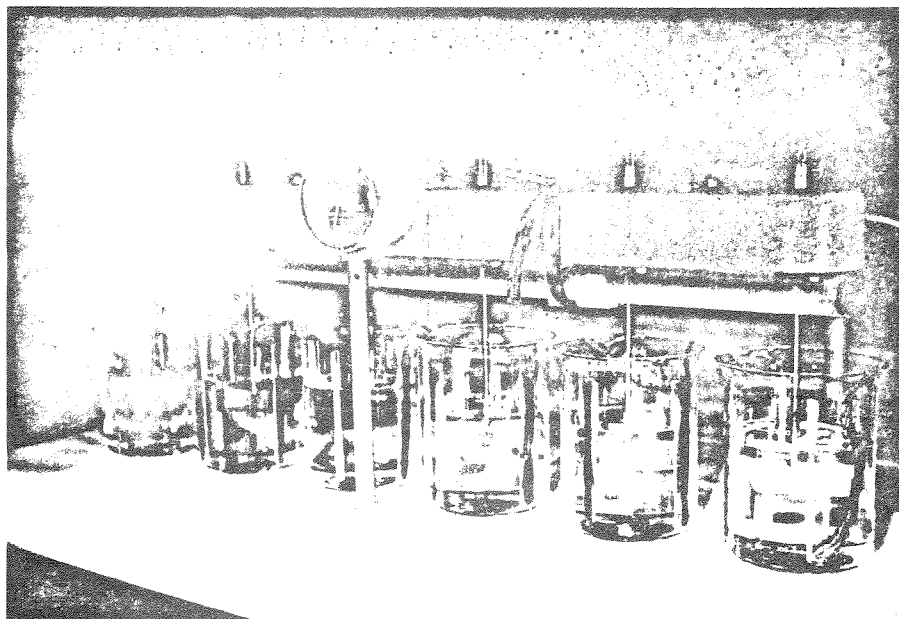
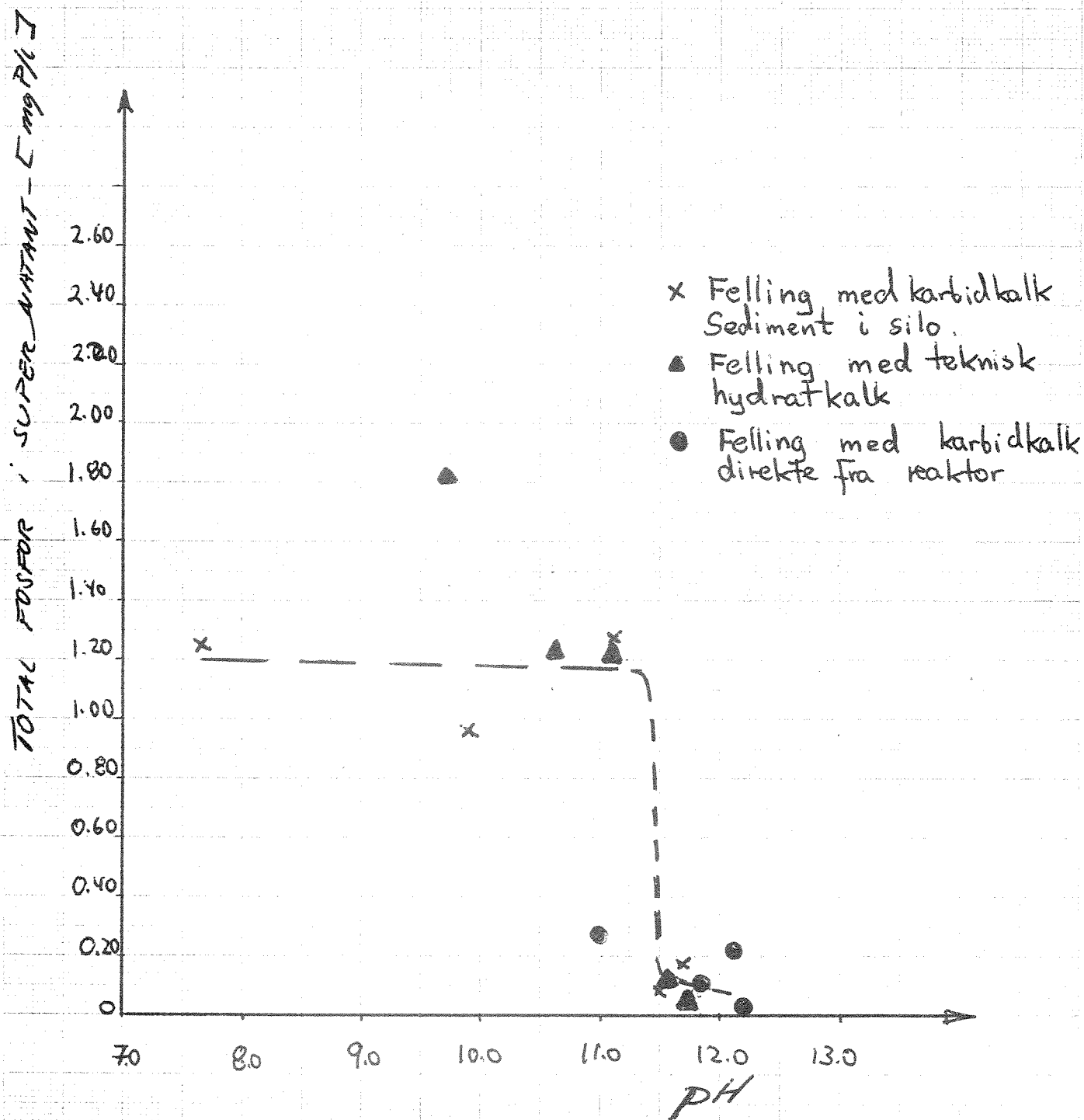


Fig. 6. Jartest apparatur.

Tabell 3. Resultater fra jartest på karbidkalk.

Avløpsvann fra Kjeller tatt 4.9.75 kl. 12.00.

Felling	Beger nr.	Dosering	pH etter sedimentering	Tot-P i supernatant mg P/l	Anmerkninger
Felling med karbidkalk (sedimentert+Separan)	1	0 ml	7,7	1,25	
	2	0,5 "	9,9	0,96	
	3	1,0 "	11,1	1,27	
	4	1,5 "	11,5	0,09	
	5	2,0 "	11,7	0,19	
	6	2,5 "	11,8	0,10	
Felling med teknisk kalk	1	100 mg/l	9,2	2,90	
	2	200 "	9,7	1,83	
	3	300 "	10,6	1,21	
	4	400 "	11,1	1,24	
	5	500 "	11,6	0,10	
	6	600 "	11,7	0,05	
Felling med karbidkalk Direkte fra reaktor	1	5 ml	11,0	0,28	
	2	10 "	11,8	0,10	
	3	20 "	12,2	0,03	
	4	30 "	12,2	0,23	
	5	2 ml	11,6	0,55	Norgaskalk (sedimentert + Separan)
	6	500 mg/l	11,1	0,55	Teknisk kalk



FIGUR 7. FORHOLDET MELLOM
TOT-P i SUPERNATANT i JARTESTBEGERNE
OG PHVERDI VED KALKFELLING. UTFØRT 4.9.75
PÅ KJELLER

4. DISKUSJON

Sedimenteringsforsøket i fig. 3 viser at karbidkalken (som kalkslurry) direkte fra reaktoren kan fortykkes i vesentlig grad. Volumet kan reduseres til en tredjedel, hvilket tilsvarer en tørrstoffprosent på ca. 20-22% TS. Det kan vurderes om kostnadene ved tilsetning av polyelektrolytt (om disse er betydelige) kan bespares og derved senke kostnadene på karbidkalken.

Jartesten med dosering av karbidkalk både av typen direkte fra reaktor og av typen fra silo, indikerer ingen markert forskjell i flokkulerings- og sedimenteringsresultatet. Det er naturlig å anta at den tilsetning av polyelektrolytt som doseres til kalkslurryen neppe har noen betydning i flokkuleringsprosessen når karbidkalken senere doseres til avløpsvannet. Derimot kan den muligens innvirke på kalkfnokkenes sedimenteringsegenskaper.

Titreringsforsøket viser at dosering av karbidkalk har en effektiv evne til pH-hevning i avløpsvannet.

I jartesten viser sammenliknende undersøkelse med teknisk kalk at karbidkalken viser like god evne som teknisk kalk til reduksjon av fosforinnholdet i avløpsvannet. Fig. 5 gir en indikasjon på hvilke sammenliknende doseringsforhold som er påvist ved denne undersøkelsen.

Fig. 7 viser at pH-verdien er avgjørende for flokkuleringsresultatet, og for alle jartestene. Uavhengig av type kalk som er anvendt, må pH økes til 11,5 eller høyere før effektiv fjerning av total fosfor ble oppnådd.

5. KONKLUSJONER

De konklusjoner som trekkes her, må sees i lys av at de undersøkelser som ligger til grunn, er sparsomme. Konklusjonene er derfor bare av foreløpig karakter.

1. Undersøkelsen viser at det er mulig å anvende karbidkalk for kjemisk felling av avløpsvann.
2. Karbidkalk synes å være effektiv til å heve pH i avløpsvann.
3. Karbidkalkforbruk på 1,0 til 1,5 liter (med TS = 30,5%) pr. m³ avløpsvann synes å tilsvare et forbruk av teknisk kalkdosering på 400 til 500 g Ca(OH)₂ (i teknisk form) pr. m³. Dette gjelder fortykket karbidkalk tilsatt polyelektrolytt. Tilsvarende dosering for usedimentert karbidkalk direkte fra reaktor synes å ligge i området 5 til 7,5 liter (med TS=7,2%) pr. m³ avløpsvann. Disse tall må sees i forhold til den anvendte tekniske kalk i dette forsøk og det avløpsvann som ble benyttet.
4. Karbidkalk slurry direkte fra reaktor viste seg å fortykke til et volum på ca. 1/3 part av det opprinnelige. Dette tilsvarer en TS-prosent på ca. 20-22.
5. Anvendelse av karbidkalk for kjemisk felling kan kreve spesiell utforming av doseringsutrustning. Flere tekniske spørsmål må løses i sammenheng med anvendelse i full skala.
6. Anvendelse av karbidkalk vil ha en positiv dobbeltvirkning ved at man utnytter et biprodukt som ellers kan være en forurensningskilde i lokale resipienter.

6. FORSLAG TIL VIDERE UNDERSØKELSER

Følgende forsøk bør vurderes:

1. Fellingsforsøk i fullskala. Spesielt forslag til doseringsprinsipp bør utarbeides.
2. Undersøkelser i laboratorieskala på doseringsprinsipper for karbidkalk (eller kalk generelt). Forsøket tar sikte på å undersøke hvordan tidsfaktoren spiller inn ved "slowmix" forløpet, og hvilken evne fnokkene har til reformering etter fnokkoppbryting. Bakgrunnen for dette forsøk er å undersøke om karbidkalken kan tilsettes en avløpsledning på et punkt langt fra renseanlegget, og om god fnokkoppbygging allikevel kan oppnås i et nedstrøms renseanlegg.
3. Undersøkelse av karbidkalk i forbindelse med kalkstabilisering.
4. Det bør videre undersøkes om det utfelles mindre kalsiumkarbonat med karbidkalk siden denne kalktype inneholder mindre av dette. Kalsiumkarbonat øker normalt fnokktettheten som kan bedre sedimenterings-egenskapene (1). Dessuten vil et normalt kalkslam med en større andel kalsiumkarbonat ha bedre avvanningsegenskaper. I tillegg kan man undersøke slamproduksjonen ved felling med karbidkalk.
5. Av andre viktige forhold som bør avklares, er kjemikaliekostnader, transportøkonomi, lagervolum ved renseanlegg og kontinuitet i karbidkalk produksjon.

7. REFERANSE

1. Culp, R and Culp, G.: "Advanced wastewater Treatment".
Van Nostrand Reinhold Company. Nov. 4, 1971.