

Marek Mołczan, Anna Karpińska

Badania wpływu charakterystyki zanieczyszczeń organicznych wody powierzchniowej na zmianę zakresu stosowalności procesu MIEX[®] DOC

Spośród metod usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody, duże nadzieje budzi proces MIEX[®] DOC [1,2]. Ta stosunkowo nowa technologia, opracowana i wdrożona przez firmę Orica Watercare wraz z CSIRO Molecular Science oraz South Australian Water Corporation [3], wykorzystuje obecność anionowych grup funkcyjnych w większości substancji organicznych występujących w wodach naturalnych. Dzięki tej właściwości substancje te mogą być usuwane z wody w procesie wymiany jonowej. W tym celu skonstruowano oryginalną – selektywną – żywicę anionową o nazwie MIEX[®] (Magnetized Ion EXchange Resin). Dzięki specyficznym właściwościom żywicy, znana od wielu lat idea włączenia metody wymiany jonowej do grupy procesów usuwających zanieczyszczenia organiczne z wody znajduje coraz więcej zastosowań [2]. Poza selektywnym usuwaniem anionowych form substancji organicznych (rozpuszczony węgiel organiczny – RWO), żywica MIEX[®] charakteryzuje się stosunkowo drobną granulacją (ok. 180 μm) oraz obecnością składnika magnetycznego. Drobną granulacją żywicy zwiększa dostępność miejsc aktywnych, istotnie podnosząc wydajność procesu wymiany jonowej. Konsekwencją małego uziarnienia jest jednak brak możliwości stosowania żywicy w formie typowych dla wymiany jonowej złóż filtracyjnych, dlatego oczyszczana woda kontaktuje się z anionem w przepływowej komórce reakcji z mieszadłami. Szybkie i skuteczne odseparowanie jonitu od oczyszczanej wody umożliwia jego składnik magnetyczny, który istotnie przyspiesza aglomerację drobnych cząstek żywicy. Dodatkowo żywica została zbudowana na poliakrylowym szkielecie i usieciowana w oryginalny sposób, który ogranicza zjawisko blokowania (fouling), prowadzące do trwałego zablokowania miejsc aktywnych jonitu substancjami organicznymi.

Zakres stosowalności procesu MIEX[®] DOC

Specyfika działania żywicy MIEX[®] określa podstawowe parametry procesu MIEX[®] DOC, do których zalicza się [2,4]:

- czas kontaktu wody z żywicą,
- zawartość (dawka) żywicy w komórce reakcji,
- krotność wymiany objętości żywicy.

Krotność wymiany objętości żywicy wiąże się bezpośrednio z jej pojemnością na usuwane zanieczyszczenia oraz z dynamiką wyczerpywania tej pojemności. Parametr ten w warunkach laboratoryjnych badany jest w teście naczyniowym,

nazywanym symulacyjnym lub wielonaczyniowym [5]. Dawka i czas kontaktu są parametrami kinetyki reakcji wymiany jonowej i dlatego badane są wspólnie w teście naczyniowym, określanym mianem kinetycznego [5]. Związki pomiędzy tymi parametrami są bardzo ściśle. Wartość czasu kontaktu wyznacza sztywne gabaryty komórki reakcji, jednakże wymagany – do skutecznego działania procesu – czas kontaktu może być zmieniany przez zmianę dawki żywicy. Operowanie wartością dawki żywicy umożliwia płynne dostosowanie parametrów procesu do zmiany natężenia przepływu wody lub charakterystyki zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanej wodzie.

Badania relacji pomiędzy dawką żywicy a czasem kontaktu, zapewniającymi wymaganą skuteczność procesu, należą do podstawowych analiz z zakresu funkcjonowania żywicy MIEX[®] i metody MIEX[®] DOC. Ich wyniki są cenne zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia. W pracy [6] wykazano ścisły związek pomiędzy skutecznością usuwania zanieczyszczeń organicznych wody a parametrami kinetyki procesu MIEX[®] DOC, tj. iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu w postaci:

$$S = f(d \cdot t) \quad (1)$$

w której:

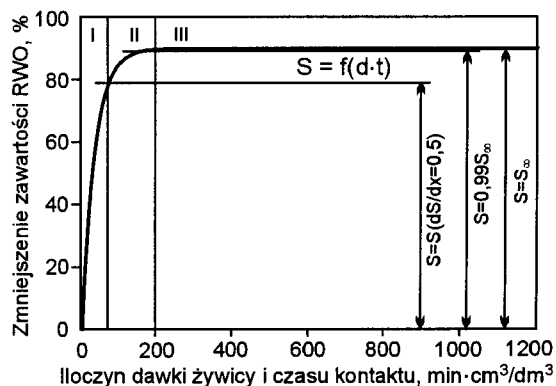
S – skuteczność usuwania RWO, %

d – dawka żywicy, cm^3/dm^3

t – czas kontaktu, min

Zależność (1) ma charakter typowej krzywej kinetycznej z wyraźnymi fazami (rys. 1):

- fazą wzrostu wykładniczego (I),
- fazą przejściową (II),
- fazą stacjonarną (III).



Rys. 1. Analiza przebiegu krzywej kinetycznej usuwania RWO (na podstawie danych z pracy [6])

W fazie wzrostu wykładniczego skuteczność procesu rośnie szybko wraz ze wzrostem wartości iloczynu $d \cdot t$. Krzywa kinetyczna ma w tym obszarze charakter stromo nachylonej prostej. W fazie stacjonarnej wartość iloczynu $d \cdot t$ nie wpływa na skuteczność procesu i krzywa kinetyczna przyjmuje wówczas postać prostej równoległej do osi odciętych. Faza przejściowa stanowi łącznik pomiędzy fazami wzrostu wykładniczego oraz stacjonarną, a krzywa kinetyczna ma wówczas kształt łuku wypukłego ku górze.

Można przyjąć, że zarówno wartość dawki żywicy jak i czasu kontaktu, a w szczególności iloczyn tych dwóch parametrów, opisują pośrednio nakłady konieczne do uzyskania określonej skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w procesie MIEX[®]DOC. Przebieg zależności $S=f(d \cdot t)$ wskazuje, że stosowanie parametrów procesu, odpowiadających fazom wzrostu wykładniczego oraz stacjonarnej nie jest racjonalne – w pierwszym wypadku z uwagi na szybki wzrost skuteczności oczyszczania wody, a w drugim z uwagi na jego brak. Dlatego w pracy [6] zaproponowano, aby granice fazy przejściowej wyznaczały zakres stosowalności procesu MIEX[®]DOC w odniesieniu do parametrów kinetyki reakcji wymiany anionowych form RWO na jony chlorkowe z żywicy. Z technologicznego punktu widzenia optimum skuteczności procesu stanowi górna granica fazy przejściowej. Uzyskuje się wówczas prawie pełną możliwą skuteczność procesu ($S=S_{\infty}$) przy najniższych możliwych nakładach, przy czym S_{∞} jest wartością asymptoty krzywej kinetycznej i opisuje 100% możliwej skuteczności procesu. Jednak inne aspekty, w tym ekonomiczny, mogą skłaniać do przyjęcia punktu pracy poniżej górnej granicy fazy przejściowej. Uzyskuje się wówczas skuteczność procesu niższą od maksymalnej, ale też obniża się wartość nakładów koniecznych do realizacji procesu. W związku z tym, faza przejściowa ograniczona wartościami odciętych ($d \cdot t$) FP_{\min} i FP_{\max} (rys. 1) stanowi w praktyce zakres decyzyjny w odniesieniu do parametrów kinetycznych procesu MIEX[®]DOC. Graficznie można ten zakres przedstawić w postaci pola ograniczonego krzywymi o następujących równaniach (rys. 2) [6]:

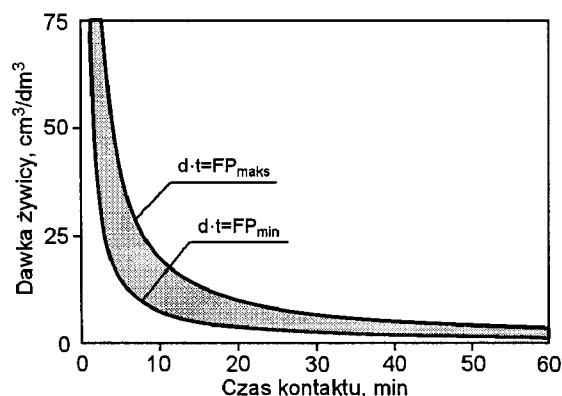
$$d \cdot t = FP_{\min} \quad (2)$$

$$d \cdot t = FP_{\max} \quad (3)$$

w których:

FP_{\min} – wartość odciętej $d \cdot t$ odpowiadającej dolnej granicy fazy przejściowej, $\text{min} \cdot \text{cm}^3/\text{dm}^3$

FP_{\max} – wartość odciętej $d \cdot t$ odpowiadającej górnej granicy fazy przejściowej, $\text{min} \cdot \text{cm}^3/\text{dm}^3$



Rys. 2. Zakres stosowalności procesu MIEX[®]DOC w odniesieniu do parametrów kinetycznych [6]

Wartości FP_{\min} i FP_{\max} stanowią cenną informację przy projektowaniu oraz eksploatacji technologii MIEX[®]DOC. W pracy [6] wartości tych parametrów wyznaczono w przypadku wody surowej z jednego źródła, bez uwzględniania sezonowych zmian jej składu. W niniejszej pracy poddano analizie zmiany zakresu stosowalności procesu MIEX[®]DOC w przypadku oczyszczania wody powierzchniowej o zmiennej jakości, związanej ze spływem wód roztopowych w zlewni.

Przedmiot i metodyka badań

Badania przeprowadzono w oparciu o wodę ujmowaną przez Zakład Produkcji Wody Mokry Dwór we Wrocławiu. Próbkę wody do badań pobrano w czasie od lutego do kwietnia 2006 r., tj. w okresie istotnych zmian poziomu zanieczyszczenia ujmowanego surowca, związanych z wiosennym spływem wód roztopowych. Charakterystykę zanieczyszczenia organicznego badanej wody podano w tabeli 1.

Podstawą do wyznaczenia zakresu stosowalności procesu MIEX[®]DOC jest wykonanie testów kinetycznych usuwania domieszek organicznych z wody, które polegają na pomiarach wskaźników zanieczyszczenia organicznego w próbkach wody kontaktujących się z różnymi dawkami żywicy przy zmiennych czasach kontaktu. Szczegółową metodykę testów zawarto między innymi w pracach [5,7]. W badaniach zastosowano typowe dawki żywicy ($5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ i $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) oraz czasy kontaktu (do 40 min). Próbkę mieszało z prędkością obrotową mieszadeł 150 obr./min, co zapewniło utrzymanie żywicy w stanie zawieszonym oraz jej równomierny rozkład w całej objętości wody.

Przed wykonaniem oznaczeń analitycznych próbki wody przesączono przez filtr membranowy ($0,45 \mu\text{m}$). Zakres analiz fizyczno-chemicznych obejmował oznaczenie intensywności barwy, absorbancji w UV ($\lambda=254 \text{ nm}$) oraz zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), które opisują zawartość domieszek organicznych w wodzie, przy czym w szacowaniu położenia zakresu stosowalności procesu MIEX[®]DOC oparto się na najbardziej miarodajnym z tych wskaźników, tj. na zawartości RWO. Zawartość RWO oznaczono wg Standard Methods [8] na analizatorze TOC 5050 SHIMADZU, natomiast analizy spektrofotometryczne wykonano zgodnie z PN, wykorzystując spektrofotometr UV-VIS 1240 Shimadzu, przy długości drogi świetlnej 3 cm.

Krzywe kinetyczne oraz zakres stosowalności procesu MIEX[®]DOC wyznaczono według postępowania opisanego w pracy [6]. Punkty doświadczalne zależności (1) aproksymowano funkcją wykładniczą w postaci:

$$S = S_{\infty}(1 - a^x) \quad (4)$$

w której:

S_{∞} – skuteczność usuwania RWO przy $d \cdot t \rightarrow \infty$, %

a – parametr równania

x – iloczyn dawki żywicy i czasu kontaktu ($d \cdot t$), $\text{min} \cdot \text{cm}^3/\text{dm}^3$

Wynik aproksymacji (tab. 2) pozwala na proste matematyczne wyznaczenie potencjalnych możliwości usuwania RWO opisanych wskaźnikiem S_{∞} . Z kolei pochodną funkcji (4):

$$dS/dx = -(S_{\infty} \ln a) a^x \quad (5)$$

umożliwia wyznaczenie szybkości przyrostu skuteczności usuwania RWO (dS/dx), która osiąga wartość maksymalną w punkcie

Tabela 1. Charakterystyka zanieczyszczeń organicznych wody powierzchniowej

Próbka wody	Data poboru	OWO gC/m ³	RWO gC/m ³	Barwa gPt/m ³	Absorbancja w UV ₂₅₄ nm	SUVA ₂₅₄ [*] , m ² /gC
W1	27-02-2006	4,35	3,97	13,0	11,37	2,86
W2	06-03-2006	3,01	2,75	12,0	10,37	3,77
W3	20-03-2006	3,22	2,69	9,3	8,10	3,01
W4	27-03-2006	3,99	3,99	15,5	12,97	3,25
W5	03-04-2006	5,23	5,23	32,8	15,00	2,87
W6	24-04-2006	4,73	4,33	20,0	15,97	3,69

*próbki przesączone

Tabela 2. Wyniki aproksymacji danych doświadczalnych (rys. 3), $S=S_{\infty}(1-a^x)$

Próbka wody	Parametry równania		Parametry statystyczne	
	S _∞ , %	a	Wsp. korelacji (R)	Wsp. determinacji (R ²)
W1	58,6	0,97749	0,9724	0,9455
W2	56,2	0,97580	0,9940	0,9880
W3	69,2	0,97938	0,9768	0,9541
W4	60,5	0,96789	0,9906	0,9812
W5	70,4	0,96315	0,9783	0,9572
W6	68,1	0,97150	0,9898	0,9796

$x=0$ (dS/dx_{maks}). Wartość dS/dx opisuje również nachylenie stycznej do krzywej kinetycznej, przy czym im wyższa wartość dS/dx , tym szybszy wzrost skuteczności usuwania RWO wraz z rosnącą wartością iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu.

Aby uniknąć nieścisłości wynikających z wyznaczania zakresu stosowalności procesu MIEEX[®]DOC w oparciu o wzorkowe obserwacje krzywych kinetycznych, ustalono umowne (matematyczne) kryteria położenia górnej (FP_{maks}) i dolnej (FP_{min}) granicy fazy przejściowej:

– FP_{maks} odpowiada wartości $x=d \cdot t$, przy której skuteczność procesu osiąga 99% wartości swoich możliwości potencjalnych, tzn. $S=0,99S_{\infty}$,

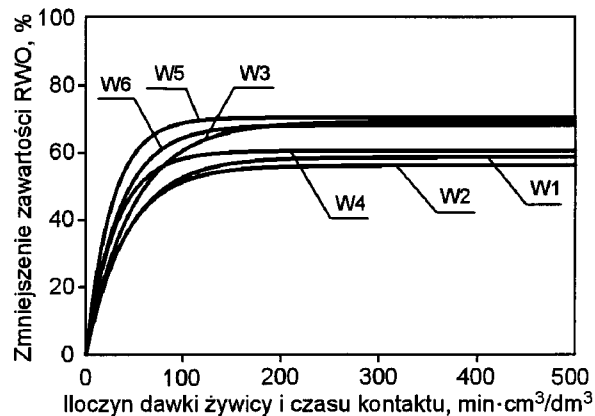
– FP_{min} odpowiada wartości $x=d \cdot t$, przy której szybkość przyrostu skuteczności usuwania RWO, opisana pochodną krzywej kinetycznej dS/dt , zmniejsza się do wartości 0,5, co oznacza, że skuteczność usuwania RWO rośnie dwukrotnie wolniej niż iloczyn dawki żywicy i czasu kontaktu ($x=d \cdot t$).

Dyskusja wyników

Uzyskane wyniki (rys. 3, tab. 3) pokazują, że zarówno położenie krzywej kinetycznej, jak i obszaru stosowalności procesu MIEEX[®]DOC nie są stabilne, lecz podlegają zmianom. Wyrazem tej zmienności są w szczególności wartości następujących parametrów:

- potencjalnej (maksymalnej) skuteczności procesu (S_{∞}),
- maksymalnej szybkości przyrostu skuteczności usuwania RWO (dS/dx_{maks}),
- granic fazy przejściowej, wyznaczających zakres stosowalności procesu MIEEX[®]DOC (FP_{min} , FP_{maks}).

Wydaje się, że przesunięcia krzywej kinetycznej związane były ze zmieniającą się zawartością RWO oraz udziałem i zawartością jego frakcji anionowej. Można zauważyć, że rosnąca zawartość RWO, a także zawartość i udział frakcji anionowej RWO, skutkowały większą wypukłością krzywej kinetycznej, wzrostem wartości wskaźnika dS/dx_{maks} oraz w pewnym stopniu również zawężeniem fazy przejściowej krzywej kinetycznej. Biorąc pod uwagę położenie krzywych

Rys. 3. Porównanie krzywych kinetycznych procesu MIEEX[®]DOC

kinetycznych (licząc od góry) oraz ich wypukłość (malejąco), można badane wody uszeregować następująco:

$$W5 > W6 > W4 > W1 > W2 \quad (6)$$

W identycznej lub zbliżonej kolejności można uszeregować badane wody z uwagi na zawartość oraz udział frakcji anionowej substancji organicznych (S_{∞}), wartość wskaźnika dS/dx_{maks} oraz szerokość fazy przejściowej (FP_{min} ; FP_{maks}).

Wśród badanych wód wyróżniały się próbki W5 oraz W3, której celowo nie uwzględniono w powyższym zestawieniu. Próbkę W5 pobrano w czasie kulminacji splotu wód roztopowych. Woda ta cechowała się najwyższymi wartościami wskaźników zanieczyszczenia organicznego (tab. 1) oraz najwyższą zawartością frakcji anionowej RWO ($3,68 \text{ gC/m}^3$ – tab. 3). Uzyskana krzywa kinetyczna była najbardziej wypukła, najbardziej stroma w fazie wzrostu wykładniczego ($dS/dx_{maks}=2,64$) i dochodziła do najwyższej odnotowanej skuteczności procesu (70,4%) w fazie stacjonarnej. W wypadku krzywej W5 wystąpiła też wyraźnie najwęższa faza przejściowa ($44+123 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3$ – tab. 3).

Próbka W3, jako jedyna, nie wpisała się w szereg (6). Jej cechą charakterystyczną był stosunkowo wysoki udział frakcji anionowej RWO (69,2%), przy niskiej zawartości RWO ($2,69 \text{ gC/m}^3$). To wyróżniło ją spośród pozostałych wód, w których rosnąca zawartość RWO towarzyszyła wyższemu udziałowi frakcji anionowej RWO. Pomimo pewnych rozbieżności, w stosunku do prawidłowości wykazanych przy analizie pozostałych próbek wody, również próbka W3 mieściła się w zakresie zmienności przebiegu krzywych kinetycznych, położenia obszaru stosowalności procesu oraz wartości charakterystycznych wskaźników wyznaczonych w pięciu pozostałych badaniach.

Zaobserwowany w badaniach wpływ zmian charakterystyki oczyszczanej wody na wartości parametrów procesu nie był bardzo spektakularny, zwłaszcza w odniesieniu do obrazu krzywych kinetycznych. Niemniej wynikająca stąd konieczność zmiany dawki żywicy gwarantującej pracę układu w obszarze ekonomicznym była wyraźna i wahała się w dość

Tabela 3. Charakterystyczne wartości parametrów krzywych kinetycznych $S=f(d \cdot t)$ oraz zakresu stosowalności procesu MIEX[®]DOC

Próbka wody	RWO w wodzie surowej (RWO _g) gC/m ³	Frakcja anionowa RWO (RWO _{an})= =RWO _g ·S _w /100) gC/m ³	RWO w wodzie oczyszczonej (RWO _o + -RWO _{an}) gC/m ³	Maks. sprawność procesu (S _w) %	(dS/dx) _{max}	FP _{min} min·cm ³ /dm ³	FP _{max} min·cm ³ /dm ³	S(FP _{min}) %	S(FP _{max}) %	[S(FP _{min})]· 100/S _w %	[S(FP _{max})]· 100/S _w %
W1	3,97	2,33	1,64	58,6	1,34	43	199	36,6	58,0	62,5	99
W2	2,75	1,55	1,20	56,2	1,38	41	189	35,6	55,6	63,3	99
W3	2,69	1,86	0,83	69,2	1,44	51	219	45,4	68,5	65,6	99
W4	3,99	2,41	1,58	60,5	1,97	42	141	45,0	59,9	74,4	99
W5	5,23	3,68	1,55	70,4	2,64	44	123	56,7	69,7	80,5	99
W6	4,33	2,95	1,38	68,1	1,97	47	156	50,5	67,4	74,2	99

szerokich granicach. Dotyczyło to w szczególności pracy układu w zakresie górnej granicy fazy przejściowej krzywej kinetycznej. Specyficzny kształt krzywej kinetycznej spowodował, że właśnie w tym obszarze wystąpiły największe wahania wartości iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu (123+215 min·cm³/dm³). Przy 15-min czasie kontaktu dawka żywicy odpowiadająca górnej granicy fazy przejściowej wynosiła 8,2+14,6 cm³/dm³. Dolna granica fazy przejściowej była zdecydowanie bardziej stabilna (41+51 min·cm³/dm³), a zakres dawek przy 15-min czasie kontaktu wynosił 2,7+3,4 cm³/dm³, co mieściło się w granicach precyzji dawkowania żywicy.

Badania przeprowadzono stosując świeżą żywicę. W praktyce proces MIEX[®]DOC wykorzystuje żywicę częściowo wyczerpaną (1 m³ żywicy oczyszcza 1000+2000 m³ wody [2]). Należy zatem spodziewać się, że w wypadku żywicy o częściowo wyczerpanej pojemności zakres stosowalności będzie przemieszczał się w kierunku wyższych wartości iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu. Dotychczas nie wykonano badań kinetyki procesu MIEX[®]DOC z użyciem żywicy częściowo wysyczonej, więc wartość tego przemieszczenia nie jest znana. Niemniej posługując się wartościami dawek żywicy i czasów kontaktu stosowanych w praktyce [2] można zasugerować, iż ich wartości w warunkach eksploatacji procesy mogą być bliskie warunkom górnej granicy fazy przejściowej, określonej w wypadku świeżej żywicy lub nieco ją przekraczać. Problem położenia zakresu stosowalności w wypadku żywicy częściowo wyczerpanej powinien zostać wyjaśniony, ponieważ ma duże znaczenie praktyczne.

Podsumowanie

Sezonowe zmiany składu i właściwości ujmowanej wody powierzchniowej wpływają na parametry technologiczne procesów jej oczyszczania, w tym również na parametry procesu MIEX[®]DOC. Znajduje to wyraz między innymi w kształcie i położeniu krzywej kinetycznej procesu, a także zakresu jego

stosowalności. Konsekwencją tego jest konieczność dostosowania dawki żywicy i/lub czasu kontaktu do potrzeb wynikających z zachowania ekonomicznych warunków prowadzenia procesu. Wydaje się, że jest to skutek zmieniającej się zawartości rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie oraz zawartości i udziału frakcji anionowej RWO.

Autorzy dziękują kierownictwu Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji sp. z o.o. we Wrocławiu za umożliwienie przeprowadzenia badań na terenie ZPW „Mokry Dwór”.

LITERATURA

1. M. SLUNJSKI, A. BIŁYK, K. CELER: Usuwanie substancji organicznych z wody na makroporowatych namagnetyzowanych żywicach anionowych MIEX[®]. *Ochrona Środowiska*, 2004, nr 2, ss. 11–14.
2. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, W. ADAMSKI: Usuwanie substancji organicznych z wody w technologii MIEX[®]DOC. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2006, nr 2, ss. 14–18.
3. <http://www.miexresin.com>
4. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. SLUNJSKI, T. SICIŃSKI, J. STRÓŻ: Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 4, ss. 19–26.
5. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. SLUNJSKI, K. CELER: Zastosowanie testów naczyniowych do oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 2, ss. 3–7.
6. M. MOŁCZAN: Wpływ dawki żywicy i czasu kontaktu na usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2006, nr 3, ss. 35–38.
7. MIEX[®]DOC Resin Process, Evaluation Procedure. Revision 2. Orica Watercare, 2005.
8. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition. APHA, AWWA, WPCF, Washington 1995.

Mołczan, M., Karpińska, A. Effect of the Characteristics of the Organic Pollutants in Surface Water on the Change in the Field of Application for the MIEX[®]DOC Process. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 4, pp. 45–48.

Abstract: The criteria of determining the field of application for the MIEX[®]DOC process were formulated. The kinetics of the process was examined during rapid variations in the composition of the surface water. The variability of the kinetic curves and of the fields of application for the MIEX[®]DOC process was confirmed. It was found that the increasing DOC content, as well as the content and proportion of the anionic DOC fraction,

is responsible for the convexity of the kinetic curve, for the rise in the index of the maximal rate of increment in DOC removal, and for the narrowness of the transition phase in the kinetic curve. Assessed was the effect of the change in the position of the field of application for the MIEX[®]DOC process on the necessity of changing the resin dosage in order to provide appropriate economics of the process. This effect was insignificant when the system worked near the lower limit of the transition phase in the curve, and was noticeable near the upper limit.

Keywords: Water treatment, organics removal, ion exchange kinetics, MIEX[®] resin, resin dosage, contact time.