

JAN IZYDORCZYK, JANUSZ SALWIŃSKI

Politechnika Śląska

Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

ul. ks. M. Strzody 9, 44-101 Gliwice

Transport CO₂, CH₄ oraz ich mieszanin przez membrany z włókien kanalikowych z polipropylenu lub z poli (4-metylo-1-pentenu)

TRANSPORTATION OF CO₂, CH₄ AND THEIR MIXTURES THROUGH MEMBRANES MADE OF HOLLOW POLYPROPYLENE OR POLY(4-METHYL-1-PENTENE) FIBRES

Summary — In the range of pressure difference of 0—10 atm (0—1 MPa) at 20°C the yield and selectivity were examined for the permeation processes of CO₂, CH₄ and their mixtures at various molar ratios through hollow fibres made of polypropylene (PP) and poly(4-methyl-1-pentene) (PMP). Permeabilities were determined for CO₂ and CH₄ both as single gases and as mixture components. The effective selectivity of the permeation process of mixtures was found to deviate from that predicted from single gases permeabilities. The ideal selectivity coefficient was found to be only an approximate, often very rough, measure of the separation properties of real permeation systems.

W ciągu ostatnich lat rozdział mieszanin gazowych z zastosowaniem membran z włókien kanalikowych jest jedną z najbardziej dynamicznie opracowywanych technik membranowych [1—6]. W badaniach tych szczególnie ważny jest cel użytkowy ze względu na znane walory separacji membranowej: energooszczędność, czystość ekologiczną, dużą efektywność i ekonomiczność [7—9].

Włókna kanalikowe są wygodną postacią membran do separacji mieszanin gazowych. Podstawową ich zaletą jest możliwość osiągnięcia bardzo dużych gęstości upakowania, tzn. uzyskanie maksymalnej powierzchni rozdziału w jednostkowej objętości modułu membranowego. Ponadto włókna kapilarne, ze względu na swój kształt, są odporne na działanie ciśnienia, którego różnica stanowi siłę napędową procesu separacji gazów.

W niniejszym artykule przedstawiamy wyniki badań właściwości transportowych i separacyjnych w układach: membrany kapilarne z polipropylenu (PP) lub poli(4-metylo-1-pentenu) (PMP)/mieszaniny CO₂+CH₄. Analizowaliśmy wydajność oraz selektywność procesów permeacji CO₂, CH₄ i ich mieszanin różniących się udziałem molowym składników.

Metan i dwutlenek węgla są podstawowymi składnikami gazu ziemnego oraz wielu gazów technologicznych, zwłaszcza w przemyśle petrochemicznym. Do separacji składników tych mieszanin gazowych coraz szerzej stosuje się techniki membranowe. W przypadku gazu ziemnego, membranowe usuwanie CO₂ i innych składników kwaśnych ma na celu zwiększenie jego war-

tości opałowej i zmniejszenie korozji rurociągów transportowych.

PODSTAWY TEORETYCZNE ORAZ PROBLEMY ZWIĄZANE Z DOŚWIADCZALNYM OZNACZANIEM WSPÓŁCZYNNIKÓW TRANSPORTU DYFUZYJNEGO W MEMBRANACH KAPILARNYCH

Współczynnik przepuszczalności jest liczbowo równy natężeniu przepływu gazu przez membranę o jednostkowej powierzchni i jednostkowej grubości, pod wpływem jednostkowej różnicy ciśnień:

$$P = q \cdot \frac{l}{A \cdot \Delta p} \quad (1)$$

gdzie: P — współczynnik przepuszczalności, $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg})$; q — natężenie przepływu czynnika penetrującego, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{s}$; l — grubość membrany, cm ; A — powierzchnia membrany, cm^2 ; Δp — różnica ciśnień, cm Hg .

W przypadku membrany w kształcie rurki cylindrycznej (kapilara, włókno kanalikowe) wielkość A w równaniu (1) musi być uważana za powierzchnię efektywną.

Rozwiązanie równania opisującego I prawo Ficka w odniesieniu do stanu ustalonego dyfuzji gazu przez ścianki cylindra prowadzi do następującego wzoru określającego współczynnik przepuszczalności:

$$P = q \cdot \frac{\ln r_z - \ln r_w}{2\pi \cdot h \cdot \Delta p} \quad (2)$$

gdzie: h — długość rurki cylindrycznej, cm; r_z oraz r_w — odpowiednio promień zewnętrzny i wewnętrzny, cm ($l = r_z - r_w$).

Z porównania równań (1) i (2) wynikają następujące wzory określające powierzchnię efektywną A_{ef} i promień efektywny r_{ef} membrany w kształcie rurki cylindrycznej:

$$A_{ef} = 2\pi \cdot r_{ef} \cdot h \quad (3)$$

gdzie:

$$r_{ef} = \frac{r_z - r_w}{\ln r_z - \ln r_w} \quad (4)$$

Na podstawie równań (1), (3) i (4), współczynnik przepuszczalności P jest określony wzorem:

$$P = \frac{1}{2\pi} \cdot (l/r)_{ef} \cdot \frac{q}{h \cdot \Delta p} \quad (5)$$

Równanie (5) można wykorzystać w obliczeniach wartości współczynników przepuszczalności na podstawie wyników pomiarów dyfuzyjnego natężenia przepływu gazów przez membrany kapilarne, jeżeli znana jest wartość ilorazu $(l/r)_{ef}$. To z kolei może mieć miejsce wtedy, gdy włókno kanalikowe ma stałą wartość promieni r_z oraz r_w na całej długości. W praktyce określenie wartości wyżej podanego ilorazu jest trudne lub niemożliwe. Niemniej jednak wartość $(l/r)_{ef}$ jest w odniesieniu do danej membrany wielkością stałą, charakteryzującą zależności geometryczne włókna kanalikowego. Z tego powodu w niniejszej pracy charakteryzowaliśmy przenikalność gazów przez membrany z włókien kanalikowych wartością ilorazu natężenia przepływu przez iloczyn długości włókna i różnicy ciśnień, występujący po prawej stronie równania (5):

$$L = \frac{q}{h \cdot \Delta p} \quad (6)$$

Tak zdefiniowana przepuszczalność L wyraża natężenie przepływu czynnika penetrującego uzyskane z jednostkowej długości włókna pod wpływem jednostkowej różnicy ciśnień. Wszystkie wielkości po prawej stronie równania (6) mogą być z dobrą dokładnością oznaczone doświadczalnie.

Miarą właściwości separacyjnych membran jest współczynnik selektywności α_{ij} . Współczynnik ten definiuje się jako iloraz przepuszczalności dwóch rozdzielanych czynników penetrujących:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{L_i}{L_j} \quad (7)$$

Powyższą definicję można uznać za najbardziej ogólną.

Wartość efektywnego współczynnika selektywności α_{ij}^{ef} otrzymuje się wprowadzając do prawej strony równania (7) rzeczywiste przepuszczalności składników oznaczone w procesie permeacji mieszaniny gazowej. Korzystając z doświadczalnie oznaczonych składów gazu zasilającego i permeatu, współczynnik α_{ij}^{ef} można wyrazić równaniem:

$$\alpha_{ij}^{ef} = \frac{y_i (p_u x_i - p_p y_i)}{y_j (p_u x_i - p_p y_i)} \quad (8)$$

gdzie: x_i oraz x_j — udziały molowe składników w gazie zasilającym, y_i oraz y_j — udziały molowe składników w permeacie, p_u oraz p_p — całkowite ciśnienia po obu stronach membrany (odpowiednio wysoko- i niskociśnieniowej) wyrażone w cm Hg.

Powszechnie charakteryzuje się również selektywność procesu permeacji wartością ilorazu przepuszczalności czystych gazów. Tak zdefiniowany idealny współczynnik selektywności α_{ij}^{ef} należy traktować jako użyteczne przybliżenie lub wartość przewidywaną w ocenie właściwości separacyjnych membran.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Włókna kanalikowe i membrany

Membrany sporządzono z włókien kanalikowych o litych ściankach. Tworzywem włókien był PP oraz PMP. Włókna otrzymano z Instytutu Włókien Chemicznych w Łodzi. Charakterystykę włókien zawiera tabela 1.

Tabela 1. CHARAKTERYSTYKA WŁÓKIEN KANALIKOWYCH (wg PRODUCENTA IWCH, ŁÓDŹ)

Tworzywo	Liczba włókien elementarnych w wiązce	Średnica włókna, mm		Udział lumenu, %
		zewn.	wewn.	
PP	8	47	18	14,7
PMP	8	70	30	18,4

Tabela 2. CHARAKTERYSTYKA MEMBRAN

Rodzaj membrany	Długość pętli cm	Liczba pętli w membranie	Całkowita długość włókien elementarnych m
PP	17	100	272
PMP	18	100	288

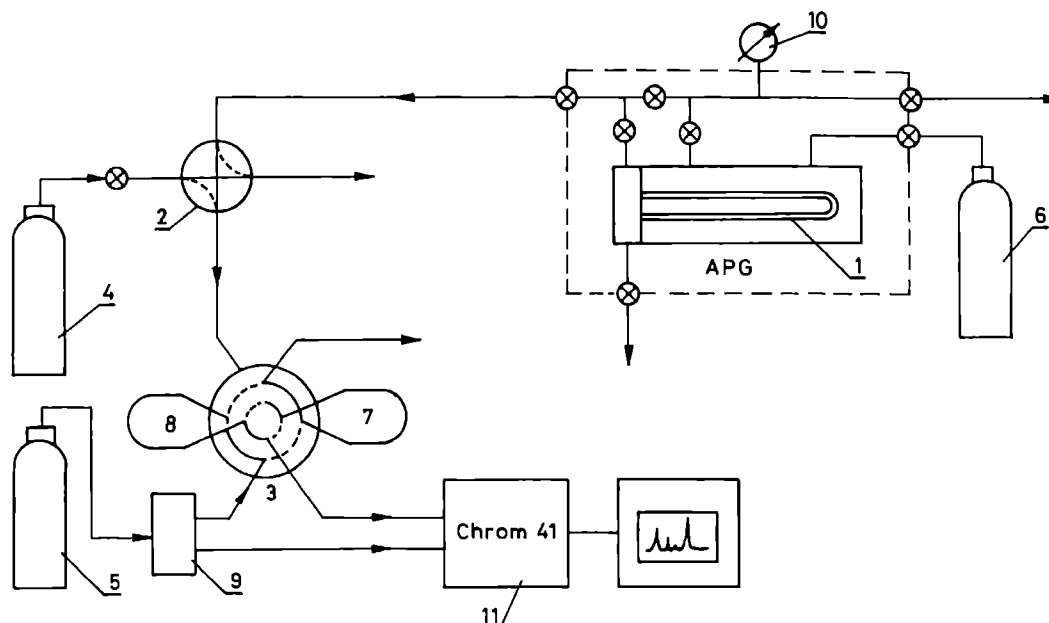
Bardziej szczegółowy opis formowania włókien oraz inne elementy ich charakterystyki są zawarte w publikacji K. Twardowskiej-Schmidt [10].

Sposób sporządzania membrany opisaliśmy w pracy [11]. Charakterystykę membran podaje tabela 2.

Aparatura i metodyka pomiarów

Układ pomiarowy składał się z aparatu APG-1 własnej konstrukcji, współpracującego z chromatografem gazowym. Schemat układu pomiarowego ilustruje rys. 1.

Szczegółowy opis procedury pomiarowej przedstawiliśmy we wcześniejszej naszej pracy [12]. Zastosowana aparatura umożliwiła wykonanie pomiarów dyfuzyjnego natężenia przepływu zarówno pojedynczych gazów, jak i ich mieszanin oraz oznaczenie stężenia składników w permeacie.



Rys. 1. Schemat układu pomiarowego: 1 — membrana, 2 — zawór czterodrożny, 3 — ośmiodrożny zawór dozujący, 4, 5 i 6 — butle z gazami sprężonymi (gaz wzorcowy, gaz nośny, penetrant), 7 i 8 — kapilary dozujące, 9 — regulator przepływu, 10 — manometr, 11 — chromatograf gazowy

Fig. 1. Scheme of the measuring system: 1 — membrane, 2 — four-way valve, 3 — eight-way metering valve, 4, 5 and 6 — compressed gas cylinders (standard gas, carrier gas, and penetrant), 7 and 8 — metering capillaries, 9 — flow regulator, 10 — pressure gauge, 11 — gas chromatograph

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Pojedyncze gazy

Oznaczyliśmy przepuszczalności CO_2 i CH_4 przez badane membrany w zakresie różnic ciśnienia (Δp) 0—1 MPa (0—10 atm) w temp. $293 \pm 0,5 \text{ K}$ ($20 \pm 0,5^\circ\text{C}$). We wszystkich przypadkach stwierdziliśmy wzrost

przepuszczalności L ze wzrostem Δp . Uzyskane wyniki ilustruje rys. 2.

Omawiane zależności ciśnieniowe z dobrym przybliżeniem liniowym mogą być opisane równaniem typu:

$$L = L_0 (1 + \beta \cdot \Delta p) \quad (9)$$

gdzie: L_0 — graniczna wartość przepuszczalności w warunkach $\Delta p \rightarrow 0$, iloczyn $\beta \cdot L_0$ — współczynnik kierunkowy.

T a b e l a 3. WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKÓW L_0 i β Z RÓWNANIA (9)^{a)}

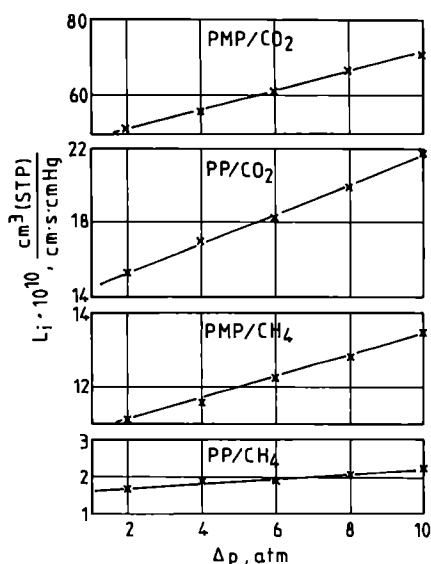
Rodzaj membrany	Gaz			
	CO_2		CH_4	
	$L_0 \cdot 10^{10}$	$\beta \cdot 10^2$	$L_0 \cdot 10^{10}$	$\beta \cdot 10^2$
PP	13,8	5,7	1,60	4,4
PMP	46,0	5,6	10,6	2,7

^{a)} L_0 podano w $\text{cm}^3(\text{STP}) / (\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg})$, β w atm^{-1} .

Wartości współczynników L_0 oraz β z równania (9) obliczyliśmy metodą regresji liniowej; wyniki zawiera tabela 3.

Mieszankiny gazów

Zmierzyliśmy wydajności i selektywności przenikania przez badane membrany trzech mieszanin $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ różniących się stężeniami składników. Skład mieszanin dobraliśmy tak, by w jednej z nich stosunek molowy był bliski 1 : 1, w pozostałych zaś przeważał zdecydowanie jeden lub drugi składnik. Podobnie jak w przy-



Rys. 2. Wykresy zależności przepuszczalności pojedynczych gazów (L_i) od różnicy ciśnień (Δp)

Fig. 2. Plots of permeability of individual gases (L_i) against pressure difference (Δp)

padku pojedynczych gazów, zakres różnicy ciśnień całkowitych wynosił 0–10 atm, temp. $293 \pm 0,5$ K.

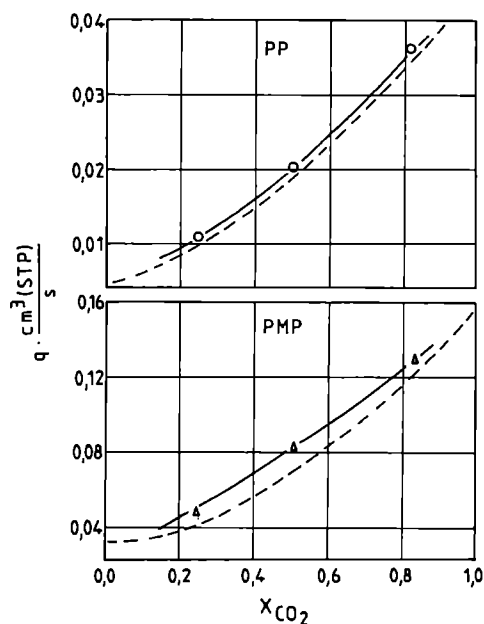
Stwierdziliśmy, że natężenie przepływu permeatu w warunkach stałego składu gazu zasilającego rośnie nieliniowo ze wzrostem różnicy ciśnień. Taka nieliniowa zależność q^{ef} od Δp dowodzi, że współczynniki przepuszczalności składników mieszaniny nie mają wartości stałych, niezależnych od ciśnienia. Efekt ten można było przewidzieć na podstawie przedstawionych powyżej wyników badań przenikalności pojedynczych gazów.

Porównaliśmy doświadczalne wartości natężeń przepływu permeatu q^{ef} z wartościami q^{id} obliczonymi z założeniem prostej addytywności przenikalności składników. Korzystaliśmy przy tym z równania:

$$q^{id} = l (L_1 \Delta p_1 + L_2 \Delta p_2) \quad (10)$$

wynikającego z równania (6). W obliczeniach wartości q^{id} posługiwaliśmy się danymi dotyczącymi przepuszczalności pojedynczych gazów zamieszczonymi w tabeli 3. Przykładowe wyniki dotyczące $\Delta p = 10$ atm (1 MPa) ilustruje rys. 3.

Jak wynika z tego rysunku, we wszystkich badanych układach permeacyjnych efektywna wydajność permeacji mieszanin jest większa od przewidywanej na podstawie przenikalności pojedynczych gazów. To zwiększenie natężenia przepływu permeatu w przypadku membrany PP jest niewielkie i nie przekracza 10%. Natomiast w przypadku membrany PMP wydajność permeacji mieszaniny o małej zawartości CO_2 jest o ponad

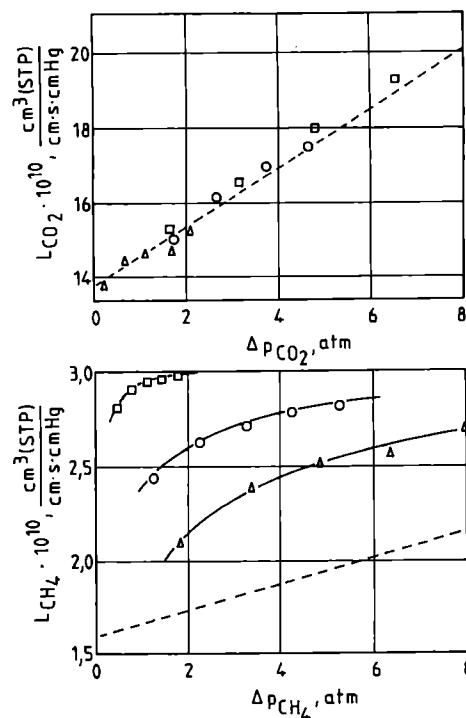


Rys. 3. Porównanie idealnych (linia przerywana) i efektywnych (linia ciągła) przepuszczalności mieszaniny $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ w warunkach $\Delta p = 10$ atm; x_{CO_2} — molowy udział CO_2 w mieszaninie

Fig. 3. Comparison of ideal (broken line) and effective (solid line) permeabilities of $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ at $\Delta p = 10$ atm; x_{CO_2} — molar ratio of CO_2 in the mixture

25% większa od przewidywanej. Obserwowane odchylenia pozwalają wnioskować o występowaniu różnic pomiędzy przepuszczalnościami penetrantów jako pojedynczych gazów i składników mieszanin.

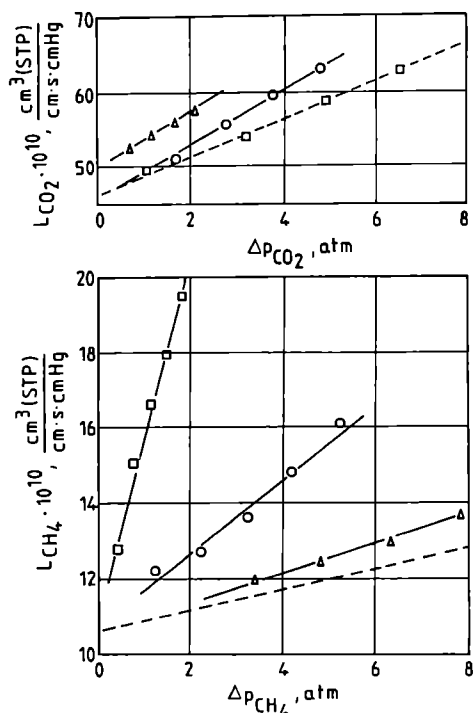
Rezultaty oznaczeń przepuszczalności przedstawiliśmy na rys. 4 i 5 w postaci wykresów zależności od ciśnienia efektywnych przepuszczalności CO_2 i CH_4 jako składników mieszanin gazowych (punkty pomiarowe wyznaczające linie ciągłe); odniesieniem dla tych wykresów są odpowiednie zależności dotyczące pojedynczych gazów (linie przerywane).



Rys. 4. Zależność przepuszczalności składników mieszaniny od różnicy ciśnień cząstkowych Δp . Membrana PP, stosunki molowe $\text{CO}_2 : \text{CH}_4 = \Delta$ — 1 : 3,8; $\circ$ — 1 : 0,98; $\square$ — 1 : 0,20. Linia przerywana przedstawia przepuszczalność pojedynczych gazów

Fig. 4. Relationships of the permeability of individual components of the mixture on the difference in partial pressures Δp . PP membrane, CO_2/CH_4 ratios: Δ — 1:3.8, $\circ$ — 1:0.98, $\square$ — 1:0.20. Broken line represents the permeability of an individual gas

W układzie PP/ $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ (rys. 4) stwierdziliśmy więc, że przepuszczalność CO_2 z mieszaniny, praktycznie biorąc, nie ulega zmianie w porównaniu z przepuszczalnością czystego CO_2 . Natomiast przepuszczalność CH_4 z mieszaniny jest wyraźnie większa. Ten wzrost przepuszczalności CH_4 zależy od składu molowego mieszaniny. W rezultacie, zależności $L_{\text{CH}_4}^{ef}$ od Δp_{CH_4} opisują odrębne wykresy odnoszące się do poszczególnych różniących się składem mieszanin. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku membrany z PMP (rys. 5).



Rys. 5. Zależność przepuszczalności składników mieszaniny od różnicy ciśnień cząstkowych Δp . Membrana PMP, stosunki molowe $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$ — oznaczenie jak na rys. 4; linia przerywana przedstawia przepuszczalność pojedynczych gazów
Fig. 5. Permeability of mixture components vs. partial pressure difference Δp . PMP membrane, CO_2/CH_4 ratios — designations as in Fig. 4; broken lines represent the permeabilities of individual gases

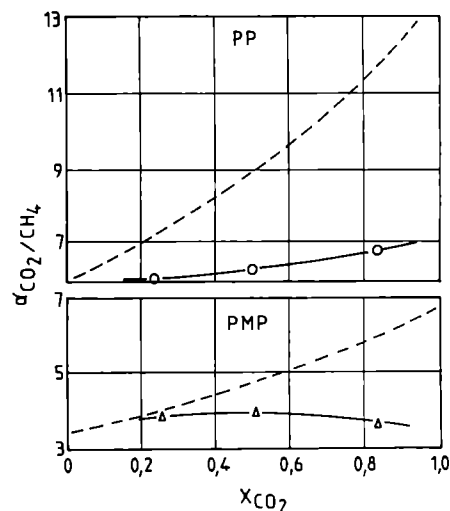
Przepuszczalność CH_4 z mieszaniny silnie zależy od udziału molowego CO_2 w gazie penetrującym. Z drugiej strony, przepuszczalność CO_2 z mieszaniny również zależy od udziału CH_4 , ale w mniejszym stopniu.

Przedstawione wyniki można wytłumaczyć zakładając, że obecność małowcząstkowego penetranta wywołuje plastyfikację tworzywa polimerowego membrany.

Obserwowane zjawiska zwiększenia przepuszczalności są typowe dla takich oddziaływań. Plastyfikujące właściwości CO_2 w odniesieniu do dużej liczby polimerów są powszechnie znane [13–17].

Rys. 6 przedstawia przykładowe wyniki oznaczeń idealnych i efektywnych współczynników selektywności.

Wartości $\alpha_{\text{CH}_2/\text{CH}_4}^{\text{id}}$ obliczyliśmy na podstawie przepuszczalności czystych gazów korzystając z równania (7), zaś wartość $\alpha_{\text{CH}_2/\text{CH}_4}^{\text{ef}}$ określiliśmy z równania (8), posługując się doświadczalnie oznaczonymi składami permeatu i gazu zasilającego. Z rys. 6 wynika, że idealna selektywność CO_2/CH_4 w przypadku obu rodzajów membran rośnie ze wzrostem udziału molowego CO_2 w mieszaninie. Natomiast wartości efektywnego współczynnika selektywności słabo zależą od składu mieszaniny. W rezultacie, w badanych przez nas układach permeacyjnych rzeczywista selektywność jest z reguły mniejsza od przewidywanej. Odchylenia te są tym wię-



Rys. 6. Porównanie idealnych (linia przerywana) i efektywnych (linia ciągła) współczynników selektywności (α) w warunkach $\Delta p = 10$ atm

Fig. 6. Comparison of ideal (broken line) and effective (solid line) selectivity coefficients (α) at $\Delta p = 10$ atm

ksze, im większy jest udział CO_2 w gazie zasilającym. Efekt ten znajduje potwierdzenie w wyżej omówionych wynikach badań przepuszczalności. Zwiększenie przepuszczalności membran w odniesieniu do składnika mieszaniny o mniejszej przenikalności (w naszym przypadku jest nim CH_4) wobec jednoczesnej niemal nie zmienionej przenikalności drugiego składnika powoduje pogorszenie właściwości separacyjnych w połączeniu ze wzrostem wydajności procesu permeacji.

PODSUMOWANIE

Wyniki oznaczania wielkości charakteryzujących transport dyfuzyjny i selektywność w układach PP lub PMP/mieszaniny $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ wykazały duże podobieństwo procesów permeacji w tych układach. Stwierdziliśmy występowanie silnych odchyłeń dodatnich przenikalności CH_4 z mieszaniny w porównaniu z przepuszczalnością pojedynczego gazu. Wartości tych odchyłeń zależą od udziału molowego CO_2 w gazie penetrującym i od różnicy ciśnień, będącej siłą napędową procesu permeacji. Z drugiej strony stwierdziliśmy niemal całkowity brak wpływu (membrany PP) lub tylko niewielki wpływ (membrany PMP) obecności CH_4 na przepuszczalność CO_2 . W rezultacie zaobserwowaliśmy w badanych układach większą od przewidywanej wydajność permeacji wraz z regułą dużo mniejszą selektywnością. Przedstawione wyniki badań stanowią potwierdzenie tezy, że wartość idealnego współczynnika obliczona na podstawie przepuszczalności czystych gazów stanowi jedynie przybliżoną, a nieraz bardzo niedokładną miarę właściwości separacyjnych realnych układów permeacyjnych.

LITERATURA

1. Push W., Walch A.: *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.* 1982, **21**, 660.
2. Ward J.: "Membrane Gas Separations — Why and How" w "Synthetic Membranes Science, Engineering and Applications" (red. Bungay P. M. i in.), D. Reide Publ. Co 1986, str. 389—401.
3. Hurley P.: *High Technol.* 1987, nr 7, 21.
4. Robeson L. M.: *J. Membrane Sci.* 1991, **62**, 165.
5. Koros W. J., Fleming G. K.: *J. Membrane Sci.* 1993, **83**, 1.
6. Stern S. A.: *J. Membrane Sci.* 1994, **94**, 1.
7. Shell E. J.: *J. Membrane Sci.* 1985, **27**, 217; 1987, **43**, 103.
8. Bhide B. D., Stern S. A.: *J. Membrane Sci.* 1993, **81**, 209.
9. Bhide B. D., Stern S. A.: *J. Membrane Sci.* 1993, **81**, 239.
10. Twardowska-Schmidt K.: *Przegl. Włók.* 1992, 141.
11. Podkówka J., Izydoryczek J., Salwiński J.: Raport Etapowy CPBP 02.11, Politechnika Śląska, Gliwice 1988.
12. Izydoryczek J., Podkówka J., Salwiński J.: *Polimery* 1989, **34**, 455.
13. Stern S. A., Kulkarni S. S., Frisch H. L.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1983, **21**, 467.
14. Stern S. A., Mauze G. R., Frisch H. L.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1983, **21**, 1275.
15. Jordan S. M., Koros W. J., Fleming G. K.: *J. Membrane Sci.* 1987, **30**, 191.
16. Chiou J. S., Paul D. R.: *J. Membrane Sci.* 1987, **32**, 195.
17. Kumazawa H., Inamori K., Maessaoudi B., Sada E.: *J. Membrane Sci.* 1994, **97**, 7.

Otrzymano 26 V 1995 r.

SYMPOZJUM

„ZASTOSOWANIE WSPÓŁCZESNEJ SPEKTROMETRII W PODCZERWIENI”

Ustroń, 22—24 maja 1996 r.

Organizatorzy: SITPChem Oddział Cieszyn, ATI Unicam Cambrigde, SPEKTROLAB Warszawa

Tematyka:

- wielokierunkowe możliwości wykorzystania spektrometrii IR,
- identyfikacja grup funkcyjnych oraz badania struktury związków chemicznych,
- badania mechanizmów reakcji,
- zastosowanie metody IR w celu kontrolowania standardu surowców chemicznych oraz procesów technologicznych,
- specyficzne zastosowania spektrofotometrii w podczerwieni,
- przygotowanie próbek do badań oraz techniki sporządzania widm IR,
- aparatura, oprogramowania komputerowe.

Opłaty uczestnictwa (w wysokości 390 zł, obejmujące zakwaterowanie, wyżywienie i materiały konferencyjne) należy przekazywać na konto Biura Organizacyjnego, **PKO Cieszyn nr 7618-22464-132, do 15 kwietnia br. Jest to również termin nadsyłania zgłoszeń oraz streszczeń referatów i komunikatów.**

Biuro Organizacyjne: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego Oddział Cieszyn, Siedziba POLIFARB Cieszyn S.A., 43-400 Cieszyn, ul. Chemików 16, Skrytka Poczтовая 188, tel. (33) 521 410, mgr inż. Krystyna Pawliczek oraz Urszula Janota, tel. wewn. 253; fax (33) 522 228, telex 521 410.