

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2024 г. Л. Ю. Яруллин^{a,*}, В. Ф. Хайрутдинов^a, Ф. Р. Габитов^a, И. З. Салихов^a,
Л. Ю. Сабирова^a, И. Ш. Хабриев^a, И. М. Абдулагатов^b

^aКазанский национальный исследовательский технологический университет
Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68

^bИнститут проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института высоких температур Российской академии наук
Россия, 367030, Махачкала, пр. И. Шамиля, 39-а

*e-mail: yarul.lenar@gmail.com

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.

После доработки 16.07.2023 г.

Принята к публикации 22.09.2023 г.

Создана экспериментальная установка по измерению растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода динамическим методом, в том числе с возможностью добавления к основному растворителю — диоксиду углерода — дополнительного растворителя. Разработана новая методика определения массового количества сверхкритического диоксида углерода, прошедшего через растворяемое вещество в рамках эксперимента, что важно при определении растворимости. Получены экспериментальные (хорошо согласующиеся с литературными) данные растворимости дифенила в сверхкритическом диоксиде углерода при различных значениях температуры и давления. Экспериментальная установка позволит получать новые экспериментальные данные по растворимости широкого спектра веществ в сверхкритическом диоксиде углерода, а также в сверхкритическом диоксиде углерода с различными дополнительными органическими растворителями.

DOI: 10.31857/S0032816224010257, EDN: DVNSBY

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящий момент имеется ограниченное количество способов определения растворимости веществ в сверхкритических флюидных средах путем получения насыщенного раствора (растворитель–растворяемое вещество). Это связано с тем, что в окрестности критической точки “жидкость–пар” наблюдается аномальный рост восприимчивости системы к внешнему воздействию [1]. В частности, резко возрастает изотермическая сжимаемость в области, наиболее интересной с точки зрения применения сверхкритических флюидов. Как следствие, незначительные изменения давления вещества приводят к существенным изменениям его плотности и растворяющей способности.

Существуют следующие способы определения растворимости: статический — измерение растворимости в замкнутом пространстве (ячейке), циркуляционный — метод многократного перекачивания одной порции растворителя в системе, и динамический — он предполагает проточную систему.

Различаясь методологией измерения, способы имеют и свои особенности. Например, для динамического метода есть возможность варьировать количество растворителя, т. е. тем самым увеличить количество растворяемого вещества, ибо большее число молекул растворителя может “захватить” большее количество молекул растворяемого вещества [2, 3]. Это позволяет снизить неопределенность измерения массовым методом.

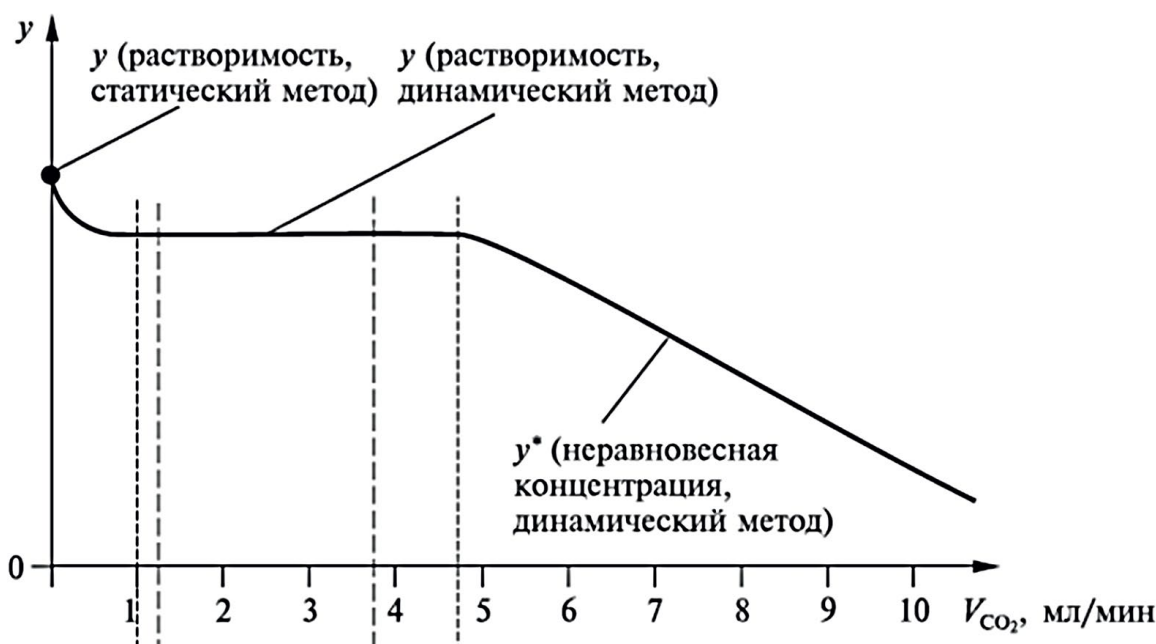


Рис. 1. Зависимость концентрации растворившегося компонента от расхода растворителя.

В проточной системе количество растворителя, контактирующего с растворяемым компонентом, практически не ограничено, что важно для исследования систем со слабой взаимной растворимостью. Примером такой слабой взаимной растворимости обычно является растворимость кристаллических веществ в сверхкритическом (СК) диоксиде углерода. Циркуляционный метод можно использовать в дальнейших хроматографических исследованиях измерения растворимости. Статический метод открывает возможность для визуального наблюдения за фазовыми переходами растворителя и растворяемого вещества. Соответственно, этот метод хорош для спектроскопии.

Более подробно эти способы описаны в работах [4–6]. Стоит отметить, что каждый способ имеет как положительные, так и отрицательные стороны. Но в целом можно сделать вывод, что подбор того или другого метода зависит в первую очередь от конкретного объекта исследования и диапазона параметров исследования.

Для получения насыщенного раствора в статическом способе в начале эксперимента для получения равновесия в ячейку вводятся исследуемые вещества. Давление устанавливается выше или ниже определенного (желаемого) значения для достижения состояния равновесия в зависимости от того, будет ли давление расти или падать в течение уравнивания.

Поддержание смеси при постоянной температуре начинается после ее достижения нужных значений температуры. Ускорение насыщения двух фаз осуществляется путем перемешивания смеси различными устройствами (мешалкой или за счет качения ячейки). После этого давление достигает плато. Давление можно регулировать за счет подачи новой порции растворителя или изменения объема ячейки. Прежде чем брать образцы из сосуществующих фаз, выжидают какое-то время для отстаивания смеси без перемешивания для разделения фаз. В противном случае фазы могут быть неоднородными, также они могут содержать материал другой фазы, например, капли, пузырьки или твердые частицы. Для ускорения процесса и снижения неопределенности в достижении состояния насыщения перемешивание смеси проводится при параметрах состояния (P и T), при которых растворимость выше, чем при определенных (желаемых) параметрах, а отстаивание осуществляется при определенных (желаемых) параметрах [7].

Недостатки циркуляционного метода приготовления раствора заключаются в необходимости выбора насоса с небольшим перепадом давления и обеспечении однородного температурного поля. По этой причине этот метод является не самым благоприятным, так как

вблизи критической точки незначительные изменения температуры и давления могут оказать сильное влияние на фазовое равновесие смеси.

Достижение состояния насыщения в динамическом способе обеспечивается разбиением потока газа или жидкости на мелкие пузырьки или струи и увеличением времени контакта фаз, пропуском потока через различные насадки, погруженные в неподвижную фазу. В случае, когда в качестве неподвижной фазы выступает твердое вещество, это вещество в мелкодисперсном состоянии выполняет роль насадки. О достижении условного состояния насыщения судят по выходу на “плато” на графике “концентрация раствора — функция расхода”.

На рис. 1 схематически приведена зависимость концентрации растворяемой компоненты от расхода растворителя в пределе изменяющегося от нуля (что отвечает статическому методу) до любого иного значения, но не во всех случаях соответствующего динамическому методу измерения растворимости.

Лишь нулевому значению расхода растворителя отвечает равновесная концентрация целевой компоненты, по определению являющаяся “растворимостью”. Динамический метод реализуется в диапазоне расходов, в котором концентрация оказывается неизменной (плато на рис. 1). Именно эта концентрация в рамках несколько большей погрешности метода и принимается за растворимость.

Исходя из сказанного выше, можно сделать вывод, что разработка новых методик и конструирование экспериментальных установок для исследования растворимости веществ в сверхкритических флюидных средах является весьма актуальной задачей.

Цель настоящей работы — разработать методику и экспериментальную установку для измерения растворимости веществ в СК диоксиде углерода при различных параметрах температуры и давления. При этом неопределенность измерения растворимости должна соответствовать современному уровню в этой области науки.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

В настоящей работе представлена созданная авторами экспериментальная установка по измерению растворимости веществ в СК CO_2 ,

позволяющая проводить исследования в диапазоне температур от 303.15 до 373.15 К и давлении до 50 МПа. Установка также позволяет проводить исследования с добавлением дополнительных органических растворителей к основному растворителю — сверхкритическому диоксиду углерода. Новая методика, применяемая в этой работе по определению массового количества СК CO_2 , прошедшего за время эксперимента через растворяемое вещество, позволяет с неопределенностью до 5% установить растворимость при тех или иных значениях давления и температуры.

Экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 2, состоит из трех основных систем: создания, поддержания и измерения давления; осуществления процесса растворения; отделения растворенного вещества от растворителя.

Система создания давления состоит из баллона с диоксидом углерода 1, холодильника с тосолом 2 в качестве хладагента для сжижения CO_2 , плунжерного насоса Р-50 3 и теплообменника 4.

Плунжерный насос Р-50 фирмы Thar Technologies — это насос высокого давления (до 60 МПа), позволяющий работать с расходом от 1 до 50 г/мин, имеющий 2 плунжера и 4 обратных клапана для эффективной перекачки как жидкого CO_2 , так и широкого спектра жидких органических растворителей. При движении плунжера верхний запорный клапан открывается и жидкий диоксид углерода поступает в цилиндр, в то же время верхний запорный клапан закрывается, не давая жидкому CO_2 выйти из цилиндра. При прохождении плунжером полного цикла он движется вниз, и нижний запорный клапан закрывается. Когда давление в цилиндре превысит давление в системе, верхний запорный клапан открывается, и жидкий CO_2 поступает в систему. Наличие двух плунжеров в насосе позволяет достигать равномерности расхода газа.

Важным условием работы насоса является перевод CO_2 из газообразного состояния в жидкое. Это достигается за счет предварительного охлаждения потока CO_2 , поступающего в насос, и за счет охлаждения камер цилиндров насоса циркуляцией через них охлажденного до $-5\text{ }^\circ\text{C}$ тосола. Охлаждение самого тосола осуществляется в холодильнике 2.

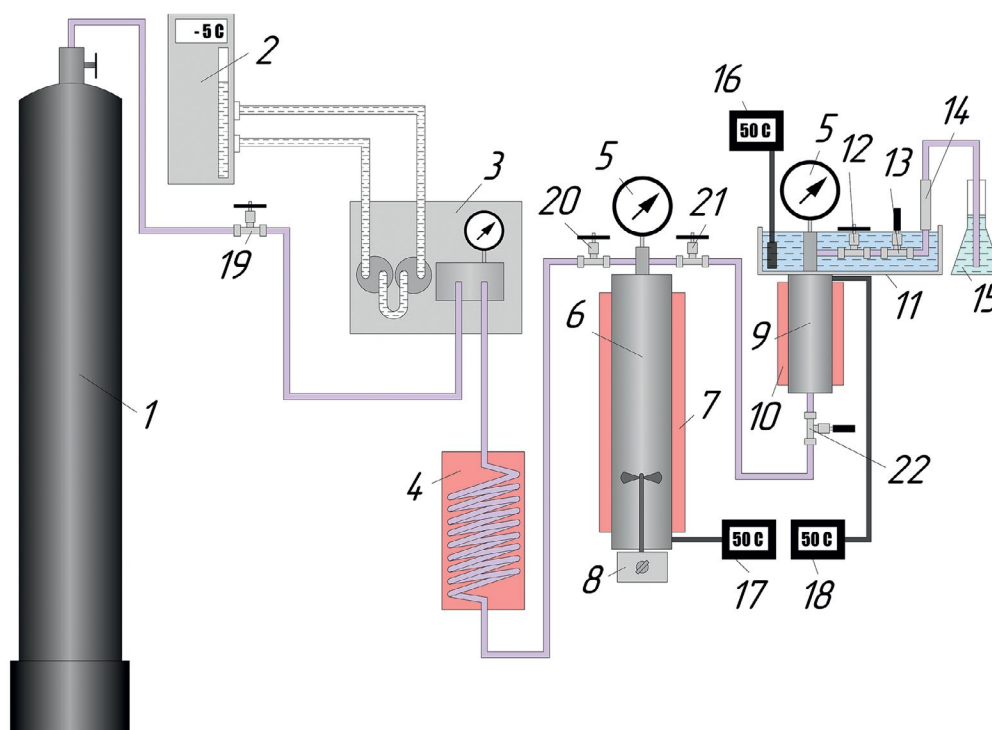


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с диоксидом углерода, 2 – холодильник с тосолом, 3 – насос Р-50, 4 – теплообменник, 5 – образцовый манометр, 6 – ячейка для диоксида углерода, 7 – обогреватель, 8 – мешалка, 9 – ячейка с измеряемым веществом, 10 – обогреватель, 11 – термостат, 12, 19, 20, 21 – вентиль, 13, 22 – дозирующий вентиль, 14 – пробирка, 15 – емкость с водой, 16, 17, 18 – измеритель-регулятор температуры.

Подаваемый насосом в ячейку 6 поток CO_2 предварительно нагревается до заданной температуры в змеевиковом электрическом теплообменнике 4.

Для определения растворимости измеряемого вещества представленным методом необходимы точные данные количества растворителя, в данном случае CO_2 , прошедшего через растворяемое вещество в рамках эксперимента. Для этого в настоящей экспериментальной установке используется ячейка высокого давления 6 с установленным точным объемом (1.09 л), оснащенная обогревателем 7 в виде электрической обогревательной рубашки, образцовым манометром МО-1226 (диапазон давлений от 0 до 60 кгс/см², класс точности 0.15) 5, одной хромель-алюмелевой термопарой внутри ячейки и одной на внешней оболочке. Также ячейка оснащена электрической мешалкой 8 внутри камеры, позволяющей создать однородную фазу смеси CO_2 либо смеси CO_2 с дополнительным растворителем. Все температурные данные

выводятся на измеритель 17 – регулятор ОВЕН ТРМ-202. Наличие точных данных объема, давления и температуры позволяет точно установить массу CO_2 до начала эксперимента и после.

Важной системой экспериментальной установки является система осуществления процесса растворения и сбора растворенного вещества. Исследуемое вещество, предварительно перемешанное со стеклянными шариками диаметром 3–5 мм, помещается в ячейку 9 объемом 200 мл. Нагрев ячейки до необходимой температуры осуществляется электрическим обогревателем 10. Наличие микронных фильтров на входе и выходе ячейки позволяет препятствовать механическому уносу исследуемого вещества и способствует разбиению потока CO_2 на мелкие пузырьки, что приводит к лучшему достижению состояния насыщения. Внутри и на внешней оболочке ячейки 9 имеются термопары, данные которых выводятся на регулятор – измеритель 18 для точного определения температуры в процессе проведения эксперимента.

Также ячейка 9 оснащена образцовым манометром 5 МО-1226 (диапазон давлений от 0 до 60 кгс/см², класс точности 0.15), позволяющим с высокой точностью контролировать давление в процессе эксперимента.

Работа системы отделения растворенного вещества от растворителя заключается в следующем. Растворенное вещество с потоком CO₂ покидает ячейку 9 в процессе эксперимента, далее оно попадает в сборник, где происходит отделение растворенного вещества от CO₂. Сборник представляет собой узел из ячейки объемом 20 мл – пробоотборника 14, заполненного микронными сетками, позволяющими улавливать растворенное вещество, и дозирующего вентиля 13, позволяющего точно регулировать расход CO₂ в ходе проведения эксперимента.

Поддержание необходимой температуры дозирующего вентиля 13, в том числе и для избежание заторов в результате дросселирования CO₂, достигается за счет наличия термостата 11, заполненного обогреваемой до нужной температуры дистиллированной водой. Для контроля температуры внутри термостат помещена термопара. Температурные данные выводятся на измеритель 16 – регулятор ОВЕН ТРМ-202.

3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Перед проведением основной части эксперимента по измерению растворимости выбранного вещества в СК CO₂ необходимо набрать максимально возможное количество CO₂ в ячейку 6, исходя из параметров проведения исследования. Это условие позволит проводить эксперимент без остановки для набора (дозаправки) газа в ячейку 6.

Вначале запускается холодильник 2, который охлаждает тосолом камеры цилиндров насоса и поток диоксида углерода, поступающего из баллона 1 в насос 3. По достижении температуры тосола –5 °С открываются вентили 19 и 20 и CO₂ начинает поступать сначала в насос, а потом в теплообменник 4, где происходит нагрев CO₂ до заданной температуры. Предварительно нагретый CO₂ начинает поступать и набираться в ячейку 6. По достижении давления в 7.5 МПа насос 3 выключается и закрывается вентиль 20. В этот момент происходит включение

обогревателя 7, и ячейка с CO₂ начинает нагреваться до температуры, необходимой для проведения эксперимента. Одновременно включается мешалка 8 на малых оборотах для равномерного нагревания ячейки с CO₂. После ее нагревания до необходимой температуры с одновременным включением насоса 3 открывается вентиль 20 и происходит докачка CO₂ до давления 50 МПа. По достижении заданного давления насос 3 выключается и закрывается вентиль 20. Для стабилизации давления и температуры необходимо время, в течение которого проводится подготовка к основной части эксперимента.

Исследуемое вещество загружается в ячейку 9. Сборник, состоящий из дозирующего вентиля 13 и пробоотборника 14, предварительно взвешивается на электронных весах Vibra AF-R220CE с неопределенностью 0.0001 г и присоединяется к вентилю 12. Далее открываются вентиль 21 и дозирующий вентиль 22, и в ячейку с исследуемым веществом 9 начинает поступать CO₂ из ячейки 6 до достижения давления 7.5 МПа. После этого закрываются вентиль 21 и дозирующий вентиль 22. Подача CO₂ прекращается, включается обогреватель 10 и включается нагрев термостата 11. В результате нагрева ячейки с исследуемым веществом и CO₂ давление поднимается в зависимости от заданной температуры, но зачастую этого бывает недостаточно и необходимо провести докачку CO₂ из ячейки 6 до установления необходимого давления.

По достижении необходимых значений температуры и давления в ячейке с исследуемым веществом 9 записываются данные температуры и давления в ячейке 6. Они в дальнейшем позволят определить начальное значение массы CO₂ в ячейке 6.

Началом эксперимента является открытие вентиля 12 и медленное открытие дозирующего выпускающего вентиля 13. Одновременно с этим открываются вентиль 21 и дозирующий впускающий вентиль 22. Наличие дозирующих вентилях на входе и выходе позволяет снизить неопределенность поддержания необходимого давления в ячейке с исследуемым веществом 9. Также дозирующий выпускающий вентиль 13 позволяет тонко регулировать расход CO₂.

Наличие емкости с водой 15, внутри которой погружена выходная линия после пробоотборника 14, позволяет визуально наблюдать и контролировать процесс выхода CO_2 . Поток растворенного вещества, попадая в пробоотборник 14, заполненный фильтрами, осаждается и скапливается в нем за счет снижения давления и температуры.

По окончании эксперимента закрываются одновременно вентили 12 и 21, а также дозирующий входной вентиль 22. Остаток CO_2 в трубопроводе между вентилями 12 и 13 выпускается при минимальном расходе. При этом дозирующий выпускной вентиль 13 к концу стравливания CO_2 должен быть полностью открыт. После этого сборник отсоединяется от вентилей 12 и взвешивается на весах.

По завершении эксперимента записываются значения температуры и давления в ячейке 6 и выключаются все нагревательные элементы и приборы экспериментальной установки.

Данная экспериментальная установка позволяет проводить измерения растворимости веществ с использованием смеси CO_2 с дополнительным растворителем. Методика проведения эксперимента дополняется лишь предварительной загрузкой в ячейку 6 определенного количества дополнительного растворителя. Роль мешалки 8 при проведении таких исследований возрастает, поскольку важным условием является создание единой фазы смеси CO_2 с дополнительным растворителем в ячейке 6.

4. МЕТОДИКА РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ

Растворимость веществ в СК CO_2 определяется по следующей формуле:

$$y = \frac{\frac{m_{\text{раств.вещ.}}}{M_{\text{раств.вещ.}}}}{\frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{m_{\text{раств.вещ.}}}{M_{\text{раств.вещ.}}}},$$

где $m_{\text{раств.вещ.}}$ — масса растворенного вещества в CO_2 , $M_{\text{раств.вещ.}}$ — молярная масса растворенного вещества в CO_2 , m_{CO_2} — масса CO_2 , M_{CO_2} — молярная масса CO_2 .

Использование специально созданного сборника позволяет с высокой точностью определить массовое количество растворенного вещества

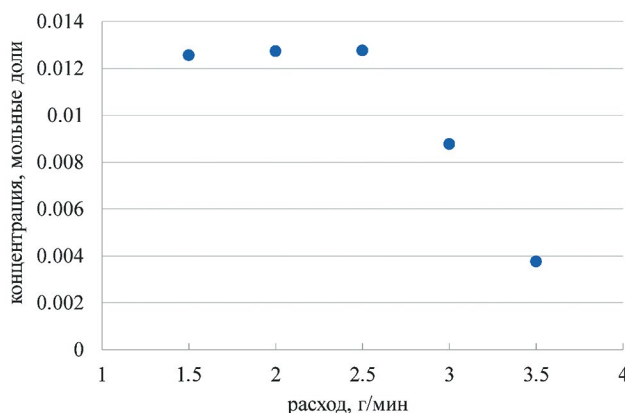


Рис. 3. Зависимость концентрации дифенила, растворенного в сверхкритическом диоксиде углерода, от массового расхода его потока при $T = 308.15$ К и $P = 17$ МПа.

в процессе эксперимента. Разность масс сборника, состоящего из дозирующего вентилей 13 и пробоотборника 14, до и после проведения эксперимента является количеством растворенного вещества.

Определение массы диоксида углерода, прошедшего за эксперимент, рассчитывается как разность его массы в ячейке 6 с известным объемом до проведения эксперимента и после его завершения. Для расчета массы CO_2 используются данные температуры, давления и объема ячейки. Все эти параметры позволяют с помощью теплотехнических данных для диоксида углерода установить его плотность при этих условиях до и после эксперимента. Это, в свою очередь, позволяет определить массу следующим образом:

$$m = \rho \cdot V,$$

где m — масса диоксида углерода, ρ — его плотность, V — объем.

Таким образом, зная плотность диоксида углерода и объем ячейки, можно определить его массу при тех или иных значениях температуры и давления.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для доказательства работоспособности экспериментальной установки, а также методики проведения эксперимента были выполнены исследования растворимости дифенила (с чистотой 98.3 % масс., поставщик ООО «Вектон», г. Казань) в сверхкритическом диоксиде углерода (с чистотой 99.5 % масс., поставщик ООО «ТехГазСервис», г. Казань) при температурах

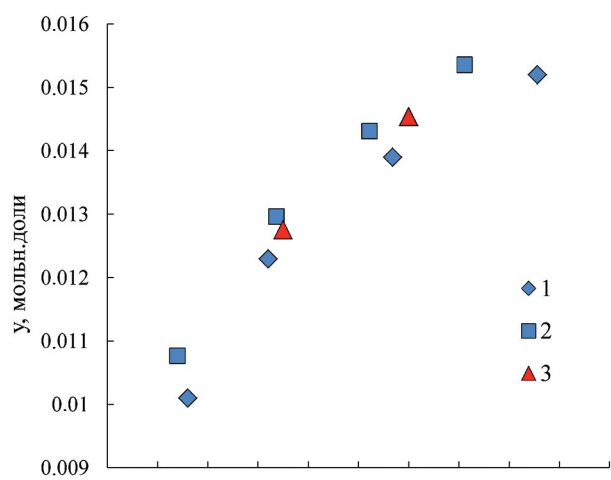


Рис. 4. Растворимость дифенила в сверхкритическом диоксиде углерода при $T = 308.15$ К: 1 – работа [8], 2 – работа [9], 3 – результаты данной работы.

308.15 и 328.15 К и давлениях от 11 до 22 МПа. Выбор дифенила для апробации методики в рамках динамического подхода связан с его низкой растворимостью в СК CO_2 .

Как сказано выше, динамический метод измерения растворимости не лишен недостатков, к которым в первую очередь следует отнести необходимость строгого контроля массового расхода СК CO_2 в ячейке с измеряемым веществом. С увеличением расхода СК CO_2 от нуля (статический метод) до некоторого значения концентрация x дифенила в СК CO_2 в рамках приемлемого уровня неопределенности измерения растворимости (4–6%) может считаться неизменной. Полученное плато (рис. 3) концентрации дифенила в СК CO_2 при расходах от 1.5 до 2.5 г/мин при $T = 308.15$ К и давлении $P = 17$ МПа соответствует состоянию насыщения растворителя и растворяемого вещества, что соответствует понятию растворимости. Однако при дальнейшем увеличении расхода СК CO_2 концентрация начинает убывать, и ее уже нельзя считать равновесной. Это связано с тем, что при очень высоких скоростях потока диоксид углерода, являющийся растворителем, вступая в контакт с растворяемым веществом (дифенилом), не успевает насытиться им и, соответственно, слабо растворяет его. Подобная концентрация не отвечает понятию растворимости. Таким образом, в данной работе был определен расход 2.5 г/мин, при котором обеспечивается достижение равновесного состояния и при котором далее были проведены

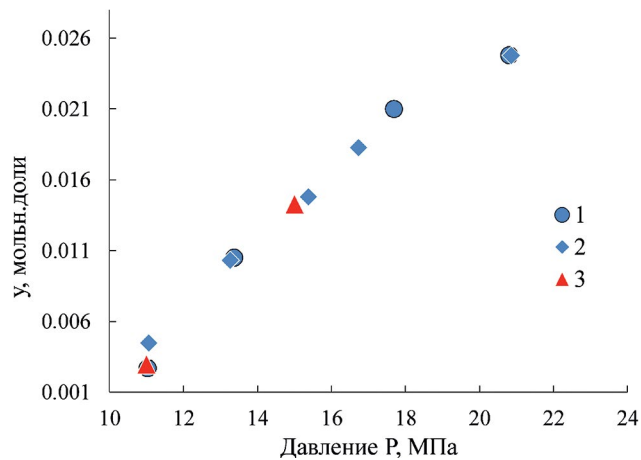


Рис. 5. Растворимость дифенила в сверхкритическом диоксиде углерода при $T = 328.15$ К: 1 – работа [8], 2 – работа [9], 3 – результаты данной работы.

Таблица 1. Растворимость дифенила в сверхкритическом диоксиде углерода при температурах 308.15 и 328.15 К и различных давлениях

P , МПа	Дифенил, мольная доля
308.15 К	
17.0	0.0128 ± 0.0001
22.0	0.0145 ± 0.0001
328.15 К	
11.0	0.0030 ± 0.0001
15.0	0.0143 ± 0.0001

исследования растворимости дифенила при различных параметрах давления и температуры.

Полученные экспериментальные данные растворимости дифенила в СК CO_2 приведены в табл. 1. Как видно на рис. 4, 5, экспериментальные данные хорошо (в пределах не более 5%) согласуются с литературными [8, 9].

Каждая экспериментальная точка является результатом пяти измерений при одинаковых P и T . Суммарная расширенная неопределенность измерений температуры, давления и концентрации при доверительной вероятности 95% с коэффициентом охвата $k = 2$ оценивается в 0.15 К, 0.05% и 5% соответственно.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные экспериментальная установка и методика проведения экспериментов на ней по измерению растворимости веществ

в сверхкритическом диоксиде углерода динамическим методом, в том числе с возможностью добавления к основному растворителю — диоксиду углерода — дополнительных растворителей, отвечает всем требованиям, предъявляемым к подобным экспериментальным установкам. Полученные экспериментальные данные растворимости дифенила при различных значениях температуры и давления согласуются с литературными данными, что является доказательством работоспособности экспериментальной установки. Экспериментальная установка в будущем позволит получать новые экспериментальные данные растворимости широкого спектра веществ в сверхкритическом диоксиде углерода, а также в сверхкритическом диоксиде углерода с различными органическими дополнительными растворителями.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)) с использованием аналитического оборудования центра коллективного

пользования “Наноматериалы и нанотехнологии” ФГБОУ ВО “КНИТУ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bartle K.D., Klifford A.A., Jafar S.A., Shilstone G.F.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. № 4. P. 713.
<https://doi.org/10.1063/1.555893>
2. *Гумеров Ф.М.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: Изд.-во “ФЭН”, 2007.
3. *Williams D.F.* // Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. № 11. P. 1769.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(81\)80125-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(81)80125-X)
4. *Dohrn R., Brunner G.* // Fluid Phase Equil. 1995. V. 106. № 11. P. 213.
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02703-h](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02703-h)
5. *Dohrn R., Peper S., Fonseca J.M.S.* // Fluid Phase Equil. 2010. V. 288. P. 1. \
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.08.008>
6. *José Fonseca M.S., Dohrn R., Peper S.* // Fluid Phase Equil. 2011. V. 300. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.09.017>
7. *Яруллин Л.Ю., Габитов Ф.Р., Хайрутдинов В.Ф. и др.* Патент РФ №2703613, 2019.
8. *Chung S. T., Shing K. S.* // Fluid Phase Equil. 1992. V. 81. P. 321.
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)85160-A](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)85160-A)
9. *McHugh M., Paulaitis M.E.* // J. Chem. Eng. Data. 1980. V. 25(4). P. 326.
<https://doi.org/10.1021/jc60087a018>