

25.00.17 Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений (технические науки)

DOI: 10.31660/0445-0108-2019-6-167-175

УДК 661.183.6

**Исследование молекулярно-ситовых свойств
синтетического цеолита типа СаА**

И. В. Александрова*, З. Р. Тушакова, Е. О. Бубен

Филиал Тюменского индустриального университета, г. Тобольск, Россия

**e-mail: aleksandrovaiv@tyuiu.ru*

Аннотация. В работе приведены экспериментальные данные по испытаниям синтетического цеолита типа СаА для очистки изопентановой фракции от примеси нормального пентана. Особую сложность в технологических процессах нефтехимических производств представляет разделение смесей углеводородов, компоненты которых близки по физико-химическим константам, в то время как обычные методы не могут обеспечить требуемую степень разделения, что характерно также для изомеров пентана. Показано, что для разделения веществ на основе разницы в размерах и форме молекул может быть успешно применен отечественный цеолит типа СаА. Описаны методы исследования и условия сорбции-десорбции парафинового углеводорода на лабораторной установке проточного действия. Установлено, что адсорбционная способность цеолита при условиях эксперимента составила 11,8 г н-пентана на 100 г цеолита, при чистоте очищенной фракции не ниже 99 %. По полученным результатам подобраны оптимальные условия ведения процесса очистки изопентановой фракции.

Ключевые слова: цеолит; углеводороды; н-пентан; изопентан; очистка; технология

Studying shape selective properties of synthetic CaA-type zeolite

Irina V. Alexandrova*, Zilya R. Tushakova, Ekaterina O. Buben

Tobolsk branch of Industrial University of Tyumen, Tobolsk, Russia

**e-mail: aleksandrovaiv@tyuiu.ru*

Abstract. The article presents experimental data on testing synthetic CaA-type zeolite for the purification of isopentane fractions from impurities of normal pentane. The separation of hydrocarbon mixtures the components of which are close in physicochemical constants is of particular difficulty in the technological processes of petrochemical production, while conventional methods cannot provide the required degree of separation, which is also characteristic of pentane isomers. It is shown that for the separation of substances, based on the difference in the size and shape of the molecules, a domestic CaA-type zeolite can be successfully used. Re-

search methods and conditions of paraffin hydrocarbon sorption-desorption on a laboratory flow-through unit are described. It has been found that the adsorption capacity of zeolite under the experimental conditions is 11,8 g of n-pentane per 100 g of zeolite, with a purity of the purified fraction not lower than 99 %. Based on the results obtained, optimal conditions for the process of isopentane fraction purification have been selected.

Key words: zeolite; hydrocarbons; n-pentane; isopentane; purification; technology

Введение

Получение изопентана высокой степени чистоты является весьма важной задачей для химической технологии, в частности для производства изопрена, самого высокотоннажного мономера для получения синтетического изопренового каучука. В работах [1–3] описаны процессы получения изопрена, которые успешно функционируют в мировой практике, как классические, так и технологически более совершенные.

В промышленных условиях методы ректификации газофракционирующих установок позволяют получать изопентан со значительной примесью нормального пентана, поскольку обеспечить четкое разделение изомеров обычными методами ректификации сложно из-за близости их температур кипения (36,07 и 27,9 °C).

В этом случае повышение качества товарной продукции, повышение эффективности разделения смесей и производительности массообменных колонн возможно двумя путями: один — технологический, который проводится посредством изменения применяемой схемы разделения и оптимизации режимных параметров работы аппаратуры, для этого требуется дополнительное оборудование; другой — конструктивный, с изменением конструкции контактных устройств [4–8].

Известно, что, применяя молекулярные сита, можно достичь высокой степени очистки углеводородов. Так, например, синтетический цеолит CaA способен сорбировать алифатические углеводороды и первичные спирты прямого строения и не сорбировать углеводороды изостроения. Хорошо протекает сорбция молекул и других соединений, диаметр которых близок к диаметру входного окна цеолита [9–13].

Цель нашего исследования — разработка технологического способа очистки изопентана от н-пентана на молекулярных ситах (цеолитах) отечественных производителей.

Объект и методы исследования

Объект исследования — товарная изопentanовая фракция производства ООО «СИБУР Тобольск».

Изопентан во фракции содержится 97,5 % для марки А и 80 % для марки Б. Углеводороды C₂–C₄ составляют не более 1,5 % для марки А и не более 6 % для марки Б. Нормальный пентан составляет не более 2,5 % для марки А и не более 6 % для марки Б. Тяжелые углеводороды C₆ и выше занимают не более 0,3 % состава для марки А и не более 1 % для марки Б. Для химической переработки в качестве сырья для получения изопрена подходят как марка А, так и марка Б¹.

¹ Фракция изопentanовая. Технические условия: ТУ ВУ 400051902.019-2015 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.etkoi.ru/files/passport/tehnicheskie_usloviya_tu_by_400051902_019-2015_frakciya_normalnogo_pentana_\(1306840_v1\).pdf](http://www.etkoi.ru/files/passport/tehnicheskie_usloviya_tu_by_400051902_019-2015_frakciya_normalnogo_pentana_(1306840_v1).pdf).

Исследование процесса очистки изопентановой фракции, обогащенной н-пентаном, от н-пентана проводили на синтетическом цеолите CaA (5Å) с размером пор 5 ангстрем торговой марки «Реал Сорб», произведенного по ТУ 2163-015-21742510-2007².

Цеолит синтетический гранулированный CaA (5Å) изготавливается из природных, глинистых материалов методом гидротермального синтеза в щелочных растворах и представляет собой алюмосиликат, в узлах структурной решетки которого находятся катионы кальция [14]. Ввиду отсутствия в гранулах молекулярных сит связующего вещества, они обладают высокой механической прочностью и устойчивостью к разрушению и истиранию, что важно для ведения рабочего процесса. Цеолит химически и термически стабилен [15–19]. Основные качественные характеристики испытуемого цеолита приведены в таблице 1.

Таблица 1

Техническая характеристика цеолита CaA (5Å)

Показатель	Результат определения
Насыпная плотность, г/см ³	0,72
Форма гранул	Экструдат
Окраска гранул	Серо-розовая
Размер гранул, мм	2
Прочность на раздавливание, кг/мм ²	1,3
Точка росы осушенного газа азота, °C	Минус 70
Водостойкость, % масс.	99,9
Динамическая емкость по парам воды, мг/см ³	112,6

Подготовка цеолита

В предварительно взвешенный с точностью до 0,01 г стеклянный адсорбер загружали требуемое количество цеолита. Загрузку проводили постепенно, тщательно уплотняя каждую засыпаемую порцию сорбента, взвешивали, а затем сверху адсорбента засыпали слой инертной насадки и снова взвешивали. Загруженный адсорбер помещали в печь для нагрева. Входной штуцер адсорбера соединяли с системой подачи чистого сухого воздуха.

Условия регенерации:

- подъем температуры до 100 °C — 1 ч;
- подъем температуры от 100 до 350 °C — 1 ч;
- выдержка при 350 °C в течение 3–4 ч;
- объемная скорость подачи воздуха — 600–700 см³/мин. По окончании регенерации адсорбер выгружали из печи и закрывали заглушками, охлаждали до комнатной температуры, а затем взвешивали с погрешностью не более 0,01 г.

Проведение испытания

Лабораторные исследования процесса разделения изопентановой фракции проводили на установке (рис. 1) при следующих постоянных условиях:

² ТУ 2163-015-21742510-2007. CaA-CO. Синтетический цеолит специального назначения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.realsorb.com/files/files/caa-co_1.pdf.

- загрузка цеолита в адсорбер — 190–200 см³;
- высота слоя цеолита — 25–27 см;
- давление испытания и регенерации — атмосферное;
- температура адсорбции — 20–22 °С;
- объемная скорость при поглощении — 0,8–3,5 ч⁻¹.

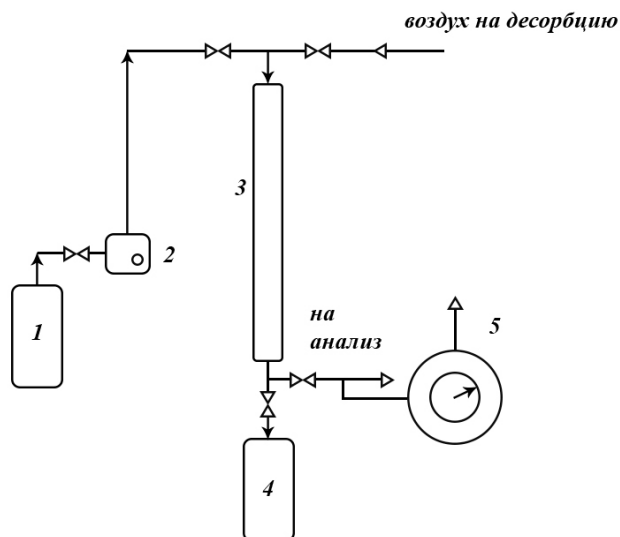


Рис. 1. **Схема лабораторной установки:**

- 1 — емкость с углеводородами C₅;
- 2 — насос-дозатор лабораторный;
- 3 — адсорбер с цеолитом;
- 4 — приемник;
- 5 — газовый счетчик

Поток углеводородной фракции C₅, представляющий собой искусственно составленную смесь изомеров, из емкости 1 насосом-дозатором 2 прокачивался и подавался на адсорбцию в колонку, наполненную цеолитом 3, и затем собирался в приемник 4. Скорость подачи фракции C₅ задавали регулировкой насоса-дозатора 2. Периодически отбирали пробу углеводородов на выходе из адсорбера и анализировали компонентный состав выходящего газа методом газовой хроматографии по ГОСТ 24676-2017³. После завершения цикла адсорбции проводили десорбцию н-пентана сухим воздухом. По показаниям газового счетчика 5 определяли расход воздуха для регенерации. Определяли содержание н-пентана в воздухе, выходящем из адсорбера.

Методы анализа

Метод основан на газохроматографическом разделении углеводородов компонентов пробы изопентановой фракции, содержащей в своем составе до 20 % н-пентана, в газоадсорбционном варианте. Условия выполнения анализа на приборе CLARUS 580 представлены в таблице 2.

Содержание компонентов вычисляли с использованием метода нормировки с учетом калибровочных коэффициентов, учитывающих отношение детектора к данному компоненту.

³ ГОСТ 24676-2017 Пентаны. Метод определения углеводородного состава [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200157551>.

Условия анализа хроматографического определения

Показатель	Значение
Тип детектора	По теплопроводности
Длина колонки, м	3
Сорбент	25 %-й триэтиленгликольдибутират на диатомитовом кирпиче, фракция (0,14–0,25) мм
Температура колонки, °C	50
Температура испарителя, °C	100
Температура детектора, °C	100
Газ-носитель	Гелий
Расход газа-носителя, см ³ /мин	40
Объем пробы, мкл	5

Результаты

Опыты по очистке изопентана проводились в трубчатом полом адсорбере, заполненном цеолитом CaA при температуре 20 ± 2 °C и атмосферном давлении. Объемная скорость по сырью в опытах составляла 0,8–3,5 ч⁻¹. Содержание н-пентана во фракции C₅ варьировалось от 18,12 до 22,65 % масс.

Количество н-пентана, до проскоковой концентрации 1,00 % в изопентане после очистки, составило 8,5 г на 100 см³ цеолита (11,8 г/100 г). Общее время адсорбционной очистки (время защитного действия цеолита) при оптимальной объемной скорости 2,5–3,0 ч⁻¹ составило 55 часов. Графическая зависимость процесса сорбции от времени контакта представлена на рисунке 2.

Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции н-пентана



Изучалась зависимость адсорбции н-пентана от объемной скорости пропускаемого сырья. Полученная зависимость представлена на рисунке 3.

Рис. 3. Зависимость содержания н-пентана в очищенном изопентане от объемной скорости пропускаемого сырья



Как видно из графической зависимости (см. рис. 3), очистка проходит эффективно при объемной скорости до $3,0 \text{ ч}^{-1}$, содержание н-пентана в очищенном изопентане не превышает 0,95 % масс.

Из полученных результатов видно, что цеолит СаА без связующего обладает высокой динамической активностью по алифатическим углеводородам нормального строения, в частности по н-пентану.

Хроматограмма углеводородного потока, выходящего из адсорбционной колонки, представлена на рисунке 4.

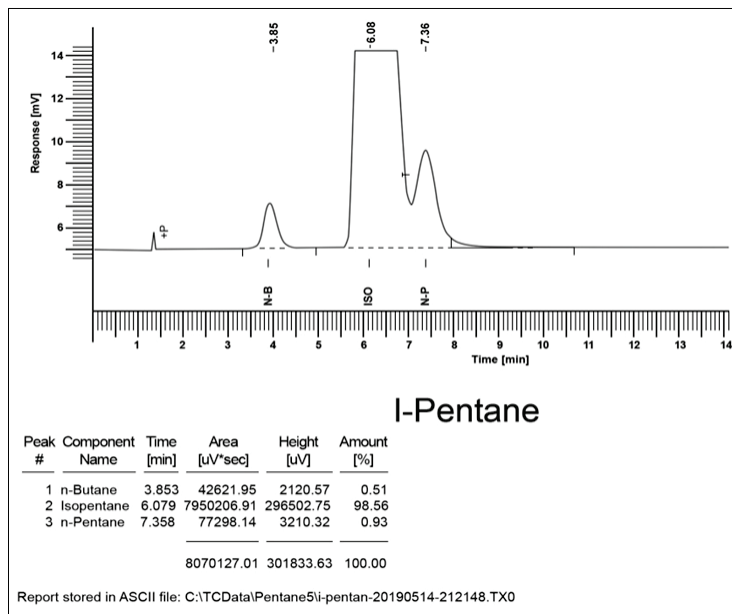


Рис. 4. Хроматограмма очищенного сырья

Регенерация цеолита (десорбция н-пентана) проводилась сухим воздухом (с точкой росы минус $60\text{--}62^\circ\text{C}$) расходом $600\text{--}700 \text{ см}^3/\text{мин}$ до полного отсутствия н-пентана в продувочном воздухе на выходе из адсорбера.

При температуре десорбции ($250\text{--}280^\circ\text{C}$) время регенерации в опытах составило 20 часов. При повышении температуры десорбции до 350°C время регенерации уменьшается в четыре раза и составляет 5 часов.

Графическая зависимость процесса десорбции представлена на рисунке 5.

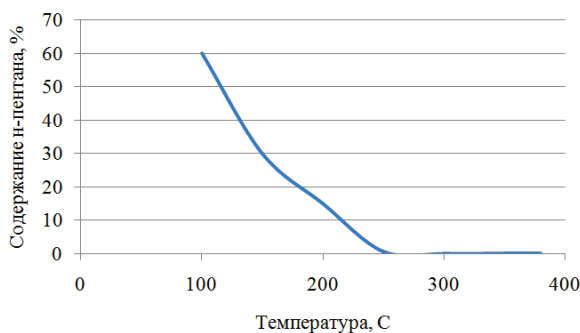


Рис. 5. Зависимость содержания н-пентана от температуры в процессе десорбции

Как видно из графической зависимости (см. рис. 5), содержание н-пентана в продувочном воздухе снижается с повышением температуры. Очевидно, оптимальной будет являться температура 250–350 °С. После проведения 30 циклов адсорбции-десорбции динамическая адсорбционная емкость цеолита не изменилась.

Обсуждение

Критический диаметр молекулы н-пентана равен 4,9 Å, изопентана — 5,6 Å, а диаметр входного окна цеолита СаА составляет 5 Å. Поэтому кальциевая форма цеолита работает как молекулярное сито и может быть эффективным средством очистки изопентана от примесей н-пентана.

В нашем случае критический диаметр молекулы н-пентана близок диаметру входного окна цеолита, адсорбируемая молекула имеет нужный запас кинетической энергии, для того чтобы преодолеть энергетический барьер. Также кинетическая энергия молекул возрастает с повышением температуры в результате разогрева колонки, что приводит к усилению термической пульсации решетки цеолита, и облегчает проникновение молекулы в адсорбционную полость. Практически процесс сорбции можно проследить и оценить его эффективность изменением температуры отдельных зон по высоте колонки. Адсорбционная способность цеолита при повышенных давлении 5 атм и температуре 300 °С по литературным данным составляет 9–10 г парафинов на 100 г цеолитов [9]. Полученные экспериментально результаты несколько превышают эти значения, что свидетельствует о высокой эффективности отечественных цеолитов.

Выводы

Приведены результаты экспериментальных исследований процесса адсорбционной очистки изопентана от примесей н-пентана в жидкой фазе на синтетическом цеолите СаА отечественного производителя. Исходя из полученных результатов, подобраны оптимальные условия ведения процесса разделения.

Адсорбционный метод разделения углеводородов C_5 является эффективным, экономичным, современным и перспективным. Преимущества этого метода заключаются в применении дешевых адсорбентов, низком их расходе, применение блоков адсорберов-десорберов обеспечивает непрерывность процесса, достигается высокая глубина очистки углеводородов.

Библиографический список

1. Кирпичников П. П., Береснев В. В., Попова Л. М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. — 2-е изд., перераб. — Л.: Химия, 1986. — 224 с.
2. Журавлева К. А., Назаров А. А., Поникаров С. И. Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида // Вестник Казанского технологического университета. — 2012. — Т. 15, № 23. — С. 36–38.
3. Пат. 2170225. РФ. № 98115116/04. Способ совместного получения изопрена и изобутена или алкенилбензола / Павлов С. Ю., Суровцев А. А., Карпов О. П., Чуркин В. Н., Горшков В. А.; заявл. 04.08.98; опубл. 10.07.01.
4. Лаптев А. Г., Минеев Н. Г., Мальковский П. А. Проектирование и модернизация аппаратов разделения в нефте- и газопереработке. — Казань: Печатный двор, 2002. — 220 с.
5. Пат. 2540404 С1. РФ, МПК C07C5/27, C07C9/14, C07C9/16. Способ и установка изомеризации C_5 – C_6 углеводородов с подачей очищенного циркулирующего потока водорода / Мнушкин И. А., Минибаева Л. К., Ибрагимова Р. Ф.; заявл. 09.07.13; опубл. 10.02.15, Бюл. № 4.

6. Газофракционирование / Л. И. Муллахметова [и др.] // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 24. – С. 49–55.
7. Семёнов В. А. Реконструкция газовой фракционирующей установки с целью выделения изопентановой фракции // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». – 2009. – № 3. – С. 47–50.
8. Рыжов Д. А., Зиятдинов Н. Н., Антонов С. В. Исследование статических характеристик узла разделения изопрен-изоамиленовой фракции производства изопрена // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2010. – Т. 2, № 10 (44). – С. 46–49.
9. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – 2-е изд., перераб., доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
10. Байрамова А. С. Идентификация процесса адсорбционной очистки газовых смесей // Наука, техника и образование. – 2016. – № 11 (29). – С. 20–27. DOI: 10.20861/2312-8267-2016-29-001
11. Испытания цеолита СаА-У для разделения предельных углеводородов нормального и изостроения / Г. Ф. Мурзакаева [и др.] // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2007. – № 6. – С. 97–99.
12. Эшмурадов О. А. Применение регенерированных цеолитов типа СаА в адсорбционных и каталитических процессах нефтегазопереработки: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Ташкент, 2000 – 20 с.
13. Рахматкариев Г. У., Рахматкариева Ф. Г. Адсорбция метилмеркаптана синтетическим цеолитом СаА в широком интервале равновесных давлений и температур // Химия и химическая технология. – 2016. – № 3. – С. 64–66.
14. Вредные вещества в промышленности: справочник для химиков, инженеров и врачей: в 2 т. / Под ред. В. Н. Лазорева. – Т. 2. Неорганические и элементарноорганические соединения – Л.: Химия, 1976. – 620 с.
15. Гулиянц С. Т. Инновационные технологии в нефтехимии и решение экологических проблем: моногр. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. – 238 с.
16. Гулиянц С. Т., Александрова И. В., Гулиянц Ю. С. Техничко-экономические аспекты адсорбционной очистки пропана от примесей метилового спирта // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2010. – № 4. – С. 89–93.
17. Пат. 2356622 С1, МПК В01J20/18, С07С7/13. РФ. Способ адсорбционной очистки углеводородов от примесей метилового спирта / Гулиянц С. Т., Гулиянц Ю. С., Александрова И. В.; заявл. 17.12.07; опубл. 27.05.09, Бюл. № 15.
18. Блазнин Ю. П., Максимова Л. В., Файнштейн В. И. Оценка адсорбционных свойств цеолитов, предназначенных для блоков комплексной очистки воздуха // Технические газы. – 2004. – № 4. – С. 37–39.
19. Ибрагимов Ч. Ш., Бабаев А. И., Гулиева С. Н. Получение глубокоочищенных изобутана и изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пирогаза // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2015. – № 9. – С. 15–19.

References

1. Kirpichnikov, P. P., Beresnev, V. V., & Popova, L. M. (1986). Al'bom tekhnologicheskikh skhem osnovnykh proizvodstv promyshlennosti sinteticheskogo kauchuka. 2nd edition, revised. Leningrad, Khimiya Publ., 224 p. (In Russian).
2. Zhuravleva, K. A., Nazarov, A. A., & Ponikarov, S. I. (2012). Sintez izoprena iz izobutilena i formal'degida. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, 15(23), pp. 36-38. (In Russian).
3. Pavlov, S. Yu., Surovtsev, A. A., Karpov, O. P., Churkin V. N., & Gorshkov, V. A. Spособ sovmestnogo polucheniya izoprena i izobutena ili alkenilbenzola. Pat. RF 2170225. No 98115116/04. Applied: 04.08.98. Published: 10.07.01. (In Russian).
4. Laptev, A. G., Mineyev, N. G., & Mal'kovskiy, P. A. (2002). Proyektirovaniye i modernizatsiya apparatov razdeleniya v nefte- i gazopererabotke. Kazan, Pechatnyy dvor Publ., 220 p. (In Russian).
5. Mnushkin, I. A., Minibayeva, L. K., & Ibragimova, R. F. Spособ i ustanovka izomerizatsii S5–S6 uglevodorodov s podachey ochishchennogo tsirkuliruyushchego potoka vodoroda. Pat. RF 2540404 S1, МПК C07C5/27, C07C9/14, C07C9/16. Applied: 09.07.13. Published: 10.02.15. Bulletin No 4. (In Russian).

6. Mullakhmetova, L. I., Cherkasova, E. I., Sibgatullina, R. I., Bikmukhmetova, G. K., Mustafina, A. M., & Salakhov, I. I. (2016). Gazofrakcionirovanie. Bulletin of the Technological University, 19(24), pp. 49-55. (In Russian).
7. Semenov, V. A. (2009). Rekonstruktsiya gazovoy fraktsioniruyushchey ustanovki s tsel'yu vydeleniya izopentanovoy fraktsii. Nauchno-tehnicheskii vestnik OAO "NK "Rosneft", (3), pp. 47-50.
8. Ryzhov, D. A., Ziyatdinov, N. N., & Antonov, S. V. (2010). The study of static characteristics of the node separating isoprene-isoprene production izoamilenovoy fraction. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2(10(44)), pp. 46-49. (In Russian).
9. Kel'tsev, N. V. (1984). Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki. 2nd edition, revised and expanded. Moscow, Khimiya Publ., 592 p. (In Russian).
10. Bayramova, A. S. (2016). The identification process of adsorption purification of gas mixtures. Science, technology and education, (11(29)), pp. 20-27. (In Russian). DOI: 10.20861/2312-8267-2016-29-001
11. Murzakaeva, G., Akimova, M., Kirillova, G., & Kovaleva, A. (2007). Tests of zeolite CaA-Y produced by Ishimbai chemical plant for separation of saturated hydrocarbons of normal and isometric structure. Environmental protection in oil and gas complex, (6), pp. 97-99. (In Russian).
12. Eshmuradov, O. A. (2000). Primeneniye regenerirovannykh tseolitov tipa CaA v adsorbtsionnykh i kataliticheskikh protsessakh neftegazopererabotki: Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk. Tashkent, 20 p. (In Russian).
13. Rakhmatkariev, G. U., & Rakhmatkarieva, F. G. (2016). Carbon oxysulfide adsorption by synthetic zeolite CaA in wide range of equilibrium pressures and temperatures. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya, (3), pp. 64-69. (In Russian).
14. Lazorev, V. N. (Ed.) (1976). Vrednyye veshchestva v promyshlennosti: spravochnik dlya khimikov, inzhenerov i vrachey: v dvukh tomakh. Tom 2. Neorganicheskiye i elementorganicheskiye soyedineniya. Leningrad, Khimiya Publ., 620 p. (In Russian).
15. Guliyants, S. T. (2013). Innovatsionnyye tekhnologii v neftekhimii i resheniye ekologicheskikh problem. Tyumen, TyumGNGU Publ., 238 p. (In Russian).
16. Guliyants, S. T., Guliyants, Yu. S., & Aleksandrova, I. V. (2010). Technical and economic aspects of adsorption refining of propane from methyl alcohol admixtures. Oil and Gas Studies, (4), pp. 89-93. (In Russian).
17. Guliyants, S. T., Guliyants, Yu. S., & Aleksandrova, I. V. Sposob adsorbtsionnoy ochistki uglevodorodov ot primesey metilovogo spirta. Pat. RF 2356622 S1, MPK B01J20/18, C07C7/13. Applied: 17.12.07. Published: 27.05.09. Bulletin No 15. (In Russian).
18. Blaznin, Yu. P., Maximova, L. V., & Fineshtein, V. I. (2004). Evaluation of adsorption properties of zeolites designed for air front-end purification units. Technical gases, (4), pp. 37-39. (In Russian).
19. Ibragimov, C. Sh., Babaev, A. I., & Gulieva, S. N. (2015). Production of deep-clean isobutene and isobutylene from pyrogas isobutane-isobutylene faction. Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskkiye dostizheniya i peredovoy opyt, (9), pp. 15-19. (In Russian).

Сведения об авторах

Александрова Ирина Владимировна, к. т. н., доцент кафедры естественно-научных и гуманитарных дисциплин, филиал Тюменского индустриального университета, г. Тобольск, e-mail: aleksandrovaiv@tyuiu.ru

Тушакова Зилья Рифатовна, к. пед. н., доцент кафедры естественно-научных и гуманитарных дисциплин, филиал Тюменского индустриального университета, г. Тобольск

Бубен Екатерина Олеговна, магистрант, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Information about the authors

Irina V. Alexandrova, Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Natural Sciences and Humanities, Tobolsk branch of Industrial University of Tyumen, e-mail: aleksandrovaiv@tyuiu.ru

Zilya R. Tushakova, Candidate of Pedagogy, Associate Professor at the Department of Natural Sciences and Humanities, Tobolsk branch of Industrial University of Tyumen

Ekaterina O. Buben, Master's Student, Tobolsk branch of Industrial University of Tyumen