

## PROBLEMS OF TRAINING ENGINEERS CHEMISTS OF THE EUROPEAN MODEL IN THE LIGHT OF THE BOLOGNA PROCESS

S. Rakhmadiyeva, G. Eligbaeva, G. Kuvshinov, S. Simons, Zh. Yeskeldinova, A. Gazizova

*Article deals with problems of training for chemical and petrochemical industries in the western three-stage model of the Bologna process and curriculum development of educational programs in chemical engineering in the framework of the EU Tempus.*

УДК 624.352

## ДИМЕТИЛФОРМАМИД НЕГІЗІНДЕГІ ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДЕ МАГНИЙ БЕТІНДЕГІ КОРРОЗИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕР

Г.С. Рахымбай, А.М. Аргимбаева, Б.Д. Буркитбаева, А.П. Курбатов

Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, [gulmira-15@mail.ru](mailto:gulmira-15@mail.ru)

*Сусыз диметилформамид ерітінділеріндегі магний бетіндегі коррозиялық процестер зерттелінді. Еріткіш молекулаларының тотықсыздануынан әртүрлі өткізгіштікке ие беттік қабыршақтың түзілетіні анықталды*

Қазіргі заманғы техниканың дамуы магний сияқты күрделі физика-химиялық қасиеттері бар жаңа материалдарды қолдануға негізделеді. Ол өзінің бірқатар сипаттамалары бойынша химиялық ток көздерін құрастырғанда перспективті анодты материал және оның сусыз электролит жүйесіндегі күйін зерттеу электрохимияда өте өзекті бағыт болып табылады.

Әдетте металдардың ерітінділердегі коррозиялық күйі нашар еритін қатты коррозия өнімдерінің пайда болуымен байланысты, сонымен қатар түзілетін қорғаныш қабыршақ арқылы қоршаған ортаға еритін қосылыстардың және ерітіндінің үлгі бетіне диффузиясымен байланысты.

Қорғаныш қабыршақтың табиғаты металдардың және құймалардың берілген ортадағы коррозиясын бақылайтын негізгі фактор болып табылады. Органикалық ерітінділер сулы ерітінділерге қарағанда күрделі және олар инертті орта емес.

Апротонды биполярлы еріткіштер негізіндегі электролиттердегі магнийдің коррозиясының жылдамдығы мен табиғаты Кедринский мен оның қызметтестерінің жұмыстарында қарастырылған /1/. Олар магнийдің анодты еруінің жылдамдығы катодты процестің жылдамдығынан едәуір төмен. Бұны беттік қабыршақтың катионды және электронды өткізгіштігінің айырмашылығымен түсіндіріледі.

Магний электродында пассивтеуші қабыршақтың болуы оның электрохимиялық күйін анағұрлым анықтайды, сондықтан осы қабыршақтардың табиғаты мен қасиеттерін қарастыру маңызды. Осыған байланысты берілген жұмыстың мақсаты диметилформамид (ДМФ) ерітіндісінде магний электрод бетінде түзілетін беттік қабаттың анализі және оның түзілу механизмі түсіндіру.

### Тәжірибелік бөлім

Жұмыс істеу үшін еріткіш ретінде ДМФ таңдалды, ол келесі қасиеттерге ие: жоғары диэлектрлік өткізгіштік және сольваттаушылық қабілет, улылығы мен ұшқыштығы төмен, салыстырмалы арзан және потенциалдардың кең аймағында электрохимиялық тұрақтылық. ДМФ-те жақсы еритін бейорганикалық тұздардан жоғары электрөткізгіштікке ие әдетте перхлорат тұздарын таңдайды,  $\text{ClO}_4^-$  анионы мөлшері үлкен болғандықтан әлсіз сольваттанады және разряд-ионизация үрдісіне көп әсер етпей қос электрлік қабат құруда қатыспайды. Сонымен магнийдің коррозиясын зерттеу үшін ыңғайлы объектісі  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ - ДМФ электролиттік жүйесі бола алады.

Сусыз ерітінділерде магнийді бөлу кезінде қолданылатын реактивтердің жоғары химиялық тазалығы және – экспериментті жүргізу дәлділігінің негізі. Сондықтан бастапқы заттарда ылғалды болдырмауға және тазартылған препараттарды сақтау мен олармен жұмыс істеу процесіне өте мұқият көңіл бөлінді.

Тәжірибеде келесідей реактивтер қолданылды: диметилформамид, бензол, магний перхлораты, литий хлориді, кальций оксиді, фосфор оксиді (V), кальций хлориді. Қолданылған реактивтер /2/ еңбекте көрсетілген тәсіл бойынша тазаланды.

Зерттеу әдістері: поляризациялық қисықтар түсіру, энергодисперсиялық микроанализбен бірге электронды микроскопия, атомды қуатты микроскопия.

### Нәтижелер және оларды талдау

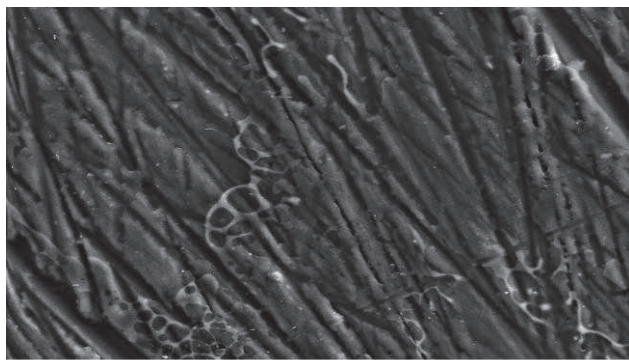
Магнийлі электродының негізгі қасиеттері поляризация кезінде ең алдымен коррозия қатысында түзілетін беттік өнімдердің қасиетімен анықталады. Визуалды анықтаулар ерітіндіде металдың беткі жылтыр қабаты тез қараятындығын көрсетеді. Мұнда ақ тор тәрізді түзілулер пайда болады, бұл коррозия үрдісінің өтуін білдіреді. Осының барлығы магнийдің электролиттің компоненттерімен беттік қабыршақтар түзе әрекеттеседі деген болжам жасауға мүмкіндік береді. Электрод бетінде жүретін реакцияларға байланысты бастапқы сатыда нашар өткізгіштікке ие полимерлі қабыршақ түзіледі деп болжам жасауға болады. Қабыршақтың бар болуы энергодисперсионды спектрометрде алынғын микросуреттерде айқын көрінеді (1- суреттер). Суреттерде ақ қабыршақтар байқалады және қабыршақтың құрылымы біртекті емес екендігі көрінеді. Электродтың ерітіндіде неғұрлым ұсталу уақыты жоғары болса, соғұрлым қабыршақтың құрылымының тығыздығы мен қалыңдығы өседі (1 в,г суреттер).

Магний электродының беті электролит ерітіндісінде экспозициядан кейін атомды қуатты микроскопия әдісін қолдану арқылы зерттелінді. Алынған нәтижелер 2-4 суретте келтірілген. Олар бойынша қабыршақтың түзілуі және оның бетінің біртекті еместігі тағы да дәлелденеді. Электродтың 1 сағаттық экспозициясынан кейін қабыршақтың аралас типті екендігі және уақыт өтуімен қалыңдығы өсетіні айқын байқалады.

Беткі қабыршақтың ренгеноспектралды анализі жүргізілді. Анализ нәтижелері бойынша (1 кесте) қабыршақта келесі элементтер бар: С, О, Mg, Al, Si, Cl. Алюминийдің аз мөлшері металлдық магнийдің қоспаларына кіреді. С, О, органикалық еріткіштің негізгі құрамының үлесі болып есептеледі. Қабыршақта Cl болуы перхлоратты иондардың тотықсыздануына немесе оның қабыршақ құрамына енгізілуіне негізделеді.

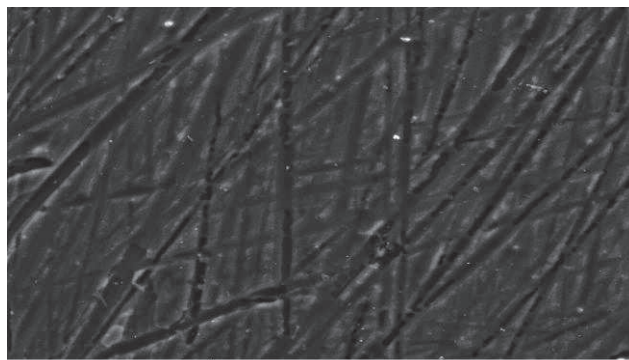
Осылайша, алынған мәліметтерді қорыта келе, коррозиялық қабыршақ полимерлі көміртекті сынықтардан және магнийдің ерімейтін тұздарынан құралған біртексіз құрылым болып табылады деген тұжырым жасауға болады.

Li/ тионилхлорид жүйесі үшін әдеби мәліметтерге сүйенетін болсақ, қабыршақ фазалық сипатқа тән емес, яғни бетті біртекті етіп жаппайды [3]. Қабыршақтың біркелкі еместігі әртүрлі аймақтардағы оның әртүрлі өткізгіштігін негіздейді. Осылайша электродтың стационарлы потенциалы беттегі коррозиялық тұрақтылық ретінде де және әртүрлі аймақтардағы қабыршақтың өткізгіштігімен анықталады.



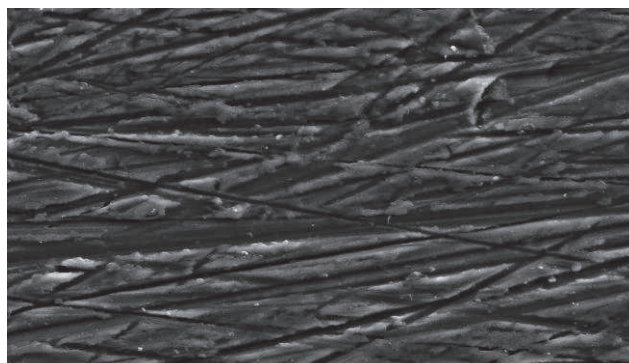
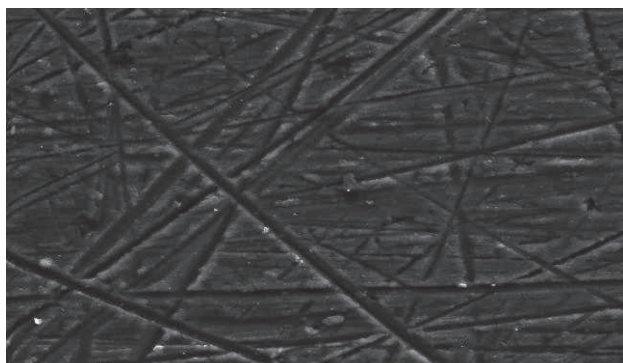
а) 1 мин. экспозиция

в) 10 мин. экспозиция



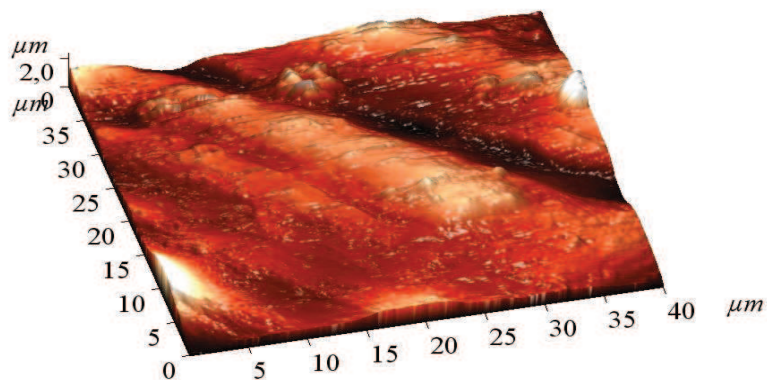
б) 5 мин. экспозиция

г) 20 мин. экспозиция

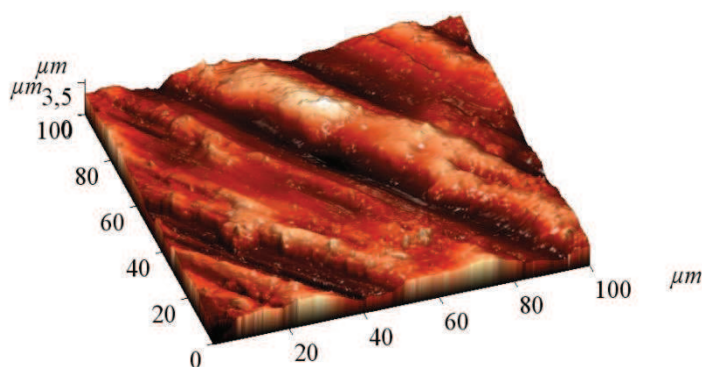


1-сурет. Магний электроды бетінің экспозициядан кейін алынған микросуреттері, 0,5M  $Mg(ClO_4)_2$

а) үлкейтілуі 40x40

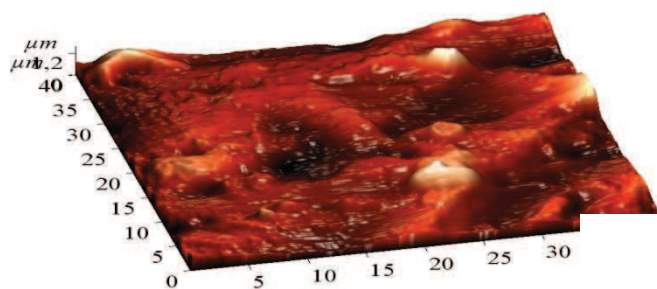


б) үлкейтілуі 100x100

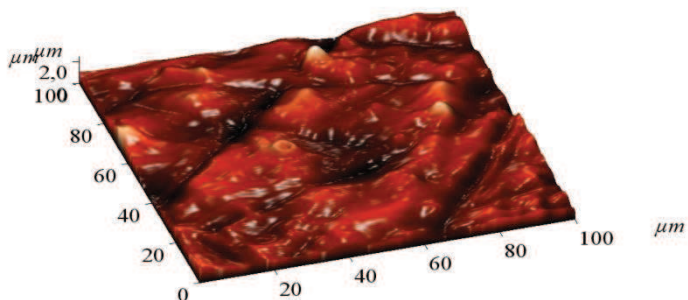


2-сурет. Түзілген қабыршақтың морфологиясы, 0,5М, электродтың экспозиция уақыты 1 мин

а) үлкейтілуі 40x40

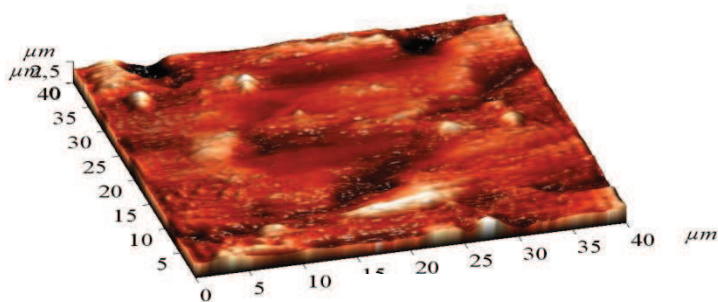


б) үлкейтілуі 100x100



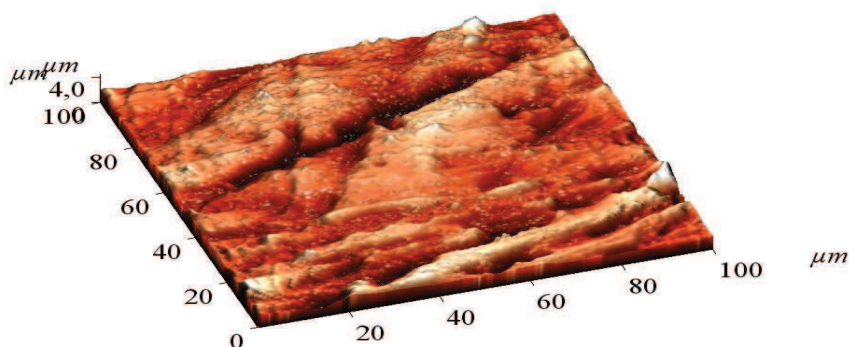
3-сурет. Түзілген қабыршақтың морфологиясы, 0,5М, электродтың экспозиция уақыты 30 мин





а) үлкейтілуі 40x40

б) үлкейтілуі 100x100



4-сурет. Түзілген қабыршақтың морфологиясы, 0,5М, электродтың экспозиция уақыты 1 сағат

а) 1 мин. экспозиция

Спектр	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Барлығы
Орташасы	3,35	8,04	86,95	0,26	0,14	1,26	100,00

б) 5 мин. экспозиция

Спектр	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Барлығы
Орташасы	4,43	7,21	86,95	0,29	0,13	1,00	100,00

в) 10 мин. экспозиция

Спектр	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Барлығы
Среднее	4,43	7,21	86,95	0,29	0,13	1,00	100,00

г) 20 мин. экспозиция

Спектр	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Барлығы
Среднее	5,87	6,03	86,86	0,37	0,13	0,75	100,00

1-кесте. Магнийдің беттік қабыршағының рентгеноспектрлік микроанализінің нәтижелері (%).

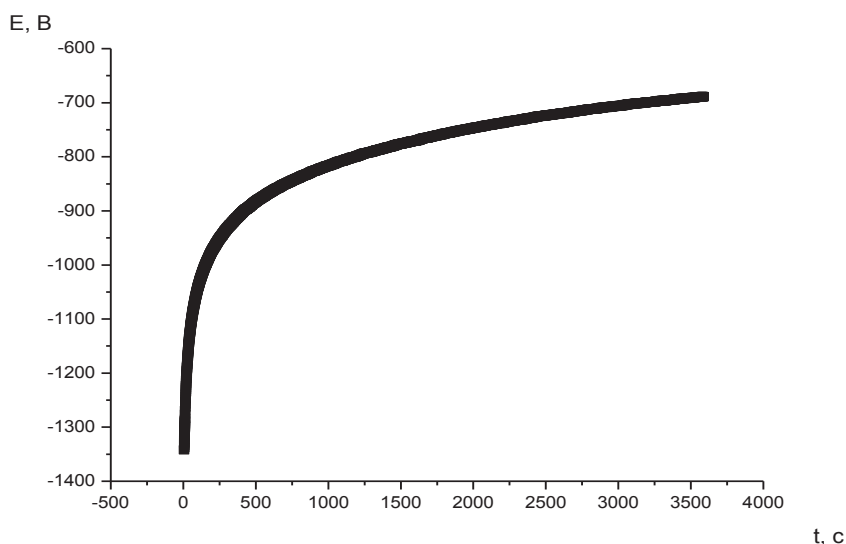
Ерітіндіге металды батырғаннан кейін потенциалдың оң мәндер аймағына біртіндеп және қайтымсыз ығысуын қабыршақтың электронды өткізгіштігі уақыт өткен сайын катионды өткізгіштігінен басым болатындығымен түсіндіруге болады. Электрод потенциалы уақыт бойынша өзгере отырып, содан кейін 5-суретте көрсетілгендей біртіндеп тұрақтана түседі.

Стационарлы потенциал электронды құраушылар өте аз болған кезде, қабыршақ өткізгіштігінің ионды өткізгіштікке жақындағанда тепе-теңдік потенциалға ұмтылады. Берілген жағдайда қабыршақтың электронды өткізгіштігінің үлесі артады, яғни стационарлық электрод коррозиялық поляризациясының өсуімен анықталады. Мұны қабыршақтың біртекті еместігімен түсіндіруге болады. Магний катиондарының қатты фазадағы магний қосылыстарындағы қозғалғыштығы өте төмен. Бұған қарамастан  $Mg^{2+} \rightarrow Mg^+$  ауысу мүмкіндігі елеулі электронды өткізгіштікті болжамдайды.

Қабыршақтың электронды өткізгіштік үлесінің жоғарлауымен негізділген электрод потенциалының оң жаққа қарай ығысуын түзілетін қабыршақтың құрамында қатты фазада магний сияқты активті металмен біртіндеп әрекеттесетін органикалық қосылыстардың елеулі үлесі (полимерлі бөлігі) болатындығымен түсіндіріледі. Бұл кезде қабыршақтағы магний қосылыстарының мөлшерінің жоғарылауы болады. Ал /2/ жұмыста магний электроды диметилсульфоксид (ДМСО) ерітіндісінде қарастырылған, мұнда электродтың қасиеті ұқсас келеді, бірақ стационарлы потенциалы теріс аймақта орналасқан. Бұл ерекшелігі еріткіштердің табиғатына, сонымен қатар әртүрлі қабыршақтардың түзілуіне байланысты.

Магний электродының бетінде қабыршақтың болуы оның электрохимиялық қасиетіне әсер етуі мүмкін. Магнийдің поляризациялық қисықтары активті металдарды сусыз ерітінділерде зерттеулер /4/ жұмыстарда қарастырылған.

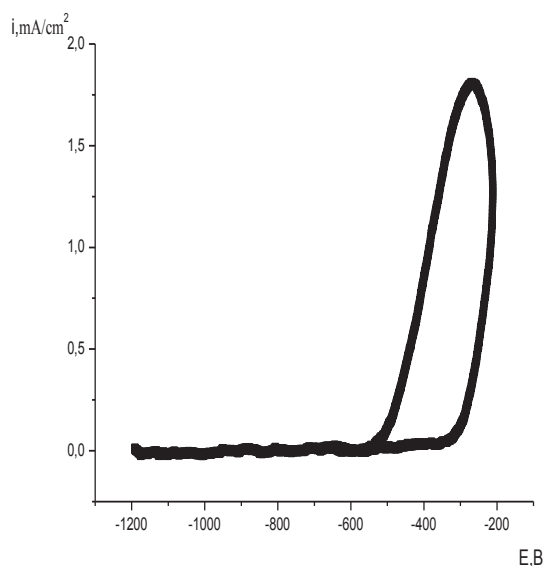
Электрод бетінде қабыршақ болған кезде классикалық электрохимия заңдарын мұқият қолдану керек. Классикалық зерттеулердің көбісінде поляризациялық және басқа өлшеулер таза металлдық бетте жүргізілді, ал пассивация тек зерттелініп отырған электрохимиялық процесс нәтижесінде байқалды. Сондықтан түзілетін қабыршақтардың үлесін ескермеуге және байқалатын заңдылықтарды зарядтың баяу алмасу теориясы немесе лимиттеуші диффузиондық сатысы тұрғысынан қарастыруға болатын еді. Біздің жағдайда қабыршақ коррозия нәтижесінде түзіледі, кейінгі иондардың тасымалдануы осы түзілген қабыршақ арқылы жүреді және бұл байқалатын заңдылықтарды түсіндіргенде қиыншылықтар туғызады.



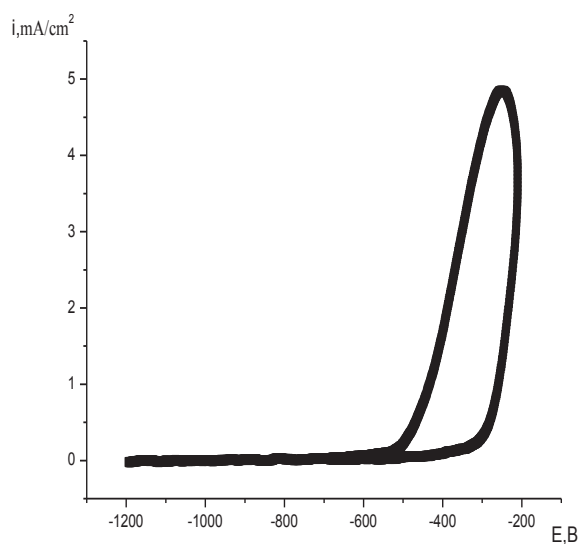
Сурет 5. Магний электродының потенциалының ерітіндідегі экспозиция уақытына тәуелділігі, 0,5 M  $Mg(ClO_4)_2$

6-суретте әртүрлі экспозиция уақытындағы магний электродының поляризациялық қисықтары көрсетілген. Суретте көрсетілгендей поляризациялық қисықтардың пішіні кері бағытта ерекшеленеді: Мысалы 6 а-суретте қисықтың пішіні сүйірленген болса, 6 г-суретте қисық пішіні үшкірлеу болып келеді. Бұл құбылыс бастапқы аймақта табиғаты полимерлі қабыршақ түзіліп (анодты аймақта), содан кейін магний иондарының қабыршаққа енгізілуіне байланысты қабыршақтың өткізгіштігі жоғарлайды. Біршама уақыт өткеннен кейін қабыршақ қалыңдайды, яғни өткізгіштігі төмендейді, осылайша поляризациялық қисықта тура және кері бағыт бір-біріне жақындайды.

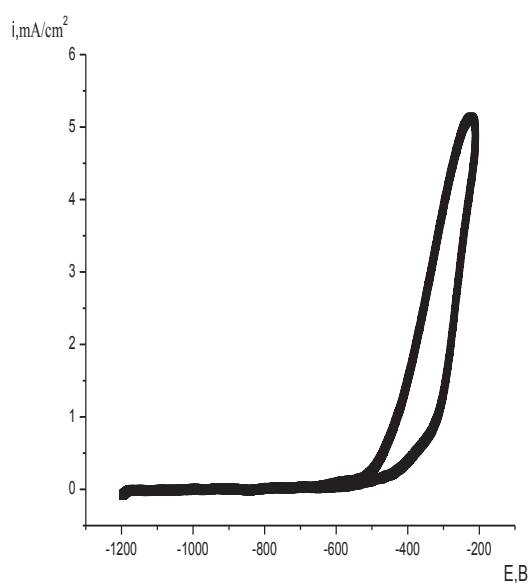
/2/ жұмыста қабыршақ магнийдің ерімейтін тұз кристаллдарынан тұрады деген болжам жасалған. Біздің жағдайда осы қосылыстардың түзілуі мүмкін. Сондықтан қабыршақтың құрылымына ерітіндідегі магний иондарының концентрациясы тікелей әсер етеді. Қабыршақтың түзілуіне электролит иондары қатысады және электролиттің төмен концентрацияларында қабыршақтағы магний иондарының концентрациясы ерітіндідегі магний концентрациясына пропорционалды, ал бұдан да жоғары концентрацияларда қабыршақ субстратының түзілуі кезінде толық тотықсыздануы жүреді.



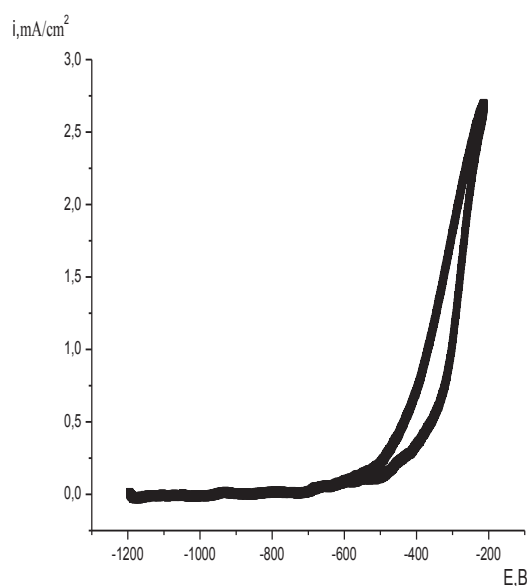
а)



б)



в)

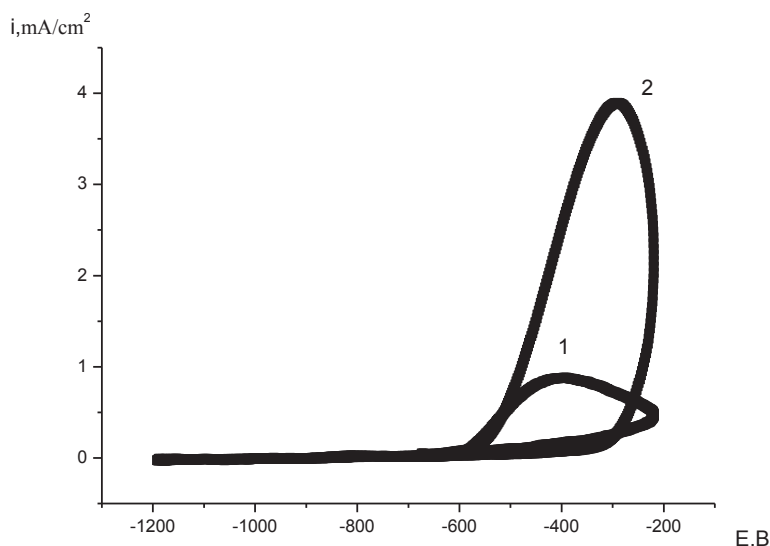


г)

А -1 мин., б - 10 мин., в -30 мин., г -60 мин.

6-сурет. Әртүрлі экспозиция уақытындағы магний электродының поляризациялық қисықтары, 0,5M  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  10 мВ/с

Сондықтан магний иондарының төмен концентрацияларында (0,25M) қабыршақтың өткізгіштігі төмендеу. Жоғары концентрацияларда (0,5M) тұзды (оксидті) қабыршақтың үлесі жоғарылайды, бұл еріткіштің тотықсызданған кездегі терең айналуымен байланысты (7-сурет). Магний иондарының оның тұзды қосылыстарында қозғалғыштығы, магний қосылыстарының полимерлі матрицадағы қозғалғыштығынан төмен. Осылайша, қабыршақ тұзуге магний катиондарының қатысы арқылы оның өткізгіштігін төмендетеді.



1-0,25M, 2-0,5M

7-сурет. Магний электродының электролиттің әртүрлі концентрациядағы поляризациялық қисығы, 20мВ/с,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

#### Қорытынды:

Алынған нәтижелер бойынша келесі қорытындылар жасауға болады:

- Магнийдің электролитті жүйенің компоненттерімен әрекеттесуі, бетінде әрі қарай коррозиялануын тежейтін және оның электрохимиялық қасиетін анықтайтын қабыршақ пайда болады.
- Электронды микроскопиялық, атомды-қуатты және рентгеноспектрлік зерттеулер магнийдің пассивтелуін дәлелдейді. Пассивтену бастапқы сатыда төмен өткізгіштікке ие полимерлі қабыршақ, кейін иондардың қабыршаққа енгізілуіне байланысты аралас табиғатты қабыршақ түзілуімен жүреді.

#### Әдебиеттер

1. Исследование коррозии магния в водном растворе электролита. Шолакова А.Н., Захаров В.А., Волошина В.В //Отчет по научной-исследовательской работе. – Алматы, 1997. 22 с.
2. Куванчева А.М. Электрохимические процессы выделения и растворения магния из диметилсульфоксидных растворов //Дис. канд. – Алматы, 2003. 146 с.
3. Кедринский И.А., Кузнецова Т.В., Плеханов В.П., Барсуков В.А., Лысенко А.А. О механизме электродных реакций на литиевом электроде // Электрохимия, 1982, С. 965–969.
4. Кедринский И.А., Герасимова Л.К., Шишкин В.И., Коррозия анода в литиевых источниках тока// Электрохимия, 1995, Т.31, №4, С.356-372.

#### КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МАГНИИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Г.С. Рахымбай, А.М. Аргимбаева, Б.Д. Буркитбаева, А.П. Курбатов

*Исследованы коррозионные процессы на магнии в неводных диметилформамидных растворах. Установлено образование поверхностной пассивирующей пленки, обладающей различной проводимостью за счет восстановления молекул растворителя.*

**CORROSION PROCESSES ON MAGNESIUM IN ELECTROLYTES BASED ON THE DIMETHYLFORMAMIDE**

**G.S. Rahymbay, A.M. Argymbayeva, B.D. Burkitbayeva, A.P. Kurbatov**

*Corrosion processes on magnesium in non-aqueous dimethylformamide solutions are research. The formation of the surface passivating film, which has a different conductivity due to recovery of the solvent molecules.*

**УДК 556.114**

**ЕРТІС ГИДРОЭКОЛОГИЯЛЫҚ АЙМАҒЫНЫҢ СУЫНЫҢ САПАСЫ**

**С.М. Романова, Ж.Д. Достай, Р.Г. Рысқалиева**

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті  
ҚР ҒБМ жанындағы ЖШС «География институты»**

*Мақалада Ертіс гидроэкологиялық ауданының негізгі өзендерінің суының сапасын бағалау мақсатында жүргізілген зерттеулер нәтижелері баяндалған.*

Шығыс Қазақстан облысының (ШҚО) Ертіс гидроэкологиялық ауданының басты өзені үш мемлекетпен – Қытай, Ресей және Қазақстанмен шекаралас ағатын Ертіс өзені болып табылады. Оның ірі ағыстары Бұқтырма, Үлбі, Оба, Күршім өзендері. Осы аймақтың ірі көлдері - Жайсаң, Марқакөл, Алакөл және Сасықкөл. Одан басқа оңтүстік – Батыс Алтайда жалпы ауданы 99 кв. км 350 мұздықтар бар. Сонымен қатар осы облысқа Алтай, Жарма-Сауыр, Шыңғыс-Тарбағатай үш кен аймағы да кіреді.

Ертіс өзенінің суының химиялық құрамының қалыптасуы құрамына Қара Ертіс өзені, Жайсаң көлі, Бұқтырма су қоймасы және көптеген ағыстар кіретін Зайсан-Бұқтырма бассейнінің территориясында жүзеге асады.

Республикадағы жалпы су құрамы бойынша талдау жасағанда ең ластанған суларға өзендер жатады. Әсіресе өндіріс орындары көп шоғырланған жерлерде жауын-шашынның әсерінен (жылына 600-700 мм) олардағы ластаушы заттар өзендер мен жер асты суларының құрамына енеді. Жоғарғы Ертіс өзенінің суы ағыс бойынша әрі қарай осы аймақтың жергілікті тұрғындарын сумен қамтамасыз етуге жұмсалады. Одан кейін осы өзеннің суы Қазақстан территориясынан шығып, Ресей Федерациясына кетеді. Осыған байланысты барлық су ресурстарының құрамын зерттеу қажеттігі туындайды.

Үлбі, Тихая және Брекса өзендеріне АҚ «Казцинк» кешенінің Лениногор тау-кен байыту комбинатының; Бұқтырма өзеніне Зыряновск тау-кен байыту комбинатының (АҚ «Казцинк» Малеев кеніші); Красноярка және Глубочанка өзендеріне – «Казахмыс» корпорациясының Белоусов тау-кен байыту комбинатының қалдықтары келіп түседі.

Облыстың су нысандарына барлығы 100 мыңға дейін әртүрлі заттар: 125,5 тонна мырыш, 5,5 тонна мыс, 0,759 тонна қорғасын тасталынады, бұл өз кезегінде Ертіс бассейнінің акваториясының экожүйесінің ластануына әкеледі /1/.

Қара Ертіс – ұзындығы 735 км тау өзені. Оған өте аз және аз минерализация (орташа жылдық мәні 120 мг/л) тән, оның өзгерісі су ағынының өзгеруіне байланысты шамамен 40 % құрайды. Судың иондық құрамында  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , сирек  $\text{Na}^+$  иондары,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  иондары кездеседі.

Ертіске ағатын ірі оң жағалау ағыстарының біразы (Кальджир, Күршім, Бұқтырма, Үлбі, Оба) жылдың көп мезгілінде аз минерализацияланумен сипатталады. Мысалы, ең ірі оң жағалаулы ағыс Бұқтырма өзені үшін минералданудың орташа мәні 119 мг/л (Заводино селосы) құрайды, оның жылдық циклдегі өзгерісі 29%-дан аспайды.

Сол жағалауға құятын ағыстардың, әдетте суы аз болады да, оң жағалауға қарағанда минерализациялануы жоғары иондар қатынасы, кермектігі, органикалық заттардың құрамы бойынша ерекшеленеді. Су қоймаларын (Бөкен, Тентек, Күлүджүн, Қайыңды, Тайынты) қамтамасыз ететін жоғарғы сол жағалау ағыстарына жылдың көп мезгілінде орташа (140 – 230 мг/л), ал Көкпекті өзеніне жоғары минерализациялану (600 мг/л) тән.

Ертіс өзенінің гидрохимиялық режимі өзен ағысы бойынша біршама өзгеріске ұшырайды. Ағыстарды реттеуге байланысты жыл бойы минералданудың өзгеруі төмендейді (Боран селосының