



УДК 57:08:597.351

Т. Н. Замыслова, ст. преподаватель

Севастопольский Национальный университет ядерной энергии и промышленности, Севастополь, Украина

РАСЧЁТ КОЛИЧЕСТВА НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИБРЕЖНЫХ НАНОСАХ ПРИ УСЛОВИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ

Рассчитаны количества нефтяных углеводородов в мономолекулярном слое в прибрежных наносах различного гранулометрического состава. Показана тесная связь этого показателя с размером частиц, а, следовательно, с площадью их поверхности. Отмечено, что реальное содержание нефтяных углеводородов в сотни и тысячи раз превышает рассчитанное, при котором ожидается максимальная скорость их трансформации.

Ключевые слова: нефтяные углеводороды, прибрежные наносы, площадь поверхности частиц.

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространённых и токсичных веществ, загрязняющих моря и океаны. Изучение процессов накопления и преобразования нефти и нефтяных углеводородов в прибрежной зоне моря представляет большой интерес для оценки экологического состояния акватории [6].

Химический состав нефти сложен, однако известно [10], что на 80 – 90 % нефть состоит из жидких углеводородов, из них 30 – 35 % (реже 40 – 50 %) – парафиновые углеводороды; 20 – 75 % - нафтеновые углеводороды и 10 – 20 % (реже до 35 %) – ароматические углеводороды. Парафиновые углеводороды представлены соединениями $C_6 - C_{28}$. Нафтеновые углеводороды в наибольших количествах содержат метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан. В значительно меньших количествах обнаружены более сложные углеводороды, имеющие от 2 до 5 циклов в молекуле.

Попавшая в море нефть со временем опускается на дно, оседает на поверхностях скал и гидротехнических сооружений, выбрасывается на берег, загрязняя прибрежные наносы. В значительной степени количество содержащихся в донных осадках и прибрежных

наносах загрязнений, в том числе и нефтяных углеводородов, определяется их гранулометрическим составом [3, 7].

Попадая в морскую среду, нефть сразу же подвергается процессам трансформации. При этом ведущая роль в процессе самоочищения принадлежит бактериальному сообществу [5]. Скорость и полнота разрушения нефти бактериями зависят от различных факторов, в том числе и от степени её диспергирования. Поскольку истинная растворимость большинства нефтяных углеводородов в воде очень мала ($10^{-4} - 10^{-6}$ мг/л и менее), то разложение нефти, в основном, происходит по механизму гетерогенного окисления. Поэтому диспергирование нефти и нефтепродуктов приводит к увеличению площади контакта реагирующих масс и тем самым оказывает значительное влияние на скорость биодegradации.

Кроме того, активные поверхности раздела служат источником наибольшей интенсивности трансформации вещества, энергии, динамических, биологических и других процессов [9]. Следовательно, максимальная скорость преобразования нефтяных углеводородов должна наблюдаться в том случае, когда

вещество находится в виде мономолекулярного слоя.

Целью данной работы являлся расчёт количества нефтяных углеводородов в прибрежных наносах различного гранулометрического состава при условии образования мономолекулярного слоя на поверхности частиц.

Материал и методы. Расчёт средней площади молекулы нефтяных углеводородов проводили по содержащимся в нефти в наибольших количествах парафиновым и нафтеновым углеводородам. При расчёте сделали допущение, что молекула нефтяных углеводородов имеет форму шара, тогда площадь сечения молекулы определяется по формуле:

$$S_{\text{молекулы НУ}} = \pi r^2 \quad (1)$$

При определении радиуса молекулы использовали величину молярной рефракции R. Согласно [8]:

$$R = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \cdot N_A, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро, равное $6.022 \cdot 10^{23}$.

Отсюда:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot R}{4 \cdot \pi \cdot N_A}} \quad (3)$$

$$R = \sum R_A + \sum R_i, \quad (4)$$

где R_A – атомные рефракции; R_i – рефракции связей. Величины атомных рефракций и рефракций связей приведены в [4].

Далее рассчитывали, какую площадь будет занимать 1 г нефтяных углеводородов при условии мономолекулярного слоя.

В 1 моле любого вещества содержится $6.022 \cdot 10^{23}$ молекул, средняя масса 1 моля нефтяных углеводородов составляет 260 г [10]; следовательно, в 260 г нефтяных углеводородов содержится $6.022 \cdot 10^{23}$ молекул, а в 1 г нефтяных углеводородов содержится n молекул.

Тогда:

$$n_{\text{молекул в 1 г НУ}} = \frac{1 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}}{260} = 2.3 \cdot 10^{21} \text{ молекул} \quad (5)$$

Зная площадь одной молекулы, находили площадь, занимаемую 1 г нефтяных углеводородов:

$$S_{1 \text{ г НУ}} = S_{\text{молекулы НУ}} \cdot n_{\text{молекул в 1 г НУ}} \quad (6)$$

Ранее была определена площадь поверхности частиц в пробах реальных прибрежных наносов, а также рассчитаны площади поверхности всех частиц в одном грамме прибрежных наносов, сложенных частицами одного линейного размера [1, 2].

Расчёт количества нефтяных углеводородов в прибрежных наносах различного гранулометрического состава при условии образования мономолекулярного слоя проводили по формуле:

$$m_{\text{НУ/100 г}} = \frac{S_{\text{частиц в 100 г наносов}} \cdot 1000}{S_{1 \text{ г НУ}}}, \text{ мг/100 г} \quad (7)$$

Результаты и обсуждение. Результаты расчёта площади сечения молекул нефтяных углеводородов приведены в табл. 1. Согласно данным табл. 1, величины площадей сечения молекул имеют близкие значения. Средняя площадь сечения молекулы нефтяных углеводородов составляет:

$$S_{\text{молекулы НУ}} = (5.529 \pm 0.286) \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 \quad (8)$$

Тогда площадь, занимаемая 1 г нефтяных углеводородов в виде мономолекулярного слоя, составляет:

$$S_{1 \text{ г НУ}} = 5.529 \cdot 10^{-19} \cdot 2.3 \cdot 10^{21} = 1271.7 \text{ м}^2 \quad (9).$$

Согласно [1], площадь частиц в прибрежных наносах массой один грамм составляет 1589.8 мм². Следовательно, площадь поверхности частиц в 100 г наносов составит 158980 мм² или 0.159 м².

Тогда:

$$m_{\text{НУ/100 г}} = \frac{0.159 \cdot 1000}{1271.7} = 0.125 \text{ мг/100 г} \quad (10)$$

Табл. 1 Площадь сечения молекул нефтяных углеводородов
Table 1 Sectional area of oil hydrocarbon molecules

Парафиновые углеводороды			Нафтеновые углеводороды		
Вещество	Радиус r, м	Площадь S, м ²	Вещество	Радиус r, м	Площадь S, м ²
Гексан C ₆ H ₁₄	2.951 x 10 ⁻¹⁰	2.734 x 10 ⁻¹⁹	Циклогексан C ₆ H ₁₂	2.900 x 10 ⁻¹⁰	2.641 x 10 ⁻¹⁹
Гептан C ₇ H ₁₆	3.099 x 10 ⁻¹⁰	3.016 x 10 ⁻¹⁹	Метилциклогексан C ₇ H ₁₄	3.054 x 10 ⁻¹⁰	2.929 x 10 ⁻¹⁹
Октан C ₈ H ₁₈	3.235 x 10 ⁻¹⁰	3.286 x 10 ⁻¹⁹	Метилциклопентан C ₆ H ₁₂	2.900 x 10 ⁻¹⁰	2.641 x 10 ⁻¹⁹
Нонан C ₉ H ₂₀	3.359 x 10 ⁻¹⁰	3.543 x 10 ⁻¹⁹	Бициклооктан C ₈ H ₁₄	3.150 x 10 ⁻¹⁰	3.116 x 10 ⁻¹⁹
Декан C ₁₀ H ₂₂	3.475 x 10 ⁻¹⁰	3.792 x 10 ⁻¹⁹	Бициклононан C ₉ H ₁₆	3.281 x 10 ⁻¹⁰	3.380 x 10 ⁻¹⁹
Ундекан C ₁₁ H ₂₄	3.584 x 10 ⁻¹⁰	4.033 x 10 ⁻¹⁹	β-каротан C ₄₀ H ₇₈	5.445 x 10 ⁻¹⁰	9.309 x 10 ⁻¹⁹
Додекан C ₁₂ H ₂₆	3.687 x 10 ⁻¹⁰	4.269 x 10 ⁻¹⁹	Адамантан и его производные		
Тридекан C ₁₃ H ₂₈	3.784 x 10 ⁻¹⁰	4.496 x 10 ⁻¹⁹	C ₁₁ H ₁₈	3.480 x 10 ⁻¹⁰	3.803 x 10 ⁻¹⁹
Тетрадекан C ₁₄ H ₃₀	3.876 x 10 ⁻¹⁰	4.717 x 10 ⁻¹⁹	C ₁₂ H ₂₀	3.589 x 10 ⁻¹⁰	4.045 x 10 ⁻¹⁹
Пентадекан C ₁₅ H ₃₂	3.964 x 10 ⁻¹⁰	4.934 x 10 ⁻¹⁹	C ₁₃ H ₂₀	3.637 x 10 ⁻¹⁰	4.154 x 10 ⁻¹⁹
Гексадекан C ₁₆ H ₃₄	4.049 x 10 ⁻¹⁰	5.148 x 10 ⁻¹⁹	Стераны C ₂₇ H ₄₇	4.715 x 10 ⁻¹⁰	6.981 x 10 ⁻¹⁹
Гептадекан C ₁₇ H ₃₆	4.130 x 10 ⁻¹⁰	5.356 x 10 ⁻¹⁹	Дитерпаны C ₂₀ H ₃₄	3.860 x 10 ⁻¹⁰	4.676 x 10 ⁻¹⁹
Октадекан C ₁₈ H ₃₈	4.208 x 10 ⁻¹⁰	5.560 x 10 ⁻¹⁹	Углеводороды ряда гопана		
Нонадекан C ₁₉ H ₄₀	4.283 x 10 ⁻¹⁰	5.760 x 10 ⁻¹⁹	Углеводороды ряда гопана		
Эйкозан C ₂₀ H ₄₂	4.356 x 10 ⁻¹⁰	5.958 x 10 ⁻¹⁹	C ₂₇ H ₄₆	4.712 x 10 ⁻¹⁰	6.972 x 10 ⁻¹⁹
Генэйкозан C ₂₁ H ₄₄	4.426 x 10 ⁻¹⁰	6.151 x 10 ⁻¹⁹	C ₂₈ H ₄₈	4.773 x 10 ⁻¹⁰	7.153 x 10 ⁻¹⁹
Докозан C ₂₂ H ₄₆	4.494 x 10 ⁻¹⁰	6.342 x 10 ⁻¹⁹	C ₂₉ H ₅₀	4.832 x 10 ⁻¹⁰	7.331 x 10 ⁻¹⁹
Трикозан C ₂₃ H ₄₈	4.561 x 10 ⁻¹⁰	6.532 x 10 ⁻¹⁹	C ₃₀ H ₅₂	4.889 x 10 ⁻¹⁰	7.505 x 10 ⁻¹⁹
Тетракозан C ₂₄ H ₅₀	4.625 x 10 ⁻¹⁰	6.717 x 10 ⁻¹⁹	C ₃₁ H ₅₄	4.945 x 10 ⁻¹⁰	7.678 x 10 ⁻¹⁹
Пентакозан C ₂₅ H ₅₂	4.687 x 10 ⁻¹⁰	6.898 x 10 ⁻¹⁹	C ₃₂ H ₅₆	5.000 x 10 ⁻¹⁰	7.850 x 10 ⁻¹⁹
Гексакозан C ₂₆ H ₅₄	4.748 x 10 ⁻¹⁰	7.079 x 10 ⁻¹⁹	C ₃₃ H ₅₈	5.054 x 10 ⁻¹⁰	8.020 x 10 ⁻¹⁹
Гептакозан C ₂₇ H ₅₆	4.808 x 10 ⁻¹⁰	7.259 x 10 ⁻¹⁹	C ₃₄ H ₆₀	5.106 x 10 ⁻¹⁰	8.186 x 10 ⁻¹⁹
Октакозан C ₂₈ H ₅₈	4.866 x 10 ⁻¹⁰	7.435 x 10 ⁻¹⁹	C ₃₅ H ₆₂	5.158 x 10 ⁻¹⁰	8.354 x 10 ⁻¹⁹

Фактически же содержание нефтяных углеводородов в данных прибрежных наносах составляет 57 –187 мг/100 г [7], что в 500 – 1500 раз превышает рассчитанные концентрации, при которых скорость трансформации

нефтяных углеводородов должна быть максимальной.

Результаты расчёта количества нефтяных углеводородов в прибрежных наносах различного гранулометрического состава представлены в табл. 2.

Табл. 2 Результаты расчёта количества нефтяных углеводородов в мономолекулярном слое в прибрежных наносах различного гранулометрического состава

Table 2 The calculation of oil hydrocarbons quantity in monomolecular layer in the marine deposits of littoral line having different granulometric composition

Наносы, сложенные терригенными и биогенными частицами		Наносы, сложенные только терригенными частицами		Наносы, сложенные только биогенными частицами	
Диаметр частиц, мм	m _{НУ/100 г} , мг	Диаметр частиц, мм	m _{НУ/100 г} , мг	Диаметр частиц, мм	m _{НУ/100 г} , мг
0.25 – 0.5	0.0566	0.25 – 0.5	0.0863	0.25 – 0.5	0.0477
1	0.1080	1	0.1761	1	0.0637
2	0.1828	2	0.3073	2	0.1285
3	0.2463	3	0.2177	3	0.3004
4	0.1681	4	0.2213	4	0.1592
5	0.1116	5	0.1088	5	0.1165
6	0.0899	6	0.0967	6	0.0969
7	0.1384	-	-	7	0.1385
-	-	-	-	8	0.2603
-	-	-	-	9	0.0383

Согласно данным расчёта, наибольшее количество нефтяных углеводородов в мономолекулярном слое содержится в наносах, сложенных частицами с линейным размером 2 – 4 мм, что объясняется тем, что именно эти фракции имеют максимальную площадь поверхности частиц в наносах.

Были рассчитаны также количества нефтяных углеводородов в мономолекулярном слое в илах.

Так, для фракции 0.05 мм:

– наносы, сложенные только терригенными частицами:

$$m_{\text{НУ/100 г}} = \frac{1.870 \cdot 1000}{1271.7} = 1.4154 \text{ мг/100 г} \quad (11)$$

– наносы, сложенные только биогенными частицами:

$$m_{\text{НУ/100 г}} = \frac{0.075 \cdot 1000}{1271.7} = 0.0590 \text{ мг/100 г} \quad (12)$$

Для фракции 0,01 мм:

– наносы, сложенные только терригенными частицами:

$$m_{\text{НУ/100 г}} = \frac{9.000 \cdot 1000}{1271.7} = 7.0771 \text{ мг/100 г} \quad (13)$$

– наносы, сложенные только биогенными частицами:

$$m_{\text{НУ/100 г}} = \frac{7.400 \cdot 1000}{1271.7} = 5.8190 \text{ мг/100 г} \quad (14)$$

Расчёт показывает, что даже в случае мономолекулярного слоя в иловых наносах содержится наибольшее количество нефтяных углеводородов.

Выводы. 1. Рассчитана средняя площадь сечения молекулы нефтяных углеводородов, которая составила $(5.529 \pm 0.286) \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$. **2.** Рассчитаны количества нефтяных углеводородов в мономолекулярном слое в прибрежных наносах различного гранулометрического состава. Наибольшее количество нефтяных углеводородов в мономолекулярном слое содержится в песчаных наносах, сложенных частицами с линейным размером 2 – 4 мм, и в илах, т.е. во фракциях, имеющих

наибольшую удельную площадь поверхности.

3. Реальное содержание нефтяных углеводородов в сотни и тысячи раз превышает расчи-

танное, при котором ожидается максимальная скорость их трансформации.

1. Замыслова Т. Н. Методы и результаты определения гранулометрического состава и площади поверхности частиц прибрежных наносов // Экология моря – 2004. – Вып. 66. – С. 45 – 52.
2. Замыслова Т. Н. Расчёт удельной площади поверхности в прибрежных наносах, сложенных частицами одного линейного размера // Экология моря – 2007. – Вып. 73. – С. 44 – 50.
3. Кирюхина Л.Н. Влияние гранулометрического состава донных осадков на накопление аллохтонных углеводородов // Экология моря – 1982. – Вып. 10. – С. 36 – 38.
4. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А Равделя. – Л.: Химия. – 1967. – 189 с.
5. Миронов О. Г. Бактериальная трансформация нефтяных углеводородов в прибрежной зоне моря // Морск. экол. журн. – 2002. – 1, № 1. – С. 56 – 66.
6. Миронов О. Г. Санитарно-биологические направления исследований акватории контактной зоны «суша – море» // Экология моря. – 2001. – Вып. 57. – С. 85 – 90.
7. Миронов О. Г., Муравьёва И. П., Гапонюк Т. О., Замыслова Т. Н. Нефтяное загрязнение морских прибрежных наносов // Морск. экол. журн. – 2004. – 3, № 1. – С. 73 – 78.
8. Практикум по физической химии. Под ред. Н. К. Воробьева. – М.: Химия – 1975. – С. 33 – 61.
9. Степанов В. Н. Экономико-экологические проблемы контактной зоны суша – море. – Киев. Наук. думка, 1982 – 162 с.
10. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. – 3. – С. 230 – 237.

Поступила 02 декабря 2008 г.

Розрахунок кількості нафтових вуглеводів в прибережних наносах при умові утворення мономолекулярного шару на поверхні часток. Т. М. Замислова. Розраховані кількості нафтових вуглеводів в мономолекулярному шарі в прибережних наносах різного гранулометричного складу. Виявлено, що кількість нафтових вуглеводів в мономолекулярному шарі тісно пов'язано з розміром часток, а, внаслідок, із площею поверхні часток. Відзначено, що реальний вміст нафтових вуглеводів в сотні і тисячі раз вище, ніж розраховане, при якому очікується максимальна швидкість їхньої трансформації.

Ключові слова: нафтові вуглеводі, прибережні наноси, площа поверхні часток.

Calculation of quantity of oil hydrocarbons in the marine deposits of littoral line on the assumption of monomolecular layer formation on particle surface. T. N. Zamyslova. Quantity of oil hydrocarbons in monomolecular layer in the marine deposits of littoral line having different granulometric composition is calculated. It was shown that quantity of oil hydrocarbons in monomolecular layer is connected with particular size and surface area. It was marked that real content of oil hydrocarbons in hundred and thousand times more than calculated one in which maximum speed of their transformation is expected.

Key words: oil hydrocarbons, marine deposits of littoral line, particle surface area.