

两种新型冷云催化剂——AAC和苯酐

张 铮*

(北京大学地球物理系)

提 要

AAC是有机化合物乙酰丙酮铜络合物的英文缩写,苯酐是邻苯二甲酸酐,这两种有机化合物是从30种以上的有机化合物中,通过云室成冰性能的鉴定筛选出来的,1984年4月底在武汉通过鉴定。

本文综合介绍AAC和苯酐的成冰性能、物理化学特性、毒性情况、价格和来源、小微粒的发生方法和一些野外试验情况。

一、寻找非银化合物的意义

自1946—1947年干冰和碘化银(AgI)被发现以来,一直作为冷云催化剂应用于人工影响天气的研究和野外作业。遗憾的是,虽然它们在云中生成冰晶的效果十分肯定,但干冰极易升华气化,难以保存和运输;碘化银虽能克服干冰的缺点,在世界上已广泛应用,但其价格昂贵。另外,由于碘化银播撒空中,其中的贵金属银无法回收,可能会对环境造成污染,因此,可能采用的办法是,一方面提高碘化银的使用效率,尽量减少碘化银的用量;另一方面就是寻找新的、经济有效的、无环境污染的非银催化剂,这是一项十分困难的研究。回顾国内外寻找新冷云催化剂四十年来的历史可知,主要的困难来自两方面。一方面是物质具备什么物理性质(结构、溶于水的性质等)才能成为良好的成冰核不清楚。例如:物质晶格常数和冰晶近似者可为良好的成冰物质等假定,通过实验得知,它们既不是必要也不是充分条件。由于没有规律可循,选什么样的物质作为新冷云催化剂的筛选对象是很盲目的,因而大大限制了筛选速度。另外的困难是,作为优良冷云催化剂的条件是综合的,被选中的物质,不仅首先要有良好的成冰性能,而且还需无毒、不污染环境、价廉、来源充裕、

发生小微粒容易、小微粒单位时间输出率高等条件,要求是苛刻的。经过多年努力,虽然在无机化合物中又找到硫化铜(CuS)和碘化铅(PbI₂)等寥寥几种物质,具有实用价值,但还各有缺陷。而通过对数千种有机化合物成冰性能的研究,发现筛选有机化合物作为冷云催化剂很有潜力。首先是已发现多种有机化合物的成冰阈温(生成冰晶的最高温度),已大大高于碘化银的成冰阈温(-4℃)。其次是有机化合物种类繁多,结构多样,还可以根据要求设计一些新的化合物。因此万千种有机化合物可视为寻找优良冷云催化剂的丰富源泉。再者,有机化合物在大气中多数容易分解,这一不稳定性,能使它们在云中起完冰核作用后分解变质,就不会残留毒性和污染环境了,这是人工影响天气作业十分需要的。

综上所述,本文试图通过部分有机化合物成冰性能的云室实验,找出经济有效,并具有相当实用价值的新型冷云催化剂,提供人工影响天气作业使用。

二、实验的设计和实验

1. 实验的设计

先后对30多种有机化合物的成冰性能进

* 本文实验是在武汉大学化学系黄涛教授的直接支持和帮助下完成的;武汉大学化学系1978年毕业生王大喜、高其峻参加了云室鉴定实验。

行了测定, 这些化合物是由武汉大学化学系提供, 其中90%以上的化合物是由他们自己合成制作的。选取原则是仿制和改造已有的有机化合物, 即仿制国外已有报道成冰性能较好的品种, 如乙酰丙酮铜络合物(即AAC)(1)等。目的是填补我国的空白, 取得我国自己的鉴定结果, 评价它的优劣和使用前景。另外是试图改造已知成冰性能不理想的一些化合物, 通过改变其结构, 希望提高它的成冰性能。如以尿素(2)为基础, 设计合成它的衍生物, 筛选成冰性能优于尿素的新品种。

实验的步骤是, 首先对30多种有机化合物的成冰阈温进行鉴定, 选出成冰阈温高的化合物, 综合价格、来源、毒性等其他条件, 由这些成冰阈温高的化合物中, 再选出有实际应用价值的少量化合物, 进行成核率的云室鉴定。即测定在某一负温下, 1克化合物所能产生的冰晶数目, 从而达到推出新型冷催化剂的目的。

2. 实验的实施

①实验装置 对有机化合物成冰阈温和成核率的测定, 均在一个高48cm、直径15cm、容积为24L的圆柱形, 近似恒温的云室中(3)进行。云室温度用热电偶测量, 冰晶用过冷的蔗糖和聚乙烯醇水溶液在云室底部取样, 云室造雾用小水汽发生器, 雾的维持时间约3min。

②成冰阈温测定 如果用分散法测定时, 先将化合物用玛瑙乳钵研细, 然后将研细的微粒由云室顶部, 用小喷粉装置吹入预先通雾的云室。具体步骤是, 云室由某一低温开始, 然后逐渐增温, 在增温过程中一次次通入化合物, 看有无冰晶出现, 通过反复实验, 确定出化合物出现冰晶的最高温度, 则此温度可认为是它的成冰阈温。

③成核率的测定 成核率分两步来测量, 第一步先测此化合物1g能分成多少个小微粒N; 第二步测出云室在不同负温区

间下该化合物的成冰活化比 C_T , 即100个化合物微粒中有多少个微粒能起冰核作用, 则不同负温区间下该化合物的成核率 N_T 即为:

$$N_T = N \cdot C_T \quad (1)$$

由放大900倍的显微镜求出化合物微粒的平均体积 v , 已知化合物的密度 ρ , 则N为:

$$N = \frac{1}{v \cdot \rho} \quad (2)$$

用加热升华或机械粉碎产生化合物的小微粒, 根据化合物性质和实验要求, 制作相应的气溶胶发生装置, 将微粒在装置中形成气溶胶, 用注射器抽取气溶胶发生装置中的化合物微粒, 一部分打在显微玻璃片上, 由显微镜(放大400倍)读取微粒数目N, 相同体积的另一部分打入云室, 计算在云室中出现的冰晶数目 N_T , 则 G_T 为:

$$C_T = \frac{N_T}{N} \quad (3)$$

将由(2)、(3)两式得到的N和 C_T 代入(1)式, 可求出 N_T 。

在本文实验中, AAC和苯酞微粒气溶胶的发生, 采用下述方法和实验装置:

①气流分散法(3) 将化合物用气流粉碎机粉碎, 然后将粉碎的药品放在一个蒙有橡胶球皮的密闭金属筒内, 打开筒侧面压缩空气的开关, 压缩空气将筒内的药品吹散成气溶胶, 并充满球皮和金属筒, 断开压缩空气, 稳定几十秒, 待大微粒沉降, 将注射器插入球皮入口, 抽取微粒样品备用。

②升华法(4) 将化合物放入一个预先在甘油浴槽中加好热的大试管内, 化合物就在要求的恒温条件下升华成小微粒, 充满大试管, 用注射器抽取管内的微粒样品备用。为得到稳定的升华晶粒谱分布和总晶粒数目, 需严格控制下列条件: 甘油浴槽所控制的温度, 放入量的多少、化合物放置后距抽取晶粒的时间间隔、抽取晶粒的速度快慢

等。

三、AAC和苯酐成冰性能的测定

1. AAC和苯酐简介

AAC即乙酰丙酮铜络合物的英文缩写,分子式 $C_{10}H_{14}O_4Cu$,分子量261.6,比重1.4022²⁵,微溶于水 and 一般有机溶剂,溶于热的氯仿中,熔点大于230°C,分解温度大于238°C。1974年苏联格鲁吉亚科学院地球物理研究所,向法国专利局申请AAC作为冷云催化剂的专利⁽¹⁾,他们给出的成冰阈温为-2°C,成核率在-10°C时为 $10^{13}/g$,世界气象组织在PEP增雨计划中,也曾推荐AAC为播云剂。我国于1977年首先由武汉大学化学系合成AAC⁽⁵⁾,AAC化学合成工艺简单,产品收率高(90—95%),制造原料国内可解决,成本低廉。另外,AAC的化学稳定性好,长期存放不变质,不粘结,容易粉碎加工。由武汉市药品检验所测定AAC的毒性,对小白鼠的LD₅₀(半致死量)为212mg/kg(灌胃给药),毒性很低。AAC作为降雨催化剂落入地面后,估计会有助于土壤中铜元素的增加。

苯酐即邻苯二甲酸酐,分子式为 $C_8H_4O_3$,分子量为148,熔点131.6°C,284.5°C升华,比重为1.5274,微溶于水或乙醚,从乙醇或苯中可得白色针状结晶(工业品为片状)。国外研究苯酐作为冷云催化剂的工作很少,美国海军武器中心曾测得它的成冰阈温为-1.0°C⁽⁶⁾。苯酐为有机化工原料,各省市多有生产,货源十分充裕,价格便宜,化学稳定性好;苯酐的粉尘或蒸汽对皮肤和粘膜有刺激性,但不会引起慢性中毒,苯酐对大白鼠的LD₅₀为8.0g/kg(口服),毒性很低。

2. 成冰活化比的测定

为了解工业纯和提纯苯酐成冰性能的差别,对两种纯度的苯酐分别进行了测定,提纯苯酐用苯作溶剂得到重结晶,由测定它们的

熔点看,纯苯酐比工业苯酐更接近文献值。两种苯酐样品,采用气流分散和升华法发生微小颗粒,四种样品分别测定在不同温度下的成冰活化比,列在表1。苯酐四种样品的平均活化比列在表2和图1,同时列在表2和图1中的还有升华法(升华温度采用120°C)发生的AAC微粒,以及气流分散法介乙醛微粒的平均活化比⁽³⁾,由于这三种化合物是在同一云室内用相同的实验方法测出的,所以有相互比较的意义。

由图1、表1和表2可看出:

①介乙醛在我国是经过鉴定公认较好的冷云催化剂,它与AAC的成冰活化比相比,除在-8°C以上略高外(在-18°C以下AAC活化比又有下降的趋势),在-8—-18°C人工降雨经常作业的温度区间内,AAC活化比高于介乙醛1—2倍,所以,此温度区间内,应用AAC比介乙醛更可取。

②四种苯酐样品成冰活化比的测定,没有显著差别,因此直接使用工业纯苯酐会大大降低成本。苯酐在-20°C以上的整个温度区间内,比AAC或介乙醛的活化比约低一个量级左右,但鉴于它的来源非常丰富、价廉、低毒等优点,仍不失其实用价值。

3. 苯酐颗粒谱和成核率的测定

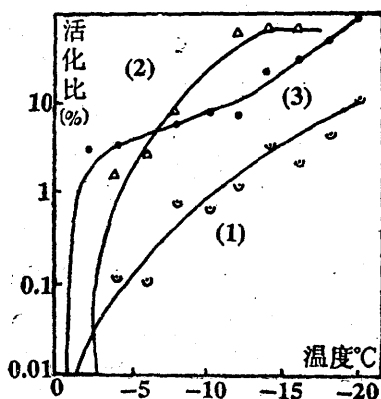


图1 三种有机化合物成冰活化比
(1) 苯酐; (2) AAC; (3) 介乙醛

表1

苯酐活化比

| 发生方法 | 样品 | 温度(°C) | -20 | -18 | -16 | -14 | -12 | -10 | -8 | -6 | -4 | -2 | 每 种 样 品 实 验 总 次 数 |
|-----------|-------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|
| | | 活化比(%) | (-20.9- -19.0) | (-18.9- -17.0) | (-16.9- -15.0) | (-14.9- -13.0) | (-12.9- -11.0) | (-10.9- -9.0) | (-8.9- -7.0) | (-6.9- -5.0) | (-4.9- -3.0) | (-2.9- -1.0) | |
| 气流分散法 | 工业苯酐 | 活化比 | 未测 | 5.62 | 4.25 | 4.24 | 3.16 | 0.17 | --- | --- | --- | --- | 10 |
| | | 实验次数 | | 2 | 2 | 4 | 1 | 1 | | | | | |
| | 纯苯酐 | 活化比 | 未测 | 4.20 | 1.27 | 未测 | 0.39 | --- | --- | --- | --- | | |
| | | 实验次数 | | 2 | 2 | | 1 | | | | | | |
| 升华法 | 工业苯酐 | 活化比 | 未测 | 2.00 | 2.00 | 2.53 | 1.93 | 2.28 | 1.34 | 0.12 | 0.13 | --- | 12 |
| | | 实验次数 | | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | | |
| | 纯苯酐 | 活化比 | 11.61 | 3.69 | 2.24 | 3.74 | 0.26 | 0.19 | 0.32 | --- | --- | --- | |
| | | 实验次数 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | | | | |
| 总计(每个温度区) | 平均活化比 | 11.61 | 4.89 | 2.47 | 3.68 | 1.32 | 0.71 | 0.83 | 0.12 | 0.13 | --- | 37 | |
| | 实验总次数 | 1 | 6 | 7 | 7 | 6 | 4 | 4 | 1 | 1 | | | |

注:表中“—”表示没有测出(因插入云室中的粒子数目不够)

表2

三种有机化合物成冰活化比

| 有机物 | 活化比(%) | 温度(°C) | -20 | -18 | -16 | -14 | -12 | -10 | -8 | -6 | -4 | -2 |
|-----|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|
| | | (-20.9- -19.0) | (-18.9- -17.0) | (-16.9- -15.0) | (-14.9- -13.0) | (-12.9- -11.0) | (-10.9- -9.0) | (-8.9- -7.0) | (-6.9- -5.0) | (-4.9- -3.0) | (-2.9- -1.0) | |
| 苯酐 | | | 11.61 | 4.89 | 2.47 | 3.68 | 1.32 | 0.71 | 0.83 | 0.12 | 0.13 | --- |
| AAC | | | 未测 | 26.30 | 64.50 | 61.64 | 60.55 | 9.50 | 8.16 | 2.83 | 1.79 | --- |
| 介乙醛 | | | 100.0 | 56.3 | 32.5 | 23.9 | 7.9 | 8.3 | 6.4 | 3.9 | 3.5 | 3.0 |

为求出物质的成核率 N_T , 除要测定它的成冰活化比 C_T 外, 还要测定它的颗粒谱分布, 以便推算 1g 物质能分成的颗粒数目 N , 从而求出它的成核率 N_T ($N \cdot C_T$)。工业纯苯酐和纯苯酐分别用气流粉碎机粉碎, 在显微镜下观测粉碎的颗粒为针状、长和短柱状等。升华法甘油浴槽控制的恒温为 110°C , 放药距抽样时间为 30s, 缓慢抽样, 两种苯酐升华的小颗粒在显微镜下观测为均匀的圆粒状, 其谱分布见图 2, 四种苯酐样品所得谱分布的各种特征值见表 3。

由表 3 可知, 每克苯酐产生的颗粒数

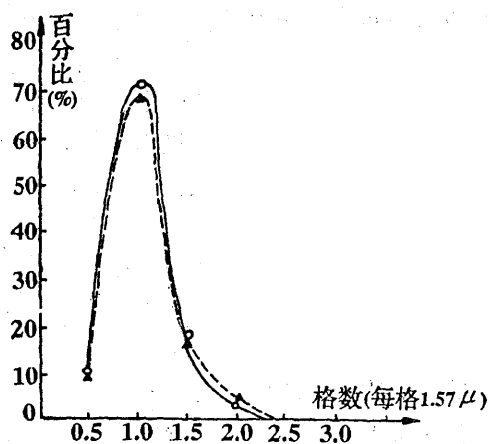


图2 苯酐升华颗粒谱分布图

目, 升华法比气流分散法要大一个量级, 同一发生方法工业苯酐比纯苯酐产生的颗粒数目多些。在 -20°C 以下温度区间, 苯酐平均最高活化比按 10% 计算, 则苯酐的成核率不高于 $10^{10}/\text{g}$ 。

表 3 苯酐颗粒谱的各种特征值

| 发生方法 | 品种 | 颗粒谱特征 | 谱型 | 谱宽 | | 平均体积 (μm^3) | 平均等效球 直径(μm) | 按平均体积 计算每克苯酐 产生的颗粒 (个) |
|-------|-------------|--------------|----|-------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| | | | | (μm) | (μm) | | | |
| 气流分散法 | 工业苯酐 纯苯酐 | 单调递减 单调递减 | 单峰 | 20.4 | 1.6 | 23.2 | 3.5 | 2.83×10^{10} |
| | | | | 29.8 | 1.6 | 31.6 | 3.9 | 2.07×10^{10} |
| 升华法 | 工业苯酐 纯苯酐 | 单峰 | 单峰 | 3.9 | 1.6 | 3.2 | 1.8 | 2.07×10^{11} |
| | | | | 4.7 | 1.6 | 3.7 | 1.9 | 1.77×10^{11} |

注: 苯酐比重数 1.527。

因为没有实测 AAC 的颗粒谱分布, 而本文实验中只用升华法发生 AAC 的小颗粒, 现用升华法每克苯酐产生的颗粒数目估算 AAC, 由于 AAC 的成冰活化比高, 在 -10°C 以下, AAC 的成核率可高于 $10^{11}/\text{g}$ 。

由于物质成核率随温度的变化, 决定于物质成冰活化比随温度的变化和它发生微细颗粒的可能性, 因此为提高物质的成核率, 可根据所用化合物的性质, 研制高效率的小颗粒发生器。本文实验中所用升华法和气流分散法产生的颗粒数目约为 $10^{10} - 10^{11}/\text{g}$, 主要取决于我们实验室气流粉碎机、小颗粒发生器等设备的性能。如果找到更好的小颗粒发生方法, 将会大大提高其成核率, 例如: 国家气象局气象科学研究所(箭载催化剂检测小组) (7), 将 AAC 装入火箭中, 其成核率可高于 $10^{14}/\text{g}$, 将本文测定估算的 AAC 成核率提高了 1000 倍。

四、应用前景

由 30 多种有机化合物中筛选出的 AAC 和苯酐, 其成冰阈温高于碘化银, AAC 与介乙醛成冰活化比相比, 在高于 -20°C 的负

温区间虽各有优劣, 但大体相当, 苯酐的成冰活化比虽比它们低一个量级左右, 但因苯酐能大量工业生产、价廉、低毒, 因此 AAC 和苯酐均有实用价值, 为我国最近十年推出的新型冷云催化剂。

早在 1977 年 7 月—1979 年 9 月, 湖北省人工降雨办公室和武汉大学化学系协作 (8), 在湖北宜昌、当阳和汉口等地, 用苯酐进行催化积云、积雨云、雨层云等云型共 25 次人工降雨试验, 采用飞机播撒或发射土火箭 (二六型), 每发携带 40g 苯酐, 以 TNT 爆炸分散, 试验结果是大部分降雨作业有效果。最近几年又有内蒙古、新疆、湖北等地用 AAC 进行人工降雨作业。内蒙古自治区气象科学研究所 1985 年和 1987 年, 用由武汉大学化学系提供的 AAC 先后进行了几次野外人工降雨试验, 其中 1987 年 5—6 月间, 在黑龙江大兴安岭和内蒙古森林火灾中, 用 AAC 作为冷云催化剂进行人工降雨灭火, 均取得不同程度的效果。例如: 1987 年 5 月 24 日在黑龙江大兴安岭森林火灾期间, 用飞机播撒 AAC 进行人工降雨灭火试验, 结果在播撒区的下风方向, 盘古、阿林和塔河等火区出现降雨, 雨量 8—16mm, 由于这次降水使火势减弱, 部分地区大火熄灭。1988 年 1—2 月, 国家气象局气科院庐山云雾试验站 (9), 用升华法发生 AAC 和苯酐小晶粒, 在自然过冷雾中进行人工影响试验, 结果在高于 -5°C 的过冷雾中, 观测到苯酐和 AAC 生成的小冰晶, 进一步验证了 AAC 和苯酐在自然过冷云雾中的成冰作用。

今后的工作方向是, 研制 AAC 和苯酐适于野外作业的高效播撒方法。例如: 箭载、弹载、飞机播撒器等, 还需注意苯酐和 AAC 蒸汽和粉尘在作业时对操作人员的侵害。尽量采用不侵害操作人员的播撒方法, 或切实加强防护措施, 以利于新型冷云催化剂的推广应用。

致谢：内蒙古自治区气象科学研究所夏彭年和张秀峰同志，提供该所将 AAC 用于野外人工降雨、森林灭火等试验情况，特此致谢。

参考文献

- (1) 在低温云雾中的水结晶方法。法国专利：法国国家工业所有权管理局（巴黎）公布号 2, 190, 353., 1972. 6. 27.
- (2) 张 铮、唐致美。尿素作为过冷云冰核的实验研究。气象学报, 1986, Vol. 44, No. 3, 347—351.
- (3) 张 铮、刘式达、徐金宝。气流粉碎介乙酰晶粒成冰性能的实验研究。北京大学学报（自然科学版）, 1978, 第 3 期, 87—97.

- (4) 宣兆民、帅木花, 四 聚乙 醛成冰性能的实验研究, 北京 大学学报, 1974年自然科学版, 136—143.
- (5) 武汉大学化学系, AAC、苯酐作为人工降水催化剂研究总结, AAC和苯酐鉴定会报告, 1984, 4.
- (6) Fletcher N.H., Naval Weapons Center, 17 Novemler, 1972.
- (7) 气象科学研究院（箭载催化剂检测小组）, 箭载催化剂成冰核效率试验报告, 气象科学技术报告, 第082号, 1982, 9.
- (8) 湖北省人工降雨办公室, 苯酐的野外催化试验报告, AAC和苯酐鉴定会报告, 1984, 4.
- (9) 江祖凡等, 用AAC和苯酐影响过冷雾, 1988年, 待发表.

Two kinds of new artificial catalysts to cold clouds

Zhang Zheng

(Department of Geophysics, Beijing University)

Abstract

AAC and PA are two kind of organic compounds, Acetyl Acetone Copper and Phthalic Anhydride. They were chosen among over thirty kinds of organic compounds based on the experiments on their performance in ice nucleation via a cold chamber at Beijing University. They are approved by the expert concerned in Wuhan, in April of 1984.

A comprehensive decription is given here on AAC and PA, including their performance in ice nucleation, physical and chemical property, poisonousness, price, the materials from which they are made and the method the by which the particles are generated as well as several experiments in the field.