

燃烧AgI丙酮溶液产生冰核气溶胶

鄞大雄

(气象科学研究院)

提 要

燃烧AgI丙酮溶液产生人工冰核是人工影响天气中催化冷云常用的方法之一。本文综合有关资料,介绍了6种配方的制备方法、所产生的气溶胶的成核率、核化速率与核化机制的检测与研究结果,并讨论了如何结合云的条件正确选用配方。

一、引 言

碘化银是迄今所发现的最好的人工冰核物质,它具有成冰阈温高和成核率高的优点,同时毒性较低,用量少。尽管价格偏高,40多年来一直被广泛用于人工影响天气的试验与作业中。AgI之所以具有极高的成冰效率,除去它的晶体结构和冰一样,晶格常数与冰十分接近之外,还因为它能通过高温产生高度分散的冰核气溶胶粒子,从而大大提高了单位质量AgI所产生的冰核数。某些无机和有机物也具有良好的核化冰晶的性质,但在高温下要分解,只能用机械粉碎来分散,产生不了细小的粒子,因而很难达到像AgI那样高的成核率。

AgI气溶胶常用燃烧AgI的丙酮溶液产生。室内试验表明,采用不同的AgI丙酮溶液配方,所产生的冰核的性质也不一样。近几年来,国内外还研制了一些新的配方,能大大提高AgI的成核率,并能改变它们核化冰晶的速率和机制,这就使得根据被催化云的条件选择不同的配方成为可能。

近几年来,由于引进和研制了机载AgI发生器,在国内飞机人工降雨作业中,采用燃烧AgI丙酮溶液的方法已逐渐增多。了解AgI的燃烧发生技术及所生成的冰核气溶胶

性质对于试验与作业的设计,充分发挥AgI的效率及提高催化作业的效果都是必要的。本文将综合评述燃烧AgI丙酮溶液的有关技术问题及几种常用的和最新研制的配方,及对所产生的冰核气溶胶进行室内检测的结果。

二、燃烧发生AgI气溶胶

获得AgI气溶胶最常用的方法是将AgI溶于加有增溶剂的丙酮溶液中,再用专门设计的发生器或燃烧炉来燃烧,使用方便,能产生大量的冰核气溶胶。

用于地面人工增雨作业的燃烧炉,常用丙烷(液化石油气)作燃烧气体,同时也作为将AgI丙酮溶液喷成雾状的压力源,雾状溶液与丙烷气体同时燃烧。用于飞机上的发生器没有燃烧气体,直接将AgI丙酮溶液喷成雾状后燃烧。燃烧时温度在1000℃左右。在燃烧过程中,一部分AgI在高温下升华,再冷却凝结成AgI粒子;一部分AgI在高温下分离为 Ag^+ 和 I^- 离子,再结合成AgI粒子,由于碘易逸散,再结合不完全,所以在发生器的器壁上,常附有银的沉积物。

AgI粒子尺度大小直接关系到单位质量AgI所产生冰核数目的多少,而粒子尺度大小主要与燃烧温度和气溶胶的排出状况

有关。温度过低 ($<600^{\circ}\text{C}$) 容易产生粗粒子, 气溶胶排出不畅, 风速太小或 AgI 燃烧率太高, 会使发生器周围 AgI 粒子浓度过高而由聚合产生大的粒子团。有人估计, 发生器产生的冰核粒子的浓度不可能高于 10^{11}m^{-3} 。为防止冰核气溶胶粒子在发生器周围堆积, 最好的办法是迅速通风稀释, 这将降低局地粒子浓度, 减少聚合, 降低粒子的平均尺寸, 从而提高 AgI 的成核率。机载 AgI 发生器工作在通风良好的条件下, 飞机的空速通常在 $100\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 量级, 有利于产生细微的粒子, 发挥 AgI 的效率。国外多数测量表明, 燃烧 AgI 丙酮溶液产生的粒子峰值直径约为 $0.03\mu\text{m}$, 主要分布在 $0.005\text{--}0.2\mu\text{m}$ 间。

三、AgI 丙酮溶液配方和制备

丙酮是一种良好的有机溶剂, 但在制备 AgI 丙酮溶液时, 仍需先加入增溶剂, 才能溶解 AgI。常用的增溶剂有 NaI, KI 和 NH_4I , 它们在溶液中与 AgI 的摩尔比通常取 1:2。

随着冰核研究工作的深入, 发现使用不同增溶剂所产生的 AgI 气溶胶性质有很大差别。还发现在配方中加入其它化学成分, 能使成冰阈温和成核率提高, 于是导致了产生复合冰核的一些研究工作。附表 2 中后 3 种属于这类新研制的产生高效复合冰核的配方。

在配制溶液时, 可按附表中给出的成分依次加入丙酮中, 特别要注意先加入增溶剂, 待它完全溶解于丙酮后, 再加入 AgI 及其它成分。溶解过程较慢, 将加入的物质先研细可加速溶解。溶液的配制与保存应注意避光。

四、核化机制与成冰性能检测

AgI 冰核气溶胶粒子入云后与水汽和云滴相互作用, 主要通过 3 种机制产生冰晶: 凝华核化, 凝结-冻结核化和过冷云滴与 AgI 核接触而引起冻结的接触核化。具体通过何

附表 2 几种 AgI 丙酮溶液配方

配方	AgI 浓度	丙酮	AgI	NH_4I	NaI	KI	
1	2%	97%	20	6 17			
	3%	96%	30	9 26			
	5%	93%	50	15 43			
2	2%	97%	20		6 38		
	3%	96%	30		9 58		
	5%	93%	50		15 93		
3	2%	97%	20			7 07	
	3%	95%	30			10 6	
	5%	93%	50			17 37	
4	2%	92%	20	6 17	NH_4ClO_4	H_2O	NaClO_4
	5%	87%	20	6 17	3 0	50	
5	2%	87%	20	6 17	3 0	50	11 72
	5%	87%	20	6 17	3 0	50	11 72
6	2%	97%	20	6 17	BiI_3		
	5%	97%	20	6 17	0 25		

注: 表中数字为 1kg 丙酮中各成分的用量 (g)。

种机制产生冰晶, 除云的条件外, 还取决于冰核本身的性质, 如附有吸湿成分的 AgI 核, 容易通过凝结-冻结机制产生冰晶。事实上, 这 3 种机制在冰核入云后可能同时存在, 只是它们的相对重要性不同而已。

模拟自然云条件下对 AgI 气溶胶进行云室检测, 比直接测量花费代价小, 同样能回答播云催化所关心的问题。检测的可靠性取决于模拟的真实程度。云室的种类很多, 测试的条件与程序也有差别, 使各家的成核率检测结果的差别高达 1—2 个量级。因此在对不同冰核气溶胶进行比较时, 用同一云室取得的资料才有比较意义。还必须注意到, 云室检测普遍存在的一个问题是, 注入云室的 AgI 粒子的浓度比实际播云时引入的浓度高几个量级, 这是为了在有限的云室空间中得到足够的冰晶数目所要求的。其结果, 有时会造成云室内的“过量催化”引起云室参数的扰动, 还会夸大接触核化的核化速率。尽管如此, 云室检测仍是目前研究各种人工冰核性质的通用方法, 并给出了很多定量的结果。

五、不同配方产生的冰核气溶胶性质 及云室检测结果

下面将综合有关的研究结果简要介绍附表中6种配方所产生的冰核气溶胶的性质。

配方1:因为增溶剂 NH_4I 在约 550°C 时升华然后分解,部分氧化生成氮化物、水汽、 I_2 和 HI 。当燃烧温度高于 550°C 时,只留下 AgI 微粒。因此这个配方所产生的是纯的 AgI 气溶胶^[1],它的成核率相当高,并主要通过接触核化产生冰晶。如果燃烧温度较低,则可能有部分 NH_4I 沉积在 AgI 粒子上^[2],而使它们部分成为凝结-冻结核。

配方2与3:它们产生结构十分复杂的粒子^[3],但都具有吸湿性,遇水形成水合物,如 $\text{AgI}\cdot\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{AgI}\cdot\text{NaI}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。云室检测表明,它们的成核率比配方1低,其核化速率与湿度条件关系密切。在水面过饱和条件下,核化速率很高^[4],丙酮燃烧时产生的水汽,有利于它们迅速产生冰晶^[5]。它们都主要通过凝结-冻结机制产生冰晶。

配方4:早先的研究^[6]表明,其他卤素银盐与 AgI 在成冰方面有“协同”作用,能提高作为冰核的成冰阈温和成核率。在 AgI 焰弹中由于混入了六氯代苯(C_6Cl_6)而提高了成核率^[7],表明 $\text{AgI}\cdot\text{AgCl}$ 复合核是一种高效的成冰核。DeMott等^[8]在配方1中加入0.3摩尔的 NH_4ClO_4 (即配方4),通过燃烧得到了这种复合核。云室检测表明,在高于 -12°C 时,它的成核率比配方1要高1—2个量级。但其核化速率很低,而且明显地随云滴浓度变化,是接触核。

配方5:作者与Finnegan^[9]希望在 $\text{AgI}\cdot\text{AgCl}$ 复合核上引入吸湿部分,使其产生冰晶的机制从接触核化变为凝结-冻结核化,以提高核化速率。于是在配方4中再加入 NaClO_4 ,使生成 $\text{AgI}\cdot\text{AgCl}\cdot\text{NaCl}$ 复合核。试验确定 AgI 与 NaClO_4 的最佳摩尔比为1:4,此时核化速率最高,在 -10°C 下为

$\text{AgI}\cdot\text{AgCl}$ 核的核化速率的4倍,其核化机制为凝结-冻结。而成核率与 $\text{AgI}\cdot\text{AgCl}$ 核相当,因此是一种快速高效的复合核。

配方6: BiI_3 早已被发现是成冰物质,其成冰阈温高于 AgI 。最近Scott等^[10]将 BiI_3 加入配方1中,通过 -10°C 时的成核率检测试验,得到 BiI_3 与 AgI 的最佳摩尔比为0.5:99.5。所产生的气溶胶的成核率比配方1高一个量级。对气溶胶作x射线衍射图分析表明,这种复合核的晶格常数比 AgI 更接近于冰。云室检测还表明其核化率随云滴浓度增加,因而主要是通过接触核化产生冰晶的。

为了较直观地比较上述几种配方所产生的气溶胶的成核率,同时又避免云室条件不同引起的差别,这里把同一种云室检测的结果综合在一起。图1是美国南达科他矿业技术学校的28升凤洞云室对配方1、2、3的检测结果^[11], AgI 的浓度均为5%;图2是美国科罗拉多州立大学(CSU)的960升等温云室对上述6种配方的检测结果^[8—10, 12], AgI 浓度均为2%;图3为我国 2m^3 等温云室对配方1、4、5的检测结果^[13], AgI 浓度也都是2%。从图1—3可以看出不同配方成核率的差别。

图4为在 -10°C 下几种配方的气溶胶在CSU云室中水面饱和条件下测到的核化速率。图中可以看出90%的核完成核化的时间,配方5最快,为4分钟,其他3种配方较慢约为14—17分钟。核化速率是随温度与湿度变化的,而且因配方不同而异。

在实际作业中, AgI 气溶胶并不都直接插入云中,如地面烧烟和飞机在云底播撒, AgI 气溶胶在无云空气中随上升气流上升,将参加凝结成云过程。最近DeMott^[12]在CSU的动力云室中研究了成云前引入 AgI 气溶胶对其成冰性能的影响。该云室的膨胀率可控制对应于某一定常的气块上升率,云室的降温也可控制与相应的气块上升绝热冷却

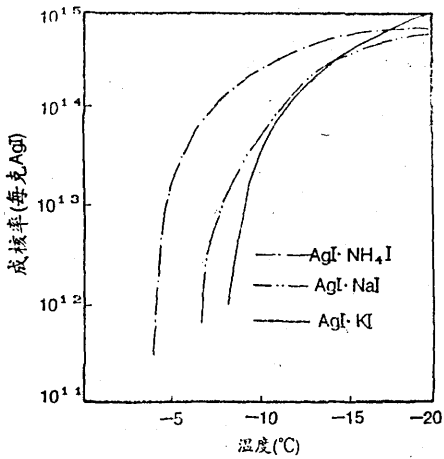


图1 美国南达科他矿业技术学校的风洞云室对3种AgI气溶胶成核率检测结果

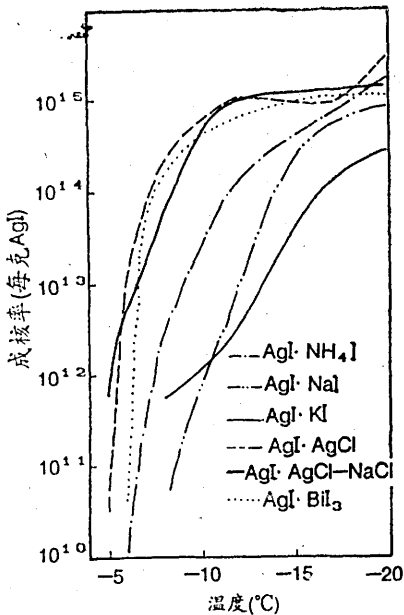


图2 美国科罗拉多州立大学的960升等温云室对6种AgI气溶胶成核率检测结果

同步。控制初始温湿条件与膨胀率可以预告成云的高度与温度。AgI气溶胶可在成云前后任一时刻引入。对配方2、3、4和5产生的气溶胶进行的试验表明，由于绝热上升冷却，成云后持续存在过饱和条件，以凝结-冻结核化为主要机制的配方2和3所产生的气溶胶，在成云前引入时其成核率与核化速

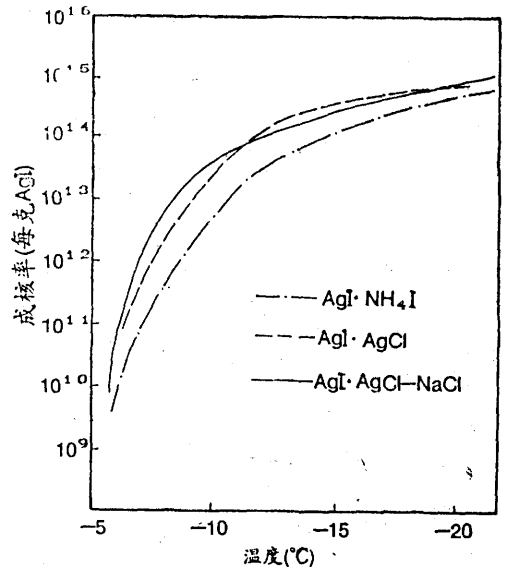


图3 我国气象科学研究院2m³等温云室对3种AgI气溶胶成核率检测结果

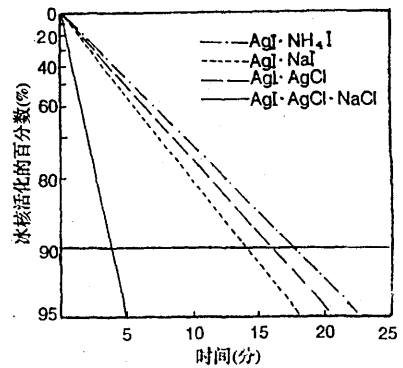


图4 几种AgI气溶胶的核化速率

率都高于在等温云室中检测的结果，表现出优良的性能；AgI·AgCl核（配方4）在成云前播撒时，气溶胶粒子与云滴相碰需要更长时间，核化速率很低，其成核率只在很低的温度下才达到等温云室中检测的值；而AgI·AgCl-NaCl核（配方5）成云前或成云后引入，成冰性能一样，成核率与核化速率都高，与等温云室中的检测结果一致，能适用于较宽的大气和云的条件。

在水面欠饱和和冰面过饱和的无云条件下，作者等^[14]在2m³云室中对配方1、4和5

产生的气溶胶的成冰性能进行了实验研究。结果表明,这3种气溶胶在无云条件下的成冰性能有明显的差别。配方1所产生的核基本上只在较低温度下通过凝华核化产生冰晶,其成核率比有云条件下低两个量级; $\text{AgI} \cdot \text{AgCl} - \text{NaCl}$ 核则能吸收水汽通过凝华-冻结核化在较高温度下产生更多的冰晶。成核率约为有云条件下的1/25; $\text{AgI} \cdot \text{AgCl}$ 核介于二者之间。

六、讨论

燃烧 AgI 丙酮溶液是人工增雨的一项重要催化技术。不同配方的丙酮溶液产生的 AgI 气溶胶的成冰性能是不同的,有的配方还形成含其它化学成份的 AgI 复合冰核,具有比纯 AgI 气溶胶更好的成冰性能。

评价和正确使用一种催化剂(或其配方),除了了解它的成冰阈温和成核率随温度的分布外,还应了解它的核化速率和核化机制,并结合催化云的条件和冰核气溶胶在云中扩散情况予以综合考虑。这样才有可能使催化作业更具针对性,提高催化作业的效果。

下面根据云室检测结果,对如何由云的条件选择配方作初步讨论。

1. 被催化云的温度:在温度低于 -15°C 时,上述6种配方中除配方3外都具有很高的成核率,差别不大。如果单从成核率考虑,当被催化云低于 -15°C 时,这5种配方均可选用,但是在温度高于 -15°C 时,配方4、5、6的成核率比前3种配方高1—2个量级不等。在夏季或南方地区被催化云的温度较高时,应优先选用配方4、5、6。因为它们能适用于较宽的播云温度范围。

2. 积状云催化:积状云的特点是上升气流强,云中有较高的水面过饱和度,生命期短,一个对流泡的生命周期约为10分钟左右。对其进行催化时,要求催化剂入云后能

在短时间内全部活化,否则将被上升气流带出云顶,不仅浪费而且达不到预期的催化效果。显然在这种条件下,应优先选用核化速率高的以凝华-冻结机制核化冰晶的“快核”。配方5能满足这种要求,配方2和3也能选用,虽然它们的成核率较低,但在水面过饱和条件下具有很高的核化速率。对积云进行动力催化时,也只有选用这几种配方才能在短时间内产生大量冰晶,导致增温动力效应。

3. 层状云催化:层状云的水平尺度宽广,上升气流弱,比较稳定,催化剂在云中滞留时间较长,可视作业的要求选用配方。如果希望在较短时间和较小范围内取得增雨效果,也应该选用配方2、3、5。以接触核化机制产生冰晶的“慢核”(配方1、4、6)的作用时间较长,冰核扩散区将较宽,有利于延长催化的时效和扩大催化的影响区。

4. 云外催化:云底播撒和地面烧烟都是借上升气流将 AgI 气溶胶带入云中,试验^[12]表明,在这种情况下,配方4产生的接触核的成核率远不如在等温云室中检测的高,而配方5、2、3的性能则很好。因此云外催化宜选用这几种配方。另外,如果在云顶或云顶以上催化,湿度可能在水面欠饱和和冰面过饱和之间,应选用配方5,它能在较高温度下产生更多冰晶。

人工增雨试验作业包括一系列技术步骤,选好和用好催化剂是其中一个重要环节。全面了解催化剂的性能——它的成核率、核化速率和核化机制,对于作业的设计包括催化剂用量与撒播方式、估计催化后云中冰晶浓度以及预告催化效果和降水分布等是十分重要的。在人工催化影响的云模式计算中,如果引入催化剂核化速率的资料,将可能得到更符合实际的定量结果,最近 Blumenstein^[15]关于山地云催化的模式计算便是一个很好的例子。

参 考 文 献

- (1) St.-Amand P., W.G. Finnegan, and L. Burkardt, Understanding of the use of simple and complex ice nuclei generated from pyrotechnics and acetone burners. *J. Wea. Modi.*, 3, 31—48, 1971.
- (2) Blair, D.N., Flame temperature effects on AgI nuclei produce from acetone generators. *J. Wea. Modi.*, 6, 238—245, 1974.
- (3) Dennes, A.S., Weather modification by cloud seeding, Academic Press, 115—116, 1980.
- (4) Blumenstein, R.R., W.G. Finnegan, and L.O. Grant, Ice nucleation by silver iodide-sodium iodide: A reevaluation. *J. Wea. Modi.*, 15, 11—15, 1983.
- (5) Finnegan, W.G. and R.L. Pitter, Rapid ice nucleation by acetone-silver iodide generator aerosols. *J. Wea. Modi.*, 23, 51—53, 1988.
- (6) Vonnegut, B. and H. Chessin, Ice nucleation by coprecipitated silver iodide and silver bromide. *Science*, 147, 945—946, 1971.
- (7) Sax, R.I., D.M. Garvey and F.P. Parungo, Characteristics of AgI pyrotechnic nucleant used in NOAA's Florida Area Cumulus Experiment. *J. Appl. Meteor.*, 18, 195—202, 1979.
- (8) DeMott, P.J., W.G. Finnegan and L. O. Grant, An application of chemical kinetic theory and methodology to characterize the ice nucleating properties of aerosols used for weather modification. *J. Clim. Appl. Meteor.*, 22, 1190—1203, 1983.
- (9) 鄧大雄, W.G. Finnegan, 一种快速 高效的冷云催化剂——AgI-AgCl-NaCl复合冰核. *气象科学技术集刊*, 8, 37—42, 1985.
- (10) Scott, P.T., W.G. Finnegan and P.C. Sinclair, Characterization of a modified hexagonal silver iodide ice nucleus aerosol. *J. Appl. Meteor.*, 28, 722—726, 1989.
- (11) Blair, D.N., B.L. Davis and A.S. Dennis, Cloud chamber tests of AgI-NaI, AgI-KI and AgI-NH₄I. *J. Appl. Meteor.*, 12, 1912—1917, 1973.
- (12) DeMott, P.J., Comparisons of the behavior of AgI-type ice nucleating aerosols in laboratory-simulated, clouds. *J. Wea. Modi.*, 20, 44—50, 1988.
- (13) 鄧大雄, 王去卿, 陈汝珍, 蒋歌旺, 一个用于人工冰核研究的2m³等温云室. *气象学报*, 48(1), 72—79, 1990.
- (14) 鄧大雄, 陈汝珍, 蒋歌旺, 黄庆, 三种含AgI的气溶胶在水面欠饱和条件下成冰性能的实验研究. *应用气象学报*, 1(1), 57—62, 1999.
- (15) Blumenstein, R.R., R.M. Rauber, L.O. Grant and W.G. Finnegan, Application of ice nucleation kinetics in orographic clouds. *J. Clim. Appl. Meteor.*, 26, 1363—1376, 1987.

The generation of ice nucleus aerosols by burning AgI-acetone solution

Feng Daxiong

(Academy of Meteorological Science)

Abstract

AgI-type ice nucleus aerosols used in weather modification could be obtained from burning different AgI-acetone solutions. Their ice nucleating properties are not the same with each other. The available contributions about the solution formulations and the cloud chamber test results for six kinds of aerosols are summarized in this paper. The applicable conditions of these aerosols are also discussed.