

苏正军, 郑国光, 关立友. 人工冰核的核化速率实验[J]. 气象, 2010, 36(11): 46-49.

人工冰核的核化速率实验^{* 1}

苏正军 郑国光 关立友

中国气象科学研究院, 北京 100081

提 要: 如同成冰总数一样, 核化速率也是催化剂性能的关键参数之一, 对于科学设计和指导人工影响天气试验和作业有非常重要的意义, 以前很少引起人们的关注。通过借鉴 DeMott 等使用的化学动力学方法, 利用催化剂检测实验中时间特征等资料展开核化速率研究。结果表明, 对于其他实验条件相同时, 不同样品核化速率不同; 同一样品不同温度动态特征明显不同; 对于低温段($< -16\text{ }^{\circ}\text{C}$), 形成冰晶对应快过程, 主要表现是凝结冻结核化、凝华核化; 而较高温度($\geq -12\text{ }^{\circ}\text{C}$)时形成冰晶是慢过程(接触核化、浸入核化机制)起主要作用。建议人工影响天气外场试验和作业中选择催化剂应关注其核化速率差异, 根据实验目的优选具有不同核化速率的催化剂。

关键词: 人工冰核(AIN), 核化速率, 实验研究

Experimental Study on Nucleation Rate of Artificial Ice Nuclei

SU Zhengjun ZHENG Guoguang GUAN Liyou

Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081

Abstract: As nucleation effectiveness, the nucleation rate of artificial ice nuclei (AIN) also is one of the most important properties of seeding agents in weather modification. But it was rarely paid attention in the bypast field experiments and operations. The chemical kinetic approach is employed in this study. The results show that the nucleating rate, efficiency and even the nucleating mechanism of these pyrotechnics are different. For different aims of weather modification operating and different type clouds, we shall choose different seeding agents with different nucleating rates.

Key words: artificial ice nuclei (AIN), nucleation rate, experimental study

引 言

对于人工影响天气中使用的人工冰核催化剂而言, 核化速率是与成冰总数同等重要的参数, 但是, 以往设计和指导人工影响天气试验作业, 尤其外场试验中, 很少考虑冰核形成总的速率和核化机制问题的影响^[1]。正是由于核化及冰晶生长直接关系到人工影响天气催化(引入人工冰核)后降水的发展、演变速率和最终降水量(冰晶形成速率是由核化机制和云环境参数决定的), 理解和认识成冰速率、核化机制及成冰效率就对正确应用核化技术和理解人

影试验结果有非常重要的意义。DeMott 等^[2-3]利用核化速率的概念, 在等温云室中对碘化银(AgI)气溶胶成冰机制进行定量描述, 进而应用到数值模拟研究中, 获得一些有意义的结果。Blumenstein 等^[4-5]通过将实验室得到的成冰机制、速率的结果在云粒子轨迹模式中应用, 估算 AgI-NaI 气溶胶粒子在地形云中时间空间的冰核化变化特性。国内研究主要是自然冰核的观测和人工冰核的成冰效率检测^[6-9], 鄯大雄等^[10-11]曾借鉴该方法研究了 AgI 复合核性能在不同含水量条件下的影响, 刘诗军等利用数值模式进行云室、层状云和对流云中 AgI 粒子核化过程特征模拟^[12]。直到目前为止, 仍没有一种

* 国家科技支撑计划重点项目“人工影响天气关键技术和装备研发”(2006BAC12B06); 国家自然科学基金面上项目(40205001)

2009 年 9 月 7 日收稿; 2010 年 4 月 8 日收修定稿

第一作者: 苏正军, 主要从事云降水物理和人工影响天气研究. Email: suzj@cams.cma.gov.cn

技术或方法可以演示实验室研究或自然云的内在关系。

1 理论方法

因为化学动力学方法首先是由 DeMott 应用到人工冰核的实验研究中的,也简称 DeMott 方法^[2],该方法可研究催化剂成冰机制。设想把每次检测实验看作一次“反应”过程,参与此次“反应”的物质是冰核、水汽和过冷水滴,生成物是冰晶。此过程速率可由参与“反应”的物质浓度或生成物浓度随时间变化来决定。冰晶浓度随时间的变化可表示为:

$$\frac{dC_N}{dt} = f(C_N, C_V, C_D) \quad (1)$$

公式(1)中 C_N, C_V, C_D 分别表示冰核、水汽、过冷水滴的浓度。各参与“反应”过程中所起作用不同,用其浓度的某种方次来表示,即

$$\frac{dC_N}{dt} = -kC_N^n C_V^v C_D^d \quad (2)$$

其中, k 为“反应”速度常数,是冰核气溶胶本身性质和温度的函数; n, v, d 分别表示冰核、水汽和过冷水滴的“反应”级数。对于冰核产生冰晶过程, n 可取为 1。由于每次测试是等温的,相对于该温度下的饱和水汽密度是常数,含水量保持定值。相应的过冷水滴浓度也不变。进而,此方程可写成:

$$\frac{dC_N}{dt} = -k' C_N \quad k' = kC_V^v C_D^d \quad (3)$$

式中 k' 为一次检测过程中冰核衰减速率。当一次检测完成后(不再产生冰晶)可得到产生冰晶的总数,它表示所有可核化的冰核全部核化,即冰核总数为 C_{N_0} ,各次对冰晶取样时间分别为 t_1, t_2, \dots, t_n ,对应这些时刻的核化冰核数为 C_{N_1}, C_{N_2}, \dots ,于是得到某一时刻 t 核化冰晶(累计数)的百分比为:

$$\frac{C_{N_t}}{C_{N_0}} \times 100 = X \quad (4)$$

那么,未核化冰晶的百分数就为 $100 - X$ 。对式(3)积分并带入式(4),得到

$$\ln \frac{C_N}{C_{N_0}} = -k't, \text{ 或 } \ln(100 - X\%) = k't \quad (5)$$

根据冰晶计数资料,按式(5)点绘出检测实验过程的动态图,横坐标为时间,纵坐标取 $\ln(100 - X\%)$,图上直线的斜率即为 k' ,即为该次检验过程冰晶产生(核化)的速率,亦即冰核衰减速率。

2 实验方法

研究的实验过程与催化剂检测程序相同^[13],要求记录每次冰晶样片取出的时间间隔,即 t_1, t_2, \dots, t_n ,根据出现冰晶数量和时间顺序,按化学动力学计算和分析。

对 199 份 5 种含 AgI 焰剂配方的检测资料做了动态图,然后对同种焰剂、同温度下的资料求出平均核化速率,经过分析确定主要核化机制。同时,比较焰剂的成冰核率。

3 实验焰剂的动力图分析

据 DeMott 等所提出的方法,对实验资料作动力图,图中点线表示冰核随时间的衰减,或冰晶产生随时间的变化,通常最关心 90% 的核完成核化的时间,亦称此时间为核化速率(或 t_{90} 表示)。不同核化机制,往往表现速率不同,下面给出实验中温度动力图的一些分析结果。

图 1 给出 1 号样品实验的冰核形成冰晶的速率点图,即 t 时刻出现冰晶占冰晶总数的百分数。图中不同点标代表的实验温度分别是 $-8\text{ }^\circ\text{C}, -10\text{ }^\circ\text{C}, -12\text{ }^\circ\text{C}, -14\text{ }^\circ\text{C}, -16\text{ }^\circ\text{C}, -18\text{ }^\circ\text{C}, -20\text{ }^\circ\text{C}$,如图例所示。从图 1 可以看出,同样是 1 号样品,对于 $-20\text{ }^\circ\text{C}, -18\text{ }^\circ\text{C}, -16\text{ }^\circ\text{C}, -14\text{ }^\circ\text{C}$ 温度时在 2 分钟内已有超过 90% 的冰晶出现,它们的速率明显比

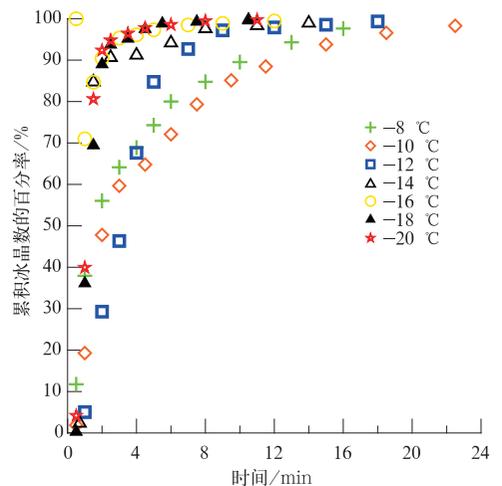


图 1 1 号样品冰核形成冰晶速率点图

Fig. 1 Kinetic plots of ice crystal production of Sample No. 1

-8 ℃, -10 ℃时要快许多。可以认为,对于低于-14 ℃,冰晶核化长大形成冰晶的过程主要是快过程(亦可理解为快慢过程同时作用,以快过程为主),而高于-14 ℃较高温度时冰核形成冰晶的速率较慢,主要是慢过程(即接触核化机制)机制起作用。

图 2a 可见,对于 2 号样品,低于-16 ℃时在 3 分钟,已有超过 90%冰核形成冰晶,其后的持续很长时间但形成冰晶数小于总数的 10%,快过程特征明显,-16 ℃, -18 ℃, -20 ℃时的 t_{90} 速率相当;而对于-10 ℃, -14 ℃时要 8 分钟才能有 90%的冰晶出现,即 2 号样品在-10 ℃等较高温度成冰核化时主要表现为慢过程,低于-16 ℃时表现快过程特点。3 号样(图 2b)只在-10 ℃表现成冰核化较慢,低于-12 ℃时核化速率较快。4 号样品(图 2c)

数据变化较大,-16 ℃, -20 ℃核化速率很快,3 分钟已有超过 90%冰核形成冰晶,显然是快过程机制起主要作用;-10 ℃, -8 ℃时核化速率较慢,10 分钟时仅 60%形成冰晶,过程核化时间约 30 分钟,为慢过程;-12 ℃, -14 ℃, -18 ℃时介于上两种情况之间,8 分钟有约 80%的冰核形成冰晶。5 号样(图 2d)的数据亦分 3 组:①-16 ℃时最快,2.2 分钟就有 92.15%的冰晶形成,整个过程持续 15 分钟;②-8 ℃时最慢,样品的冰核形成冰晶的速率最慢,14 分钟时才有 89.7%的冰晶形成,过程持续约 29 分钟;③其他的-10 ℃, -12 ℃, -14 ℃, -18 ℃, -20 ℃时冰晶形成速率介于前面两温度之间,都在约 5 分钟时有 90%的冰晶形成,不同温度时过程持续时间不同。

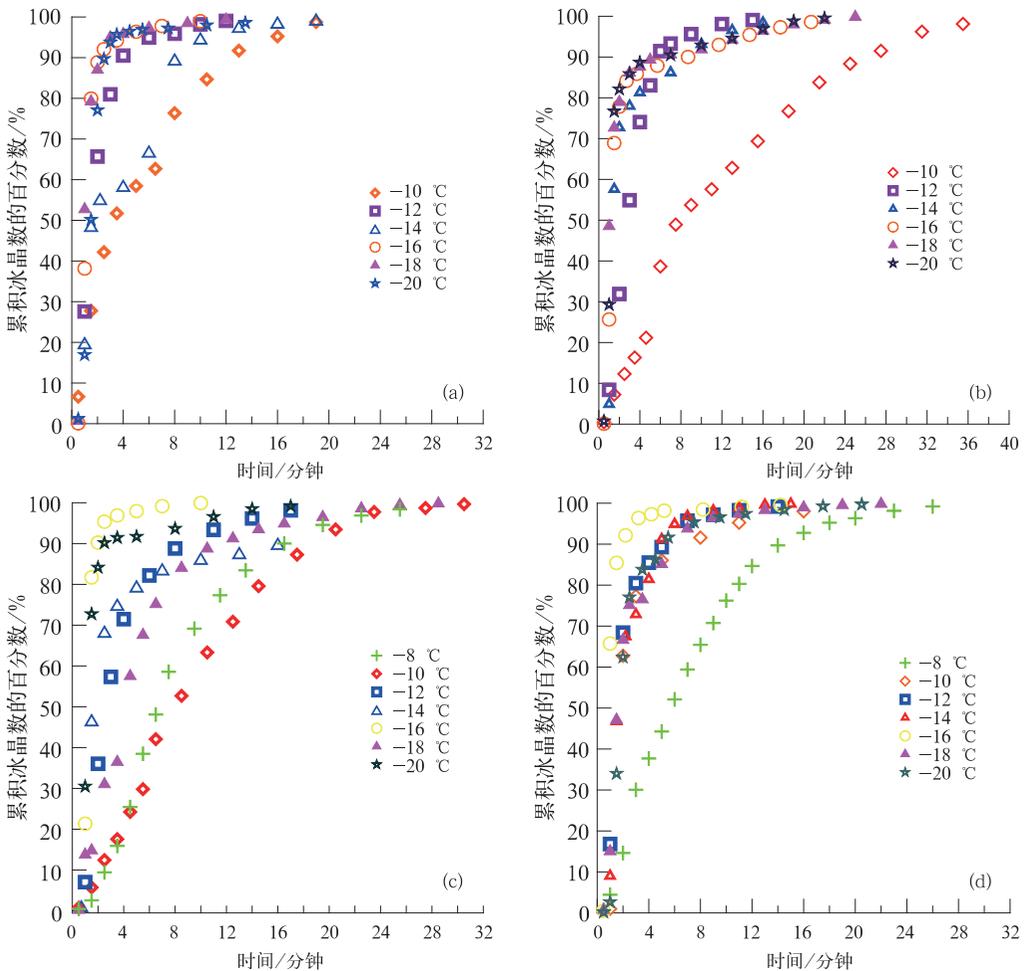


图 2 燃烧焰剂样品冰核形成冰晶速率点图

其中 a、b、c、d 分别代表 2 号、3 号、4 号、5 号样品

Fig. 2 Kinetic plots of ice crystal production for different samples

(a) Sample No. 2, (b) Sample No. 3, (c) Sample No. 4 and (d) Sample No. 5

对于温度分布,5 种样品在 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 都表现为快速核化过程,而 $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的较高温度,其慢过程特点表现突出。从资料来看,若以 8 分钟为界,超过 90% 成核的温度对 5 个样品相应为 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 差别还是明显的。

从化学组分来看,1 号样品为俄罗斯节银剂配方,2 号样品在其基础上添加铜盐,3 号样品为改善燃烧特性,添加 Mg、Al、 CuCl_2 成分;4 号样品成分与 3 号相同但组成物质的含量比例有调整;5 号样品为新实验样品。

根据 $\ln(100 - X\%) = k't$, 纵坐标为 $\ln(100 - X\%)$ 即活化冰核占总冰核百分比的自然对数,横坐标为时间,斜率则表示核化速率。利用线性关系 $Y = kt + A$ 拟合,得到 k 值如表 1 所示。

表 1 不同温度下的 k 值

Table 1 The k values at different temperatures

样品	$-8\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-12\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-14\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-16\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-18\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$
1 号样	0.209	0.174	0.325	0.350	0.440	0.867	0.750
2 号样	—	0.212	0.380	0.275	0.473	0.450	0.302
3 号样	—	0.104	0.364	0.225	0.351	0.507	0.426
4 号样	0.168	0.161	0.232	0.283	0.824	0.523	0.384
5 号样	0.185	0.231	0.364	0.440	0.503	0.385	0.434

从表 1 来看,对于 5 种样品, $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 k 值(即平均速率)较小,而但在低温区(低于 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$) k 值都较大,也即低温时 5 种焰剂样品都有较快的核化速率。 $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 1 号样品的核化速率大于其他样品,即较高温度时 1 号样品更适合催化生命期较短的影响对象。结合样品的化学组分分析,添加铜盐(2 号样)会使焰剂高温段核化速率增大。对比 3、4 号样品发现,改变焰剂燃烧特性,焰剂的核化速率亦发生变化。这些对于我们今后催化剂改进都有很好的借鉴意义。

4 结 语

本文利用 DeMott 等的化学动力学方法,对催化剂核化实验资料的分析研究,结果表明:

(1) 实验证明,化学动力学方法对于研究人工冰核的核化速率不失为一种好的、有意义的方法。

(2) 通过对实验动态图分析发现,其他实验条件相同时,对于同一样品来说不同温度动态特征明显不同,成冰核化速率特性不同,亦即在水汽饱和条件下温度是冰核成冰机制的主要决定因素。实验是含水量为 $1.5\text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的云滴浓度条件下,需 $10 \sim 40$

分钟基本完成核化,外场作业和试验方案设计中应考虑这一因素。样品浓度对速率有影响,推断对应主要核化机制为凝华核化而非接触—冻结核化。

(3) 焰剂样品的核化速率和化学组分及其燃烧特性等有关,可以通过改变组分和燃烧性能以改变速率。

(4) 实验结果是初步的,若深入研究焰剂成冰速率和机制,应对一定温度开展较大数量重复实验,并进行平均再分析。另外,除温度外应考虑云滴浓度的控制,还可考虑水汽的控制,可能会得到一些更好的结果。

(5) 外场试验和作业催化中,催化剂的选择中应关注其成冰速率的差异,根据不同实验目的,优选不同速率特征的催化剂。

参考文献

- [1] 苏正军. 含 AgI 焰剂成冰特性的实验研究[D]. 南京信息工程大学博士学位论文,2008:7,10.
- [2] DeMott P J. Quantitative description of ice formation mechanisms of silver iodide-type aerosols[J]. Atmospheric Research,1995,38:63-99.
- [3] DeMott P J, William G Finnegan and Lewis O Grant. An application of chemical kinetic theory and methodology to characterize the ice nucleating properties of aerosols used for weather modification[J]. Journal Climate and Applied Meteorology, 1983, 22:1190-1203.
- [4] Blumenstein R R, Robert M R, Lewis O G, et al. Application of ice nucleation kinetics in orographic clouds[J]. Journal of Climate and Applied Meteorology,1987,26:1363-1376.
- [5] Blumenstein R R. Characterization of silver iodide-sodium iodide ice nuclei using chemical kinetic methodology[D]. Atmosphere Science, Department of Atmospheric Science, Colorado State University, Paper No. 386,1985: 127.
- [6] 苏正军,黄世鸿,刘卫国. 一次华北冷涡降水的云物理飞机探测特征[J]. 气象,2000,26(6):16-20.
- [7] 杨绍忠. 含碘化银人工冰核检测问题[J]. 气象,2006,32(11):25-31.
- [8] 苏正军,郑国光,关立友,等. 含 AgI 人工冰核粒子的电镜分析[J]. 应用气象学报,2008,19(2):137-144.
- [9] 鄢大雄. 云室中两种检测冰晶方法的比较[J]. 气象,2003,29(1):17-19.
- [10] Feng Daxiong and Finnegan W G. An efficient fast functioning nucleating agent AgI AgCl-NaCl[J]. Journal Weather Modification, 1989, 21:45-47.
- [11] 鄢大雄,陈汝珍,蒋更旺,等. 高效碘化银烟火剂及其成冰性能的研究[J]. 气象学报,1995,53(1):83-90.
- [12] 刘诗军,胡志晋,游来光. 碘化银核化过程的数值模拟研究[J]. 气象学报,2005,63(1):30-39.
- [13] 苏正军,郑国光,关立友,等. 一个用于催化剂成冰性能检测的新型等温云室[J]. 高原气象,2009,28(4):827-835.