

孔君,王广河,房文,等. 2016. 含 AgI 焰剂成冰性能与物化特征的实验研究. 气象, 42(1):74-79.

含 AgI 焰剂成冰性能与物化特征的实验研究^{* 1}

孔 君 王广河 房 文 苏正军

中国气象科学研究院,北京 100081

提 要: 利用 CAMS 的 1 m³ 等温温室系统筛选出新型高效 AgI 焰剂 WMC-IN-001 和 WMC-IN-002。检测结果表明,它们具有较高的成核率,在 -15℃ 时达到 10¹⁵ g⁻¹ AgI 量级,尤其在 -7℃ 时 WMC-IN-001 的成核率仍可达到 10¹⁴ g⁻¹ AgI 量级。同时给出对节银剂配方和 2011 年市场上主要的几种催化剂的检测结果进行对比。WMC-IN-001 和 WMC-IN-002 的成冰速率较慢,在各检测温度的成冰速率差异较小,均在 40~55 min。利用冷场发射扫描电镜和能谱仪对 WMC-IN-001 燃烧产生的气溶胶粒子作了物化特征分析,粒子分布在 0.02~0.60 μm,具有两个典型的模态:0.02~0.10 μm 的较小的粒子和 0.20~0.55 μm 的较大的粒子,均立方直径为 0.2472 μm。WMC-IN-001 气溶胶粒子明显偏大,小粒子相对较少,这可能是其成冰速率偏慢的原因之一。

关键词: AgI 焰剂, 成冰性能, 电镜, 微观特征

中图分类号: P481

文献标志码: A

doi: 10.7519/j.issn.1000-0526.2016.01.009

Laboratory Study on Nucleating Properties and Microstructure of AgI Pyrotechnics

KONG Jun WANG Guanghe FANG Wen SU Zhengjun

Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081

Abstract: Two formulations (WMC-IN-001 and WMC-IN-002) of high efficient AgI pyrotechnics used in weather modification have been obtained after a number of screen tests were carried out in CAMS 1 m³ isothermal cloud chamber. The effectiveness can reach to 10¹⁴ g⁻¹ AgI at temperatures of -7℃ and colder for WMC-IN-001, and it can reach up to 10¹⁵ g⁻¹ AgI at -15℃. The foreign pyrotechnic was made according to the formulation of silver-spare (USSR). The ice nucleating properties of silver-spare and other five formulations of AgI pyrotechnics in the marketplace in 2011 was tested in the same chamber for comparison with the new pyrotechnics. The results show that the nucleating rates are very low for WMC-IN-001 and WMC-IN-002, and change less (in 40–55 min) in the temperature range between -7 and -20℃. The aerosol particles produced by WMC-IN-001 are identified by environmental scanning electron microscope (ESEM) and energy disperse spectroscopy (EDS). The particle sizes are within 0.02–0.60 μm in diameter, and the mean cube-root diameter is 0.2472 μm. WMC-IN-001 aerosol has a pronounced bimodal size distribution with particles in the small diameter mode between 0.02–0.10 μm and particles constituting the mode between 0.20–0.55 μm. The relatively large particle size may be one cause for the low nucleating rates.

Key words: AgI pyrotechnic, ice nucleating properties, electron microscope, microstructure

* 国家自然科学基金面上项目(41275149)和公益性行业(气象)科研专项(GYHY201106031 和 GYHY201306041)共同资助

2014 年 12 月 27 日收稿; 2015 年 5 月 27 日收修定稿

第一作者:孔君,主要从事云降水物理和人工影响天气研究. Email:kongzongwan123@163.com

通信作者:王广河,主要从事云降水物理和人工影响天气研究. Email:wgh@cams.cma.gov.cn

引 言

国内外人工增雨和防雹作业普遍使用的催化剂多是碘化银复合人工冰核,含 AgI 焰剂以其适应多种运载工具和作用方便等优点成为最重要的催化剂型。我国的人工影响天气工作业务范围广、投入大,但相比于美、俄等人工影响天气先进国家,科技力量薄弱,科学实验和装备水平不高,制约了我国催化剂研发和效果检验的科学水平。我国市场上现有的含 AgI 焰剂是在仿制苏联防节银剂的基础上稍加改进的配方,其成核率在 -10°C 比苏联防节银剂高不过半个量级甚至偏低。寻求更优越的含 AgI 焰剂配方对进一步提高作业效果和降低作业成本具有重要意义。

碘化银的晶体结构与冰结构非常接近,经常作为冰核在冷云中催化产生冰晶。目前制备 AgI 人工冰核的方法主要有爆炸法和燃烧法,燃烧法中包括溶液燃烧和焰剂燃烧。溶液燃烧法燃烧缓慢,成核率高;爆炸法单位时间输出率大,成核率偏低;焰剂燃烧法成核率居中,但近年来研制的焰剂新配方成核率得到提高,尤其在高温段明显超出溶液燃烧法(郭学良等,2010)。含 AgI 焰剂主要由 AgI 和其他化合物、氧化剂、燃烧剂及粘合剂的混合物压制或胶注制成,点燃后产生大量含 AgI 气溶胶颗粒。可用于飞机机载燃烧,也可用火箭或高炮携带到空中燃烧。自从发现碘化银可作为高效的冷云催化剂,世界各地不断改进配方,调整成分比例,寻求 AgI 剂量较小而成核率更高的焰剂。美国的 TB-1 型焰剂以 78% 的 AgIO_3 作氧化剂及主要成分;苏联的节银剂以 51% 的 NH_4ClO_4 作氧化剂及主要成分,仅含 2% 的 AgI,成核率较高;我国的鄆大雄等(1985;1990)吸取国外焰剂配方的某些优点,调整 AgI 比例(0.5%~3%),添加有机或无机铜盐,研制出高效碘化银焰剂 BR-91-Y。含 AgI 焰剂的成冰性能由很多因素决定,其中焰剂的配方是关键,同时受到发生方法、采样程序、稀释方法及环境条件等影响。这些因素也决定了焰剂气溶胶颗粒的尺度分布、形态特点及表面成分等物化特征。Federer 等(1981)研究了节银剂焰剂颗粒的物化特征。张铮等(1982)用电子显微镜观测了不同配方 AgI 水溶胶在不同浓度条件下的谱分布。鄆大雄等(1995)研制了新型高效碘化银焰剂 BR-91-Y,并对焰剂燃烧产生的气溶胶做了云室检测和物理化学性质检测。苏正军等

(2008)利用环境场扫描电镜和场发射高分辨透射电镜对含 AgI 焰剂颗粒的尺度分布、形态学特征及主要组成成分进行了研究。

目前我国对焰剂成冰核率的检测开展较多,对焰剂产生气溶胶粒子的核化机制和物化特征研究相对较少,限制了焰剂配方的进一步优化。本文通过实验研究新研制的含 AgI 焰剂气溶胶粒子的核化机制和物化特征,以期对焰剂气溶胶成冰作用原理研究和配方改进提供有价值的信息。

1 实验方法及设备

1.1 云室静态检测

用于含 AgI 焰剂成冰性能静态检测的实验设备,主要是云室及超声雾发生系统、显微记录系统、冷台取样系统等相关配套系统。由于国内外各类云室特点不同使得焰剂成冰性能检测结果有很大差异,导致不同云室的检测结果难以相互比较。本研究解决这一问题的办法是:检测新的催化剂配方成冰性能时,同时在相同设备系统条件下用同样方法检测知名的节银剂配方和我国市场上用的几种火箭弹催化剂配方进行对比。含 AgI 焰剂成冰性能的检测都是在中国气象科学研究院研制的 1 m^3 等温云室系统中进行的。该云室系统在原有检测设备的基础上进行了技术改进,更利于操作,大量检测结果表明该云室性能稳定,能够清楚判断出不同焰剂成冰性能的优劣。

实验中对焰剂成冰核率的检测程序如下:预置实验温度开始制冷,到达实验所需温度时通雾清除本底冰核,称取一定重量的样品(一般 $0.50\sim 1.00\text{ g}$)在燃烧室点燃,抽取样气(一般 50 或 100 ml)注入云室,焰剂气溶胶在云室中活化产生冰晶下落,用预冷的载玻片取样并在显微镜观测系统下计数,每隔一定时间($1\sim 5\text{ min}$)依次取样直到不再有或很少冰晶落下。通过累计冰晶数和注入云室的样品量计算出焰剂的成冰核率,计算公式如下:

$$N = \sum n \frac{V_1}{V_2} \frac{S_1}{S_2} \frac{1}{m}$$

式中, V_1 为燃烧室体积, V_2 为取样器取样体积, S_1 为检测云室底面面积, S_2 为显微镜读数面积, m 为燃烧样品含碘化银的质量(单位: g), n 为每片载玻片观测的活化冰晶数, N 为检测焰剂样品每克碘化

银的成冰核率。

1.2 电镜样品制备及观测

用于含 AgI 焰剂气溶胶粒子物化性质研究的仪器,主要有静电沉降取样器和 JSM-6701F 冷场发射扫描电镜(ESEM,简称电镜)。

静电沉降取样器由取样室、高压铜针、接地铜片、高压发生器、抽气风扇等组成,可产生短时 12 kV 电压。将燃烧室的样气抽进取样室,气溶胶粒子在入口处由于高压铜针放电而带上电荷,电场力作用下,沉降在覆有高分子碳膜的取样铜网上,取出铜网密封保存便可用于电镜观测分析。取样过程中,要控制抽气时间,防止气溶胶颗粒过少或因过多导致合并失真,保证膜上有合适的面密度。

场发射扫描电镜空间分辨率高,稳定性好。一般配合能谱使用,广泛应用于材料科学领域。利用冷场发射扫描电镜 JSM-6701F,可实现材料表面的高分辨率图像观察和微区成分分析,JSM-6701F 的像差小,图像分辨率高,特别是在低加速电压下仍保持很高的分辨率。加速电压为 15 kV 时分辨率达 1.0 nm,加速电压为 1 kV 时,分辨率达 2.2 nm。其放大倍数最大为 65 万倍,可以清晰地分辨人工冰核气溶胶粒子的分布特征和形态特点,同时配合能谱仪使用,可实现材料表面的微区成分分析。观测过程中可以形成图形文件存储,也有相关测量软件对粒子进行较精准的测量粒子大小,便于数据整理分析。

2 配方研制及成冰性能检测

2.1 焰剂制备

2011 年,中国气象局人工影响天气中心首次对全国 5 个厂家生产的燃烧型催化剂进行统一检测工作,分别编号为 NO. 1、NO. 2、NO. 3、NO. 4、NO. 5。上海物管处完成了火箭弹焰剂催化剂的抽样工作,5 个厂家共抽得样品 100 份,样品 AgI 含量详见表 1。检测发现,5 个厂家用于火箭和机载催化剂烟条的催化剂成核率普遍偏低,严重影响人工影响天气催化作业的效果,为此需要研制新型、高效的冷云催化剂配方,以提高我国人工影响天气催化作业的科学技术水平。

根据上述业务和科研的需求,2013—2014 年,中国气象局人工影响天气中心联合燃烧型催化剂有

关生产厂家的技术人员,在现有催化剂的基础上,开发研制了不同碘化银含量的新型催化剂配方。2014 年实验检测了新研制的多种焰剂配方在 -10°C 的成核率,从中筛选出成核率较高的配方 WMC-IN-001 和 WMC-IN-002,补充检测了它们在 -4 、 -7 、 -15 和 -20°C 的成核率。配方由工厂压制为 1 g 左右的圆柱型药柱,密封保存。样品主要成分是高氯酸铵、氯化钾、碘化银、酚醛树脂和碘化铜。除了碘化银的含量不同以外,高氯酸铵、氯化钾和碘化铜的比例也有变动,AgI 含量详见表 2。每种配方采用相同的工艺压制数个,用于不同目的的实验。

同时,为了使实验数据有一定的可比较性,实验检测了仿制的俄罗斯节银剂(Silver-spare)配方。需指出的是,节银剂样品是按公布配方制备的焰剂,成分相同,制作工艺可能有差别。

表 1 2011 年市场上主要的 5 种焰剂 AgI 含量

Table 1 The AgI contents of five formulations of pyrotechnics in the marketplace in 2011

样品编号	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4	NO. 5
AgI	2%	5%	6%	1%	1.2%

表 2 2014 年新研制焰剂和节银剂 AgI 含量

Table 2 The AgI contents of the new pyrotechnics and silver-spare

样品编号	WMC-IN-001	WMC-IN-002	Silver-spare
AgI	3%	6%	2%

2.2 成核率检测及比较

在 $-4 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,图 1 给出了对 2014 年新型焰剂配方的成核率(Effectiveness-Nuclei, E-N)检测结果,同时给出对节银剂配方和 2011 年市场上主要的几种催化剂的检测结果。实验静态检测都是在同一云室、采用标准检测方法进行的,实验结果具有可比较性。从图 1 可以看出,新焰剂配方 WMC-IN-001 和 WMC-IN-002 在所有检测温度时的成核率都高于其他配方,在 -15°C 达到 10^{15} g^{-1} AgI 量级。从指数拟合曲线来看,在检测温度范围内,WMC-IN-001 的成核率比 WMC-IN-002 的成核率还要略高,比节银剂的成核率高约一个量级。尤其在较高温度段, -7°C 时 WMC-IN-001 的成核率可达到 10^{14} g^{-1} AgI 量级。

图 1 中各催化剂的成核率是按每克 AgI 计算的,旨在衡量配方的 AgI 利用率,节省 AgI 的使用

量。目前为了方便不同催化剂成核率之间的对比,同时考虑催化剂的运输、存储等问题,多按每克样品计算催化剂的成核率。图 2 表明,按每克样品计算的成核率与按每克 AgI 计算的成核率存在一定的差别。将成核率由高到低排序,通过与图 1 比较,AgI 含量较高的配方每克样品的成核率排名有明显提前的趋势。其中 WMC-IN-002 和 NO. 3 配方的 AgI 含量为 6%,NO. 2 配方的 AgI 含量为 5%,此三种配方的 AgI 含量较其他配方高出 2~6 倍。在图 2 中,WMC-IN-002 每克样品的成核率接近 WMC-IN-001,NO. 3 和 NO. 2 配方的成核率排名都提前了两位。

近期与俄罗斯研究人工影响天气的专家合作交流中发现,目前俄罗斯也使用碘化银较高含量(8%)

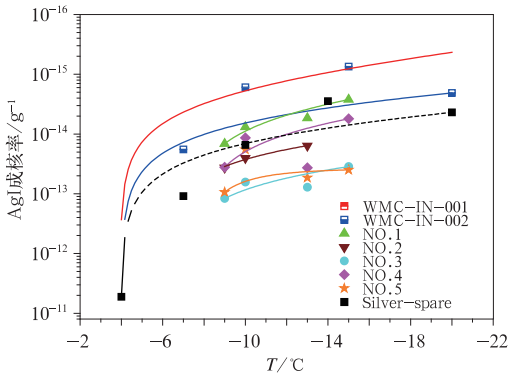


图 1 CAMS 1 m³ 等温温室对几种焰剂气溶胶在不同温度下成核率(AgI)的检测结果
Fig. 1 Effectiveness values (AgI) versus temperature for some pyrotechnic aerosols with the CAMS 1 m³ isothermal cloud chamber

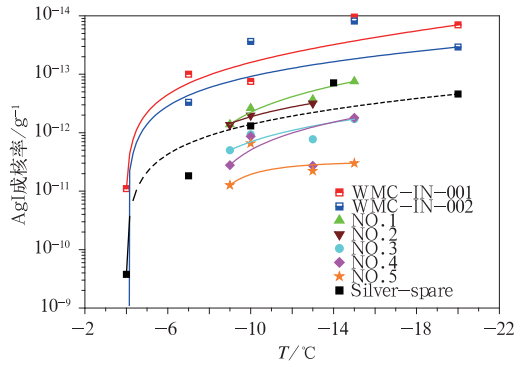


图 2 CAMS 1 m³ 等温温室对几种焰剂气溶胶在不同温度下成核率(样品)的检测结果
Fig. 2 Effectiveness values (sample) versus temperature for some pyrotechnic aerosols with the CAMS 1 m³ isothermal cloud chamber

的新型配方,另外,俄罗斯专家实验也发现高含量催化剂的动态条件下成核率受到风速增大的影响较小。提高冷云催化剂中的碘化银含量是改进催化剂配方的方向。

2.3 成冰速率检测

用 DeMott 等(1983)提出的化学动力方法,将每次检测实验看做一次“反应”过程,对检测中冰晶随时间出现的资料作化学动力图(图 3),图中纵坐标为 ln(100-IC),其中 IC 为对应时刻核化产生冰晶(累计数)的百分比,实线的斜率代表人工冰核成冰速率的大小,一般用 90%的冰晶出现的时间表示其成冰速率。由图可以看出,WMC-IN-001 和 WMC-IN-002 的成冰速率都比较慢,且在不同温度下的成冰速率差别较小,均在 40~55 min 范围内。只有

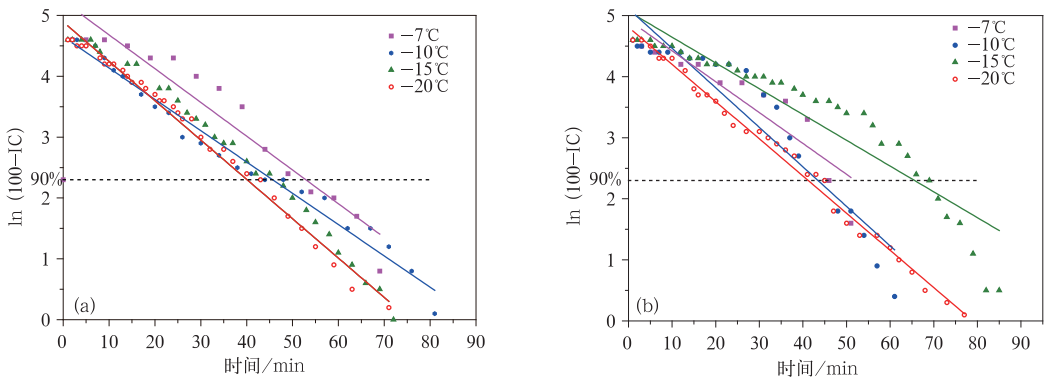


图 3 WMC-IN-001(a)和 WMC-IN-002(b)核化冰晶的化学动力图
Fig. 3 Ice crystal formation kinetics for WMC-IN-001 (a) and WMC-IN-002 (b)

WMC-IN-002 在 -15°C 时例外,成冰速率超过 60 min。在鄧大雄等(1995)的研究中,节银剂的成冰速率在 20 min 左右,研制的 BR-91-Y 焰剂成冰速率只有 5 min。与之前的多种催化剂相比较,WMC-IN-001 和 WMC-IN-002 的成冰速率明显慢很多。分析其原因可能有两点:一是云室中雾环境的问题,由于间歇性通雾,没有定量控制云室中的雾浓度和液态含水量,可能出现短暂的水汽饱和度不够的状态,致使冰晶不能增长至下落;二是核化机制的问题,新配方 WMC-IN-001 和 WMC-IN-002 的核化机制可能以成冰速率依赖液态含水量的接触核化为主。在以后的研究中将着重控制云室雾环境,设计实验分析新配方的主要核化机制。

3 焰剂气溶胶粒子的电镜观测

利用静电沉降取样器将 WMC-IN-001 焰剂气溶胶粒子沉降在覆有高分子碳膜的取样铜网上,用于电镜观测分析。利用电镜和能谱仪的方法研究气溶胶粒子的物化特征,相比于全颗粒物分析方法,这种单颗粒分析方法能够提供有关颗粒物特性的大量信息,更能真正揭示实际大气中颗粒物的存在状态(邵龙义等,2005)。

3.1 焰剂气溶胶粒子的形态特征和化学组分

通过 JSM-6701F 电镜观测(图 4),含 AgI 焰剂气溶胶颗粒的形状各异,有球形、六方形、不规则形状等,有少量粒子合并聚集,但形态基本都是一个较大粒子上附着一个小粒子,大粒子直径在 $100\sim 600\text{ nm}$,小粒子的直径为几十 nm 不等。

3.2 焰剂气溶胶粒子的谱分布特征

统计样品的粒子谱特征时要求一定的样本数目才具有代表性。为了得到焰剂气溶胶颗粒的谱分布特征,要对每个样品开展多次实验,每次试验每个样品要选取 10 个以上的清晰视野,视野要求既有足够多的粒子又能清楚看到粒子大小和形态。观测结果表明,WMC-IN-001 的气溶胶粒子主要分布在 $0.02\sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$,具有两个典型的模式: $0.02\sim 0.10\text{ }\mu\text{m}$ 较小的粒子和 $0.20\sim 0.55\text{ }\mu\text{m}$ 较大的粒子,WMC-IN-001 的均立方直径为 $0.2472\text{ }\mu\text{m}$,具体粒子谱分布如图 5。相比于鄧大雄等(1995)均立方直径为 $0.178\text{ }\mu\text{m}$ 的高效碘化银烟火剂,WMC-IN-001 的

平均直径明显偏大,小粒子数相对较少。根据 DeMott(1995)的研究,单分散的 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ AgI-AgCl 气溶胶粒子比 $0.07\text{ }\mu\text{m}$ AgI-AgCl 气溶胶粒子的成冰速率要快。由此推测,WMC-IN-001 产生的气溶胶粒子偏大可能是其成冰速率偏慢的原因之一。

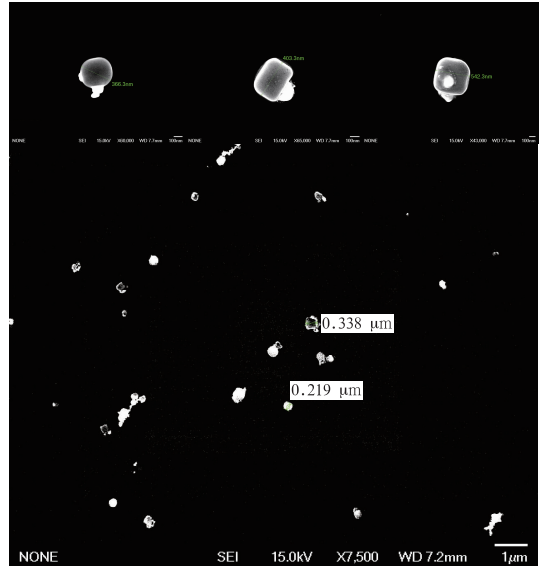


图 4 典型含 AgI 焰剂气溶胶粒子的电镜观测结果

Fig. 4 ESEM scan of typical AgI pyrotechnic aerosol particles

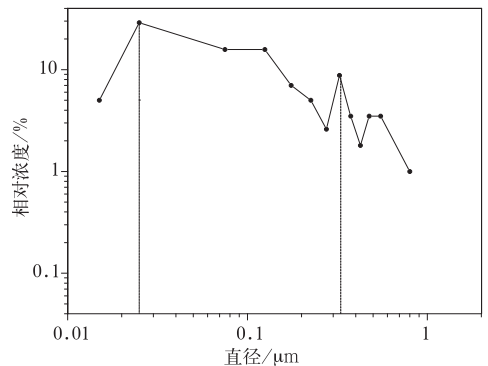


图 5 WMC-IN-001 焰剂气溶胶粒子的谱分布

Fig. 5 The particle size distribution of WMC-IN-001 aerosol

4 结论和讨论

经过配方筛选和云室检测实验,得到 WMC-IN-001 和 WMC-IN-002 两种高效的含 AgI 焰剂,并对其成冰性能和物化特征进行了研究,主要结论

如下:

(1) 新研制的 WMC-IN-001 和 WMC-IN-002 焰剂具有较高的成核率, WMC-IN-001 的成核率比 WMC-IN-002 的成核率还要略高, 在 -15°C 时达到 $10^{15}/\text{g}$ AgI 量级, 比节银剂的成核率高约一个量级。尤其在较高温度段, -7°C 时 WMC-IN-001 的成核率仍可达到 10^{14}g^{-1} AgI 量级。

(2) WMC-IN-001 和 WMC-IN-002 的成冰速率较慢, 在 $-4\sim-20^{\circ}\text{C}$ 各检测温度的成冰速率差异较小, 均在 $40\sim 55 \text{min}$ 。定性分析其核化机制以接触核化为主, 这种慢核适合用于对层状云进行播撒, 可以延长实效或扩大催化的影响区。

(3) 电镜观测含 AgI 焰剂 WMC-IN-001 气溶胶颗粒的形状各异, 有球形、六方形、不规则形状等, 但形态基本都是一个较大粒子上附着一个或多个小粒子。

(4) 电镜和能谱仪观测 WMC-IN-001 的气溶胶粒子分布在 $0.02\sim 0.60 \mu\text{m}$, 具有两个典型的模式: $0.02\sim 0.10 \mu\text{m}$ 较小的粒子和 $0.20\sim 0.55 \mu\text{m}$ 较大的粒子, 均立方直径为 $0.2472 \mu\text{m}$ 。WMC-IN-001 的气溶胶粒子明显偏大, 这可能是其成冰速率偏慢的原因之一。

含 AgI 焰剂的成冰性能受很多因素的影响, 焰剂气溶胶粒子的物化特征是其本质的因素之一, 还需联系其他多种因素综合分析。这仍需要进一步开展实验, 积累大量详实的实验数据进行深入的研究

分析。

致谢: 本实验所用云室、静电沉降取样器等设备的维修和调试工作由关立友老师协助完成, 党娟、方春刚参加实验并帮助维护实验仪器, 在此表示衷心感谢。

参考文献

- 鄯大雄, W. G. Finnegan. 1985. 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, 国家气象局气象科学研究所编, 北京: 气象出版社, 37-42.
- 鄯大雄, 陈汝珍, 蒋耿旺, 等. 1990. 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.
- 鄯大雄, 陈汝珍, 蒋耿旺, 等. 1995. 高效碘化银烟火剂及其成冰性能的研究. 气象学报, 53(1): 83-90.
- 郭学良, 杨军, 章澄昌, 等. 2010. 大气物理与人工影响天气. 北京: 气象出版社, 420-441.
- 邵龙义, 杨书申, 李卫军, 等. 2005. 大气颗粒物单颗粒分析方法的应用现状及展望. 古地理学报, 7(4): 535-548.
- 苏正军, 郑国光, 关立友, 等. 2008. 含 AgI 人工冰核粒子的电镜分析. 应用气象学报, 19(2): 137-144.
- 张铮, 张秀峰, 袁建新. 1982. 电子显微镜观测 AgI 水溶胶的颗粒谱. 气象学报, 40(2): 158-164.
- DeMott P J. 1995. Quantitative description of ice formation mechanisms of silver iodide-type aerosols. Atmospheric Research, 38: 63-99.
- DeMott P J, Finnegan W G, Grant L O. 1983. An application of chemical kinetic theory and methodology to characterize the ice Nucleating properties of aerosol used for weather modification. J Clim Appl Meteor, 22: 1190-1203.
- Federer B, Schneider A. 1981. Properties of pyrotechnic nucleants used in Grossversuch IV. J Appl Meteor, 20: 997-1005.