

## 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

鄞大雄 陈汝珍 蒋耿旺 黄庚

(国家气象局气象科学研究所)

### 提 要

在水面欠饱和、冰面过饱和条件下,对三种含碘化银的冰核气溶胶的成冰性能进行了研究。实验是在 $2m^3$ 等温云室中进行的。在无云条件下排除了接触核化的可能性,同时把冰晶中心有无冻滴作为辨认凝结核化与凝华核化的标志。从实验得到的一些定性结果表明,这三种碘化银气溶胶在成冰性能方面存在着明显的差异。

### 一、引 言

不同成份的碘化银气溶胶其生成冰晶的效率和核化机制是不同的。碘化银丙酮溶液燃烧法在地面和飞机上都广泛使用。由于碘化银不能直接溶于丙酮,必需加入增溶剂。以 $NH_4I$ 为增溶剂时,生成物被认为是纯的碘化银粒子<sup>[1]</sup>;用NaI和KI作增溶剂时,则生成AgI的络合物( $2AgI \cdot NaI$ 和 $2AgI \cdot KI$ ),这些气溶胶粒子具有吸湿性<sup>[2,3]</sup>。DeMott等<sup>[4]</sup>用 $AgI-NH_4I-NH_4ClO_4$ -丙酮-水燃烧系统生成 $AgI \cdot AgCl$ 气溶胶,它的成核率在 $-12^\circ C$ 时比AgI与 $NH_4I$ 生成的气溶胶高1个量级,在 $-6^\circ C$ 时高3个量级。实验还表明 $AgI \cdot AgCl$ 核主要是通过接触核化机制产生冰晶,核化速率相当慢。鄞大雄与Finnegan<sup>[5]</sup>在上述配方中又加入 $NaClO_4$ ,生成 $AgI \cdot AgCl-NaCl$ 复合核,基本上保持了 $AgI \cdot AgCl$ 的高成核率,而核化速率大大提高,估计核化机制从接触核化变为凝结冻结核化。

人工冰核通过什么样的机制产生冰晶一直是人们关心的问题。这不仅是个科学问题而且还关系到如何正确使用它们。Weickmann等<sup>[6]</sup>提出冰晶中心有无冻滴可作为讨论它们是通过凝华还是通过接触核化产生的一种判据。Katz等<sup>[7]</sup>在云室的云滴中掺入萤光物质用以研究AgI粒子充当接触核化的比例。DeMott等<sup>[4]</sup>借用化学动力学的方法,由成核速率随云参数的变化关系来推断主要的核化机制。本实验在水面欠饱和条件下对上述3种AgI气溶胶的成冰性能进行研究,因为无云排除了接触核化,再通过观测产生的冰晶中心有无冻滴来分辨凝华与凝结-冻结核化。

## 二、实验设备与程序

试验是在气象科学研究所的等温云室中进行的。云室高2.08m,内径1.2m,体积约 $2\text{m}^3$ 。有关云室结构及其性能可参考鄧大雄等<sup>[8]</sup>的文章。这个云室在很多方面与美国科罗拉多州立大学(CSU)的等温云室<sup>[9,10]</sup>相似,但体积大一倍,送雾气流较小。试验表明 $2\text{m}^3$ 云室性能稳定,检测冰核的重复性好。

上述3种含AgI气溶胶均由AgI丙酮溶液燃烧发生,发生器用液化石油气作压力源(8个大气压),同时又作为燃烧气体。丙酮溶液所用的配方与美国CSU云室试验中所用的完全一样,便于比较,溶液含AgI 2%。一个高9m、直径为80cm,风速为7m/s的垂直风洞使发生器产生的气溶胶与环境空气混合稀释,风洞的流量为 $210\text{m}^3/\text{min}$ 。在发生器燃烧与风洞工作的条件下,用3.85L(升)的唧筒从风洞中抽取气溶胶样品,再注入云室中检测。

无云条件是这样得到的。当云室通过制冷设备冷到一定负温时,在云室中大量通雾,送雾量为15—20L/min。云室中雾的含水量可高达每立方米数克。目的是使云室充分润湿,四壁逐渐结霜;同时通过造雾清除各种残存的自然的与人工的冰核。第一次试验大约通雾1个小时以上,以后的各次试验通雾约0.5小时,通雾时间的长短是视在有雾条件下是否还产生冰晶,如不再产生,即可停止通雾。然后将送雾管从云室中拔出,等待云室中的雾自然消散,这大约需30—40分钟。雾全部消散的标志是含水量记录为零,光柱射入云室,见不到雾滴产生的散射光。此时云室内的湿度刚好低于水面饱和,注入被测的气溶胶,然后每隔2—5分钟依次从云室中取出玻璃片,观测落在它上面的冰晶并计数。

湿度测量在本试验中至关重要。曾用反应速度快的薄膜电容湿度计<sup>[11]</sup>测量,但在高的相对湿度条件下,可能还由于AgI气溶胶粒子的污染,使测量不准确。后来采用加热后同时测量温度与湿度的方法(与测液态含水量方法相同)。由于相对湿度在雾消散后变化十分小,而不能反映出湿度变化,待今后应用新仪器,提高测量精度。雾消散后云室中的湿度大致是以指数形式减小的,目前尚没有办法使云室维持在一定值的湿度条件,只能控制引入气溶胶时云室刚好处于水面欠饱和的状态。所有资料虽然是在变湿条件下取得的,但初始相对湿度基本一样,因此仍可得到一些定性的,具有相互比较意义的结果。

## 三、实验结果

### 1. 无云条件下产生冰晶的类型

云室在雾消散后的湿度变化虽然没有精确的直接测量,但从冰晶产生的情况可以推断,云室内湿度在水面欠饱和、冰面过饱和之间可维持2—3小时。该条件下云室中产生的冰晶,大多数只具有简单的结构。在较低温度下,得到直径约20—40 $\mu\text{m}$ 的六角形厚片状,按Mogono和Lee分类为 $C_{1a}$ 、 $C_{1b}$ 及为数不多的实心短柱状 $C_{1c}$ ;在较高温度下,为简单的六角形薄片 $P_{1a}$ ,在-12—-17 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,出现较大的宽枝和扇形枝六角片状 $P_{1b}$ 、 $P_{1c}$ ,有时直径可大到100 $\mu\text{m}$ 。这些冰晶都对应于缺乏水汽条件的晶型,见照片(图1)。这些冰晶的

产生证明云室确实是处在水面欠饱和、冰面过饱和的条件下。

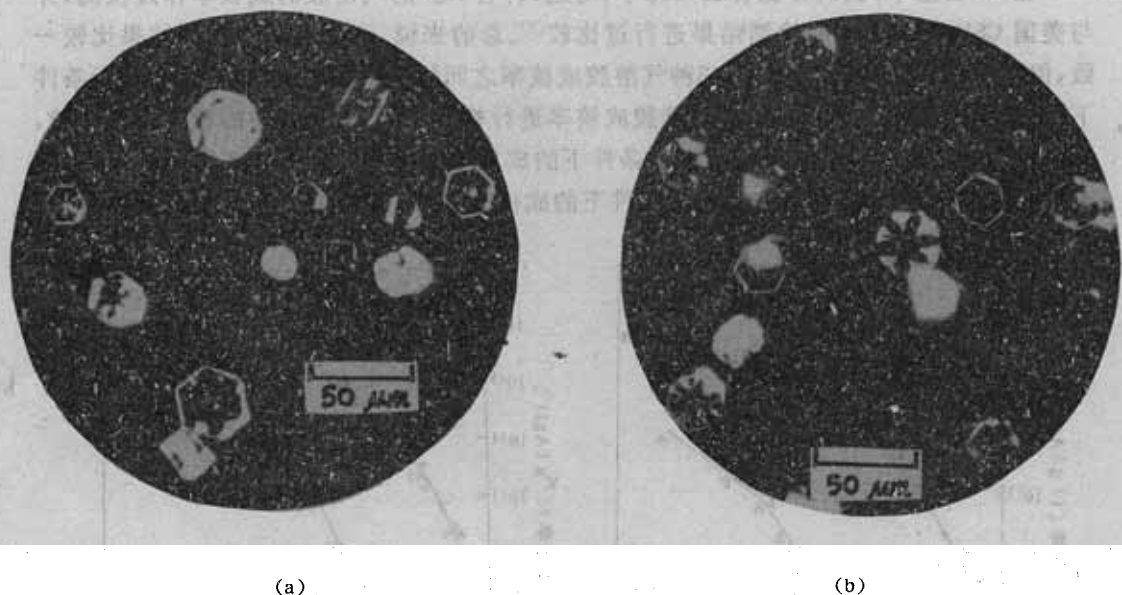


图1 云室温度为 $-20^{\circ}\text{C}$ 时,在无云条件下注入 $\text{AgI}\cdot\text{AgCl}-\text{NaCl}$ 复合冰核后产生的冰晶,均为缺乏水汽型 (a)有少数柱状晶 (b)有一些厚板状

## 2. 冰晶的冻心

在显微镜下可观测到有的冰晶的中心有一个圆环,而有的冰晶则没有中心圆环。Weickmann<sup>[6]</sup>等对此作过比较详细的描述。这个圆环是一个冻滴,实际上是一个小的六角柱,以它为中心生长出的冰晶便有中心圆环。有的柱在两端基面上,沿 $a$ 轴生长出两个片状晶,它们相距很近,在显微镜下看上去好似一个冰晶,由于竞争水汽,一个晶体某几个枝的增长会抑制另一个晶体在同样部位的枝的生长,看上去就是一个不规则的六角片状或枝状冰晶。我们的试验中观测到的带冻心冰晶的情况与 Weickmann 描述的一样。但是 Weickmann 认为这些带冻心的冰晶是通过接触核化产生的。而我们的实验是在无云条件,即在不存在接触核化的条件下,观测到带冻心的冰晶。这时它们只可能是由凝结-冻结核化产生的。Gagin<sup>[12]</sup>曾指出 Weickmann 的发现可以从另一方面来解释,即冻滴是在高过饱和下,核上凝结的水滴冻结形成的。我们的试验则表明,核上凝结出水滴在水面欠饱和条件下也能形成,这主要决定于核的吸湿性。

在所试验的3种 AgI 气溶胶中, $\text{AgI}\cdot\text{NH}_4\text{I}$  只有极个别的冰晶观测到带冻心,而  $\text{AgI}\cdot\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}\cdot\text{AgCl}-\text{NaCl}$  两种复合核大约有4—10%的冰晶含有冻心。通常,气溶胶注入云室后的前15分钟,含有冻心的冰晶比例高一些。这表明后两种核,即使是在水面欠饱和条件下,仍能通过凝结-冻结机制产生部分冰晶。而  $\text{AgI}\cdot\text{NH}_4\text{I}$  核在这种条件下只通过凝华核化产生冰晶。

### 3. 有云与无云条件下的成核率及其差异

在 $2m^3$ 云室中,我们曾在有云条件下,对这3种含 AgI 的气溶胶的成核率作过检测,并与美国 CSU 等温云室的检测结果进行过比较<sup>[9]</sup>。总的来说,两个云室的检测结果比较一致,但 CSU 等温云室所得到的这3种气溶胶成核率之间的差别比较大。我们又在无云条件下,用相同的实验程序,对这3种气溶胶成核率进行检测,并与有云条件的检测结果比较,结果表示在图2—4中。由图可见,无云条件下的成核率远低于有云条件下的成核率;当高于某一温度(称“转变温度”)时,无云条件下的成核率急剧下降,当低于这个“转变温度”

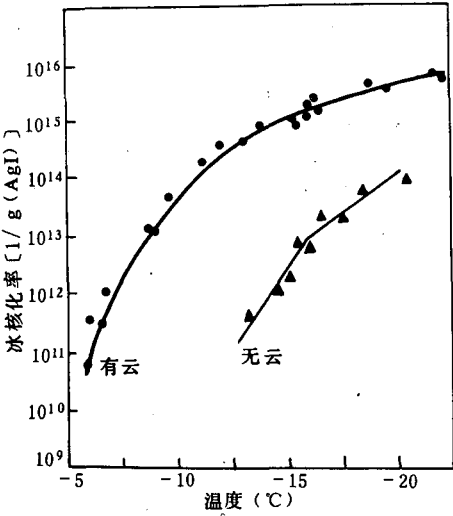


图2 AgI·NH<sub>4</sub>I 气溶胶的成核率

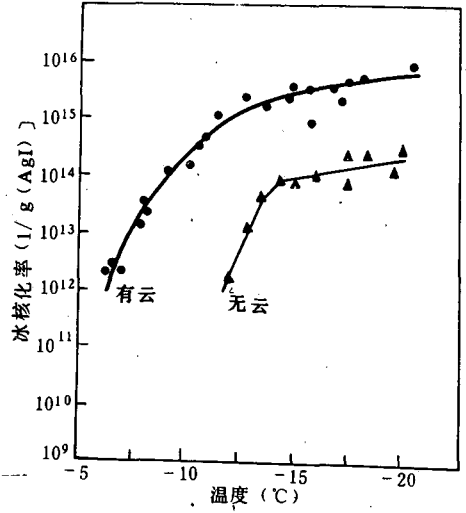


图3 AgI·AgCl 气溶胶的成核率

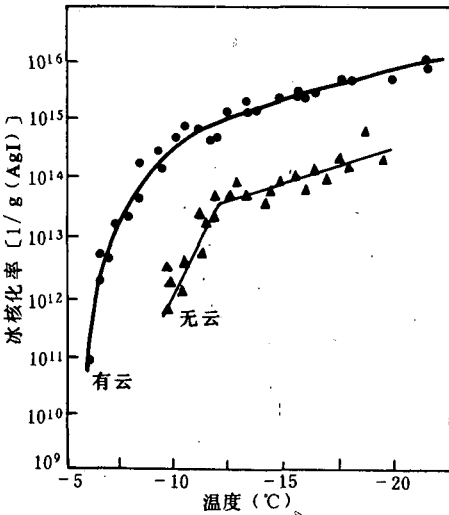


图4 AgI·AgCl-NaCl 气溶胶的成核率

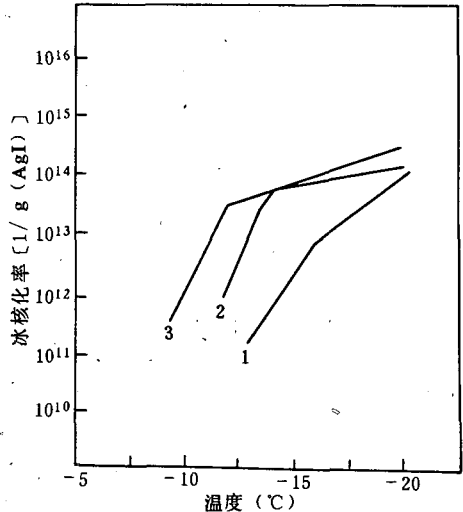


图5 无云条件下,3种气溶胶成冰率的比较  
1. AgI·NH<sub>4</sub>I 2. AgI·AgCl 3. AgI·AgCl-NaCl

时,  $\text{AgI} \cdot \text{NH}_4\text{I}$  核在无云条件下的成核率约为有云条件下的  $1/100$ ,  $\text{AgI} \cdot \text{AgCl}$  为  $1/40$ , 而  $\text{AgI} \cdot \text{AgCl} - \text{NaCl}$  为  $1/25$ 。后两种核, 特别是  $\text{AgI} \cdot \text{AgCl} - \text{NaCl}$  复合核, 在无云条件下能产生更多的冰晶。

图5给出在无云条件下3种气溶胶成核率的比较情况, 可以看出它们之间有明显的差别。首先, 成核率以  $\text{AgI} \cdot \text{AgCl} - \text{NaCl}$  核最高,  $\text{AgI} \cdot \text{AgCl}$  次之,  $\text{AgI} \cdot \text{NH}_4\text{I}$  最低。第二, 也是更主要的是成核率急剧降低的“转变温度”不同,  $\text{AgI} \cdot \text{NH}_4\text{I}$  为  $-16^\circ\text{C}$ ,  $\text{AgI} \cdot \text{AgCl}$  为  $-14^\circ\text{C}$ , 而  $\text{AgI} \cdot \text{AgCl} - \text{NaCl}$  为  $-12^\circ\text{C}$ 。

虽然这种差别的物理原因还有待深入研究, 但复合核物理化学性质的变化, 提高了成冰性能的这一总体效果则是无疑的。 $\text{AgI} \cdot \text{AgCl} - \text{NaCl}$  复合核除去鄧大雄与 Finnegan<sup>[5]</sup> 指出的高效和快速的特点外, 本试验表明, 在欠饱和条件下, 在成核率和活化温度方面也显示了独特的优点。

#### 四、讨 论

1. 试验是在变湿条件下进行的, 因此所得结果基本上是定性的。要维持定湿条件十分困难, 已有的方法都很容易在云室中产生小水滴, 从而破坏了无云条件; 湿度的测量虽然可以改进, 但是已有的方法恐怕在分辨率和敏感性方面都赶不上小冰晶本身对湿度的感应。只有这两方面的问题都得到解决, 试验才能取得定量的结果。

2. 在向云室注入 3.85L 冰核气溶胶样品时, 由于室外温度与云室温度相差甚大, 引入的样气可能会在云室形成过饱和而凝结出水滴, 从而导致部分接触核化过程, 形成带冻心的冰晶。为此做过辅助性试验: 将滤纸蘸上产生  $\text{AgI} \cdot \text{AgCl} - \text{NaCl}$  核的丙酮溶液, 阴干称重, 然后用一小片这种滤纸在云室中直接燃烧, 在这种情况下, 因样气注入引起的局地过饱和不复存在, 但仍然观测到相似比例带有冻心的冰晶。因此, 我们认为带冻心冰晶的产生, 主要是核本身凝结冻结产生的, 而不是由于云室中局部产生了小水滴, 通过接触冻结形成的。

3. 全部试验主要是在高于  $-20^\circ\text{C}$  时进行的, 根据凝华核化的性质, 适当地进行低于  $-20^\circ\text{C}$  温度下的试验研究, 可能更有意义。

4. 本试验未对3种气溶胶粒子的大小进行测量, 粒子尺度对成冰性能的影响也很大。由于我们所用稀释风洞的风速低于美国 CSU 的稀释风洞, 虽然配方相同, 燃烧方法也相似, 估计我们得到的气溶胶粒子的尺度要比 CSU 测到的偏大。

#### 参 考 文 献

- [1] St. Amand, P., W. G. Finnegan, and L. Burkarđt, Understanding of the use of simple and complex ice nuclei generated from pyrotechnics and acetone burners. *J. Wea. Modi.*, **3**, 31—48, 1971.
- [2] Mossop, S. C., and K. O. L. F. Jayawera, AgI—NaI aerosols as ice nuclei. *J. Appl. Meteor.*, **8**, 241—248, 1969.
- [3] 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.
- [4] DeMott P. J., M. 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. Climate Appl. Meteor.*, **22**, 1190—1203,

- 1983.
- [5] 鄧大雄、W. G. Finnegan, 一种快速高效的冷云催化剂— $\text{AgI} \cdot \text{AgCl} - \text{NaCl}$  复合冰核, 气象科学技术集刊, 第8期, 37—42, 气象出版社, 1985.
- [6] Weickmann, H. K., U. Katz and R. Steele,  $\text{AgI}$ —sublimation or contact nucleus? Preprints of the 2nd National Conference on Weather Modification. Santa Barbara, California, April 6—9, 1970, 325—328, 1970.
- [7] Katz, U. and R. P. P. An investigation of the relative importance of vapour deposition and contact nucleation in cloud seeding with  $\text{AgI}$ . *J. Appl. Meteor.*, 13, 658—665, 1974.
- [8] 鄧大雄, 王云卿, 陈汝珍和蒋耿旺, 一个用于人工冰核研究的 $2\text{m}^3$ 等温云室, 气象学报, 48, 1, 1990.
- [9] Grant, L. O., and R. Steele, The calibration of silver iodide generators. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 47, 713—717, 1966.
- [10] Garvey, D. M., Testing of cloud seeding materials at the cloud simulation and aerosols laboratory, 1971—1973. *J. Appl. Meteor.*, 14, 883—890, 1975.
- [11] 丁碧君, 高分子薄膜电容式湿敏元件研制报告, 气象, 14, 1, 3—7, 1988.
- [12] Gagin, A., The effect of supersaturation on the ice crystal production by natural aerosols. *J. Rech. Atmos.*, 6, 175—185, 1972.

## A LABORATORY STUDY ON THE NUCLEATING PROPERTIES OF THREE $\text{AgI}$ —TYPE AEROSOLS UNDER WATER SUB—SATURATION

Feng Daxiong    Chen Ruzhen    Jiang Genwang    Huang Geng

(Academy of Meteorological Science, SMA)

### Abstract

Three kinds of  $\text{AgI}$ —type aerosols have been tested in a  $2\text{m}^3$  isothermal cloud chamber under water sub—saturation conditions to study their ice nucleating properties. The possibility for contact nucleation is excluded in such a cloudless condition and whether there is the frozen droplet or not in the ice crystal center is taken as a sign to tell condensation freezing nucleation from deposition nucleation. The qualitative results obtained show that there are the obvious differences of three kinds of  $\text{AgI}$ -type aerosols in their ice nucleating properties.