

AgI 水溶胶单滴的冻结实验研究

张 铮 林 祥 明*

(北京大学地球物理系)

提 要

为了解单个 AgI 水溶胶滴的冻结特性,本文采用热电偶金属丝悬挂水滴,在小冷室中对 AgI 水溶胶滴和蒸馏水滴的冻结过程进行了观测,实验结果指出:虽然影响水滴冻结的因子很多,但滴的冻结温度主要取决于水滴中的杂质,由于水滴中出现了 AgI 水溶胶粒子,因而使得 AgI 水溶胶滴与蒸馏水滴的冻结温度谱呈现明显的差异,然而若将 AgI 水溶胶单滴冻结谱的峰值温度,与在小云室中测定的 AgI 水溶胶雾滴的成冰阈温相比较,两者很为一致,因此揭示出这两种成冰机制的内在联系,观测水滴冻结的另一特征参数固有冻结时间^[1](由滴内冰芽形成到滴全部冻结所经历的时间)可知,固有冻结时间的长短是水滴尺度和水滴冻结时所在点的环境温度函数,AgI 水溶胶滴和蒸馏水滴的固有冻结时间随滴尺度和环境温度函数的变化趋势是一致的,只是 AgI 水溶胶滴比蒸馏水滴的固有冻结时间系统地略有偏长。

一、引 言

云雾中很多微物理过程都与过冷水滴的冻结现象有关,因此从上个世纪开始到今天,许多人为达到不同的实验目的,设计制作了各种模拟水滴冻结过程的实验装置,并采用了多种实验方法^[1,2]。自 1975 年以来,内蒙气象科学研究所用飞机喷撒 AgI 水溶胶雾滴,对过冷云进行催化降雨试验,为检验其效果,AgI 水溶胶的成冰性能曾在小云室中作过鉴定^[3],但单个滴的冻结过程如何? 冻结温度和固有冻结时间是多少? 均需作进一步的实验测定,以便更深入地了解 AgI 水溶胶的催化机制,指导对过冷云的催化作业和效果检验。本文中 AgI 水溶胶的单滴冻结实验,在半导体致冷的小冷室中进行,为了解实验装置的本底情况,也作了同样条件和类似条件下的蒸馏水单滴冻结的对比实验,以比较的方法了解 AgI 水溶胶单滴的冻结特性。

二、实验装置和方法

1. 实验装置

测量单个水滴的冻结装置见图 1,由四部分组成:小冷室主体、光学观测系统、温度

1985年3月29日收到,1985年10月17日收到修改稿。

* 林祥明原为北京大学地球物理系 1983 届毕业生,现在福建省气象科学研究所工作。

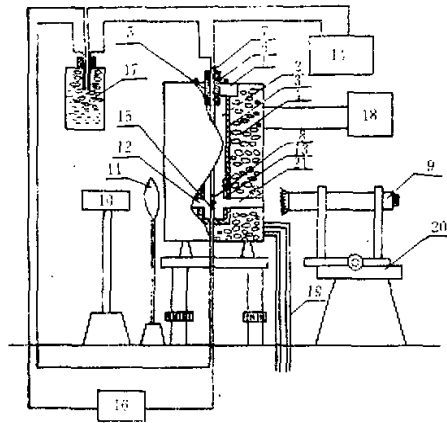


图1 水滴冻结实验装置图

- (1) 小冷室主体 (2) 铜筒 (3) 半导体致冷器件 (4) 泡沫塑料保温层 (5) 有机玻璃盖
(6) 有机玻璃空心导管 (7) 热电偶玻璃支杆 (8) 热电偶头部 (9) 长焦距显微镜 (10)
平行光源 (11) 聚光镜 (12) 进光孔 (13) 铝箔层 (14) 电子电位差计 (15) 小冷室
环境监测温度表 (16) 灵敏检流计 (17) 零点瓶(冰水共存) (18) 致冷控制台 (19) 冷
却水管 (20) 滑块台 (21) 观测孔

检测系统和半导体致冷控制台。

小冷室主体(1)外形呈一长方体,长方体内分三层,最内层为高15厘米、直径4厘米,容积为188立方厘米的铜筒(2),筒内为进行实验的小冷室,筒外为半导体致冷器件层(3),最外层是泡沫塑料保温层(4),保温层(4)由涂漆的铁壳保护。小冷室上部盖有可移开的有机玻璃盖(5),盖中间留有圆孔,以便插入有机玻璃空心导管(6)。带玻璃支杆(7)的热电偶工作端(8),从导管(6)伸入小冷室。

光学观测系统由长焦距显微镜和光源组成,长焦距显微镜(9)按小冷室尺寸自行设计组装,滑块台(20)可使显微镜(9)前后移动,平行光源(10)发出的平行光经透镜(11)聚光后,由进光孔(12)射进小冷室,经小冷室内壁铝箔层(13)漫反射后,照亮进行实验的水滴,由于水滴正好位于显微镜焦点,因此由显微镜可观测水滴的尺度和冻结的全过程。

温度检测系统可以测定水滴和小冷室内环境温度的变化,电子电位差计自动记录水滴的温度,灵敏检流计(16)监测小冷室环境温度。

小冷室降温由半导体致冷器件(3)完成,器件(3)受致冷控制台(18)控制,当实验室内温度 13°C 时,小冷室内最低温可降至 -45°C ,管(19)为冷却水管。用多点热电偶测量小冷室内温度分布,总的趋势是,靠近筒壁处温度低,室中间温度高,下半部比上半部温度低而且稳定。距底10厘米以下的空间,温差不超过 1.5°C 。如果将致冷台控制在某一低温,在离室底面约3.5厘米高度处,测量挂滴点附近的环境温度随时间的变化曲线,呈正弦波型,随致冷程度而异,变化周期为100秒到360秒,振幅变化在 $0.2-1.0^{\circ}\text{C}$ 范围之内。

2. 实验方法

小冷室环境温度控制在某一低温(例如 -20°C),并始终保持冰面饱和状态。将带玻

璃支杆的热电偶插在导管(6)中,放在小冷室中预冷,实验时拔出,用注射器快速将水滴喷挂在热电偶端点上,立即放回小冷室。开动电子电位差计,自动记录水滴温度变化,同时用长焦距显微镜观测水滴的冻结过程,读取水滴直径(椭圆水滴按长短轴平均),并按观测情况,在电子电位差计温度记录曲线上标出水滴冻结的特征点,如滴开始冻结和冻结完毕点等。在整个实验过程中,用灵敏检流计不断监测热电偶(图 1 中的 15)感应的小冷室环境温度,在每一个滴开始冻结时,记录温度 t_e 。

实验中所用 AgI 水溶胶按下述方法配置: 0.8 克 KI, 0.7 克 AgNO_3 和 1000 毫升蒸馏水,配置成 0.1% 浓度的 AgI 水溶胶。用蒸馏水稀释 0.1% 浓度的 AgI 水溶胶得 0.01% 浓度。实验中制备蒸馏水滴,采用重蒸馏水。

三、实验结果和分析

1. 显微镜观测单滴的冻结过程

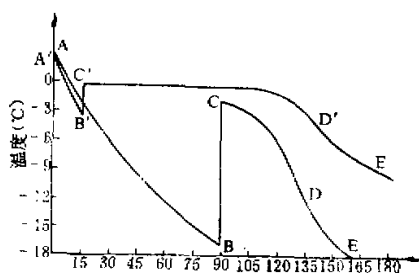


图 2 单滴温度随时间变化曲线

(1) ABCDE 表示蒸馏水滴 (2) A'B'C'D'E' 表示 0.1% 浓度的 AgI 水溶胶滴

图 2 为电子电位差计记录的单个滴温度随时间的变化曲线,曲线 ABCDE 代表冷室环境温度 -21.3°C 时,半径为 832 微米蒸馏水滴冻结过程的温度变化,曲线 A'B'C'D'E' 代表冷室环境温度 -11.5°C 时,半径为 780 微米,浓度为 0.1% AgI 水溶胶滴的冻结过程温度变化。下面用显微镜观察到的相态变化,来解释滴温度随时间变化曲线。

参看图 2 中蒸馏水滴冻结过程温度变化曲线 ABCDE,在蒸馏水滴由零上温度 A 点,下降到起始冻结点 B 的时间间隔内,滴是完全透明的,但一达到 B 点温度后,整个滴表面突然变得不透明,呈乳白带黄色——与光源背景是黄色有关,这表明滴表面已冻结,此时电位差计指针由 B 点突然跃升到 0°C (或零下几度)附近,滴的温度所以骤然上升,我们认为这是由于滴表面冻结时放出大量的相变潜热所致。蒸馏水滴由冷却开始的 A 点到开始冻结的 B 点,约需几十秒到 200—300 秒时间,随滴尺度、环境温度等条件的不同而异。

由起始冻结点 B 经几秒到几十秒后,蒸馏水滴内部开始一点点冻结,未冻结的液体在滴内运转,并从滴内抛出大量的小质点(估计是小水滴,因未作专门测定,小质点的相态不能完全肯定),形成小质点流,随水滴温度的下降,滴内未冻结的部分逐渐减少,小质点流也随之减弱,这个过程持续几秒到几十秒后,突然停止于 CE 曲线的中间一点 D,由相

应的显微镜观测可知,滴从里到外完全冻结了,小质点流也同时消失。我们定义 D 点温度为此水滴的冻结温度 t_f , t_f 的意义是水滴完全冻结时的最高温度。从 B 点到 D 点所经历的时间,我们定义为水滴的固有冻结时间 τ , τ 是水滴冻结的另一特征参数,它与水滴尺度等因子有关。冻结过程结束后,整个滴成了不透明的冰球,由于滴内部冻结时,体积发生变化,这种变化常常冲破滴的表面冻结层,使滴表面凹凸不平成橘子皮状,甚至生出枝角,因此冻结前后的水滴外形常发生较明显的变化。

参看图 2 中的温度变化曲线 $A'B'C'D'E'$, AgI 水溶胶滴由初始降温的 A' 点到开始冻结的 B' 点,不是整个表面突然变白,而是先在表面某一点(或某些点)附近,生成不透明的斑点,然后迅速扩大。另外, AgI 水溶胶滴由 A' 到 B' 所经历的时间相对要短促得多,由几秒到几十秒,而且从 B' 点的温度回升幅度小,但有时能超过 0°C , 且稳定在 0°C 附近较长一段时间。

AgI 水溶胶滴从 B' 点经过几十秒到一百多秒后,滴内部才开始逐渐冻结并抛撒小质点,冻结后的 AgI 水溶胶滴与蒸馏水滴相比较,其透明度要好一些,例如能分辨出冻滴内的小冰晶或气泡环绕着滴成层状排列,但滴表面的膨胀变形更严重。

2. AgI 水溶胶单滴的冻结温度

用本文描述的冻结实验装置,共对 100 个蒸馏水滴和 98 个 AgI 水溶胶滴的冻结全过程,进行了连续观测,两种滴的冻结温度分布如表 1 所示,实验中所取滴的尺度是不均一的,半径从 200 微米到 1100 微米左右,冷室环境温度控制在 -10°C 或 -15°C 。

由表 1 可知,蒸馏水滴的尺度愈大,冻结温度愈高,当小冷室环境温度分别控制在

表 1 两种滴的冻结温度概况

滴 分 类		小冷室环境 温度(℃)	滴数(个)	滴半径区间 (μm)	区间内滴数 (个)	冻结温度范围 (℃)	区间内平均 冻结温度(℃)
蒸 馏 水 滴		-20±2	50	200—500	10	-12.9—-19.3	-16.9
				500—800	27	-11.1—-18.7	-16.2
				800—1100	13	-12.5—-17.0	-14.7
		-15±3	50	200—500	11	-7.2—-16.7	-13.0
				500—800	25	-4.1—-16.8	-11.3
				800—1100	14	-3.0—-16.4	-10.9
		-20*	262	200—500	100	-10.3—-21.4	-15.8
				500—800	70	-10.6—-18.8	-15.1
				800—1175	92	-8.3—-17.4	-14.1
AgI 水 溶 胶 滴	浓度 0.1%	-10±2	60	200—500	10	-2.2—-4.4	-2.9
				500—800	29	-1.9—-4.3	-3.1
				800—1100	21	-1.8—-3.8	-3.0
	浓度 0.01%	-10±2	38	200—500	7	-2.6—-4.7	-3.6
				500—800	15	-2.2—-4.2	-3.2
				800—1100	16	-2.6—-4.5	-3.3
备注		* 此结果由另一相似结构的小冷室实验得出,小冷室容积 88cm ³ ,实验时的小冷室环境温度约在-20℃,但不作自动控制。					

-20℃ 和 -15℃ 情况下,三个不同滴半径区间的蒸馏水滴的平均冻结温度均有 $t_1 < t_2 < t_3$ (t_1 , t_2 和 t_3 相应于滴半径区间为 200—500 微米,500—800 微米,800—1100 微米)的趋势,这和其他人^[4]的实验结果是一致的。

由表 1 又可知,小冷室环境温度对滴冻结温度的影响显著,小冷室的环境温度低,相同滴半径区间的滴平均冻结温度也低,两者正相关,例如:当小冷室环境温度为 -20℃ 和 -15℃ 时,同为 500—800 微米半径区间的蒸馏水滴,相应的滴平均冻结温度为 -16.2℃ 和 -11.3℃。

按表 1 制两种滴冻结温度百分比分布图 3,图 3a 代表小冷室环境温度 -20±2℃ 时的蒸馏水滴冻结温度分布。图 3b 为用和本文所述的小冷室相似结构的另一小冷室,在 -20℃ 时测出的 262 个蒸馏水滴冻结温度分布。图 3c 和 3d 分别代表小冷室环境温度为 -10±2℃ 时,浓度为 0.01% 和 0.1% 的 AgI 水溶胶滴的冻结温度分布。

由图 3a 和 3b 可知,小冷室环境温度约在 -20℃ 的情况下,蒸馏水滴冻结温度低于 -10℃,个别滴高于 -10℃ 或低于 -20℃,谱宽约为 10—11℃,最大峰值温度 -15—-16℃。比较图 3a 和 3b 及它们相应的冻结温度资料(见表 1),图 3a 比 3b 中的蒸馏水滴冻结温度系统的略有偏高,分析其原因,除使用不同的实验装置造成系统误差外,图 3b 中的蒸馏水滴使用的是一次蒸馏水,与图 3a 中所用的重蒸馏水相比杂质较多。由图 3c 和 3d 可知,小冷室环境温度约在 -10℃ 时,AgI 水溶胶滴冻结温度谱宽约为 4—5℃,峰值直径 -3.0—-3.5℃,高于 -3℃,浓度为 0.01% 和 0.1% 的 AgI 水溶胶滴冻结的累积百分比分别为 48.0% 和 60.1%,对应图 3d 高于 -3℃ 谱线所包围的面积比图 3c 增加,由此可见,浓度高的 AgI 水溶胶粒子进一步提高了水滴的冻结性质。更有趣的是,用半径 10⁰—10¹ 微米量级的 AgI 水溶胶滴向云室的过冷雾中喷撒^[3],浓度为 0.01% 和 0.1% AgI 水溶胶的成冰阈温分别为 -3.5℃ 和 -3.3℃,与本实验 AgI 水溶胶单滴冻结谱峰值温度非常吻合,说明这两种成冰机制的内在联系,对尿素溶液的单滴冻结实验也得到类似的结果,因此我们认为,即使滴尺度和小冷室环境温度,对滴的冻结温度有不可忽视的影响,但水滴中所含的杂质,对滴冻结温度的影响更大,甚至在很大程度上掩盖了影响滴冻结的其他因子的作用,而使滴的冻结性质显示了杂质本身的成冰能力。例如由表 1 可知,不同滴半径区间的 AgI 水溶胶滴的平均冻结温度与滴尺度关系不明显,但和相应的 AgI 水溶胶粒子的成冰阈温却很接近。

需要指出的是,进行单滴冻结实验时,选择控制小冷室的环境温度是一个很值得考虑的问题,我们选择的原理是,既要使滴全部冻结,但又不要控制得过低,以便使滴放入小冷

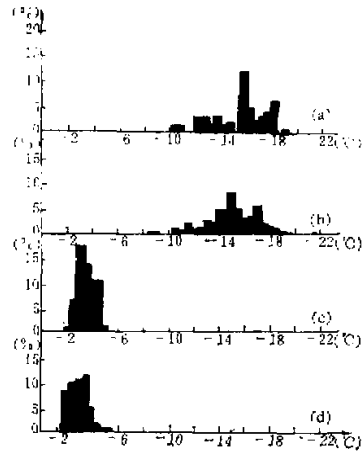


图 3 两种滴的冻结温度百分比分布图

- (a) 3a 蒸馏水滴冻结温度分布
- (b) 3b 蒸馏水滴冻结温度分布
- (c) 3c 0.01% AgI 水溶胶滴冻结温度分布
- (d) 3d 0.1% AgI 水溶胶滴冻结温度分布

室后降温率较小,经过每一负温的时间长,在这样长的时间内,滴能充分显示它的冻结作用。根据这个原则,用蒸馏水滴进行对比实验时,最初我们将小冷室的环境温度控制在约 -10°C ,但在 -10°C 左右大部分的蒸馏水滴是不会冻结的,即使将小冷室环境温度控制在约 -15°C ,对蒸馏水滴的冻结也显得高些(参见表1),因在这样的环境温度下,蒸馏水滴虽然能够冻结,但其冻结时间过长,增加了外界影响滴冻结的机会(如环境大气中的气溶胶、振动等),使实验结果的离散度大,降低了实验结果的可信度,因此进行蒸馏水滴的冻结实验时,将小冷室的环境温度控制在约 -20°C 较为合适。由于以上考虑,造成本文中两种滴冻结的实验条件不同,加上实验滴的数目不够多,因此代表性也不一定好。即使如此,通过实验我们仍可了解到蒸馏水滴的冻结温度谱虽然受多种因素影响,但总的分布特点是一致的,它和 AgI 水溶胶滴的冻结温度谱,有本质的差别。

3. 悬挂单滴的固有冻结时间

悬挂在热电偶金属丝上的单个水滴,由冰芽生成到完全冻结所需的固有冻结时间 τ ,经实验测定,是小冷室环境温度 t_e 和水滴半径 R 的函数,粗略的关系是, t_e 愈高和 R 愈大, τ 愈长。我们取参数 $p = \frac{R^2}{|t_e|}$ ($\text{mm}^2/^{\circ}\text{C}$),参数 p 的引进,是为综合考虑 t_e 和 R 对 τ 的影响,其中 t_e 按前述实验方法取实测值,计算表1中所列的每个蒸馏水滴和 AgI 水溶胶滴的 p 值,并将两种滴的 p 值和相应的 τ 值,分别在双对数坐标纸上作图4a和4b,由图4可知,两种滴的 $\lg p$ 和 $\lg \tau$ 均有较好的线性关系,并且斜率很接近,变化趋势基本相同,只是截距不同,比较图4a和4b,对同一个参数 p , AgI 水溶胶滴的固有冻结时间比蒸馏

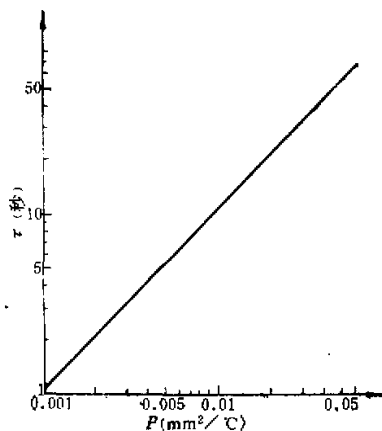


图4a 蒸馏水滴 $\tau \sim \frac{R^2}{|t_e|}$ 关系图

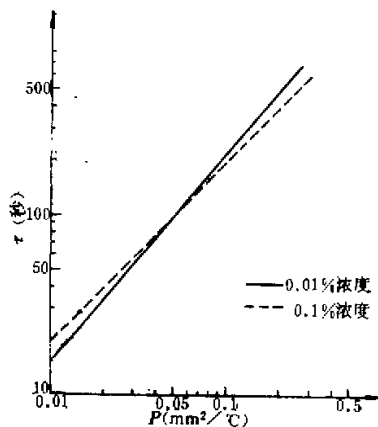


图4b AgI 水溶胶滴 $\tau \sim \frac{R^2}{|t_e|}$ 关系图

水滴系统地略有偏长,但无量级差别。本文图2中的曲线 $ABCDE$ 和 $A'B'C'D'E'$,分别代表半径832微米蒸馏水滴和780微米浓度为0.1%的 AgI 水溶胶滴冻结过程的温度变化,相应的小冷室环境温度为 -21.3°C 和 -11.5°C , p 值为0.032和0.053,由图4a和4b分别查得其固有冻结时间约为40秒和120多秒,而由图2得知,两种滴由冰芽生成到

全部冻结的实测时间(即 B 到 D 和 B' 到 D' 的时间间隔)为 40 多秒和近 130 秒,因此由滴半径 R 和 t_f 从图 4a 和 4b 查得的滴固有冻结时间和实测结果很接近。

图 4a 可用于估计滴在云内冻结所需的时间,对半径为 50 微米的云滴,若云内过冷温度为 -20°C ,则 $p = 0.0001$,由图 4a 外延查出其固有冻结时间 τ 远小于 1 秒,若在同一块云中,对半径为 500 微米的雨滴, $p = 0.013$,则固有冻结时间为 10 多秒,比云滴冻结慢得多。假如用飞机播撒半径为 10 微米或 50 微米的 AgI 水溶胶滴到 -3.5°C (AgI 水溶胶的成冰阈温)的云中,由图 4b 查出滴的固有冻结时间相应为小于 1 秒或约 1 秒,如果云温下降,冻结时间将更短。因此,内蒙气象科学研究所进行过冷云中用飞机进行播撒作业时,可认为 AgI 水溶胶滴一播入云,可立即起成冰作用。

参 考 文 献

- [1] Л. Г. Кагурин, 1955, Руководство к лабораторным работам по метеорологии, Гидрометеорологическое издательство Ленинград.
- [2] Mason B. J., 1971, The Physics of Clouds, Oxford University Press.
- [3] 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, 第 40 卷, 第 2 期, 158—162.
- [4] Малькина А. Д. и Зак Н. Г., 1952, Механизм замерзания капель жидкости, Труды ЦАО, вып. 9.
- [5] Ramachandra Murty A. S., and Ramana Murty B. H. V., 1972, Ice nucleation by ordinary Portland cement, *Tellur.*, Vol. 24, No. 6, 581—585.

A FREEZING EXPERIMENT RESEARCH OF SINGLE DROPLET OF AgI HYDROSOL

Zhang Zheng Lin Xiangming

(Department of Geophysics, Beijing University)

Abstract

The freezing process of single droplet has been observed in a small cold chamber for knowing the freezing property of AgI hydrosol. The droplet was hung on one end of thermocouple wire and the freezing processes of many single droplets including AgI hydrosols and distilled water were measured. Although there are many factors that affect the freezing temperature the results show that the principal factor is the foreign matter in the droplets. The freezing temperature spectrum of the single droplet of AgI hydrosol is more different than that of the distilled water droplet. But we found no difference between the peak of freezing temperature which is got from single droplet of AgI hydrosol, and the threshold temperature of ice nucleation which is got from cold cloud chamber experiments of seeding droplets of AgI hydrosol. This fact reveals the internal relation ship of ice-nucleation mechanism.

The intrinsic freezing time, a period from formation of ice sprout in a droplet to whole solid form, was also measured. The results show that the freezing intrinsic time varies with the size of droplet and environment temperature and the tendency of variation of this time is similar between droplets of AgI hydrosol and distilled water. But the freezing intrinsic time of single droplet of AgI hydrosol is just a little longer than that of distilled water droplet.