

尿素作为过冷云冰核的实验研究*

张铮

唐致美

(北京大学地球物理系) (吉林省气象科学研究所)

早在1956年日本的佐野^[1](I.Sano)等人用扩散型小云室测定尿素在-14℃能出现较多的冰晶。1966—1969年美国的诺林贝格^[2-4](R.G.Knollenbeng)测定尿素的成冰阈温为-15℃,尿素溶液滴的平均冻结温度为-16.8℃,但他认为“局部冷却”效应将会提高尿素的成冰能力^[4,5],即尿素高速溶于水时高度吸热冷却达低共熔点温度(-11.4℃)成冰,因而使尿素成为优良冰核。根据国外报导,自1966年开始,我国北方一些省气象局,经常用飞机播撒尿素催化过冷云降水,仅吉林省每年用于尿素的费用(不计飞机等其他花费)就可超过万元。因此,为能正确评价野外试验效果和权衡这个支出是否值得,本文下面介绍对尿素微粒成冰阈温、成冰活化比以及尿素饱和溶液滴冻结温度的实验测定,给出我国对尿素的鉴定结果,并对尿素可否作为优良的过冷云冰核提出看法。

1. 尿素的物化性质

尿素的分子式为 NH_2CONH_2 ,室温下呈无色的四边形结晶,密度为 1.335 g/cm^3 ,熔点为 132.7°C ,如果再继续加热,它将分解为氨和二氧化碳。尿素具有强烈的吸湿性,市售作为化肥的尿素,多在尿素结晶的外部包一层胶膜,使尿素呈球状颗粒(直径为毫米量级大小),以隔离空气,防止吸湿。尿素又极易溶于水,溶于水的过程伴随着吸热现象, 5°C 时尿素的溶解度为 $78\text{ g}/100\text{ ml}$, 1 g 尿素溶于水,伴随吸收的热量为 60.5 Cal 。尿素是农业上广泛使用的优良氮肥,又是重要的化工原料,能大规模生产,无毒(但对飞机和其他金属容器有腐蚀性),价格便宜,播撒到空中不造成对环境的污染。由于尿素具有这些优良性质,也是我国六十年代开始,采用尿素作为冰核催化冷云的重要原因。

2. 尿素的成冰阈温和成核率

物质的成冰阈温和成核率是衡量物质成冰性能优劣的两个主要指标。

检测尿素成冰阈温和成核率的实验装置,采用近似恒温的云室^[6],云室为圆柱状,高 48 cm ,直径 25 cm ,体积约 24 l ,实验空间的温度可达 20°C 以下,云室温度测量用热电偶,冰晶观测用过冷蔗糖水溶液。

1) 尿素成冰阈温的测定

测量尿素成冰阈温时,将工业纯的进口包胶尿素(为吉林省气象科学研究所野外试验用药品)用玛瑙乳钵研细成微粒,并控制云室由低温慢慢升温,在云室不断升温过程中,将尿素微粒由云室顶部一次次吹入云室内,反复测量尿素微粒能生成冰晶的最高温度和不能生成冰晶的最低温度,共进行了66次实验,结果表明:出现冰晶的最高温度围绕着 -10.3°C 摆动,因此我们认为:尿素的成冰阈温为 -10.3°C ,在

* 本文于1984年9月13日收到,1985年2月7日收到修改稿。

-10.3℃约有千分之一或万分之一一个尿素微粒能起冰核作用。

造成尿素成冰阈温测量误差的来源主要有两方面,一方面由于操作上的困难,每次实验吹入云室的尿素微粒数目和分散程度不能保证完全相同。另一方面由于尿素的吸湿性极强,将其研成微粒破坏外部的包胶以后,就要吸收空气中的水汽,胶结成大颗粒,这样不仅降低了单位质量尿素所能分成微粒的数目,而且通过实验了解到,研磨后的尿素微粒在空气中放置几小时后,其成冰能力要衰减,测出的成冰阈温要下降。尿素微粒在空气中放置的时间愈长,空气的相对湿度愈大,这个衰减作用愈强烈。因此,除测量方法本身造成的误差外,尿素强烈的吸湿性更是造成尿素成冰阈温界线不十分清楚,难以准确测定的重要原因。

2) 尿素成核率的测定

用云室配合微粒发生装置^[5]来测定尿素的成核率。将玛瑙乳钵研细的尿素微粒放在微粒发生装置中,尿素微粒被吹成粉尘雾后通入云室,测出尿素的成冰活化比 C_T (即在云室各个不同温度下,尿素微粒能起冰核作用的百分数),用显微镜读取尿素微粒的谱分布,求出 1 g 尿素能分成的微粒数目 N ,则不同温度下尿素的成核率 N_T 就等于 $N \cdot C_T$ 。由于 N 的大小取决于物质微粒的发生方法,因此即使同一种物质采用不同的发生方法,例如升华、粉碎研磨和使用溶剂等,也会使每克物质产生的微粒数目 N 相差悬殊,因此 N 的大小反映了物质是否易于升华、粉碎、细小微粒是否能稳定存在等性质,而活化比 C_T 更能反映物质成冰性能的活跃程度,因此下面我们用活化比 C_T 来评价尿素成冰性能的优劣。

每隔 2℃ 温度区间,我们将尿素与在相同条件下测定的介乙醛^[6]和苯 酐的成冰 活化比进行比较,见表 1。

表 1 三种有机化合物的成冰活化比

活化比 (%)	温度 (℃)	-20	-18	-16	-14	-12	-10	-8	-6	-4	-2
名 称		(-20.9— -19.0)	(-16.9— -17.0)	(-16.9— -15.0)	(-14.9— -13.0)	(-12.9— -11.0)	(-10.9— -9.0)	(-8.9— -7.0)	(-6.9— -5.0)	(-4.9— -3.0)	(-2.9— -1.0)
介 乙 醛		100.0	56.3	32.5	23.9	7.9	8.3	6.4	3.9	3.5	3.0
苯 酐		11.61	4.89	2.47	3.68	1.32	0.71	0.83	0.12	0.13	—
尿 素		9.13	5.78	5.92	2.10	0.38	0.12	—	—	—	—

介乙醛和苯酐都是经我国鉴定过的有机冰核,由表 1 可知,由于尿素的成冰阈温低,所以只能在 -10℃ 以下的温度区间和另两种化合物相比较,在 -10℃ 以上尿素是不起冰核作用的。在 -10℃ 至 -20℃ 温度区间,介乙醛的成冰活化比比尿素高 10 倍以上,只在 -14℃ 左右,尿素才和苯酐的活化比相当,这也和佐野^[1]认为尿素在 -14℃ 能出现较多冰晶的实验结果是一致的。然而,由于苯酐不溶于水,易磨成细小微粒且彼此不粘连,与尿素极易吸湿、潮解、微粒易粘结成大块的性质相比,就是在低于 -14℃ 的温度范围,苯酐作为冰核要比尿素优越的多,实用性强的多。

用玛瑙乳钵研细的尿素颗粒谱(按长轴计算)谱型为单峰,峰值尺度为 5 μm,谱宽为 50 μm 左右。在室内相对湿度为 32% 的条件下,用显微镜测定 711 个尿素微粒的长短轴尺度,计算微粒的平均体积,得出 1 g 尿素分成的微粒总数 N 为 1.0×10^8 个。根据表 1 尿素成冰活化比数据,可知尿素在 -10—-20℃ 温度区间其成核率为 10^6 — 10^8 个/g。吉林省气象科学研究所降雨作业时用饲料粉碎机粉碎尿素,谱型为多峰,谱宽为 450 μm,第一峰值约在 35 μm,由此推算尿素成核率将低于上述实验室测定值。值得提出的是,虽然还能用其他的方法将尿素粉碎的更细,进一步提高其成核率,但尿素的粒度愈小,与空气接触的表面积也就愈大,吸湿和粘结作用愈明显,因而使得尿素更不易保存和播撒。

3. 尿素溶液滴的冻结温度

如果播撒入云的尿素微粒不能立即起冰核作用时, 由于它们极易吸湿, 就会在云中高相对湿度下吸湿成为溶液滴, 尿素溶液滴在云中冻结的温度如何? 会不会比尿素干微粒的成冰性能更优越呢? 为此, 我们进行了下述实验。

实验在一个恒温型的小冷室中进行, 小冷室为圆柱体, 底直径为 4 cm, 高 7 cm, 体积约 0.09 l³, 小冷室的四壁用干冰加酒精的循环液降温。用注射器向热电偶的接点喷一个尿素的饱和溶液滴, 然后将悬挂滴的热电偶插入小室中部的实验空间, 于是滴在小室内迅速降冷, 直至完全冻结。用显微镜观测滴的尺度和冻结情况, 并记录滴冻结时热电偶的温度读数。

共对 265 个尿素饱和溶液滴的冻结温度进行了测定, 为了解实验装置的本底情况, 也同时对 262 个蒸馏水滴的冻结温度进行了测定, 结果见表 2。由表 2 可知, 两种滴的冻结温度均是概率分布, 蒸馏水滴的冻结温度范围(-8.4—-21.2℃)比尿素饱和溶液滴的冻结范围(-13.2—-19.2℃)要宽的多, 虽然它们的谱型均为单峰, 峰值都在-15℃左右, 但低于-14℃, 尿素滴的冻结比例骤然增加, 在-14—-16℃温度范围, 尿素冻滴占总滴数的 93.1%, 而同一温度区间, 蒸馏水滴只占总滴数的 49.3%, 由此可见尿素对滴冻结温度分布的重大影响。这个结果和诺林贝格测定的尿素溶液滴的平均冻结温度为-16.8℃的实验结果^[4]是相近的。

由于影响滴冻结温度的因子很多, 为要区别尿素饱和溶液滴与蒸馏水滴由于水质不同, 而造成对滴冻结温度的影响, 必须要保证其他的实验条件一致, 例如: 实验程序、滴尺度、滴降温速率等。需要指出的是, 通过实验我们观测到, 上述两种滴的冻结温度, 均具有随滴尺度加大而增高的趋势。由于在热电

表 2 不同温度下滴冻结的数目和百分比

冻结温度 (°C)		-8.4 (-8.3— -8.6)	-8.8 (-8.7— -9.0)	-9.2 (-9.1— -9.4)	-9.6 (-9.5— -9.8)	-10.0 (-9.9— -10.2)	-10.4 (-10.3— -10.6)	-10.8 (-10.7— -11.0)	-11.2 (-11.1— -11.4)	-11.6 (-11.5— -11.8)	-12.0 (-11.9— -12.2)
蒸馏水滴冻结	数目(个)	1	0	1	0	1	5	2	5	8	6
	百分比(%)	0.4	0	0.4	0	0.4	1.9	0.8	1.9	3.1	2.3
尿素饱和溶液滴冻结	数目(个)										
	百分比(%)										
冻结温度 (°C)		-12.4 (-12.3— -12.6)	-12.8 (-12.7— -13.0)	-13.2 (-13.1— -13.4)	-13.6 (-13.5— -13.8)	-14.0 (-13.9— -14.2)	-14.4 (-14.3— -14.6)	-14.8 (-14.7— -15.0)	-15.2 (-15.1— -15.4)	-15.6 (-15.5— -15.8)	-16.0 (-15.9— -16.2)
蒸馏水滴冻结	数目(个)	7	6	8	9	24	19	23	33	16	14
	百分比(%)	2.7	2.3	3.1	3.4	9.2	7.3	8.8	12.6	6.1	5.3
尿素饱和溶液滴冻结	数目(个)			3	5	6	46	68	76	35	16
	百分比(%)			1.1	1.9	2.3	17.3	25.6	28.7	13.2	6.0
冻结温度 (°C)		-16.4 (-16.3— -16.6)	-16.8 (-16.7— -17.0)	-17.2 (-17.1— -17.4)	-17.6 (-17.5— -17.8)	-18.0 (-17.9— -18.2)	-18.4 (-18.3— -18.6)	-18.8 (-18.7— -19.0)	-19.2 (-19.1— -19.4)	-19.6 (-19.5— -19.8)	-20.0 (-19.9— -20.1)
蒸馏水滴冻结	数目(个)	14	16	21	3	8	6	3	1	1	1
	百分比(%)	5.3	6.1	8.0	1.1	3.1	2.3	1.1	0.4	0.4	0.4
尿素饱和溶液滴冻结	数目(个)	5	1	0	1	1	1	0	1		
	百分比(%)	1.9	0.4	0	0.4	0.4	0.4	0	0.4		

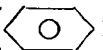
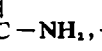
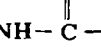
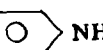
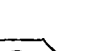
偶上所制作的滴其尺度是不均一的,直径范围在 450—2350 μm ,为抵消这个影响,我们在制造蒸馏水和尿素滴时是随机的,而且数目选的大致相同。

另外,我们分别将尿素饱和溶液滴和蒸馏水滴放在涂硅油的冷却抛光铜盘上,测量滴的冻结温度,每次放滴 100 个,滴的尺度基本均匀直径约为 2.5 mm,铜盘温度控制在 -20°C 左右。比较第一个冻滴出现的温度,尿素溶液滴 5 次实验,第一个冻滴出现的平均温度为 -16.5°C ,蒸馏水滴 3 次实验,第一个冻滴出现的平均温度为 -8.3°C ,尿素饱和溶液滴冻结温度明显偏低。

由上述两种滴的冻结实验结果可知,假如尿素干微粒在云中吸湿成溶液滴后,将比不含尿素的云滴更难冻结。

4. 总的看法

1) 尿素虽具有价廉无毒等一系列优点,但尿素干微粒和尿素饱和溶液滴只在低于 -14°C 的温度下成冰作用才显著,而仍要比现用的过冷云冰核成冰活性差。分析诺林贝格提出的“局部冷却”效应对尿素成冰能力的提高^[4],由于“局部冷却”效应的存在,10 μm 和 1 μm 尿素干微粒的成冰活化比在 -10°C 以上最高只达 0.1%—1%,实用价值是不大的。另外,为使尿素具备产生局部冷却的条件,可将尿素的干细微粒高速播撒入云,然而由于尿素的强烈吸湿性,尿素的干细微粒不易制作和保存,因此这个播撒操作是很难实现的。综合上述,我们认为尿素不适合作冷云冰核。

2) 通过对尿素衍生物成冰阈温^[7]的分析,无论是尿素的一元取代物:苯基脲( $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$, -4.4°C)、对甲苯基脲( $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$, -5.4°C), 还是尿素的二元取代物 1,3-二苯基脲( $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$, -8.1°C)、1,3-双对氯苯基脲( $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$, -4.2°C)、1,3-双对甲苯基脲( $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$, -7.9°C), 它们的

成冰阈温均比尿素高,而结构均比尿素($\text{NH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$)复杂,也就是说以尿素结构为基础加上其他的原子团,成冰性能得到了改善,比较尿素和它的五种衍生物,以尿素结构最不利成冰。因此我们认为导致尿素成冰性能差的原因,除尿素强烈的吸湿性外,主要还在于尿素结构本身。

3) 分析吉林省气象科学研究所十多年播撒尿素的飞行资料可知,播撒云层的温度常高于 -10°C (甚至在 0°C 以上),从播撒效果看,有的云滴谱变宽,最大滴直径增加,出现了第二峰值,云内不稳定性增加,飞机出现轻度颠簸等。而过量播撒还会使云滴浓度和含水量减少,甚至还会使小于 1000 m 的蔽光层积云消散。所有这些现象,说明尿素不是起的冰核作用,而是起了暖云催化剂作用,即尿素微粒在云中吸湿成大滴,大滴再通过碰并等作用,使云产生变化,甚至降水或消散。

参 考 文 献

- [1] Sano, I., et al., An experimental investigation on ice-nucleating properties of some chemical substances, *J. of the Met. Society of Japan, Ser. II*, 34, No. 2, 104—110, 1956.
- [2] Knollenberg, R.G., Urea as an nucleant for supercooled clouds, *J. of the Atm. Sci.*, 23, No. 2, 197—201, 1966.
- [3] Knollenberg, R.G., A note on a universal solid reagent seeding unit, *J. of Appl. Met.*, 5, No. 6, 897—899, 1966.
- [4] Knollenberg, R.G., A laboratory study of the local cooling resulting for the dissolution of soluble ice nuclei having endothermic heats of solution, *J. of the Atm. Sci.*, 26, No. 1, 115—124, 1969.
- [5] Knollenberg, R.G., The local cooling ice nucleating model, *J. of the Atm. Sci.*, 26, No. 1, 125—129, 1969.

- [6] 张 铮、刘式达、徐金宝, 气流粉碎介乙醛晶粒成冰性能的实验研究, 北京大学学报, 自然科学版, 3, 87—97, 1978。
- [7] 张 铮、黄 涛, 24 种有机化合物成冰性能的实验研究, 气象学报, 37, 1, 101—105, 1979。

AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON UREA AS ICE NUCLEANT FOR SUPERCOOLD CLOUDS

Zhang Zheng

(*Department of Geophysics, Peking University*)

Tang Zhimei

(*Meteorological Research Institute of Jilin Province*)

Abstract

Urea has been used in our country as ice nucleant in cloud seeding for more than ten years. In order to evaluate its effects in the field experiments, the threshold temperature and the acting ratio in ice nucleation of urea particles and the frozen temperatures in saturated solution droplets of urea were measured in this experiment. The results are discussed here.