

张景红,孙海燕,曲金华,等. 新型暖云催化剂吸湿性能试验研究[J]. 干旱气象,2019,37(1):153-158, [ZHANG Jinghong, SUN Haiyan, QU Jinhua, et al. Test Research on the Water Absorption Properties of New Warm Cloud Seeding Catalyst[J]. Journal of Arid Meteorology, 2019, 37(1): 153-158], DOI:10.11755/j.issn.1006-7639(2019)-01-0153

新型暖云催化剂吸湿性能试验研究

张景红^{1,3,4}, 孙海燕^{1,3}, 曲金华^{2,4},
赵金涛^{1,3}, 苏杭^{1,3}

(1. 吉林省人工影响天气办公室,吉林 长春 130062;2. 吉林省气象局,吉林 长春 130062;
3. 中国气象局吉林省人民政府人工影响天气联合开放实验室,吉林 长春 130062;
4. 河北省气象与生态环境重点实验室,河北 石家庄 050021)

摘要:针对我国暖云催化剂的实际需求优选出一种硅铝酸盐化合物,并对这种暖云催化剂的吸湿能力、吸湿速度和放热能力进行对比性试验分析。结果表明,该暖云催化剂在吸湿能力和吸水速度上优于以往使用的水泥、食盐、硅藻土、尿素等材料,平均吸水量达到 $217.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸湿速度比其他催化剂高出 1~2 个数量级,吸湿性能优于以往催化剂,并且具有较好的放热能力,有望成为性能良好的暖云催化剂。该暖云催化剂成分接近土壤成分,不含重金属和有机物,对环境没有任何危害。

关键词:暖云催化剂;吸水能力;吸水速度;放热能力

文章编号:1006-7639(2019)01-0153-06 DOI:10.11755/j.issn.1006-7639(2019)-01-0153

中图分类号:P481

文献标志码:A

引言

我国从 1958 年开始人工增雨试验,目前人工增雨已经初具规模^[1-2]。人工增雨作业需要播撒催化剂,催化剂直接影响人工影响天气效果,因此催化剂的研究在人工影响天气领域中是一个关键环节^[3-4]。催化剂催化性能好坏是开展人工影响天气业务和提高科技水平最基本的科学依据。干冰和碘化银是目前国内外认可且催化效果良好的冷云云系增雨催化剂。我国目前普遍使用的是冷云催化剂,仅适合于对符合增雨条件的冷云和混合云冷层催化作业^[5-7],而吸湿性催化剂适用于符合增雨条件的混合云暖层及暖云的催化。在我国北方的夏季和南方,大部分降水云系是暖云和混合云云系,暖云是重要的降水资源。周秀骥等^[8-10]提出了暖云中云滴增长的随机过程理论,建立了我国的暖云降水理论。黄美元等^[11]认为暖云降水中云内有足够多的大云滴是云中形成降水的必要条件;顾震潮等^[12-13]针对浓积云生命史较短的特点首先提出“大颗粒、大剂

量催化暖云”的理论。近年来,许多国家外场作业中采用吸湿性催化剂,南非、墨西哥、印度、泰国等进行的吸湿性催化试验,都得到了降水增强的统计结果^[14]。吸湿性颗粒催化云雨可促进暖雨过程(使云滴群更容易产生雨滴),播撒的吸湿性核增加,可促使降水连续增加,这就是 BOWEN 提出的重力碰并机制^[15]。国内外相继开展了有关暖云催化剂及其性能的试验研究^[16-25],取得了一定的进展。如“十一五”国家科技支撑计划“人工影响天气关键技术与装备研发”项目对暖云焰剂催化剂的研发。房文等^[24]进行的数值模拟试验结果表明,暖云焰剂催化剂燃烧后产生的气溶胶核(吸湿性气溶胶核)对促进降水形成具有重要影响。

目前我国直接播撒入云的暖云催化剂主要有水泥、食盐、硅藻土、尿素等吸湿性材料,但上述暖云催化剂都存在一定的局限性,如氯化钠、氯化钙等吸湿性较好,却有一定的腐蚀性;水泥、矿渣粉等成本低廉,但吸湿性不好^[17-18]。本文

收稿日期:2018-05-06;改回日期:2018-12-09

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1507900)及河北省气象与生态环境重点实验室开放研究基金“人工增雨定量化效果研究评估技术开发”(Z201801Y)共同资助

作者简介:张景红(1967—),女,研究员,主要从事人工影响天气、云降水物理、室内云室实验等研究。E-mail:zhangjh8070@163.com。

通信作者:曲金华(1969—),女,高工,主要从事大气科学、天气等研究。E-mail:759598574@qq.com。

针对 A 型分子筛材料优选出有序微孔材料硅铝酸盐化合物,与水泥、食盐、硅藻土、尿素等以往使用的暖云催化剂进行室内吸湿性能的对比试验研究。

1 性能检测

1.1 试验材料

该新型暖云催化剂为结晶的硅铝酸盐化合物材料,属于 A 型分子筛,立方晶系,微米级材料,颗粒大小可控,具有多孔结构,由 SiO_2 与 Al_2O_3 组成,是硅铝通过氧桥连接组成空旷的骨架且规则的纳米级孔道结构,为有序微孔材料。结构中存在孔径均匀的孔道和排列整齐、内表面积很大的空穴,具有较大的比表面积,其比表面积一般大于

$1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[26-28],本试验中该新型暖云催化剂比表面积约 $300 \sim 700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (硅藻土、食盐、水泥和尿素的比表面积小于 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),孔的尺寸均匀,可以在 $2 \sim 50 \text{ nm}$ 进行调节^[22-24]。其分子筛结构及样品如图 1 所示。材料表面有大量羟基,吸附小分子气体、液体,不同的结构对不同分子吸附能力也不相同,硅铝酸盐微孔材料具有吸附与离子交换能力。

根据暖云催化理论的不同,需要不同尺度大小的粒子。目前应用的水泥、食盐、硅藻土、尿素以及焰剂,其粒子尺度无法控制,该新型材料为多孔结晶硅铝酸盐化合物,与土壤中的矿物质完全相同,且制备该材料能达到尺度可控,可满足暖云催化的实际需要。

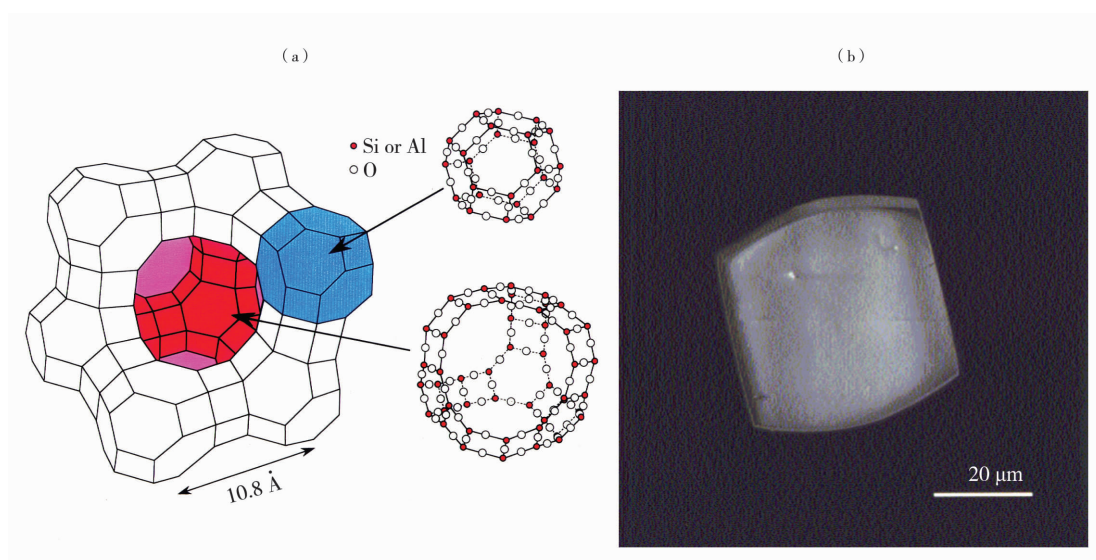


图 1 新型暖云催化剂分子筛结构(a)及样品(b)

Fig. 1 The molecular sieve structure (a) and sample (b) of the new warm cloud seeding catalyst

1.2 性能测试试验

1.2.1 吸湿能力测试试验

将一定待测样品均匀铺在培养皿表面,放入 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中恒温干燥 12 h,称量样品的重量,记为试验前质量。准备一个真空干燥器,保证容器内整体环境中水的分压相同,将饱和 NaCl 溶液置于其中 12 h 使之达到平衡。将从烘箱中取出的待测样品置于真空干燥器中,关闭干燥器的真空阀门,放置 24 h,次日取出,再次进行称量并记录,记为试验后质量。每种样品改变初始质量,平行试验 3 次,计算吸水量和待测样品单位质量吸水量,求出每种样品单位质量吸水量的 3 次测量结果平均值。

1.2.2 吸湿速度测试试验

烘干方法与吸湿能力测试试验同。将一烧杯饱

和 NaCl 溶液,置于真空干燥器中 12 h 使之达到平衡。称重干燥过的培养皿质量,记为 m_1 。加入干燥后的样品,在培养皿内均匀铺成一层,称其总质量记为 m_2 。将盛有样品的培养皿迅速置于干燥器中,开始计时,间隔一定时间称其质量 m_3 。单位质量的吸水量 w 可用下式表示: $w = (m_3 - m_2) / (m_2 - m_1)$ 。

1.2.3 放热能力测试试验

烘干方法与吸湿能力测试试验同。准备一个密闭并且基本绝热可用于测量温度的真空干燥容器,从烘箱中取出待测样品大约 5 g 放入其中使样品降温至 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。再加入预先恒温至 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的清水 100 ml。密封容器,使其充分搅拌。观察温度变化并记录。

三个试验具体试验流程如图 2 所示。

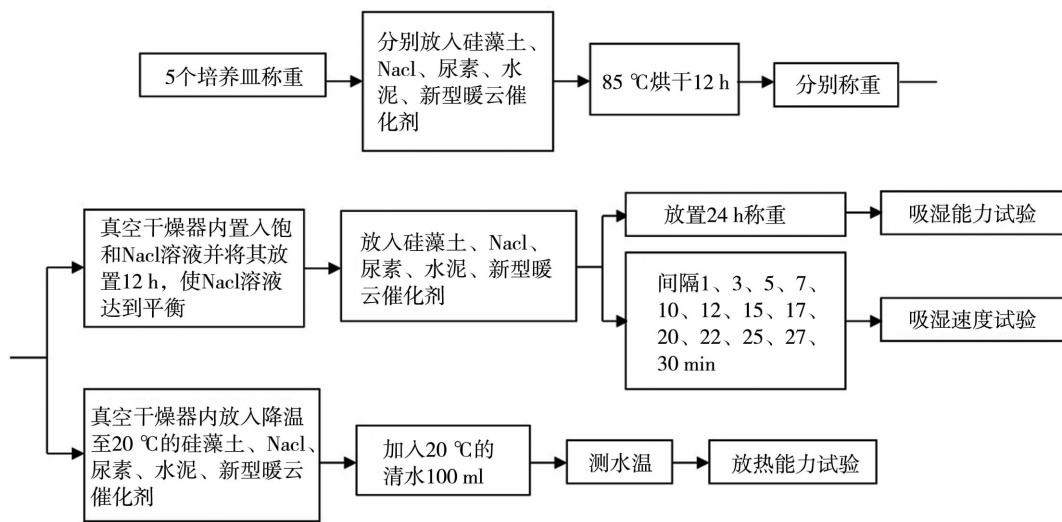


图 2 试验流程图

Fig. 2 Experimental flow chart

2 试验结果

2.1 吸湿能力对比

新型暖云催化剂与目前常用暖云催化剂的吸湿能力测试结果列于表 1。由表 1 可知,新型暖云催化剂具有很好的吸湿性,其吸湿量为 $217.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,比其他常见吸水材料的性能高 2 ~ 3 个数量级。这主

要归因于这类材料孔壁多为阴离子骨架,孔道内存在金属阳离子,这些阳离子可发生离子交换,改变孔道内部尺寸和环境。该材料作为分子筛,表面有大量羟基,具有较强吸附能力,能够吸附大量的小分子气体、液体,如水、甲醇、硫化氢、二氧化碳等。因此具有超强的吸水性能。

表 1 新型暖云催化剂与其他物质吸湿能力结果比较

Tab. 1 Comparison of water absorption capacity between new warm cloud catalysts and other substances

材 料	试验序号	试验前质量/g	试验后质量/g	吸水量/g	单位质量吸水量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	单位质量吸水量 3 次平均/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
硅藻土	1	10.479	10.485	0.006	0.573	0.619
	2	11.951	11.961	0.010	0.837	
	3	17.888	17.896	0.008	0.447	
NaCl	1	39.531	39.536	0.005	0.126	0.136
	2	65.255	65.264	0.009	0.138	
	3	103.140	103.155	0.015	0.145	
尿素	1	14.159	14.160	0.001	0.071	0.124
	2	35.379	35.383	0.004	0.113	
	3	37.120	37.127	0.007	0.189	
水泥	1	17.777	17.860	0.083	4.669	4.34
	2	62.171	62.433	0.262	4.214	
	3	76.398	76.817	0.319	4.176	
新型暖云催化剂	1	1.891	2.306	0.415	219.461	217.2
	2	1.374	1.659	0.285	207.424	
	3	1.675	2.051	0.376	224.478	

2.2 吸湿速度对比

根据前期多次摸索性试验发现:前 7 min 吸湿速度快,7 min 之后基本平稳,因此 7 min 之前间隔 2 min 取样,7 min 之后间隔 2、3 min 交替测试。将几种样品分别在间隔 1、3、5、7、10、12、15、17、20、22、25、27、30 min 内的测试数据进行统计,结果如图 3 所示。可以看出,其他常见吸水材料在短时间内(7 min 内)即达到饱和,新型催化材料达到饱和时间略长一些(12 min 左右),在相同时间内,该材料吸水量更大,吸收相同水量情况下,所用时间更短,比其他常见吸水材料的吸湿速度快。

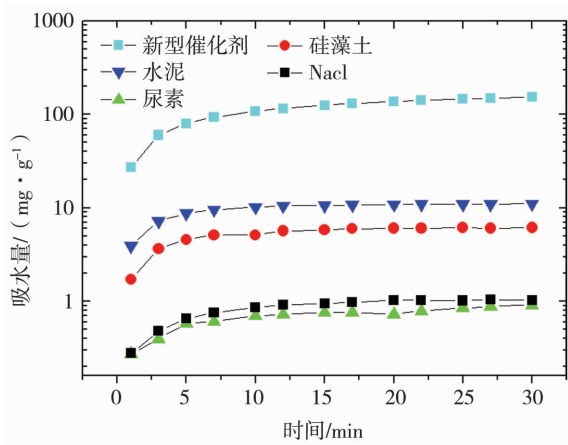


图 3 新型暖云催化剂与其他物质吸湿速度测试结果比较

Fig. 3 Comparison of water absorption velocity between new warm cloud catalysts and other substances

2.3 放热能力对比

表 2 列出了新型暖云催化剂与其他物质放热能力对比结果。由表 2 可知,新型暖云催化剂具有很好的遇水放热性质。每克可以使 100 ml 水的温度升高 0.459 °C,明显高于其他材料。这主要是由于新型暖云催化剂在吸附水过程中,水分子与亲水官能团间相互作用,放出大量热量,这种放热性,可能对云中上升气流有所影响,从而可以更好地维持暖云降水机制,达到人工影响天气的作用。

3 硅铝酸盐化合物材料作为暖云催化剂用于人工影响天气的可行性

硅铝酸盐化合物材料高的比表面积和表面大量亲水基团使纳米孔材料具有良好的吸水汽性能,不同的结构与组成的分子筛可以使水汽在材料表面凝聚;纳米孔材料在吸附水过程中,水分子与亲水官能团间相互作用,放出大量热量,促进周围的空气发生对流,改变大气中水的存在环境,达到人工影响天气的效果。

该材料吸湿性能明显优于以往常见的暖云催化剂硅藻土、食盐、水泥和尿素,该材料尺度可控,可满足暖云催化的实际需要,具备了作为吸湿性暖云催化剂的基本条件。

暖云催化播撒吸湿性催化剂,根据周秀骥^[9]“暖云降水微观物理机制的统计理论”阐明,暖云只有形成大云滴后,随着云中湍流加速起伏、碰并和云

表 2 新型暖云催化剂与其他物质放热能力比较

Tab. 2 Comparison of exothermic capacity between new warm cloud catalysts and other substances

材 料	质量/g	加水后温度/°C	温度差/°C	温度改变/(°C · 10 ⁻² g ⁻¹ · ml ⁻¹)
硅藻土	5.007	20.5	0.5	0.0999
NaCl	5.125	20.4	0.4	0.0780
尿素	5.014	18.2	-1.8	-0.359
水泥	5.008	20.6	0.6	0.120
新型暖云催化剂	5.007	22.5	2.3	0.459

滴浓度起伏下碰并,引起比凝结增长快得多的碰并增长,才能形成或增加降水^[29]。

4 结 论

(1) 硅铝酸盐化合物材料不含重金属和有机物,成分接近土壤成分。在人工影响天气领域用于暖云增雨具有较好的应用前景。

(2) 硅铝酸盐化合物材料吸湿性能较好,在吸

湿水汽性能、吸湿速度和放热性等方面优于目前用于暖云催化的硅藻土、食盐、尿素和水泥等物质,具备作为吸湿性暖云催化剂的基本条件。

(3) 硅铝酸盐化合物材料有望成为新一代暖云催化剂,但需要今后开展更多的试验完善其性能,同时结合外场试验开展催化效果评估。

参考文献:

[1] 周跃武,俞亚勋. 译. 人工影响天气——未来的景象[J]. 干旱

- 气象,2004,22(3):83-89.
- [2] 张良,王式功,尚可政,等. 中国人工增雨研究进展[J]. 干旱气象,2006,24(4):73-81.
- [3] 郑国光,陈跃,王鹏飞,等. 人工影响天气研究问题[M]. 北京:气象出版社,2005:20-21.
- [4] 苏正军,张纪淮,关立友,等. 成冰核率检测方法和标准的分析与讨论[C]//中国气象学会2004年年会论文集. 北京:气象出版社,2004:6-11.
- [5] 金华,何晖,张蕃. 一次对流性降水过程中人工催化部位的选择[J]. 干旱气象,2008,26(1):52-56.
- [6] MARCOLLI C, NAGARE B, WELTI A. Ice nucleation efficiency of AgI: review and new insights[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016,16(14):8915-8937.
- [7] BELOSI F, PIAZZA M, NICOSIA A, et al. Influence of supersaturation on the concentration of ice nucleating particles[J]. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 2018,70(1):1-10.
- [8] 周秀骥. 暖云降水微物理机制的统计理论[J]. 气象学报, 1963,33(1):97-107.
- [9] 周秀骥. 暖云降水微物理机制的研究[M]. 北京:科学出版社, 1964.
- [10] 周秀骥,陶善昌,姚克亚. 高等大气物理学[M]. 北京:气象出版社,1991:382-388.
- [11] 黄美元,何珍珍,沈之来. 暖性层积云中中大云滴分布特征[J]. 气象学报,1983,41(3):358-364.
- [12] 顾震潮,陈炎涓,徐乃璋,等. 南岳云雾降水物理观测(1960年3-8月)结果的初步分析[M]//我国云雾降水微物理特征问题. 北京:科学出版社,1962:2-21.
- [13] 顾震潮,王尧奇,温景嵩,等. 对流性暖云人工降水作业中撒药部位与撒药颗粒对撒布效率影响的初步理论研究[M]//开拓奉献科技楷模——纪念著名大气科学家顾震潮. 北京:气象出版社,2006:264-288.
- [14] 卢炯,袁冬梅. 人工影响暖云过程吸湿性催化研究[J]. 气象与环境科学,2008,31(1):80-84.
- [15] BOWEN E G. A new method of stimulating convective clouds to produce rain and hail[J]. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 1952,78(335):37-45.
- [16] KUNKEL B A, SILVERMAN B A. A comparison of the warm fog clearing capabilities of some hygroscopic materials[J]. Journal of Applied Meteorology, 1970,9(4):634-638.
- [17] 王伟民,卢伟,黄培强. 几种消暖云(雾)催化剂性能的实验研究[J]. 气象科学,2000,20(4):478-485.
- [18] 李炎辉,黄涛,张霞. 几种新的暖云催化剂的室内实验简况[J]. 气象,1982,8(11):35-37.
- [19] 高建秋,王广和,关立友,等. 新型消雾催化剂与传统吸湿性催化剂消雾性能的室内对比试验[J]. 干旱气象,2008,26(2):67-73.
- [20] 杨绍忠,陈跃. 一种纳米纯 AgI 气溶胶的制备方法及其成冰核活性的检测[J]. 气象,2018,44(3):442-448.
- [21] 张景红,王艳萍,管丽丽,等. 人工影响天气新型催化剂制备方法研究[J]. 气象灾害防御,2015,22(4):18-20.
- [22] 党娟,苏正军,房文,等. 几种粉末型吸湿性催化剂的试验研究[J]. 气象科技,2017,45(2):398-404.
- [23] 何媛,黄彦彬,李春鸾,等. 海南省暖云烟炉设置及人工增雨作业条件分析[J]. 气象科技,2016,44(6):1043-1052.
- [24] 房文,郑国光. 巨核对暖云降水影响的模拟研究[J]. 大气科学,2011,35(5):938-944.
- [25] 苏正军,郑国光,鄯大雄. 吸湿性物质催化云雨的研究进展[J]. 高原气象,2009,28(1):227-232.
- [26] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature, 1992,359:710-712.
- [27] ZHAO D Y, FENG J L, HUO Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998,279(5350):548-552.
- [28] CONMA A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. Chem Rev, 1997,97(6):2373-2420.
- [29] 陈添宇,李照荣,李荣庆. 甘肃省人工增雨(雪)工作发展的思考[J]. 干旱气象,2003,21(4):89-92.

Test Research on the Water Absorption Properties of New Warm Cloud Seeding Catalyst

ZHANG Jinghong^{1,3,4}, SUN Haiyan^{1,3}, QU Jinhua^{2,4},

ZHAO Jintao^{1,3}, SU Hang^{1,3}

(1. *Jilin Weather Modification Office, Changchun 130062, China;*

2. *Jilin Meteorological Bureau, Changchun 130062, China;*

3. *Joint Open Laboratory for Weather Modification of Chinese Meteorological Administration
and People's Government of Jilin Province, Changchun 130062, China;*

4. *Key Laboratory of Meteorology and Ecological Environment of Hebei Province, Shijiazhuang 050021, China)*

Abstract: A new warm cloud catalyst comprising compounds with aluminosilicate optimized was developed according to the actual demand of warm cloud catalyst and its water absorption capacity, water absorption velocity and exothermic capacity were tested. The results show that the warm cloud catalyst was superior to cement, salt, diatomaceous earth and urea, etc in water absorption capacity and water absorption velocity, its average water absorption content reached $217.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and its water absorption velocity was 1–2 orders of magnitude higher than other catalysts. Its water absorption capacity was better than that of previous catalysts and its exothermic ability was better. And above all properties make it possible to be a better warm cloud seeding catalyst. The composition of the warm cloud catalyst was close to that of the soil and it does not contain heavy metals or organic compounds, so it was not harmful to the environment.

Key words: warm cloud catalyst; water absorption capacity; water absorption velocity; exothermic capacity

(上接第 133 页)

Variation Characteristics of Spring Maize Water Requirement and Water Deficit in Different Growth Stages in Shenyang

MU Chenying^{1,2}, LIANG Hong¹, JI Ruipeng², XU Quanhui¹,

ZHOU Xiaoyu³, SUI Dong¹, ZHAO Feng⁴, GAO Tong¹

(1. *Shenyang Meteorological Bureau of Liaoning Province, Shenyang 110168, China;*

2. *Institute of Atmospheric Environment, CMA, Shenyang 110016, China;*

3. *Regional Climate Center of Shenyang, Shenyang 110166, China;*

4. *Sujiatun Meteorological Station of Shenyang in Liaoning Province, Shenyang 110101, China)*

Abstract: Based on the maize observational data and meteorological data from 5 meteorological observation stations in Shenyang of Liaoning Province during 1960–2016, the water requirement and effective precipitation in spring maize growing season and different growth stages were estimated. Further, the crop water surplus deficit index (CWSDI) at each growth stages of spring maize were calculated and analyzed in the study area. The results show that the effective precipitation during the whole growing period and different growth stages of spring maize decreased from 1960 to 2016 except the period from sowing to emergence, emergence to seven leaf and jointing to tasseling. The water requirement at each growth stage declined over the past 57 years. The water deficit decreased during the whole growing period, especially at growth stage of jointing to tasseling over the past 57 years, followed by the periods from sowing to emergence and emergence to seven leaf. There was a significant north–south difference about effective precipitation which generally increased from north to south, but the water requirement was high in the north and low in the south. Besides, the northern region was the high area of water deficit. Comparing the water deficit at different growth stages of spring maize, it was found that the most serious water deficit occurred at the growth stage of jointing to tasseling.

Key words: spring maize; water requirement; water deficit; effective precipitation