

32. Production photochimique de l'ozone; rendements énergétiques en ozone de lampes à vapeur de mercure agissant sur l'oxygène ou l'air

par E. Briner, A. Münzhuber et M. Ricca

Dédié à Monsieur le Professeur W. KUHN à l'occasion de son 60^e anniversaire

(15 XII 58)

En de précédents mémoires¹⁾²⁾³⁾⁴⁾, la production photochimique de l'ozone a été étudiée sous différents aspects théoriques et pratiques. En particulier, on s'est occupé de cette production au moyen de lampes à vapeur de Hg à parois de quartz. D'après les résultats obtenus alors, les rendements, rapportés à l'énergie consommée par les lampes, sont minimes, ceci pour les raisons suivantes:

Les radiations productrices d'ozone comportent des longueurs d'onde inférieures à 2100 Å¹⁾²⁾³⁾. Or, dans le spectre complet de l'arc de Hg ces radiations ne représentent qu'une partie relativement faible de l'énergie lumineuse émise par les lampes, et, dans les lampes à Hg à parois de quartz, seules sont pratiquement actives pour la production d'ozone les radiations 1850, 1941, 1971 et 2000 Å³⁾. De plus, les lampes à vapeur de Hg dissipent toujours une part importante de leur énergie sous forme de chaleur; d'où abaissement du rendement par suite de la destruction thermique d'une fraction de l'ozone formé.

D'autre part, s'il s'agit d'améliorer le rendement énergétique, il y a lieu de prendre en considération l'absorption des radiations actives par les parois de quartz interposées. Celles-ci retiennent en effet une proportion des radiations en-dessous de 2200 Å d'autant plus élevée que leur longueur d'onde est plus faible. Cette diminution affectera donc particulièrement la radiation 1850 Å, qui est la plus intense, mais aussi celle de plus courte longueur d'onde, des radiations productrices d'ozone qui sortent d'une paroi de quartz.

Nous rappellerons d'abord deux groupes d'essais antérieurs²⁾. 1° Ozonation à la température ordinaire d'oxygène gazeux. Lampe de type rectiligne, de 7 W, fonctionnant à l'intérieur d'un appareil de quartz transparent, qui comprend un tube entouré d'un manchon de parois distantes de 1 mm environ. Le courant de O₂ circule dans le manchon à un débit mesuré.

Le rendement énergétique augmente avec le débit et passe de 0,30 g O₃/kWh pour 7,5 l/h à 0,44 g O₃/kWh pour 60 l/h. Cette augmentation est due d'abord à l'effet réfrigérant du courant gazeux et ensuite au fait qu'avec l'accroissement du débit les molécules d'ozone formées échappent d'autant mieux aux actions destructives photochimiques et thermiques; ces dernières agissent d'une façon plus particulièrement intense, car la paroi extérieure de la lampe est à une faible distance (2 à 3 mm) de la paroi intérieure du manchon. Ainsi il y a deux parois de quartz de 1 mm environ interposées sur le trajet des radiations, celle de la lampe et celle du manchon.

2° Ozonation d'oxygène liquide contenu dans une éprouvette DEWAR en quartz transparent, diamètre intérieur 18 mm¹⁾³⁾. Dans ces conditions, la couche d'oxygène absorbe pratiquement toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à 2600 Å, donc l'ensemble des radiations productives d'ozone. De plus, à ces basses températures (-183°), la destruction thermique de l'ozone

¹⁾ E. BRINER & H. KARBASSI, *Helv.* **28**, 1014 (1945).

²⁾ A. MÜNZHUBER & E. BRINER, *Helv.* **38**, 1977 (1955).

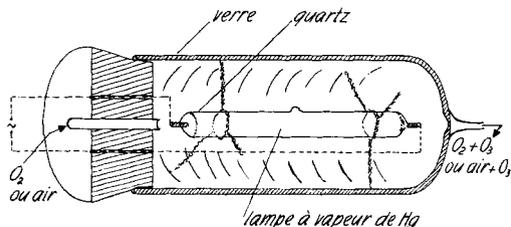
³⁾ E. BRINER & A. MÜNZHUBER, *Helv.* **38**, 1994 (1955).

⁴⁾ E. BRINER & A. MÜNZHUBER, *C. r. hebdom. Acad. Sci.* **242**, 590 et 1829 (1955).

est supprimée. Grâce à ces avantages le rendement a été porté à 3,2 g O₃/kWh dans l'essai le meilleur: lampe de 450 W agissant à une distance de 20 mm de l'éprouvette DEWAR. Ici les radiations ont eu à traverser 3 parois de quartz de 1 mm d'épaisseur: celle de la lampe et les deux de l'éprouvette DEWAR.

Nouveaux essais. Ils ont consisté à faire fonctionner la lampe à l'intérieur d'un large cylindre de verre parcouru par le gaz (oxygène ou air); les radiations traversent alors une couche relativement épaisse de gaz, si bien que seule une faible proportion des radiations échappent à l'absorption par les molécules d'oxygène. Comme dans le groupe d'essais 1°, plus le courant gazeux est rapide, mieux les molécules d'ozone seront soustraites aux actions destructives mentionnés plus haut. Enfin, autre avantage sur les essais précédents, les radiations n'ont plus à traverser qu'une paroi de quartz, celle de la lampe.

Dans notre appareil (voir fig.) le tube cylindrique (long. 360 mm, diam. intérieur 56 mm) est fermé par un bouchon en plastique inattaquable par l'ozone et traversé par les fils d'amenée et de départ du courant. Celui-ci comporte, à son régime, une tension de 40 V et une intensité de 0,325 A, soit 13 VA. Mesurée au wattmètre, la puissance oscille entre 12 et 13 W; pour les calculs nous avons adopté la puissance de 13 W. Le débit du gaz est mesuré par un anémomètre du type rotamètre, intercalé dans le circuit avant l'appareil.



Pour la récupération et le dosage de l'ozone nous avons fait passer le gaz sortant de l'appareil, dans un barboteur à pipe frittée contenant la solution aqueuse de KI, puis dans un flacon laveur ordinaire; ce dernier est destiné à retenir, dans la solution de KI, l'ozone, toujours en faibles proportions, qui échappe à l'absorption par le barboteur. Des essais de contrôle nous ont montré que, dans les limites des débits auxquels nous avons opéré, nous obtenions les mêmes résultats qu'en ayant recours à la condensation de l'ozone à la température de l'oxygène liquide, méthode pratiquée auparavant⁵⁾.

Ci-après deux séries de résultats obtenus ainsi et concernant l'action des radiations sur l'oxygène et sur l'air:

Débit en l/h	24	50	70	90	120
Rendement en g O ₃ /kWh (O ₂) . .	4,4	6,5	7,3	7,5	7,9
Rendement en g O ₃ /kWh (air) . .		2,6	2,8	3,0	

Comme on le voit, les rendements atteints avec l'oxygène sont plus de 10 fois supérieurs à ceux obtenus dans le groupe d'essais 1° à débit égal d'oxygène gazeux, et plus élevé aussi que le meilleur résultat (3,2 g/kWh) des essais 2° sur l'oxygène liquide. Les rendements dépasseront encore 7,9 g O₃/kWh, à des débits au-dessus de 120 l/h d'oxygène gazeux.

En passant de l'oxygène à l'air, les rendements, à débit égal, sont réduits d'un peu plus de la moitié; c'est le cas d'ailleurs aussi dans la production de l'ozone au moyen de l'effluve électrique.

⁵⁾ M. RICCA & E. BRINER, *Helv.* **38**, 329 (1955); E. BRINER & M. RICCA, *ibid.* **38**, 340 (1955).

Remarques générales. Bien que les rendements de production de l'ozone par la lampe à vapeur de Hg à parois de quartz aient été notablement améliorés dans nos essais, ils ne peuvent que rester très faibles en valeur absolue, pour les raisons rappelées plus haut. Leur ordre de grandeur est ainsi de beaucoup inférieure à celui qui caractérise la méthode de l'effluve électrique⁶⁾.

Le mode de production de l'ozone au moyen de la lampe à vapeur de Hg à parois de quartz se distingue complètement de celui qui est à l'origine photochimique de l'ozone atmosphérique. En employant la lampe, ce sont les quatre radiations de l'arc de Hg, 1850, 1941, 1971 et 2000 Å qui pratiquement produisent tout l'ozone³⁾. Les mécanismes rendant compte de l'acte photochimique initial sont fondés sur l'activation des molécules d'oxygène simples ou doubles⁷⁾.

Quant à la formation photochimique de l'ozone atmosphérique, elle est due aux radiations de courte longueur d'onde (inférieure à 1750 Å), parvenant dans la haute atmosphère. Ces radiations sont capables de dissocier la molécule O₂ en un atome normal et un atome activé (à l'état ¹D), ce qui constitue précisément l'acte photochimique initial⁷⁾.

Au sujet de l'action de l'abaissement de température sur la production photochimique de l'ozone, de nombreuses constatations, notamment celles faites dans les présentes recherches, nous conduisent à admettre qu'elle n'intervient pas dans l'acte photochimique initial, mais qu'elle contribue avant tout à diminuer la destruction thermique de l'ozone formé photochimiquement; ce qui augmente naturellement beaucoup le rendement.

RÉSUMÉ

En faisant circuler autour d'une lampe à vapeur de Hg à parois de quartz une couche suffisamment épaisse d'oxygène ou d'air, on améliore notablement les rendements énergétiques de production d'ozone. Ces rendements restent néanmoins de beaucoup inférieurs à ceux atteints lorsqu'on emploie l'effluve électrique.

On a relevé la différence entre les modes de production photochimique de l'ozone au moyen de la lampe à vapeur de Hg à parois de quartz et celui de l'ozone atmosphérique.

L'abaissement de la température intervient favorablement sur le rendement de production d'ozone par la lampe à vapeur de Hg, surtout par le fait que ce mode diminue fortement la proportion d'ozone détruite thermiquement.

Nous remercions Monsieur le Professeur B. Susz, Directeur du Laboratoire de Chimie physique, des grandes facilités qu'il nous a accordées dans nos recherches expérimentales.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève

⁶⁾ Dernièrement on est parvenu à porter ce rendement à près de 300 g O₃/kWh; M. RICCA & E. BRINER, *Helv.* **38**, 329 (1955); E. BRINER & M. RICCA, *Helv.* **38**, 340 (1955).

⁷⁾ Littérature du sujet, voir mémoires ¹⁾²⁾³⁾⁴⁾.