

VZNIK OXIDOV DUSÍKA A ICH VPLYV NA ROZPAD OZÓNOVEJ VRSTVY

PETER HORBAJ

Hutnícka fakulta, Technická univerzita, Kováčská 17,
040 01 Košice, Slovenská republika

Došlo dňa 1.IV.1997

Obsah

1. Úvod
2. Mechanizmus tvorby oxidov dusíka
 - 2.1. Oxid dusný - N_2O
 - 2.1.1 Mechanizmus vzniku N_2O z dusíka viazaného v palive
 - 2.2. Oxid dusnatý - NO
 - 2.2.1. Mechanizmus vzniku termických oxidov dusíka
 - 2.2.2. Mechanizmus vzniku rýchlych oxidov dusíka
 - 2.3. Oxid dusičitý - NO_2
 - 2.3.1. Mechanizmus vzniku oxidu dusičitého
3. Chemizmus vzniku a rozpadu stratosférického ozónu
 - 3.1. Vodíkový cyklus rozpadu ozónu
 - 3.2. Dusíkový cyklus rozpadu ozónu
 - 3.3. Chlórový cyklus rozpadu ozónu
4. Význam stratosférického ozónu
5. Záver

1. Úvod

Oxidy dusíka sa obyčajne klasifikujú v závislosti na stupni oxidácie dusíka. Celkom poznáme nasledujúce oxidy dusíka¹:

- oxid dusný - N_2O ,
- oxid dusnatý - NO ,
- oxid dusitý - NO_2 ,
- dioxid dusičitý - NO_2 ,
- tetraoxid dusičitý - NO_4 ,
- pentaoxid dusičitý - NO_5 .

Dôležitú úlohu v probléme ochrany ovzdušia majú hlavne N_2O , NO a NO_2 , sumárne nazývané NO_x . O dôležitosti týchto oxidov dusíka bolo publikovaných veľa prác, z ktorých je treba napr. spomenúť^{2,3,4}. Koncentrácia N_2O sa zvyšuje v rozsahu 0,18 až 0,26 % ročne, pričom za hlavný zdroj N_2O je považované spaľovanie pevného paliva. Oxid dusnatý je máloaktívny plyn v porovnaní s nebezpečným oxidom dusičitým. Dôležitosť týchto oxidov je tiež daná narastajúcim množstvom a ich nebezpečenstvom pre ľudí (rakovina) i životné prostredie (kyslé dažde, ozónová diera⁵).

Ozón, trojatómová molekula kyslíka, je prirodzenou súčasťou našej atmosféry. Celkové množstvo O_3 nad zemským povrchom sa udáva v Dobsonových jednotkách (Dobson Units - D.U.) pričom jedna D.U. je definovaná ako hrúbka 10^{-5} m vrstvy ozónu pri štandardných podmienkach. Inými slovami hodnota celkového ozónu 100 D.U. odpovedá pri štandardných podmienkach vrstve ozónu o hrúbke 1 mm.

Keďže SR a ostatné postkomunistické krajiny boli jednými z najväčších znečisťovateľov životného prostredia z hľadiska NO_x , SO_x , CO_x i ďalších emisií, je potrebné venovať týmto látkam a ich odstraňovaniu náležitú pozornosť. Iné miesto ako Zem, totiž ľudia na obývanie nemajú.

2. Mechanizmus tvorby oxidov dusíka

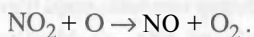
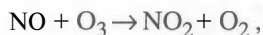
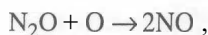
2.1. Oxid dusný - N_2O

Oxid dusný spôsobuje skleníkový efekt a zároveň spôsobuje narušovanie ozónovej vrstvy v atmosfére. Zistena nerovnováha v koncentráciách ozónu v stratosfére je pripisovaná reakciám ozónu s ClO_x , HO_x a NO_x .

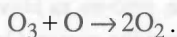
Vznik NO_x ($NO + NO_2$) v stratosfére nebol jednoznačne stanovený. NO_x z troposféry neprechádza do stratosféry, pretože je takmer úplne oxidovaný na NO_2 a vodou je odstránený ako zložka kyslého dažďa.

Určitá časť NO_x v stratosfére je spôsobená emisiami zo spalín nadzvukových lietadiel. V súčasnosti bol zistený ďalší potencionálny zdroj NO_x v stratosfére. Oxid dusný z troposféry prechádza do stratosféry, kde reaguje s ato-

márnym kyslíkom za vzniku NO. Takto vzniknutý NO reaguje s ozónom za súčasného vzniku NO₂ (cit. ³).



Výsledná reakcia teda je:



Priemerná životnosť N₂O v atmosfére je veľmi veľká, približne 150 rokov. Zníženie koncentrácie N₂O je možné buď pôsobením ultrafialového žiarenia, alebo atómového kyslíka, ktoré sa v atmosfére vyskytujú v zanedbateľných množstvách. Potenciálny jav spôsobujúci celkové prehrievanie zemskej atmosféry je pripisovaný nárastu koncentrácie CO₂ v troposfére. Halogénuhlovodíky, CH₄ a N₂O sú plyny, ktoré môžu zvýšiť účinok CO₂ a katastroficky ovplyvniť podnebie. Bola zistená existencia významného zdroja N₂O. Dôkazom toho sú merané hodnoty koncentrácie N₂O, ktoré rastú v rozmedzí 0,2 ÷ 0,9 % ročne, čo odpovedá ročnému nárastu 6.10⁻⁴ ppm. Stredná koncentrácia N₂O v troposfére v roku 1989 predstavovala 0,33 ppm (cit. ³). Hlavnými zdrojmi N₂O sú nitrifikácia a denitrifikácia amoniakálnych a dusičnanových hnojív v pôde, spaľovanie biomasy a spaľovanie fosílnych palív. Hnojivá a spaľovanie biomasy prispievajú najväčšou mierou k tvorbe N₂O. Aj napriek tejto skutočnosti je potrebné brať do úvahy i spaľovanie fosílnych palív.

Existujú dôkazy tvorby termického N₂O v spaľovacích systémoch, ktoré sú analogické mechanizmu tvorby NO podľa Zeldoviča⁷. Experimentálne bolo zistené, že priemyselné spaliny z plyných palív produkujú zanedbateľné množstvo N₂O. Avšak celkové merania N₂O v oblastiach, kde sa spaľuje práškové uhlie ukazujú, že spaľovanie práškového uhlia patrí k významným zdrojom N₂O. Na základe týchto meraní bolo stanovené, že N₂O sa vytvára hlavne z dusíka, ktorý je viazaný v palive.

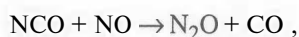
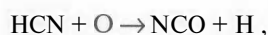
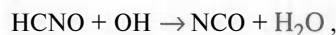
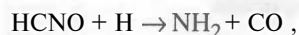
2.7.7. Mechanizmus vzniku N₂O z dusíka viazaného v palive

Hmotnostný obsah dusíka v uhlí je zvyčajne v rozsahu 0,5 ÷ 2,0 %. Najčastejšie sa dusík v štruktúre uhlia vyskytuje vo forme heterocyklických aromatických zlúčenín. Tieto

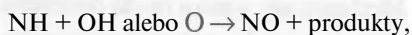
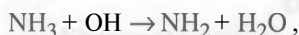
zlúčeniny sa rozkladajú v zóne plameňa a z prchavín vytvárajú HCN v plynnej fáze. Oxidácia HCN spôsobuje tvorbu značného podielu NO_x pri neriadenej spaľovaní uhlia^{2,4,6}.

Priebeh reakcií bol modelovaný podľa nasledujúceho mechanizmu:

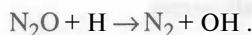
HCN reakcie:



NH₃ reakcie:



N₂O deštrukcia:



Analýza ukázala, že pri všetkých teplotách za prítomnosti HCN a NH₃ prebiehajú reakcie, ktoré vytvárajú NO a N₂ v pomere, ktorý je závislý na teplotnom režime, napr. pri teplote vyššej ako 1425 °C, získané výsledky ukázali³, že prevláda tvorba NO spôsobená vysokou koncentráciou O a OH. Je možné očakávať, že N₂O by bol rýchlo odstránený reakciou s atómami H. Bol zistený interval teplôt od 875 do 1125 °C, kde tvorba N₂O by prevládala v porovnaní s NO z HCN. V tomto intervale teplôt nedochádzalo k premene NH₃ na N₂O (v experimente bol použitý NH₃). Pod týmto teplotným intervalom zanedbateľné koncentrácie spôsobujú, že iba malá časť HCN sa mení na NO a N₂O a zároveň spôsobujú pretrvávajúce HCN v plynnej fáze a potenciálnu priamu emisiu HCN.

2.2. Oxid dusnatý - NO

Oxid dusnatý je máloaktívny, z chemického hľadiska bezfarebný plyn, bez výrazného zápachu, zle sa rozpúšťajúci vo vode. So zvyšujúcou sa teplotou sa jeho rozpustnosť znižuje. Väčšina autorov^{1,6}, tvrdí, že pri dostatočnej presnosti sa dá uvažovať s úplnou premenou NO na NO₂ v závislosti na niektorých atmosferických parametroch.

Z hľadiska vzniku NO môžeme rozlíšiť dva rozdielne zdroje dusíka:

- molekulárny dusík N₂, ktorý je do spaľovacieho procesu privádzaný prostredníctvom spaľovacieho vzduchu a dusíka v palive,
- organické zlúčeniny dusíka, označované ako NX (X predstavuje napr. uhlík, alebo vodík). S takýmito zlúčeninami sa stretáme napr. u uhlia a mazutu.

NO sa môže z týchto zdrojov vytvoriť tromi rozdielnymi mechanizmami. Schematicky sú tieto mechanizmy znázornené vo schémati 1 (cit. ⁵).



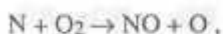
Schéma 1. Mechanizmy vzniku NO

2.2.1. Mechanizmus vzniku termických oxidov dusíka

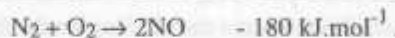
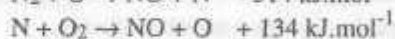
V klasickej práci⁷ autori predstavili tepelnú podstatu reakcie oxidácie molekulárneho dusíka a sledovali reťazový mechanizmus reakcie tvorby oxidu dusnatého, v ktorom rozhodujúca úloha je prisudzovaná atomárnemu kyslíku:



reťaz



Tepelné zafarbenie reakcií vzniku termických NO je nasledovné⁵:



Zo získaných výsledkov vyplynulo, že množstvo vytvoreného termického oxidu dusnatého nezávisí na kinetike spaľovania, ale reakcie vzniku prebehnú po ukončení procesu horenia, keď zvýšenie teploty spôsobuje disociáciu molekulárneho kyslíka:



Vznik termických NO je závislý na teplote. Reakcia vzniku začne intenzívne prebiehať nad teplotou 1300 °C a zvyčajne v oblasti maximálnej teploty plameňa.

Podľa tejto teórie hlavná časť NO vzniká v reakčnej zóne plameňa. Skutočne nájdené koncentrácie NO sú vždy nižšie než to odpovedá termodynamickej rovnováhe (táto sa nestačí ustáliť). Pretože tieto oxidy dusíka vznikajú v oblasti maximálnej teploty plameňa, bývajú označené ako „termické NO“⁸.

2.2.2. Mechanizmus vzniku rýchlych oxidov dusíka

Vyššie popísaný mechanizmus vzniku NO popisuje homogénny proces prebiehajúci v zóne za frontom plameňa po ukončení procesu spaľovania predzmiešanej zmesi pri súčiniteli prebytku vzduchu $m = 1,0$. Fenimore v práci⁹ doplnil Zel'dovičove výskumy o poznatok odlišného vzniku oxidov dusíka, ako ho Zel'dovič popísal v literatúre⁷.

Podľa experimentov popísaných⁹ sa koncentrácie NO zvyšujú, počínajúc určením momentu odpovedajúcemu mechanizmu⁷, avšak lineárna extrapolácia závislosti koncentrácií NO na čas zo začiatku súradníc ukázala, že vo fronte plameňa uhľovodíkov počas celého krátkeho medziasu sa vytvára NO iným mechanizmom ako popísal Zel'dovič. V práci⁹ bol vyjadrený predpoklad o existencii nasledujúcich reakcií v zóne s veľkými koncentraciami horľaviny:



Tieto reakcie prebiehajú dostatočne energicky pri teplo-

tách 1600 K, keď tvorba termických oxidov dusíka prakticky neprebieha naplno. Tento typ oxidu dusnatého bol nazvaný „rýchlym NO“ v súvislosti s tým, že rýchlosť jeho tvorby v úzkej zóne plameňa je veľká. Jeho výskyt bol experimentálne dokázaný v rýchlo ochladzovaných spalinách.

Ďalšie výskumné práce potvrdzujú, že okrem atomárneho dusíka z termického štiepenia molekulárneho dusíka N_2 v oblasti maximálnych teplôt, prebiehajú v medznej vrstve čela plameňa exotermické reakcie, v ktorých molekulárny dusík N_2 reaguje s radikálmi uhľovodíkov, alebo uhlíkom, podľa uvedených rovníc⁵:



Produktom týchto reakcií sú zlúčeniny obsahujúce dusík. Môžeme ich označiť NZ a podotknúť, že majú rovnaký charakter ako organické zlúčeniny (označené ako NX - kap. 2.2.), ktoré sú zdrojom pre vznik palivového NO pri spalovaní.

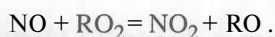
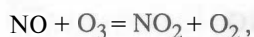
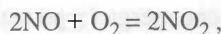
Mechanizmus vzniku rýchlych NO je teda len zvláštnym prípadom mechanizmu palivového NO. Vzniknutý atomárny dusík sa v zóne čela plameňa správa ako organické zlúčeniny vyskytujúce sa v palive. Takto vzniknutý atomárny dusík reaguje s kyslíkom a vznikajú rýchle NO.

Množstvo vzniknutých rýchlych NO je zvyčajne rádovo nižšie ako množstvo termických NO a preto ich podiel v priemyselných spalovacích zariadeniach je zanedbateľný. Tento mechanizmus je podstatne menej závislý na vysokých teplotách a preto určuje minimálnu tvorbu NO v zóne horenia.

2.3. Oxid dusičitý - NO₂

2.3.1. Mechanizmus vzniku oxidu dusičitého

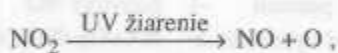
Oxid dusičitý je v porovnaní s oxidom dusnatým oveľa aktívnejší, toxickjší, červenohnedý plyn, ktorý je charakteristický ostrým zápachom kyslej povahy. Ako bolo popísané v predošlom, vzniká oxidáciou NO na NO₂ podľa nasledujúcich reakcií¹:



Prvá reakcia hrá dôležitú úlohu len pri dostatočne vysokých koncentráciách NO, teda pri nízkych koeficientoch turbulentnej difúzie⁵.

Rýchlosť tejto reakcie klesá so znižovaním koncentrácie NO a rýchle sa stáva bezvýznamnou. Ešte menšiu úlohu hrá tretia reakcia, kde prebieha premena NO na NO₂ za pomoci peroxidového radikálu, ktorá má význam iba pri vysokých koncentráciách uhľovodíkových radikálov a pri intenzívnom ultrafialovom žiarení.

Za normálnych podmienok, keď dochádza k intenzívnemu turbulentnému premiešavaniu spalin v atmosfére, má rozhodujúci význam hlavne oxidácia NO ozónom. Táto reakcia prebehne do konca hlavne v miestach výskytu priemyslu a vysokej koncentrovanej dopravy (za využitia všetkého ozónu a hlavne v noci), pričom naopak je tomu v čistých oblastiach, napr. na dedinách. V súčasnosti, ako ukázali mnohé práce, prevláda vo vzduchu NO, ktorého koncentrácia 5 až 10 krát prevyšuje koncentráciu NO₂. Avšak tu je potrebné mať na zreteli i tú skutočnosť, že NO₂ má vysokú pohlcovaciu schopnosť v ultrafialovej oblasti v priebehu dňa, takže pri dostatočne veľkom ultrafialovom žiarení prebiehajú tiež reakcie tvorby ozónu (viď tab. I):



NO₂ vzniká oxidáciou v plameni, v spaľovacom priestore a vo voľnom ovzduší. Jednotlivé mechanizmy sú uvedené v tab. I (cit. ⁸).

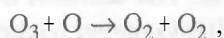
Tabulka I
Mechanizmy vzniku NO₂

Miesto vzniku	Mechanizmus ^a
Odťah spalin	BODENSTEINOV NO + O ₂ → NO ₂ + RO Reakcia s ozónom
Voľné ovzdušie	NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂ NO ₂ + h _v → NO + O O + O ₂ + M → O ₃ + M
Plameň	FENIMOREOV NO + RO ₂ → NO ₂ + RO

^ah_v – fotón; M - molekula plynu; RO₂ – peroxidový radikál

3. Chemizmus vzniku a rozpadu stratosférického ozónu

Základy teórie vzniku a rozkladu ozónu v stratosfére vznikli okolo roku 1930 a sú spojené s prácami anglického fyzika Chapmana. Podľa tejto klasickej teórie je pre vznik O_3 v prvej fáze dôležitá fotodisociácia molekulárneho kyslíka $O_2 + h_\nu \rightarrow O + O$ pri $X < 242,4 \text{ nm}$ (X - vlnová dĺžka). V prítomnosti katalyzátora (symbolické označenie M) potom tieto atómy kyslíka môžu reagovať s molekulami O_2 a vytvárať ozón $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$. K rozpadu O_3 vedú podľa klasickej Chapmanovej teórie nasledujúce reakcie



Na rozdiel od fotodisociácie O_2 prebieha fotodisociácia ozónu aj za účasti viditeľného a blízkeho infračerveného žiarenia. Vo výškach pod 30 km, kam sa už intenzívne ultrafialové žiarenie nedostáva, prevažuje rozpad ozónu nad jeho vznikom. Až po roku 1950 viedlo intenzívne štúdium fotochemických dejov k odhaleniu ďalších katalytických reakcií vedúcich k rozpadu stratosférického ozónu (bol doplnený Chapmanov cyklus).

Schéma týchto reakcií je nasledovná:



Ako katalyzátor pôsobia hlavne NO, H, OH, Cl, Br. Radikály HO_x , NO, ClO_x a BrO_x urýchľujú rozpad ozónu v stratosfére, kde väčšinou vznikajú zo stopových plynov (napr. N_2O , freonov) uvoľňovaných do troposféry, a to prirodzenými procesmi resp. ľudskou činnosťou.

3.1. Vodíkový cyklus rozpadu ozónu

Ako vôbec prvý bol objavený vodíkový cyklus rozpadu ozónu, tzv. HO_x cyklus, ktorý zahŕňa H, OH a HO_2 radikály. Tieto radikály vznikajú v stratosfére predovšetkým z vodnej pary (H_2O), metanu (CH_4) a vodíka H_2 .

Vo výškach nad 40 km pôsobia v úlohe katalyzátora M hlavne OH, avšak vyššie uvedený cyklus je tiež možný za pomoci atómov H.

V spodnej stratosfére vedú k rozpadu O_3 jeho priame reakcie s HO_2 .

3.2. Dusíkový cyklus rozpadu ozónu

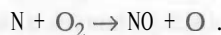
Na ďalší katalytický cyklus rozpadu ozónu, tzv. NO_x cyklus upozornil v roku 1970 Crutzen¹³.

Úlohu M a OM tu zohráva NO a NO_2 . Hlavným zdrojom NO je troposférický oxid dusný N_2O



Ďalším možným zdrojom NO v stratosfére môže byť fotodisociácia molekulárneho dusíka pôsobením UV radiácie vo výškach nad 80 km.

Vytvorené atómy dusíka potom rýchlo reagujú s molekulárnym kyslíkom



Podľa¹⁴ do výšok okolo 35 km je najúčinnjším mechanizmom rozpadu ozónu v stratosfére NO_x cyklus. Hlavným zdrojom NO v stratosfére je troposférický oxid dusný (N_2O). Prirodzenými zdrojmi N_2O sú pôda a povrchové vrstvy morí a oceánov, hlavnými antropogénnymi zdrojmi dusíkaté minerálne hnojivá alebo spalínové vlečky elektrární. Okrem „pozemných“ prirodzených a antropogénnych zdrojov sú oxidy dusíka (hlavne NO) uvoľňované do atmosféry leteckou dopravou a raketami. Značné množstvo oxidov dusíka bolo v minulosti do atmosféry uvoľnené taktiež pri jadrových výbuchoch.

3.3. Chlórový cyklus rozpadu ozónu

V roku 1974 sa objavili prvé práce zaoberajúce sa vplyvom chlóru na stratosférický ozón. V úlohe M a OM tu vystupujú Cl a ClO . Tento cyklus rozpadu ozónu sa označuje ako ClO_x cyklus.

Hlavným zdrojom chlóru v stratosfére sú halogenované uhľovodíky. ClO_x radikály sa z týchto látok uvoľňujú opäť pod vplyvom UV radiácie alebo reakciami s excitovanými atómami kyslíka, popr. s OH radikálmi.

4. Význam stratosférického ozónu

Stratosférický ozón je jedným z najdôležitejších sto-

pových plynov v atmosfére. Hraje veľmi významnú úlohu v radiačnej bilancii stratosféry a tým aj v klíme našej planety a pôsobí zároveň ako prirodzený filter chrániaci život na Zemi pred tzv. biologicky aktívnou zložkou ultrafialového žiarenia Slnka o vlnových dĺžkach 280-320 nm (UV-B zložka).

Slnčné žiarenie prechádzajúce atmosférou je postupne zoslabované. Žiarenie s najkratšími vlnovými dĺžkami 200-242 nm je väčšinou absorbované už vo vyšších vrstvách atmosféry, hlavne molekulárnym a atomárnym kyslíkom¹². Fotodisociácia molekúl kyslíka vedie potom k vytváraniu ozónu. Ozón sám absorbuje radiáciu predovšetkým v oblasti 200-300 nm (tzv. Hartleyov absorpčný pás). Na tento pás naväzuje slabší Hugginsonov pás od 300-360 nm.

Na zemský povrch sa dostáva väčšinou len slnečná radiácia s vlnovými dĺžkami väčšími než 290 nm. Pokles intenzity ultrafialového žiarenia na zemskom povrchu so zmenšujúcou sa vlnovou dĺžkou v okolí prahových hodnôt 290-295 nm je veľmi prudký práve vďaka veľkým absorpčným schopnostiam O₃ pre tieto vlnové dĺžky. Intenzita UV-B radiácie na zemskom povrchu závisí teda značne na stave ozónosféry.

Pretože biologický efekt UV radiácie o vlnovej dĺžke 290 nm je asi 10 000 krát väčší v porovnaní s poškodzovaním živých organizmov radiáciou o vlnovej dĺžke 320 nm, zasluhuje si každý úbytok ozónu značnú pozornosť.

Pokles celkového ozónu v stĺpci atmosféry sa môže na zemskom povrchu prejavovať nelineárnym rastom UV-B radiácie. Napr. pokles celkového ozónu o 2 % môže mať za následok zvýšenie UV-B radiácie o vlnovej dĺžke 297,5 nm o 11 %. Vzrast UV-B radiácie môže negatívne ovplyvniť:

- 1) ľudské zdravie (popáleniny, očné choroby napr. snežná slepota a očný zákal, choroby kože napr. poruchy elasticity a kožné rakoviny, narušenie imunitného systému),
- 2) biosféru na pevninách (pri niektorých hospodárskych plodinách napr. jačmeň, fazuľa, kukurica, zemiaky,... sa väčšie zvýšenie UV-B radiácie prejavuje znížením výnosov),
- 3) morské mikroorganizmy (dnešná úroveň UV-B radiácie dopadajúca na vodný povrch znižuje v jeho blízkosti produkciu biomasy približne o 30 %, navyše morský fytoplankton viaže značné množstvá uhlíka z atmosférického CO₂, čo pri narušení tohoto procesu môže znamenať zosilovanie skleníkového efektu resp. znižovať produkciu kyslíka fytoplanktonu).

5. Záver

Problematika vzniku a odstraňovania oxidov dusíka je v poslednom čase jednou z najčastejšie diskutovaných otázok na mnohých vedeckých pracoviskách resp. na medzinárodných či celosvetových stretnutiach vlád. Dôvodom je ich nebezpečnosť, ktorá zahŕňa vytváranie kyslých dažďov, ovplyvňovanie ozónovej vrstvy či vytváranie skleníkového efektu. K tomu sa úzko viaže tiež otázka zmien obsahu ozónu v atmosfére.

Zistenie, že oxidy dusíka, chlór a bróm uvoľňované z freonov a halonov môžu závažným spôsobom narušiť ozónosféru, vyburcovalo nielen svetovú vedeckú, ale i politickú verejnosť k nebyvalej aktivite. Pod ochranou OSN bola v marci 1985 prijatá tzv. Viedeňska zmluva o ochrane ozónovej vrstvy a v roku 1987 tzv. Montrealský protokol o látkach poškodzujúcich ozónovú vrstvu (do roku 1990 ju prijalo 60 štátov sveta). Naliehavosť ochrany ozónosféry bola zdôraznená na konferenciách v Rio de Janeiro v júni 1992, kde sa zúčastnilo cca 40 000 osôb, z toho asi 10 000 členov vládnych delegácií.

LITERATÚRA

1. Kotler V. R.: *Oksidy azota v dymových gazach kotlov*. Energoatomizdat, Moskva 1987.
2. Linak W. P.: *J. Geophys. Res.* 95 (Db) (1990).
3. Smart J. P.: *Journal of Institute of Energy*, USA 1990.
4. Minchener A. J., Kesall G. J.: *Journal of the Institute of Energy*, USA 1990.
5. Horbaj P.: *Habilitačná práca*. Hutnícka fakulta, Technická univerzita, Košice 1996.
6. Linak W. P.: *Journal of Hazardous Waste Hazardous Materials*, USA 1990.
7. Zeldovič J. B.: *Okyslenie azota prigroreniji*. Izd. AN ZSSR, Moskva 1947.
8. Žahourek J., Beneš M.: *Plyn 1989*, 8.
9. Fenimore C.: *Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames*. 13th International Symposium of Combustion. Pittsburg, USA 1971.
10. Hupa M.: *Formation of Nitrogen Oxides in Furnaces*. 3rd European Conference of Industrial Furnaces and Boilers, Lisabon 1995.
11. Al-Halbouni: *Pre - Calculation of Temperature Distribution and NO - Formation in Industrial Furnaces*. 3rd European Conference of Industrial Furnaces and Boilers, Lisabon 1995.

12. Kalvová J.: Vodní hospodářství a ochrana ovzduší 1993, 7-8.
13. Crutzen P. J.: Quart. J. Roy. Met. Soc. 1970, 96.
14. Protecting the Earths Atmosphere Interim report of the study Commission of the 11th German Bundestag „Preventive measures to protect the Earths atmosphere“, Bonn 1989.

P. Horbaj (*Metallurgical Faculty, Technical University, Košice, Slovak Republic*): **Formation of Nitrogen**

Oxides and Their Influence on the Decay of Ozone Layer

The paper concerns in the first part mechanisms of the formation of individual nitrogen oxides, i.e. nitrogen monoxide N_2O , nitrogen oxide NO , and nitrogen dioxide NO_2 . In the second part, the mechanism of formation and decomposition of stratospheric ozone is described and the importance of stratospheric ozone is discussed.