

**Związki zapachowe w gazach z rozkładu termicznego spoiw formierskich**

**Aromatic compounds in waste gases formed during thermal decomposition of foundry binders**

*Janusz Faber<sup>1</sup>, Katarzyna Perszewska<sup>1</sup>, Maria Żmudzińska<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Instytut Odlewnictwa, Zespół Laboratoriów Badawczych, Laboratorium Ochrony Środowiska, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

<sup>1</sup> Foundry Research Institute, Complex of Accredited Research Laboratories, Environmental Protection Laboratory, 30-418 Kraków, Poland

E-mail: [janusz.faber@iod.krakow.pl](mailto:janusz.faber@iod.krakow.pl)

**Streszczenie**

Przedstawiono wyniki analiz gazów powstających w wyniku działania wysokich temperatur na masy formierskie, w których jako spoiwo zastosowano wybrane, powszechnie stosowane w odlewniach żywice organiczne i utwardzacze. Jako narzędzie badawcze zastosowano specjalistyczny chromatograf gazowy przeznaczony do identyfikacji wyłącznie związków zapachowych z grupy alkanów.

Słowa kluczowe: spoiwa odlewnicze, masy formierskie i rdzeniowe, rozkład termiczny, odory, chromatografia gazowa

**Abstract**

The paper presents the results of analysis of gases formed under the impact of high temperature acting on moulding sands with the addition of selected organic resins and hardeners, commonly used in foundries as binders for these sands. As a research tool, a dedicated gas chromatograph, designed to identify specifically aromatic compounds from the group of alkanes, was applied.

Keywords: foundry binders, moulding and core sands, thermal decomposition, odours, gas chromatography

**1. Wstęp**

Uwzględnienie wymagań ochrony środowiska spowodowało, że obecnie stosowane organiczne środki wiążące stosowane w odlewnictwie do produkcji mas formierskich i rdzeniowych zawierają coraz mniejsze ilości tych związków, dzięki czemu maleją również ilości szkodliwych substancji emitowanych do otoczenia. Emisje gazów spowodowane operacjami termicznymi powodują często również uciążliwości zapachowe dla okolicznych mieszkańców, dlatego obecnie żywice organiczne coraz częściej zastępowane są przez znacznie mniej szkodliwe dla ludzi i środowiska substancje nieorganiczne.

W odlewnictwie emisje lotnych związków organicznych (głównie rozpuszczalników, BTEX i, w mniejszym stopniu, fenolu, formaldehydu etc.) wynikają z zastosowania, np. żywic, rozpuszczalników organicznych czy powłok organicznych do wytwarzania form i rdzeni. Związki organiczne w nich zawarte są rozkłada-

**1. Introduction**

To comply with the growing requirements of environmental protection, the organic binders currently used in foundries for production of moulding and core sands contain lower amounts of organic additives and emit less harmful compounds to the environment. The emission of gases caused by various thermal operations is often accompanied by unpleasant smells troublesome to those who live in the surrounding areas of a foundry plant. Therefore, organic resins are now increasingly being replaced with inorganic materials much less harmful to people and the environment.

The emissions of volatile organic compounds from foundries (mainly solvents, BTEX and, to a lesser extent, phenol, formaldehyde, etc.) are caused by resins, organic solvents and organic coatings used in the production of foundry moulds and cores. The organic compounds contained therein undergo thermal decomposition when hot metal is poured into a mould, and are emitted dur-

ne termicznie podczas zalewania gorącym metalem, a następnie emitowane podczas wybijania i chłodzenia odlewów, stając się źródłem zanieczyszczeń gazowych oraz uciążliwości zapachowych [3].

Nadal jednymi z najczęściej stosowanych organicznych środków wiążących są żywice furanowe i fenolowe. Wszystkie żywice furanowe zawierają alkohol furfurylowy w postaci monomeru lub polimeru. Można do nich wprowadzać również inne związki chemiczne, takie jak mocznik, formaldehyd, fenol i jego pochodne, w zależności od żądanych właściwości żywicy, co skutkuje równocześnie zróżnicowanym składem, choć zbliżonym w odbiorze zapachem wydzielających się gazów. Dla uzyskania odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej mas należy do nich wprowadzić utwardzacz, którymi z reguły są kwasy sulfonowe lub estry [4].

Wonie wydzielające się z mas formierskich i rdzeniowych charakteryzują się różną intensywnością, zależną nie tylko od rodzaju i ilościowego udziału w żywicach i utwardzaczach związków o charakterystycznych zapachach, ale również od temperatury.

### 1.1. Emisje w temperaturze otoczenia

W zależności od rodzaju zastosowanego spoiwa, podczas sporządzania mas w temperaturze otoczenia emitowane mogą być [4]:

1. Spoiwo fenolowe: nieznaczne ilości fenolu i formaldehydu z uwagi na niską prężność ich par.
2. Spoiwo furanowe: niewielkie ilości par formaldehydu, fenolu, alkoholu furfurylowego.
3. Spoiwo poliuretanowe: emisja formaldehydu, fenolu, izocyjanianu i rozpuszczalników aromatycznych podczas utwardzania masy w temperaturze pokojowej jest nieznaczna.
4. Żywica rezolowa (zasadowa) utwardzana estrem: żywica zawiera nieprzereagowany fenol i formaldehyd, których emisja w warunkach otoczenia jest bardzo mała.
5. Spoiwo alkidowe: podczas wytwarzania form i rdzeni, zwykle nie występuje problem uciążliwej dla otoczenia emisji.
6. Szkło wodne utwardzane estrem: nie występują żadne problemy związane z emisją.

Z powyższego wynika, że w trakcie sporządzania mas formierskich i rdzeniowych z udziałem żywic chemo-utwardzalnych emisja związków toksycznych i odrotwórczych jest niewielka lub nie występuje.

ing knocking out and cooling of castings, becoming the source of gaseous impurities and foul smells [3].

Furan and phenolic resins continue being the most commonly used organic binders. All furan resins contain furfuryl alcohol present as a monomer or polymer. They may also contain other chemical compounds such as urea, formaldehyde, phenol and derivatives thereof, depending on the required properties of the resin. Due to this, the emitted gases may have different compositions but persistently have the same or a similar odour. To obtain the required mechanical strength of foundry sand it is necessary to introduce into the sand appropriate hardeners, which are usually sulphonic acids or esters [4].

Odours released by moulding and core sands are characterized by different intensity, depending not only on the type and content of compounds with characteristic smell present in resins and hardeners, but also on the temperature.

### 1.1. Compounds emitted at ambient temperature

Depending on the type of binder, when moulding sands are prepared at ambient temperature, the following compounds are emitted to the environment [4]:

1. Phenolic binder: minor amounts of phenol and formaldehyde because of low pressure of their vapours.
2. Furan binder: minor amounts of formaldehyde, phenol, and furfuryl alcohol.
3. Polyurethane binder: the negligible amounts of formaldehyde, phenol, isocyanates and aromatic solvents emitted during hardening of the sand at room temperature.
4. Ester-hardened resole resin (basic): this resin comprises unreacted phenol and formaldehyde, but emissions of these compounds at ambient conditions are very low.
5. Alkyd binder: no major problems with emissions troublesome to the environment during manufacture of moulds and cores.
6. Ester-hardened water glass: no problems with the emissions.

From the above it follows that during the preparation of moulding and core sands containing chemo-setting resins, the emission of toxic and odorous compounds is either low or absent.

## 1.2. Emisja związków wydzielających się z mas formierskich w wyniku działania wysokich temperatur

Podczas operacji technologicznych, takich jak zalewanie przygotowanych form odlewniczych i rdzeniowych gorącym metalem, wysoka temperatura powoduje, że związki organiczne służące jako spoiwa materiałów formierskich czy powłoki ulegają rozkładowi termicznemu w wyniku przemian chemicznych.

W procesie rozkładu termicznego mas klasycznych, m.in. z bentonitem, mogą powstać: para wodna, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCN, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub>, fenol, formaldehyd, benzen, toluen, etylobenzen, ksylen, izocyjaniany, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i dioksyny [1, 2, 4, 5].

Ilość emitowanych gazów zależy od procentowej zawartości składników substancji organicznych i wody. W skład wydzielających się gazów w największych ilościach wchodzi: para wodna, tlenek i dwutlenek węgla, tlenki azotu, a w znacznie mniejszych ilościach także różne substancje zapachowe nadające im charakterystyczną woń, często odczuwaną jako nieprzyjemna.

Oprócz wspomnianych wyżej pary wodnej, tlenków węgla i azotu w zależności od rodzaju spoiwa wydzielają się (g/kg spoiwa) [4] związki podane w tabeli 1. Dane w tabeli dotyczą mas ze spoiwami: fenolowymi, fenolowo-uretanowymi, fenolowymi – proces hot-box, szkłem wodnym utwardzanymi estrami.

## 1.2. Compounds emitted from moulding sands at high temperature

During some technological operations, such as pouring of foundry mouldsands cores with hot metal, the impact of high temperature makes the organic compounds used as binders for moulding materials or coatings undergo thermal decomposition induced by chemical transformations.

In the process of thermal decomposition of the traditional foundry sands containing, among others, bentonite, the following compounds are formed: water vapour, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCN, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub>, phenol, formaldehyde, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, isocyanates, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and dioxins [1, 2, 4, 5].

The amount of gas emitted depends on the content percentage of organic compounds and water. The gases emitted in the largest quantities include water vapour, carbon monoxide and dioxide, nitrogen oxides and, in much smaller quantities, also various aromatic compounds with a characteristic odour often perceived as unpleasant.

In addition to the above mentioned water vapour, and carbon and nitrogen oxides, depending on the type of binder, also emitted are compounds listed in Table 1 (g/kg of binder) [4]. The data contained in this table refers to sands with phenolic and phenol-urethane binders (hot-box process), and to ester-hardened water glass.

Tabela 1. Emisja związków podczas rozkładu różnych spoiw stosowanych w masach formierskich i rdzeniowych

Table 1. Compounds emitted during the decomposition of various binders used in moulding and core sands

Związek chemiczny / Chemical compound	Emisja, g/kg spoiwa / Emission, g/kg of binder	
	min.	max.
amoniak/ammonia	0,040	10,931
siarkowodór/hydrogen sulphide	0,009	1,462
tlenki azotu / nitrogen oxides	0,012	0,372
dwutlenek siarki / sulphur dioxide	0,036	15,107
benzen/benzene	0,648	11,209
formaldehyd/formaldehyde	0,010	0,257
cyjanowodór/hydrogen cyanide	0,029	1,184
m-ksylen/m-xylene	0,094	2,227
naftalen/naphthalene	0,005	0,040
o-ksylen/o-xylene	0,030	0,729
fenol/phenol	0,024	3,904
toluen/toluene	0,121	8,825
aminy aromatyczne / aromatic amines	0,049	1,275

W tabeli 2 przytoczono wyniki analiz gazów wydzielających się podczas zalewania form odlewniczych wytworzonych z mas formierskich z żywicami syntetycznymi

Table 2 gives the results of the analysis of gases released during pouring of foundry moulds made from the moulding sands with synthetic resins [2]. The gas

[2]. Skład gazów został określony metodą chromatografii gazowej zgodnie z normą PN-EN ISO 6975:2005.

composition was determined by gas chromatography in accordance with the PN-EN ISO 6975:2005 standard.

Tabela 2. Wyniki analiz gazów wydzielających się podczas zalewania form odlewniczych

Table 2. The results of the analysis of gases released during pouring of foundry moulds

Związek chemiczny / Chemical compound	NDS, mg/m <sup>3</sup> / MAC, mg/m <sup>3</sup>	Masa z żywicą fenolową, Fenotec P439, mg/m <sup>3</sup> / Sand with Fenotec P439 phenolic resin, mg/m <sup>3</sup>	Masa z żywicą fenolowo-for- maldehydową, typu nowolak, mg/m <sup>3</sup> / Sand with phenol-formal- dehyde resin of novolac type, mg/m <sup>3</sup>	Masa z żywicą Novanol 165, mg/m <sup>3</sup> / Sand with Novanol resin 165, mg/m <sup>3</sup>	Masa z żywicą Kaltharz U404 mg/m <sup>3</sup> / Sand with Kaltharz U404 resin, mg/m <sup>3</sup>
etan + eten / ethane + ethene	–	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
propan + propen / propane + propene	1800–2000	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>i</i> -butan/ <i>i</i> -butane	50	0,01	< 0,01	0,00	0,00
<i>n</i> -butan/ <i>n</i> -butane	1900	0,00	0,00	0,15	0,15
<i>i</i> -pentan/ <i>i</i> -pentane	100	0,01	0,01	0,01	0,01
<i>n</i> -pentan/ <i>n</i> -pentane	3000	0,09	0,09	0,03	0,03
2,2-dimetylobutan/ 2,2-dimethylbutane/	400	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metylopentan/ 2-methylpentane	400	0,00	0,00	0,35	0,36
3-metylopentan/ 3-methylpentane	400	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>n</i> -hexan/ <i>n</i> -hexane	72	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	9000	18,30	24,03	7,53	12,89
azot + tlen, ppm / nitrogen + oxygen, ppm	–	57,658	64,967	80,285	83,042
metan/methane	–	0,270	4,71	0,08	0,09
tlenek węgla / carbon monoxide	23	30,430	18,43	16,39	12,75
wodór/hydrogen	–	1,12	0,35	0,39	0,15

Z przedstawionych wyżej analiz wynika, że związki organiczne występują w gazach w bardzo małych stężeniach, o kilka rzędów wielkości niższych niż ich wartości NDS na stanowiskach pracy. Ich występowanie w gazach w tych ilościach nie stwarza zagrożenia dla zdrowia, natomiast niektóre z nich mogą nadawać im charakterystyczną woń, zwłaszcza w mieszaninie z innymi związkami zapachowymi.

## 2. Badania

W celu zidentyfikowania organicznych związków zapachowych z grupy alkanów pobrano próbki gazów zawierających substancje ziołonne, które wydzielają się z materiałów formierskich podczas oddziaływania wysokiej temperatury.

The above analysis shows that organic compounds are present in the gases in very low concentrations, by several orders of magnitude lower than their MAC values in the workplace. Their occurrence in the waste gases in these quantities poses no risk to health, still some of them may impart a specific smell, especially in a mixture with other odorous compounds.

## 2. Research

To identify the organic aromatic compounds from the alkane group, samples of gases containing odorous substances released from moulding materials under the effect of high temperature were taken.

Do przeprowadzenia analizy olfaktometrycznej wybrano siedem mas sporządzonych z udziałem żywic Supereko, Kaltharz X850, Kaltharz XA20, Furanol FR75, Novanol 165, Modofen OD i FRN 100 popularnie stosowanych w odlewnictwie.

Żywice i utwardzacze pochodzą od różnych producentów i stosowane są w praktyce przez różne odlewnie.

## 2.1. Stanowisko pomiarowe

Do przeprowadzenia badań związków zapachowych, zawartych w gazach wydzielających się z wymienionych powyżej materiałów formierskich w wyniku dysocjacji termicznej, wykorzystano będący na wyposażeniu Zespołu Laboratoriów Badawczych poziomy piec do badania ilości (objętości) gazów powstających podczas ogrzewania mas formierskich. Jest to piec z rurą kwarcową ogrzewaną elektrycznie w sposób kontrolowany w zakresie do 1100°C, ze stabilizacją zadanej temperatury (rys. 1).



Rys. 1. Piec poziomy z rurą kwarcową

Fig. 1. Horizontal furnace with quartz tube

Do nagrzonej do 1000°C rury pieca wprowadzono odważoną ilość (1 g) masy z badaną żywicą, wlot zatykano korkiem z rurką, przez którą po 3 minutach przepuszczano pod niewielkim ciśnieniem bezwonny i niereaktywny dwutlenek węgla, w celu wprowadzenia gazów do szklanej kolby.

Zebrany w kolbie gaz analizowano za pomocą specjalistycznego chromatografu gazowego zNose®4300 przeznaczonego do selektywnej analizy związków zapachowych.

## 2.2. Analiza olfaktometryczna

Do celów analizy i identyfikacji związków organicznych występujących w powietrzu jako odory wykorzystywana jest często metoda chromatografii gazowej, która jest dostatecznie czuła, by wykryć często śladowe ich ilości w pobranych próbkach.

For olfactometric analysis, seven types of sand mixtures were selected. They contained the following resins: Supereko, Kaltharz X850, Kaltharz XA20, Furanol FR75, Novanol 165, Modofen OD and FRN 100, all of them being commonly used in foundries.

The resins and hardeners are supplied by different manufacturers and are used in practice by different foundries.

## 2.1. Measuring stands

Aromatic compounds contained in gases emitted by the above mentioned moulding materials as a result of thermal dissociation were examined on the equipment available in the Complex of Research Laboratories, which included a horizontal furnace for the determination of the amount (volume) of gases emitted during heating of moulding sands. This is a quartz tube furnace electrically heated in a controlled manner up to 1100°C with the stabilization of preset temperature (Fig. 1).

Into the furnace tube heated to a temperature of 1000°C, a weighed amount (1 g) of moulding sand with the tested resin was introduced. The tube inlet was clogged with a stopper provided with a pipe, through which after the lapse of 3 minutes, an odourless and non-reactive carbon dioxide was passed under low pressure to make the gases contained in the tube enter a glass flask.

The gas collected in the flask was analyzed by the dedicated zNose®4300 gas chromatograph designed for selective analysis of aromatic compounds.

## 2.2. Olfactometric analysis

For the purpose of the analysis and identification of organic compounds present in the air as odours, the method of gas chromatography is often used. It is generally considered to be a tool sufficiently sensitive to detect even trace amounts of these compounds in collected samples.

W celu identyfikacji związków i związanych z nimi zapachów wydzielających się w procesie gazowania mas rdzeniowych i formierskich posłużono się specjalistycznym detektorem – przenośnym selektywnym chromatografem gazowym zNose®4300, tzw. e-nosem. Urządzenie to jest w stanie wykryć, przeanalizować i zidentyfikować ponad 700 związków organicznych o opisanych i przyporządkowanych zapachach. Są to związki należące do grupy alkanów o łańcuchach węglowych C6–C22, występujące w stężeniach ppm i ppb, zawarte w specjalistycznej bazie danych *Chemical Library (Kovats Indices 700)*.

Ponieważ jest to aparatura dedykowana wykrywaniu związków zapachowych, przedstawiono jedynie zidentyfikowane przez nią związki występujące w badanych próbkach gazów.

Wyniki analiz w postaci chromatogramów poddano analizie, a zidentyfikowane związki występujące we względnie większych ilościach, tj. > 200 cts, czyli jednostek obrazujących wielkość piku, a co za tym idzie ilość danego związku w próbce. Jego stężenie może być obliczone w przypadku posiadania odpowiednich wzorców i przeprowadzenia kalibracji.

W trakcie badań w próbkach wydzielających się gazów zidentyfikowano 15 różnych związków zapachowych występujących w ilościach powyżej 200 cts.

W tabeli 3 zestawiono wyniki analiz gazów pochodzących z rozkładu termicznego mas formierskich z udziałem przedmiotowych spoiw, pod kątem występujących w nich związków zapachowych.

Występujące w analizowanych próbkach pojedyncze związki charakteryzują się zapachami fenolowo-woskowo-dymnymi. Zapach wypadkowy, odczuwany przez ludzi według obecnego stanu wiedzy nie jest możliwy do przewidzenia na podstawie wyników analiz, ponieważ nie jest do końca wyjaśniony mechanizm mieszania się zapachów [6].

### 3. Podsumowanie

Uzyskane wyniki poddano krytycznej analizie polegającej m.in. na uwzględnianiu składów spoiw i utwardzaczy, subiektywnych wrażeń węchowych odbieranych podczas prowadzenia prac i zapachów określonych w bibliotece związków. Aparatura identyfikuje związki na podstawie indeksów Kovátsa, przypisując związkowi o zbliżonych wartościach indeksu różne wonie, więc w wyniku wielokrotnych analiz i porównań rozpoznano związki, które występując w największych stężeniach mają wpływ na końcowe odczucie zapachu.

W analizowanych próbkach gazów stwierdzono występowanie następujących związków zapachowych:

1. Styren (woń benzyny) – zidentyfikowany w dwóch próbkach.

To identify the compounds and associated odours emitted during blowing of cores and moulds with gas, a specialized detector, i.e. a portable selective gas chromatograph called zNose®4300, was used. The device is able to detect and identify more than 700 organic compounds with the described and assigned scents. These are compounds belonging to the group of alkanes with C6–C22 carbon chains present in ppm and ppb concentrations, comprised in a specialized Chemical Library database (Kovats Indices 700).

As this is the apparatus dedicated to the detection of aromatic compounds, only compounds present in the tested samples of gases identified by this apparatus were discussed.

The results of analysis in the form of chromatograms were examined, identifying compounds present in relatively large amounts, i.e. > 200 cts, which are the units illustrating peak volumes, and thus the amount of a particular compound in the sample. The concentration of this compound can be calculated if relevant standards are available and calibration has been made.

During tests, in the samples of the emitted gases, 15 different aromatic compounds present in amounts above 200 cts were identified.

Table 3 summarizes the results of analysis of gas samples originating from the thermal decomposition of moulding sands containing the examined binders to determine the occurrence of aromatic compounds.

Individual compounds occurring in the analyzed samples are characterized by aromas of phenol-wax-smoke. The resultant smell felt by people is, according to the present state of knowledge, unpredictable from the results of the analysis, because the mechanism of mixing of odours has not been fully explained so far [6].

### 3. Summary

The obtained results were subjected to critical analysis involving, amongst other things, the compositions of binders and hardeners, subjective olfactory impressions during the work and odours identified in the library of compounds. The available apparatus identifies compounds based on Kovats indexes, assigning to compounds with similar index values different smells, and so, as a result of repeated analyses and comparisons, compounds are diagnosed which, while occurring in the largest concentrations, affect the final sense of smell.

In the examined gas samples the following aromatic compounds were found to be present:

1. Styrene (the smell of petrol) – identified in two samples.

2. Fenol (woń fenolu) – zidentyfikowany w ośmiu próbkach.
  3. 2-Furfuryl-etantioat (woń spalenizny, siarki) – zidentyfikowany w siedmiu próbkach.
  4. Kwas benzoesowy (woń formaldehydu, uryny) – zidentyfikowany w siedmiu próbkach.
  5. Skatol (woń fekaliiów, naftaliny) – zidentyfikowany w czterech próbkach.
  6. Alkohol laurylowy (woń wosku, tłuszczu) – zidentyfikowany w czterech próbkach.
  7. Syringol (woń fenolu, dymu) – zidentyfikowany w czterech próbkach.
  8. Alkohol stearylowy (woń oliwy) – zidentyfikowany w jednej próbce.
  9. Perhydrofarnazyloacetone (woń tłuszczu) – zidentyfikowany w czterech próbkach.
  10. Metylopentan (woń mięty) – zidentyfikowany w jednej próbce.
  11. Krezol (mieszanina, woń fenolu, medyczna) – zidentyfikowany w siedmiu próbkach.
  12. Cedrenol (woń drzewna, cedru) – zidentyfikowany w jednej próbce.
  13. Alkohol furfurylowy (woń spalenizny) – zidentyfikowany w jednej próbce.
  14. Aldehyd fenylooctowy (woń głogu) – zidentyfikowany w jednej próbce.
  15. Etanol (woń alkoholu) – zidentyfikowany w jednej próbce.
2. Phenol (the smell of phenol) – identified in eight samples.
  3. 2-Furfuryl-etantioat (the smell of burning matter, sulphur) – identified in seven samples.
  4. Benzoic acid (the smell of formaldehyde, urine) – identified in seven samples.
  5. Skatole (the smell of feces, mothballs) – identified in four samples.
  6. Lauryl alcohol (the smell of wax, grease) – identified in four samples.
  7. Syringol (the smell of phenol, smoke) – identified in four samples.
  8. Stearyl alcohol (the smell of olive oil) – identified in one sample.
  9. Perhydro-farnesyl acetone (the smell of fat) – identified in four samples.
  10. Methylpentane (the smell of mint) – identified in one sample.
  11. Cresol (the mixed smell of phenol and medicals) – identified in seven samples.
  12. Cedrenol (the smell of wood, cedar) – identified in one sample.
  13. Furfuryl alcohol (the smell of burning matter) – identified in one sample.
  14. Phenylacetic aldehyde (the smell of hawthorn) – identified in one sample.
  15. Ethanol (the smell of alcohol) – identified in one sample.

Powyższe związki występują w pobranych próbkach w ilościach dominujących w stosunku do pozostałych związków wchodzących w skład mieszaniny. Do chwili obecnej nie są dokładnie znane i wyjaśnione mechanizmy rządzące rozpoznawaniem zapachów będących mieszaniną różnych związków aromatycznych. Przyjmuje się [6, 7], że za odczuwanie wypadkowego zapachu mieszaniny gazowej odpowiedzialne są te związki, które mają niski próg wyczuwalności węchowej oraz te, które występują w największych stężeniach. Niemniej jednak w oparciu o zidentyfikowane zapachy pojedynczych związków nie da się jednoznacznie określić woni ich mieszaniny [8].

W wielu przypadkach odczuwany zapach pojedynczego związku jest zależny od jego stężenia, przykładowo skatol w większych stężeniach ma odrażającą woń fekaliiów, podczas gdy w niskich – ma przyjemny zapach kwiatowy i jest stosowany do wyrobu perfum.

W oparciu o własne prace i obserwacje stwierdzono, że dla zdecydowanej większości badanych związków przy wartości poniżej 200 cts [cts – odchylenia częstotliwości kryształu detektora akustycznego (ilość zliczeń odchyień w połączeniu z czasem retencji określa ilościową miarę zapachu)] ich zapach jest nieodczuwalny lub bardzo słaby, przy czym niewątpliwie jest to związane z wielkością ich progu wyczuwalności węchowej, która dla większości związków jest nieokreślona.

All of the above mentioned compounds are present in the samples in amounts dominant compared to other compounds included in the mixture. Until now, however, the mechanisms governing the recognition of odours forming a mixture of aromatic compounds are not exactly known and explained. It has been assumed [6, 7] that for the resultant odour of a gas mixture is responsible for those compounds which have a low odour detection threshold and are present in highest concentrations. However, based on the identified fragrances of single compounds it is not possible to determine in a consistent way the odour of a mixture of these compounds [8].

In many cases, the perceived odour of a single compound is dependent on its concentration, e.g. skatole in high concentrations has a repulsive odour of feces, while in low concentrations it emits a pleasant floral scent and is used in the fabrication of perfumes.

Based on the results of our own studies and observations it was found that for the vast majority of the tested compounds present at a level below 200 cts [cts – deviations in the frequency of the acoustic sensor crystal (the number of counts of the deviations in combination with the retention time is the quantitative measure of odour)], their smell is either imperceptible or very weak, which undoubtedly is related to the threshold of their odour detectability – for most compounds still remain undefined.

Tabela 3. Wyniki analizy próbek gazów z rozkładu termicznego różnych spoiw odlewniczych  
 Table 3. The results of analysis of gas samples originating from the thermal decomposition of various foundry binders

Żywice/Resin	Związek zapachowy / Aromatic compound	Zapach/ Odour	Próg zapachowy, mg/m <sup>3</sup> / Odour threshold, mg/m <sup>3</sup>	NDS, mg/m <sup>3</sup> / MAC, mg/m <sup>3</sup>	Uwagi/Notes
Kaltharz X850 Furanol FR75 FRN 100 Modofen OD Novanol 165 Supereko Kaltharz XA20	Wspólne: / Common: fenol/ phenol 2-furfuryl etanotioat / 2-furfuryl etanotioat kwas benzoesowy / benzoic acid	fenolowy/phenol spalenizny/ burning matter formaldehydu/ formaldehyde	0,156	7,81	
Kaltharz X850	styren/styrene skatol/skatole alkohol laurylowy / lauryl alcohol p-hydroetylobenzen/ p-hydroethylbenzene oktadekanol/octadecanol	benzynny/petrol fekaliów/feeces woskowy/wax fenolowy/phenol oliwny/olive oil	1,38 0,0031 0,4-2,6	50	W próbcie występują dominujące ilości związków zapachowych: kwasu benzoesowego, skatolu, alkoholu laurylowego. / In sample there are predominant amounts of the aromatic compounds of: benzoic acid, skatole, lauryl alcohol.
Furanol FR75	skatol/skatole alkohol laurylowy / lauryl alcohol perhydrofarnesyl/acetone/ perhydro-farnesyl syringol/syringol	fekaliów/feeces woskowy/wax tłuszczu/fat dymny/smoke	0,0031		W próbcie występują dominujące ilości związków zapachowych: kwasu benzoesowego, alkoholu laurylowego. / In sample there are predominant amounts of the aromatic compounds of: benzoic acid and lauryl alcohol.
FRN 100	metylopentan/methylpentane styren/styrene p-krezol/p-cresol alkohol laurylowy / lauryl alcohol syringol/syringol	miętowy/mint benzynny/petrol fenolowy/phenol woskowy/wax dymny/smoke	1,38	50	W próbcie występują dominujące ilości związków zapachowych: kwasu benzoesowego, alkoholu laurylowego, syringolu. / In sample there are predominant amounts of the aromatic compounds of: benzoic acid, lauryl alcohol and syringol.



Żywice/Resin	Związek zapachowy / Aromatic compound	Zapach/ Odour	Próg zapachowy, mg/m <sup>3</sup> / Odour threshold, mg/m <sup>3</sup>	NDS, mg/m <sup>3</sup> / MAC, mg/m <sup>3</sup>	Uwagi/Notes
Modofen OD	skatol/skatole alkohol laurylowy / lauryl alcohol perhydrofarnesyloaceton / perhydro-farnesyl acetone p-hydroetylobenzen/ p-hydroethylbenzene syringol/syringol	fekaliów/feces woskowy/wax tłuszczu/fat fenolowy/phenol dymny/smoke	0,0031  0,4-2,6		W próbkę występują dominujące ilości związków zapachowych: kwasu benzoowego, alkoholu laurylowego, perhydrofarnesylo-acetonu. / In sample there are predominant amounts of the aromatic compounds of: benzoic acid, lauryl alcohol and perhydro-farnesyl acetone.
Novanol 165	p-krezol/p-cresol	fenolowy/phenol	1,2	5	Bardzo małe stężenia wszystkich związków (200-300 cts). / Very small concentrations of all compounds (200-300 cts).
Supereko	p-krezol/p-cresol cedrenol/cedrenol	fenolowy/phenol drzewny/wood	1,2	5	Małe stężenia wszystkich związków (200-600 cts). / Very small concentrations of all compounds (200-600 cts).
Kaltharz XA20	o-krezol/o-cresol alkohol furfurylowy / furfuryl alcohol aldehyd fenylloctowy / phenylacetalddehyde p-krezol/p-cresol alkohol stearylowy / stearyl alcohol	fenolowy/phenol spalenienny/burning matter głogowy/hawthorn fenolowy/phenol oliwny/olive oil	1,2	30 5	W próbkę występują dominujące ilości związków zapachowych: alkoholu furfurylowego, aldehydu fenylloctowego, krezolu. / In sample there are predominant amounts of the aromatic compounds of: furfuryl alcohol, phenylacetalddehyde, cresol.

Należy zwrócić wyraźną uwagę, że w przypadku związków, dla których znane są wartości progów wyczuwalności węchowej oraz określone wielkości NDS, próg wyczuwalności jest wielokrotnie niższy (4-krotnie w przypadku krezolu i 50-krotnie w przypadku fenolu) niż dopuszczalne stężenia w środowisku lub środowisku pracy.

Gazy wydzielające się w procesie rozkładu termicznego spoiw organicznych zawierają śladowe ilości związków zapachowych (określone i porównywane w wielkościach względnych), nadające im charakterystyczny zapach, w którym dominują we wszystkich przypadkach wonie fenolowo-dymne z domieszką woni uryny w przypadku żywicy zawierającej mocznik.

#### 4. Wnioski

Analizowane za pomocą e-nosa, pod kątem identyfikacji obecności związków zapachowych, gazy w największych względnych ilościach zawierają związki o zapachach fenolu, dymu, spalin, uryny, fekalii i tłuszczów, które nadają wypadkową woń określaną jako nieprzyjemną i uciążliwą.

Zidentyfikowane związki zapachowe w zdecydowanej większości nie mają działania szkodliwego dla zdrowia, nie mają również określonych progów wyczuwalności węchowej.

#### Podziękowania

Niniejszy artykuł powstał w wyniku realizacji pracy pt. „Opracowanie katalogu odorów emitowanych z materiałów formierskich w wyniku działania wysokich temperatur” (zlec. 4612/00) finansowanej z Funduszu Badań Własnych Instytutu Odlewnictwa w Krakowie.

#### Literatura/References

1. Siewiorek, A., Nowak, R., Chojecki, A., Mocek, J. (2011). Gas evolution rate from heated moulding sands bonded with organic binders. *Arch. Foundry Eng.*, 11(1), 87–92.
2. Samociuk, B., Granat, K., Nowak, D., Pigieli, M. (2013). Badania gazów powstałych w procesie mikrofalowej utylizacji mas formierskich. Część 1. *Arch. Foundry Eng.*, 13(sp. is. 1), 159–162.
3. *IPPC: Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry.* (2004). Sewilla: European Commission Directorate-General JRC, Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies Sustainability in Industry, Energy and Transport, European IPPC Bureau.
4. Holtzer, M. (red.). (2005). *Przewodnik w zakresie najlepszych dostępnych technik (NDT). Wytyczne dla branży odlewniczej.* Ministerstwo Środowiska.
5. Loch, J., Grabowska, B., Kaczmarska, K. (2013). BTEX Emissions from BioCo2 Bonded Moulding Sands. *Metall. Foundry Eng.*, 39(1), 25–31.
6. Delahunty, C.M., Eyres, G., Dufour J.-P. (2006). Gas chromatography – olfactometry. *J. Sep. Sci.*, 29, 2107–2125.
7. Faber, J., Perszewska, K., Żmudzińska, M., Latała-Holtzer, M. (2010). Identyfikacja zapachów z procesów odlewniczych przy użyciu „e-nosa”. *Arch. Foundry Eng.*, 10(sp.is.2), 39–42.
8. Kośmider, J., Mazur-Chrzanowska, B., Wyszynski, B. (2002). *Odory.* Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.

It should be made clear that in the case of compounds whose odour detection thresholds are known and the values of MAC have been determined, the detection threshold is much lower (4 times in the case of cresol and 50 times in the case of phenol) than the allowable concentration in the natural environment or in the work environment.

The gases generated in the process of thermal decomposition of organic binders contain trace amounts of aromatic compounds (referred to and compared in relative values) conferring on them a distinctive odour, which is dominated in all cases by the phenol smoke smell mixed with the aroma of urine in the case of resin containing urea.

#### 4. Conclusion

The gases examined with the e-nose for the presence of aromatic compounds contain, in the largest relative amounts, the compounds with the smell of phenol, smoke, burning matter, urine, feces and fats, which give a resultant odour described as unpleasant and onerous.

In the vast majority of cases, the identified smells have no deleterious effect on human health and no definite odour detection thresholds.

#### Acknowledgements

This article is the result of a research work entitled “Catalogue of odours emitted by moulding materials due to the effect of high temperature” (No. 4612/00) financed from the Own Research Fund of Foundry Research Institute in Cracow.