

4.1 Procédure pour la mesure des émissions d'ammoniac (NH₃), protoxyde d'azote (N₂O), méthane (CH₄) et dioxyde de carbone (CO₂) des stockages de lisier par la technique du gaz traceur SF₆ (*Guidelines for the measurement of emission flux of Ammonia (NH₃), Nitrous oxide (N₂O), Methane (CH₄) and Carbon dioxide (CO₂) from liquid manure (slurry) store with the technique of the tracer gas SF₆*)

4.1.1 Introduction (*Introduction*)

4.1.1.1 Objectif (*Objective*)

L'usage d'un gaz traceur est une méthode souvent utilisée comme référence par rapport à d'autres techniques. Le SF₆ est un gaz fréquemment utilisé en raison de sa détection facile et de sa grande inertie chimique.

Le SF₆ présente deux inconvénients majeurs qui obligent à l'utiliser avec prudence :

- son pouvoir réchauffant est très élevé (environ 22200 kg eq. CO₂ par kg SF₆; IPCC, 2001), il faut éviter que son usage pollue davantage que la réduction d'émission attendue, une évaluation de son intérêt est donc indispensable avant de décider de son usage,

- sa densité est élevée, il faut donc s'assurer que sa répartition est homogène et voisine de celle du gaz que l'on cherche à observer.

La méthode présentée ici peut être mise en œuvre avec d'autres gaz traceurs à condition que ceux-ci ne soient pas transformés ou absorbés au cours de la période de mesure.

The use of a tracer gas is a method often used like reference compared to other techniques. The SF₆ is a gas frequently used because of its easy detection and its great chemical inertia.

The SF₆ presents two major disadvantages which oblige to use it with prudence:

- *its global warming potential is very high (approximately 22200 kg eq. CO₂ per kg SF₆; IPCC, 2001), its use should not pollute more than the expected emission reduction, an evaluation of its interest is thus essential before deciding on its use,*
- *its density is high, it should therefore be made sure that its distribution is homogeneous and close to that of the studied gas.*

The method presented here is suitable for manure stores on small farms. It can be implemented with other tracer gases provided that those are not transformed or are not absorbed during the period of measurement. For very large manure stores (e.g. lagoons on animal facilities rearing thousands of animals), other tracers should be used.

4.1.1.2 Domaine d'application (*Scope*)

Ce protocole décrit une méthode de mesure du flux d'émission d'ammoniac et de gaz à effet de serre - GES : méthane (CH₄), anhydride carbonique (CO₂), et protoxyde d'azote (N₂O) - d'un lisier stocké dans une fosse ouverte, en utilisant la technique du gaz traceur, et en utilisant l'hexafluorure de soufre (SF₆) comme gaz traceur.

La mesure des émissions de NH₃, N₂O, CH₄ et

This protocol specifies a method to measure the emission flux of ammonia and greenhouse gases – GHG: methane (CH₄), carbon dioxide (CO₂), and nitrous oxide (N₂O) - from liquid manure (slurry) in open store using the technique of tracer gas, and using sulfur hexafluoride (SF₆) as the tracer gas.

The measurement of the emission flux of NH₃,

CO₂, avec cette méthode peut servir :

- pour évaluer les émissions,
- pour comparer les émissions gazeuses de différents stockages de lisier conduits de manières différentes,
- pour évaluer l'effet de techniques mises en oeuvre pour réduire les émissions de N₂O, CH₄ et CO₂ de stockages de lisier.

Au cours des expérimentations, l'émission connue du gaz traceur peut également servir de référence à d'autres techniques de mesure à évaluer.

Comme la méthode est basée sur des différences entre les concentrations en gaz au-vent et sous-le-vent, cette méthode ne peut pas être appliquée dans les cas où les différences de concentrations en gaz ne sont pas dues au stockage observé, c'est-à-dire quand il y a d'autres sources ou puits de ces gaz dans la direction observée.

N₂O, CH₄ and CO₂, with this method can serve:

- to assess the emissions,
- to compare gaseous emissions from different liquid manure (slurry) store managed in different way,
- to assess the performance of techniques applied to reduce N₂O, CH₄ and CO₂ from liquid manure (slurry) store.

During these experiments, the known emission of the tracer emission can also serve as a reference for other measurement techniques to be evaluated.

As the method is based on differences between upwind and downwind gas concentrations, this method can not be applied in the cases where the difference in gas concentration is not due to the observed storage, i.e. when there are other sources or sinks of these gases in the observed direction.

4.1.1.3 Principes (Principles)

La méthode du rapport de concentration avec un gaz traceur implique d'émettre le gaz traceur SF₆ de telle manière qu'il se mélange bien aux GES émis par le lisier. Les concentrations en GES et en gaz traceur sont mesurées au-vent et le sous-le-vent de la source. Les rapports des taux d'émission de SF₆ et des GES sont identiques aux rapports des concentrations du traceur et des GES. Puisque le flux d'émission de traceur est contrôlé et connu, les flux d'émission des GES peuvent être calculés. Le SF₆ (pur à 99.5%) est libéré à un débit précis à l'aide d'un débitmètre massique et enregistré par un système d'acquisition de données automatisé (DAS). Un chromatographe en phase gazeuse (GC) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'un détecteur à capture d'électrons (ECD) mesure les concentrations en SF₆, CH₄, N₂O et CO₂ aux points de mesure. Les concentrations mesurées, la concentration en gaz traceur et le débit du gaz traceur au point d'injection sont utilisés pour calculer des taux d'émission de CH₄, CO₂, N₂O de la fosse à lisier.

The tracer ratio method involves releasing the SF₆ tracer gas in such a way that it mixes well with the emitted GHG. Then the GHG and tracer concentrations upwind and downwind of the source are measured. The ratio of the emission rates of SF₆ and the GHG are the same as the ratio of the rise in concentrations of the tracer and GHG. Since the tracer release rate is controlled and known the GHG emission rate can be calculated. The SF₆ (99.5% of purity) is released at a precise flow rate using a mass flow meter and recorded by a computerized data acquisition system (DAS). A gas chromatograph (GC) equipped with a flame ionization detector (FID) and an Electron capture detector (ECD) measure the resulting concentration of SF₆, CH₄, N₂O and CO₂ at the measurement points. The measured GHG concentrations, the concentration of the tracer gas and the flow rate of tracer gas at the injection point are used to calculate emission rates of CH₄, CO₂, N₂O from liquid manure (slurry) store.

4.1.2 Caractérisation des valeurs à contrôler (Identification of emission site)

Les caractéristiques générales du dispositif

The general characteristics of the experimental

expérimental devraient être enregistrées (type de ferme, taille, diversité des animaux, performances zootechniques) ainsi que les caractéristiques spécifiques de l'expérimentation (date, période, endroit, nom des personnes, âge du lisier, quantité, échantillonnage).

facility should be recorded (type of farm, size, diversity of animals, zootechnical performances) as well as those specific of the experiment (date, time, place, name of persons, age of the slurry, quantity, sampling).

4.1.3 Appareillage (equipment)

Système de diffusion du gaz traceur

- Gaz traceur : SF₆ pur à 99% au moins
- Débitmètre massique - calibré avec le gaz traceur
- Acquisition de données (DAS) pour la surveillance et l'enregistrement du signal émis par le débitmètre
- Tube de silicone (6x4mm) ayant une perméabilité au SF₆ connue

Détermination des concentrations en SF₆, CH₄, N₂O, CO₂

- Chromatographe en phase gazeuse (GC) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un détecteur à capture d'électrons (ECD) avec une colonne chromatographique appropriée (capillaire AT-1 ou équivalent de 30m).
- Logiciel d'intégration,
- laboratoire mobile pour transporter l'équipement sur le site de mesure, dans la mesure où les laboratoires sont rarement proches des stockages d'effluents.

Prélèvement d'air autour de la fosse à lisier

- 2 Mâts pour prélèvement d'air
- Pompes
- Vannes d'échantillonnage des gaz
- Polyéthylène (12 millimètres) ou tuyauterie inerte équivalente
- Diverses connexions inoxydables pour le raccordement des tubes

Conditions météorologiques

- Anémo-girouette analogique

Tracer Gas Delivery System

- *Tracer gas – pure SF₆ 99+%*
- *Mass flow meter – calibrated with the tracer gas*
- *Data acquisition system (DAS) for monitoring and recording the signal output of the mass flow meter.*
- *Silicone tube (6x4mm) with a known permeability to SF₆*

Determination of SF₆, CH₄, N₂O, CO₂ concentration

- *Gas chromatograph (GC) set up with Flame ionization detector and Electron capture detector (ECD) with appropriate chromatographic column (30m AT-1 capillary or equivalent).*
- *Computerized integration software,*
- *mobile laboratory to carry on equipment on measuring site, as that place is usually not available near manure stores*

Sampling of air flow from slurry store

- *2 Mast for sampling air*
- *Pumps*
- *Gas sample valves*
- *Polyethylene (12 mm) or similar inert tubing*
- *Various stainless fittings for tube connections*

Meteorology conditions

- *Analogical Anemometer-Wind Vane*

4.1.4 Observations (Observations)

Système de diffusion du gaz traceur

Tracer Gas Dispersion System

Le principe global de la technique du gaz traceur est donné dans la figure ci-dessous.

Le gaz traceur, SF₆ pur à 99.5%, est libéré sous pression à partir d'une bouteille de gaz (1), à un débit précis, avec un débitmètre massique (2) pour être diffusé par un tube de silicone (3) sous pression. Le tube de diffusion doit être situé autour et à l'intérieur de la fosse de stockage (4) pour permettre un mélange complet du gaz traceur avec le flux d'air sortant de la fosse à lisier. Le flux de SF₆ est enregistré sans interruption. Le signal du débitmètre massique est enregistré dans un fichier au format ASCII à l'aide du système d'acquisition de données automatisé.

Le débit de SF₆ utilisé est de 20.0 ml SF₆.min⁻¹. Ce débit est déduit de la relation suivante

The overall principle of the tracer gas technique is given Figure below.

The tracer gas, 99.5% pure SF₆, is released under pressure from a cylinder (1) at a precise flow rate with a mass flow meter (2) to diffuse through a silicone tube (3) under pressure. The injection point must be located around and within the storage (4) to allow a complete mixing of the tracer gas with the atmosphere stream issued from slurry store. The SF₆ flow rate is continuously monitored and the signal from the mass flow meter is recorded to an ASCII text file using a computerized data acquisition system.

The flow rate of SF₆ applied is 20.0 ml SF₆.min⁻¹. This flow rate is derived from the following relation:

$$Q_{SF_6} = 2.155e^{0.965 PSF_6}$$

avec :

Q_{SF_6} : débit de SF₆ en mL SF₆.min⁻¹

P : pression appliquée dans le tube de silicone (Bar)¹¹.

Le gaz traceur SF₆ est émis par le tube de silicone pendant 15 minutes avant le prélèvement de gaz pour équilibrer la concentration en SF₆ au-dessus de la surface de lisier.

Prélèvement d'air

Deux points de prélèvement sont situés près de la fosse à lisier (approximativement 30 m), au vent et sous le vent, (5) et (6), à 2 m au-dessus de la surface le long de la direction des vents dominants. Chaque point de prélèvement se compose d'un entonnoir relié à un tube propylène (12 millimètres) ou tuyau chimiquement inerte équivalent. L'air des deux points de prélèvement est pompé en continu à l'aide de deux pompes (7 et 8) à un débit d'approximativement 4 L.min⁻¹. Les deux tubes de prélèvement sont reliés à un système de vannes (9) permettant le prélèvement automatique continu. Ce système de vannes est composé de 2 vannes électromagnétiques normalement ouvertes, d'un enregistreur de données et d'un relais. L'enregistreur de données préprogrammé actionne le système de vanne pour aspirer l'air des 2 points témoin. L'enregistreur de données est câblé au relais de commande des 2 vannes électromagnétiques qui dirigent chaque ligne témoin dans une boucle de prélèvement ou vers les tubes de mise à l'air. L'enregistreur de données est configuré de façon à ce qu'après avoir prélevé une voie pendant 6 minutes, l'autre vanne est fermée pendant 2 minutes pour la purge puis la ligne de prélèvement suivante est ouverte. L'air prélevé est aspiré vers la chromatographie gazeuse GC (10) par l'intermédiaire d'une pompe à vide (11) à un taux de 0.6 L.min⁻¹.

Un anémo-girouette analogique (12) enregistre la vitesse du vent et sa direction.

with:

Q_{SF_6} : flow rate of SF₆ in mL SF₆.min⁻¹

P : pressure applied in the silicon tube (Bar)¹.

The SF₆ tracer gas is emitted through the distribution silicon tube system for 15 minutes prior to gas sampling to equilibrate SF₆ concentration over the slurry surface.

Air sampling

Two sampling points are located near the slurry store (approximately 30 m), upwind and downwind, (5) and (6), at 2 m above the surface along the prevalent wind direction. Each sampling point consists of a funnel connected to a Propylene (12 mm) or similar inert tubing. Air from both sampling points is continuously pumped by means of two pumps (7 and 8) at a flow rate of approximately 4 l/min. The two sampling tubes are connected to a valve system (9) allowing continuous auto sampling. This valve system consisted of 2 normally open solenoid valves, a data logger and one relay. The pre-programmed data logger operates the valve system to draw samples from the 2 sample points. The data loggers is wired to the relay to control the 2 solenoid valves that directed each sample line into either a sampling loop or exhaust manifold. The data logger is set up such that after sampling one location for 6 minutes, the other one valve is closed for 2 minutes to purge and then the next sampling line is opened. Sampled air is pulled through GC (10) via a vacuum pump (11) at a rate of 0.6 l.min⁻¹.

An analogical anemometer-wind wane (12) recorded wind speed and wind direction.

¹ **This relation results from an experimental assessment for a silicone tube of 25 m giving a SF₆ release surface of 0.3 m².**

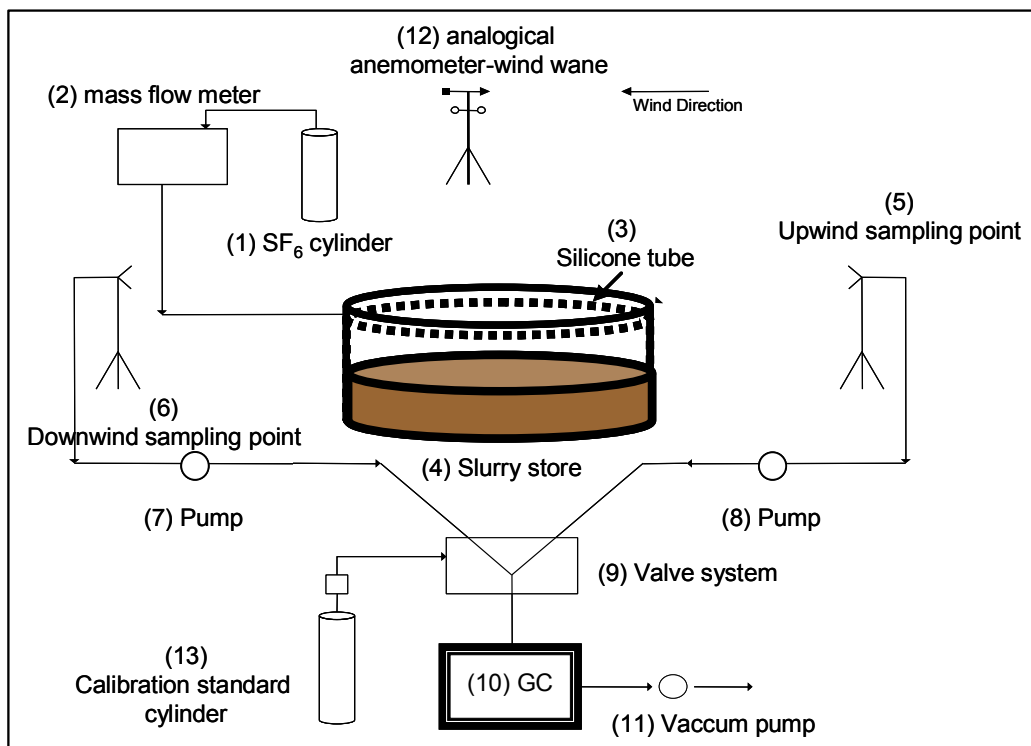


Figure 1. Principle of the tracer gas technique showing the tracer release, air sample system and the gas analyser

Détermination des concentrations en SF₆, CH₄, N₂O et CO₂

Les concentrations en SF₆, CH₄, N₂O et CO₂ sont mesurées par un chromatographe en phase gazeuse (GC) équipé d'un détecteur à ionisation de la flamme (FID) et d'un détecteur à capture d'électrons (ECD). Le chromatographe en phase gazeuse est équipé d'une pré-colonne HaysepC 1m x 1/8" et d'une colonne 2m x 1/8" sur le canal CH₄/CO₂ avec un FID (Flame Ionisation Detector). Le signal est traité et stocké dans un fichier *.csv. Un deuxième canal emploie une pré-colonne de 10m X 0.53mm Poraplot Q pré et une colonne analytique de 25m x 0.53mm Poraplot Q équipées montée avant le détecteur à capture d'électrons (ECD) pour l'analyse de N₂O et SF₆. Le chromatographe en phase gazeuse est alimenté par du gaz porteur (N₂) de catégorie ECD. Il est calibrée quotidiennement avec un mélange de gaz étalon de SF₆/CH₄/N₂O/CO₂ (13).

Fréquence et période de la surveillance

Afin de tenir compte de la variabilité temporelle et spatiale des émissions gazeuses pendant le stockage du lisier on recommande d'effectuer :

Determination of SF₆, CH₄, N₂O and CO₂ concentration

Concentration of SF₆, CH₄, N₂O and CO₂ is measured by a gas chromatograph (GC) equipped with a flame ionization detector (FID) and an Electron capture detector (ECD). The GC is fitted with an analytical packed column HaysepC 1m x 1/8inch pre-column and 2m x 1/8inch on the CH₄/CO₂ channel with an FID (Flame Ionisation Detector). The signal is processed and stored in a .csv summary file. A second channel uses a 10m x 0.53mm Poraplot Q pre column and 25m x 0.53mm Poraplot Q analytical column fitted with an electron capture detector (ECD) for N₂O and SF₆ analysis. The GC is supplied with a ECD grade di-nitrogen (N₂) carrier gas. The GC is calibrated daily using SF₆/CH₄/N₂O/CO₂ standard (13).

Frequency and time of monitoring

In order to take account of temporal and spatial variability of gaseous emissions during the storage of slurry it is recommended to carry out:

- 3-5 sequences of monitoring for at least 2 hours over a same day.

- 3-5 séquences de surveillance pendant au moins 2 heures durant une même journée.
- 3-5 séquences de surveillance durant plusieurs périodes à différentes saisons.

- 3-5 sequences of monitoring over several period at different seasons.

4.1.5 Calculs (Calculations)

Les concentrations observées en GES, la concentration du gaz traceur et le débit du gaz traceur au point d'injection sont utilisés pour calculer des taux d'émission de CH₄, CO₂, N₂O de la fosse de lisier en utilisant l'équation suivante :

The measured GHG concentrations, the concentration of the tracer gas and the flow rate of tracer gas at the injection point are used to calculate emission rates of CH₄, CO₂, N₂O from liquid manure (slurry) store by means of following equation:

$$Q_{GHG} \uparrow Q_{SF_6} \frac{C_{GHG_{Dn}} \sim C_{GHG_{Up}}}{C_{SF_6_{Dn}} \sim C_{SF_6_{Up}}}$$

où :

Q_{GHG} : flux d'émission des GES en mg N₂O.h⁻¹ ; mg CH₄.h⁻¹ ou mg CO₂.h⁻¹,

Q_{SF_6} : flux de SF₆ en mg SF₆.h⁻¹

C_{GHG-Dn} , C_{GHG-Up} : concentrations sous-le-vent et au-vent en GES en mg N₂O.m⁻³ air, mg CH₄.m⁻³air ou mg CO₂.m⁻³ air

C_{SF_6-Dn} , C_{SF_6-Up} : concentration en SF₆ sous-le-vent et au-vent en mg SF₆.m⁻³air

where:

Q_{GHG} : GHG emission flux in mgN₂O.h⁻¹; mgCH₄.h⁻¹ or mgCO₂.h⁻¹,

Q_{SF_6} : SF₆ release flux in mgSF₆.h⁻¹

C_{GHG-Dn} , C_{GHG-Up} : Downwind and upwind GHG concentration in mgN₂O.m⁻³ air, mgCH₄.m⁻³ air or mgCO₂.m⁻³ air

C_{SF_6-Dn} , C_{SF_6-Up} : Downwind and upwind SF₆ concentration in mgSF₆.m⁻³ air