

Til Departementet, Miljøstyrelsen

**Følgebreve**

Dato 4. januar 2021

Journal 2020-0191207

**Levering af bestillingen "Vurdering af miljøkonsekvenser i form af ammoniakfordampning ved kalkning af minkgødning".**

Departementet i Miljøstyrelsen har i en bestilling sendt den 4. december 2020 bedt DCA – Nationalt Center for Fødevarer og Jordbrug – om en "*Vurdering af miljøkonsekvenser i form af ammoniakfordampning ved kalkning af minkgødning*".

Der er indsendt et udkast til besvarelse til Departementet d. 9. december 2020. Kommentarer fra Departementet og AUs adressering af disse findes via følgende link: <https://bit.ly/2LkzNNP>.

Udover selve besvarelsen vedhæftes en rapport over simuleringer af ammoniakudledning udført af Lektor Sasha Hafner, der er tilknyttet Institut for Ingeniørvidenskab ved Aarhus Universitet, men også virker som selvstændig konsulent via Hafner Consulting, Reston, Virginia, USA. Sashas Hafners rapport bygger på fagfællebedømt arbejde og har desuden været kommenteret af Professor Sven Sommer og Seniorforsker Anders Peter Adamsen begge fra Institut for Ingeniørvidenskab, Aarhus Universitet. Dette arbejde er udført for at sammenholde resultaterne med nedenstående notat.

Den nedenstående besvarelse er udarbejdet af Seniorforsker Anders Peter Adamsen, Seniorrådgiverne Peter Kai og Tavs Nyord, Institut for Ingeniørvidenskab samt seniorrådgiver Christian Friis Børsting og seniorforsker Steen Henrik Møller, institut for Husdyrvidenskab, alle Aarhus Universitet. Fagfællebedømmelse er foretaget af professor Søren O. Petersen, Institut for Agroøkologi, og lektor Anders Feilberg, Institut for Ingeniørvidenskab, begge Aarhus Universitet, og notatet er revideret med afsæt i deres kommentarer.

Besvarelsen er udarbejdet som led i "Rammeaftale om forskningsbaseret myndighedsbetjening mellem Miljø- og Fødevareministeriet og Aarhus Universitet" med relation til "Ydelsesaftale Husdyrproduktion 2020-2023".

Venlig hilsen

Klaus Horsted  
Specialkonsulent, Kvalitetssikrer for DCA-centerenheden



# Vurdering af miljøkonsekvenser i form af ammoniakfordampning ved kalkning af minkgødning

Af seniorforsker Anders Peter Adamsen, seniorrådgiver Peter Kai og Tavs Nyord, Institut for Ingeniørvidenskab, seniorrådgiver Christian Friis Børsting og seniorforsker Steen Henrik Møller, institut for Husdyrvidenskab, alle Aarhus Universitet.

Fagfællebedømt af professor Søren O. Petersen, Institut for Agroøkologi, og lektor Anders Feilberg, Institut for Ingeniørvidenskab, begge Aarhus Universitet.

## Baggrund

Miljøministeriet (MIM) ønsker en vurdering af miljøkonsekvenserne med hensyn til tab af ammoniak ved at behandle minkgødning med kalk som anvist af Fødevarestyrelsen.

Der ønskes udarbejdet et kort notat indeholdelse bl.a. følgende:

- Producerede gyllemængder og dybstrøelse pr. årstæve, dels pr. år, dels under hensyntagen til at avlsdyr er slået ned med udgangen november 2020.
- Om muligt de typiske forhold for gødningsopbevaring i en minkbesætning, her tænkes på lagerkapacitet i forhold til antal tæver, størrelse af gylletanke og evt. mødingspladser.
- Estimeret ammoniaktab fra flydende og fast husdyrgødning som følge af tilsætning af kalk. Tabet ønsket opgjort dels pr. årstæve, dels pr. tons gødning.
- En tidsmæssig fordeling af ammoniaktabet, dvs. hvor stort er tabet fra lager i forbindelse med kalkningen og umiddelbart efter, i lageret frem til udbringning og hvor stor vil tabet være i forbindelse med udbringning af gødningen.

## Besvarelse

### Gødningsmængder mv.

Ifølge Normtal for husdyrgødning 2020/21 (Børsting et al., 2020) udskilte en årsminktæve (inkl. hvalpe og avlshanner) 0,25 ton gødning af dyr indeholdende 5,97 kg N fordelt på 4,44 kg urin-N (75 %), 1,01 kg fæces-N (17 %) og 0,52 kg N i foderspild (8%). Nedenstående tabel 1 viser beregnede kvælstofemissioner samt indhold af N, P og K i husdyrgødning af lager fra opdræt af mink i to opstaldningstyper. Aktivitetstal fra den seneste nationale emissionsopgørelse (Nielsen et al., 2020) viser, at i 2018 blev 98,2 % eller næsten alle danske mink opdrættet i staldtypen "Mink, bure gødningsrende, ugentlig tømning", hvor der produceres både gylle og dybstrøelse. I dette staldsystem producerede en årsminktæve inkl. hvalpe og avlshanner 0,44 ton gødning fordelt på 0,38 ton gylle og 0,06 ton dybstrøelse. Koncentrationen af kvælstof (total-N) er stort set ens i begge fraktioner, idet gyllen dog samlet set indeholder 86 % af den udskilte mængde kvælstof fratrukket tab i stald og under lagring. Gødningens indhold af TAN (total ammonium-kvælstof) er vigtigst i

forhold til udledning af ammoniak. I alt indeholder husdyrgødningen 2,66 kg TAN per årstæve fordelt på 2,54 kg i gylle (95 %) og 0,12 kg i dybstrøelse (5 %).

Tabel 1. Normtal for husdyrgødning for mink per årstæve ab lager. Uddrag fra Normtal for husdyrgødning 2020/21. Gødningsåret er fra 1. august til og med 31. juli. Der udskilles 0,25 kg gødning fra dyrene. Forskellen mellem udskilt gødning og gødning ab lager skyldes vandspild, strøelse og tilførsel af vand i lager.

Staldsystem	Gødningstype	Gødning, ton	Tørstof, pct	Kvælstof, kg N	TAN, kg N	Udledning kg NH <sub>3</sub> -N, stald	Udledning kg NH <sub>3</sub> -N, lager
Bure, gødningsrende, ugentlig tømning	Dybstrøelse	0,36	35	0,60	0,12	1,62	0,12
	Gylle	0,38	6,9	3,63	2,54		
Bure, fast gødning i gødningsrende	Gylle	0,35	12	3,0	1,3	3,0	0,04

De anførte kvælstofmængder i husdyrgødningen ab lager er bedste estimater ud fra viden om sammensætning og mængde af minkfoder produceret på danske foderfabrikker, produktivitet på danske minkfarme samt NH<sub>3</sub>-udledning fastlagt ved ugentlig tømning af gødningsrenderne.

Det er vist, at udledning af NH<sub>3</sub> fra stalden falder med 27 %, når gødningsrenderne tømmes hyppigere end en gang per uge jf. Miljøstyrelsens teknologiliste. En del af minkfarmenes miljøgodkendelser må forventes at indeholde krav om hyppig tømning af gødningsrenderne med henblik på at opfylde givne emissionsgrænser. Konsekvensen af dette er, at gødningens kvælstofindhold stiger med ca. 0,42 kg ab lager ( $0,27 \cdot 1,62 \text{ kg NH}_3\text{-N} \cdot (1 - 0,029)$ ) sammenlignet med normtallet vist i tabel 1, hvor de 1,62 kg er NH<sub>3</sub>-tab og 0,029 (2,9 %) er tabsfaktoren for N i gødning fra lageret. Reduktionen i N-tabet pga. hyppigere udmugning fører til en tilsvarende øgning i kvælstofmængden i gyllen form af TAN.

Vi har ikke viden om, hvor længe minkgødning opbevares, hvornår det udbringes, eller hvor meget der pt. er opbevaret til udbringning næste år. Vi har heller ikke viden om andel af gylletanke med overdækning eller flydelag.

Landmænd skal indberette lagre af gødning til gødningsregnskabet ved Landbrugsindberetning, så det er muligt for myndighederne at lave en opgørelse over mængder af gødning på de enkelte bedrifter per 1. august 2020.

Fra den 1. august 2020 og indtil aflivning af minkene i sidste halvdel af november vil omkring halvdelen af foderet for en årstæve være blevet brugt, og dermed vil en tilsvarende andel af gødning være blevet produceret. Det svarer til ca. 0,2 ton gødning per årstæve, mod 0,38 ton gødning for et helt år (1. august til 31. juli).

## Ammoniaktab af minkgylle ved tilsætning af kalk

Til at øge pH kan anvendes hydratkalk, Ca(OH)<sub>2</sub>, som er et pulver, eller læsket kalk som er en pasta. Begge er stærkt basiske, idet Ca(OH)<sub>2</sub> dissocierer til hydroxid-ioner (OH<sup>-</sup>) ved opløsning i vand. I det følgende benævnes begge som kalk (selvom kalk kemisk set er calciumcarbonat, CaCO<sub>3</sub>, som ikke er en stærk base).

Ved en vurdering af udledning af ammoniak fra gylle kan det inddeles i tre faser:

- Udledning ved tilsætning af kalk og omrøring
- Udledning efter gen-etablering af flydelag
- Udledning omrøring og efterfølgende udbringning.

### Udledning ved tilsætning af kalk og omrøring

Ved en pH-værdi på 9,7 (syrekonstanten ved 10 °C) vil der være lige store dele ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) og  $\text{NH}_3$ . Ammonium er fuldt opløseligt i vand, hvorimod ammoniak kan forekomme i en ligevægt mellem den overstående gasfase (luften) og væskefasen. Fordeling mellem de to faser benævnes Henrys konstant, som bl.a. er temperaturafhængig.

Stiger pH med en enhed til 10,7, vil 5 % være til stede i gyllen som  $\text{NH}_4^+$  og 95 % som  $\text{NH}_3$ . Så en kalkning til pH 12 vil bringe alt ammoniumkvælstof over på ammoniakformen ( $\text{NH}_3$ ), som vil blive afgaset med en hastighed, der afhænger af ammoniakkoncentrationen i den overstående luft. Ved vindpåvirkning vil luften blive udskiftet og ammoniakvil løbende fordampe og fjernes fra gyllen.

Spørgsmålet er: hvor meget og hvor hurtigt? Det afhænger af hastigheden hvormed kalk tilsættes, hvor hurtigt det opløses, hvor meget der omrøres i gyllen, hvor lang tid der omrøres, og luftskiftet (vindhastighed) over gyllen.

Til vurdering af udledning under kalkning og den efterfølgende lagring har vi anvendt en tofilms-model. Her beregnes en udledning (flux) ud fra viden om fordeling mellem ammoniak og ammonium, tykkelse af diffusive grænselag og masseoverførselskoefficienter. Vi har taget udgangspunkt i en alt andet lige situation, hvor kun andelen af  $\text{NH}_3$  i gyllen, og masseoverførselskoefficienten på væskesiden ændres ved kalkning, idet vi antager at vindpåvirkning mv. er uændret. Det skal bemærkes at de absolutte tal er forbundet med betydelig usikkerhed.

I tabel 2 er udledning af ammoniak under omrøring og tilsætning af hydratkalk til en pH-værdi på 12 vist for den mest sandsynlige scenarie. For en vurdering af andre scenarier, se Hafner (2020). Det ses at udledningen næsten konstant per time, således at den akkumulerede udledning som andel af oprindelig TAN stiger lineært. Ved omrøring i eksempelvis 3 timer, vil lidt over 1 % være udledt til atmosfæren. Det kan sammenlignes med en udledning over adskillige måneder ved normal opbevaring på 3 %.

Tabel 2. Udledning af ammoniak for gylle tilsat hydratkalk til en pH-værdi på 12 med omrøring. Der er regnet med et TAN-indhold på 6,6 kg per ton gylle, og at der er 3 m gylle i tanken. For nærmere detalje, se Hafner (2020).

Periode, time	Udledning, g / (h · m <sup>2</sup> )	Akkumuleret udledning, % af TAN
1	71	0,36
2	70	0,71
3	70	1,1
4	70	1,4
5	69	1,8

Med et indhold af ammonium-kvælstof (TAN) på ca. 7 kg/ton gylle (0,5 mol/l), og et indhold af hydrogenkarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) på et skønnet niveau TAN (fx Sommer & Husted, 1985) vil der skulle

bruges ca. 1 mol/kg hydroxid-ioner, hvilket svarer til 0,5 mol  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eller ca. 35 kg  $\text{CaCO}_3$  som tørstof per ton gylle. Ved en tank med eksempelvis 1000 tons gylle svarer det til 35 tons  $\text{CaCO}_3$  der skal anvendes til at hæve pH til 12.

Den store mængde af calcium vil kunne medføre forøget udfældning af gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), fosfat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), og kalk ( $\text{CaCO}_3$ ). Hvorvidt det er et problem er ikke vurderet.

### Udledning efter gen-etablering af flydelag

Det forudsættes der hurtigt gen-etableres et flydelag, eventuelt ved tilsætning af halm. Den høje pH vil teoretisk kunne øge udledningen mange gange. Tabet ved lagring med en pH på 12 over 3 måneder ved en gylletemperatur på 10 °C uden omrøring indikerer et tab på ca. 6 % af TAN (Tabel 3). Det kan sammenlignes mod en beregnet tab på ca. 2 % af TAN under tilsvarende forhold men med pH på 7,5.

Tabel 3. Udledning af ammoniak for gylle tilsat hydratkalk til en pH-værdi på 12 ved opbevaring i gylletanke med tæt overdækning (flydelag af halm). Der er regnet med et TAN-indhold på 6,6 kg per ton gylle, en gylletemperatur på 10 °C over perioden, og at der er 3 m gylle i tanken. For nærmere detalje, se Hafner (2020).

Periode, måned	Udledning, g / (h · m <sup>2</sup> )	Akkumuleret udledning, % af TAN
1	0,62	2,2
2	0,46	3,9
3	0,45	5,6
4	0,44	7,2
5	0,44	8,8

Det høje tab ved lagring bevirker at man bør overveje om tilsætning af kalk skal ske så tæt på udbringningstidspunktet som muligt for at nedsætte perioden med forhøjet udledning fra selve tanken.

### Udledning under efterfølgende udbringning.

Ved udbringning vil man typisk røre gyllen op, før det udbringes. Ved omrøring, hvor gylle med pH højere end 10 vil blive bragt til overfladen, vil man se en massiv afgasning som vist i tabel 2.

Gylle udlagt med slæbeslange vil også have en markant forhøjet udledning. Der er betydelig risiko for, at gylle ved en pH-værdi på 12 vil medføre ætsningskader på etablerede afgrøder. Det skal overvejes, om at der skal stilles krav om nedfældning i sort jord for at undgå spredning af aerosoler fra gyllen. Endvidere opfordres maskinstationer og landmænd, der skal udbringe den behandlede gylle, til straks efter udbringning at fylde vognen med vand og køre det ud på marken for at sikre at komponenter i gyllevognen ikke udsættes for høj pH i længere tid.

## Tilsætning af hydratkalk til lagre med dybstrøelse

Ifølge Fødevarerstyrelsens anvisning af 23. oktober 2020:

”Rent praktisk skal fast husdyrgødning behandles med kalk i en markstak, således at tilstrækkeligt læsket kalk eller hydratkalk fordeles i markstakken inden den tildækkes og henstår i mindst 3 måneder.

Efter mindst 3 måneder kan gødningen bringes direkte ud på landbrugsjord eller be-handles i biogasanlæg.”

En kalkning til pH 12 vil som for gylle bringe praktisk talt alt ammonium-kvælstof på ammoniakform. Umiddelbart vil vi mene, at en procedure, hvor hydratkalk skal indarbejdes i den faste husdyrgødning, lyder risikabelt med hensyn til udledning af aerosoler og ammoniak.

Det skal overvejes, om det vil være bedre at lade den faste gødning henligge og senere vurdere, om der er covid-19 tilstede.

## Arbejds miljø, påvirkning på udstyr mv.

I luften i læsiden af gylletanken vil der under omrøring af gylle med høj pH-værdi kunne opstå giftige koncentrationer af ammoniak (grænseværdien er 14 mg/m<sup>3</sup> i gennemsnit over 8 timer, og den dobbelte koncentration i højst 15 minutter, Arbejdstilsynet, 2020). Endvidere vil der kunne frigives små basiske partikler (aerosoler), og der kan, hvor kalken tilsættes, være risiko for varmeudvikling og måske stødkogning. Det er vigtigt at få informeret personer der skal foretage tilsætning af hydratkalk (eller lignende) om disse risici. Ved omrøring før udbringning af gylle vil lignende situationer kunne opstå.

Det kan det ikke udelukkes, at udbringning af gylle med pH 12 kan medføre nedbrud på udbringningsudstyr, hvorved der kan opstå u hensigtsmæssige situationer i forhold til arbejdsmiljøet, her tænkes især på nedbrud af lejer, tilstopning af galvaniserede rør med udfældningsprodukter, holdbahed af sensorer og andet.

## Referencer

Arbejdstilsynet. 2020. Bekendtgørelse om grænseværdier for stoffer og materialer. Arbejdstilsynets bekendtgørelse nr. 698.

Børsting, C.F., Hellwing, A.L.F. & Lund, P. (eds.) 2020. Normtal for husdyrgødning – 2020, 40 sider. <http://anis.au.dk/normtal/>

Fødevarestyrelsen. 2020. Fødevarestyrelsens anvisninger for håndtering af husdyrgødning i pelsdyrsbesætninger smittet med COVID-19 af 23-10-2020.

Hafner, S. 2020. Prediction of ammonia emission from alkalinized mink slurry. Notat. 11 pp.

Nielsen, O-K., Plejdrup, M. S., Winther, M., Nielsen, M., Gyldenkerne, S., Mikkelsen, M. H., Albrektsen, R., Thomsen, M., Hjelgaard, K. H., Fauser, P., Bruun, H. G., Johannsen, V. K., Nord-Larsen, T., Vesterdal, L., Callesen, I., Caspersen, O. H., Bentsen, N. S., Rasmussen, E., Petersen, S. B., Hansen, M. G. 2020.. Denmark's National Inventory Report 2020: Emission Inventories 1990-2018 - Submitted under the United Nations Framework Convention on Climate Change and the Kyoto Protocol. Aarhus University, DCE - Danish Centre for Environment and Energy. Scientific Report from DCE – Danish Centre for Environment and Energy, Nr. 372..

Sommer, S.G. & Husted, S. 1995. A simple model of pH in slurry. Journal of Agricultural Sciences. 124, 447-453.

# Prediction of ammonia emission from alkalinized mink slurry

Sasha D. Hafner\*

December 22, 2020

## 1. Overview

This document addresses the problem of ammonia ( $\text{NH}_3$ ) volatilization (emission) from liquid mink manure (slurry) that has been treated with lime ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) to inactivate SARS-CoV-2 particles. In this work, a reaction-transport model was applied to predict volatilization rates during mixing and storage without mixing. Results provide estimates of upper and lower limits on likely emission from mink slurry.

## 2. Mink slurry composition

Slurry composition affects the lime ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) dose required for pH elevation as well as  $\text{NH}_3$  emission rate and dynamics. The most important parameters are total ammoniacal N (TAN) concentration, which represents the pool of available  $\text{NH}_3$  but also controls pH; total inorganic carbon (TIC) concentration, which also contributes buffering; and pH. In this work untreated slurry is assumed to have a TAN concentration of 6.6 g/kg (per kg total mass). Very few measurements of TIC are available. Mink slurry from a single source used in two Danish field trials at AU Foulum in 2015 had an average concentration of 240 mmol/kg, and this value was used here. Other solutes that contribute to buffering are present in mink slurry, including organic acids (e.g., acetic acid) and orthophosphate ( $\text{PO}_4^{-3}$  and related species), but they are less important.

---

\*Hafner Consulting LLC, Reston, VA, USA and Aarhus University Department of Engineering, Aarhus, Denmark | [sasha@hafnerconsulting.com](mailto:sasha@hafnerconsulting.com)

Table 1: Mink slurry composition assumed in this work.

Analyte	Value	Unit
TAN	470	mmol/kg
TIC	240	mmol/kg
pH	7.5	-
pH (treated)	12	-

### 3. Titration

Assuming the composition of mink slurry matches the values given in Table 1, charge can be balanced with addition of 230 mmol/kg chloride  $\text{Cl}^-$  (effectively as hydrochloric acid,  $\text{HCl}$ ). Titration of this solution with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  was simulated using the PHREEQC reaction-transport model from USGS, with the Amm.dat database (Parkhurst, 2020). Results show that about 360 mmol/kg  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (almost 30 g/kg, or 30 kg/t) is required to reach pH 12 (Fig. 1). Both calcite and aragonite (both forms of  $\text{CaCO}_3$ ) are over-saturated immediately even with small additions of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , but the rate at which precipitates form probably limits their importance in the short term. Dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) may also form, but will be limited by what are probably low Mg concentrations. Regardless, the effect on pH change is probably minimal, as in Fig. 1. The presense of other solutes ignored here will influence buffering, and probably tend to increase the required dose of lime.



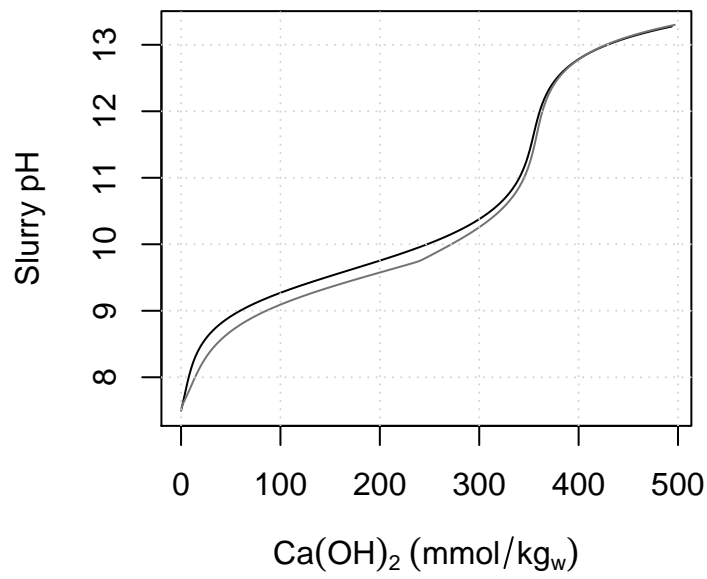


Figure 1: Simulation of mink slurry titration (Table 1) with calcium hydroxide. Black line excludes solid phase formation, gray line includes aragonite precipitation, assuming equilibrium.

## 4. Volatilization predictions

### 4.1. Methods

The model described in Hafner et al. (2012) was used to predict  $\text{NH}_3$  emission. This model is a relatively complete (i.e., few simplifications, relatively accurate description of the physical/chemical system) numerical process-based model, including pH-dependent equilibrium, kinetically-limited inorganic carbon reactions, and diffusive transport within the slurry. Emission from the exposed upper surface is predicted using a mass transfer coefficient approach. Slurry may be assumed to be well-mixed below a liquid film, similar to the two-film model. However, the numerical model is dynamic, so does not require any assumptions about steady state, and can include non-equilibrium effects, along with pH gradients and resulting nonlinear chemical species gradients within the liquid film.

For untreated slurry, the model predicts an elevation of surface pH due to  $\text{CO}_2$  loss, and in some cases a *reduction* in emission with mixing due to more transport of  $\text{HCO}_3^-$  to the surface, where it will moderate the pH gradient. For treated slurry with a pH of 12,  $\text{CO}_2$  emission is nonexistent—actually, slight *absorption* of  $\text{CO}_2$  from the atmosphere will occur. Therefore, a somewhat simpler equilibrium version can be used, where all inorganic carbon species are in equilibrium. Loss of  $\text{NH}_3$  from the surface will result in a decline in surface pH, reducing emission.

Simulations of emission during both mixing and storage were carried out. Untreated slurry was included as a reference. Both treated and untreated slurry had the composition given in Table 1.

Four liquid conditions, with a liquid film in three (thickness varying from 20  $\mu\text{m}$  to 5 cm) and one with no mixing (effectively a 3 m film) were considered (Table 2). Film thickness (more accurately, liquid-side mass transfer resistance, since the use of films is a simplification) is difficult to accurately determine for slurry. The lowest of the values used (20  $\mu\text{m}$ ) is close to conditions for the surface of the sea (Tsunogai and Tanka, 1980), or during mechanical surface aeration (calculated based on results in Roberts and Daendliker, 1983). This value is unlikely to be exceeded or even met in mechanically mixed slurry. At the other extreme, completely still slurry is effectively impossible, so it provides a convenient upper limit on liquid-side resistance. Even with no mechanical mixing, slurry addition, or gas bubble formation, wind and temperature change at the surface will cause some mixing.

The air-side mass transfer coefficient estimated from the correlation given by US EPA (1994, Table 5-1) is 0.01 m/s with a wind speed of 3-4 m/s (close to mean wind speed for Denmark) and a 10-20 m tank diameter. Assuming the resistance associated with a straw cover is approximately 100 s/m (Olesen and Sommer, 1993, Table 4), this value would be halved by adding a layer of straw (0.005 m/s). These two values were paired with liquid-side values for film thickness in six combinations of parameter values (Tables 2 and 3), which were applied to

both untreated (pH 7.5) and treated slurry (pH 12) (Table 1).

Table 2: Liquid-side film thickness used for emission prediction (all in m). For the still condition, there is no well-mixed layer (all solute transport within the slurry is by diffusion).

Condition	Value
Very intense mixing	0.00002
Intense mixing	0.0001
Moderate mixing	0.01
Limited mixing	0.05
No mixing	3

Table 3: Air-side mass transfer coefficient values used for emission predictions (all in m/s). Values are based on wind speeds between 3 and 4 m/s.

Air-side condition	Value
Straw cover	0.006
Uncovered	0.01

Table 4: Other variable or parameter values fixed for all simulations.

Variable	Value	Unit
Temperature	10	°C
Storage depth	3	m
CO <sub>2</sub> partial pressure	0.0004	atm

## 4.2. Results

Results are presented for treated slurry but also untreated slurry as a reference condition.

During mixing, the predicted NH<sub>3</sub> flux from treated slurry tends to quickly decline as TAN is depleted from near the surface (Fig. 2). This change becomes less important as film thickness decreases. Emission rate depends strongly on the film thickness within the slurry, and for thinner films (less liquid-side resistance), gas-side resistance has a moderate effect (Figs. 2 and 3). Even with low liquid-side resistance (20  $\mu$ m film), predicted total emission over 5 hours does not exceed 2.5% of initial TAN. A more likely value is between 1 and 2%. Shorter mixing periods will, of course, reduce emission (Fig. 3, Table 5).

Untreated slurry shows the highest predicted emission rates for the thickest film (1 cm). This surprising effect is due to the elevation of surface pH caused by volatilization of CO<sub>2</sub>. With thinner films, transport of TIC from below reduces the pH change. This response has been shown in laboratory measurements (Hafner et al., 2012, Figure S-2 in supplementary material) and is explained in detail in Hafner et al. (2012).

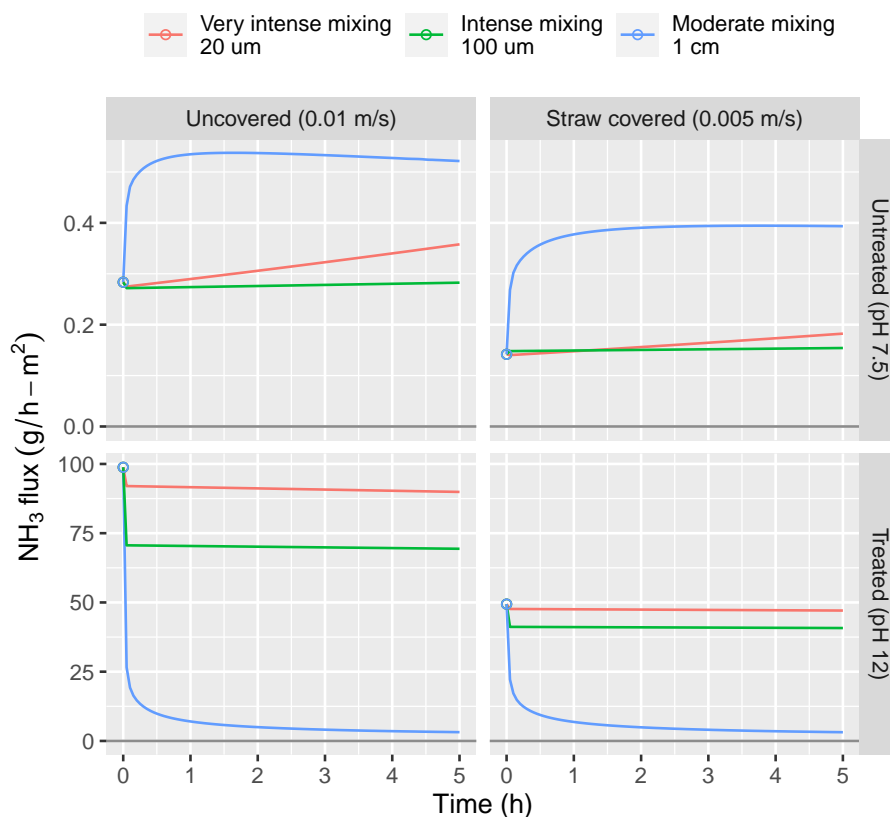


Figure 2: Predicted NH<sub>3</sub> flux during slurry mixing for both untreated (pH 7.5, top) and treated (pH 12, bottom) mink slurry over 5 hours.

Predicted NH<sub>3</sub> flux from untreated slurry ranges from below 0.1 to above 1 g/h-m<sup>2</sup> (Fig. 4). Measured values from storage tanks for cattle and pig slurry from a recent literature review are similar to the lowest predicted values; measured values ranged from around 0.01 to almost 1 g/h-m<sup>2</sup>, with median values of 0.05 and 0.09 g/h-m<sup>2</sup> (Sommer et al., in progress). Kupper et al. (2020) reviewed NH<sub>3</sub> emission rates from cattle and pig slurry in storage tanks and lagoons. Median values were between 0.06 and 0.1 g/h-m<sup>2</sup> (Kupper et al., 2020, Table 7). Considering the higher TAN concentration in mink slurry compared to cattle and

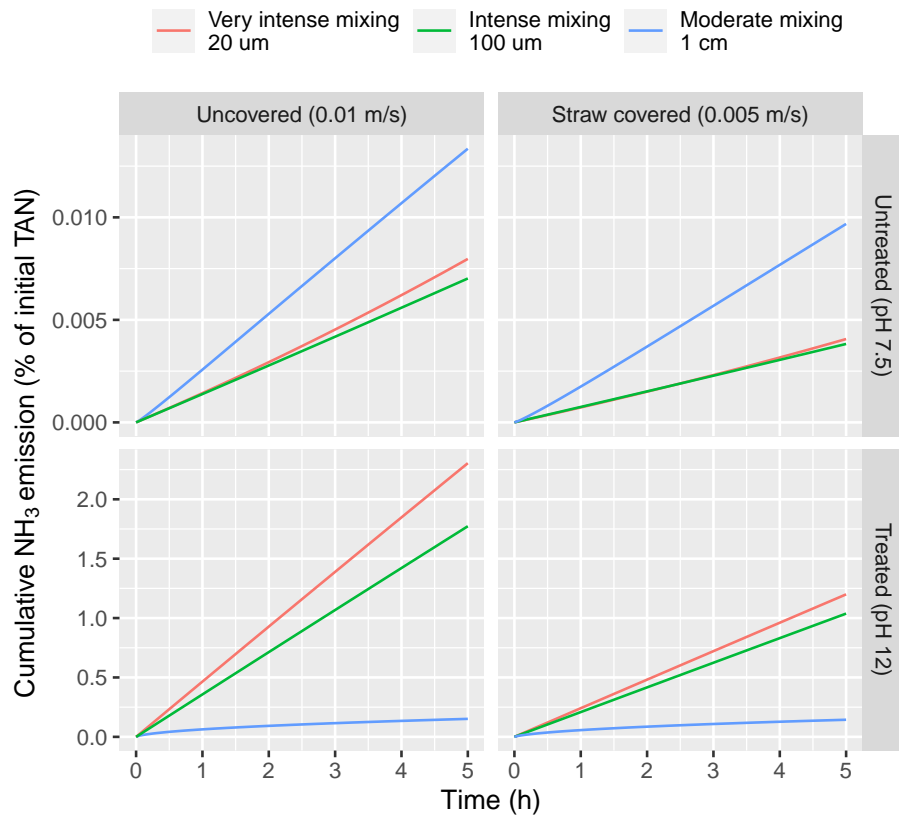


Figure 3: Predicted  $\text{NH}_3$  cumulative emission as a percentage of initial TAN mass during slurry mixing for both untreated (pH 7.5, top) and treated (pH 12, bottom) mink slurry over 5 hours.

Fig. 4, and the relatively low temperature used for these mink slurry predictions, measurements suggest that predictions based on limited mixing (5 cm film) may be the most accurate.

During long-term storage of treated slurry (5 months), predicted emission rate rapidly decreases as TAN is depleted from near the surface (Figs. 4 & 5). With no mixing, predicted emission is only 4% of initial TAN over 5 months (Fig. 5). However, this value probably represents an unattainable lower limit, since mixing cannot be completely eliminated (See Section 4.1). Without significant mixing (film thickness 1 cm or larger), predicted emission remains below 35% of initial TAN mass over 5 months, or 22% over 3 months (Fig. 5, Table 6). Emission could be much higher—even approaching 100% of initial TAN—with intense mixing, highlighting the importance of minimizing slurry mixing. Assuming a film thickness of 5 cm (limited/natural mixing),  $\text{NH}_3$  loss would be about 9% over 5 months, or under 6% over 3 months of storage (Fig. 5, Table 6).

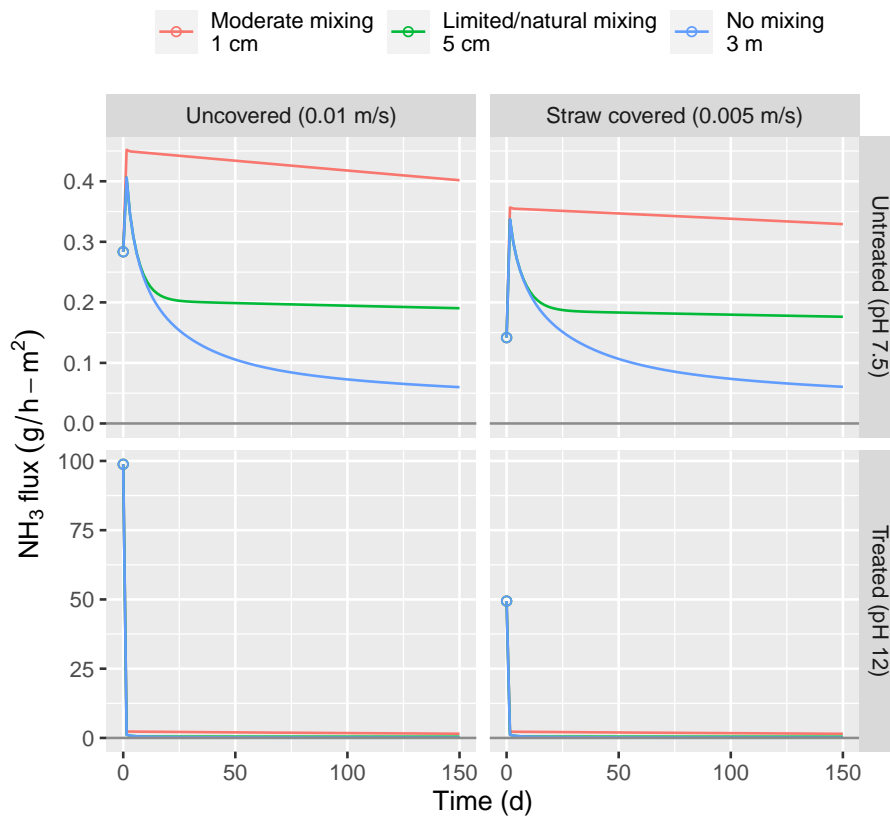


Figure 4: Predicted  $\text{NH}_3$  flux during long-term slurry storage for both untreated (pH 7.5, top) and treated (pH 12, bottom) mink slurry over 5 months.

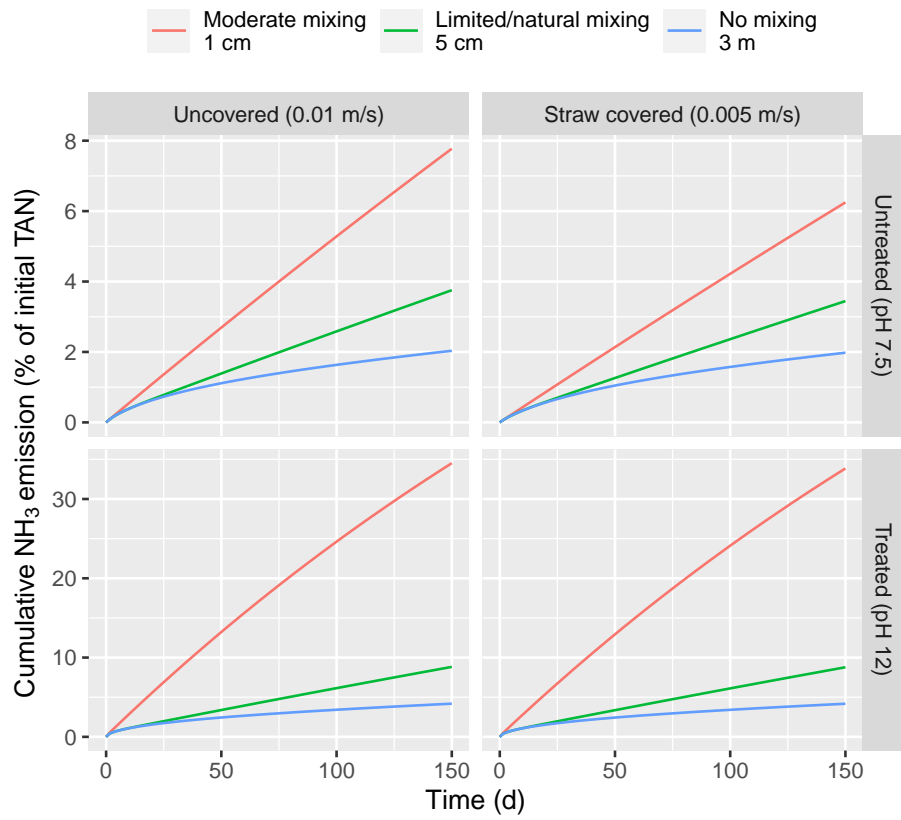


Figure 5: Predicted NH<sub>3</sub> cumulative emission as a percentage of initial TAN mass during long-term slurry storage for both untreated (pH 7.5, top) and treated (pH 12, bottom) mink slurry over 5 months.

Despite uncertainty in the degree of mixing within slurry storage tanks, the predictions presented here provide limits on the likely loss of  $\text{NH}_3$  during mixing and long-term storage of slurry. Cumulative  $\text{NH}_3$  loss and average flux for what are thought to be the most likely scenarios are summarized below for mixing (Table 5) and storage (Table 6). In addition to effects of mixing, the depth of slurry within the tank is important. In all these predictions, depth was fixed at 3 m. Storage at shallower depths will increase emission, by increasing the area available for emission (per kg TAN) and reducing mass transfer resistance. For very shallow depths, relative losses could be very high even for completely still slurry.

Table 5: Predicted cumulative emission and average flux by hour for alkalized mink slurry (pH 12) undergoing mixing. For the predictions, the air-side mass transfer coefficient was taken as 0.01 m/s (uncovered slurry), and liquid-side film thickness 100  $\mu\text{m}$  (intense mixing) (Table 2). Average flux is presented for each 1 hour interval (0-1 h, etc.).

Period (hour)	Cum. emission (% init. TAN)	Ave. flux (g/h-m <sup>2</sup> )
1	0.36	71
2	0.71	70
3	1.1	70
4	1.4	70
5	1.8	69

Table 6: Predicted cumulative emission and average flux by month for stored alkalized mink slurry (pH 12). For the predictions, the air-side mass transfer coefficient was taken as 0.005 m/s (slurry covered with straw), and liquid-side film thickness 5 cm (limited/natural mixing) (Table 2). Average flux is presented for each 1 month interval (0-1 month, etc.).

Period (month)	Cum. emission (% init. TAN)	Ave. flux (g/h-m <sup>2</sup> )
1	2.2	0.62
2	3.9	0.46
3	5.6	0.45
4	7.2	0.44
5	8.8	0.44



## Conclusions

Predictions from a reaction-transport model show the following for mink slurry with pH adjusted to 12:

1. Ammonia volatilization losses during 5 hours of mixing is unlikely to exceed 2.5% of initial total ammoniacal nitrogen, and will probably be between 1 and 2%.
2. Ammonia volatilization losses during 3 months of storage is unlikely to exceed 22% of initial total ammoniacal nitrogen, and will probably be closer to 6%.

There are some uncertainties associated with these predictions. In particular, mixing conditions and storage depth (assumed to be 3 m) are important. If shallower storage is anticipated, these estimates should be revised.

## References

- Hafner, S.D., Montes, F., Alan Rotz, C., 2012. The role of carbon dioxide in emission of ammonia from manure. *Atmospheric Environment* 66, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.01.026>
- Kupper, T., Häni, C., Neftel, A., Kincaid, C., Bühler, M., Amon, B., VanderZaag, A., 2020. Ammonia and greenhouse gas emissions from slurry storage - A review. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 300, 106963. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.106963>
- Parkhurst, D., 2020. PHREEQC Version 3. <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>.
- Roberts, P.V., Daendliker, P.G., 1983. Mass transfer of volatile organic contaminants from aqueous solution to the atmosphere during surface aeration. *Environmental Science & Technology* 17, 484–489. <https://doi.org/10.1021/es00114a009>
- Tsunogai, S., Tanaka, N., 1980. Flux of oxygen across the air-sea interface as determined by the analysis of dissolved components in sea water. *Geochemical Journal* 14, 227–234. <https://doi.org/10.2343/geochemj.14.227>
- US EPA, 1994. Air Emission Models for Waste and Wastewater. EPA-453/R-94-080A. US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC.