

## Projet 51. Évaluation du produit de l'usine de traitement de SO<sub>2</sub> (CDS) comme engrais-chaulant

### PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS

Lors du traitement du minerai pour la production de fer et du titane dans les fours rotatifs, le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) est produit et s'échappe dans l'atmosphère, ce qui contribue à la dégradation de notre environnement. La technologie Circulating Dry Scrubbers (CDS) a été adoptée par La compagnie Rio Tinto Fer et Titane afin de réduire l'émission de SO<sub>2</sub>. Elle consiste à récupérer le SO<sub>2</sub> et le faire réagir avec la chaux hydratée (Ca(OH)<sub>2</sub>) dans un réacteur à lit fluidisé. Ainsi un résidu solide est obtenu tandis que les gaz passent dans un dépoussiéreur avant d'être rejetés dans l'atmosphère. Le résidu solide contient de la chaux résiduelle et est enrichi de soufre, ce qui en fait un intermédiaire entre un engrais et un amendement. Il pourrait être utilisé principalement sur sols acides, qu'il fertiliserait et chaulerait simultanément. Il pourrait aussi être mélangé avec les amendements organiques (compost, fumiers, boues). La problématique de la plupart des co-produits de récupération de SO<sub>2</sub> est la présence de sulfites (SO<sub>3</sub>). Dans le sol, le sulfite de calcium se transforme en sulfate de calcium; un processus qui peut prendre des jours ou des semaines selon les quantités de sulfites appliqués, le pH, l'humidité et l'aération du sol. Les données disponibles s'accordent une oxydation très rapide en conditions acides et d'oxygène non limitant. Cette transformation s'accompagne d'une production des ions H<sup>+</sup> (acidité) et parfois de SO<sub>2</sub> qui est toxique pour les racines.

La technologie CDS est récente au Canada et on dispose de peu d'informations sur son sous-produit. Dans tous les cas, le calcul des doses à apporter doit être raisonné sur la base d'un bilan de fertilisation prenant en compte les besoins du sol (pH, teneurs en éléments minéraux) et de la plante ainsi que les caractéristiques des CDS, dans le but d'être conformes aux règlements régissant l'usage des engrais et des amendements. Des études de caractérisation, d'innocuité et d'efficacité sont donc nécessaires pour une recommandation en agriculture.

Le but du projet est de développer des stratégies de valorisation d'un produit de récupération de dioxyde de soufre généré par la production de fer et de titane comme engrais et chaulant. Les objectifs spécifiques du projet sont:

1. Caractériser les produits de récupération de dioxyde de soufre (CDS) et déterminer s'il répond aux critères d'innocuité pour être valorisé en agriculture.
2. Vérifier les effets des applications de CDS sur les propriétés physiques, chimiques et biologiques de sols
3. Évaluer les effets sur les rendements et la qualité des récoltes
4. Optimiser son utilisation en déterminant les doses et le moment d'application.

## **AVANCEMENT SCIENTIFIQUE OU TECHNOLOGIQUE**

Cette recherche génère des connaissances sur l'impact des co-produits de récupération de SO<sub>2</sub> sur les rendements des cultures et la santé des sols. La revalorisation permettra à RTFT d'amortir les coûts de la technologie et d'éviter les dépenses associées à l'enfouissement. Pour le secteur agricole, ce projet devrait permettre d'obtenir un nouveau fertilisant-chaux à faible coût. En plus d'apporter le calcium et le soufre, ce co-produit permettra de créer des conditions pour rendre assimilables les éléments fertilisants, stimuler la vie biologique du sol et assurer le bon fonctionnement du sol. Les résultats positifs du projet contribueront à la préservation de notre environnement (réduction de SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et des sites d'enfouissement).

## **DESCRIPTION DES ACTIVITÉS**

### **Activité 1: Caractérisation et bioessai en serre**

L'expérimentation a été réalisée au Centre de Recherche en Horticulture de l'Université Laval. Le CDS a été obtenu de la compagnie Rio Tinto Fer et Titanium, complexe métallurgique de Sorel-Tracy. Le pH à l'eau du résidu a été déterminé dans le ratio 2:1 (eau: CDS). La composition chimique (éléments nutritifs et métaux lourds) a été déterminée avec l'analyseur Niton EDXRF. Toutes les analyses ont été faites en duplicata.

La première expérience avait pour objectif d'évaluer l'impact du CDS sur le pH du sol. Les traitements consistaient en un témoin, CDS, KaLime (poussières de cimenterie, Agro-100), CKD (poussières de cimenterie, Cimenterie Charlevoix, Michigan), chaux agricole et AgroCal 500 (gypse, Agro-100). Le CDS est appliqué à 2.5 et 5.0 tonnes/ha, AgroCal 500 à 2.5 tonnes/ha et les autres amendements à 5.0 tonnes/ha. Toutes les doses ont été calculées sur base sèche. Le sol (0-20 cm) utilisé a été collecté à Batiscan (près de la ville de Québec) et ses caractéristiques chimiques ont été déterminées avant les expériences. Ce sol de texture lourde avait un pH à l'eau de 4.9. Les amendements ont été mélangés de façon homogène à 300 g de sol dans un bocal couvert d'un papier de paraffine avec de petits trous pour permettre la respiration. Il y avait 4 répétitions par traitement. Le sol a été humecté régulièrement pour maintenir une humidité de 15%. Les bocaux ont été gardés à 20-22 °C pendant 16 semaines. Les mesures de pH ont été réalisées à 2, 4, 8 et 16 semaines. Le calcium disponible (extrait au Mehlich-III) sera analysé après 16 semaines.

La deuxième expérience a porté sur l'évaluation du CDS sur la production de biomasse de blé en serre. Les traitements consistaient en un témoin, CDS (2.5, 5.0 et 7.5 tonnes/ha), KaLime (5.0 tonnes/ha), chaux agricole (5 tonnes/ha) et AgroCal 500 (2.5 et 5.0 tonnes/ha). Environ 1560 g de sol humide, 710 g de sable et les amendements ont été mélangés et placés dans des pots en plastique. Les pots ont été humidifiés hebdomadairement pour maintenir une humidité de 15%, puis couverts avec un papier plastique noir pour empêcher l'évaporation et laissés à température de 20-23 °C pendant trois semaines avant le semis afin de laisser les produits chaulants réagir et d'éviter la brûlure des

plantules. Les pots ont été découverts une journée par semaine pour permettre l'aération. Vingt graines de blé ont été semées dans chaque pot. Les semences germées ont été dénombrées après 2 semaines et 7 plants ont été gardés pour la suite de l'expérience. Les mesures de pH du sol ont été prises à 2, 4, 8 et 16 semaines après l'amendement des sols. Les plants ont été récoltés à 45 jours après l'émergence et leur poids sec a été déterminé après séchage à 75 °C pendant 72 heures. La composition chimique du feuillage a été déterminée avec l'analyseur Niton EDXRF après broyage et les prélèvements en calcium et soufre ont été calculés. Tout le sol du pot a été mélangé et un échantillon a été prélevé pour déterminer le pH et le contenu en éléments nutritifs. Les teneurs en calcium, potassium et magnésium disponibles ont été dosées par spectrophotométrie d'absorption atomique après extraction avec la solution Mehlich-III.

Toutes les données ont été l'objet d'un test d'homogénéité de la variance avant d'être soumises à l'analyse de la variance ANOVA avec le logiciel SAS. Les moyennes des traitements ont été comparées à l'aide du test de la plus petite différence significative au niveau de probabilité d'erreur de 10%.

### **Activité 2: Essai en plein champ**

Trois expériences sont réalisées sur les cultures de soya, chou et foin. Le CDS (5 tonnes/ha) est comparé à un témoin. Les traitements sont disposés en bande alternes (2 acres) répétées 3 fois. Six place-échantillons de long ont été choisis de façon aléatoire dans chaque bande pour la prise des mesures de rendement à l'automne. Les tissus végétaux et les sols seront analysés. Le CDS est appliqué et incorporé à 10 cm avant le semis (soya), ou à la transplantation (chou) et sur le foin en végétation.

### **Activité 3: Certification du CDS**

Une analyse chimique (éléments nutritifs, métaux lourds, granulométrie, les dioxines et furanes) a été effectuée. Une documentation scientifique sur le produit pour l'enregistrement du produit par l'ACIA et la certification par le Bureau de normalisation du Québec.;

## **Résultats et conclusion**

### **Activité1 : caractérisation et bioessai en serre**

La caractérisation du CDS met en évidence une forte concentration de calcium (38,15%) et de soufre (11.8). Le CDS avait un pH de 11.8. La teneur en métaux lourds est très faible. Leurs concentrations sont en-dessous des teneurs maximales admissibles pour les engrais et les suppléments selon la Loi canadienne sur les engrais (Tableau 2). Le CDS pourrait être appliqué annuellement sur les terres agricoles à une dose pouvant atteindre 10 tonnes/ha.

Les mesures de pH en incubation avec un sol acide montrent que les valeurs de pH ont augmenté avec les doses croissantes de CDS. Une dose de 5 tonnes/ha, le sol amendé avec le CDS présentait

des valeurs inférieures à celle du sol amendé avec la chaux ou le CKD provenant de la cimenterie Charlevoix. L'effet de CDS sur le pH était comparable à celui de KaLime et supérieur à celui des scories. On note également que le pH du sol amendés avec le CDS diminue avec la durée d'incubation. Dans le bio-essai avec le blé en serre (sol de pH 5.8), à dose égale de 5 tonnes/ha, le CDS est statistiquement inférieur à la chaux agricole mais comparable au KaLime (Tableau 5). Dans ce sol, la baisse de pH dans le temps des sols amendés de CDS est moins importante en comparaison avec les valeurs enregistrées dans le sol très acide. Ce fait s'explique par la transformation des sulfites contenus dans le CDS qui dépend du pH du sol. Les recherches avec le sulfite de calcium ou les CDS issus des usines de charbon indiquent que dans les conditions acides les sulfites se transforment rapidement en sulfates. Dans les sols à  $\text{pH} > 6$ , la transformation serait lente. Cette transformation génère une acidité qui peut atténuer l'effet du CDS sur le pH en sols acides.

La biomasse sèche de blé a été influencée par les traitements. Les plus grandes productions de biomasse ont été obtenues avec le CDS appliqué à des doses de 5 et 7.5 tonnes/ha; toutefois, aucune différence significative n'a été décelée par rapport aux autres amendements. Les concentrations et les prélèvements de calcium et soufre se sont accrues avec les doses croissantes de CDS. A une dose de 2.5 tonnes/ha de CDS, les quantités de calcium et de soufre prélevés étaient similaires à celles de la chaux à une dose de 5 tonnes/ha. Elles étaient aussi supérieures à celles prélevées dans le sol amendé avec KaLime ou AgroCal 500. Un prélèvement hautement significatif du potassium a été observé avec la KaLime, confirmant ainsi son potentiel comme source de potassium pour les cultures.

Les analyses de sol démontrent aussi un enrichissement du sol en calcium disponible qui augmente avec la dose le CDS. A dose égale de 5 tonnes/ha, le sol amendé avec le CDS a affiché une concentration en calcium disponible similaire à celle de la chaux et nettement supérieure à celle de KaLime, CKD, scories et AgroCal 500. Le niveau de magnésium disponible s'est accru avec le CDS appliqué à une dose de 7.5 tonnes/ha rapport au témoin mais il était statistiquement inférieur à celui de KaLime, de CKD ou des scories. Seuls KaLime et CKD ont entraîné des augmentations significatives de potassium disponible dans le sol.

## **Conclusion et Perspectives**

La caractérisation de CDS montre que celui-ci ne représente aucun de risque pour les sols et les cultures et qu'il pourrait être utilisé comme amendement chaulant et engrais calcique soufré. Les essais d'incubation ont mis en évidence un effet positif sur le pH du sol légèrement inférieur à celui de la chaux agricole. Cependant, le CDS est comparable certaines matières résiduelles fertilisantes (KaLime) voire supérieur à d'autres (scories). L'action de CDS sur le pH du sol est rapide. Il ressort aussi que la grandeur de l'effet de CDS sur le pH du sol varie avec le pH de ce dernier. Dans des sols fortement acides, le sulfite se transforme en sulfates rapidement et génère l'acidité, pouvant ainsi atténuer l'effet chaulant. Les données sur la croissance du blé et d'analyse de sol suggèrent que le CDS est une source potentielle de calcium et de soufre pour la plante. Globalement, par sa forte

concentration en CaO (54%), le CDS serait idéal pour maintenir ou redresser le pH des sols tout en apportant le calcium et le soufre. Son contenu en sulfite est le facteur limitant le plus souvent évoqué, ce qui a amené certains chercheurs à recommander un délai entre l'épandage et les semis. La phytotoxicité des sulfites dépend des quantités ajoutés et du pH du sol (Ritchey et al. 1995). Les travaux de Lee et al. (2008) avec un CDS d'une usine de charbon (28% Ca et 19.5% S sous forme de sulfite) n'ont pas mis en évidence un impact négatif sur la croissance des plantes à une dose de 4.4 tonnes/ha. Or, le CDS de RTFT contient 11,8% S; cela laisse croire que ce CDS peut être épandu sur des sols agricoles à cette dose sans aucun effet négatif sur les rendements.

### **Activité 2: Essai en plein champ**

Les résultats des essais au champ sont attendus après les récoltes à l'automne.

### **Activité 3: Certification du produit**

L'Agence d'inspection des aliments a émis un avis de conformité du produit aux critères d'agents chaulants (modifier le pH du sol) selon la Loi canadienne sur les engrais. Une demande de certification par le Bureau de Normalisation du Québec comme amendement calcique a été déposée. La certification est attendue en octobre 2017.

## **Références**

Burgess-Conforti, J.R., D.M. Miller, K.R. Brye, L.S. Wood and E.D. Pollok. 2016. Liming characteristics of high-calcium dry flue gas desulfurization by-product and class-C fly ash. *Journal of Environmental Protection* 7:1592-1604.

Clark, R.B., S.K. Zeto, K.D. Ritchey and V.C. Baligar. 1997. Growth of forages on acidic soil amended with flue gas desulfurization products. *Fuel* 76:771-775.

Clark, R.B., S.K. Zeto, K.D. Ritchey and V.C. Baligar. 1999. Boron accumulation by maize grown in acidic soil amended with coal combustion products. *Fuel* 78:179-185.

Clark, R.B. and V.C. Baligar. 2003. Growth of forage legumes and grasses in acidic soil amended with flue gas desulfurization products. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 34:157-180.

Lee, Y.B., J.M. Bigham, W.A. Dick and P.J. Kim. 2008. Impact of flue gas desulfurization – calcium sulfite and gypsum on soil microbial activity and wheat growth. *Soil Science* 173:534-543.

Lee YB , Bigham JM, Dick WA, Jones FS, Ramsier C. 2007. Influence of soil pH and application rate on the oxidation of calcium sulfite derived from flue gas desulfurization. *J. Environ. Qual.* 36:298-304.

Rirchey, K.D., T.B. Kinraide and R.R. Wendell. 1995. Interactions of calcium sulfite with soils and plants. *Plant and Soil* 173: 329-335.

Wendell, R.R. and K.D Ritchey. 1996. High-calcium flue gas desulfurization products reduce aluminum toxicity in an Appalachian soil. *J. Environ. Qual.* 25:1401-1410.

Tableau 1. Caractérisation chimique de CDS par EDXRF

Élément	Unité	Valeur	Élément	Unité	Valeur
pH		11,8	Mn	ppm	99,45
Fe	%	0,32	Mo	ppm	5,23
Ca	%	38,15	Ni	ppm	37,89
K	%	0,05	Pb	ppm	4,50
Al	%	< LOD	Pd	ppm	< LOD
P	%	< LOD	Rb	ppm	2,57
S	%	11,80	Sb	ppm	< LOD
Si	%	0,17	Sc	ppm	228,75
Cl	%	0,10	Se	ppm	< LOD
Ag	ppm	< LOD	Sn	ppm	< LOD
As	ppm	5,56	Sr	ppm	244,01
Au	ppm	< LOD	Te	ppm	< LOD
Ba	ppm	79,31	Th	ppm	4,12
Cd	ppm	< LOD	Ti	ppm	861,37
Co	ppm	13,22	U	ppm	4,41
Cr	ppm	8,22	V	ppm	26,18
Cs	ppm	< LOD	W	ppm	40,71
Cu	ppm	23,08	Zn	ppm	9,22
Hg	ppm	< LOD	Zr	ppm	23,27

Tableau 2. Comparaison des concentrations en métaux lourds de CDS aux concentrations maximales admissibles dans des engrais/suppléments selon différentes doses d'application (ACIA).

Métal	Dose d'application = 4400 kg produit / ha Concentration (mg métal / kg produit)	Dose d'application = 2000 kg produit / ha Concentration (mg métal / kg produit)	Dose d'application = 500 kg produit / ha Concentration (mg métal / kg produit)	CDS
Arsenic	75	166	666	6
Cadmium	20	44	177	LOD
Chrome	1060	2333	9333	8
Cobalt	151	333	1333	13
Cuivre	757	1666	6666	23
Mercure	5	11	44	LOD
Molybdène	20	44	177	5
Nickel	181	400	1600	38
Plomb	505	1111	4444	5
Sélénium	14	31	124	LOD
Zinc	1868	4111	16 444	9



Tableau 3. Effets de CDS et autres amendements sur pH du sol en incubation

Amendement	Dose (tonnes/ha)	Semaines			
		2	4	8	16
Témoin		5,38	5,14	5,05	5,07
CDS	2,5	5,73	5,44	5,38	5,34
CDS	5,0	6,22	5,76	5,64	5,63
CDS	7,5	6,57	6,11	5,95	5,87
Chaux	5,0	6,49	6,03	6,31	6,16
KaLime <sup>z</sup>	5,0	6,03	5,61	5,69	5,72
CKD <sup>y</sup>	5,0	6,66	6,30	6,30	6,13
Scories	5,0	5,63	5,36	5,24	5,50
AgroCal 500	2,5	5,16	5,03	5,06	5,14
P>F		***	***	***	***
LSD 10%		0,06	0,08	0,07	0,09

<sup>z</sup>CKD de la cimenterie St Marys (Ontario, Canada)

<sup>y</sup>CKD de la cimenterie Charlevoix (Michigan, États-Unis)

\*\*\* Significatif à P<0.001

Tableau 4. Effet de CDS et autres amendements sur la concentration de Ca, K et Mg disponible du sol après 16 semaines d'incubation.

Amendement	Dose (tonnes/ha)	Concentration (mg/kg)		
		K	Ca	Mg
Témoin		28,9	635	27,7
CDS	2,5	29,9	1006	29,4
CDS	5,0	26,8	1346	31,0
CDS	7,5	25,7	1653	32,1
Chaux	5,0	26,9	1297	26,7
KaLime <sup>z</sup>	5,0	163,0	1089	40,5
CKD <sup>y</sup>	5,0	60,5	1276	52,6
Scories	5,0	26,3	815	42,7
AgroCal 500	2,5	29,2	866	31,7
P>F		***	***	***
LSD 10%		7,9	65	3,4

<sup>z</sup>CKD de la cimenterie St Marys (Ontario, Canada)

<sup>y</sup>CKD de la cimenterie Charlevoix (Michigan, États-Unis)

\*\*\* Significatif à P<0.001

Tableau 5. Effet de CDS et autres amendements calciques sur le pH et la teneur en Ca, K et Mg du sol sous une culture de blé en serre.

Amendement	Dose (tonnes/ha)	pH		Concentration, mg/g			
		2 semaines	16 semaines	K	Ca	Mg	
Témoin		5,86	5,91	17,68	697	17,42	
CDS	2,5	6,43	6,25	19,32	1037	21,31	
CDS	5,0	6,74	6,64	14,74	1231	20,15	
CDS	7,5	6,89	6,85	20,22	1581	22,19	
Chaux	5,0	6,78	6,92	21,74	1271	22,23	
KaLime	5,0	6,40	6,53	67,93	988	27,93	
AgroCal 500	2,5	5,66	5,77	16,74	737	17,49	
P>F		***	***	** *	***	***	***
LSD 10%		0,11	0,17	9,63	105,98	1,73	

\*\*\* Significatif à  $P < 0.001$

Tableau 6. Effet de CDS et autres amendements calciques sur la biomasse sèche de blé, la teneur et prélèvement de Ca, K, P, S et Cl.

Amendement	Dose (tonnes/ha)	Biomasse sèche g/7 plants	Ca	K	P	S	Cl
			<b>Concentration, %</b>				
Témoin		4,23	0,408	1,593	0,220	0,220	0,553
CDS	2,5	5,56	0,461	1,513	0,222	0,266	0,607
CDS	5,0	6,79	0,458	1,352	0,220	0,269	0,704
CDS	7,5	6,56	0,442	1,392	0,228	0,311	0,679
Chaux	5,0	5,76	0,411	1,307	0,220	0,254	0,672
KaLime	5,0	5,37	0,301	2,906	0,222	0,220	1,260
AgroCal 500	2,5	5,57	0,413	1,395	0,196	0,234	0,518
<i>P&gt;F</i>		*	*	***	<i>ns</i>	***	***
<i>LSD 10%</i>		1,48	0,081	0,235	0,029	0,027	0,173
			<b>Prélèvement, mg/7 plants</b>				
Témoin			17,62	65,92	9,47	9,30	23,84
CDS	2,5		25,16	82,84	12,41	14,76	34,43
CDS	5,0		30,85	88,96	14,96	18,65	47,83
CDS	7,5		28,91	90,16	14,87	20,24	44,06
Chaux	5,0		24,10	74,22	12,62	14,62	38,45
KaLime	5,0		16,28	156,78	11,86	11,88	69,14
AgroCal 500	2,5		22,69	77,56	10,94	13,16	28,83
<i>P&gt;F</i>			*	***	<i>ns</i>	**	**
<i>LSD 10%</i>			7,05	19,30	3,75	4,50	26,55

\*, \*\*, \*\*\* Significatif à  $P < 0.05$ , 0.01 et 0.001, respectivement; *ns*, non significatif ( $P > 0.05$ )