

**PRODUCCION DE COMBUSTIBLE Y FERTILIZANTE
A PARTIR DE ESTIERCOL**

M O N O G R A F I A

JOSE RICARDO / MORALES PAYAN

México, D. F.

1967



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**PRODUCCION DE COMBUSTIBLE Y FERTILIZANTE
A PARTIR DE ESTIERCOL**

M O N O G R A F I A
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

JOSE RICARDO MORALES PAYAN

Presidente: Fausto Urrencio R.
Vocal: Enrique Rangel T.
Secretario: Jorge Robles G.
1er. Suplente: Juan Manuel Bravo L. G.
2do. Suplente: Julio Cordero G.

Biblioteca Facultad de Química
(Sitio donde se desarrolló el tema)

José Ricardo Morales Payán
(Sustentante)

Jorge Robles Glenn
(Asesor del Tema)

Al Campesino

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	5
ESTUDIO DEL PROCESO	6
BALANCE DE ENERGIA Y FACTORES MAS IMPORTANTES EN INSTALACIONES AGRICOLAS EN BIOGAS	21
DESCRIPCION DE ALGUNAS INSTALACIONES	31
CONCLUSIONES	38
INFORMACIONES BIBLIOGRAFICA EXTRAIDA DEL " CHEMICAL ABSTRACTS "	41
BIBLIOGRAFIA	44
PATENTES	52

oo00oo

INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por objeto presentar en forma consistente, la información disponible que es necesaria para emprender la explotación de un tipo de recursos - que no han sido aprovechados o lo han sido sólo parcialmente, en beneficio del campesino, del ganadero, del agricultor; que disponen de ellos y cuyo medio social y económico es favorable para el uso de los productos obtenidos, de una manera relativamente fácil, en muchas zonas del país.

Tales recursos consisten, fundamentalmente, de estiércoles en general; y en menor proporción, de aguas y desperdicios caseros, así como de residuos orgánicos de la agricultura, que siempre se han tirado de una manera irresponsable y que en otros países son utilizados con muy buenos resultados.

Los productos obtenidos son un fertilizante y un combustible, en orden de importancia; puesto que el fertilizante, que es de mejor calidad que el estiércol no tratado, es rico en sustancias húmicas que son la base de la fertilidad del suelo, llevando además cantidades de fósforo, potasio y nitrógeno dignas de tomarse en consideración y que pueden ser distribuidas en las tierras de cultivo en forma uniforme, utilizando motores de gas alimentados con el combustible obtenido; dando así mayor rendimiento en las cosechas.

El combustible tiene las propiedades adecuadas para su consumo (en el hogar y en el campo) en estufa, calefacción, alumbrado; como fuerza motriz en motores de gas para tractores y bombeo de agua; comprimido en botellas o por conexión directa de la ins-

ESTUDIO DEL PROCESO

HISTORIA. Hace mucho tiempo se conoce el hecho de que en pantanos, lagos y cienegas se desprenden gases, estos gases cuyo nombre comun es "gas de los pantanos" es el producto de una fermentación anaerobia de la materia orgánica por bacterias, materia orgánica que puede estar constituida por grasas, proteínas, carbohidratos, etc. Este proceso natural de fermentación libera metano, un gas de alto poder calorífico (23,861 Btu/lb.), acompañado fundamentalmente de anhídrido carbónico y trazas de hidrógeno y ácido sulfhídrico que le da su olor característico al "gas de los pantanos", no ha sido reconocido como un medio de producción de productos útiles más que en algunas partes del globo; durante muchos años se utilizó como un medio de estabilización de desperdicios orgánicos en tanques sépticos y los primeros investigadores tenían su atención enfocada exclusivamente en recuperar el residuo sólido y darle utilidad como fertilizante, mientras que los productos gaseosos escapaban; fué hasta 1897 que se instaló en la Leproseria de Matunga (Bombay), la primera cuba de fermentación equipada con colectores de gas y utilizado éste como fuerza matriz. Más o menos en la misma época en Exeter (Inglaterra), fué equipado un arreglo de tanques con colectores para el gas y usado éste como medio de calentamiento e iluminación. En 1911 fué formada en Australia una compañía con el propósito de producir y usar gases combustibles resultantes de la descomposición biológica de desperdicios municipales. En este país en 1915 Hammon equipó algunos tanques de tratamiento de desperdicios con colectores y usó el gas. En 1920 John Watson, de Birmingham

(Inglaterra) presentó un estudio de producción de metano a partir del lodo del sistema de drenajes y llamó la atención el hecho de que podía ser producida una cantidad considerable de metano de esta manera. A partir de esta sugerencia Whitehead equipó una planta con maquinaria que operó con el gas producido en la digestión del lodo, lo que disminuyó apreciablemente los costos de operación. En 1925 en Essen (Alemania), Imhoff, equipó una planta con colectores y líneas de distribución para su uso en la ciudad ya que el gas — resultó satisfactorio para uso municipal. Este mismo año Buswell y Strickhouser observaron que los tanques de reducción de los lodos estaban produciendo alrededor de 125,000 pies cúbicos por día de gas (Decatur, Ill.) como promedio, rendimiento alto debido a la gran cantidad de material tratado obtenido del sistema de drenajes. Sin embargo la gran cantidad de gas producido no dio un rendimiento per cápita aceptable para usos domésticos; un pie cúbico obtenido en comparación con un consumo de 25 pies cúbicos por día per cápita resultó incosteable. Con la esperanza de aumentar el rendimiento comenzó a investigarse entonces, cuáles eran los constituyentes y los factores más importantes para la producción de metano.

PROCESO MICROBIOLÓGICO. El tener hoy un panorama más o menos completo de este proceso microbiológico es debido a los trabajos de Mazé, Coolhass, Buswell y sobre todo Barker. En el caso de la producción del metano, según estos autores, se trata de una fermentación rigurosamente anaerobia provocada por un grupo de bacterias de especies muy distintas desde el punto de vista morfológico; entre ellas se encuentran — agentes de descomposición de la celulosa y de la albúmina, reductores de sulfatos y nitratos y seguramente otros microorganismos anaerobios al lado de las verdaderas bacterias metánicas, de las cuales las principales son las siguientes:

1. Methanosarcina Methanica. — Aparece en forma de parientes cúbicas y a veces también como tetraedros sencillos. Tiene un carácter psicrófilo. Aparece en gran

lanas, cenegales y balsureras frías.

2. Methanococcus Mazei. — Es un micrococcus que se encuentra sólo en pequeñas grapas, es inmóvil y liza como la anterior, predomina en condiciones mezófilas, con temperaturas de 30 grados centígrados.

3. Methanobacterium Soehngenii. — Se presenta en forma de bastoncitos delgados de longitud muy variada que forman largos hilos sinuosos que muchas veces se agrupan en forma de haces y es también inmóvil.

4. Methanobacterium Omelianskii. — Se parece al Methanobacterium Soehngenii pero es más delgado, no se combina en forma de hilos y es también inmóvil.

Las últimas dos bacterias, la de Soehngenii y la de Omelianskii, son de naturaleza más termófila, aparecen en cantidad menor en el campo mezófilo y existen en gran proporción en el estiércol vacuno.

FISIOLOGIA. — La fermentación metánica solo se realiza en la oscuridad; la luz provoca a pesar del color oscuro de los lodos de drenajes, una destrucción muy importante. Se ha determinado que el campo de temperatura en el que puede producirse metano por la vía biológica es de 4 a 60 grados centígrados: existiendo una zona de fermentación psicrófila desde 4 hasta 20 grados centígrados, una zona mesófila alrededor de 30 y una termófila alrededor de 50.

La formación del gas es función de la temperatura. En el caso de bajas temperaturas la proporción de bióxido de carbono en el biogás es menor y por lo tanto su poder calorífico es superior, en el caso de temperaturas más altas se obtiene más gas, pero con poder calorífico algo inferior. Por lo general se puede contar con el caso de una proporción de metano de 60% con un poder calorífico de 6000 Kilocalorías / metro cúbico, en condiciones normales.

Las bacterias metánicas soportan una presión muy alta, Liebmann pudo compro

bar la existencia en el lado de lapos hasta más de 40 metros de profundidad. Sin embargo son sensibles a los cambios de presión; en la práctica conviene trabajar a presiones bajas, - pero hay que tomar en cuenta que cuando las conexiones para su uso son directas se amen-gua el rendimiento para los aparatos utilizadores (llaves, calentadores, tanques).

El nitrógeno, las bacterias lo recogen en forma de amoniaco, por cada litro de lado de fermentación (lado de abono de establo) se necesitan por lo menos 100 mg. de - hidróxido de amonio, si se quiere conseguir un proceso de fermentación sin interferencias. El proceso de fermentación se realiza mucho más rápidamente con proporciones óptimas de amoniaco, que están realizadas en el caso de 1000 a 1200 mg. de hidróxido de amonio por litro. Para concentraciones más altas se produce muy rápidamente una destrucción de las - bacterias.

El contenido de sustancias sólidas del lado de fermentación se divide entre - una parte mineral y una parte orgánica; en las dos existen sustancias que pueden impedir la fermentación entre ellas el cloro, el cobre, ácidos y fenoles.

Se puede decir que el proceso de fermentación alcanza el punto óptimo cuando el pH alcanza el valor de 7,5 y que este se establece espontáneamente cuando la cuba trabaja bien. Sin embargo, a veces se hace necesario agregar un ácido si la alcalinidad es demasiado elevada : es el caso del estiércol mezclado con agua de estiércol, o -- agua de cal o fosfato de amonio si la acidez es demasiado elevada : es el caso de la cásc-ra de uva.

La inseminación bacteriológica de la masa también tiene un importante papel; lo mejor es, disponer de una colonia bacteriológica densa usando fermentos específicos, - que pueden ser extraídos del estiércol de establo fresco y cuando ha sido ya iniciado el -- proceso de fermentación, utilizar el residuo de la fermentación precedente.

En la práctica se tratará siempre de obtener si es posible una alta proporción de sustancia orgánica para reducir el espacio necesario de la fermentación y no tener que

arrastrar como lastre, más agua de la necesaria. Con menos de 1% de sustancia orgánica la fermentación metánica no vale la pena.

Dado que la multiplicación de las bacterias metánicas es muy lenta, se ha intentado acelerarla mediante sustancias eficaces. Resultaron eficaces las hormonas sexuales de los animales domésticos (disponibles en el agua de estiércol) así como el extracto de levadura. Es posible también acelerar el proceso de la fermentación mediante una corriente alterna muy baja.

Ahora bien, lo que ante todo interesa es saber cuales sustancias están sometidas a la descomposición mediante bacterias anaerobias que forman el conjunto de microorganismos que producen metano.

Experimentos con Sustancias Puras. - Los trabajos de Buswell muestran las reacciones químicas que ocurren durante la fermentación anaerobia.

Acidos Grasos. - Neave y Buswell encontraron que los ácidos grasos son convertidos cuantitativamente en metano y dióxido de carbono, siendo la recuperación mayor que el 90% de la teórica:

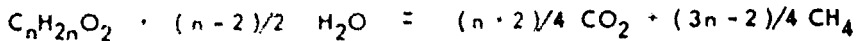
Fermentación Anaerobia de Acidos Grasos.

	Acido Acético (gramos)	%	Acido Propiónico (gramos)	%
Metabolizado	114.18	-	130.06	-
Metano producido	28.08	-	48.587	-
Rendimiento	-	92.9	-	98.7
CO ₂ producido	79.22	-	96.32	-
Rendimiento	-	94.7	-	99.6
H ₂ producido	0.106	-	0.243	-

Relación en volumen CH ₄ : CO ₂	1 : 1,03	7:5,05
Relación teórica en volumen		
CH ₄ : CO ₂	1:1	7:5

Para ácidos de cadena más larga que el acético el bióxido de carbono producido es más que el contenido en el grupo carboxilo; por lo tanto, algunos de los átomos de -- carbono de la cadena son oxidados, y la única fuente de oxígeno para esta reacción es el -- agua.

Se encontró una relación entre el número de moléculas de agua requeridas por molécula de ácido graso descompuesto y el número de átomos de carbono del ácido. Si n es el número de átomos de carbono, entonces se requieren (n/2 - 1) moléculas de agua -- siendo la ecuación para ácidos monocarboxílicos saturados la siguiente :



Así por ejemplo, para el ácido acético no se requiere agua; cada molécula de ácido pro-- pliónico requiere 1/2 molécula de agua.

— Verificación Experimental de la Ecuación General —

Acido	Ecuación Teórica	Relación Observada CO ₂ :CH ₄
Fórmico	4 CH ₂ O ₂ + 2H ₂ O = 3 CO ₂ + CH ₄	2,50 : 1
Acético	C ₂ H ₄ O ₂ = CO ₂ + CH ₄	1,03 : 1
Propiónico	4 C ₃ H ₆ O ₂ + 2H ₂ O = 5 CO ₂ + 7CH ₄	5,04 : 7
n- Butírico	2 C ₄ H ₈ O ₂ + 2H ₂ O = 3 CO ₂ + 5CH ₄	2,50 : 5
n- Valérico	4 C ₅ H ₁₀ O ₂ + 6H ₂ O = 7 CO ₂ + 13 CH ₄	6,70 : 13
Láctico	2 C ₃ H ₆ O ₃ = 3 CO ₂ + 3 CH ₄	1,06 : 1

El ácido láctico, aunque no es un miembro de esta serie de ácidos grasos es incluido para comparar con el ácido propiónico porque la diferencia en la relación $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$ entre el ácido propiónico, su hidróxido-derivado (láctico) apoya el mecanismo de oxidación anaerobia propuesta para estas fermentaciones.

Una consecuencia de esta oxidación por agua es que, para ácidos superiores al acético, el peso de bióxido de carbono más el de metano producido excede el peso del ácido metabolizado; así, mientras 100 g. de ácido acético metabolizado producen el mismo peso de gas; la misma cantidad de ácido propiónico produciría 112 g. de gas; de butírico - 120 g.; de esteérico 151 g. De tal manera que el peso de gas tiende a un límite teórico de 164 % del ácido metabolizado para un número infinito de átomos de carbono, pero el incremento más grande, hasta 151 %, ocurre con ácidos hasta 18 átomos de carbono (esteérico).

De la ecuación general arriba propuesta se sigue también que, el porcentaje de metano en los productos gaseosos aumenta con el incremento de la longitud de la cadena de átomos de carbono que sufre la digestión y alcanza un límite teórico de 75% en volumen o una relación CO_2/CH_4 igual a 1/3 para una cadena de longitud infinita de un ácido. En la práctica, algo del CO_2 no es desprendido como gas, sino que permanece disuelto y combinado químicamente en el medio, y con digestión de mezclas altamente reguladas aún el ácido acético puede desprender gases con 80 a 90 % de metano.

No se ha encontrado un mecanismo de degradación aplicable a los ácidos grasos. Los resultados experimentales requieren la oxidación de algunos átomos de carbono de la cadena del ácido a dióxido de carbono por moléculas de agua, mientras que otros átomos de carbono actúan como aceptores de hidrógeno y producen metano.

Proteínas. - En la descomposición anaerobia de proteínas, las reacciones, hasta donde ellas han sido estudiadas son análogas a las de los ácidos grasos. Los grupos

amino se comportan esencialmente como el hidroxilo en el proceso de oxidoreducción. La presencia de ácido sulfhídrico en el "gas de los pantanos" demuestra que también la albúmina está sometida a la fermentación (cisteína).

Carbohidratos. — La descomposición de los carbohidratos es aparentemente -- mucho más simple que la de los ácidos grasos. Omelianski sugiere para la celulosa una -- simple hidrólisis :



Boruff y Buswell demostraron que la celulosa pura se descompone cuantitativamente de acuerdo con la reacción anterior.

— Digestion de Celulosa Pura —

Celulosa digerida (papel filtro) 462 g.

Composición del gas :

	%
CO ₂	47.5
CH ₄	47.5
H ₂	2.9

Volumen total 411.4 lts. +

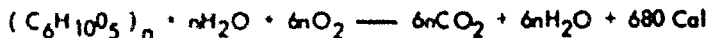
Peso total 453.4 g. +

+ Volumen y peso totales corregidos para CO₂ disuelto.

Los carbohidratos más simples, almidones y azúcares pueden descomponerse de una manera similar, pero frecuentemente se encuentra un tipo diferente de reacción. Este tipo está caracterizado por la conversión del 25 % o menos del material a gas, convirtiéndose el material restante a cantidades variables de ácidos, aldehidos y cetonas. El gas de este tipo de fermentación difiere radicalmente en composición del producido en la fermentación.

ración de la celulosa. Este gas está compuesto principalmente de CO_2 e H_2 , estando el metano completamente ausente o presente en muy pequeñas cantidades. A esto se debe la idea de tratar el material de fermentación en dos pasos, verificando primero una reacción aerobia y a continuación el verdadero proceso de producción de metano, Pat. 3 :

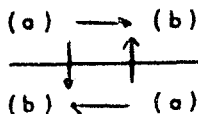
a) Aerobia :



b) Anaerobia :



aprovechando el calor liberado en la reacción (a) para la reacción (b).



Resumiendo, puede decirse que la calidad del gas obtenido depende principalmente de la composición del material original especialmente de la proporción C:H:O. Así por ejemplo, la fermentación de las sustancias grasas de una mezcla gaseosa con una proporción inferior de CO_2 y por tanto de mayor poder calorífico. Por el contrario en el caso de hidratos de carbono el poder calorífico es menor.

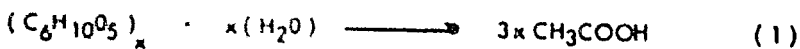
Proceso por Etapas. — Lo menos conocido es el proceso por etapas de la fermentación metánica, Buswell y Barker admiten o suponen que el proceso de fermentación se desarrolla en dos etapas :

1. La partición de las macromoléculas orgánicas en ácidos orgánicos sencillos

llas, sobre todo ácido acético.

2. Descomposición de estos ácidos en CH_4 y CO_2 .

En el caso de un poliacácido podría pues pasar de la manera siguiente :



Ambas etapas se desarrollan paralelamente. Puede ocurrir un enriquecimiento de ácido acético al cual las bacterias metánicas son muy sensibles y para conseguir un proceso de fermentación sin interferencias la concentración de ácido acético no debe pasar de 2000 mg. por litro. Sin embargo, este caso solo se presenta generalmente, cuando la segunda fase es impedida por la presencia de oxígeno.

— Rendimiento Gaseoso de Substancias Agrícolas —

Dado que en el campo se trata con cantidades de substancias orgánicas muy — diversas, se hace necesario un examen desde el punto de vista de su capacidad de fermentación. Según investigaciones de Buswell se encontraron en el caso de las distintas substancias los siguientes volúmenes de metano por kilogramo de substancia sólida y seca :

Substancia	Cantidad de gas Kg. de substancia seca 1/Kg.	CH ₄ %	Descomposición en % de la subs- tancia seca.	Cantidad de gas - calculada para una descomposición de 25 % de la substan- cia seca.
Hierba	630	70	55	286
Tamo o granzas	615	62	68	226
Estiércol de puerco	561	58	72	195
Tallos de maíz	424	53	35-50	250
Hoja de patata	420	60	41	256
Paja de trigo	342	58	58	175
Estiércol de establo	250	60	20	313
Cáscara de chicharo	98	60	12	201
Agujas de pino	37	60	3	308

Para la formación de metano convienen muy bien casi todas las ligaduras ali-
fáticas, en la medida en que naturalmente no formen antisépticos y en la medida en que en
el caso de insolubilidad en el agua tengan una distribución bastante fina (ceras, ácidos -
grasos superiores).

Propiedades del gas de estiércol. — Es un gas un poco más ligero que el aire,
incoloro, cuyo olor no es molesto pero que basta para descubrir las fugas; no es tóxico co-
mo el gas urbano puesto que no contiene monóxido de carbono, como está formado de bióxido
de carbono y de metano sus propiedades físicas son las de estos dos componentes. El metano
más ligero que el aire se licúa a temperatura baja, el CO₂ más pesado que el aire se li-
cúa fácilmente, propiedades muy importantes para la utilización del gas comprimido en bo-
tellas.

Propiedades críticas de los componentes :

	p_c (atm.)	t_c ($^{\circ}$ C)
CO ₂	73.0	31.1
CH ₄	45.8	-82.6

El poder calorífico del gas bruto que puede variar entre 5000 y 6500 Kcal/m³

tiene los valores comparativos siguientes :

Un metro cúbico de 6000 Kcal. equivale a :

- 0.9 litros de gasolina.
- 0.4 litros de alcohol.
- 2.0 Kg. de carburo de calcio.
- 0.6 lts. de gas-oil.
- 1.9 metros cúbicos de gas urbano.
- 1.4 Kg. de carbón de leña.
- 2.2 Kw-Hr de energía eléctrica.

— Ventajas para la Agricultura de la Producción de Biogas —

Se ha comprobado que durante el tiempo de fermentación usual apenas si se rompen los anillos benzenicos y que las sustancias importantes para la formación de humus no están influenciadas por la fermentación metánica, hecho importante ya que de esto depende en gran parte la conservación de la fertilidad del suelo.

El valor del abono comparado con los otros tipos de estiércol es muy bueno; las pérdidas de sustancias se reducen a un mínimo, en el caso del nitrógeno las pérdidas de sustancias que se evitan de esta manera son aproximadamente de 20 kilogramos de nitrógeno puro por año y por animal mayor en el caso del tratamiento del estiércol de un esta-

blo.

La proporción de carbono a nitrógeno por la adición de agua de estiércol, siempre se mantiene muy favorable (abajo de 15 : 1).

Las pérdidas de sustancias nutritivas como fósforo, potasio y calcio están excluidas ya que de las cubas cerradas no puede escurrir el líquido y se puede distribuir después del tratamiento en forma uniforme en el terreno.

Las semillas de malas hierbas son atacadas y para un tiempo de influencia bastante largo, son destruidas.

El cuadro siguiente muestra la composición media del fertilizante resultante -- después del tratamiento del estiércol en una instalación.

	% de material	% de materia orgánica	% de C	% de K ₂ O	% de CaO	% de P ₂ O ₅
1	10,56	6,9	3,47	0,27	0,18	0,13
2	25,00	16,4	8,22	0,64	0,43	0,31
3	25,00	17,2		1,62		0,43
4	25,00	16,5		0,92		0,24
5	25,00	15,0	8,00	0,65	0,50	0,25
			% de N	Nitrógeno en forma de NH ₄ en % del N total		
1			0,36	38		
2			0,85	38		
3			0,79	-		
4			0,61	-		
5			0,50	-		

BALANCE DE ENERGIA Y FACTORES MAS IMPORTANTES
EN INSTALACIONES AGRICOLAS DE BIOGAS

La producción de metano a partir de estiércol de establo y otros desechos orgánicos de la agricultura, requiere para la técnica de la fermentación, la resolución de una serie de dificultades, de la solución más o menos acertada de estos problemas depende el éxito final de una instalación. Se trata principalmente de los siguientes problemas :

- 1 - Las bases biológicas (conocimiento de las condiciones óptimas de fermentación).
2. Los problemas técnicos, es decir :
 - a) Bombeo, eliminación de capa flotante, almacenamiento y transporte del producto final.
 - b) Problemas de técnica de calefacción (aislamiento y calentamiento)
 - c) El almacenamiento y la utilización de la cantidad de gas producido -

Toda la técnica de fermentación y mecanización tiene que determinarse básicamente según las exigencias biológicas.

Para la evaluación del rendimiento de una instalación agrícola para la producción de metano es de primera importancia la cuestión del humus, porque está relacionada directamente con la fertilidad del suelo. Luego sigue la mecanización del tratamiento del estiércol y solo después la producción de energía.

Lo que sigue trata de la energía necesaria para mantener la temperatura en las

cubas de fermentación y por otra parte para calentar hasta la temperatura adecuada para la fermentación el material que se ha de agregar.

Forma de las cubas de fermentación. — En el caso de las instalaciones agrícolas para biogas es la forma cilíndrica la que generalmente se ha mostrado más favorable; — donde para una superficie dada el volumen es máximo cuando el radio retiene con la altura h una relación de 1.2.

Técnicas de Calefacción. — A este respecto existe una serie de posibilidades :

- a) La calefacción por corriente de agua es relativamente sencilla; se bombea en el recipiente agua caliente que se mezcla con el contenido. El inconveniente principal es la dilución así ocasionada.
- b) Un cambiador de calor donde el lodo de fermentación pase por tubos colocados en un baño de agua. Los tubos del lodo necesitan una limpieza bastante frecuente.
- c) Un circuito de agua caliente a través de un serpentín de cobre.
- d) La calefacción mediante vapor de agua es igualmente notable por su sencillez y no presenta la desventaja de la dilución.

Bases de Cálculo. — El poder calorífico mínimo del biogas obtenido tiene un valor promedio de 5000 Kcal/m^3 en condiciones normales, esto corresponde a una proporción de metano de aproximadamente 58,5 %.

La producción de gas media debe ser de :

A 50°C de temperatura de fermentación de $1,57 \text{ m}^3/\text{m}^3$ de espacio de fermentación x día.

A 30°C de temperatura de fermentación de $0,81 \text{ m}^3/\text{m}^3$ de espacio de fermentación x día.

Para obtener estas cantidades de biogas se tienen que agregar las cantidades siguientes de substancia seca :

A 50°C de temperatura de fermentación, 6 Kg./m³ de espacio de fermentación x día.

A 30°C de temperatura de fermentación, 3 Kg./m³ de espacio de fermentación x día.

Habiendo sido llevadas a cabo estas experiencias, donde la temperatura exterior mínima y más o menos constante se pudo fijar alrededor de - 20°C; las diferencias de temperatura son entonces, para la fermentación mesófila de 50°C y para la termófila 70°C.

Por tanto, si se desea una producción diaria de 100 ó 200 m³ de biogas, se requieren, incluyendo un 15% de espacio para la acumulación del gas :

<u>Cantidad de Gas</u>	<u>Espacio de Fermentación</u>	
	<u>Fermentación Mesófila</u>	<u>Fermentación Termófila</u>
100 m ³ N	140 m ³	75 m ³
200 m ³ N	280 m ³	150 m ³

El contenido del espacio de fermentación susceptible de bombearse, contiene de un 10 a un 14 % de substancia seca y tiene un calor específico de 1 Kcal/Kg°C ya que las substancias orgánicas son sensiblemente inferiores a 1 Kcal/Kg.°C, y se admite también el mismo valor para el material fresco con 20 % de substancia seca que empieza a fermentar.

Calor necesario para calentar el material de carga. — Cuando el estiércol fresco llega a la instalación con una temperatura media de 10° C y contiene una proporción de substancia seca de 20 %, hay que calentar entonces diariamente y por cada m³ de espacio de fermentación 15 Kg. de substancia fresca de 10 a 30°C en el caso de la fermentación

tación a 30° C y 30 Kg. de 10 a 50° C en el caso de la fermentación a 50° C. Por lo -- tanto resulta una necesidad de calor diario para la calefacción del material de carga de :

$$Q_0 = m C_p \Delta t_0$$

donde :

- m = Masa de estiércol fresco por calentar.
- C_p = Calor específico del estiércol fresco por calentar.
- Δ t₀ = La diferencia de temperaturas que hay que vencer para la calefacción.

Por cada metro cúbico de espacio de fermentación se necesitan :

Fermentación mesófila 375 Kcal/día.

Fermentación termófila 1500 Kcal/día.

Estas necesidades de energía pesan sobre cualquier instalación de biogas. Sin embargo, pueden ser todavía sensiblemente más altas cuando el material fresco se tiene -- que calentar con una proporción inferior de substancia seca. Por lo tanto se trata de espo sar lo más posible el lodo. En el caso del estiércol y otros desechos orgánicos esta venta ja ya existe, dada la mayor proporción de substancia seca y tendrí a poco sentido el disminu ir la con una dilución previa a la calefacción.

Compensación de las pérdidas de calor. — Las pérdidas de calor del espacio -- de fermentación dependen del volumen, de la superficie, de la diferencia de temperaturas con respecto al medio ambiente y del aislamiento. Las pérdidas de calor se pueden deter minar de manera más fácil midiendo la diferencia de temperaturas Δ t_v en el transcurso -- de 24 horas; para compensar estas pérdidas se necesita la cantidad de calor :

$$Q_v = m C_p \Delta t_v$$

Por ejemplo, si la diferencia de temperaturas diaria es de $0,5^{\circ}\text{C}$ hay que agregar diaria por cada metro cúbico de espacio de fermentación una cantidad de calor (Q) de 625 kcal, para lograr otra vez la temperatura de fermentación inicial.

Se puede calcular el valor del aislamiento necesario, es decir, el espesor de una substancia aislante cualquiera, cuando se conocen el volumen, la superficie, la diferencia de temperaturas ΔT_v , y la diferencia de temperaturas a través del aislante ΔT .

$$x/k = (A \cdot \Delta T_v \cdot \theta) / Q$$

donde :

$$Q = m C_p \Delta T_v$$

x = Espesor de la capa o alambre de una substancia determinada, en el caso de la figura 1 es fibra de vidrio.

k = Conductividad térmica del aislante usado.

x/k = Valor constante que hay que multiplicar en el caso de que se desea calcular por una pérdida de calor mediante conductores por día.

ΔT = Diferencia de las temperaturas de fermentación.

θ = Tiempo.

Q = Energía de calor necesaria suministrada por día.

Para determinar el espesor de aislamiento de 25 y 400 kcal por superficie y día:

TIENE SE PUEDE OBSERVAR EN LA FIGURA PARA DIFERENCIAS DE TEMPERATURAS ΔT_v DE 5°C Y 10°C

EL VALOR CONSTANTE PARA EL DETERMINAR EL ESPESOR DE AISLAMIENTO EN EL CASO DE FIBRA.

EL CASO DE FIBRA.

CONSTRUYENDO SE HA CONSIDERADO UN VOLUMEN DE 10 METROS CÚBICOS DE ESPACIO

DE 10 METROS CÚBICOS DE ESPACIO DE FERMENTACIÓN CON UNA SUPERFICIE EXTERNA DE 100 M² DE FIBRA DE VIDRIO

— Fermentación mesófila : 30 °C
 - - - Fermentación termófila : 50 °C

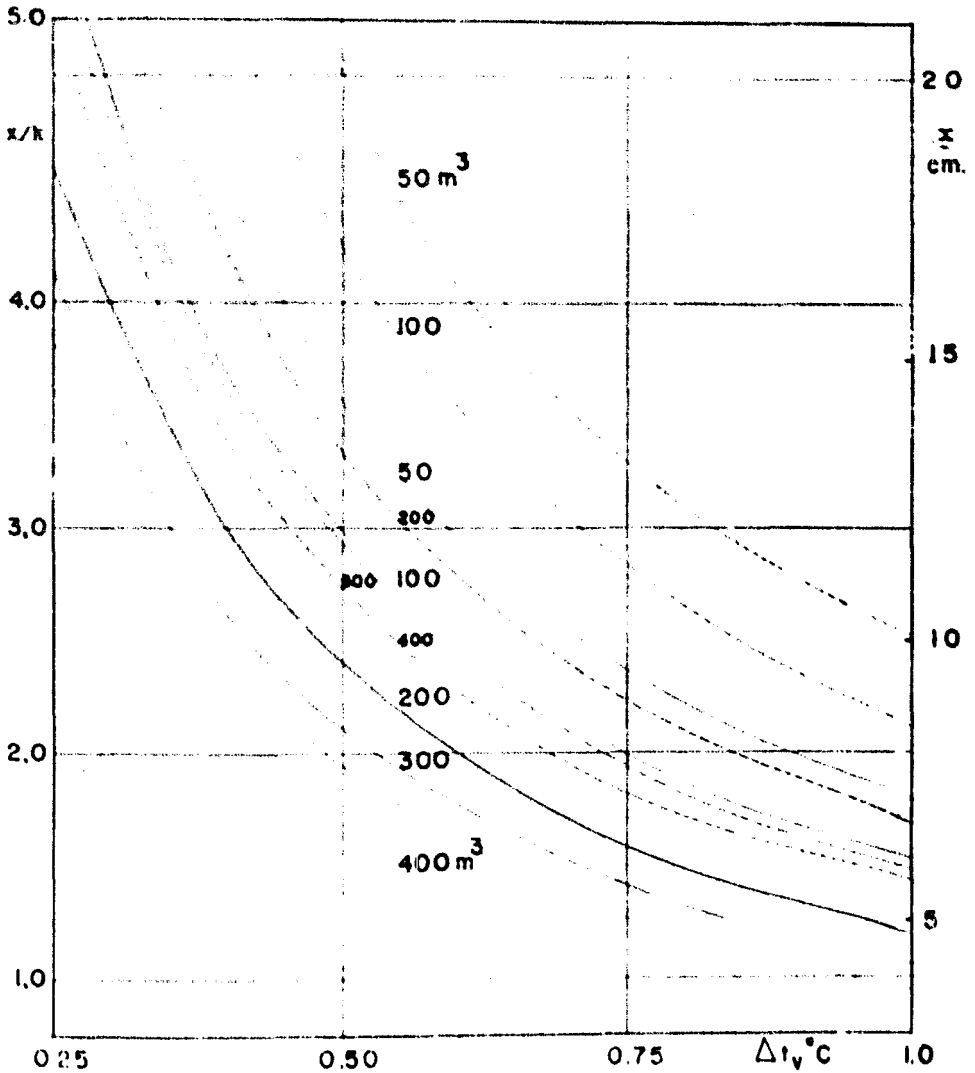


Fig. 1 - Valores de aislamiento para espacios de fermentación de 50, 100, 200, 300 y 400 m³.

poder calorífico adaptado, se necesita un espacio de fermentación bruto, incluyendo el -- espacio donde se acumula el gas :

- a) Para la fermentación mesófila, un espacio de 280 metros cúbicos con -- 237 metros cuadrados de superficie.
- b) Para la fermentación termófila, un espacio de 150 metros cúbicos con -- 156.2 metros cuadrados de superficie.

Si la pared hermética de concreto tiene un espesor de 20 cm. se necesitan en el caso (a) 47.4 metros cúbicos de concreto y en el caso de (b) 31.24 métras cúbicos de concreto. Dejando aparte tanto los cimientos como el espesor de las paredes, que acentúan la ventaja de (b).

Considerando la masa de concreto dentro del aislamiento hay que agregar su - masa al volumen del espacio de fermentación en lo que concierne a las pérdidas de calor. Si el concreto tiene un calor específico aproximado de 0.21 Kcal./m³ °C y un peso específico de 2.5 Ton./m³, correspondiendo en el caso de (a) a un volumen de lodo de fermentación de 29.4 m³ y en el caso de (b) de 16.4 m³.

La diferencia media diaria de temperaturas Δt_v tiene que ser en el caso de - las cubas de fermentación mesófila y termófila de 0.7 °C. En estas condiciones, utilizan_ do fibra de vidrio (k = 0.04 Kcal/m.hr.°C) se necesitan los espesores y la cantidad de material aislante siguientes :

$$x = (k \cdot A \cdot \Delta t \cdot \theta) / Q$$

Tipo de fermentación	Espesor de la capa aislante de fibra de vidrio en cm. (x)	libra de vidrio en m ³
Mesófila	4.5	10.66
Termófila	7.8	12.18

En el caso de espacio de fermentación termófila se necesitan 1,52 metros cúbicos más de fibra de vidrio pero a cambio se ahorran en la construcción 16,16 metros cúbicos de concreto.

Para la producción de gas indicado de 200 metros cúbicos por día se obtienen - en el caso de la fermentación mesófila y termófila los siguientes balances :

	Ferm. Mesófila Kcal	%	Ferm. Termófila Kcal	%
Producción total de la instalación por día.	1 000 000	100,00	1 000 000	100,0
Energía Q_a necesita para la calefacción diaria	93 750	9,75	187 500	18,75
Compensación de las pérdidas Q_v	237 737	23,77	125 825	12,58
Necesidades propias totales de la instalación	331 487	33,15	313 325	31,33
Resta para consumo	668 513	66,85	686 675	68,67

Estos valores demuestran no sólo que se pueden conseguir ahorros en la construcción aprovechando la fermentación termófila, sino también que el balance de energía puede ser más favorable, pero la figura 2 muestra que un ejemplo no proporciona una vista de las condiciones reales y por lo tanto no permite juzgar. Hasta una diferencia de temperatura Δt_v de 0,55 °C la fermentación mesófila presenta un balance más favorable ya - que hasta este valor las necesidades en energía para calentar el material fresco es decisiva. Para una diferencia media diaria de 0,55 °C el caso se vuelve contrario. La práctica ha demostrado que diferencias menores de 0,50°C por día solo se alcanzan en instalaciones urbanas de varios miles de metros cúbicos de contenido, mientras que las instalaciones agrícolas con cubas de fermentación menores, ya se pueden considerar bien aisladas cuando la

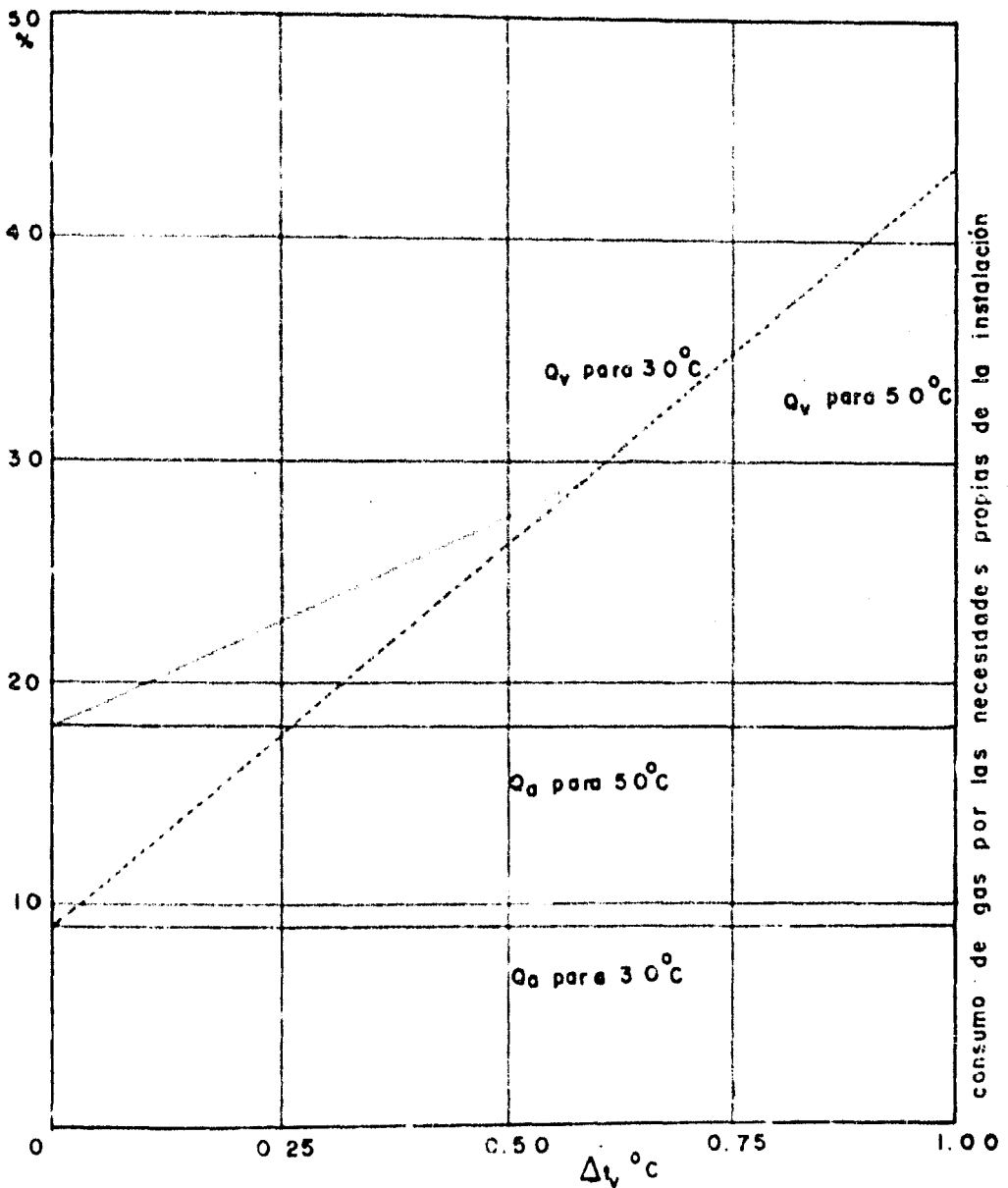


Fig 2. Necesidades propias de energía de instalaciones de biogas para pérdidas térmicas variadas para la fermentación mesófila y termófila.

diferencia de temperaturas diarias en promedio anual alcanza de 0,5 a 0,7° C. Pero en este intervalo los procesos de fermentación mesófila y termófila tienen ventajas más o menos comparables sino se consideran las necesidades en material. Las diferencias principales entre la fermentación mesófila y la termófila aparecen con la eliminación de la capa flotante que para la fermentación mesófila necesita una cantidad de energía más grande.

Para completar el balance de energía se tendría también que tomar en cuenta la necesidad de energía para los trabajos mecánicos.

En consideración a los resultados obtenidos y de las posibilidades ulteriores, - todavía no experimentadas, como la técnica de fermentación (fermentación en varias etapas, mesófila y termófila) es prematuro todavía tomar una decisión definitiva para determinar si hay que dar en el porvenir la preferencia a la producción de biogas mesófila y termófila.

CAPITULO III

DESCRIPCION DE ALGUNAS INSTALACIONES

Se han desarrollado varios sistemas, de los cuales se describen los más importantes.

Para poder obtener rendimientos costeables es necesario tomar en consideración las experiencias que se han coleccionado. El desarrollo perfecto del proceso de fermentación, como el de cualquier otro proceso biológico está ligado a factores determinados que hay que respetar lo más constante que sea posible :

- a) Condiciones estrictamente anaerobias y oscuridad.
- b) Temperatura de fermentación tan constante como sea posible, ya que -- variaciones tienen influencia inhibitoria en la fermentación.
- c) El valor del pH tiene que mantenerse lo más constante que sea posible entre 7 y 8 y la concentración de los ácidos orgánicos, calculados para el ácido acético no tienen que pasar de 2000 mg/l.
- d) Se necesitan por lo menos 100 mg. de hidróxido de amonio por cada litro de lodo de fermentación / cuanto más fino sea el material de fermentación tanto más favorable es el rendimiento de gas debido a la gran -- superficie.
- e) Debido a las burbujas de gas que se adhieren a las partículas orgánicas, se forma durante el proceso de fermentación una costra flotante que se -- tiene que destruir regularmente porque de lo contrario el proceso de fer_

mentación se detiene.

SISTEMA DUCELLIER - ISMAN , MASSAUX

Según este proceso relativamente sencillo se produce gas metano en miles de explotaciones de Francia e Italia. Se logra evitar el problema de la capa flotante por la adición periódica de muy poca agua de establo.

Las instalaciones constan generalmente de dos a tres recipientes o cubas en forma de silos, de 6 a 14 metros cúbicos de contenido que se llenan con estiércol y agua de estiércol, se cierran con una tapa hermética al gas y se dejan como tres meses. En los tipos más recientes es posible cierta circulación de líquido. Utilizando varias cubas es posible conseguir una actividad continua.

Se consigue un aislamiento térmico relativo rodeando las cubas exteriormente con estiércol de establo.

Estas instalaciones están generalmente fuera de servicio en invierno.

Como la carga y descarga es manual el tamaño de las cubas es limitado, así que el proceso no es recomendable aplicarlo a instalaciones más importantes.

Características :

- 1 - Instalaciones reducidas modestas con rendimientos diarios de gas de 5 a 17 metros cúbicos.
- 2 - Casi no se forma capa flotante (no es apreciable)
- 3 - No hay calefacción.
- 4 - Bajo rendimiento de gas.
- 5 - Necesidad de mucho trabajo manual.

SISTEMA DARMSTADT

Reinhold desarrolló el SISTEMA DARMSTADT que consiste en una instalación pequeña para ayudar a la ama de casa en las pequeñas localidades agrícolas. Está provista la instalación de un agitador y un dispositivo de calefacción y para licuar usa agua de estiércol y aguas caseas.

El estiércol seco se echa a diario por un orificio de carga en una cuba de concreto rectangular de 15 metros cúbicos aproximadamente, donde se mezcla con el agitador. El rendimiento de gas es aproximadamente de 0,3 a 0,5 metros cúbicos por cada metro cúbico de espacio de fermentación y por día.

SISTEMA SCHMIDT - EGGERSGLÜSS

Este es el sistema más construido y experimentado hasta ahora. Esta instalación ha sido desarrollada por la firma Schmidt, Verden (Aller). Está provista además de los recipientes de fermentación, del gasómetro y la instalación de calefacción, de silos para el almacenamiento del estiércol que ya acabó de fermentar, así como de un compresor y botellas de almacenamiento para el gas. La fermentación se realiza en medio líquido.

Mediante un proceso de limpieza por enjuague incorporado al establo, el estiércol fresco se encamina claramente hacia la instalación de gas. La litera (habitación del animal) sólo consta aproximadamente de 10 Kg. de estiércol por animal mayor y por día. La paja restante se almacena directamente cerca de la instalación de gas, de manera que en período de poco estiércol (época de pastoreo) esta paja se puede fermentar directamente; y así se puede asegurar siempre, una producción suficiente de gas.

La fermentación se hace a una temperatura de 30 a 35 ° C en 18 a 27 días; por

cada m^3 de la cuba se obtiene diario $0,8 m^3$ de gas; por cada animal mayor se necesitan $3 m^3$ de cuba. Todos los movimientos desde el establo hasta el transporte y esparcimiento en el campo están totalmente mecanizados.

Características :

- 1 - Instalación importante con compresor, rendimiento diario de gas superior a $100 m^3$.
- 2 - Fermentación en medio líquido con agitador especial.
- 3 - Alto rendimiento de gas (2 a $2,5 m^3$ por cada animal mayor y por día).
- 4 - Optimo tratamiento del agua de estiércol por su utilización comun con el estiércol.
- 5 - Mecanización completa de todo el tratamiento del estiércol.
- 6 - Pérdidas mínimas de substancia.
- 7 - Buen rendimiento del abono en forma de agua de estiércol con una distribución uniforme en el terreno.
- 8 - Recuperación de todos los residuos orgánicos y seguridad en la producción continua de gas para todas las necesidades de calefacción y motorización.

INSTALACION RUDIMENTARIA

La ref. (22) describe someramente el tipo de instalación agrícola más rudimentario, sin tener en cuenta el control de ninguna de las variables que intervienen en el proceso y por lo tanto el más simple y más sencillo de manejar y construir, en este tipo no es apreciable la formación de capa flotante, no lleva sistema de agitación ni de calefacción y sin embargo ya proporciona una utilidad considerable. En cuanto a la calefacción se puede decir que se goza de una temperatura media anual muy favorable en todo el país.

- ① Entrada de estiércol fresco
- ② Salida de gas combustible
- ③ Salida de estiércol tratado
- ④ Manómetro
- ⑤ Válvula de seguridad
- ⑥ Bomba de mano
- ⑦ Tambor de fierro guiado por un sistema de baleros

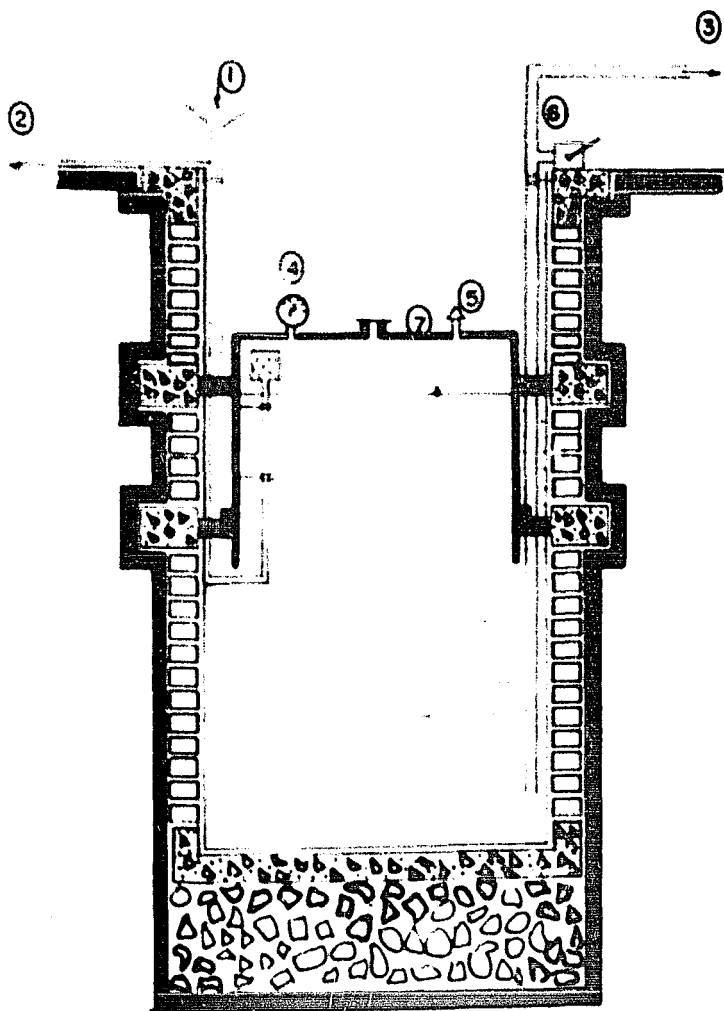


Fig 3 Foso de fermentación metánica

además de que la ligera reacción exotérmica produce una cantidad de calor adicional.

Este sencillo tipo de instalación consiste de una fosa de 3.66 m. de profundidad (12 pies) y 1.83 m. de diámetro (6 pies) adomada con ladrillo y cubierta de una -- capa de cemento, fig. 3. Esta fosa, llena hasta las 2/3 partes con estiércol mezclado -- con agua lleva colocada un tambor de fierro que proporciona sello hermético, guiado por -- un sistema de veleras, ya que el tambor se eleva por efecto de la presión del gas producido. Para iniciar el proceso es conveniente agregar un cultivo bacteriológico denso (Pág. 4), -- agregando después a diario el líquido filtrado que contiene el lodo extraído con la bomba -- de mano indicada en la figura y que es rico en microorganismos (ver pags. 3 y 4). El lodo empieza a producir el gas combustible después de tres días y su velocidad de producción au -- menta durante los diez días siguientes. Este gas así producido es conducido por una tubería a la cocina, aparato de calefacción (u otro lugar de utilización), cuyo flujo se mantiene agregando 45 Kg./día de estiércol fresco en forma de lodo (100 lbs./día) produciéndose al -- rededor de 2.83 m³/días (100 pies³ / día) de gas, que resultan suficientes para que una familia de cinco miembros cocine sus alimentos. Si el rendimiento de estiércol por animal es de 12 Kg./día, se concluye que si dicha familia tiene 4 vacas, se puede proporcionar -- la cantidad de estiércol requerida y ahorrarse alrededor de \$ 4.00 / día de carbón o de -- leña.

El costo de esta instalación sería el siguiente :

Tambor de fierro (lámina negra (3/8")	\$ 2 800.00
Excavación de tierra (\$ 10.00 / m ³)	93.00
Bomba de mano	360.00
Losa de concreto armado de 10 cm. \$80.00/m ²	960.00
Ademe de ladrillo de 20 cm. \$ 26.00/m ²	538.00

Cadena de cerramiento de 20 cm. x 20 cm.

4 redondas de (3/8") \$ 6.00/ m. 1

\$ 35.00

\$ 4786.00

Accesorios 0.20 x 4786.00

957.00

COSTO TOTAL

\$ 5 743.00

Si esta instalación representa un ahorro de \$8.00/día, esto quiere decir que -
la instalación se amortiza en 4 años.

CONCLUSIONES

Es interesante hacer notar que el tipo de instalación descrita en el capítulo II desde el punto de vista de producción de energía funciona con rendimiento favorable a pesar de que la temperatura media ambiente es de -20°C , punto importante en lo que respecta a las pérdidas de calor por conducción puesto que representa una pérdida de 23,77 % de la producción total de energía en el caso de la fermentación mesófila y de 12,58 % en la fermentación termófila. Comparativamente esta instalación funcionaría en nuestros medios rurales más ventajosamente puesto que la temperatura media anual no es tan baja, pudiendo considerarse muy conservadoramente un valor de 15°C ; en tal caso la pérdida de 23,77 % se convierte a 7,13 % y la de 12,58 % a 6,29 % representando un ahorro para esta instalación de 166,416 Kcal. en la fermentación a 30°C y otro ahorro de 62,912 Kcal. en la fermentación a 50°C , es decir: 19,20 y 7,25 litros de gasolina respectivamente y por día, energía que puede ser empleada en las necesidades mecánicas de la instalación.

La diferencia entre la temperatura ambiente y la del proceso representa también ahorros, ya que cuando la temperatura exteriores de 15°C , tienen que ser menores los espesores del material aislante.

En general, bajo los mismos principios básicos, es posible la construcción de diferentes tipos de instalaciones y para adaptar el sistema adecuado, de acuerdo con las necesidades de cada lugar, es recomendable la creación de un programa de orientación y ayuda campesinas.

En muchas cosas el sistema empleado resulta muy rudimentario Fig. 3 por que el único fin perseguido en cuanto a las necesidades de energía, es la obtención de gas para estufa en el hogar, en cuyo caso la instalación es muy sencilla, utilizando conexiones directas de la instalación a la estufa. En estos casos el campesino puede recibir la orientación necesaria para que el manejo de su pequeña instalación sea completamente empírica y no necesite control de laboratorio ni manejos delicados.

Cuando las necesidades de energía sean más variadas, (iluminación, calefacción, fuerza motriz para motores) el gas se tendrá que usar comprimido y como consecuencia la instalación es más complicada, de mayor tamaño y deberá disponerse de un sistema de compresión para almacenar el gas. La importancia de la instalación requerirá un manejo más cuidadoso en cuanto al control de las variables que influyen y demás factores que hay que tomar en consideración. Es en este caso cuando un programa para la construcción de instalaciones de biogas adquiriría más importancia y realmente cumpliría su función, -- tanto que cada comunidad rural que disponga de materia prima suficiente, que no costosa, puede ser provista de una instalación colectiva de este tipo, donde los gastos de amortización deben resultar menores que en la construcción de instalaciones individuales, -- rebajando finalmente el precio de costo unitario de combustible y fertilizante.

El estiércol después de ser tratado, de no ser distribuido de inmediato sobre la tierra, puede ser almacenado en silos apropiados de donde se distribuya posteriormente al agricultor en forma de mantillo (humus). Para la utilización de este humus, la ref. (28) podría proporcionar ideas muy útiles.

Es oportuno aclarar que la lista bibliográfica no ha sido agotada ni mucho menos, las referencias que fueron consultadas son las siguientes: (1), (10), (12), (15), (18) y (23); quedando con esto, asentados los principios básicos fundamentalmente -- para emprender la construcción de instalaciones agrícolas de biogas. Sin embargo, deben

conseguir e investigar aportaciones adicionales : para la continuación del trabajo parte de esta información por traducir todas las, está a disposición del interesado en la biblioteca de la Facultad de Química (U. N. A. M.) donde aparecen en forma microfílm : (11), (12), (13), (14), (15), (18), (21), (23), (24) y (26); en forma de fotostáticas (3), (10), (11), (14), (27) y la totalidad de las patentes de la lista, la referencia (16) se le puede encontrar en la biblioteca del Instituto de Biología (U. N. A. M.)

INFORMACION BIBLIOGRAFICA EXTRAIDA DEL "CHEMICAL
ABSTRACTS "

Los números indican :

- a) Número del artículo según la lista bibliográfica.
- b) Año.
- c) Volumen.
- d) Página.

(a)	(b)	(c)	(d)
2	1937	31	1936 ₆
3	1938	32	3072 ₆
4	1939	33	3957 ₉
5	1940	34	4212
6	1943	37	5819 ₈
7	1944	38	6468 ₄
8	1944	38	5662
9	1944	38	4083 ₅
10	1947	31	8096 ₉
11	1947	31	7580 ₅
12	1947	41	6386 _i
13	1950	44	2729 ₆
14	1953	47	8419 _f
15	1954	48	3611 _c
16	1956	50	9666 _b

(a)	(b)	(c)	(d)
17	1956	50	7364 _f
18	1956	50	14173 _c
19	1957	51	11640 _h
20	1958	52	17605 _c
21	1959	53	3567 _d
22	1960	55	26342 _i
23	1961	55	22775 _h
24	1962	57	13018
25	1963	58	3857 _h
26	1963	59	12127 _b
27	1964	60	16467 _{bcd}
28	1964	61	6317 _f

PATENTES

(a)	(b)	(c)	(d)
1	1948	42	P-6484 _d
2	1949	43	P-3143 _e
3	1949	43	P-6781 _e
4	1950	44	P-276 _f
5	1954	48	P-4177 _a
6	1957	51	P-18556 _b
7	1957	51	P-7646 _f
8	1957	51	P-6065 _b
9	1958	52	P-13169 _i
10	1959	53	P-14472 _h
11	1961	55	P-18007 _c
12	1962	57	P-13022
13	1963	59	P-11241

"BIBLIOGRAFIA"

1. Ind. and Eng. Chem., 22, 1168-72 (1930).
A. M. Rutwell. - Production of fuel gas by anaerobic fermentation.
2. Bodenkunde u. Pflanzenernähr., 1, 257-301 (1936).
Kurt Simon. - The characteristic humus substances, their estimation and importance in stall manure.
3. Erdfr., Pflanz., 34, 57-9 (1938).
Antonín Nemeš. - The mineral content of farm manures and its relation to the plant food requirements of the soil.
4. Fortsch. Landw.-Chem. Forsch., 135-44 (1937).
Otto Siegel. - The determination of the humified material in stable manure.
5. Mezőgazdasági Kutatásai, 13, 35-42 (1960).
Sándor Kötty. - Control of the temperature in manure fermentation.
6. An Acad. Romane, Mem. Sect. Stiintifice 17, # 3, 1-31 (1941);
Chem. Zentr., 1942, II, 1390.
N. Hulsoi and C. Creanghe. - Methane fermentation.
7. IV Convegno Naz. Metano # 22, 3-14 (1941);
Chem. Zentr., 1943, II, 360.
Cesary Casto II. - Preparation and use of CH_4 in agricultural industry.
8. - Combusts Nat., 3, 309-14 (1942);
Chem. Zentr., 1943, II, 1330.
J. Froidevaux. - Biological CH_4 or fermentation gas from cellulosic wastes.
9. - Wien, Landw.-Ztg., 92, 231-2, 237-8 (1942).
S. Gerzke. - The production and value of stable manure as fertilizer.

10. *Erdbau. Pflanze* 33, 725-6 (1937).
Kurt Simon. - Fundamentals problems in investigations on the value of humus and its importance in agriculture.
11. *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk.* 43, 186-220 (1936).
Otto Siegel. - Experiments to establish the most suitable treatment for manure under farm conditions.
12. *Chimie and Industries* 57, 446-52 (1947).
Isabelle Corré. - Manure gas.
13. *Getand.- Ing.* 68, 3-5 (1947). *Chem. Zentr.* 1947, II, 91-2.
K. Imhoff. - The production of gas for motor fuel from solid wastes.
14. *Z. Pflanzenernähr. Düngung. u. Bodenk.* 56, 75-9 (1952).
O. Biernack. - Respiratory apparatus for the determination of the rate of decomposition of organic substances.
15. *Landwirtsch. Forsch, Sonderheft #4*, 61-8 (1953).
F. Sheffer, E. Welte, and G. Kemmler. - Modifications in the compositions of manure during biological gas production.
16. *Agrokémia és Talajtan* 3, 113-16 (1954).
Ernö Manninger. - Gas analysis of stable manures fermented by various methods.
17. *Ind. Aliment. et Agr.* 73, 25-7 (1955).
J. Solari. - Rapid determination of nitrogen, phosphorus and potassium in manure.
18. *Chem Tech.* 7, 549-52 (1955). *Ibid.* 227-30 (1955).
Martin Pösch. - The heat balance in agricultural biogas installations and the factors to be taken into account.
19. *Mitt. Deut. Landwirtsch. - Ges.* 69, 756-7 (1954).
F. Pöpel. - Decomposition sludge and decomposition gas for agricultural use.

20. Nippon Kagaku Kaishi 37, 71-7 (1958).

Hideo Ono.- Methane fermentation.

21. Z. Pflanzenenergie, Dung, Bodenk. 77, 198-212 (1957).

C. Tietjen.- Decomposition of stable manure in biogas apparatus.

- 22.- Agrártudományi Egylet Tudományos Társasága 1, 129-13 (1960).

Izsa Veres and László Székely.- Modifications of the content of variously bonded nitrogen during the fermentation of manure.

23. Poona Agr. Coll. Mag. 50, 166-8 (1959).

B.P. Dhal.- Fuel from cattle dung.

24. METHANE FERMENTATION

- XVI. Hokko Kyoikai 19, 167-71 (1961).

Masao Tanaka, Yoshio Seiko, Akira Kasahara and Hideo Ono.-

Treatment of sulfite waste liquor. Influence of calcium salts on the methane fermentation.

- XVII. Ibid. 172-9.

Michio Dazai, Yutaka Yoshida, and Hideo Ono.- Treatment of wool scouring wastes.

- XVIII. Ibid. 286-9.

Masao Tanaka, Yorikazu Sanoda, Michio Dazai, and Hideo Ono.- Pilot plant treatment of wool scouring waste.

25. Sb. Nauchn Rabot Akad. Kommun. Khaz. # 6, 134-57 (1961).

V.V. Bezenov, L.I. Gyunter, and D.M. Zozjulina.- Procedure for calculating single step methane tanks with thermophilic and mesophilic fermentation

26. METHANE FERMENTATION OF DESTILLERY WASTE OF ALCOHOLIC FERMENTATION.

XIV. Hakko Kenkyukai 19, 453-60 (1961).

Masao Tanaka, Yarikazu Sonoda, Yoshio Seiko, Masahiko Hirai, and Hideo Ono.-
Effect of agitation

XX. Ibid. 510-13.

Masao Tanaka, Yarikazu Sonoda, and Hideo Ono.- Influence of CO_2 on the
thermophilic methane fermentation.

XXI. Ibid. 692-5 (1961).

Masao Tanaka, Masahiko Hirai, and Hideo Ono.- Treatment of steffen waste.

XXII. Kagyo Gijyuhuin, Hakko Kenkyukai Kenkyu Hokoku # 21, 201-18 (1962).

Masao Tanaka, Yoshio Seiko, Akira Kasahara, and Hideo Ono.- Treatment
of pulp waste.

XXIII. Ibid. # 20, 217-20 (1962).

Masao Tanaka, Yoshio Seiko, Akira Kasahara, and Hideo Ono.- Treatment
of degn. from agar manufacture.

27. METHANE FERMENTATION.

XXIV. Kagyo Gijyuhuin, Hakko Kenkyukai Hokoku # 22, 17-26 (1962).

Masao Tanaka, Yarikazu Sonoda, Yoshio Seiko, Akira Kasahara, and Hideo
Ono.- Pilot plant examination of sulfite pulp waste treatment by thermophi
lic digestion.

XXV. Ibid. 127-37.

Yarikazu Sonoda, Masahiko Hirai, Masao Tanaka, and Hideo Ono.-

Inhibiting affects of sulfides in thermophilic methane fermen
tation.

XXVI. Ibid. # 24, 177-93 (1963).

Yasikazu Sonoda, Yoshio Seika, Teizo Terai and Hideo Ono.- Effect of digested sludge.

2B. a) Zeszyty Nauk. Wyższej Szkoły Rolniczej, Szczecinie # 7, 5-18 (1962).

K. Inversen (Expt. Sta., Askov, Den.).- The results of experiments of manure and fertilizers between 1694 and 1948 (in German).

b) Ibid. 19-24.

E. Chrobaczek, J. Marich, and D. Wartak (Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Sierńewice, Poland).- Thirty-seven-year experiments on the effects of manure and mineral fertilizers on vegetables in rotation and in permanent cultures, as on physicochemical properties of the soil.

c) Ibid. 25-34.

Z. Nowakowski (Rothamsted Expt. Sta., Engl.).- Assimilability of nitrogen of organic fertilizers in the light of recent (1945-1956) experiments in Great Britain.

d) Ibid. 45-54 (in German).

K. Schmalfluss, G. Kolbe, and G. Ziegler (Univ. Halle, Ger.).- The effects of manure and straw used as fertilizers in the light of long-time experiments.

e) Ibid. 35-44.

M. Niklewski (Wyższa Szkoła Rolnicza, Szczecin, Poland).- The role of nitrogen in the dynamics of decomposition of organic matter.

f) Ibid. 55-70 (in German).

E. Egorzégi (Hung. Acad. Sci., Budapest, Hung.).- The role of manure in increasing thickness of accumulative layer of sandy soils.

g) Ibid. 71-9.

Z. Tucholka, A. Czekalski, and R. Wojtowska (Wyzsza Szkola Rolnicza, Poznan, Poland). - Utilization of boron and magnesium from organic fertilizers by crop plants.

h) Ibid. 81-97 (in German).

J. Sarkadi (Hung. Acad. Sci., Budapest, Hung.). - The effect of superphosphate and lignite powder on the losses of nutrients and organic compounds of manure.

i) Ibid. 99-108.

H. Panak (Wyzsza Szkola Rolnicza, Olsztyn, Poland). - The effect of ground phosphorites and superphosphate added to manure before fermentation.

j) Ibid. 109-18.

T. Mazur (Wyzsza Szkola Rolnicza, Olsztyn, Poland). - The effect of clay added to stored manure.

k) Ibid. 119-26.

Z. Maciejewska (Pracownia Nawozow- TOBT IMUZ, Elblag, Poland). - The effect of manure on fertility of three layers of peat.

l) Ibid. 127-33.

T. Dominik (Wyzsza Szkola Rolnicza, Szczecin, Poland). - Development of micorrhiza in peat, humus and mineral soils.

m) Ibid. 135-40.

Z. Martini (Politech., Poznan, Poland). - Technical and economical possibilities of mechanization of handling organic fertilizers.

n) Ibid. 141-7 (in Russian).

L. A. Khristeva (Agr. Inst., Dneprorodivsk, U.S.S.R.). - The humic fertilizers and their effectiveness in Southern Ukr. S.S.R.

o) Ibid. 149-56.

S. Guminski and Z. Guminska (Univ. Wroclaw, Poland).- The effect of humus
on higher plants.

p) Ibid. 157-66.

J. Trojanowski (Univ. Lublin, Poland).- Chemical studies on the nutritive value
of humic compounds.

q) Ibid. 167-72 (in German)

E. Baumann (Univ. Berlin).- Use of peat and mineral fertilizers.

r) Ibid. 173-83

M. Niklewski and S. Makarewicz (Pracownia Nawozow TOBT IMUZ, Elblag, Po-
land).- The water-air ratio as a critical factor of the manure value.

s) Ibid. 185-90

E. Wenglikowska (Wyzsza Szkola Rolnicza, Szczecin, Poland).- The role of
humus compounds in the nutrition of higher plants grown on
podszi soils.

t) Ibid. 191-7

J. Slawinski (Wyzsza Szkola Rolnicza, Szczecin, Poland).- Biochemical studies
on the hot fermentation of manure.

u) Ibid. 199-206

E. Wronski (Wyzsza Szkola Rolnicza, Szczecin, Poland).- Microbiological
studies on the hot fermentation of manure.

v) Ibid. 207-30 (in German)

W. Flalg.- Chemical studies on the humus compounds and their model substances.

w) Ibid. 231-4

M. Andrzejewski (Wyzsza Szkola Rolnicza, Poznan, Poland).- Spectra photome

tric analysis of humus compounds in alkaline extracts of organic fertilizers and fertilized soils.

*) Ibid. 237-44 (in German)

J. Szolnoki and T. Vago (Hung. Acad. Sci., Budapest).- Decomposition and humification of labeled straw in soil.

PATENTES.

1. Ital. 417, 299, Jan. 14, 1947.
Serafino Galini. - Bettering manure.
2. Swin 232, 378, Aug. 16, 1944.
Francis Jannere1. - Equipment for the production of gas and fertilizer by fermentation.
3. Brit. 621, 747, Apr. 19, 1949.
Gilbert L.R. Duce1lier and Marcel A. Isman. - Combustible gas from fermentation of
organic matter.
4. Brit. 621, 746, Apr. 19, 1949.
Gilbert L.R. Duce1lier and Marcel A. Isman. - Methamé.
5. Belg. 504, 170, Oct. 16, 1951.
M. Dessart and H. Scufflaire. - Chamber for methane fermentation.
6. Dan. 81, 803, Jan. 14, 1957
Dano Ingeniérforretning og Maskinfabrik (Ingeniér Kai Petersen's Fond). Methane
by fermentation on of garbage.
7. Fr. 1,004,994, Apr. 4, 1952.
Ray,ond C. Pejaud and Société Centrale Technique Francaise. - Methane.
8. Ital. 485, 481, Oct. 13, 1953.
Claudio Belmondo and Luca Chelini. - Fuel utilization of manure for producing
biological methane and enriching irrigation water.

9. Ger. 947, 034, Apr. 26, 1956. Addn. To Ger. 936, 641.

Ferdinand Zunker.- Methane fermentation of manure.

10. Brit. 812,616, Apr. 29, 1959.

Timothy H. Hutchinson.- Gas production.

11. Fr. 1,213,721, Apr. 4, 1960.

Société Anon. Immobilière Canadienne Française.- Methane production by fermentation of organic wastes.

12. Fr. 75,979, Jan. 12, 1962. Addn. to Fr. 1,213,721.

Société anon. Immobilière Canadienne Française.- Methane fermentation of organic substances.

13. Brit. 925,691, May. 15, 1963.

John A. R. Ho-A-Shoo.- Methane generator.