

SII 2015, 4º Simposio Argentino de Informática Industrial.

Reducción del modelo ASM1 mediante invariantes de reacción. Aplicación a etapas batch

Judith A. Santa Cruz¹, Nicolás J. Scenna¹, Miguel C. Mussati^{1,2}¹CAIMI (UTN-Facultad Regional Rosario), E. Zeballos 1346, 2000 Rosario, Argentina
santacruz@bec.rosario-conicet.gov.ar; nscenna@yahoo.com.ar²INGAR (CONICET-UTN), Avellaneda 3657, 3000 Santa Fe, Argentina
mmussati@santafe-conicet.gov.ar

Abstract. En todo sistema existen algunas propiedades, elementos, cantidades o relaciones que permanecen inalteradas a pesar de las transformaciones que se apliquen sobre ellos, denominados invariantes del sistema. Para un sistema de reacción en recinto cerrado con n reacciones linealmente independientes y m componentes ($n < m$), existen combinaciones lineales de las concentraciones que no son afectadas por las velocidades de reacción y, por lo tanto, independientes del progreso de las reacciones: son los invariantes de reacción. Se recurre al concepto de invariante de reacción para implementar una metodología de reducción de modelos para su aplicación al modelo de barros activados ASM1 de IWA para remoción de C y N de aguas residuales municipales e industriales. El propósito de contar con una metodología sistemática y eficiente de reducción de modelos se fundamenta en la necesidad de incorporar en las estrategias de optimización dinámica y control, desarrolladas en sistemas orientados a ecuaciones de tipo algebraico, modelos de pequeño tamaño y/o que disminuyan la complejidad numérica -tanto como sea posible-, pero que capturen fielmente la dinámica del sistema. El objetivo que se persigue aquí es disminuir tal complejidad numérica a través de la sustitución de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales que describen los estados del sistema por relaciones algebraicas lineales de esos estados, conservando la dinámica exacta del modelo original. A diferencia de otros casos, el interés central no radica en disminuir los tiempos de cómputo sino en describir la dinámica exacta del fenómeno con el mínimo número de ecuaciones diferenciales. La metodología seguida es apta para su aplicación a un sistema reaccionante de cualquier naturaleza operado en modo discontinuo o batch. La metodología se aplica a dos casos de estudio: el primero (1 invariante) es lo suficientemente sencillo y pequeño para describir la metodología puntualmente; el segundo (5 invariantes) es más realista, aplicado a la fase anóxica de la etapa de bioconversión de un proceso del tipo SBR (*sequenced batch reactor*). Se compara el comportamiento dinámico que predice el modelo original y su versión reducida.

1 Introducción.

En general, la dinámica de los procesos biológicos gobernados por poblaciones microbianas puras o mixtas son de gran interés en campos de aplicación relacionados

con el medio ambiente y la biotecnología, tanto desde un punto de vista teórico como práctico. Un claro ejemplo de ello son los procesos de barros activados, los que se utilizan ampliamente para la remoción de materia orgánica (C) y nutrientes biológicos (N y P) de aguas residuales. Las interacciones que se establecen entre los distintos grupos de microorganismos son muy complejas. Por ello, se han desarrollado modelos matemáticos con diferentes grados de complejidad para representar las intrincadas interacciones microbiológicas y, por lo tanto, predecir la performance de los procesos bajo condiciones de operación impuestas. En este sentido, un grupo de investigadores de la *International Water Association (IWA)* ha desarrollado modelos matemáticos de los procesos que ocurren en un sistema de barros activados, conocidos como la familia de modelos ASM (ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3), para condensar el conocimiento existente de los procesos biológicos y fisicoquímicos relevantes que tienen lugar en esos medios complejos.

Se sabe que el uso de modelos dinámicos altamente no lineales y de gran tamaño es poco aconsejable cuando se incluyen en rutinas o esquemas de optimización; suelen conducir a dificultades en la determinación experimental de los parámetros en sistemas complejos y en la manipulación de las ecuaciones diferenciales para propósitos de control. De esta manera, se prefieren modelos simples y de pequeño a mediano tamaño pero que sean lo suficientemente detallados para describir adecuadamente las variables del sistema que caracterizan su comportamiento dinámico.

El modelo que describe la dinámica del sistema reaccionante en estudio consta de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs) no lineales que representan los balances de materia de los componentes. Dado que se asume sistema isotérmico se prescinde del balance de energía (suposición generalmente aceptada en el modelado de sistemas de barros activados). De esta manera, la complejidad depende hasta cierta medida de la cantidad de ODEs necesarias para describir el comportamiento del sistema.

El objetivo de este trabajo es reducir el número de estados descriptos por ODEs en el modelo original que permite reproducir exactamente la dinámica del sistema para propósitos de optimización dinámica y control. A diferencia de otros casos, el interés central no radica en disminuir los tiempos de cómputo sino en reducir su complejidad numérica en términos del número de ecuaciones diferenciales. Para ello, se aplica una metodología sistemática para la reducción de modelos con esquemas de conversión bioquímica multietapas en un reactor de tipo discontinuo. La metodología aplicada está basada en la teoría de los invariantes de reacción ([1], [2], [3], [4]). En este trabajo, el modelo del proceso de barros activados consiste en el ASM1 de la IWA [5], el cual se utiliza ampliamente para representar la remoción biológica de C y N de aguas residuales.

2 Modelo biológico de barros activados ASM1

El modelo ASM1 de barros activados describe los procesos de oxidación de la materia orgánica carbonosa, de nitrificación y de desnitrificación. El modelo consta de 8 procesos (o reacciones) y 13 componentes (7 solubles "S" y 6 particulados "X"). De los 13 componentes, 7 son compuestos carbonosos: 2 solubles (S_I y S_S) y 5 particulados (X_I , X_S , X_{BH} , X_{BA} y X_P), cuyas concentraciones se miden como demanda química

de oxígeno (DQO); otros 4 son compuestos nitrogenados: 3 solubles (S_{NO} , S_{NH} y S_{ND}) y 1 particulado (X_{ND}), medidos en $g\ N\ m^{-3}$; completándose con el oxígeno (S_O) y la alcalinidad del medio (S_{ALK}), medida en $g\ CaCO_3\ m^{-3}$. A su vez, el material carbonoso del modelo se divide en DQO biodegradable, DQO no biodegradable (materia orgánica inerte) y biomasa. El N total del sistema es la suma del aportado por nitritos/nitratos y por el N total Kjeldahl (NTK). Los nitritos/nitratos se representan por un solo componente (S_{NO}). El NTK se fragmenta en N amoniacal (S_{NH} , incluye $N-NH_4^+$ y $N-NH_3$) y en N orgánico; este último se divide en una fracción soluble y otra particulada, diferenciando en cada una de ellas una fracción biodegradable y otra no biodegradable (análogamente a la materia orgánica carbonosa). Solo las fracciones biodegradables soluble S_{ND} y particulada X_{ND} se consideran explícitamente en el modelo.

El modelo ASM1 considera 4 tipos de procesos: crecimiento y decaimiento de la biomasa heterótrofa (X_{BH}) y de la autótrofa (X_{BA}), amonificación del N orgánico soluble (S_{ND}), hidrólisis de la materia orgánica lentamente biodegradable (X_S) y de la fracción particulada del N orgánico (X_{ND}). El crecimiento de autótrofos (X_{BA}) solo ocurre en condiciones aeróbicas, y es el resultado de la oxidación de S_{NH} a S_{NO} . Este proceso (nitrificación) tiene un efecto marcado sobre el balance de alcalinidad (S_{ALK}) y en el consumo de O_2 (S_O); su cinética se modela por una expresión de tipo Monod respecto a S_{NH} y S_O . El crecimiento de heterótrofos (X_{BH}) ocurre tanto en condiciones aeróbicas como anóxicas. En el primer caso se genera nueva biomasa y se reduce la DQO, siendo S_S y S_O los sustratos limitantes; la expresión de velocidad es del tipo Monod. En crecimiento anóxico, los heterótrofos utilizan los nitratos (S_{NO}) como aceptor final de electrones con S_S como sustrato. Este proceso (desnitrificación) determina un leve crecimiento de heterótrofos y la reducción de S_{NO} a N gaseoso; su expresión cinética es también de tipo Monod con respecto al sustrato S_{NO} , siendo inhibida por S_O . El proceso de decaimiento de autótrofos y heterótrofos incluye los fenómenos de lisis, respiración endógena y muerte o depredación. El proceso no consume DQO ni O_2 , produce residuos orgánicos inertes (X_P) y DQO lentamente biodegradable (X_S). Se supone que el proceso ocurre con la misma velocidad en condiciones aeróbicas que anóxicas. Las cinéticas son de primer orden con respecto a la biomasa. El N orgánico soluble (S_{ND}) se convierte en N-amoniacal (S_{NH}) por acción de la biomasa heterótrofa (X_{BH}) (amonificación); su cinética se modela con una expresión de primer orden respecto a ambos (S_{ND} y X_{BH}). La materia orgánica lentamente biodegradable (X_S) y el N orgánico particulado (X_{ND}) se hidrolizan por acción de enzimas extracelulares a sustrato rápidamente biodegradable (S_S) y N orgánico soluble (S_{ND}), resp.; este proceso ocurre en condiciones aeróbicas y, en menor medida, en medios anóxicos. La cinética de hidrólisis de la materia orgánica X_S es de primer orden respecto a la biomasa, saturándose para concentraciones de X_S mucho mayores que la de biomasa X_{BH} . La velocidad de hidrólisis de X_{ND} es proporcional a la de hidrólisis de X_S .

3 Aspectos sobre invariantes de reacción y metodología.

Para un determinado sistema de reacción en recinto cerrado (sin flujos de materia entrante y saliente), sea n el escalar que representa el número (máximo) de reacciones linealmente independientes (LI) y m el número de componentes del sistema. Enton-

ces, existen $(m-n)$ combinaciones lineales de las concentraciones de esos componentes que no son afectadas por las velocidades de reacción y, por lo tanto, independientes del progreso de las reacciones químicas que tienen lugar. Estas combinaciones lineales son los *invariantes de reacción*; estos invariantes “capturan” las relaciones estequiométricas entre los componentes intervinientes en las reacciones, las cuales no son afectadas por las velocidades de reacción [6].

Sea $\mathbf{C} \in R^{m \times n}$ la matriz de coeficientes estequiométricos del sistema de rango n ($\text{rg}(\mathbf{C})=n$). Las m filas representan los m componentes y las n columnas las n reacciones. Si $\mathbf{x} \in R^m$ es el vector de estados, $\dot{\mathbf{x}}$ su derivada temporal y $\mathbf{r}(\mathbf{x}) \in R^n$ es el vector de las velocidades de reacción, la dinámica del sistema reaccionante para un reactor discontinuo (sin flujos de entrada y salida) se representa mediante:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{r}(\mathbf{x}) \quad (1)$$

El vector $\boldsymbol{\zeta} \in R^{m-n}$ de invariantes de reacción se obtiene aplicando la siguiente metodología. Se debe encontrar una matriz $\mathbf{A} \in R^{(m-n) \times m}$ que cumpla con la condición:

$$\mathbf{A}\mathbf{C} = \mathbf{0} \quad (2)$$

y que su rango sea $(m-n)$; es decir, todas sus filas (vectores fila) deben ser LI.

$$\text{rg}(\mathbf{A}) = m - n \quad (3)$$

Sea a_{ij} un elemento genérico de la matriz \mathbf{A} . El producto matricial (2) determina el siguiente sistema lineal homogéneo de $(m-n) \cdot n$ ecuaciones con $(m-n) \cdot m$ incógnitas a_{ij} :

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot c_{jk} = 0; \quad k = 1, \dots, n; \quad i = 1, \dots, m - n \quad (4)$$

Para que el sistema de ecuaciones lineales (4) tenga solución única (es decir, sea un sistema compatible determinado SCD) es necesario elegir $[(m-n) \cdot m - (m-n) \cdot n] = (m-n)^2$ variables a_{ij} (llamado vector o conjunto $\boldsymbol{\alpha}$) y asignar (arbitrariamente o con algún criterio) a cada a_{ij} del conjunto $\boldsymbol{\alpha}$ un valor escalar h_{ij} (llamado vector o conjunto $\boldsymbol{\beta}$). Nótese que se obtendrá una solución única del sistema para cada conjunto $\boldsymbol{\alpha}$ elegido y para cada conjunto $\boldsymbol{\beta}$ de escalares h_{ij} asignados. Sin embargo, no cualquier conjunto $\boldsymbol{\beta}$ conduce a $(m-n)$ filas LI (segunda condición que debe cumplir la matriz \mathbf{A} según la Eq. 3). El sistema lineal (4) ampliado con las asignaciones lineales anteriores resulta en el siguiente sistema lineal de ecuaciones:

$$\mathbf{Q}\mathbf{w} = \mathbf{b} \quad (5)$$

$\mathbf{Q} \in R^{(m-n)m \times (m-n)m}$ es la matriz de coeficientes, la cual debe ser no singular ($\det \mathbf{Q} \neq 0$), $\mathbf{b} \in R^{(m-n)m}$ es el vector de términos independientes formado por el vector nulo $\mathbf{0}$ del sistema homogéneo (4) y el vector $\boldsymbol{\beta}$ de escalares h_{ij} ; es decir:

$$\mathbf{b}^T = (\mathbf{0} \ \boldsymbol{\beta}) \quad (6)$$

$\mathbf{w} \in R^{(m-n)m}$ es el vector de los elementos a_{ij} de la matriz \mathbf{A} (es decir, el vector de las incógnitas del sistema lineal (4):

$$\mathbf{w}^T = (a_{1,1} \dots a_{1,m} \ a_{2,1} \dots a_{2,m} \ a_{(m-n),1} \dots a_{(m-n),m})$$

La solución del sistema de ecuaciones (5) es entonces:

$$\mathbf{w} = \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{b} \quad (7)$$

De esta manera se obtiene la matriz \mathbf{A} buscada:

$$\mathbf{w}^T = (a_{1,1} \dots a_{1,m} \ a_{2,1} \dots a_{2,m} \ a_{(m-n),1} \dots a_{(m-n),m}) \rightarrow \mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{1,1} & \dots & a_{1,m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{(m-n),1} & \dots & a_{(m-n),m} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Llámesese $\zeta \in R^{(m-n)}$ al vector de invariantes de reacción y ζ_i a cada uno de sus elementos. Los invariantes de reacción son las combinaciones lineales que se obtienen del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\zeta = \mathbf{A} \mathbf{x} \quad (9)$$

Para sistemas discontinuos, estas combinaciones lineales se mantienen constantes antes, durante y después de la reacción [7]. Basados en esta propiedad, y siendo \mathbf{x}^{in} el vector de condiciones iniciales ($t=0$) del vector de estados \mathbf{x} , el valor (constante) de cada invariante ζ_i se obtiene reemplazando en Eq. 9 las condiciones iniciales \mathbf{x}^{in} :

$$\zeta_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot x_j = \sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot x_j^{\text{in}} \quad i = 1, \dots, m-n \quad (10)$$

Dado que los vectores fila de la matriz \mathbf{A} deben ser LI, también lo será el vector de invariantes ζ resultante. El orden σ de reducción del modelo es igual a la dimensión del vector ζ , en este caso ($m-n$): $\sigma = \text{rg}(\zeta) = (m-n)$. Finalmente, a partir de cada combinación lineal ζ_i se puede obtener la expresión algebraica correspondiente a una dada variable de estado x_k como:

$$x_{j=k} = \frac{1}{a_{ik}} \cdot \left(\zeta_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^m a_{ij} \cdot x_j \right) \quad i = 1, \dots, m-n \quad (11)$$

De esta manera, aplicando la teoría de los invariantes de reacción, el modelo reducido queda formado por ($m-n$) variables de estado expresadas en forma algebraica y n variables de estado expresadas en su forma diferencial original.

4 Resultados.

Se presentan dos casos de estudio en los que se aplica la metodología de reducción descripta al ASM1 para eliminación de C y N en un reactor discontinuo. El caso de estudio 1 (CS1) consiste en un ejemplo sencillo en el que se reduce 1 orden (1 invariante de reacción) a fin de ilustrar la metodología. En el caso de estudio 2 (CS2) se trata una situación más realista; se considera la reducción del modelo en 5 órdenes. Los modelos del bioreactor discontinuo representados por el modelo ASM1 original y por sus reducciones fueron implementados en gPROMS.

4.1 Caso de estudio 1 (CS1): 1 invariante de reacción.

Dado que el modelo ASM1 consta de 8 procesos independientes (reacciones) es

necesario considerar solamente 9 componentes de los 13 existentes en dicho modelo. Por lo tanto, se deben descartar 4 componentes en el procedimiento de reducción. Se excluyen los 2 componentes inertes (S_I y X_I), alcalinidad (S_{ALK}) y oxígeno (S_O). En este caso, la matriz de coeficientes estequiométricos es $C \in R^{(9 \times 8)}$, de rango $rg(C)=8$, obtenida a partir de la matriz de Petersen para este modelo [5].

$$C = \begin{pmatrix} \frac{1}{y_H} & -\frac{1}{y_H} & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -\frac{1-y_H}{2.86 \cdot y_H} & \frac{1}{y_A} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -i_{xb} & -i_{xb} & -i_{xb} - \frac{1}{y_A} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1-f_p & 1-f_p & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f_p & f_p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i_{xb} - f_p \cdot i_{xp} & i_{xb} - f_p \cdot i_{xp} & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

La matriz A que se busca tiene la dimensión $(9-8) \times 9$:

$$A = (a_{1,1} \ a_{1,2} \ a_{1,3} \ a_{1,4} \ a_{1,5} \ a_{1,6} \ a_{1,7} \ a_{1,8} \ a_{1,9})$$

Por lo tanto, el sistema de 8 ecuaciones y 9 incógnitas que resulta según Eq. 2 es:

$$\begin{cases} a_{1,1} \cdot \left(-\frac{1}{y_H}\right) + a_{1,3} \cdot (-i_{xb}) + a_{1,6} = 0 \\ a_{1,1} \cdot \left(-\frac{1}{y_H}\right) + a_{1,2} \cdot \left(-\frac{1-y_H}{2.86 \cdot y_H}\right) + a_{1,3} \cdot (-i_{xb}) + a_{1,6} = 0 \\ a_{1,2} \cdot \left(\frac{1}{y_A}\right) + a_{1,3} \cdot \left(-i_{xb} - \frac{1}{y_A}\right) + a_{1,7} = 0 \\ a_{1,5} \cdot (1-f_p) + a_{1,6} \cdot (-1) + a_{1,8} \cdot f_p + a_{1,9} \cdot (i_{xb} - f_p \cdot i_{xp}) = 0 \\ a_{1,5} \cdot (1-f_p) + a_{1,7} \cdot (-1) + a_{1,8} \cdot f_p + a_{1,9} \cdot (i_{xb} - f_p \cdot i_{xp}) = 0 \\ a_{1,3} + a_{1,4} \cdot (-1) = 0 \\ a_{1,1} + a_{1,5} \cdot (-1) = 0 \\ a_{1,4} + a_{1,9} \cdot (-1) = 0 \end{cases} \quad (13)$$

Para que el sistema lineal (13) tenga solución única (SCD) se elige “arbitrariamente” la variable $a_{1,1}$ (conjunto α) y se le asigna el valor $h_{1,1}=1$ (conjunto β). Con tal elección y asignación, el término correspondiente a la concentración S_S en la combinación lineal resultante (invariante) tendrá coeficiente unitario. De esta manera, se agrega al sistema lineal (13) la siguiente asignación como 9na. ecuación (Eq. 14):

$$a_{1,1} = 1 \quad (14)$$

Entonces, la matriz Q de coeficientes del sistema lineal resultante es la siguiente, quedando representada la asignación realizada (Eq. 14) en la última fila:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{y_H} & 0 & -i_{xb} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{y_H} & -\frac{1-y_H}{2.86 \cdot y_H} & -i_{xb} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{y_A} & -i_{xb} - \frac{1}{y_A} & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1-f_p & -1 & 0 & f_p & i_{xb} - f_p \cdot i_{xp} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1-f_p & 0 & -1 & f_p & i_{xb} - f_p \cdot i_{xp} \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

Para este caso y según Eq. 6, el vector \mathbf{b} de términos independientes es:

$$\mathbf{b}^T = (\mathbf{0} \boldsymbol{\beta}) = (0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1)$$

De Eq. 7 se obtiene como resultado el vector \mathbf{w} y, consecuentemente, los elementos a_{ij} de la matriz \mathbf{A} buscada (Eq. 8):

$$\mathbf{w}^T = \mathbf{A} = (1 \ 0 \ 0.36 \ 0.36 \ 1 \ 1.52 \ 1.52 \ 7.18 \ 0.36) \quad (16)$$

Siendo $\mathbf{x}=(S_S, S_{NO}, S_{NH}, S_{ND}, X_S, X_{BH}, X_{BA}, X_P, X_{ND})$ el vector de estados y $\mathbf{x}^{in}=(40.23, 8.55, 19.07, 4.19, 148.65, 2305.03, 126.85, 338.89, 8.67)$ el vector de condiciones iniciales, se obtiene el *invariante de reacción* $\zeta_{a1,1}$ del sistema de Eq. 10:

$$\zeta_{a1,1} = S_S + X_S + 0.36 \cdot (S_{NH} + S_{ND} + X_{ND}) + 1.52 \cdot (X_{BH} + X_{BA}) + 7.18 \cdot X_P = 6332.32 \quad (17)$$

Si bien matemáticamente se puede despejar cualquier variable de la Eq. 17, normalmente se sigue algún criterio para seleccionar la variable que quedará expresada en forma algebraica. Un criterio puede basarse en que existen estados que varían intrínsecamente con el tiempo y otros que lo hacen como consecuencia de la variación de los primeros; por ejemplo, en un sistema biológico, se puede razonar que el crecimiento de los microorganismos dicta la dinámica del sistema y que el consumo de sustrato es consecuencia de ese crecimiento. Si se acepta ese razonamiento, se deja como variable diferencial la concentración de biomasa y se obtiene del invariante de reacción la concentración de sustrato. Otro criterio puede consistir en dejar como variables diferenciales los estados cuyas dinámicas son más lentas obteniendo del invariante de reacción los estados más rápidos. Otro criterio puede basarse en la accesibilidad o facilidad para medir experimentalmente en la práctica operacional un dado estado del sistema. En este caso y en base a la dinámica de los componentes, se selecciona la concentración de sustrato rápidamente degradable S_S para la reducción del modelo, lo que implica sustituir la ecuación diferencial ordinaria de balance de materia para el componente S_S del modelo original (18) por la ecuación algebraica lineal (19) obtenida a partir del invariante de reacción (17). (La dinámica de los demás estados del modelo reducido queda descrita por ODEs).

$$\begin{aligned} \frac{dS_S}{dt} = & \frac{(-1)}{y_H} \cdot \mu_h \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_{BH} + \\ & \frac{(-1)}{y_H} \cdot \mu_h \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \eta_g \cdot X_{BH} + \\ & K_H \cdot \frac{X_S / X_{BH}}{K_X + X_S / X_{BH}} \cdot \left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} + \eta_h \cdot \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \cdot X_{BH} \end{aligned} \quad (18)$$

$$S_S = 6332.32 - 0.36 \cdot (S_{NH} + S_{ND} + X_{ND}) - X_S - 1.52 \cdot (X_{BH} + X_{BA}) - 7.18 \cdot X_P \quad (19)$$

En Fig. 1 se compara la dinámica del componente S_S que se obtiene simulando el modelo original y el reducido resultante. Ambos predicen exactamente el mismo comportamiento dinámico. La concentración de S_S interviene en las expresiones cinéticas de otras varias reacciones que conforman el modelo. Comparando la dinámica de cada componente que predice ambos modelos, se encuentra total coincidencia.

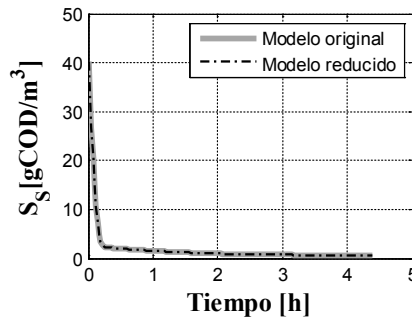


Fig. 1 Dinámica de S_S predicha por el modelo original y el modelo reducido para CS1.

Un procedimiento alternativo muy conocido para determinar la variable libre $a_{i,j}$ del sistema lineal compatible indeterminado (13) se basa en la aplicación de transformaciones a su matriz de coeficientes para reducirla a una forma escalonada con “1” en la diagonal tanto como sea posible. Para ello se aplica la eliminación de Gauss-Jordan con pivoteo parcial utilizando la función “*rref*” de Matlab. Las variables libres son aquellas que no se encuentran diagonalizadas, es decir, no contienen “1” en la diagonal principal de la matriz transformada. A partir de este procedimiento se obtiene un sistema lineal equivalente, cuya solución es función de la variable libre. Inter-cambiando, en este caso, las columnas 1 y 9 de la matriz a transformar para obtener $a_{1,1}$ como variable libre, se obtiene la siguiente matriz transformada (20). La primera columna corresponde a la variable $a_{1,9}$ y la última a la variable $a_{1,1}$.

$$Q_{transformada} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.36 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.00 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.36 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.36 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1.00 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1.52 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1.52 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -7.18 \end{pmatrix} \quad (20)$$

Por lo tanto, el sistema equivalente reducido es:

$$\begin{cases} a_{1,9} - 0.36 \cdot a_{1,1} = 0 \\ a_{1,2} = 0 \\ a_{1,3} - 0.36 \cdot a_{1,1} = 0 \\ a_{1,4} - 0.36 \cdot a_{1,1} = 0 \\ a_{1,5} - a_{1,1} = 0 \\ a_{1,6} - 1.52 \cdot a_{1,1} = 0 \\ a_{1,7} - 1.52 \cdot a_{1,1} = 0 \\ a_{1,8} - 7.18 \cdot a_{1,1} = 0 \end{cases}$$

Si se asigna por simplicidad $a_{1,1}=1$, se obtienen las mismas componentes del vector \mathbf{w}^T que con el método anterior (ver (16)). Si se hubiera elegido otra variable libre a_{ij} diferente a $a_{1,1}$, excepto $a_{1,2}$, para hacer el sistema compatible determinado (con solución única) se habría obtenido el mismo invariante de reacción (a menos de una constante multiplicativa):

$$\zeta_{a_{13}} = \zeta_{a_{14}} = \zeta_{a_{19}} = 2.79 \cdot \zeta_{a_{11}}; \quad \zeta_{a_{15}} = \zeta_{a_{11}}; \quad \zeta_{a_{16}} = \zeta_{a_{17}} = 0.66 \cdot \zeta_{a_{11}}; \quad \zeta_{a_{18}} = 0.14 \cdot \zeta_{a_{11}}$$

Si se hubiera elegido particularmente $a_{1,2}$ se habría obtenido una matriz \mathbf{Q} singular, interrumpiendo el proceso de reducción. Por otro lado, analizando las reducciones posibles (es decir, en base a los distintos conjuntos α), se observa que el elemento $a_{1,2}$ de la matriz \mathbf{A} toma siempre valor 0. Como la variable $a_{1,2}$ es la que se relaciona con el componente nitrato (S_{NO}), no es posible obtener su concentración como variable algebraica a partir del invariante de reacción.

4.2 Caso de estudio 2 (CS2): 5 invariantes de reacción.

Este caso trata la máxima reducción posible del modelo ASM1, obteniéndose 5 invariantes de reacción; consecuentemente, 5 estados del sistema pueden representarse mediante 5 ecuaciones algebraicas lineales. Este procedimiento de reducción es aplicable a la fase anóxica o anaeróbica de la etapa de reacción de un proceso batch (por ejemplo, de un proceso SBR). Esto es posible debido a que el componente oxígeno S_O se incorpora al procedimiento de reducción sin considerar su transferencia líquido-gas debido a la naturaleza no aireada de esta fase del tratamiento.

En este caso, la matriz de coeficientes estequiométricos del sistema $\mathbf{C} \in R^{(13 \times 8)}$ es de rango $\text{rg}(\mathbf{C})=8$, con 13 componentes y 8 reacciones. La matriz \mathbf{A} buscada tiene dimensión $(13-8) \times 13$. El sistema lineal homogéneo $\mathbf{AC}=\mathbf{0}$ generado (Eq. 2) consta de 40 ecuaciones y 65 incógnitas; por lo que se deben elegir 25 variables libres a_{ij} (conjunto $\boldsymbol{\alpha}$) y asignarles valores h_{ij} consistentes en 0 o 1 (conjunto $\boldsymbol{\beta}$), generando un problema combinatorio. Para ello se desarrolló en Matlab un algoritmo que proporciona aleatoriamente diferentes conjuntos $\boldsymbol{\alpha}$ de variables a_{ij} de manera tal que la matriz \mathbf{Q} sea no singular. Para cada conjunto $\boldsymbol{\alpha}$ que satisface tal condición, el algoritmo propone seguidamente, y de manera también aleatoria, posibles conjuntos $\boldsymbol{\beta}$ que verifiquen la independencia lineal de vector \mathbf{w} , y consecuentemente, de la matriz \mathbf{A} buscada. Se toma la siguiente propuesta de selección/asignación generada por el algoritmo:

$$\boldsymbol{\alpha} = \{a_{1,1}, a_{1,8}, a_{2,1}, a_{2,8}, a_{3,1}, a_{3,8}, a_{4,1}, a_{4,8}, a_{5,1}, a_{5,8}, a_{1,5}, a_{2,9}, a_{5,10}, a_{3,10}, a_{2,6}, a_{1,4}, a_{2,11}, a_{4,4}, a_{3,4}, a_{3,5}, a_{4,12}, a_{1,10}, a_{4,3}, a_{5,13}, a_{5,4}\}$$

$$\boldsymbol{\beta} = \{1, 0, 1, 1, 1, 1, 1, 0, 1, 1, 0, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 1, 1, 1, 1, 0, 0, 1, 0\}.$$

Se obtiene así la matriz \mathbf{Q} de dimensión 65×65 y el vector \mathbf{b} (no mostrados). De la Eq. 7 se obtiene el vector \mathbf{w} y, consecuentemente, la matriz \mathbf{A} de rango 5 buscada:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -14 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0.17 & -1.98 & 1 & 1 & 0 & -0.69 & 1 & 0.17 & 0 & 0 & -2.95 & 1 \\ 1 & -0.53 & 0 & 1 & -1.25 & -31.57 & 0.79 & 0 & -0.53 & -0.5 & -0.5 & 1 & -1.25 \\ 1 & 0.79 & -0.52 & 0 & 1 & 14 & -0.53 & 1 & 0.79 & 1 & 1 & 2.46 & 1 \end{pmatrix}$$

Siendo el vector de estados \mathbf{x} y el de condiciones iniciales \mathbf{x}^{in} los siguientes:

$$\mathbf{x} = (S_I, S_S, S_{NO}, S_{NH}, S_{ND}, S_{ALK}, S_O, X_I, X_S, X_{BH}, X_{BA}, X_P, X_{ND})$$

$$\mathbf{x}^{\text{in}} = (30, 0.76, 25.23, 1.31, 0.64, 3.04, 3.82, 980.31, 38.46, 2375.87, 131.12, 345.17, 2.84)$$

se obtienen las 5 componentes ζ_i del vector de invariantes $\boldsymbol{\zeta}$ de la Eq. 10:

$$\begin{aligned} \zeta_1 &= S_I - S_{NO} + S_{NH} - 14 \cdot S_{ALK} = -36.44 \\ \zeta_2 &= S_I + X_I = 1010.31 \\ \zeta_3 &= S_I + 0.17(S_S + X_S) - 1.98 \cdot S_{NO} + S_{NH} + S_{ND} + X_{ND} - 0.69S_O + X_I - 2.95X_P = -50.62 \\ \zeta_4 &= S_I - 0.53 \cdot (S_S + X_S) + S_{NH} - 1.25 \cdot (S_{ND} + X_{ND}) - 31.57 \cdot S_{ALK} + \\ &\quad 0.79 \cdot S_O - 0.5 \cdot (X_{BH} + X_{BA}) + X_P = -995.36 \\ \zeta_5 &= S_I + 0.79 \cdot (S_S + X_S) - 0.52 \cdot S_{NO} + S_{ND} + X_{ND} + 14 \cdot S_{ALK} - 0.53 \cdot S_O + \\ &\quad X_I + X_{BH} + X_{BA} + 2.46 \cdot X_P = 4428.36 \end{aligned}$$

Se observó que S_I y X_I deben ser necesariamente dos de las variables algebraicas del modelo reducido. Las variables restantes se pueden elegir según los criterios mencionados; en este caso se seleccionan las variables S_{NO} , S_{NH} y S_S . La reducción del modelo implica sustituir las ODEs no lineales originales dadas por las Eqs. 21 a 25:

$$\frac{dS_S}{dt} = \frac{(-1)}{y_H} \mu_h \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} X_{BH} + \frac{(-1)}{y_H} \mu_h \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \eta_g X_{BH} +$$

$$K_H \frac{X_S / X_{BH}}{K_X + X_S / X_{BH}} \left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} + \eta_h \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_{BH} \quad (21)$$

$$\frac{dS_{NO}}{dt} = \left(-\frac{1-y_H}{2.86 \cdot y_H} \right) \mu_h \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \eta_g X_{BH} +$$

$$\left(\frac{1}{y_A} \right) \mu_a \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} X_{BA} \quad (22)$$

$$\frac{dS_{NH}}{dt} = (-i_{xb}) \mu_h \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} X_{BH} + (-i_{xb}) \mu_h \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \eta_g X_{BH} +$$

$$\left(-i_{xb} - \frac{1}{y_A} \right) \mu_a \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} X_{BA} + K_a \cdot S_{ND} \cdot X_{BH} \quad (23)$$

$$\frac{dS_I}{dt} = 0; \quad \frac{dX_I}{dt} = 0 \quad (24,25)$$

por las ecuaciones algebraicas lineales dadas por Eqs. 26 a 30, resp.:

$$S_S = 1885.05 + 1.89 \cdot (S_I + S_{NH} + X_P) - X_S - 2.38 \cdot (S_{ND} + X_{ND}) -$$

$$1.5212 \cdot (X_{BH} + X_{BA}) + 1.49 \cdot S_O - 59.79 \cdot S_{ALK} - 0.95 \cdot (X_{BH} + X_{BA}) \quad (26)$$

$$S_{NO} = 36.44 + S_I + S_{NH} - 14 \cdot S_{ALK} \quad (27)$$

$$S_{NH} = -50.62 - S_I - 0.17 \cdot (S_S + X_S) + 1.98 \cdot S_{NO} - (S_{ND} + X_{ND}) +$$

$$0.69 \cdot S_O - X_I + 2.95 \cdot X_P \quad (28)$$

$$S_I = 1010.31 - X_I \quad (29)$$

$$X_I = 4428.36 - S_I - (S_{ND} + X_{ND}) - 0.79 \cdot (S_S + X_S) + 0.51 \cdot S_{NO} - 14 \cdot S_{ALK} +$$

$$0.53 \cdot S_O - (X_{BH} + X_{BA}) - 2.46 \cdot X_P \quad (30)$$

En la Fig. 2 se compara la dinámica de los componentes S_{NH} , S_S , S_I , S_{NO} y X_I que se obtiene simulando el modelo original y el reducido. Se observa que ambos modelos predicen exactamente el mismo comportamiento dinámico. Ambos modelos predicen el mismo comportamiento dinámico para el resto de los componentes. Por limitaciones de espacio no se muestra la matriz transformada que resulta del método de eliminación de Gauss-Jordan para determinar las variables libres para fines comparativos.

5 Conclusión.

Las características adecuadas del modelo ASM1 (en cuanto al número de reacciones y de componentes) permitió aplicar la metodología de reducción basada en invariantes de reacción con resultados satisfactorios.

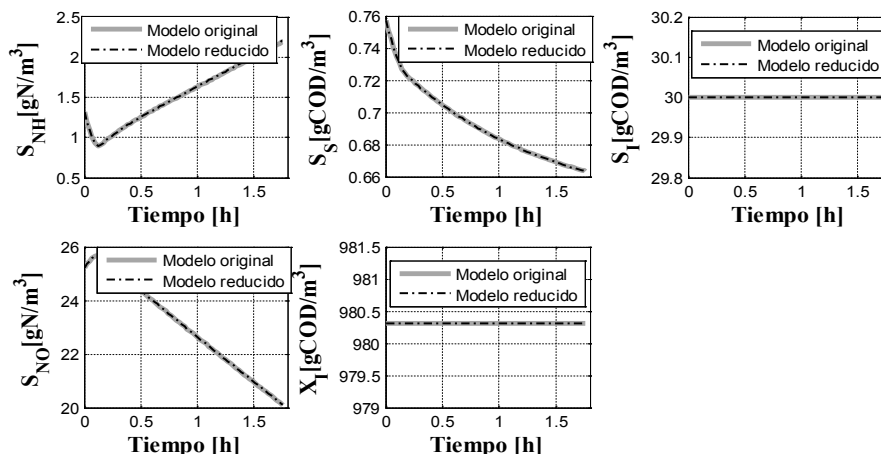


Fig. 2 Dinámica de S_{NH} , S_S , S_I , S_{NO} y X_I predicha por modelo original y reducido para CS2

Se obtuvo una versión reducida de ASM1 consistente en 8 ODEs, en lugar de las 13 que requiere el modelo original, para describir la fase anóxica de la etapa de reacción de un proceso batch para eliminación de C y N. Esta etapa es una de las que conforman un proceso SBR (proceso cíclico de llenado, reacción, sedimentación, vaciado y, eventualmente, espera). Numéricamente, este hecho puede significar una mejora en la inicialización/solución del modelo para la optimización dinámica (independientemente del tiempo de cómputo), ya que en un sistema para modelado orientado a ecuaciones de tipo algebraico (por ej. GAMS) permite reemplazar la discretización de 5 ecuaciones *diferenciales altamente no lineales* por 5 ecuaciones *algebraicas lineales*.

La metodología de invariantes de reacción es de aplicación general a cualquier sistema reaccionante en un sistema cerrado (por ej. etapa batch) que verifique que el número de componentes es mayor al de procesos de conversión. Cuando tal reducción es posible, el modelo reducido reproduce exactamente la dinámica del sistema. En otras palabras, no se obtiene una respuesta dinámica aproximada como resultado de suposiciones simplificadoras sino una respuesta dinámica exacta como resultado de la manipulación matemática (transformaciones lineales) del sistema original.

6 Referencias

1. Waller, K.V., Makila, P.M., 1981. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20, 1-11.
2. Gadewar, S.B., Doherty, M.F., Malone, M.F., 2001. Comput. Chem. Eng. 25, 1199-1217.
3. Asbjørnsen, O.A., Field, M., 1970. Chem. Eng. Sci. 25, 1627-1636.
4. Srinivasan, B., Amrhein, M., Bonvin, D., 1998. AIChE J. 44, 1858-1867.
5. Henze, M., Grady Jr, C., Gujer, W., Marais, G.V.R., Matsuo, T., 1987. Water Res. 21, 505.
6. Stamatelatou, K., Syrou, L., Kravaris, C., Lyberatos, G., 2009. Chem. Eng. J. 150, 462.
7. Amrhein M., 1998. Ph.D. thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.