

BIO-REACTORES: OPTIMIZACIÓN DE LA REACCIÓN INHIBIDA

R.A.Achilles¹, B.Bucki Wasserman²

¹Consultor Sistemas de Potencia
Neuquen Q8300HVC
achilles@ieee.org

^{1,2}UTN Confluencia – G.E.S.E.
P.Huincul, Neuquen Q8318
buck@arnet.com.ar

RESUMEN

La competitividad de la fermentación anaeróbica de residuos orgánicos para producir combustibles gaseosos de bajo impacto ambiental ha sido extensamente tratada en la literatura.

No obstante el gran número de bio-reactores en servicio –la mayoría de ellos en módulos familiares en países asiáticos- no existen registros de procedimientos de diseño fundados en la optimización de la concentración de sustrato o dinámica de fermentación utilizados.

El artículo propone un algoritmo de cálculo de concentración óptima basado en una pseudolinealización de la reacción. En adición a la inhibición por concentración de sustrato, el algoritmo incorpora el decaimiento de crecimiento bacteriano por variaciones de temperatura y acidez de la solución.

Se exhiben salidas del programa digital implementado para una aplicación paramétrica con datos básicos del bio-reactor piloto de la UTN Confluencia combinados con un rango de constantes de crecimiento e inhibición.

ABSTRACT

The competitiveness of the anaerobic fermentation of organic waste as source of low-environmental-impact gaseous fuels has been extensively treated in the literature.

Notwithstanding the large amount of bioreactors in operation nowadays –most of them implemented on family-size basis in Asian countries- there are so far no records of reactor-design procedures founded on the applied substrate concentration or fermentation dynamics optimization.

A pseudo-linearization of the reaction is introduced in this work to define an optimum-concentration figure. In addition to substrate-concentration inhibition, the impact of changes in the solution's temperature and acidity on culture growth are as well represented.

Outputs of the algorithm's digital implementation for a parametric application with the UTN Confluencia pilot-plant basic data and a range of growth and inhibition constants, are exhibited.

Palabras Claves: Biogas – Dinámica de Fermentación – Sistemas Alineales

INTRODUCCIÓN

La potencialidad de la bioenergía como medio para suministrar electricidad a pobladores rurales dispersos fue analizada en Neuquen, Argentina. En la UTN Confluencia fue tomada la decisión concomitante de proceder al diseño y construcción de una planta piloto. Un modelo preliminar de reactor utilizado (Achilles y Bucki, 1998, 1999a; 1999b) se fundó en la ley de Michaelis-Menten o Monod que postula un crecimiento bacteriano monotónico en términos de la concentración de sustrato de la solución (Michaelis y Menten, 1913; Monod, 1942). Se incluyeron, en aquel modelo, las dinámicas de serpentín de calefacción y expansión de gases.

Ampliando aquel análisis con la incorporación de los inhibidores actuantes sobre la dinámica de reacción, este trabajo introduce un algoritmo de determinación de la concentración óptima de sustrato. Son considerados en el mismo efectos inhibidores asociados a concentración y a variaciones de temperatura y acidez de la solución (Andrew, 1968; Topiwala y Sinclair, 1971; Rozzi, 1984; Bastin y Dochain, 1990; Angelidaki et al, 1993; Scenna et al, 1999). Asimismo, son analizadas las influencias del bombeo de solución fresca, operación del serpentín de calefacción y dinámica de expansión de gases sobre la concentración óptima calculada.

LA REACCION INHIBIDA

Inhibición por Concentración de Sustrato

La producción de biogas en por unidad del volumen de solución del reactor, Vg , puede caracterizarse por la expresión:

$$Vg = kv \cdot cv \cdot S(1 - e^{-t/Tr}) \quad (1)$$

donde S es la concentración de sustrato, cv el contenido de sólidos volátiles de la solución, kv un multiplicador empírico dependiente del tipo de bacteria (es decir, de la temperatura de operación del reactor seleccionada) y de condiciones atmosféricas, y Tr la constante de tiempo de reacción que incorpora -según lo considerado en el presente trabajo- la degradación de sólidos volátiles a lo largo de la reacción.

La coexistencia, en esta ecuación, de S y Tr -interdependientes a través de una función crecimiento/inhibición- introduce la primera alinealidad al modelo. Tomando la ley de Haldane para representar dicha interrelación (Andrew, 1968; Bastin y Dochain, 1990), Tr puede expresarse como:

$$Tr = \frac{S^2 + Ki \cdot S + Ks \cdot Ki}{Ki \cdot S} Tro \quad (2)$$

donde Tro es la constante de tiempo de referencia, Ks el parámetro de crecimiento -también conocido como constante de Michaelis-Menten- y Ki el parámetro de inhibición.

Dinámica de Bombeo de Lodos y Solución Fresca

Cuando el lodo del fondo del reactor (representando una fracción vrI del volumen líquido total) es eliminado y reemplazados por solución fresca de concentración Si , el aporte de concentración de sustrato a aquél es:

$$\Delta S = vrI \cdot (Si - S)(1 - e^{-t/Tp}) \quad (3)$$

donde Tp es la constante de tiempo de bombeo.

Inhibición por Temperatura del Reactor

Despreciando efectos exotérmicos de la reacción y considerando operación adiabática, la fuente remanente de alteración de temperatura del reactor To es el bombeo de alimentación de solución fresca a temperatura Ti . La variación asociada de temperatura del reactor puede expresarse:

$$\Delta T = vrI \cdot (Ti - To)(1 - e^{-t/Tp}) \quad (4)$$

El decaimiento en el crecimiento del cultivo por fluctuaciones de la temperatura del reactor es modelada frecuentemente con leyes del tipo de Arrhenius (Topiwala y Sinclair, 1971; Bastin y Dochain, 1990). Este fenómeno, que introduce otra alinealidad al modelo, fue aproximado por la función cosinusoidal:

$$Tr(\Delta T) = Tr / \cos(\pi \Delta T / 32) \quad (5)$$

Inhibición por Acidez de la Solución

Los efectos acidificantes de la reacción pueden modelarse considerando la proporcionalidad volumétrica entre el crecimiento bacteriano $kv \cdot cv$ y la concentración nominal de iones Hidrógeno H de la solución. Una desviación de la acidez óptima - normalmente en el rango de pH 7- juega un rol inhibitorio de la reacción a menudo representado por funciones experimentales (Rozzi, 1984). Asimilando también esta alinealidad a una función cosinusoidal, resulta:

$$Tr(\Delta pH) = Tr / \cos(\pi \Delta pH / 2) \quad (6)$$

Dinámicas de Serpentin Calefactor y Dispersión de Deacidificante

Los incrementos en la constante de tiempo de reacción debido a los efectos descritos en (5) y (6) son reducidos por la implementación de una función de control de temperatura a través del serpentín calefactor (o refrigerador) de constante de tiempo Tc , y por un mecanismo de control de acidez basado en la inyección de un deacidificante -comúnmente Hidróxido de Calcio- con una constante de tiempo de dispersión Td , dando lugar a las expresiones:

$$\Delta T = \Delta T \cdot e^{-t/Tc} \quad \Delta pH = \Delta pH \cdot e^{-t/Td} \quad (7)$$

Dinámica de Expansión de Gases

De la formulación del volumen de biogás producido en (1), el incremento de presión es calculable a partir de la ecuación de gases ideales. Más aún, en plantas que incorporan un depósito de gas conectado al tope del reactor a través de una válvula no permanentemente abierta, existe además un transitorio de expansión de gases con una constante de tiempo T_g . La expresión más general del incremento de presión del reactor puede escribirse, introduciendo las relaciones volumétricas $vr2 = (solución)/(gas\ reactor)$, $vr3 = (gas\ reactor)/(gas\ reactor\ y\ depósito)$ y la constante universal de los gases R , como:

$$\Delta p = vr2 \cdot R \cdot T_o \cdot Vg(1 - vr3 \cdot e^{-t/T_g}) \quad (8)$$

Grafo de Señal

Las Transformadas de Laplace de las anteriores ecuaciones posibilitan la formulación del Grafo de Señal (Reid, 1983) del bio-reactor, mostrado en la Figura 1 con máxima simultaneidad de lazos de control. No se indicaron en él las alinealidades $S(s)-Tr(s)$, $T(s)-Tr(s)$ y $H(s)-Tr(s)$ (o $pH(s)-Tr(s)$) descriptas por ecuaciones (2), (5) y (6), incorporándose la concentración de sólidos volátiles $Sv(s)$.

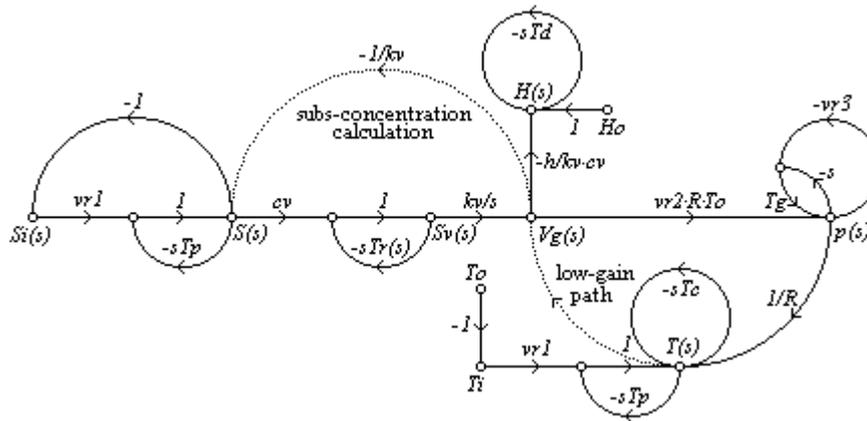


Fig.1 – Grafo de Señal del Bioreactor en Operación Inhibida

CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE SUSTRATO

La función de transferencia volumen de biogás/concentración de sustrato determinada por aplicación de las Regla de Lazos de Mason (Mason, 1956) al Grafo de Señal puede escribirse -sin incorporar el lazo del serpentín- como:

$$Vg(s) = \frac{kv \cdot cv}{s(sTp+1+vr1)[sTr(s)+1]} S(s) \quad (9)$$

donde la tasa de producción de biogás para un punto de operación de nivel de concentración Sop y constante de tiempo de reacción Top puede caracterizarse por su primera derivada respecto al tiempo, en Transformada de Laplace:

$$\mu(s) = sVg(s) = \frac{kv \cdot cv}{(sTp+1+vr1)[sTop+1]} Sop \quad (10)$$

La concentración de sustrato que maximiza este índice es, necesariamente, la emergente de la condición de extremo de cancelación de la primera derivada del índice con respecto a Sop , resultando:

$$\frac{d\mu(s)}{dSop} = \frac{kv \cdot cv [sTop + 1 - sSop \delta Top / \delta Sop]}{(sTp+1+vr1)[sTop+1]^2} = 0 \quad (11)$$

donde, substituyendo Top y $\delta Top / \delta Sop$ por sus expresiones en términos de Sop conforme a (2), resulta:

$$kv \cdot cv [(sTro + 1)Sop + s2Ks \cdot Tro] = 0 \quad (12)$$

y, con s substituído por $j\omega$ en (12), surge una expresión operacional de $Sop(j\omega)$ que maximiza la tasa de crecimiento del

cultivo y el volumen de biogás producido:

$$Sop(j\omega) = \frac{j2Ks \cdot \omega Tro}{1 + j\omega Tro} \quad (13)$$

donde, con una fase de $Sop(j\omega)$ en atraso inferior a $-\pi/2$ para todas las frecuencias naturales del proceso, puede anticiparse la estabilidad y aperiodicidad de la respuesta de éste con un factor de amortiguamiento $\zeta > 1$ (Dorf, 1967) aún en el caso de concentración óptima. Por otra parte, puede introducirse al análisis una función de ponderación que, en base a las frecuencias naturales de mayor incidencia sobre la respuesta del sistema, permita la determinación de la concentración óptima de sustrato. Despreciando la influencia de lazos como los de dispersión de deacidificante ($1+sTd$) y de expansión de gases ($1+sTg$), cuyas frecuencias se ubican más de diez veces por encima de las dominantes e incorporando por otro lado el lazo de baja frecuencia del serpentín calefactor ($1+sTc$), las frecuencias y factores de ponderación para una banda ($1\pm vr1/2$) Sop de operación del reactor fueron los siguientes:

Lazo de Control	Frecuencia Natural $\omega i(r/s)$	Factor de Ponderación $ki(-)$
Reacción	$\omega r = 1/Top$	$kr = Abs\{Top/[(Tp-Top)\cdot(Tc-Top)]\}$
Bombeo	$\omega p = 1/Tp$	$kp = Abs\{2(1+vr1/2)^2(1-vr1/2)^2SopTp^2/[vr1^2KsTop(Top-Tp)\cdot(Tc-Tp)]\}$
Serpentín	$\omega c = 1/Tc$	$kc = Abs\{2(1+vr1/2)^2(1-vr1/2)^2SopTc^2/[vr1^2KsTop(Top-Tc)\cdot(Tp-Tc)]\}$

donde cada factor de ponderación para una frecuencia natural física contiene, además del correspondiente residuo de Fortescue de la expansión de $\mu(s)$, la relación entre el respectivo tiempo de estabilización -cuatro constantes de tiempo- y la variación $\{\delta Top/\delta Sop[(1+vr1/2)Sop] - \delta Top/\delta Sop[(1-vr1/2)Sop]\}Sop$ de la constante de tiempo de reacción sobre la franja operativa definida. La sustitución de las frecuencias indicadas en la expresión de $Mod[Sop(j\omega)]$ derivada de (13), arroja las siguientes ecuaciones para obtención de las concentraciones Sr , Sp y Sc asociadas a cada frecuencia:

$$Sr^4 + 2Ki \cdot Sr^3 + 2Ki(Ks+Ki)Sr^2 + 2KsKi^2Sr - 3Ks^2Ki^2 = 0 \quad (14)$$

$$Sp = 2KsTro/[Tp^2 + Tro^2]^{1/2} \quad (15)$$

$$Sc = 2KsTro/[Tc^2 + Tro^2]^{1/2} \quad (16)$$

y con estos valores calculados por, respectivamente, aplicación del método iterativo de Newton-Raphson, métodos exactos de resolución de ecuaciones cúbicas y cuadráticas y resolución directa, la concentración óptima de sustrato resulta definida por:

$$Sop = Sr + (kp/kr)Sp + (kc/kr)Sc \quad (17)$$

El método puede ser extendido para incluir la inhibición por variaciones de temperatura y acidez del reactor sustituyendo Top y $\delta Top/\delta Sop$ en (11) afectados por el divisor $[\cos(\pi \Delta T/32)\cos(\pi \Delta pH/2)]$. Aquí el algoritmo considera para ΔT y ΔpH la mitad de la tolerancia especificada en cada caso para operación del equipo.

La implementación digital del método contempla, además del cálculo de concentración óptima de sustrato y constantes de tiempo físicas de la instalación (bombeo, dispersión de deacidificante, serpentín calefactor y expansión de gas), la determinación de la constante de tiempo y factor de amortiguamiento de la reacción. La Figura 2 exhibe una salida típica del programa de cálculo donde son indicadas dichas magnitudes para mínimo de Haldane, para el caso óptimo con solamente inhibición por concentración e incorporando el efecto de variaciones de temperatura y acidez, para solución rica -con lodos reemplazados por solución fresca- y para solución saturada.

SCS		Bioreactor Dynamic Program				U-Bio Ver.99
BACTERIA GROWTH-RATE OPTIMIZER						
Time Constants						
Substrate Constants		Solution	Deacidifyer	Heating	Gas	
Growth	Inhibition	Pumping	Dispersion	Coil	Expansion	
.333 mmol/l	.667 mmol/l	1523 s	75.0 s	3779 s	4.8 s	
Condition Analyzed	Haldane	Max Growth	T.pH Inhb	Rich Solut	Sat Solut	
Substrate Concentr	1.19 %	3.29 %	3.11 %	4.66 %	100.00 %	
Reaction T-Constant	3.97 d	6.66 d	7.08 d	8.97 d	125.31 d	
Growth Damping Fact	7.5386	9.7452	10.0446	11.3007	42.1636	
Copyright (c) 1992 rai				achilles@ieeee.org		

Fig.2 – Salida del Programa U-Bio

APLICACIÓN PARAMÉTRICA

El diseño básico del bio-reactor de la UTN Confluencia, en combinación con un rango típico de constantes de crecimiento e inhibición por concentración, fue aplicado a un análisis paramétrico. Los datos utilizados fueron: cv : 28 %, $V(sol)$: 28 m³, $V(lod)$: 14 m³, $V(gas)$: 22 m³, $V(depósito\ gas)$: 64 m³, *Reactor*: *Temperatura*: 35±3°C, *Acidez*: pH: 7.0±0.5, $t(dispersión\ deacid)$: 300 s, *Serpentín Calefactor*: d : 1", l : 300 m, *Constante de Transferencia de Calor*: 140 W/m²°C, T_h : 60°C, *Bombeo*: d : 3", # *Reynolds*: 10000. Fue analizado el rango 0.3-1.5 mmol/litro de constantes de crecimiento e inhibición por concentración de sustrato (K_s y K_i). En las siguientes tablas son exhibidas las magnitudes óptimas de concentración de sustrato (%), constante de tiempo (*días*) y factor de amortiguamiento (*por unidad*) de la reacción inhibida solo por saturación (Tabla I), e introduciendo además la inhibición del proceso por variaciones de temperatura y acidez de la solución (Tabla II).

TABLA I - Concentración de Sustrato, Constante de Tiempo y Factor de Amortiguamiento de la Reacción - Inhibición por Saturación de Sustrato

K_s (mmol/l)	0.30									0.90									1.50								
K_i (mmol/l)	0.30	0.45	0.60	0.75	0.90	1.05	1.20	1.35	1.50	0.30	0.45	0.60	0.75	0.90	1.05	1.20	1.35	1.50	0.30	0.45	0.60	0.75	0.90	1.05	1.20	1.35	1.50
Sop (%)	2.10	2.57	2.96	3.31	3.62	3.91	4.18	4.43	4.67	3.63	4.45	5.14	5.74	6.29	6.79	7.26	7.70	8.11	4.69	5.75	6.64	7.42	8.12	8.77	9.38	9.94	10.5
Top (d)	8.57	7.38	6.66	6.18	5.82	5.54	5.32	5.13	4.97	13.3	11.3	10.0	9.19	8.57	8.09	7.70	7.38	7.10	16.6	13.9	12.4	11.3	10.5	9.84	9.34	8.92	8.57
ζ_{op} (pu)	11.1	10.3	9.75	9.39	9.11	8.89	8.71	8.56	8.43	13.8	12.7	12.0	11.4	11.1	10.7	10.5	10.3	10.1	15.4	14.1	13.3	12.7	12.2	11.8	11.5	11.3	11.1

TABLA II - Concentración de Sustrato, Constante de Tiempo y Factor de Amortiguamiento de la Reacción - Variación de Temperatura y Acidez

K_s (mmol/l)	0.30									0.90									1.50								
K_i (mmol/l)	0.30	0.45	0.60	0.75	0.90	1.05	1.20	1.35	1.50	0.30	0.45	0.60	0.75	0.90	1.05	1.20	1.35	1.50	0.30	0.45	0.60	0.75	0.90	1.05	1.20	1.35	1.50
Sop (%)	1.98	2.42	2.80	3.13	3.42	3.70	3.95	4.19	4.41	3.44	4.21	4.85	5.43	5.94	6.42	6.86	7.27	7.67	4.44	5.43	6.27	7.01	7.68	8.29	8.86	9.40	9.90
Top (d)	9.08	7.83	7.08	6.57	6.20	5.90	5.67	5.47	5.31	14.1	11.9	10.6	9.73	9.08	8.57	8.17	7.83	7.54	17.5	14.7	13.0	11.9	11.1	10.4	9.89	9.45	9.08
ζ_{op} (pu)	11.4	10.6	10.1	9.68	9.40	9.18	8.99	8.84	8.71	14.2	13.0	12.3	11.8	11.4	11.1	10.8	10.6	10.4	15.8	14.5	13.6	13.0	12.6	12.2	11.9	11.6	11.4

Las Figuras 3 y 4 muestran la concentración de sustrato y constante de tiempo de reacción óptimos indicados en la Tabla I en función de la constante de inhibición K_i y para magnitudes, respectivamente, bajas, intermedias y altas de la constante de crecimiento K_s .

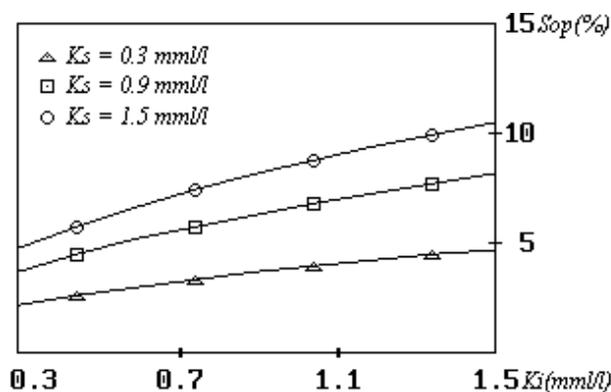


Fig.3 - Concentración Óptima de Sustrato

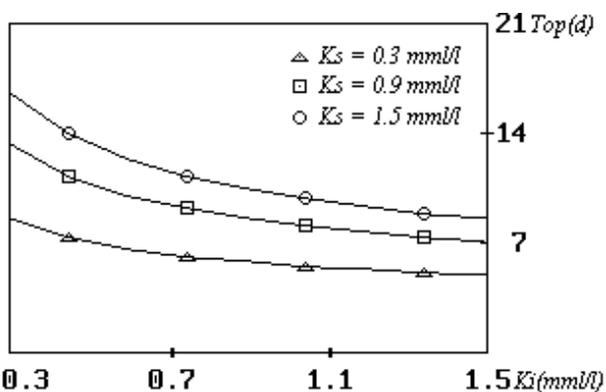


Fig.4 - Constante de Tiempo de Reacción

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Figura 3 exhibe el incremento de la concentración óptima al aumentar la constante de inhibición K_i . Esta tendencia se enfatiza para constantes de crecimiento K_s más altas, ubicándose estas concentraciones por debajo del rango del 50 % de las magnitudes típicamente aplicadas a reactores en operación. Las constantes de tiempo de reacción asociadas -en cambio- muestran reducciones moderadas para incrementos de K_i , estabilizadas para magnitudes superiores a 1.0 mmol/l. El amortiguamiento de la reacción refleja un comportamiento similar al de la constante de tiempo. Estas tendencias son más notables al incorporarse la inhibición por variaciones de temperatura y acidez de la solución (Tabla II).

En las Tablas, confirmando la vigencia de Haldane, puede notarse la coincidencia de magnitudes de Sop para combinaciones cruzadas (0.3 y 1.5, y 1.5 y 0.3 mmol/l, por ejemplo) de K_s y K_i . Similarmente, una misma relación K_s/K_i (como, por ejemplo, 1.5/1.5 y 0.3/0.3) da lugar a constantes de tiempo de reacción -y factores de amortiguamiento- de igual magnitud.

CONCLUSIONES

El artículo introduce una metodología basada en la pseudolinealización del proceso, para determinar la concentración de sustrato que maximiza la velocidad de reacción y el volumen de biogas producido por un reactor inhibido por concentración de sustrato y por variaciones de temperatura y acidez.

El comportamiento del modelo fue verificado en un estudio paramétrico en el rango de magnitudes posibles de constantes de crecimiento e inhibición por concentración de la solución.

Las concentraciones óptimas obtenidas se ubican en el orden del 50 % de magnitudes en uso en bio-reactores en operación. Se prevé una etapa complementaria al presente estudio de verificación por modelado en tiempo discreto y experimental de la velocidad de reacción, así como del volumen de biogas producido, para concentraciones de sustrato en correspondencia con los óptimos calculados con la metodología aquí propuesta.

REFERENCIAS

- Achilles R y Bucki Wasserman B. (1998). Dinámica de Fermentación en la Producción de Biogas, P.AERMA **2**, 2, 7.1-7.4.
- Achilles R y Bucki Wasserman B. (1999a). Un Modelo de Predicción Dinámica de Bioreactores, P.AERMA **3**, 2, 6.21-6.24.
- Achilles R y Bucki Wasserman B. (1999b). Biogas Reactor Fermentation Dynamics, Annals C.N.E.A.-UNSAM EdeE-School of Energy Studies.
- Michaelis L. y Menten M. (1913). Die Kinetik der Invertinwirkung, Biochemische Zeitschrift **49**, 334-369.
- Monod J (1942). Recherches sur la Croissance des Cultures Bactériens. Herman, Paris.
- Andrew J. (1968). A Mathematical Model for the Continuous Culture of Microorganisms Utilizing Inhibiting Substrates, Biotechnology and Bioengineering **10**, 707-723.
- Topiwala H. Y Sinclair C. (1971). Temperature Relationship in Continuous Culture, Biotechnology and Bioengineering **13**, 795-813.
- Rozzi A. (1984). Modelling and Control of Anaerobic Digestion Processes, IEEE Transactions on Instrumentation, Measurements and Control **6**, 3, 153-159.
- Bastin G. y Dochain D. (1990). On-line Estimation and Adaptive Control of Bioreactors, 1ª Edición pp.1-82, Elsevier, New York.
- Angelidaki I. Et al. (1993). A Mathematical Model for Dynamic Simulation of Anaerobic Digestion of Complex Substrates: Focusing on Ammonia Inhibition, Biotechnology and Bioengineering **42**, 159-166.
- Scenna N. et al. (1999). Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos, 1ª Edición, pp.697-739, UTN-Munro Editora, Buenos Aires.
- Reid J. (1983). Linear System Fundamentals, McGraw-Hill, New York.
- Mason S. (1956). Feedback Theory: Further Properties of Signal Flow Graphs, Proceedings IRE **44**, 7,920-926.
- Dorf R. (1967). Modern Control Systems, Addison-Wesley Publishing Co., New York.