

## 工业技术

## 膜洗滤过程模型的在线优化策略及其应用

陈丽红,王 岚,张 烨,王 鹏,赵宇培,王龙耀\*

(常州大学石油化工学院,江苏 常州 213164)

**摘要:**基于恒收率的时间优化模型,利用膜洗滤过程中在线反馈的数据,创新性地提出“走一步看一步”的优化策略,拓展得到了洗滤过程的即时优化模型。结果表明,采用该模型能够解决膜洗滤过程顶洗起点的在线判断问题,避免了为获取相应参数值进行的离线测试实验,能够为工业生产膜洗滤过程的在线优化与控制提供关键理论支撑。

**关键词:**膜分离;洗滤;浓差极化;优化;过程控制

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)01-0218-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.043

### On-line optimization strategy for membrane diafiltration process model and its application

CHEN Li-hong, WANG Lan, ZHANG Ye, WANG Peng, ZHAO Yu-pei, WANG Long-yao\*

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:**Based on the time optimization model of constant yield and by using the online feedback data in membrane diafiltration process, the “step by step” optimization strategy is innovatively constructed and expanded into the real-time optimization model for membrane diafiltration process. The results show that the model can solve the problem in judging on-line the starting point of dilution step of diafiltration process. Based on the model, it can avoid the off-line test experiment to obtain the corresponding parameter values, and provide important theoretical support for on-line optimization and control of membrane diafiltration process oriented to industrial production.

**Key words:** membrane separation; diafiltration; concentration polarization; optimization; process control

膜洗滤是一种向保留液中加入顶洗剂以提高目的物收率或脱除率的压力驱动膜过滤过程,在制药、食品、化工、环保等众多行业中有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。膜洗滤过程通常包括前浓缩、顶洗和后浓缩 3 个环节,在实际应用中可根据不同生产情况,通过浓缩与顶洗 2 个环节或者由浓缩与顶洗多次地交替组合得以实现。根据顶洗剂加入方式的不同,该过程可分为连续顶洗的洗滤过程(连续添加顶洗剂)和间歇顶洗的洗滤过程(间歇添加顶洗剂),应用到微滤、超滤、纳滤等膜过滤过程。

在收率恒定的膜洗滤生产过程中,升高浓缩倍数会使顶洗时的保留液体积变小,进而导致总滤液体积和平均膜渗透通量同时减少,但两者减少的速率并不相同<sup>[2]</sup>。膜处理时间是滤液体积与膜渗透通量的比值,意味着在恒收率条件下,存在恰当的条

件,使得膜处理时间最短。基于浓差极化层稳定假设,研究人员在恒收率条件下建立了时间优化模型<sup>[3-4]</sup>。但在相关的模型应用中,需要先进行离线测试实验以取得被截留物在膜表面的表观极限浓度  $C_c$  和过程传质系数  $\beta$ <sup>[5]</sup>,然后才能够对膜洗滤过程进行优化调控,而这直接影响了生产的时间进度。此外,物系组成和操作条件的复杂变化,会导致浓差极化层的不稳定,也直接影响了模型的适用性。

本文中基于恒收率的时间优化模型,创新性地提出利用膜洗滤过程中在线反馈的数据,通过“走一步看一步”的优化策略,拓展得到洗滤过程的即时优化模型,从而解决膜洗滤过程顶洗起点的在线判断问题,避免了为获取相应参数值进行的离线测试实验,为工业生产的即时优化与控制提供关键支撑。

收稿日期:2021-03-10;修回日期:2021-11-13

基金项目:国家自然科学基金项目(22072007)

作者简介:陈丽红(1995-),女,硕士生,研究方向为膜分离技术,18000107@smail.cczu.edu.cn;王龙耀(1975-),男,博士,教授,研究方向为新型分离技术,通讯联系人,wang.longyao@cczu.edu.cn。

## 1 膜洗滤过程模型及过程调控路线

### 1.1 膜洗滤过程

在洗滤过程中,通过调控保留液体积,可以调节料液中被截留物的浓度,满足膜顶洗起点的要求。此时,膜洗滤过程的前浓缩阶段可以被看作是由  $n$  个浓缩环节构成,即:第一次浓缩(将料液体积由  $V_0$  浓缩到  $V_{d1}$ );第二次浓缩(将料液体积由  $V_{d1}$  浓缩到  $V_{d2}$ )……第  $n$  次浓缩(将保留液由  $V_{d(n-1)}$  浓缩到  $V_{dn}$ )。在恒容顶洗阶段,保持保留液体积恒定,边过滤边向保留液中加入顶洗剂,加入的顶洗剂体积为  $V_w$ 。图 1 为膜洗滤流程示意图。

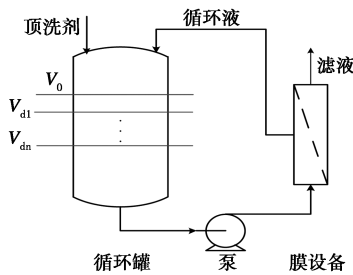


图 1 膜洗滤流程示意图

### 1.2 模型构建

对于浓差极化层稳定的“前浓缩、顶洗、后浓缩”的洗滤过程,当收率恒定且  $1-\xi \leq eC_0/C_C < 1$  时,总处理时间最小值  $t_{min}$  可在前浓缩比  $a = eC_0/C_C$  (即在被截留组分浓度  $C$  为  $C_C/e$  时进行顶洗),后浓缩比  $c=1$  (即没有后浓缩阶段)的情况下取得<sup>[6]</sup>。此时,  $t_{min}$  可以表示为:

$$t_{min} = \int_0^{(1-eC_0/C_C)V_0} 1/\{A\beta \ln[C_C(V_0 - V)/(C_0V_0)]\} dV + [(eC_0V_0)/(A\beta C_C)] \ln\{eC_0/[C_C(1 - \xi)]\} \quad (1)$$

式中,  $e$  为自然常数;  $C_0$  为保留液大分子被截留物的初始浓度,  $g/L$ ;  $A$  为膜面积,  $m^2$ ;  $V_0$  为初始料液体积,  $L$ ;  $V$  为保留液的即时体积,  $L$ ;  $\beta$  为传质系数,  $L/(m^2 \cdot h)$ ;  $\xi$  为滤液中透过性组分收率。

前浓缩阶段处理时间  $t_q$  和顶洗阶段处理时间  $t_d$  的计算式分别为:

$$t_q = \int_0^{(1-a)V_0} 1/\{A\beta \ln[C_C(V_0 - V)/(C_0V_0)]\} dV \quad (2)$$

$$t_d = \{aV_0 \ln[a/(1 - \xi)]\} / [A\beta \ln(aC_C/C_0)] \quad (3)$$

对于膜透过率为 1 的小分子物质,在滤液中的总收率  $\xi$  和滤液体积增长率  $K$  分别为:

$$\xi = 1 - ae^{-b} \quad (4)$$

$$K = ab - a = a \ln[a/(1 - \xi)] - a \quad (5)$$

式中,  $b$  为顶洗环节稀释比,  $L/L$ 。

在包含  $n$  次前浓缩环节的洗滤过程中,分别定义第一次浓缩环节浓缩比  $a_1$ ,第  $i$  次前浓缩环节浓缩比  $a_i$ ,顶洗环节稀释比  $b$  如下:

$$a_1 = V_{d1}/V_0 (0 < a_1 \leq 1) \quad (6)$$

$$a_i = V_{di}/V_{d(i-1)} (i > 1, 0 < a_i \leq 1) \quad (7)$$

$$b = V_w/V_{dn} (0 \leq b) \quad (8)$$

式中,  $V_{d1}$ 、 $V_{d(i-1)}$ 、 $V_{di}$  分别为第一次、第  $i-1$  次、第  $i$  次前浓缩环节结束时保留液体积,  $L$ ;  $V_w$  为顶洗环节所添加的顶洗剂体积,  $L$ 。

在包含  $n$  次前浓缩环节的洗滤过程中,整个前浓缩阶段总浓缩比  $a$  为:

$$a = \prod_{i=1}^n a_i = V_{dn}/V_0 (0 < a_i \leq 1) \quad (9)$$

当小分子物质的透过率为 1 时,对于包含  $n$  次前浓缩环节的洗滤过程,滤液中小分子物质的总收率  $\xi$  为:

$$\xi = 1 - e^{-b} \prod_{i=1}^n a_i \quad (10)$$

式中,  $a_i$  为第  $i$  次前浓缩环节的前浓缩比,  $L/L$ 。

由此可得到顶洗环节稀释比  $b$  和滤液体积增长率  $K$  为:

$$b = \ln[(\prod_{i=1}^n a_i)/(1 - \xi)] \quad (11)$$

$$K = b \prod_{i=1}^n a_i - \prod_{i=1}^n a_i = \ln[\prod_{i=1}^n a_i/(1 - \xi)] \prod_{i=1}^n a_i - \prod_{i=1}^n a_i \quad (12)$$

在每个浓缩瞬间可认为浓差极化层稳定,则基于滞膜理论,对于大分子截留率为 1 的体系,第  $i$  次前浓缩环节渗透通量与大分子浓度的关系为:

$$J_i = \beta_i \ln(C_{Gi}/C) \quad (13)$$

式中,  $J_i$  为第  $i$  次前浓缩环节的渗透通量,  $L/(m^2 \cdot h)$ ;  $\beta_i$  为第  $i$  次前浓缩环节的传质系数,  $L/(m^2 \cdot h)$ ;  $C_{Gi}$  为第  $i$  次前浓缩环节被截留组分的极限浓度,  $g/L$ ;  $C$  为保留液中被截留组分即时浓度,  $g/L$ 。

第  $i$  次浓缩环节处理时间  $t_i$  可以表示成:

$$t_i = \int_{(1-\prod_{j=0}^i a_j)V_0}^{(1-\prod_{j=0}^{i-1} a_j)V_0} 1/\{A\beta_i \ln[C_{Gi}(V_0 - V)/(C_0V_0)]\} dV \quad (a_0 = 1) \quad (14)$$

则洗滤过程(包含  $n$  个前浓缩环节)的总处理时间可以表示为:

$$t = \sum_{i=1}^n t_i + t_d = \sum_{i=1}^n \int_{(1-\prod_{j=0}^i a_j)V_0}^{(1-\prod_{j=0}^{i-1} a_j)V_0} 1/\{A\beta_i \ln[C_{Gi}(V_0 - V)/(C_0V_0)]\} dV +$$

$$\left\{ V_0 \prod_{i=1}^n a_i \ln \left[ \frac{\prod_{i=1}^n a_i}{(1-\xi)} \right] \right\} / \left\{ A\beta_n \ln \left[ \frac{C_{Gn} \prod_{i=1}^n a_i}{C_0} \right] \right\} \quad (a_0 = 1) \quad (15)$$

在  $1-\xi \leq eC_{n-1}/C_{Gn} = eC_0 / (C_{Gn} \prod_{i=1}^{n-1} a_i) < 1$  条件下,

$a_n = a_{n,opt} = eC_{n-1}/C_{Gn} = eC_0 / (C_{Gn} \prod_{i=1}^{n-1} a_i)$  ( $n$  是最后一次浓缩时对应的次数) 时, 总处理时间取得最小值  $t_{min}$ :

$$t_{min} = \sum_{i=1}^n \int_{[1-eC_0/(C_{Gi}-1)]V_0}^{(1-eC_0/C_{Gi})V_0} 1/\{A\beta_i \ln [C_{Gi}(V_0 - V)/(C_0V_0)]\} dV + eC_0V_0 \ln \{eC_0/[C_{Gn}(1-\xi)]\} / (A\beta_n C_{Gn}) \quad (C_{G0} = eC_0) \quad (16)$$

### 1.3 顶洗阶段起点的在线判断及膜洗滤过程的优化调控路线

利用即时获取的过程数据, 可以在模型估算基础上得到  $C_G$  和  $\beta$  等参数值, 避免了单独的实验测量。这里把相邻 2 个数据点的间距看作一次测量的步长, 将每次拟合从起点到终点的距离设为总步长。通过对顶洗阶段起点的在线判断, 可以设计出膜洗滤过程的优化调控路线(参见图 2), 具体实施步骤如下。

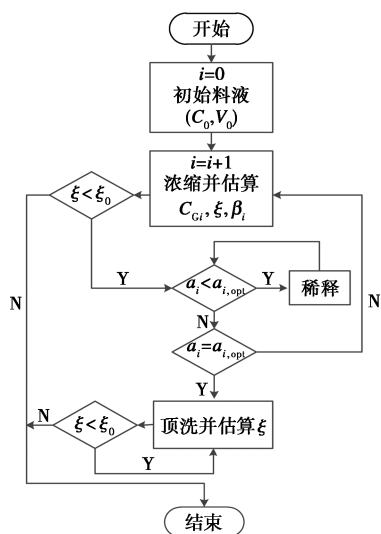


图 2 膜洗滤过程的即时优化调控路线

(1) 获取初始料液, 测量并记录保留液大分子被截留物的初始浓度  $C_0$  和料液的初始体积  $V_0$ 。

(2) 设定测量点步长和每次拟合的总步长, 对料液进行浓缩, 在线连续检测保留液中大分子被截留物浓度  $C$  与膜渗透通  $J$ , 据式(13)拟合数据确定  $C_{Gi}$  和  $\beta_i$ , 据式(10)估算滤液中小分子物质收率  $\xi$  并与目标总收率值  $\xi_0$  比较。

(3) 若  $\xi \geq \xi_0$ , 则结束洗滤过程; 若  $\xi < \xi_0$ , 则据式

(7) 确定即时前浓缩比  $a_i$ , 据式(16)的实现条件确定即时优化浓缩比  $a_{i,opt}$ , 将  $a_i$  与  $a_{i,opt}$  比较。

(4) 若  $a_i > a_{i,opt}$ , 则返回步骤(2)继续浓缩; 若  $a_i < a_{i,opt}$ , 则可加入稀释剂稀释保留液, 至  $a_i = a_{i,opt} = 1$ ; 若  $a_i = a_{i,opt} = 1$ , 直接进入顶洗阶段(在实际操作过程中, 可根据实际需要设定分辨率  $\varepsilon$ , 当  $a_i - a_{i,opt} \leq \varepsilon$  时进入顶洗环节)。

(5) 在顶洗阶段, 可据式(11)和(12)估算  $b$  和  $K$ , 据式(8)估算顶洗剂体积  $V_w$ , 据式(10)估算滤液中小分子物质收率  $\xi$ ; 将  $\xi$  与目标总收率  $\xi_0$  比较, 直至  $\xi \geq \xi_0$  时结束洗滤过程。

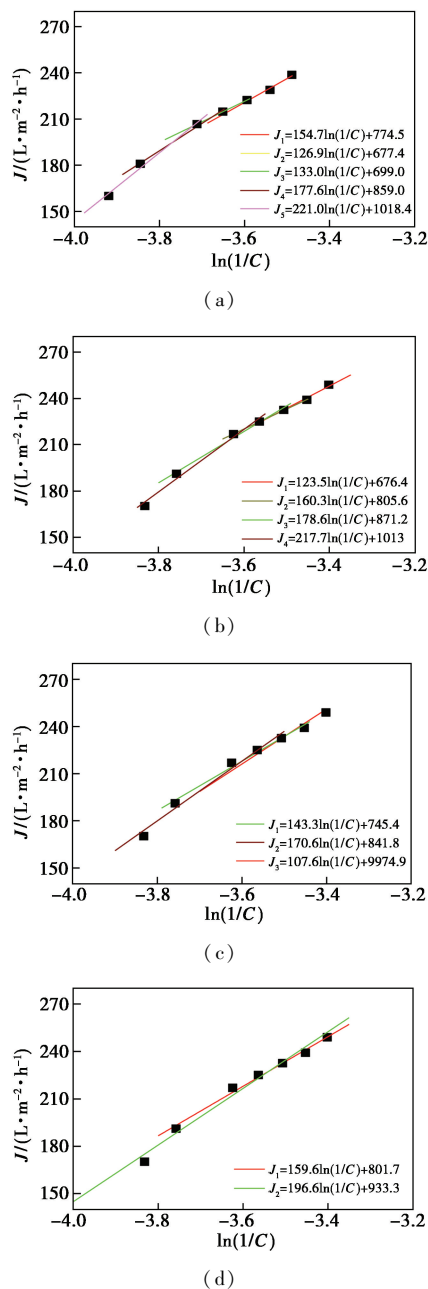
步骤(2)~(4)为循环执行的过程, 整个前浓缩阶段可被看做分  $n$  个环节进行。利用膜洗滤过程中在线反馈的数据, 可以根据过程的实际情况“走一步看一步”, 及时准确地判断出顶洗阶段的起点, 从而实现膜洗滤过程的优化控制。

## 2 结果与讨论

实验采用陶瓷膜设备(膜面积  $0.09 \text{ m}^2$ , 平均孔径  $200 \text{ nm}$ ), 对初始体积为  $20 \text{ L}$  的  $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{MgCl}_2$  悬浊液 [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浓度  $30 \text{ g/L}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  浓度  $1.0 \text{ g/L}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  浓度  $0.145 \sim 0.175 \text{ mol/L}$ ,  $\text{Cl}^-$  浓度  $0.29 \sim 0.35 \text{ mol/L}$ ] 进行过滤, 顶洗剂为去离子水 ( $< 10 \mu\text{s/cm}$ )。在该膜过滤过程中, 可认为膜在完全透过  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  的同时, 对  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  颗粒(粒径  $10 \sim 50 \mu\text{m}$ ) 和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  颗粒(粒径  $5 \sim 50 \mu\text{m}$ ) 能够全截留。

### 2.1 取样数据点步长的影响

由于膜洗滤过程中浓差极化层不稳定, 则在即时优化处理时间的时候, 需要不断测定  $C_G$  值以便即时控制浓缩比, 这就意味着拟合的数据点应该是浓缩过程得到的实时数据点。一个数据点为一个步长, 在总步长  $m$  确定的情况下, 随着浓缩的进行, 得到的新数据被即时处理, 同时上一刻得到的数据被舍弃, 这样就呈现出一个多段过程。而每次线性拟合时如何选取和舍去数据点将影响优化结果。基于浓缩过程中滤液体积为  $0, 1, 2, 3, 4, 6, 7 \text{ L}$  的实验数据, 分别拟合总步长为  $3, 4, 5, 6$  的曲线, 且每拟合一次且拟合一次后舍去一个初始数据点同时加入一个新数据点进行下一次拟合,  $J$  与  $\ln(1/C)$  的关系如图 3 所示。



总步长  $a=3, b=4, c=5, d=6; v=4 \text{ m/s}; \text{TMP}=0.2 \text{ MPa};$   
 $T=20^\circ\text{C}; J_i$  为第  $i$  次拟合结果

图3 渗透通量  $J$  与  $\ln(1/C)$  的关系

由图3(a)拟合结果可知,在前4次拟合中即时浓缩比  $a > a_{\text{opt}}$ ,第五次拟合时  $a < a_{\text{opt}}$ 。由于实验料液总体积为 20 L,而每个数据点间的间隔为 1 L 或 2 L,占总体积 5%~10%,此时顶洗起点实际位于最后一步的中间,  $a = a_{\text{opt}}$  难以严格达到。按照图2调控路线,此时操作就会进入稀释顶洗与浓缩的持续循环,直到收率达到目标收率,这其实成为一个间歇顶洗过程。为避免频繁的稀释-浓缩切换,可以设定  $a$  与  $a_{\text{opt}}$  比较时的偏差分辨率  $\varepsilon = 1/\text{当次拟合总}$

步数,当偏差小于最后一个测量点操作导致的影响时,可判断已达到顶洗起点,从而进入连续顶洗过程。

## 2.2 总处理时间 $t$ 与浓缩比 $a$ 的关系

在相同收率要求和操作条件下,实验考察了不同  $a$  值对总处理时间  $t$  的影响,结果如图4(a)所示。由图4(a)可见,总处理时间  $t$  在  $a=0.8$  附近达到最小值(1.56 h)。当  $a$  小于 0.8 时,膜表面浓差极化的影响较大,此时渗透通量的降幅大于滤液体积的降幅;而  $a$  大于 0.8 时,虽然膜表面浓差极化的影响较小,但渗透通量的增幅小于滤液体积增幅。

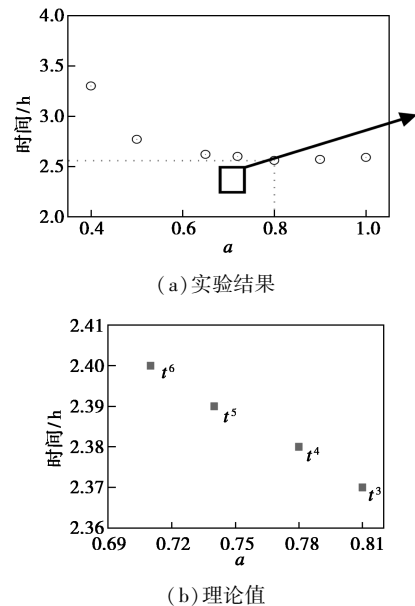


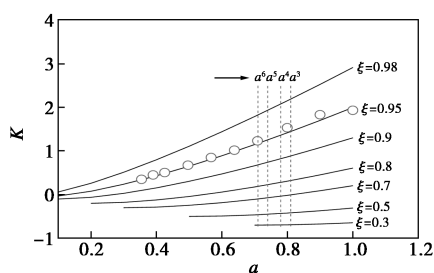
图4 总处理时间实验值与估算值的比较

图4(b)给出了不同步长情况下的总处理时间  $t$  估算值与前浓缩比  $a$  的关系。由图4(b)可见,采用模型估算优化膜洗滤过程,所得到的  $a$  值落到了最优区间,较好地实现了以总处理时间最短为目标的处理目的。在实验过程即时数据拟合估算过程中,随着总步长的增长,估算优化顶洗起点  $a$  值与实验最优顶洗起点  $a$  值的偏差越大。而依据所获得的即时数据估算出来的膜洗滤时间,随着总步长的增大而增大。值得注意的是,由于总洗滤处理时间是依据即时数据估算得到的,未能考虑由于膜表面浓差极化程度随洗滤过程发生改变而导致的时间累积差异,因此给出的膜洗滤时间与实验值会存在一定差异。总体上,步长越小,数据的即时性越高,估算所得的极限浓度与传质系数越接近实际的真实值,因

此更有利于准确判断总洗滤时间最短时的顶洗起点。

### 2.3 不同收率 $\xi$ 下滤液体积增长率 $K$ 与总浓缩比 $a$ 的关系

在收率  $\xi$  一定情况下,滤液体积增长率  $K$  值直接影响了所得到的滤液中目的物的浓度,改变  $K$  值需要对前浓缩比  $a$  进行调整,而  $a$  值又影响到了洗滤总处理时间。图 5 给出了不同收率  $\xi$  下滤液体积增长率  $K$  与浓缩比  $a$  的关系。



空心圆表示  $\xi=0.95$  的实验数据点;  
虚线表示总步长为  $m$  对应最优浓缩比

图 5 不同收率下滤液体积增长率  $K$  与浓缩比  $a$  的关系

由图 5 可见,滤液体积增长率  $K$  随  $a$  增大而增大,并随着  $\xi$  值的增大而增大,这与式(5)、(12)一致。随着总步长的增大,最优浓缩比减小,在相同收率条件下滤液体积增长率减小。此外,虽然当  $\xi$  为 0.95 时的实验数据点较估算值略高,但  $K$  与  $a$  的关系趋势与理论值趋势基本一致。

### 3 结论

针对浓差极化层随膜浓缩变化的情况,为准确

判断膜洗滤过程的顶洗起点,提出了一种恒收率的即时优化洗滤过程时间的理论模型,并开发了模型的优化策略与应用方法,得到结论如下。

(1)利用膜洗滤过程中在线反馈的数据,可在模型基础上直接展开估算,避免了单独实验测定“ $C_c$ ”值的环节。

(2)面向浓差极化层随膜浓缩变化的情况,可以根据过程的即时情况“走一步看一步”,及时准确地判断出顶洗阶段的起点,从而为膜洗滤过程的优化控制提供基础。

(3)在所建立的模型基础上,利用即时反馈的生产数据,可面向恒收率和总处理时间最短等生产目标,实现对洗滤过程的即时优化与自动化控制。

### 参考文献

- [1] Paulen R. Dynamic optimization of membrane operation[M]. Springer Berlin Heidelberg, 2016: 1-10.
- [2] Wang L, Wang L Y, Xing W H, et al. Time-optimal diafiltration processes for Cephalosporin C separated from fermentation broth under constant yield and constant concentration[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 122: 256-261.
- [3] Martin J, Daniela P, Radoslav P, et al. Combined estimation and optimal control of batch membrane processes [J]. Processes, 2016, 4 (4): 43-64.
- [4] Wang L Y, Yang Z D, Wang L, et al. Minimizing the operation time for continuous feed diafiltration processes under constant concentration ratio[J]. Desalination, 2014, 346: 100-106.
- [5] 常州大学.一种用于优化膜洗滤过程处理时间的控制方法[P]. CN, 201410350908.5, 2014-11-26.
- [6] 王龙耀,王岚.头孢菌素 C 过滤过程中总过滤时间的优化与控制[J].化工学报, 2013, 64(9): 3256-3261. ■

### 朗盛举办第七届“洁净水,滋润未来”中国大学生水资源调研竞赛颁奖典礼

2021年12月13日,朗盛在上海举办了第七届“洁净水,滋润未来”中国大学生水资源调研竞赛(简称“水资源竞赛项目”)颁奖典礼。经过专家评审委员会对各团队项目的实用性、创新性、社会价值、完成情况、执行质量、微信投票等多方面的综合评估,西交利物浦大学王旻昊团队最终荣获一等奖,云南农业大学曹昕宇团队、同济大学崔子佩团队获得二等奖,华南师范大学王岱爽团队、山东大学任可团队、厦门大学简鹏莹团队获得三等奖。

(1)7年不辍前行。由于可持续发展是全球性的重要挑战,朗盛一直特别关注水资源短缺问题,充分挖掘并培育高校资源,面向高校学生,寻求和征集关于水资源污染防治的社会调研项目。2015年,朗盛借国务院《水污染防治行动计划》(简称“水十条”)发布之机,结合自身的水处理业务,携手《可持续发展经济导刊》(原《WTO 经济导刊》)一同开启了水资源竞赛项目。

自2021年5月在上海启动以来,本届竞赛共收到来自

复旦大学、同济大学、厦门大学、南京大学、东北农业大学等28所院校代表团队提交的43个项目,地域涵盖17个省、市、自治区,最终22个参赛团队成功入围。

(2)传递青春热情。水竞赛不仅是青年学生启迪智慧、展现风采的平台,也是朗盛践行可持续发展、彰显社会责任的体现。

正因与水资源竞赛项目的结缘,让很多有志青年与朗盛一同行走在环境保护的道路上,投身于水资源保护与治理行业,并在未来身体力行地共同推进中国水资源环境的保护事业。

全国高校的各个团队的项目为朗盛的业务发展带来了新的视角,对水资源保护的创新解决方案也有着较强的实践意义。值得一提的是,朗盛的高管和员工也在本次竞赛中参与到不同的项目团队中进行指导,本届竞赛获奖团队成员也可获得在朗盛实习的机会。届时,朗盛的员工将继续助力青年学生们深入实地进行学习,帮助他们提高专业知识、了解更多更具应用性的责任实践。(余婷)