

乳化过程离子浓度的优化控制

贾 青 谢剑英

(上海交通大学自动化系·上海, 200030)

摘要: 本文介绍了感光胶片乳剂制备过程中乳化过程离子浓度的非线性优化控制算法的研究和应用, 并研究了控制策略中的参数对控制效果的影响. 采用 IPC 电脑实现的该控制系统在上海感光胶片总厂的 2 立升乳剂配方实验设备上运行两年多, 达到很好的控制效果.

关键词: 离子浓度控制; 非线性; 优化控制; 乳化反应

Ion Concentration Optimal Control of Photographic Emulsion

Jia Qing and Xie Jianying

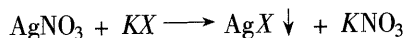
(Department of Automation, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 200030, P. R. China)

Abstract: The nonlinear optimal control algorithm of photographic emulsion is studied in this paper, and its application is introduced. The way control parameters affect the control performance is also studied. This system run on IPC is successfully operated in Shanghai Film factory for nearly 2 years, the control result shows perfect performance.

Key words: ion concentration control; nonlinear; optimal; emulsion

1 概述(Introduction)

乳化过程是感光胶片生产过程的重要环节, 乳剂对感光胶片的质量起到关键的作用. 乳剂生产的化学反应为



其中 X 为某种卤盐根.

上述过程在乳液中进行, 反应后生成的卤化银 (AgX) 经过处理后涂在片基上形成感光胶片. 而生成卤化银乳剂的颗粒形状 (立方体、六方体、片状等)、大小和分布决定了感光胶片的质量. 乳化反应就是通过精确控制反应过程中的银离子浓度、反应温度、搅拌速度和溶液的流量等工艺参数, 达到保证感光胶片质量的目的, 其中银离子浓度的控制最为重要.

在乳化反应过程中, 银离子浓度是最难控制的. 银离子浓度的反应曲线与酸碱中和反应的滴定曲线相似, 是一个非线性的 S 型曲线, 同时它还受环境温度变化而具有时变特征. 它的控制在该行业中历来是一个技术难题. 解决此问题, 可以加快国产感光材料的开发和提高质量、降低配方实验成本 (主要是银盐的成本) 都有着很实际的意义. 本文将采用非线性的优化控制来解决乳化过程中的银离子浓度的控制问题.

2 乳化反应过程的建模 (Modelling of emulsion process)

感光胶片乳化反应采用平衡双注的方法: 在整个乳化反应过程中, 一种溶液 (如 AgNO_3) 以设定的流量流入反应釜, 另一种溶液根据当前的银离子浓度, 以变化的流量跟踪硝酸银溶液的流量, 完成对 P_{Ag} 的控制, 从而使 P_{Ag} 在整个反应过程中都保持在设定点上. 下面给出典型的平衡双注乳化给出的工艺:

- 1) 开始, 以温度 $A(^{\circ}\text{C})$ 恒温 B 分钟;
- 2) 温度以恒速上升到 $C(^{\circ}\text{C})$ 并恒温 D 分钟;
- 3) 在上述时间内搅拌速度保持在较低的转速 $X(\text{rpm})$;
- 4) 银以 $E(\text{ml/s})$ 恒流量 F 分钟, 在此过程中保持 P_{Ag} 为 G 不变;
- 5) F 分钟结束后, 以加速度 $Q(\text{ml/s})$ 变流量流入银液 H 分钟, 在此过程中保持 P_{Ag} 为 G 不变;
- 6) 在上述时间内保持在较高的转速 $Y(\text{rpm})$;
- 7) H 分钟结束后, 恒温 I 分钟, 然后迅速降温至 $J(^{\circ}\text{C})$;
- 8) 在 $J(^{\circ}\text{C})$ 再恒温 K 分钟;
- 9) 在上述时间内搅拌速度保持在 $z(\text{rpm})$;

10) 反应结束.

传统的方法只是先根据配方的要求,计算好整个过程需要加入的 AgNO_3 溶液和卤化盐溶液的总量,然后用总量除时间得到流量,反应开始时调节计量泵到速度流量,以事先计算好的流量向反应釜中注入两种溶液,直到反应结束.同时对温度的控制采用简单的继电控制方法.由于在反应过程中对 P_{Ag} 不进行控制,尽管反应结束时银离子浓度等于设定值,却不能保证过程中间银离子浓度对设定值的跟踪,因而往往得不到希望的晶体形状.

乳化反应有强非线性和时变性,文献[5]提出了一种非线性自校正算法对此类对象具有一定的控制优势,本文将研究基于此算法的优化控制方法及其在感光乳剂制备中的应用.

首先介绍一下非线性自校正控制算法.考虑如下系统:

$$A(z^{-1})y(t) = \sum_{i=1}^N b_i u^{r_i}(t-k) Y_i(t-1) + d + C(z^{-1})\zeta(t) \quad (1)$$

其中

$$\begin{aligned} A(z^{-1}) &= 1 + a_1 z^{-1} + \cdots + a_n z^{-n}, \\ C(z^{-1}) &= 1 + c_1 z^{-1} + \cdots + c_{nc} z^{-nc}, \\ Y_i(t-1) &= g_i[y(t-1-m), m=0,1,\cdots; \\ &\quad u(t-k-j), j=1,2,\cdots], \\ &\quad i=1,2,\cdots,N. \end{aligned}$$

k 为系统的纯滞后, $y(t)$ 为 t 时刻的输出, $u(t)$ 为 t 时刻的输入, $\zeta(t)$ 为随机噪声, d 为未知干扰, g_i 为多项式. 多项式 $C(z^{-1})$ 的所有根都在 z 平面的单位圆内. b_i 满足 $\Delta \mid b_i \mid \neq 0$, Δ 的定义如下:

$$\Delta \equiv \sum_{i=0, r_i \neq 0}^N, \quad \sum_{i=0, r_i \neq 0}^N \mid b_i \mid \neq 0.$$

算法的性能指标如下:

$$I = \epsilon \{ [P(z^{-1})y(t+k) - R(z^{-1})w(t)]^2 + [Q'(z^{-1})u(t)]^2 \}. \quad (2)$$

其中 $w(t)$ 为期望值, $P(z^{-1})$, $R(z^{-1})$ 和 $Q(z^{-1})$ 为关于 z^{-1} 的多项式. 对上式求极值,得到控制规律为:

$$\begin{aligned} &\{ \Delta [b_i u^{r_i-1}(t) Y_i(t+k-1)] \} \times \\ &\{ \Delta [b_i u^{r_i-1}(t) Y_i(t+k-1)] + \eta \} + \\ &C(z) Q'(0) Q'(z) u(t) = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

式中

$$\eta \equiv F(z^{-1})y(t) + \Delta [E(z^{-1}) - 1] \cdot$$

$$\begin{aligned} &[b_i u^{r_i}(t) Y_i(t+k-1)] + \Delta E(z^{-1}) \cdot \\ &[b_i y_i(t+k-1)] + E(z^{-1})d - \\ &C(z^{-1})R(z^{-1})w(t). \end{aligned}$$

$$\text{其中 } \Delta \equiv \sum_{i=0, r_i=0}^N.$$

而 $E(z)$ 和 $F(z)$ 为 Diophantine 方程 $1 = E_j(q^{-1})A\Delta + q^{-1}F_j(q^{-1})$ 确定的多项式:

$$\begin{aligned} \Delta &= 1 - q^{-1}, \\ E_j(q^{-1}) &= e_{j,0} + e_{j,1}q^{-1} + \cdots + e_{j,j-1}q^{-(j-1)}, \\ F_j(q^{-1}) &= f_{j,0} + f_{j,1}q^{-1} + \cdots + f_{j,n}q^{-n}. \end{aligned}$$

显然,此一元多次方程的求解只有实数解才是有意义的,如求出的解为多个,可取最接近上一个解的解作为本次的解.而当 $r \leq 1, i=1,2,\cdots,N$ 时,控制律退化为简单的一元一次方程.在求解之前,可以利用系统的输入输出对模型(1)的参数进行辨识,用辨识结果来计算控制量.

将以上非线性控制率作用在乳化反应过程,主要解决银离子浓度在控制中的非线性问题.乳化反应过程的银离子浓度的模型如下^[4]:

$$\begin{aligned} P_{\text{Ag}}(t) - P_{\text{Ag}}(t-1) &= \\ \frac{T_s \lg e [n_2 Q_2(t-k) - n_1 Q_1(t-k)]}{V_0 + T_s \sum_{\tau=1}^{t-k} Q_1(\tau) + T_s \sum_{\tau=1}^{t-k} Q_2(\tau)} \times \\ &\frac{1}{10^{-P_{\text{Ag}}(t-1)} + 10^{-P_{\text{Ag}}(t-1)-P_{K_C}}}. \end{aligned} \quad (5)$$

其中, P_{Ag} 为银离子浓度, P_{K_C} 为溶积常数 K_C 的负对数, K 为纯滞后时间, T_s 为采样周期, n_1, n_2, Q_1, Q_2 分别是硝酸银和卤盐的摩尔浓度和流量.以后的研究基于此模型进行.

3 离子浓度非线性优化控制 (Ion concentration non-linear optimal control)

由于在乳化反应起始的第一个采样周期内搅拌速度很高,认为反应在此时间内充分完成,故可忽略纯滞后因素.考虑离子浓度模型(5),等号右边的第一项分母反应了当前时刻反应釜内溶液体积,其中 Q_2 为待求量,为使系统模型与非线性自校正算法的模型一致,以 $Q_2(t-1)$ 近似 $Q_2(t)$.这种近似引起的误差是较小的,因为 Q_2 相对于反应溶液的总体积是很小的, $Q_1 T_s$ 和 $Q_2 T_s$ 分别为采样间隔中硝酸银溶液和卤盐溶液的流入体积.系统模型可经代换后得:

$$P_{\text{Ag}}(t+1) - P_{\text{Ag}}(t) = b_1 Y_1 u(t). \quad (6)$$

其中

$$\begin{aligned}
 b_1 &= -\lg n_2, \\
 Y_1(t) &= S_1(t)/V(t), \\
 V(t) &= V_0 + \sum_0^t Q_1(t) + \sum_0^{t-1} Q_2(t) + Q_2(t-1), \\
 S_1(t) &= \frac{1}{10^{-P_{Ag}(t)} + 10^{P_{Ag}(t)-P_{Kc}}}, \\
 \bar{Q}_1(t) &= Q_1(t)T_s, \quad \bar{Q}_2(t) = Q_s(t)T_s, \\
 u(t) &= \frac{n_1}{n_2} \bar{Q}_1(t) - \bar{Q}_2(t).
 \end{aligned} \quad (7)$$

则该模型的非线性自校正算法为:

$$\begin{aligned}
 &b_1 Y_1(t) \times \{b_1 Y_1 u(t) + \eta\} + \\
 &C(z^{-1})Q'(0)Q(z^{-1})u(t) = 0.
 \end{aligned} \quad (9)$$

其中

$$\eta \equiv F(z^{-1})y(t) - C(z^{-1})R(z^{-1})w(t),$$

取

$$\begin{aligned}
 C(z^{-1}) &= 1, \quad Q'(z^{-1}) = q, \\
 R(z^{-1}) &= P(z^{-1}), \quad P(z^{-1}) = 1 - Pz^{-1}.
 \end{aligned}$$

而 $F(z^{-1})$ 可由 $P(z^{-1})$ 和 Diophantine 方程求出: $F(z^{-1}) = 1 - p$, 上式为一元一次方程, 控制量解为:

$$u(t) = \frac{-b_1 Y_1(t)[(1-p)y(t) - w(t) + pw(t-1)]}{b_1^2 Y_1^2(t) + q^2}. \quad (10)$$

求出 $u(t)$, 再根据 u, Q_1, Q_2, n_1, n_2 的关系(8) 求出 $Q_2 T_s$, 即卤化盐的流入体积. 在控制系统中, 由于硝酸银溶液和卤化盐溶液的实际浓度与理论值之间的实际偏差, 可以采用最小二乘法对此二参数进行辨识, 用辨识的结果来计算控制量, 这样可以保证控制的精确性.

对(5)式作如下变化:

$$\begin{aligned}
 &(P_{Ag}(t+1) - P_{Ag}(t)) \frac{V(t)}{S_1(t)} = \\
 &(\lg e \cdot n_2)(T_s Q_2(t)) + (\lg e \cdot n_1)(-T_s Q_1(t)),
 \end{aligned} \quad (11)$$

取

$$\begin{aligned}
 Y &= (P_{Ag}(t+1) - P_{Ag}(t)) \frac{V(t)}{S_1(t)}, \\
 \theta &= [n_2, n_1], \\
 \phi(t) &= [(\lg e \cdot T_s Q_2(t)), (-\lg e \cdot T_s Q_1(t))], \\
 \text{得} \quad Y &= [\phi^T, \theta].
 \end{aligned}$$

辨识采用最小二乘法.

由于控制参数和环境对系统性能有较大的影响, 因此分析和对参数进行控制优化在此系统中也是相当重要的. 下面分析参数 p, q 和温度对控制性能的影响.

3.1 参数 p 对控制性能的影响 (The influence of parameter p on control performance)

多项式 $p(z^{-1}) = 1 - pz^{-1}$, p 的作用是调节系统的跟随速度和控制稳定性. p 越大, 控制量就小, 使调节过程平稳而缓慢, 但跟随性能就差; p 越小, 则控制量就越大, 控制过程速度加快、动态性能提高, 但稳定性就差, 而当 p 过小时会引起调节过程多次振荡. 因此 p 的选择要根据系统对快速性、稳定性的要求和工艺允许的范围来设置. 由于其物理意义明显, 因此实际调整不困难. 图 1 到图 3 分别给出了 p 取不同值时的控制结果.

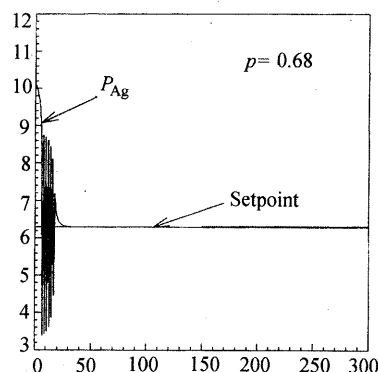


图 1 $p=0.68$
Fig. 1 $p=0.68$

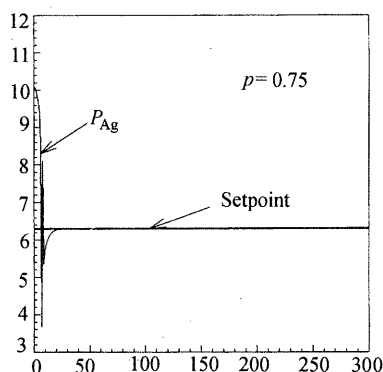


图 2 $p=0.75$
Fig. 2 $p=0.75$

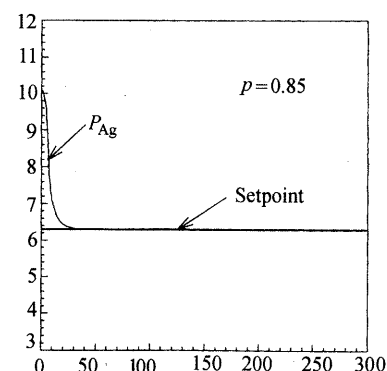


图 3 $p=0.85$
Fig. 3 $p=0.85$

3.2 参数 q 对控制性能的影响 (The influence of parameter q on control performance)

q 在性能指标中对控制量的变化率起约束作用,它可以防止过大的控制量变化率,使系统变化平稳,与 p 不同的是,它不会对系统的稳定性产生影响.图4给出了 q 的不同取值对控制效果的作用.

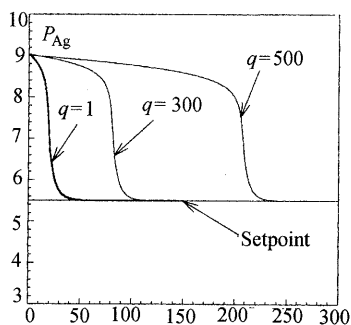


图4 q 对控制效果的影响

Fig. 4 The influence of q on control performance

3.3 温度对控制性能的影响 (The influence of temperature on control performance)

温度对控制性能的影响是通过 K_C 的变化来体现的, K_C 是卤化银的溶积常数,它是随温度变化而发生变化的.由于其变化范围大,因此控制过程中必须以当前的 K_C 值来进行修正才能保证控制性能.当 K_C 对应的温度小于实际温度时,会使系统跟随性变差、调节过程缓慢.图5给出了当实际温度为 70°C 而控制器采用的 K_C 对应的温度为 50°C 时的控制效果及 K_C 对应的温度为 70°C 时的控制效果,显然对 K_C 的实时修正能起到优化控制性能的作用.

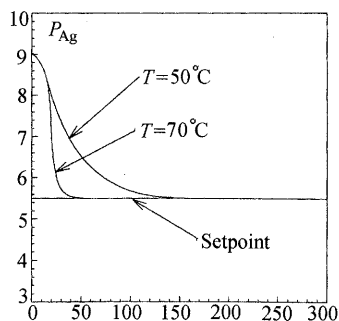


图5 温度对控制效果的影响

Fig. 5 The influence of temperature on control performance

4 控制和检测系统的硬件结构 (Hardware structure of control and detecting system)

本系统硬件采用具有高可靠性的研华工业控制计算机 IPC 和相配套的 PC 总线的 I/O 通道板来实现,以保证数据采集精度和控制的可靠,该系统的硬件配置如下:

IPC/386 一台;

PCL-812 卡:负责 A/D, D/A 转换和 DI, DO 输入输出,主要控制搅拌电动机速度、采样离子浓度信号、控制加热和冷却循环等;

PCL-838 卡:负责步进电机的控制,它用来控制反应溶液的蠕动泵;

PCL-779 卡:负责模拟量隔离输入;

另外,其它检测和控制硬件包括:温度传感器、模拟量输入的隔离放大器、模拟量输出的隔离放大器、直流电机调速板、小功率直流电动机、加热用电热棒、注入溶液的蠕动泵等.

温度控制和搅拌控制回路都采用常规的 PID 控制方法,这里不再作详细介绍.

计算机系统和硬件结构见图6,生产控制设备装置和 I/O 信号见图7.

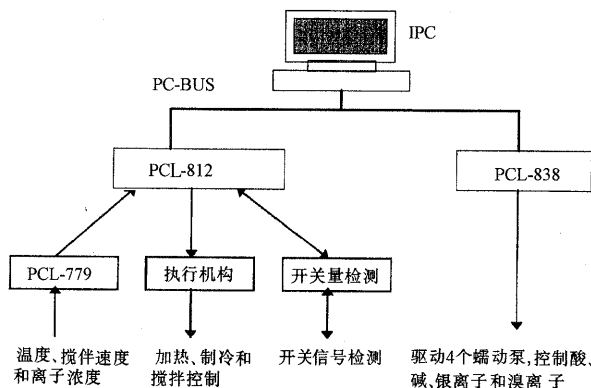


图6 计算机系统和硬件结构

Fig. 6 Computer system and hardware structure

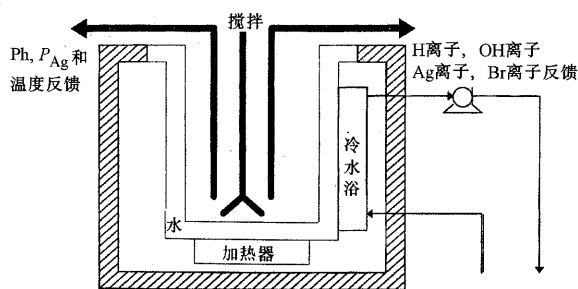


图7 生产控制设备和 I/O 信号

Fig. 7 Manufacture devices and I/O signals

5 控制结果 (Control results)

控制系统的反应控制实验如下:

- 1) 建立不同种卤盐在不同温度时的 K_C 值表;
- 2) 在实时控制中,根据当前时刻的温度和使用的卤化盐的种类,用查表法和二点插值法求出当前卤化银的溶积常数 K_C ;
- 3) 根据母液的初始体积,当前时刻要加入的硝

酸银溶液以及上一时刻加入的卤盐溶液体积,计算当前反应釜中溶液的总体积;

4) 采用非线性算法求控制量.

采用上述优化控制算法,某配方试验如下.

采用溴化钾(KBr)做卤化盐来控制银离子浓度.在相同的温度下,AgBr的 K_c 比AgCl的 K_c 一般要高出3个数量级,因此 $[Ag^+]$ 与 $[Br^-]$ 发生反应的剧烈程度远高于 $[Ag^+]$ 与 $[Cl^-]$ 发生反应的剧烈程度.用KBr做卤化盐来控制银离子浓度比使用KCl要困难的多.在实际卤化反应过程中,由于氯元素的感光特性不很理想,碘元素比较稀少而且用途广泛,所以大多数采用溴化钾溶液作为乳盐,为改善生成

乳剂的感光性能在溴化钾溶液中加入少量的碘化钾,因此使用溴化钾溶液控制银离子浓度具有重要意义.

反应的条件是:卤化盐选用KBr(96%)和KI(4%)的混合溶液,硝酸银溶液和卤化盐溶液的摩尔浓度均为2mol/l.银离子浓度的设定值为8.6,控制反应时间为30分钟,硝酸银溶液前4分钟流量恒定,第4分钟到第28分钟以一匀加速度开始增大,到第29分钟至30分钟流量恒定.整个过程流入的硝酸银溶液500毫升,控制结果见图8.其中纵轴为银离子浓度,横轴为反应时间(单位秒).

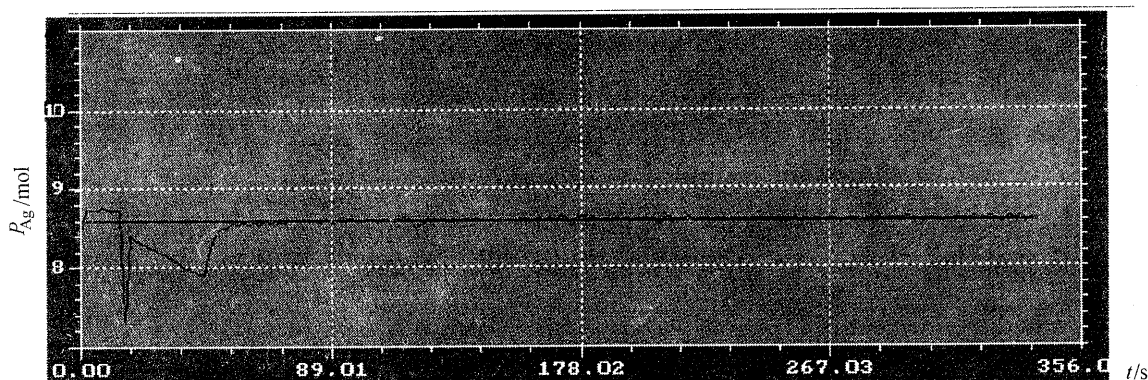


图8 P_{Ag} 控制结果

Fig. 8 Control result of P_{Ag}

该控制曲线反应了经开始阶段的调整后,系统对 P_{Ag} 一直保持良好的控制,使晶体的形状、颗粒大小和均匀性都取得了令人满意的效果,说明优化控制是成功的.

参考文献(References)

- 1 陈林江.离子浓度控制及其在工业乳化过程中的应用:[硕士学位论文].上海:上海交通大学,1995
- 2 杨大刚.平衡双注乳化过程计算机优化控制:[硕士学位论文].上海:上海交通大学,1996

- 3 金以慧.过程控制.北京:清华大学出版社,1993
- 4 祝和云等.乳剂制备中银离子浓度过程建模及控制.化工自动化及仪表,1994,21(1):21-26
- 5 Mukul Agarwal and Dale E Seborg. Self-tuning controller for nonlinear system. Automatica, 1987, 123(2):209-214

本文作者简介

贾青 1963年生,上海交通大学自动化系副教授.研究方向为预测控制,智能控制.

谢剑英 1940年生,上海交通大学自动化系教授,博士生导师.研究方向为工业过程控制和计算机网络工程.