# 用于学习多离子传输的物理约束神经微分方程

**Danyal Rehman**C
进入 for C
计算科学与工程系 麻省理工学院 美国马萨诸塞州剑桥市 02139drehman@mit.edu

**John H.Lienhard**机械工程系 麻省理工学院 美国马萨诸塞州剑桥市 02139lienhard@mit.edu

arXiv:2303.04594v2 [cs.LG] 1 May 2023

摘要

通过聚酰胺纳米孔传输离子的连续介质模型需要求解穿过复杂孔几何结构的偏微分方程（PDE）。解析这一长度和时间尺度上的时空特征，可能使这些方程的求解在计算上难以实现。此外，机理模型往往需要确定纳米限域下离子相互作用参数之间的函数关系，而这些关系通常难以通过实验测量或先验获知*a priori*。在本研究中，我们开发了首个用于学习聚酰胺纳米孔中离子传输行为的物理信息深度学习模型。所提出的架构将神经微分方程与经典闭合模型结合起来，并将其作为归纳偏置直接编码到神经网络框架中。神经微分方程先使用连续介质模型生成的模拟数据进行预训练，再利用独立的实验数据进行微调，以学习离子截留行为。我们还根据实验不确定性估计对实测数据进行高斯噪声增强，以改善模型泛化能力。我们将该方法与其他物理信息深度学习模型进行了比较，结果表明，在所有研究数据集上，该方法都与实验测量高度吻合。

## 1 引言

高选择性聚酰胺膜广泛应用于分离行业，用于回收锂、钴等有价值的金属（DuChanois 等人，2023年）。随着电动汽车行业迅速发展，预计到 2025年，对这些金属的需求将翻一番，到 2030年将增至四倍（Sovacool 等人，2020）。为满足不断增长的需求，针对各种水源优化聚酰胺膜的选择性至关重要，也具有重大的工业意义。无需开展昂贵实验即可准确预测离子传输和选择性的模型，在实现这些目标方面可以发挥重要作用（Hegde 等人，2022年）。

连续体动力学模型常用偏微分方程（偏微分方程）来描述物理现象的基本规律（Li 等人，2020b；Raissi 等人，2019年；Brunton 等人，2016）。求解这些偏微分方程可以获得很高的解精度，但往往需要付出较高的计算成本（Karniadakis 等人，2021年）。对于高选择性聚酰胺纳米孔中的离子传输，由界面聚合等混乱的化学过程制备的纳米孔往往具有高度不规则且非均匀的边界条件，经典数值方法需要采用高分辨率离散化才能解析这些边界条件（Ritt 等人，2020b；Jimenez- Solomon 等人，2016）。此外，在这些尺度下，离子相互作用变得不可忽略，因此需要建立相互作用参数与控制偏微分方程之间的函数关系——在纳米限域条件下，由于空间取向约束，这些通常不变的参数开始偏离体相值（Epsztein 等人，2020；Abbaszadeh 等人，2023；Geise 等人，2014）[1]。

为解决这些问题，物理信息神经求解器能够抽象出这些复杂边界和孔几何结构的特性，因此有望为推导纳米限域条件下离子传输的准确且可泛化模型发挥重要作用。在本研究中，我们提出了一种物理约束架构，将神经常微分方程与硬性归纳

[1]附录A.1涵盖了与用于偏微分方程和连续介质离子传输模型的深度学习相关的更多研究。

偏置相结合，以满足电荷守恒（Chen et al.，2021年）。此外，我们利用成熟的机理求解器和独立的实验数据训练神经网络架构，从而提升其对不同浓度输入的泛化能力（Nagyet al.，2021年；Bowen&Welfoot，2002年）。我们还对实测数据引入高斯噪声增强，以提升求解器性能。这项工作首次尝试运用物理约束深度学习，学习高选择性聚酰胺膜中的复杂离子传输动力学和截留行为。

## 2 提出的架构

**神经常微分方程** 神经网络中隐藏层 $\mathbf{h}$ 的连续动力学通过一阶常微分方程（ODE）进行参数化：

$$\frac{d\mathbf{h}(J_v)}{dJ_v} = f_\theta(\mathbf{h}(J_v), J_v; \theta) \tag{1}$$

对于通量， $J_v = \{0 \dots \mathcal{J}_v\}$，以及$\mathbf{h} \in \mathbb{R}^d$，其中 $d$ 表示所有数据集中存在的离子种类的最大数量。此外， $f_\theta$： $[0, \mathcal{J}_v] \times \mathbb{R}^d \to \mathbb{R}^d$。为了处理训练数据和测试数据中离子种类不同的混合物，对$\mathbf{h}(0)$应用掩码。此处，隐藏层的输出对应于标量浓度，$\mathbf{h}(J_v)$。此外， $\theta \in \Theta$，其中 $\Theta$ 表示某个有限维参数空间（Chen 等人，2018年）。通过学习隐藏层输出的导数，浓度关于$\mathbf{h}(J_v)$ 是利普希茨连续的，且关于 $J_v$连续，从而能够在经典连续介质模型上进行预训练（Kidger，2022年）。

除了掩码之外，还使用多项式位置编码。在输入神经网络之前，将嵌入与经过掩码处理的浓度向量拼接起来。为求解神经常微分方程，我们采用 Dormand–Prince 5(4) 数值方法（Calvo 等人，1990年），并使用连续伴随法通过求解器进行反向传播（Chen 等人，2018年）。

该网络由五个线性层组成，每个输出都应用 双曲正切$(\cdot)$ 非线性变换。最后一个线性层之后不使用逐点激活函数。网络使用 Adam 进行训练，批次大小为 32，初始学习率为 $10^{-3}$ (Kingma 和 Ba，2014 年）。每 200 个训练轮次将学习率减半，总计训练 1000 个训练轮次。在所有实验中，我们使用 PyTorch 在图形处理器上评估隐藏状态的动态及其导数；这些数据取自 Python 的 scipy.integrate 包（Virtanen 等人，2020；Paszke 等人，2019）。

### 2.1 归纳偏置

**电荷守恒** 离子-流体系统中的电中性是一种守恒定律，要求溶液在平衡条件下保持净电荷中性（Alkhadra 等人，2022年）。在纳米孔内，局部电中性可能会失效（de Souza 等人，2021年）；然而，在主体流体中， $\forall J_v$满足以下约束：

$$\sum_{j=1}^{d} z_j \mathbf{h}_j(J_v) = 0 \tag{2}$$

其中， $z \in \mathbb{Z}^d$ 是价数向量。为了将电中性作为硬约束编码到神经网络中，我们对隐藏层的输出进行正交投影： $z\,\mathbf{h}_\perp = z\,\mathbf{h} - z\,\mathbf{h}\|_0$。通过使用$\mathbf{h}_\perp$ ，而不是将归纳偏置作为软约束附加到损失函数中，模型能够强制实现离子之间的离子间耦合，从而显著提升泛化性能。

### 2.2 训练与数据增强

**基于连续介质模型进行预训练** 为了预训练神经网络架构，我们使用由成熟的含介电排斥的 Donnan-位阻孔模型（DSPM-DE）生成的模拟数据。我们采用迭代式欠松弛数值格式求解偏微分方程（Geraldes & BritesAlves，2008）（模型和实现细节见附录 A.2）：

$$J_i = -D_i K_{i,d} \partial_x C_i + K_{i,c} C_i J_v - \frac{K_{i,d} D_i C_i z_i F}{RT} \partial_x \psi, \qquad x \in [0, \Delta x_e] \tag{3}$$

在 DSPM-DE 中，通常使用四个潜变量对纳米多孔膜进行参数化：$\mathcal{Z} = \{r_p, \Delta x_e, \zeta_p, \chi_d\}$。我们采用此前开发的方法，通过结合模拟退火的全局优化和 Nelder-Mead 局部搜索，对训练数据中四个参数的平均值进行回归（Rehman &Lienhard，2022年）。详情见附录 A.2。

在预训练期间，$d$维浓度向量采用低差异 Sobol 序列进行采样，并投影到对数空间，以提高模型在较低浓度下的预测效果（Joe &Kuo，2008；Wang等，2021b）。预训练所用的均方误差损失为：

$$\mathcal{L}_{\mathrm{cm}}(\mathbf{h}, \mathbf{h}^{\mathrm{cm}}) = \frac{1}{kd} \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{d} \left[\mathbf{h}_j(J_{v,i}) - \mathbf{h}_j^{\mathrm{cm}}(J_{v,i})\right]^2 \tag{4}$$

**基于实测数据进行微调** 预训练完成后，使用包含 850 个离子浓度测量值的实验数据对网络进行微调。为提高泛化能力，我们利用训练数据中的实测不确定性，为各个数据点拟合高斯统计。为计算损失函数，从该分布中采样输出浓度值[2]：

$$\mathcal{L}_{\mathrm{exp}}(\mathbf{h}, \mathbf{h}^{\mathrm{exp}}) = \frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{d} \left[\mathbf{h}_j(J_{v,i}) - \mathbf{h}_j^{\mathrm{exp}}(J_{v,i})\right]^2, \quad \mathbf{h}_j^{\mathrm{exp}}(J_{v,i}) \sim \mathcal{N}(\mu_{ij}, \sigma_{ij}^2)\ \forall i, j \tag{5}$$

所有数据集均分析了同一种用于离子分离的聚酰胺膜（杜邦 FilmTecTM NF270）（Al-Zoubi 等，2007；Micari 等，2020；Al-Zoubi & Omar，2009；Epsztein 等，2018年）。为在训练期间提高实测数据相对于模拟数据的权重，$n \ll k$。

## 3 结果与讨论

**下游任务预测** 为评估我们框架的性能，我们将离子截留预测结果与连续介质模型的预测结果以及测试集中的测量数据进行比较（图 1A）。截留率越接近 1，表示离子与聚酰胺膜之间的选择性越理想。离子截留率也可能低于 0，这表示反离子通过孔道夹带，以满足产物流中的电中性条件（Gilron 等人，2001）。在聚酰胺纳米孔中的离子传输过程中，经常会观察到负截留率（Alkhadra 等人，2022年）；在此，我们展示了神经求解器捕捉这一现象的能力，并且其泛化表现比基线 DSPM-DE 方法更准确。

在图 1B 中，测试集中的一个样本初始条件被输入神经求解器和 DSPM-DE 进行传播。由于基线方法需要了解水合离子半径和膜电荷（该参数对局部浓度和组成高度敏感）–，而这两个参数都可能存在较大的不确定性 –，这些参数中的误差会传递到离子截留率中（Rehman & Lienhard，2022年）。神经常微分方程将聚酰胺视为黑箱，因此无需这些参数，从而显著提升了预测性能。

**其他架构** 我们在表1中将我们的方法与其他深度学习方法和机理模型进行比较。我们测试了物理信息神经网络（PINNs）[3] (Raissi 等人，2019年)、残差网络（He 等人，2015）和 U-Net（Ronneberger 等人，2015）。对于机理模型，我们采用 DSPM-DE 作为基线方法（Bowen 和 Welfoot，2002年）。我们还使用根据训练集回归得到的离子特异性摩擦因子，在测试数据上评估溶液摩擦（SF）方法（Wang 等人，2021a）。由于文献中没有训练数据和测试数据中所有离子的物种间扩散系数，因此无法使用 Maxwell–Stefan 框架进行比较。比较过程中，投影算子、噪声增强和训练流程均保持不变，深度学习模型所用参数的大致数量也保持一致。我们还对所有学习架构进行了超参数调优，以确保截留率预测之间的比较公平。

[2]基于霍夫迈斯特序列的铰链损失项最初被纳入损失函数，但结果不一（Somrani 等人，2013）。鉴于在某些条件下，离子截留被发现会偏离霍夫迈斯特序列，因此将其从损失函数中彻底移除（Luo 和 Wan，2011）。[3]为评估物理信息神经网络（PINN）情况下的偏微分方程损失，采用 DSPM-DE 求解能斯特–普朗克方程。

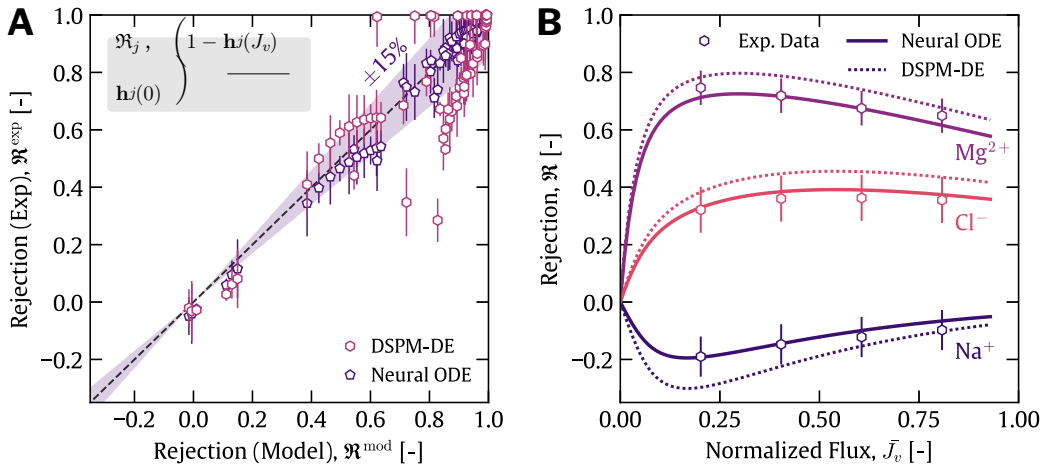


图 1：**左**：奇偶图显示，在所有测试数据上，物理约束神经常微分方程的预测性能优于经典机理求解器。**右**：对于给定的测试组成，神经求解器和 DSPM-DE 根据归一化通量预测离子截留率。

表 1：采用其他深度学习方法和连续介质模型时，下游任务的测试误差。

| | # 参数 | 测试误差 |
|---|---|---|
| **深度学习方法** | | |
| 物理约束神经常微分方程（我们的工作） | 1.05 M | 7.1% |
| 物理信息神经网络（Raissi 等人，2019年） | 1.12 M | 9.7% |
| 残差网络（He 等人，2015） | 1.23 M | 9.2% |
| U-Net（Ronneberger 等人，2015） | 1.01 M | 10.2% |
| **连续介质模型** | | |
| DSPM-DE（基线）（Bowen 和 Welfoot，2002年） | 4 | 17.8% |
| SF（Wang 等人，2021年a） | $d + 4$ | 24.8% |

在测试数据中，我们发现物理约束神经常微分方程的表现优于物理信息神经网络、残差网络和 U-Net。这主要归因于神经常微分方程预测出的浓度平滑；当观测到未见过的浓度和通量时，这有助于限制测试误差（Cuomo 等人，2022年）。尽管如此，其他模型的测试误差仍低于基线 DSPM-DE 方法，这再次说明有必要放宽经典机理模型中固有的简化假设。同样，正如预期，SF 方法由于摩擦因子过度参数化，在测试集上产生了最大的误差（详情见附录A.1）。尽管 DSPM-DE 中的潜变量较少，其预测准确度仍高于 SF 模型。总体而言，在不同输入浓度下，神经常微分方程在预测离子通过聚酰胺纳米孔传输方面表现最佳。

## 4 结论与未来工作

在本研究中，我们开发了首个用于聚酰胺纳米孔中离子传输的物理约束神经常微分方程求解器。该求解器将电中性编码到架构中，并使用模拟数据与实验测量的混合数据进行训练，同时加入高斯噪声，最终将平均测试误差降至 7.1%，而经典偏微分方程求解器的误差为 17.8%。在以截留率预测为下游任务时，该模型的表现也优于其他深度学习模型。下一步将利用复杂混合物生成新的离子截留率曲线，以此确定采用聚酰胺膜进行分离的高价值应用。此外，我们希望量化模型在高盐度范围内的预测准确度，以支持从超高盐卤水中回收金属。

致谢

作者感谢麻省理工学院和南方科技大学的机械工程研究与教育中心（麻省理工学院和南方科技大学的 MechERE 中心）为本研究提供部分经费。D.R. 感谢阿卜杜勒·拉蒂夫·贾米尔世界水与粮食系统（J-WAFS）实验室提供的奖学金资助，以及马丁家族学者协会提供的奖学金资助。

## 参考文献

Mahsa Abbaszadeh、Madeline Garell、Ji Il Choi、Yudan Chen、Johannes Leisen、Seung Soon Jang、Yan-Yan Hu 和 Marta C. Hatzell。利用核磁共振光谱法揭示聚酰胺中的水和盐传输。*ACSMaterials Letters*，5(0):291–298，2023年。网址https://doi.org/10.1021/ acsmaterialslett.2c00932。

Habis Al-Zoubi 和 Waid Omar。纳滤膜对高盐度溶液中盐混合物的截留。*Korean Journalof Chemical Engineering*，26(3):799–805，2009。网址https://doi.org/10.1007/ s11814-009-0133-7。

Habis Al-Zoubi、Nidal Hilal、Naif A. Darwish 和 Abdul Wahab Mohammad。纳滤膜对硫酸盐和钾盐的截留及建模：神经网络和 Spiegler–Kedem 模型。*Desalination*，206(1):42–60，2007年。网址 https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.060。

Mohammad A. Alkhadra、Xiao Su、Matthew E. Suss、Huanhuan Tian、Eric N. Guyes、Amit N. Shocron、Kameron M. Conforti、J. Pedro de Souza、Nayeong Kim、Michele Tedesco、Khoiruddin Khoiruddin、I Gede Wenten、Juan G. Santiago、T. Alan Hatton 和 Martin Z. Bazant。用于水净化、离子分离和能量转换的电化学方法。《化学评论》，122(16):13547–13635，2022年。网址 https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00396。

Yohai Bar-Sinai、Shephard Hoyer、Jason Hickey 和 Michael P. Brenner。用于偏微分方程的数据驱动离散化。美国国家科学院院刊，116 15349，2019年 31 15344 1010731814058116( ): – 。URLhttps://doi.org/./pnas.。

Richard W. Bowen 和 Julian S. Welfoot。膜纳滤性能建模——批判性评估与模型开发。*ChemicalEngineering Science*，57(7):1121–1137，2002年。URL https: //doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00413-4。

Johannes Brandstetter、Max Welling 和 Daniel E. Worrall。李点对称性数据增强神经偏微分方程求解器，2022年。网址https://arxiv.org/abs/2202.07643。

Steven L. Brunton、Joshua L. Proctor、Jonathan Kutz 和 Nathan Kutz。通过非线性动力系统稀疏辨识从数据中发现控制方程。美国国家科学院院刊，113(15): 3932–3937，2016年。网址https://doi.org/10.1073/pnas.1517384113。

Manuel Calvo、Juan I. Montijano 和 Luis Randez。Dormand–Prince 龙格–库塔方法的五阶插值多项式。计算与应用数学杂志，29(1):91–100，1990年。网址：https://doi.org/10.1016/0377-0427(90)90198-9。

Ricky T. Q. Chen、Yulia Rubanova、Jesse Bettencourt 和 David K. Duvenaud。神经常微分方程。神经信息处理系统进展，31，2018年。网址：https://proceedings.neurips.cc/paper/2018/file/ 69386f6bb1dfed68692a24c8686939b9-Paper.pdf。

Salvatore Cuomo、Vincenzo Schiano Di Cola、Fabio Giampaolo、Gianluigi Rozza、Maziar Raissi 和 Francesco Piccialli。通过物理信息神经网络开展科学机器学习：现状与未来方向。科学计算杂志，92(3):88，2022年。网址：https://doi.org/10.1007/ s10915-022-01939-z。Bram De Jaegher、Wim De Schepper、Arne Verliefde 和 Ingmar Nopens。利用神经微分方程增强机理模型，以预测电渗析结垢。《分离与纯化技术》，259: 118028，2021年。网址：https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118028。Pedro J. de Souza、Amir Levy 和 Martin Z. Bazant。纳米孔阵列中的电中性破缺。《物理评论*E*》，104:044803，2021年10月。网址：https://doi.org/10.1103/PhysRevE.104.044803。William M. Deen。充液孔隙中大分子的受阻传输。《*AIChE*期刊》，33(9):1409– 1425，1987年。网址：https://doi.org/10.1002/aic.690330902。

Ryan M. DuChanois、Nathanial J. Cooper、Boreum Lee、Sohum K. Patel、Lauren Mazurowski、Thomas E. Graedel 和 Menachem Elimelech。废水和卤水中金属回收的前景。Nature Water，1(1):37–46，2023年。网址 https://doi.org/10.1038/s44221-022-00006-z。Razi Epsztein、Evyatar Shaulsky、Nadir Dizge、David M. Warsinger 和 Menachem Elimelech。离子电荷密度在纳滤对一价阴离子进行唐南排斥中的作用。Environmental Science & Technology，52(7):4108–4116，2018年。网址 https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06400。Razi Epsztein、Ryan M. DuChanois、Cody L. Ritt、Aleksandr Noy 和 Menachem Elimelech。迈向亚纳米孔膜的单一物种选择性。Nature Nanotechnology，15(6):426–436，2020年。doi: 10.1038/s41565-020-0713-6。网址 https://doi.org/10.1038/s41565-020-0713-6。Geoffrey M. Geise、Donald R. Paul 和 Benny D. Freeman。聚合物材料中水和盐传输的基本性质。Progress i n Polymer Science，39(1):1–42，2014年。ISSN 0079-6700。网址 https: // doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.001。Vıtor Geraldes 和 Ana M. Brites Alves。用于模拟纳滤膜中质量传递的计算机程序。《膜科学杂志》，321(2):172–182，2008年。网址 https://doi.org/10. 1016/j.memsci.2008.04.054。Jack Gilron、Naim Gara 和 Ora Kedem。纳滤膜中负盐截留的实验分析。《膜科学杂志》，185(2):223–236，2001年。网址 https://doi.org/10. 1016/S0376-7388(00)00639-6。Kaiming He、Xiangyu Zhang、Shaoqing Ren 和 Jian Sun。用于图像识别的深度残差学习，2015年。网址 https://arxiv.org/abs/1512.03385。Varun H. Hegde、Michael F. Doherty 和 Todd M. Squires。统一并扩展经典膜传输模型的两相模型。《科学》，377(6602):186–191，2022年。网址 https://doi.org/ 10.1126/science.abm7192。Maria F. Jimenez-Solomon、Qilei Song、Kim E. Jelfs、Marta Munoz-Ibanez 和 Andrew G. Livingston。通过界面聚合制备微孔性增强的聚合物纳米薄膜。Nature Materials，15(7):760–767，2016年。网址 https://doi.org/10.1038/nmat4638。Stephen Joe 和 Frances Y. Kuo。构造具有更优二维投影的 Sobol 序列。SIAM Journal on Scientific Computing，30(5):2635–2654，2008年。George E. Karniadakis、Ioannis G. Kevrekidis、Lu Lu、Paris Perdikaris、Sifan Wang 和 Liu Yang。物理信息机器学习。Nature Reviews Physics，3(6):422–440，2021年。网址 https://doi.org/ 10.1038/s42254-021-00314-5。Patrick Kidger。论神经微分方程，2022年。网址 https://arxiv.org/abs/2202.02435。Diederik P. Kingma 和 Jimmy Ba。Adam：一种随机优化方法，2014年。网址 https: //arxiv.org/abs/1412.6980。Dmitrii Kochkov、Jamie A. Smith、Ayya Alieva、Qing Wang、Michael P. Brenner 和 Stephan Hoyer。机器学习加速计算流体力学。美国国家科学院院刊，118 (21):e2101784118，2021年。网址 https://doi.org/10.1073/pnas.2101784118。Rajamani Krishna 和 Johannes A. Wesselingh。质量传递的麦克斯韦–斯特凡方法。Chemical Engineering Science，52(6):861–911，1997年。网址 https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96) 00458-7。Omar Labban、Chang Liu、Tzyy Haur Chong 和 John H. Lienhard。低压纳滤基础：膜表征、建模及对水软化中多离子相互作用的理解。《膜科学杂志》，521:18–32，2017年。网址 https://doi.org/10.1016/j. memsci.2016.08.062。Zongyi Li、Nikola Kovachki、Kamyar Azizzadenesheli、Burigede Liu、Kaushik Bhattacharya、Andrew Stuart 和 Anima Anandkumar。用于参数化偏微分方程的傅里叶神经算子，2020a年。网址 https://arxiv.org/abs/2010.08895。Zongyi Li、Nikola Kovachki、Kamyar Azizzadenesheli、Burigede Liu、Andrew Stuart、Kaushik Bhattacharya 和 Anima Anandkumar。用于参数化偏微分方程的多极图神经算子。载于《神经信息处理系统进展》，第33卷，第6755–6766页，2020b年。网址 https://proceedings.neurips.cc/paper/2020/file/ 4b21cf96d4cf612f239a6c322b10c8fe-Paper.pdf。

Zichao Long、Yiping Lu、Xianzhong Ma 和 Bin Dong。PDE-net：从数据中学习偏微分方程。发表于国际机器学习会议，第 3208–3216 页，2018年。网址：http://proceedings.mlr.press/ v80/long18a/long18a.pdf。

Lu Lu、Pengzhan Jin、Guofei Pang、Zhongqiang Zhang 和 George E. Karniadakis。基于算子的普适逼近定理，通过 DeepONet 学习非线性算子。《自然·机器智能》，3(3)：218–229，2021年。网址：https://doi.org/10.1038/s42256-021-00302-5。

Jianquan Luo 和 Yuansong Wan。高浓度盐对纳滤聚合物膜截留有机溶质的影响。《膜科学杂志》，372(1):145–153，2011。网址 https: //doi.org/10.1016/j.memsci.2011.01.066。

Gretchen M. Mavrovouniotis 和 Howard Brenner。圆柱形孔隙中布朗球体的受阻沉降、扩散和弥散系数。《胶体与界面科学杂志》，124(1): 269–283，1988年。网址https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90348-7。

Marina Micari、Dionysia Diamantidou、Sebastian G. Heijman、Massimo Moser、Amir Haidari、Henri Span-jers 和 Valentin Bertsch。用于处理离子交换废再生液的商用纳滤膜的实验与理论表征。《膜科学杂志》，606:118117，2020。网址 https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118117。

Endre Nagy, Imre Heged¨us, Danyal Rehman, Quantum J. Wei, Yvana D. Ahdab, and John H. Lienhard。关于渗透驱动膜过程建模中精确渗透压和传质阻力的必要性。《膜》，11(2)，2021年。ISSN 2077-0375。网址：https://doi.org/10.3390/ membranes11020128。

Adam Paszke、Sam Gross、Francisco Massa、Adam Lerer、James Bradbury、Gregory Chanan、Trevor Killeen、Zeming Lin、Natalia Gimelshein、Luca Antiga、Alban Desmaison、Andreas Kopf、Edward Yang、Zachary DeVito、Martin Raison、Alykhan Tejani、Sasank Chilamkurthy、Benoit Steiner、Lu Fang、Junjie Bai 和 Soumith Chintala。PyTorch：一种命令式风格、高性能的深度学习库。载于神经信息处理系统进展，第 32 卷，2019年。网址：https://proceedings.neurips. cc/paper/2019/file/bdbca288fee7f92f2bfa9f7012727740-Paper.pdf。

Kenneth Pitzer。《物理化学基础》。威利-布莱克威尔出版社，1995年。URL https://doi.org/10.1021/j100621a026。

Maziar Raissi 和 George E. Karniadakis。隐藏物理模型：利用机器学习求解非线性偏微分方程。《计算物理学杂志》，357:125–141，2018年。URL https://doi. org/10.1016/j.jcp.2017.11.039。

Maziar Raissi、Paris Perdikaris 和 George E. Karniadakis。物理信息神经网络：一种用于求解涉及非线性偏微分方程的正问题与逆问题的深度学习框架。《计算物理学杂志》，378:686–707，2019年。ISSN 0021-9991。URL https://doi.org/10.1016/j.jcp.2018.10.045。

Deniz Rall、Artur M. Schweidtmann、Maximilian Kruse、Elizaveta Evdochenko、Alexander Mitsos 和 Matthias Wessling。通过机器学习，利用高保真离子传输模型进行多尺度膜过程优化。《膜科学杂志》，608:118208，2020年。URLhttps://doi.org/ 10.1016/j.memsci.2020.118208。

Danyal Rehman、Yvana D. Ahdab 和 John H. Lienhard。纳滤中离子相互作用对高效参数估计的全局优化。《膜科学快报》, 2(2):100034, 2022年。URLhttps://doi.org/10. 1016/j.memlet.2022.100034。

Danyal Rehman、Yvana D. Ahdab 和 John H. Lienhard。单价离子选择性电渗析：选择性膜中的多离子传输建模。《水研究》, 199:117171, 2021年。URLhttps:// doi.org/10.1016/j.watres.2021.117171。

Cody L. Ritt、Jay R. Werber、Mengyi Wang、Zhongyue Yang、Yumeng Zhao、Heather J. Kulik 和 Menachem Elimelech。纳米多孔聚酰胺膜的电离行为。美国国家科学院院刊，117(48):30191–30200, 2020a。doi: 10.1073/pnas.2008421117。URL https://doi.org/10.1073/pnas.2008421117。

Cody L. Ritt、Jay R. Werber、Mengyi Wang、Zhongyue Yang、Yumeng Zhao、Heather J. Kulik 和 Men- achem Elimelech。纳米多孔聚酰胺膜的电离行为。美国国家科学院院刊，117(48):30191–30200，2020b。网址https://doi.org/10.1073/pnas. 2008421117。

Olaf Ronneberger、Philipp Fischer 和 Thomas Brox。U-Net：用于生物医学图像分割的卷积网络，2015。网址https://arxiv.org/abs/1505.04597。Markus Schmuck 和 Martin Z. Bazant。带电多孔介质中离子传输的泊松–能斯特–普朗克方程均匀化。*SIAM* 应用数学杂志，75(3):1369–1401，2015。网址https://doi.org/10.1137/140968082。Anissa Somrani、Ahmed H. Hamzaoui 和 Maxime Pontie。通过纳滤（NF）和低压反渗透（LPRO）从盐湖卤水中分离锂的研究。*Desalination*，317:184–192，2013。网址 https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.03.009。Benjamin K. Sovacool、Saleem H. Ali、Morgan Bazilian、Ben Radley、Benoit Nemery、Julia Okatz 和 Dustin Mulvaney。面向低碳未来的可持续矿产与金属。《科学》，367(6473):30–33，2020。网址 https://doi.org/10.1126/science.aaz6003。

Pauli Virtanen, Ralf Gommers, Travis E. Oliphant, Matt Haberland, Tyler Reddy, David Cournapeau, Ev- geni Burovski, Pearu Peterson, Warren Weckesser, Jonathan Bright, St´efan J. van der Walt, Matthew Brett, Joshua Wilson, K. Jarrod Millman, Nikolay Mayorov, Andrew R. J. Nelson, Eric Jones, Robert Kern, Eric Larson, C J Carey, ˙Ilhan Polat, Yu Feng, Eric W. Moore, Jake VanderPlas, Denis Laxalde, Josef Perktold, Robert Cimrman, Ian Henriksen, E. A. Quintero, Charles R. Harris, Anne M. Archibald, Ant ˆonio H. Ribeiro, Fabian Pedregosa, Paul van Mulbregt, 和 SciPy 1.0 贡献者。SciPy 1.0：用于 Python 科学计算的基础算法。《自然·方法》，17：261–272，2020年。网址：https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2。

Li Wang、Tianchi Cao、Jouke E. Dykstra、Slawomir Porada、Maarten P. Biesheuvel 和 Menachem Elimelech。《反渗透膜中的盐和水传输：超越溶液扩散模型。 *Environmental Science & Technology*，55(24):16665–16675，2021a年。网址 https://doi.org/10.1021/acs.est.1c05649。Li Wang、Danyal Rehman、Peng-Fei Sun、Akshay Deshmukh、Liyuan Zhang、Qi Han、Zhe Yang、Zhongy- ing Wang、Hee-Deung Park、John H. Lienhard 和 Chuyang Y. Tang。《用于锂回收的新型正电荷金属配位纳滤膜。 《*ACS* 应用材料与界面》，13(14): 16906–16915，2021b年。网址https://doi.org/10.1021/acsami.1c02252。Steffen Wiewel、Moritz Becher 和 Nils Thuerey。潜空间物理学：迈向流体流动时间演化的学习。 《计算机图形学论坛》，38(2):71–82，2019年。网址 https://doi.org/10.1111/ cgf.13620。Yinhao Zhu 和 Nicholas Zabaras。用于代理建模和不确定性量化的贝叶斯深度卷积编码器–解码器网络。 《计算物理学杂志》，366:415–447，2018年。网址 https://doi.org/10.1016/j.jcp.2018.04.018。

# A 附录

## A.1 相关工作

偏微分方程机器学习 大量文献致力于使用神经网络学习偏微分方程（Raissi 等人，2019年；Raissi 和 Karniadakis，2018年；Long 等人，2018年；Bar-Sinai 等人，2019年）。这些研究涵盖流体模拟（Wiewel 等人，2019年）、火焰传播（Kochkov 等人，2021年；Brandstetter 等人，2022年）和浅水波色散（Brandstetter 等人，2022年）等应用。一些方法研究有限维解算子，以学习控制偏微分方程，但其本质上依赖于区域几何及时空离散化（Zhu 和 Zabaras，2018年）。另一些研究则考虑学习无限维神经算子，以用于网格无关应用（Li 等人，2020a年；Lu 等人，2021年）。针对离子传输，先前研究着重开发用于膜污染预测（De Jaegher 等人，2021年）和多尺度传输（Rall 等人，2020年）的深度学习模型；然而，关于聚酰胺纳米孔中多离子传输的研究仍然鲜有涉及，而这正是本研究的重点。

**连续介质离子传输模型** 含介电排斥的 Donnan-位阻孔模型 (DSPM-DE) 是用于量化离子在聚酰胺纳米孔中传输的最常用模型之一（Bowen & Welfoot，2002年）。DSPM-DE 联合求解扩展能斯特-普朗克偏微分方程，并采用电中性约束作为电势的闭合模型。其他变体则利用泊松-玻尔兹曼方程的解来闭合偏微分方程（Schmuck & Bazant，2015）。在 DSPM-DE 中，边界条件经过了高度简化，假定纳米孔为圆柱形，并采用平衡分配关系来量化选择性机制（Rehman & Lienhard，2022年）。溶液-摩擦（SF）模型同样求解扩展能斯特-普朗克偏微分方程；然而，该模型不对孔几何结构作任何假设，而是根据数据回归摩擦因子，以量化纳米孔内的受限传输（Wang et al.，2021a）。尽管该模型消除了对孔结构的假设，但回归摩擦因子往往会使模型参数过多，导致泛化变得困难。其他模型，例如麦克斯韦-斯特藩框架，则尝试通过实验测得的二元扩散系数来捕捉物种间耦合（Krishna & Wesselingh，1997）。虽然这些系数可在体相溶液中测量，但通常难以确定它们在聚合物基质内部的数值，因此模型往往采用与 DSPM-DE 和 SF 模型相似的简化处理（Rehman 等人，2021年）。

## A.2 机理模型与参数估计

DSPM-DE 在聚酰胺活性层内部求解扩展能斯特-普朗克偏微分方程：

$$J_i = -D_i K_{i,d} \partial_x C_i + K_{i,c} C_i J_v - \frac{K_{i,d} D_i C_i z_i F}{RT} \partial_x \psi, \qquad x \in [0, \Delta x_e] \tag{6}$$

其中，$C_i$ 为溶质浓度，$J_i$ 为溶质通量，$\psi$ 为电势。$F$、$R$和 $T$ 分别为法拉第常数、通用气体常数和绝对温度。$K_{i,c}$ 和$K_{i,d}$ 为对流和扩散阻滞系数，用于表征纳米限域条件下体相扩散系数 $D_i$的降低。假设离子在圆柱形孔道中表现为硬球，可根据纳维-斯托克斯方程的微扰理论解推导出$K_{i,c}$ 和$K_{i,d}$的多项式表达式，其中$K_{i,c} \in [0,1]$ 和$K_{i,d} \in [0,1]$（Deen，1987年；Mavrovouniotis 与 Brenner，1988年）。

去除受阻传输假设（即采用体相扩散系数，并设置 $K_{i,c} = 1$ 和 $K_{i,d} = 1$）后，扩展能斯特-普朗克偏微分方程也可用于求解边界层中的离子传输。还需要传质关联式，以根据系统几何结构和流动特性计算舍伍德数（Labban 等人，2017年）。同时求解这些偏微分方程，并对每个空间域应用电中性条件：

$$\sum_{i=1}^{d} z_i C_i = 0 \qquad \sum_{i=1}^{d} z_i C_i + \chi_d(C_i) = 0 \tag{7}$$

第一个方程规定边界层液膜和产物流中的电中性，第二个方程则确保聚酰胺内部的电中性。$\chi_d(C)$ 是体积的

聚酰胺膜的电荷密度以及局部组成的函数（Ritt 等人，2020a）。吸附等温线常用于量化这些函数依赖关系。

最后，在溶液-膜界面处规定边界条件。三个平衡分配系数 $\phi_{\mathrm{S}}$、 $\phi_{\mathrm{Di}}$和 $\phi_{\mathrm{Do}}$用于根据空间位阻、介电排斥和唐南排斥项评估离子选择性（示意图见图 2）：

$$\frac{\gamma_i(0^-)C_i(0^-)}{\gamma_i(0^+)C_i(0^+)} = \phi_{i,\mathrm{S}}\phi_{i,\mathrm{Di}}\phi_{i,\mathrm{Do}} \tag{8}$$

此处， $\gamma$ 是离子活度系数，用于描述溶液中离子偏离理想状态的程度。本文采用 Pitzer-Kim 模型计算这些系数（Pitzer，1973）。 $0^-$和 $0^+$ 分别表示界面处溶液侧和膜侧的参数。各分配系数贡献的计算方法已在先前的研究中总结（Rehman & Lienhard，2022年）。

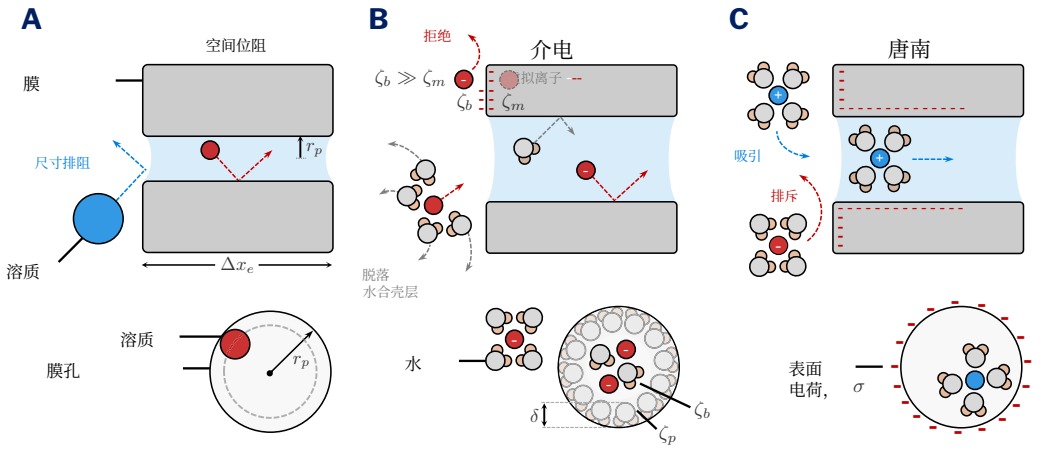


图 2：用于量化 DSPM-DE 模型边界条件的各类离子选择性机制的物理示意图。**(A)** 位阻截留根据离子尺寸相对于孔半径 $r_p$ 的大小筛分离子。**(B)**介电排斥描述离子进入膜孔之前部分或完全脱去水合壳的现象；膜界面处产生的虚拟像力会导致这一过程。由于溶剂的介电常数 $\zeta_b$ 大于膜基质的介电常数 $\zeta_m$，像电荷会排斥阳离子和阴离子。横截面显示，孔壁附近聚集着一层取向受限的水分子薄膜，此处溶剂的介电常数降至 $\zeta_p$。水分子层的厚度记为 $\delta$。在所报告的研究中， $\zeta_b$ 和 $\zeta_m$ 分别设为 78.54 和 4.5。**(C)** 唐南排斥机制依据电荷对离子进行筛分，例如，带负电的离子会被带负电的膜排斥，而带正电的离子则会被吸引进入孔道。

为求解上述方程组，采用了两种欠松弛更新方案（Geraldes 和 Brites Alves，2008）。第一种适用于电势：

$$\psi^{(n+1)} = \psi^{(n-1)} + \eta_\psi \left[\psi^{(n)} - \psi^{(n-1)}\right] \tag{9}$$

其中，上标表示迭代步。欠松弛因子为 $\eta_\psi \in [0,1]$。由于控制偏微分方程可能非常刚性（这是由输入浓度的数量级差异造成的），DSPM-DE 方法的收敛对欠松弛参数高度敏感。所有模拟均采用了相对较低的 $\eta_\psi = 0.10$ 值，以确保收敛。

还需要第二个欠松弛参数，以确保离子浓度收

敛。更新步骤如下:

$$C_i^{(n+1)} = C_i^{(n-1)} \left[ 1 + \eta_C \min \left( 1, \left| \frac{C_i^{(n-1)}}{C_i^{(n)} - C_i^{(n-1)}} \right| \right) \right] \left( \frac{C_i^{(n)} - C_i^{(n-1)}}{C_i^{(n-1)}} \right) \tag{10}$$

其中 $\eta_C \in [0, 1]$。同样，在模拟中将 $\eta_C = 0.175$ 设为较小值，以确保收敛。这种更新公式还保证 $C_i^{(n+1)}$ 在每次迭代中均保持非负。

这一过程结合四个潜在膜变量： $\mathcal{Z} = \{r_p, \Delta x_e, \zeta_p, \chi_d\}$，可用于求解产物流中的输出浓度。为了量化潜变量，$\mathcal{Z}$，我们使用混合全局-局部优化方法最小化以下目标函数：将模拟退火与 Nelder-Mead 局部搜索相结合（Rehman & Lienhard，2022年）：

$$\arg\min_{\mathcal{Z}} \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_w} \frac{\left[ \mathfrak{R}_{i,j}^{\text{mod}}(\mathcal{Z}) - \mathfrak{R}_{i,j}^{\text{exp}} \right]^2}{\sigma_{i,j}^2} \tag{11}$$

其中 $N_s$ 和 $N_w$ 分别是测得的离子总数和通量测量数。这里，$\sigma_{i,\ j}^2$ 是实验试验中的方差估计。通过这种方法，我们在表 2中总结了使用训练集中的所有数据点得到的收敛潜在参数。这些数值用于生成预训练物理约束神经常微分方程所需的模拟数据。

表 2：用于预训练物理约束神经求解器的 DSPM-DE 参数。

| $r_p$ [纳米] | $\Delta x_e$ [微米] | $\zeta_p$ [-] | $\chi_d$ [摩尔/米$^3$] |
|---|---|---|---|
| 0.51 | 1.27 | 43.56 | −51.23 |