

## 甘草水提液浓缩过程动态仿真模拟研究

侯一哲<sup>1</sup>, 李正<sup>1,2</sup>, 余河水<sup>1,2</sup>, 陈婷田<sup>1</sup>, 于洋<sup>1,2\*</sup>

1. 天津中医药大学中药制药工程学院, 天津 300193

2. 中药制药工程实验中心, 天津 300193

**摘要:** 目的 以甘草提取液浓缩过程为研究对象, 采用实验分析与理论模拟相结合的方式, 构建了中药浓缩动态仿真模拟过程, 为中药浓缩生产过程的工艺研究与设备研发提供了模型支持与理论基础。方法 采用动态法测定, 得到了不同质量分数下甘草溶液沸点-饱和蒸气压的对应关系, 将其代入非随机双液体理论模型方程拟合得到相关活度系数; 在此基础上, 采用 ASPEN PLUS 构建了甘草水提液浓缩模拟流程; 根据动态过程的仿真模拟探讨了在外热式浓缩设备中, 加热功率、进料速率和真空度等工艺参数对甘草溶液浓缩过程的影响, 并构建了浓缩时间与加热功率的函数方程。结果 参数拟合结果为  $A_{ij}=1.63$ 、 $A_{ji}=2.32$ 、 $B_{ij}=336.38$ 、 $B_{ji}=792.00$ 、 $C_{ij}=0.5$ ; 浓缩时间与加热功率的函数方程为  $t=2\ 329\ c_1H/c_0Q$ 。结论 以相关实验数据通过热力学模型拟合得到了其相关方程参数。在理想工艺条件下, 通过动态仿真模拟对甘草浓缩过程的影响因素进行分析, 得出加热功率是影响浓缩过程的关键因素, 浓缩时间随加热功率的增加而逐渐降低, 但两者所构成的函数关系是非线性的。同时, 该函数方程可对中药浓缩时间进行大致预测。这在一定程度上, 填补了化工热力学相关理论研究和数据的空白, 为中药浓缩生产过程的工艺研究与设备研发提供了理论支持。

**关键词:** 甘草; 甘草水提液; 中药浓缩; 动态模拟; 加热功率

中图分类号: R284.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)02-0364-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.02.014

## A numerical dynamic simulation study of licorice concentration process

HOU Yi-zhe<sup>1</sup>, LI Zheng<sup>1,2</sup>, YU He-shui<sup>1,2</sup>, CHEN Ting-tian<sup>1</sup>, YU Yang<sup>1,2</sup>

1. College of Pharmaceutical Engineering of TCM, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

2. Experimental Center for Pharmaceutical Engineering of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

**Abstract: Objective** Taking the concentration process of liquorice extract as the research object, the dynamic simulation process of concentration of Chinese materia medica (CMM) was constructed by combining experimental analysis with theoretical simulation, which provided the model support and theoretical analysis basis for the process research and equipment development of concentration process of CMM. **Methods** The corresponding relationship between boiling point and saturated vapor pressure of liquorice solution was determined by dynamic method. The experimental data were fitted by thermodynamic model to obtain relevant parameters. On this basis, the simulation process of liquorice water extract concentration was constructed by using ASPEN PLUS. According to the simulation of dynamic process, the effects of heating power, feed rate, and vacuum degree on liquorice solution concentration process in an external thermal concentrator were discussed. Finally, the equations about concentration time and heating power were obtained by simulation. **Results** The results of parameter fitting were  $A_{ij} = 1.63$ ,  $A_{ji} = 2.32$ ,  $B_{ij} = 336.38$ ,  $B_{ji} = 792.00$ , and  $C_{ij} = 0.5$ . Finally, the functional equation for the concentration time and heating power was  $t = 2\ 329\ c_1H/c_0Q$ . **Conclusion** In this study, the effects of different process parameters on the concentration process of TCM were analyzed by simulation and related theories, and a simple prediction of the concentration process was realized. It also perfected and optimized the process simulation data, filled the relevant scientific research gap, and was of great significance to industrial guidance. Firstly, the relevant experimental data was obtained by fitting the thermodynamic model with the relevant experimental data. Then, under the ideal process conditions, the influencing factors of liquorice concentration process were analyzed and discussed by dynamic simulation. It was concluded that heating power was the key factor affecting the concentration process, and the concentration time gradually decreased with the

收稿日期: 2018-09-07

基金项目: 天津市科技计划项目 (15PTCYSY00030); 天津市科技计划项目 (16ZXHLGX00170)

作者简介: 侯一哲 (1991—), 男, 硕士研究生, 研究领域为中药制药工程。E-mail: 779610304@qq.com

\*通信作者 于洋 (1983—), 男, 助理研究员, 博士, 研究领域为中药制药工程。E-mail: yu\_yang@tjutcm.edu.cn

increase of heating power. However, their functional relationship was non-linear. At the same time, the functional equation can be used to roughly predict the concentration time of CMM. To a certain extent, this fills in the gap between the related theoretical research and data of chemical thermodynamics, which provides theoretical support for the process research and equipment development of the concentration process of CMM.

**Key words:** *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.; *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma* aqueous extract; concentration of Chinese materia medica; dynamic simulation; heating power

中药浓缩过程是中药生产的一个核心技术工序,它通过浓缩设备的压力与加热功率的调节,加速中药提取液溶剂汽化蒸发,制备中药高浓度流浸膏的过程<sup>[1]</sup>。在此环节中,中药提取液的溶剂通过换热器加热使溶剂蒸发汽化,然后再由真空系统排出;随着溶剂的连续蒸发,浓缩罐内的液面逐渐降低,为了维持设备内的浓缩液的液面在额定范围内,中药提取液需连续补充到浓缩设备中;在此过程中,通过调整真空系统抽气速率来维持系统内的真空度;当设备内的溶质浓度达到技术要求时停止生产,而后中药浓缩液一次性排出设备<sup>[2-4]</sup>。与化工连续性蒸发工艺不同,中药提取液浓缩过程是半间歇半连续生产过程,在加热浓缩过程中浓缩液持续在蒸发器内循环,其溶质浓度随着生产进行而逐渐升高<sup>[5]</sup>。

由中药浓缩过程的生产特性所决定,目前对于相关工艺的研究仍然以经验计算为主,缺乏工艺过程仿真的数据支持。这主要有 2 个原因,其一,是因为缺乏浓缩过程热力学实验数据,在中药浓缩蒸发过程中,溶质并不与溶剂一起汽化,而是存留在溶液中,逐渐增加的溶质浓度提升其与汽化溶剂间的作用关系的复杂程度;其二,中药浓缩过程是半间歇半连续生产过程,需要采用动态仿真模拟来研究其过程数据的变化趋势,这又增加了其数值仿真的难度。甘草为豆科植物甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.、胀果甘草 *Glycyrrhiza inflata* Bat. 或光果甘草 *Glycyrrhiza glabra* L. 的干燥根和根茎,史载于《神农本草经》,列为上品,具有调和诸药之功效<sup>[6]</sup>。其用药历史悠久,临床使用频率最高,为东西方人共同青睐,从古至今均有大量文献记载。并且甘草价格低廉,从而更易于为实验室、研究所接受。因此,本实验在之前的中药浓缩仿真模拟工作<sup>[7-8]</sup>的基础上进行更深入的研究,以甘草水提液浓缩过程为例,基于甘草溶质浓度-溶液沸点-饱和蒸气压实验检测数据,拟合了相关的活度系数方程,并以此为基础构建其半间歇半连续动态浓缩仿真模拟工艺,通过其浓缩工艺参数的研究,探讨了理想工艺条件下甘草水提液浓缩生产过程,并为中药浓缩过

程的工艺研究提供模型支持与理论分析基础。

## 1 仪器与材料

### 1.1 材料

甘草,产自内蒙古,购自安徽援康药业有限公司,经天津中医药大学张丽娟教授鉴定为正品,基原为甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.; 甲醇、乙腈、甲酸,质量分数均 $\geq 99.5\%$ ,色谱纯,美国 Fisher 公司;乙醇,质量分数 $\geq 95\%$ ,分析纯;甘草酸铵盐对照品(批号 BCBR3181V,质量分数 $\geq 95\%$ )、无水葡萄糖(批号 S08J6G1),质量分数 $\geq 98\%$ ,上海源叶生物科技有限公司。

### 1.2 实验设备

动态法溶液沸点-饱和蒸气压测定设备,其测定装置<sup>[9]</sup>如图 1 所示。Acquity 超高压液相色谱仪(UPLC),美国 Waters 公司;DG-202BS 电热恒温干燥箱,天津市天宇实验仪器有限公司;GL-21M 高速离心机,湘南湘仪实验室仪器开发有限公司;Cary 8454 UV-Vis 紫外测定仪,美国 Agilent 公司。

## 2 方法

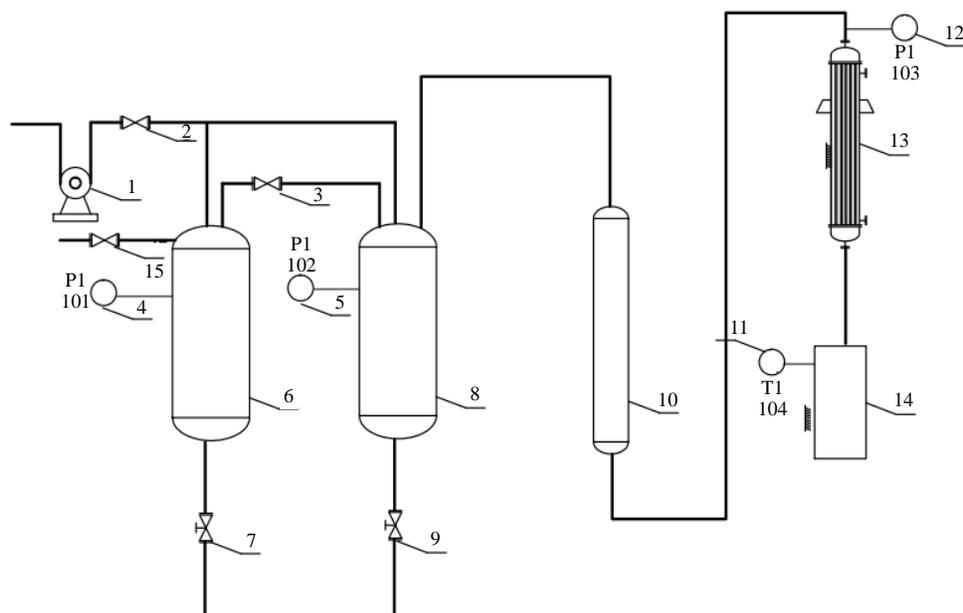
### 2.1 甘草浓缩液制备

**2.1.1 原始甘草浸膏总固含量的测定** 从工业现场采集得到一定质量的甘草浓缩液,根据《中国药典》2015 年版固体总量测定法,采用烘干法测定其中的总固含量。称取 3.0 g 左右浓缩液于扁形称量瓶中,105.0 °C 下于烘箱中烘至恒定质量。经计算得甘草原始浓缩液溶质质量分数(溶质总质量/溶液总质量)为 45.91%。

**2.1.2 不同溶质质量分数甘草浓缩液的配制** 量取适量的去离子水,按照原始溶质质量分数通过逐级梯度向下稀释,配制溶质质量分数分别为 3.74%、8.55%、13.18%、15.73%、17.41%、21.38%、25.20%、29.00%、35.61%、39.98%、45.91%,各 1 L 左右。

### 2.2 动态法测量沸点-饱和蒸气压

采用动态法<sup>[10]</sup>来测定梯度溶质质量分数条件下的甘草溶液沸点-饱和蒸气压对应关系。相较于静态法,采用动态法对中药溶液复杂体系进行测量更为精确。实验过程如下:将 150.0 mL 待测溶液加入



1-真空泵 2-真空阀 3-2 号真空调节阀 4-1 号压力表 5-2 号压力表 6-1 号真空缓冲罐 7-1 号排液阀 8-2 号真空缓冲罐 9-2 号排液阀 10-干燥塔 11-温度表 12-3 号压力表 13-冷凝器 14-加热沸腾器 15-1 号真空调节阀  
 1-vacuum pump 2-vacuum valve 3-No.2 vacuum pressure regulating valve 4-No.1 pressure gauge 5-No.2 pressure gauge 6-No.1 vacuum buffer tank 7-No.1 liquid discharge valve 8-No.2 vacuum buffer tank 9-No.2 liquid discharge valve 10-drying tower 11-thermometer 12-No.3 pressure gauge 13-condenser 14-heating boiler 15-No.1 vacuum regulating valve

图 1 动态法溶液沸点-饱和蒸气压测定设备示意图

Fig. 1 Boiling point-saturation vapor pressure detection device by dynamic method

加热沸腾器中，关闭所有阀门并同时打开真空阀，抽空设备内的空气，开启加热沸腾器，当中药提取液开始沸腾时，调小加热功率，并维持其溶剂冷凝回滴为 20~30 滴/min。记录此时的溶液沸腾温度和 3 号压力表示数，逐渐增加设备中的压力，此调节过程中保证 3 号压力表示数是按照 3 kPa 左右增压过程。在每次增压后，都维持一段时间使溶液再次沸腾，至其温度表读数稳定，分别记录下不同压力条件下的溶液沸点温度和 3 号压力表示数，即可得到不同沸点温度条件下饱和溶液所对应的蒸气压。

### 2.3 过程仿真模拟

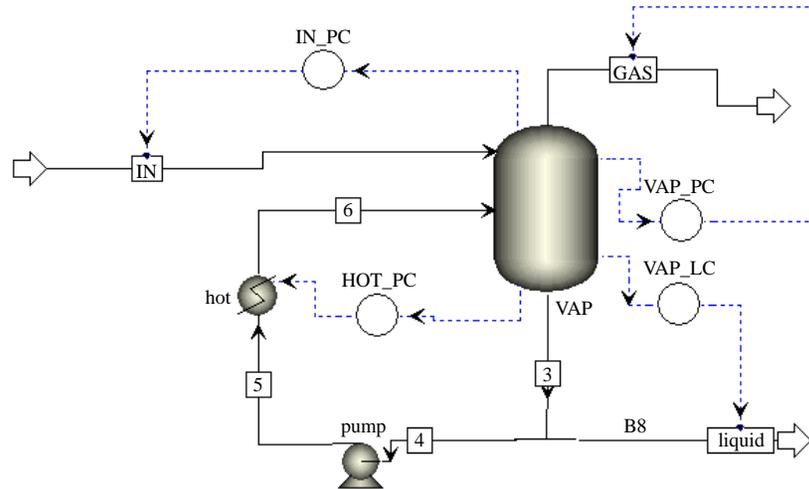
**2.3.1 热力学方程拟合** 基于非随机双液体 (non-random two liquid, NRTL) 理论模型<sup>[11]</sup>，将实验数据代入理论方程，进行参数拟合，拟合结果为  $A_{ij}=1.63$ 、 $A_{ji}=2.32$ 、 $B_{ij}=336.38$ 、 $B_{ji}=792.00$ 、 $C_{ij}=0.5$ 。以此来表示在溶剂浓缩过程中，溶质对于溶剂蒸发过程的相互作用。以上各个参数即用于表示在 NRTL 理论下，甘草溶液在浓缩过程中，计算随其质量分数增加汽液相间传质的活度系数。

将以上各个拟合得到的参数作为理论基础，将其代入动态仿真模拟过程中，以保证计算结果的可靠性和稳定性。

**2.3.2 浓缩流程建立** 采用化工模拟分析软件 Aspen plus 7.2，并根据工业生产现场的外热式循环蒸发器，构建甘草水提液浓缩模拟流程，如图 2 所示。在该动态仿真模拟中，80.0 °C 的甘草水提液从 IN 处连续通入 VAP 中；罐内溶液在 HOT 与 VAP 之间形成循环流动，溶液在 HOT 中受热蒸发，然后回到 VAP 中气液分离，溶剂蒸气从 GAS 处排出；当罐体内的溶液浓度到达额定浓度后停止加热，浓缩液从 LIQUID 处排出。

根据实际的工业过程，构建动态仿真模拟的控制逻辑：用 IN\_PC 和 VAP\_LC 来维持 VAP 内部的浓缩液的液面深度；IN\_PC 被用以控制 IN 进料速率，当罐内的液面深度增加时，进料速率降低，反之进料速率增加；VAP\_LC 用以控制 LIQUID 排料口，处于常闭状态；VAP\_PC 控制 HOT 内真空度，当其中气压增大时，GAS 抽气速率增加，反之降低；HOT\_PC 被用来控制 HOT 的加热功率。

绝热蒸发罐 VAP 为高为 2.0 m，直径为 1.0 m 的椭圆形立罐，液面高度设定为 1.25 m，罐内溶液容积为 0.98 m<sup>3</sup>。由于甘草水提液在实际浓缩生产中极易起沫，其浓缩罐内气压在 15.0~25.0 kPa 进行波动。因此本模拟研究考察了 10.0、15.0、20.0、25.0、



IN-进料口 VAP-绝热蒸发罐 HOT-外热式加热器 GAS-水蒸气出口 LIQUID-浓缩液排放口 IN\_PC-进料量控制器  
HOT\_PC-加热功率控制器 VAP\_PC-真空度控制器 VAP\_LC-浓缩液排料控制器  
IN-Feeding port VAP-Adiabatic evaporation can HOT-External heater GAS-Water vapor outlet LIQUID-Concentrate discharge port  
IN\_PC-Feed controller HOT\_PC-Heating power controller VAP\_PC-Vacuum controller VAP\_LC-Concentrate discharge controller

图 2 甘草水提液浓缩动态模拟流程图

Fig. 2 Dynamic simulation flow chart of licorice aqueous extract concentration

30.0、35.5 kPa 条件下不同进料量和加热功率对于甘草水提液浓缩过程动态影响分析。

### 3 结果与分析

#### 3.1 主要组分检测结果分析

选取 3.74%、8.55%、13.18% 溶质质量分数的稀溶液, 采用 UPLC 检测其中的甘草酸质量浓度<sup>[12-13]</sup>, 检测结果分别为 1.049 5、1.186 3、1.514 9 mg/mL。按照其稀释倍数推出原始浸膏中甘草酸含量取平均值, 计算得到原始浓缩液中甘草酸质量浓度为 64.693 1 mg/mL, 该组分在甘草浓缩液总固体可溶物中质量分数为 11.34%。

采用苯酚-硫酸法<sup>[14]</sup>检测上述稀释溶液中的总多糖质量浓度, 其检测结果分别为 21.4、20.8、28.6 μg/mL。按照其稀释倍数推出原始浸膏中甘草粗多糖含量取平均值, 计算得到原始浓缩液中甘草粗多糖质量浓度为 65.883 1 mg/mL。该成分在甘草浓缩液总固体可溶物中占 11.55%。

根据溶液溶质质量分数与检测成分质量浓度对比可以看出, 各个质量浓度溶液的梯度稀释过程是均匀和充分的, 并符合实验预期。现场采集得到的甘草原始浓缩液是符合相关规定要求的合格产品, 本次实验相关数据是符合工业要求的。

#### 3.2 不同质量分数条件下甘草溶液沸点-饱和蒸气压实验结果分析

实验结果见表 1。根据经典热力学理论可知, 水溶液的沸腾温度与该沸点下的饱和蒸气压服从

Clapyron-Clausius 方程, 如式 (1) 所示。且由式 (1) 可知, 水溶液的平均摩尔汽化热 ( $\Delta H_m$ ) 可由式 (2) 计算。

$$\ln p = 18.02 \Delta H_m / RT + A \quad (1)$$

R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); A 为常数, p 为蒸气压

$$\Delta H_m = R |K| / 18.02 \quad (2)$$

K 为  $\ln p - 1/T$  直线拟合的斜率

基于表 1 的实验数据, 计算各个溶质质量分数甘草溶液的压力自然对数, 并与其沸点温度倒数做图<sup>[15]</sup>, 如图 3 所示。横坐标为温度倒数 ( $1/T$ ), 纵坐标为压力自然对数 ( $\ln p$ )。从图 3 中可以看出, 对于  $\ln p - 1/T$  函数关系呈现出较好的线性关系, 与式 (1) 的形式较为符合。从图 3 拟合出各个  $\ln p - 1/T$  函数斜率, 并将其代入式 (2) 计算得到不同溶质质量分数甘草溶液  $\Delta H_m$ , 如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 图 3 中  $\ln p - 1/T$  的函数关系线性较好。且根据理论可知, 溶液  $\Delta H_m$  与溶质质量分数无关<sup>[16]</sup>, 根据表 2 计算得到水汽化潜热的平均值为 2 385 kJ/kg, 与文献值 2 258 kJ/kg 的计算误差为 5.62%。因此, 根据图 3 和表 2 说明实验测得各个溶质质量分数条件下甘草溶液沸点-饱和蒸气压数值基本可信, 相关数据间是可以互相对应的。

#### 3.3 动态仿真过程稳定性研究

与稳态仿真的最大区别, 在动态仿真过程中, 各个变量均可随时间进行演化, 因此改变某一输入量以观察系统鲁棒性, 是衡量该动态仿真过程可靠

表 1 不同溶质质量分数条件下沸点-饱和蒸气压测定值

Table 1 Boiling point-saturation vapor pressure for varied concentrations of liquorice solution

溶质/%	压力/kPa	温度/K	溶质/%	压力/kPa	温度/K	溶质/%	压力/kPa	温度/K	溶质/%	压力/kPa	温度/K
3.74	8.10	314.39	13.18	6.64	310.94	17.41	6.77	312.42	25.20	6.65	312.22
	11.83	324.17		9.20	317.35		9.44	319.33		9.21	318.14
	14.63	328.02		11.79	321.90		11.82	323.67		11.81	322.88
	16.88	330.49		14.40	325.95		15.14	328.12		14.29	326.64
	19.82	333.75		17.09	329.60		17.36	331.58		17.10	330.39
	22.66	336.32		19.80	332.76		19.98	334.54		19.81	333.85
	25.43	338.98		22.61	335.72		22.75	337.20		22.35	337.11
	29.09	341.85		25.26	338.09		25.53	339.77		25.31	339.08
	31.96	344.12		28.12	340.66		28.27	342.04		30.90	344.71
	37.95	348.07		30.97	342.93		31.01	344.12		33.61	346.69
	40.74	349.75		33.85	344.91		33.95	346.39		36.60	348.27
	44.74	352.02		36.69	346.88		36.95	348.36		40.52	350.83
	48.81	354.09		40.72	349.45		40.91	350.73		44.52	353.20
	52.89	356.07		48.88	353.89		44.74	352.71		48.56	355.08
	56.84	357.94		52.85	355.87		48.98	354.88		52.70	357.05
	61.21	359.72		57.04	357.75		53.10	356.46		56.82	358.83
	65.50	361.50		61.04	359.52		57.22	358.63		61.00	360.51
	69.65	363.08		65.39	361.30		61.41	360.21		65.28	362.19
	74.13	364.66		68.55	362.49		66.60	362.49		68.66	363.57
	78.35	366.14		75.05	364.96		71.45	364.17		75.01	365.84
83.91	367.92	81.75	367.23	78.06	366.44	81.62	368.02				
89.43	369.60	86.11	368.61	84.88	368.61	87.20	369.89				
94.11	371.18	93.08	370.68	92.69	371.08	93.52	371.77				
101.34	373.25	101.31	373.15	101.31	373.55	101.29	374.04				
8.55	6.73	311.73	15.73	7.49	315.38	21.38	6.47	311.33	29.00	6.45	313.80
	9.30	317.85		9.30	319.72		9.20	318.34		9.00	319.43
	11.88	322.79		12.23	324.17		11.85	323.58		11.59	326.24
	14.45	326.54		15.38	328.61		14.43	327.53		16.89	332.46
	17.06	330.00		17.90	331.67		17.03	331.18		19.35	334.93
	19.76	333.16		20.55	334.54		19.72	334.54		22.28	338.98
	22.57	336.02		23.97	337.90		22.43	337.40		25.03	340.56
	25.42	338.59		26.65	340.17		25.32	340.07		28.02	343.13
	29.05	341.65		29.34	342.34		28.14	342.54		30.70	345.50
	31.82	343.72		32.06	344.32		30.74	344.61		33.75	348.07
	34.67	345.70		34.94	346.29		33.87	346.69		36.67	348.96
	37.74	347.67		41.80	350.54		36.70	348.56		40.21	351.23
	41.70	350.14		45.28	352.51		40.71	350.93		44.54	353.40
	45.52	352.31		49.90	354.88		44.61	353.20		48.62	355.47
	49.64	354.39		53.81	356.76		48.75	355.28		52.73	357.45
	53.91	356.46		58.01	358.63		56.89	358.83		56.77	359.42
	57.96	358.34		62.42	360.51		61.08	360.51		61.00	361.20
	63.34	360.12		66.56	362.09		64.48	362.09		65.05	362.78
	66.51	361.80		72.03	364.17		68.72	363.38		69.28	364.46
	73.07	364.17		78.43	366.44		75.21	365.75		75.93	366.83
79.39	366.44	85.18	368.71	80.62	367.62	81.43	368.71				
87.55	368.71	89.59	369.99	86.29	369.40	87.54	370.58				
92.52	370.49	96.82	372.16	93.04	371.47	93.35	372.16				
101.31	373.15	101.27	373.45	101.27	373.45	101.34	374.44				

续表 1

溶质/%	压力/kPa	温度/K	溶质/%	压力/kPa	温度/K	溶质/%	压力/kPa	温度/K
35.61	6.69	314.98	39.98	6.96	312.02	45.91	6.54	312.61
	9.37	320.61		10.50	320.02		9.29	319.03
	11.53	324.37		12.21	323.18		11.85	323.77
	14.33	328.42		14.12	326.14		14.44	327.82
	17.10	331.97		16.85	329.90		16.93	331.18
	19.29	334.44		19.25	334.04		19.77	334.54
	22.13	337.30		25.19	339.48		22.43	337.30
	25.16	340.07		27.97	341.94		25.23	339.97
	30.85	344.61		30.98	344.02		28.05	342.44
	33.77	346.59		34.17	346.39		30.69	344.81
	37.04	348.76		36.73	348.17		33.87	346.88
	39.63	350.44		40.35	350.54		36.79	348.86
	43.22	352.41		44.22	352.71		40.72	351.33
	47.27	354.59		48.66	355.08		44.79	353.70
	51.32	356.56		52.77	357.55		48.74	355.77
	55.67	358.54		56.87	359.72		52.96	357.84
	59.83	360.41		61.11	361.60		57.03	359.52
	64.09	362.09		65.48	363.47		62.12	362.29
	68.39	363.77		69.75	365.05		69.84	365.25
	74.90	366.14		76.29	367.52		76.22	367.33
	81.59	368.41		83.02	369.70		81.92	369.30
	88.31	370.58		88.32	371.37		87.54	371.18
	93.83	372.56		94.13	372.95		92.14	372.26
	101.34	374.73		101.31	375.13		101.31	375.32

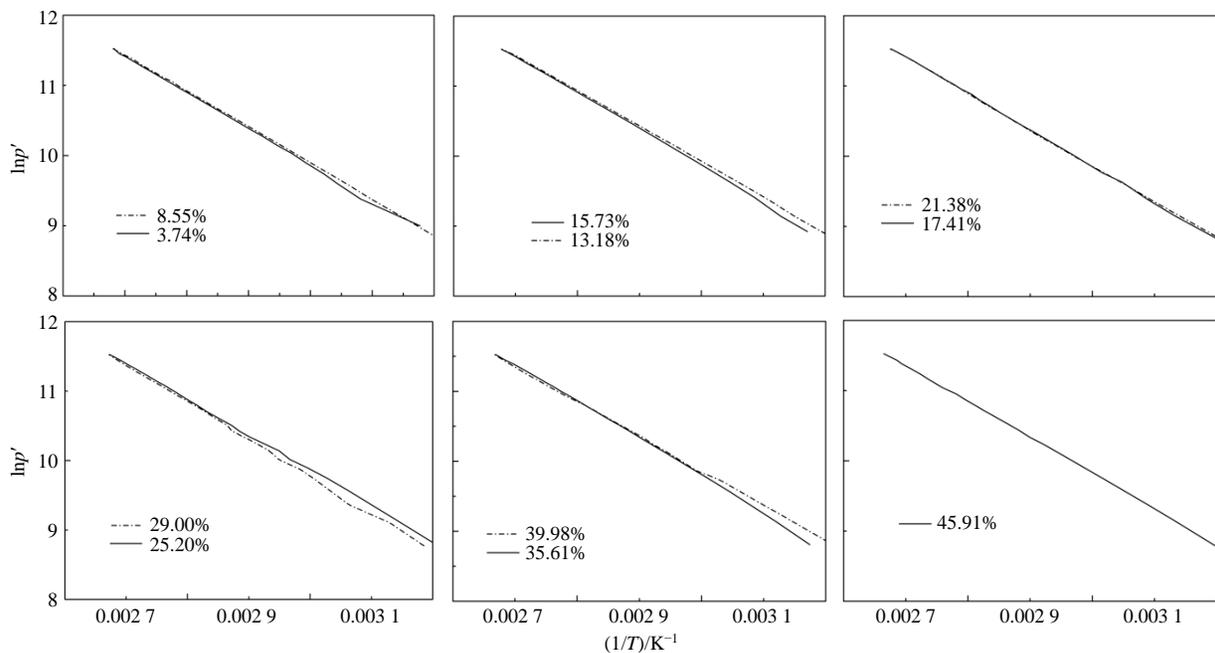


图 3 不同溶质质量分数条件下  $\ln p'-1/T$  函数关系示意图

Fig. 3 Functional relationship between  $\ln p'$  and  $1/T$  at varied concentrations of licorice solution

性与稳定性重要手段。在本动态仿真过程中，首先以 0.37 GJ/h 加热功率条件下，以 200 kg/h 处理量通入甘草溶液至图 2 VAP 中的溶液溶质质量分数达到

13% 左右为止，然后改变加热功率，以此来考察图 2 的动态系统在此条件下自适应的动态调节过程，如图 4、5 所示。图 4 为进料速率的调整过程，其中

表 2 不同质量分数下甘草溶液  $\Delta H_m$

Table 2 Value of latent heat of vaporization at varied concentrations of liquorice solution

溶质/%	$\Delta H_m/$ (kJ·kg <sup>-1</sup> )	$r^2$	溶质/%	$\Delta H_m/$ (kJ·kg <sup>-1</sup> )	$r^2$
3.74	2 395	0.999 2	25.20	2 353	0.999 8
8.55	2 372	0.999 9	29.00	2 485	0.999 3
13.18	2 344	0.999 9	35.61	2 455	0.999 3
15.73	2 420	0.999 4	39.98	2 283	0.999 7
17.41	2 399	0.999 9	45.91	2 351	0.999 8
21.38	2 375	0.999 8			

纵坐标以式 (3) 来计算; 图 5 为液面的调整过程, 其中纵坐标以式 (4) 来计算。

$$f=(M_t/M_0-1) \quad (3)$$

$f$  为振幅,  $M_t$  为第  $t$  时刻的进料速率,  $M_0$  为设备稳定后进料速率

$$f=(H_t/1.25-1) \quad (4)$$

$H_t$  为第  $t$  时刻液面深度

从图 4、5 中可以看出, 在不同生产压力的条件下, 随着加热功率改变, 系统主要工艺参数都随之发生了改变。在控制调节机制的作用下, 进料速率和液面在经历震荡后, 其振幅随着时间的推进趋于

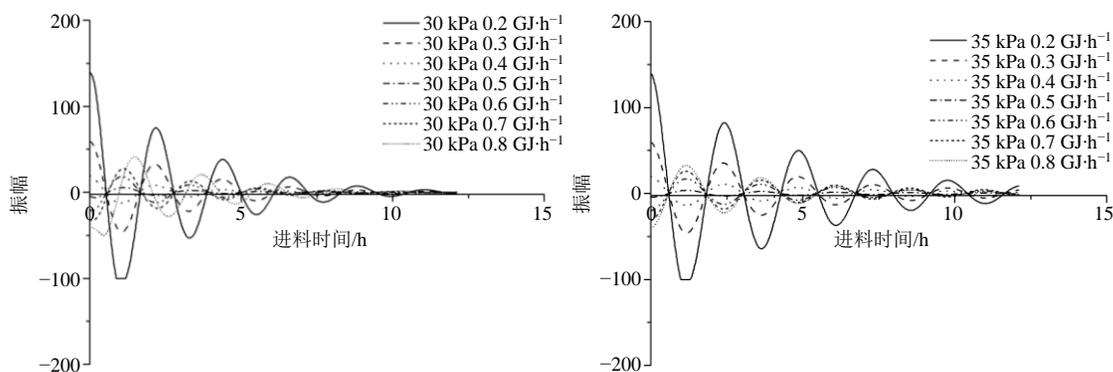


图 4 不同压力条件下加热功率改变后进料速率波动过程

Fig. 4 Trend of feed rate changed by heating power under different pressures

稳定, 直至浓缩过程的结束。在加热功率输入从 50%~200% 调节过程中, 甘草浓缩过程动态仿真仍然能回到稳定生产的状态, 这说明该系统的鲁棒性较好, 计算模型可靠。

如图 4、2 所示, 根据各个计算过程统计其系统物流质量, 可以看出 GAS 处排出水蒸气中甘草溶质含量为零, 进料溶质全部都存留在 VAP 中, 进料溶质时间累积的总质量基本等于 VAP 中溶质总质量, GAS 处水蒸气时间累积排放质量与 VAP 的溶剂质量之和基本等于进料溶剂的时间累积的总质量, 该动态系统的物料基本守恒, 其基本工艺情况与实际工业生产情况相符。这说明本动态模拟仿真结果基本是可靠的。

### 3.4 加热功率对其浓缩过程的影响

从图 4、5 可以看出, 在中药浓缩过程中, 其设备加热功率是关键参数, 其直接决定了溶液溶剂蒸发速率。根据相关理论可知, 这两者间呈正向对应关系。首先以气压 20.0 kPa, 且加热功率为 0.4 GJ/h 条件为例来分析和讨论通过动态模拟仿真计算得到的甘草水提液浓缩蒸发过程, 如图 6 所示。

如图 6 所示, 在气压 20.0 kPa, 加热功率为 0.4 GJ/h 的稳定条件下, 通过动态模拟仿真制备了体积为 0.98 m<sup>3</sup>, 溶质质量分数为 31% 的甘草浓缩液, 其浓缩时间约为 62 h。从图 6 可以看出, 在甘草水提液浓缩过程中, 当操作工艺条件稳定时, 其溶质质量分数随生产时间呈现出线性的增长趋势。以浓缩液最终质量分数与时间相除, 即可得到该操作工艺条件下的溶质浓缩速度, 其计算过程如式 (5) 所示。

$$v_c=c_1/t \quad (5)$$

$v_c$  为溶质浓缩速度,  $c_1$  为浓缩停止时浓缩液溶质质量分数,  $t$  为浓缩时间

基于各个操作工艺条件 (气压为 10.0~35.0 kPa) 下的仿真计算结果, 都可以发现其浓缩过程的溶质质量分数随时间增加都呈现线性过程。因此, 根据式 (5) 计算其所对应的溶质浓缩速度, 如图 7 所示。根据式 (5) 的计算表明, 不同气压下溶质浓缩速度较为接近, 因此图 7 仅对 10.0、20.0、30.0 kPa 的溶质浓缩速度进行分析。

如图 7 所示, 溶质浓缩速度受到加热功率影响较大, 受到气压的影响较小。在中药浓缩过程中设

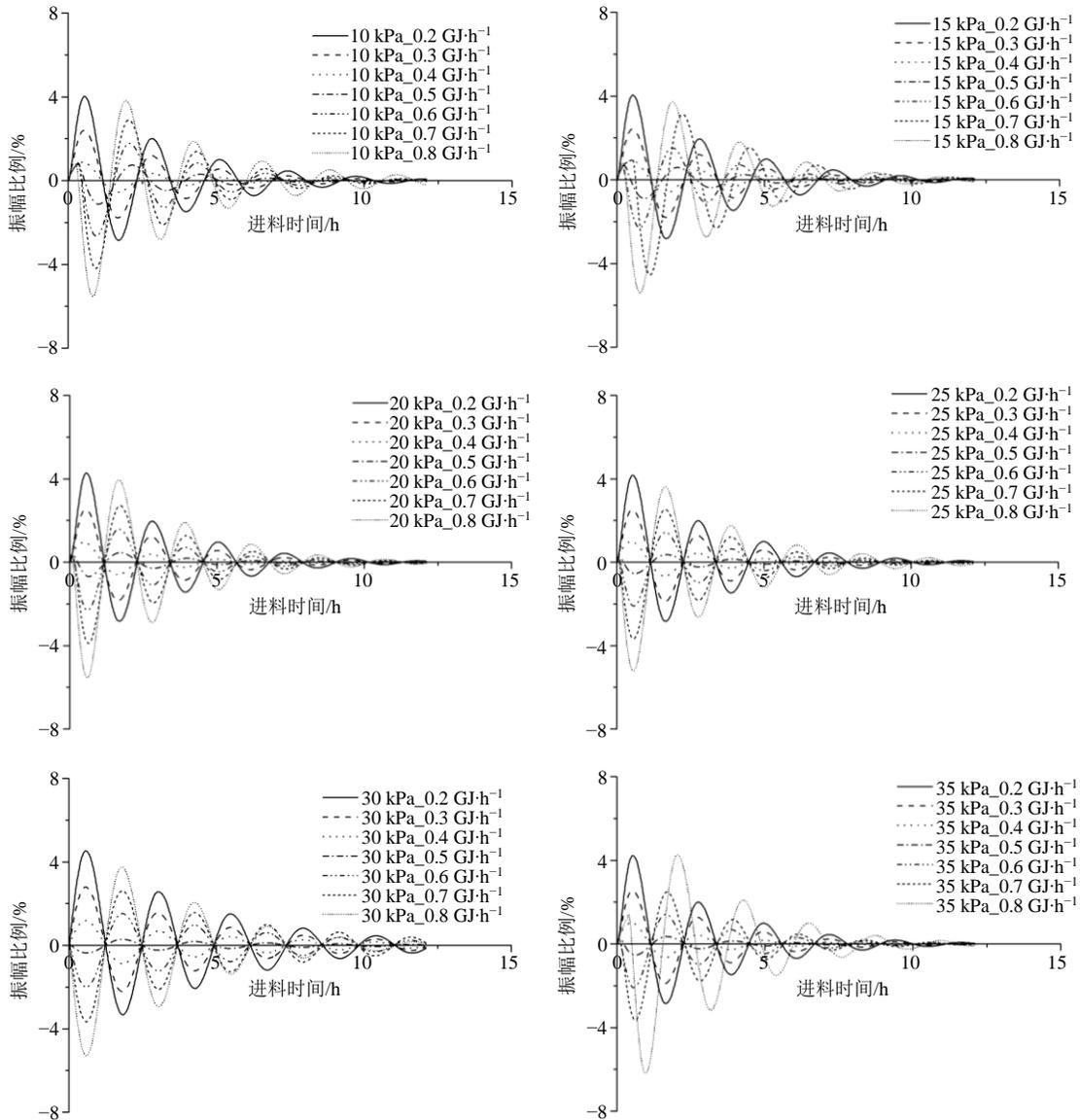


图 5 不同压力条件下加热功率改变后液面深度波动过程

Fig. 5 Depth of liquid changed by heating power under different pressures

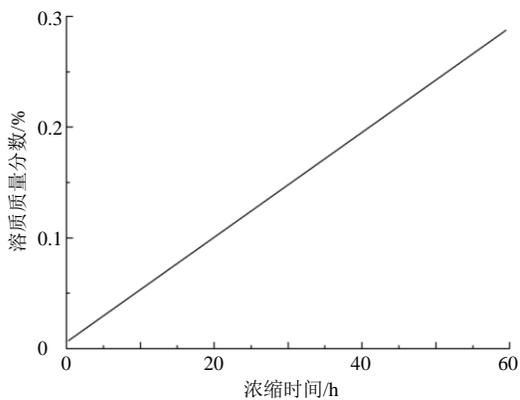


图 6 气压 20.0 kPa 加热功率为 0.4 GJ/h 条件下甘草水提液浓缩过程

Fig. 6 Diagram of licorice solution concentration process under heating power of 0.4 GJ/h at 20.0 kPa

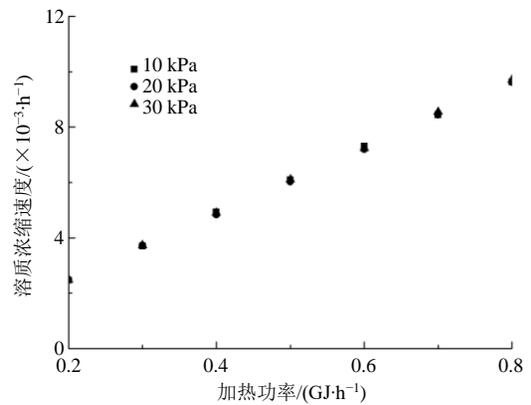


图 7 不同压力条件下溶质浓缩速度随加热功率变化趋势

Fig. 7 Varied concentration rate of licorice solution changed by heating power under different pressures

备内的溶质质量分数随持续的进料而增加，过多的溶剂则通过蒸发的方式排出系统外，因此其在单位时间（平均 1 h）内溶质浓缩速度可由式（6）计算。

$$v_c = Wc_0 / (H + W - M) \quad (6)$$

$v_c$  为单位时间溶质浓缩速度， $W$  为进料速率， $H$  为蒸发罐已有溶液质量， $M$  为蒸发速率

根据相关理论可知，当 H0T 的加热功率发生改变时，对蒸发设备中溶液溶剂  $M$  造成影响。从式（6）可以看出，当  $M$  发生变化时，通过影响蒸发罐中的溶液质量改变其液位。由图 2 可知，系统通过 IN\_PC 来根据液面对 IN 进料速率进行反向调整。根据工业现场经验可知，当液位过高造成设备故障，甚至事故；当液位过低时，会中断 H0T 与 VAP 间的热流循环，停止蒸发。因此，在液位稳定在一定范围条件下，设备加热功率增加， $M$  增加， $W$  亦会增加，反之亦然。通过式（6）可知，设备加热功率与溶质浓缩速度是正相关关系。而 VAP 中的蒸汽气压可以如式（7）所示进行计算。

$$p = (M + M_0 - M')RT / 18.02V \quad (7)$$

$p$  为 VAP 的气压， $M_0$  为 VAP 内已有的蒸汽质量， $M'$  为 GAS 抽走的蒸汽质量速率， $V$  为容器内蒸汽容积

结合图 2 可以看出，系统通过 VAP\_PC 来调节 VAP 内的气压，使之维持在设定的范围内。当  $M$  增加时， $M'$  会通过 VAP\_PC 控制而增加，反之亦然。根据工业现场经验可知，当  $M'$  不随  $M$  变化时，如式（7）所示，设备内气压就会发生变化，无论升高还是降低都会引起生产事故。因此，当 VAP\_PC 正常维持系统内气压时， $M = M'$  溶质浓缩速度从宏观上与设备的气压无关，而只表现为加热功率与进料速率函数。

### 3.5 进料量对浓缩过程的影响

从图 7 可知，在浓缩设备稳定生产过程中，液面与气压都应稳定在一定的范围内。此时如式（6）所示，单位时间内的进料体积应等于该时间内的溶液蒸发体积。根据实验测量发现，甘草水提液的密度基本和水一致。因此，在维持正常生产条件下，单位时间内的进料质量应与水蒸气蒸发质量相等（ $W = M$ ）。根据经典热力学理论可知，当环境中气压稳定时，设备加热功率与其水提液进料速率应在相关函数方程，如式（8）所示。

$$Q = C_m M \Delta T + \Delta H_m M \quad (8)$$

$C_m$  为溶液比热

式（8）中， $C_m M \Delta T$ ，用以表示将料液加热至

沸腾时升温所需的能量； $\Delta H_m M$ ，用以表示的溶剂（水）从液态至气态相变过程中所需要的能量。结合气压 20.0 kPa 条件，不同加热功率与浓缩设备稳定后的甘草水提液进料速率的对应关系进行分析，如图 8 所示。当浓缩设备工作稳定后，其所需的进料速率与对应的加热功率间呈现出线性关系，对其进行拟合得到式（9）。

$$Q = 2\,329.292 M + 2\,726.67 \quad (9)$$

$Q$  为加热功率（kJ/h）， $M$  为进料速率（kg/h）

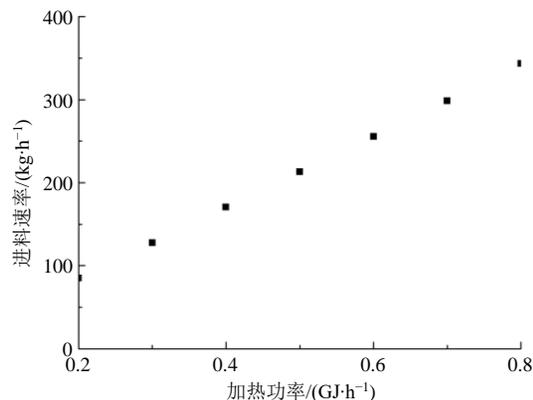


图 8 不同加热功率条件下浓缩设备稳定工作后所需甘草水提液进料速率

Fig. 8 Trend of changing liquorice water extract feed rate under different heating power

对比式（8）和（9）可以看出，式（9）中 2 726.67 kJ/h 实质是式（8）中的  $C_m M \Delta T$ ；而式（9）中 2 329.292  $M$  则对应的是式（8）中  $\Delta H_m M$ ，其中，2 329.292 即为水的平均摩尔相变热。因此可从图 8 中看出，一方面，该动态仿真过程基本符合相关理论计算过程的；另一方面，也可以得出结论浓缩设备进料速率与其加热功率间的是线性对应关系。根据表 1 可知，不同压力条件下，其溶液沸点存在差异，此时  $C_m M \Delta T$  会随设备内压力不同而有所不同。在图 8 的基础上，分别计算不同压力条件下浓缩设备进料速率随加热功率的变化趋势，如图 9 所示。在图 9 中，为了更好地表现压力对系统带来的影响，以图 8 在各个功率点的进料速率为基准，用其他压力计算结果进行相减。

如图 9 所示，在相同的加热功率条件下，进料速率随着压力的增加而逐渐降低。结合式（8）和表 2 可知，随着溶液内溶质质量分数的增加，其沸点温度逐渐上升，且随着压力的增加，此种升温趋势就愈发的明显。因此，如式（8）所示，设备内压力越高，其溶液升温所需能量越多；当加热功率保持

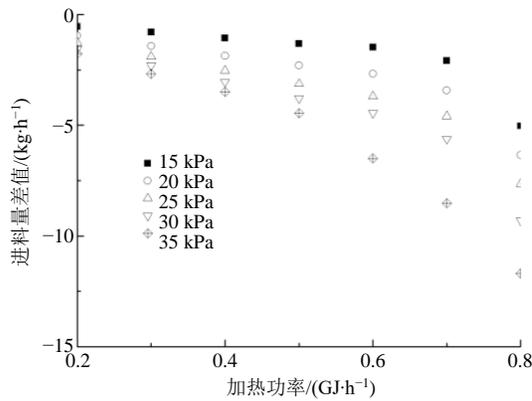


图 9 不同压力条件下进料速率与加热功率变化趋势

Fig. 9 Trend of feed rate changed by heating power under different pressures

不变时，其相变能量相对降低，甘草溶液的溶剂蒸发浓缩速率有所降低，进料速率也随之有所下降。但如图 7 所示，此种随着压力变化所带来的进料速率的变化相对较小，即使是最大的降幅也小于 5%。因此，从宏观上说，当设备处于稳定工作状态时，不同压力条件下的溶液浓缩过程较为近似的。

从图 9 可以看出，决定浓缩设备工作状态的主要参数是其加热功率，则将式 (8) 代入式 (6)，得式 (10)。

$$v_c = (Q - C_m M \Delta T) c_0 / H \Delta H_m \quad (10)$$

忽略  $C_m M \Delta T$  对于函数的影响，将式 (10) 代入式 (5)，即可得到浓缩时间与加热功率函数，即式 (11) 所示。

$$t = 2329 c_1 H c_0 Q \quad (11)$$

从式 (11) 可以看出，浓缩操作时间与其加热功率呈现反比例的变化趋势。以最终溶质质量分数为 30%，罐中浓缩溶液质量为 500 kg，初始进料溶质质量分数为 3% 的理想浓缩状态为例进行分析，如图 10 所示。

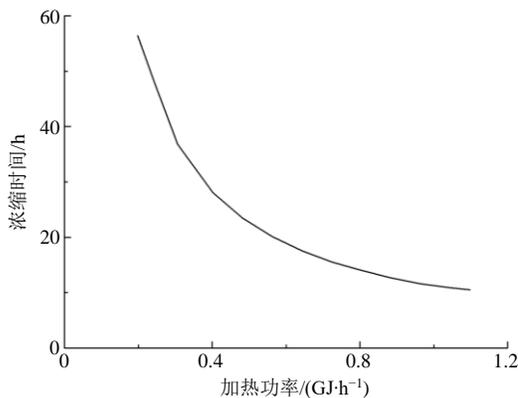


图 10 不同加热功率所对应加热时间

Fig.10 Trend of time changed by heating power

从图 10 中可看出，随着加热功率的增加，浓缩时间是逐渐降低的，但是随着功率的持续增加，浓缩时间的降低趋势是逐渐下降，并逐渐趋于水平。这说明加热功率不能无限增加的，必须从生产成本角度入手，选择可以接受的加热功率与对应的加热时间；过分的投入热功率并不能带来等比例的浓缩时间降低的回报。

#### 4 结论

本实验以甘草提取液浓缩过程为研究对象，通过动态法测定，得到了不同浓度下甘草溶液沸点-饱和蒸汽压的对应关系等数据，然后在其基础上，通过 NRTL 理论模型拟合得到了甘草溶液随其溶质质量分数变化过程的汽液相间传质活度系数参数。并在此基础上，重现了甘草水提液在外热式蒸发器中加热浓缩过程仿真。根据动态过程的仿真模拟探讨了加热功率、进料速率以及真空度等工艺参数对该溶液在外热式浓缩设备中的浓缩蒸发过程的影响，并构建了其浓缩时间与加热功率的函数方程，理论预测加热功率不能无限增加，必须从生产成本角度出发，选择适宜的加热功率，过分地增大加热功率并不能等比例的缩短浓缩时间。一方面，该研究在理论上丰富了化工热力学研究，也填补了该方面研究的数据空白。另一方面，其为甘草浓缩控制提供了工艺优化和理论设计基础，同时为该类型中药的动态仿真模拟研究提供了数据支持。

#### 参考文献

- [1] 宋杰贤, 葛发欢. 中药双效节能浓缩器的自动化控制 [J]. 中药材, 2007, 30(10): 1326-1329.
- [2] 刘明言, 余根, 王红. 中药提取液浓缩新工艺和新技术进展 [J]. 中国畜牧兽医文摘, 2006, 31(6): 184-187.
- [3] 李宏伟, 李宏亮. 中药提取中真空浓缩设备的自动化研究 [J]. 今日科苑, 2007(12): 120.
- [4] 陈远琪, 李胜勇. 中药浓缩工艺分析与控制系统设计 [J]. 机械与电子, 2012, 34(6): 31-34.
- [5] 张立国, 朱静, 倪力军. 中药提取和浓缩过程的理论模型及控制策略 [J]. 天津大学学报: 自然科学与工程技术版, 2007, 40(12): 1490-1494.
- [6] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [7] 于洋, 司梦兰, 高雪地, 等. MVR 技术在中药浓缩过程中节能优化的仿真研究 [J]. 中国医药工业杂志, 2017, 48(11): 1610-1616.
- [8] 于洋, 侯一哲, 余河水, 等. 甘草酸溶液浓缩过程中浓度-沸点-饱和蒸汽压三者关系研究 [J]. 中草药,

- 2018, 49(1): 142-150.
- [9] 于洋, 所同川, 李正, 等. 一种中药提取液动态沸点#饱和蒸汽压测定仪: 中国, CN107436273A [P]. 2017-12-05.
- [10] 鲍祁, 崔志娉, 高大泉, 等. 含盐异丙醇溶液饱和蒸汽压的测定和关联 [J]. 化工学报, 1990(3): 382-385.
- [11] 上海化工学院化学工程专业, 上海石油化学研究所. 醋酸-水-醋酸乙烯酯三元系气液平衡的研究——I. 液相完全互溶区 [J]. 化学学报, 1976, 67(2): 79-93.
- [12] Wang H X, Suo T C, Wu X L, *et al.* Near infrared spectroscopy based monitoring of extraction processes of raw material with the help of dynamic predictive modeling [J]. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc*, 2017, 192: 222-227.
- [13] Suo T C, Wang H X, Shi X J, *et al.* Combining near infrared spectroscopy with predictive model and expertise to monitor herb extraction processes [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2018, 148: 214-223.
- [14] 李薇, 宋新波, 孙成荣, 等. 三个不同品种甘草多糖的含量测定 [J]. 天津中医药, 2013, 30(1): 47-49.
- [15] 伍振峰, 罗晶, 万娜, 等. 中药减压提取沸点与饱和蒸汽压关系影响因素研究 [J]. 中草药, 2016, 47(23): 4166-4172.
- [16] 金珊, 孙杰, 金申. 对氨基苯酚-乙醇/水复合溶剂体系饱和蒸汽压的测定和关联 [J]. 石化技术与应用, 2011, 29(6): 513-515.