

# 抗生素菌渣热处理技术综述

刘永伟

天元康宇(天津)环保科技股份有限公司

DOI:10.32629/eep.v3i7.876

**[摘要]** 抗生素菌渣的处理处置技术主要包括: 焚烧、肥料化、饲料化、填埋、资源化等。考虑到菌渣中残留抗生素对生态环境的影响, 肥料化、饲料化的处置方式已受到广泛限制。焚烧技术被普遍认为是一种无害化最彻底的热处理技术, 其它热处理技术还有热解、等离子、超临界技术等。本文对包括焚烧在内的热处理技术进行了归纳总结, 并对抗生素菌渣处理处置技术的发展趋势进行了展望。

**[关键词]** 抗生素菌渣; 热处理; 无害化

**中图分类号:** Q958.1 **文献标识码:** A

我国是抗生素原料药生产大国, 据统计, 2009年我国抗生素产量达到14.7万t, 占全球市场总量的70%以上。据统计, 2019年我国的抗生素菌渣产量在200万吨以上。抗生素菌渣产生量大、处理难度大。早在2002年, 国家已明令禁止将抗生素菌渣作为蛋白饲料原料和动物饲料药用添加剂。当前, 发酵类抗生素企业的菌渣的处理问题十分严峻, 其合理、安全、低成本处置是目前制药企业亟待解决的难题。

## 1 抗生素菌渣

### 1.1 来源及特点

抗生素菌渣属于化学药品原料药生产过程中的培养基废物, 每生产1吨抗生素产生8~10吨的湿菌渣。一个中等规模的抗生素生产企业, 一年的抗生素菌渣产量在6万吨左右。

抗生素菌渣具有含水率高、干基有机质含量高的特点。菌渣的含水率一般在79%~90%, 表现性状与污泥相似, 极易变质发臭。菌渣干基中的粗蛋白含量为30%~40%、粗脂肪含量为10%~20%, 还有部分代谢中间产物、有机溶媒、钙、镁、微量元素和少量残留的抗生素。

通过对石家庄某药企产生的六种抗生素菌渣进行理化分析<sup>[1]</sup>(见表1、表2), 菌渣的含碳量最高可达到48%, 六种菌渣干基热值均值为18.7MJ/kg, 小于标准煤的燃烧热值29.26MJ/kg, 大于褐煤的热

表1 菌渣干基工业分析和元素分析

抗生素菌渣种类	工业分析(%)				元素分析(%)				
	水份M	挥发分A	灰分V	固定碳FC	C	H	N	S	O
链霉素	2.34	83.16	12.76	1.74	38.02	5.88	38.29	5.31	0.27
杆菌肽	2.26	88.72	6.86	2.16	44.17	6.67	31.78	6.37	0.57
林可霉素	2.01	84.87	10.03	3.09	42.07	6.30	33.23	7.94	0.85
青霉素	2.50	86.40	8.29	2.81	43.59	7.32	30.45	9.24	1.08
头孢菌素C	2.05	89.75	6.21	1.99	48.33	7.43	28.90	8.47	1.34
土霉素	1.7	74.49	10.89	12.92	44.71	5.04	30.71	7.81	0.51

值8.38~16.76 MJ/kg, 菌渣干基有机质含量高的特点, 决定了其适用于热处理技术。

表2 抗生素菌渣热值

抗生素菌渣种类	干基高位热值 (MJ/kg)	湿基高位热值 (MJ/kg)
链霉素菌渣	14.76	0.78
杆菌肽菌渣	19.50	1.85
林可霉素菌渣	18.38	3.05
青霉素菌渣	20.16	4.11
头孢菌素C菌渣	22.07	1.63
土霉素菌渣	17.48	1.61

### 1.2 危害性

2002年, 国家将抗生素菌渣列入《禁止在饲料和动物印用水中使用的药物品种目录》。2008年, 抗生素菌渣首次被列入《国家危险废物名录》, 属于HW02医药废物。2016年, 修订后的《国家危险废物名录》, 抗生素菌渣仍列入其中。

湿菌渣含有残留抗生素及代谢中间产物, 其中抗生素含量0.2%~0.6%。如不能及时处置或处置不当, 会造成

大气、水及土壤环境污染, 加剧细菌的耐药性, 会对生态环境以及人体健康产生潜在的危害。

## 2 热处理技术

### 2.1 焚烧技术

技术原理: 焚烧技术是一种高温热处理技术, 废物在800~1200℃的焚烧炉内进行氧化燃烧, 被氧化或热解为小分子有机物或CO<sub>2</sub>, 是一种可同时实现废物无害化、减量化和资源化的处理处置技术。

欧美国家对于制药行业产生的固体废物多采用焚烧方法进行处置<sup>[2]</sup>。我国华药集团、石药集团等大型制药企业也建设了抗生素菌渣焚烧处理装置。焚烧能在短时间大规模减少抗生素菌渣的总量, 菌渣的体积可降至原来体积的5%以下, 同时消除其中多种有害物质, 并回收热量。

### 2.2 热解技术

技术原理: 在无氧或缺氧的高温条

件下,使菌渣中的大分子有机物裂解为可燃性小分子气体( $H_2$ 、 $CH_4$ 和 $CO$ 等)、液态的甲醇、丙酮、乙酸、焦油、溶剂油和固定碳(焦炭、炭黑)等。

热解最早应用于煤的干馏,后逐渐被应用于有机固体废弃物的处理中<sup>[3]</sup>。我国热解技术的研究起步较晚,大多停留在实验室阶。国内一些科研院所,如广州能源研究所生物质能研究中心、浙江大学、东北林业大学等,正在研究城市污泥、生活垃圾、秸秆等生物质的热解气化技术,均取得了较好的效果。由于抗生素菌渣与城市污泥特性相近,可以采用相同的处理技术,但仍属于前期研究。

### 2.3 等离子技术

技术原理:等离子是继固态、液态、气态之后的物质第四态,当外加电压达到气体的放电电压时,气体被击穿,产生电子、各种离子、原子核自由基在内的混合物。利用等离子体炬产生的高温、高反应活性的等离子体,将废物迅速分解破坏,有机物热解气化为可燃的小分子气态物质( $CO$ 、 $H_2$ )等,无机物被高温熔融后转为无害的玻璃体炉渣。

中科院合肥物质科学研究院课题组研究表明<sup>[4]</sup>:使用低温等离子体技术,可高效快速地降解医疗废水中的诺氟沙星、土霉素等抗生素残留。以抗菌药品诺氟沙星为例:利用等离子体产生的臭氧可以对诺氟沙星产生脱氟反应,导致诺氟沙星中的羧基团和喹诺酮基团断裂。

2017年,山东鲁抗在邹城新建抗生素菌渣等固废资源化利用项目,项目首次采用等离子气化炉处理抗生素菌渣。

### 2.4 电子束技术

技术原理:采用电子束对抗生素菌渣进行辐照处理,其中电子束直接作用于抗生素分子和/或抗生素基因,破坏其结构,同时大部分电子束与抗生素菌渣中的水分子作用,产生羟基自由基( $\cdot OH$ )、过氧化氢( $H_2O_2$ )等强氧化粒子,同时产生几乎等量的水合电子( $eaq^-$ )和氢原子( $H\cdot$ )等强还原粒子,利用自由粒

子破坏抗生素的结构和抗生素抗性基因,同时实现杀菌消毒、除臭与絮体破解的目的。

2019年,中广核首次采用电子束无害化处理抗生素菌渣,这是工业电子加速器首次在医药行业的应用。电子束技术可有效去除抗生素残留,实现无害化处理。同时,能保留抗生素菌渣中的有机物、氮、磷等营养物质,实现废物资源化再利用。

### 2.5 超临界技术

技术原理:水的临界点是温度 $374.3^\circ C$ 、压力 $22.05 MPa$ 。当水的温度、压力升高到临界点以上,即为超临界水(SCW),其密度、粘度、电导率、介电常数等基本性能均与普通水有很大差异,表现出类似于非极性有机化合物的性质。

超临界技术可处理液态、半固态、粉末状有机废物及含有持久性难降解有机物质的废物,利用水在温度和压力分别高于水的临界点的状态,形成一种强氧化环境,抗生素菌渣中的污染物和氧发生氧化反应,生成二氧化碳和水,从而实现抗生素菌渣高效转化的技术。该技术具有反应效率高、处理彻底的特点,其中有机质转化率 $\geq 99\%$ 、固相减容率 $> 90\%$ 、灰分中碳含量 $< 2\%$ 、重金属转化为稳定氧化态。

超临界处置抗生素菌渣的落地项目有2个,新奥环保在南京化工园区、廊坊龙河工业园建有超临界氧化处理工业固体废物项目,处理包括抗生素菌渣在内的十七大类危险废物。

### 2.6 其它技术

除了以上技术,市场上还有水热炭化技术、MOD与焚烧联用技术等。

水热炭化技术是指将生物质转化为生物炭为主的化学转化过程。以抗生素菌渣为原料,进行水热反应。条件为 $180\sim 250^\circ C$ 、 $2\sim 10 MPa$ 以及水溶液存在。水热炭化期间经历脱水、脱羧等反应过程,反应后的残渣经HPLC分析,含有甲酸、乙酸、丙酸及丁酸,其中乙酸含量相对较高。

MOD与焚烧联用技术<sup>[5]</sup>,MOD即中温中压氧化干化技术。采用MOD技术对青霉素和头孢菌素抗生素菌渣进行无害化和减量化处理,工艺条件为 $160\sim 200^\circ C$ ,初始压力 $2 MPa$ 。研究表明:处理后菌渣及残液中抗生素残留均未检出,抗生素菌渣热值为 $5174\sim 6313 kJ/kg$ ,满足《城市生活垃圾处理及污染防治技术政策》(建成(2000)12号)中关于进炉垃圾平均低热值的要求。将处理后的抗生素菌渣在 $850^\circ C$ 工况下焚烧,残渣中多环芳烃和抗生素残留均未检出,大多数有机物和残留抗生素被分解。

## 3 结论

(1)热处理是实现抗生素菌渣无害化的有效手段,在处理处置以及资源化利用过程中,要注意抗生素残留污染的风险。

(2)目前抗生素菌渣热处理技术中焚烧仍占主导,热解处于前期研究阶段。近年来兴起的等离子、电子束及超临界技术,由于投资大、运营成本高,落地项目屈指可数。

(3)采用两种或两种以上热处理技术联用,可有效避免抗生素热处理过程中产生的二噁英、烟气超标问题,彻底焚毁残留的抗生素,实现抗生素菌渣无害化。

## [参考文献]

- [1] 邹书娟,王一迪,张均雅,等.抗生素菌渣理化性质分析[J].环境科学与技术,2018,41(S1):47-52.
- [2] 马思路,洪晨,邢奕,等.抗生素菌渣处置方法综述[J].中国资源综合利用,2018,36(012):106-108.
- [3] 赵卫凤,鲍晓磊,张媛,等.河北省发酵类抗生素菌渣处置现状及存在的问题[J].安徽农业科学,2013,41(31):12417-12421.
- [4] 杨帆,张莲.我国抗生素菌渣处置现状及建议[J].科技与创新,2017,(15):86-87.
- [5] 郑向军,王薇,程兴军,等.MOD与焚烧技术联合处置抗生素菌渣的试验研究[J].环境工程技术学报,2018,8(4):406-412.