

三聚甲醛合成系统废液回收技术探讨

张艳 王亮 张亚军

国家能源集团有限责任公司甲醇分公司

DOI: 10.12238/jpm.v6i10.8476

[摘要] 针对三聚甲醛合成过程中废液排放带来的环境污染和资源浪费问题，介绍了一种高效可行的废液回收技术体系。优化反应条件、引入多级分离工艺与催化处理环节，实现了废液中有机物和副产物的高效分离与资源化再利用。该技术在工程中的应用结果显示，显著降低了废液排放量，还提升了三聚甲醛生产的经济效益与环保水平，为化工行业的绿色转型提供了技术支持。

[关键词] 三聚甲醛；废液回收；资源化利用；环保技术；化工清洁生产

Discussion on the recovery technology of waste liquid from formaldehyde synthesis system

Zhang Yan Wang Liang Zhang Yajun

National Energy Group Co., Ltd.

[Abstract] A highly efficient and feasible waste liquid recovery technology system is introduced to address the environmental pollution and resource waste caused by the discharge of waste liquid during the synthesis of formaldehyde. By optimizing reaction conditions, introducing multi-stage separation processes and catalytic treatment steps, efficient separation and resource utilization of organic matter and by-products in waste liquid have been achieved. The application results of this technology in practical engineering have shown a significant reduction in waste liquid emissions, as well as an improvement in the economic benefits and environmental protection level of formaldehyde production, providing technical support for the green transformation of the chemical industry.

[Key words] formaldehyde trimer; Waste liquid recycling; Resource utilization; Environmental protection technology; Chemical clean production

引言：

三聚甲醛作为重要的化工中间体，在生产过程中会产生大量含有有机成分的废液，若处理不当将造成严重的环境负担。传统处理方法存在能耗高、效率低等问题，亟需开发新型绿色回收技术。废液中仍含有可利用的化学物质，合理工艺进行回收，能减少污染，还能提升资源利用率。本研究围绕这一核心问题展开，探索并验证一套系统化的废液回收解决方案，力图在工业可行性与环保标准之间取得平衡。

一、三聚甲醛合成系统废液的特性分析

三聚甲醛合成废液因反应机理复杂，具有高污染性与成分多变性。其在酸性催化、高温及多次洗涤过程中产生，富含未反应甲醛、低聚物、醚类、溶剂残留及酸性催化剂，导致COD高、生物可降解性差，处理难度大。废液具毒性、挥发性与腐蚀性，甲醛易挥发危害健康，低聚物难降解，酸性组分腐蚀设备。成分随批次与工况波动，传统中和、蒸发法难以达标，资源浪费且风险高。亟需建立源头控制、过程分离与末端处理相

结合的分级管理机制。通过色谱、红外等先进分析手段精准识别有机组分，为多级回收与高效处理提供数据支撑，推动废液资源化利用，实现三聚甲醛绿色生产。

二、现有废液处理技术的局限性与挑战

当前三聚甲醛合成废液处理多依赖中和沉淀、蒸发浓缩、生物降解及物理吸附等传统工艺，虽具初步控污效果，但面对日益严格的环保标准和复杂废液组分，局限性显著。中和沉淀仅去除酸性无机物，对甲醛、低聚物等有机污染物无效；蒸发浓缩能耗高，易引发设备腐蚀与 VOCs 逸散，运行成本高且环保风险大。生物法受废液中甲醛毒性、高盐度及 pH 波动影响，微生物活性易受抑制，系统稳定性差，处理效率低，调试周期长，难以满足连续化生产需求。物理吸附与膜分离在小试中有效，但工业化后易因高浓度有机物和杂质导致堵塞、污染，再生困难，材料更换频繁，成本高，连续性差。更关键的是，现有技术多聚焦末端治理，缺乏资源回收能力，造成可再利用的甲醛、低聚醛及中间体浪费。实际上，废液中蕴含可循环组分，若能实现高效分离与转化，将显著降低原料消耗。因此，亟需推动处理体系从单一“污染控制”向“源头减排—过程优化—末端资源化”的集成化、绿色化模式转型，突破技术瓶颈，实现环境与经济效益双赢。

三、高效废液回收系统的工艺设计与优化

高效废液回收系统的构建应以三聚甲醛合成废液的多组分特性为基础，工艺耦合与系统集成，实现污染物的高效去除与有用物质的回收再利用。在设计阶段，需综合考虑废液中有机组分的极性、挥发性、沸点差异等物理化学参数，采用分级处理策略以提升整体分离效率。采用多效蒸发与精馏组合技术，可以在不同温度和真空条件下分离出未反应的甲醛、低聚物及轻质副产物，而对残留催化剂与重组分，则可引入反萃取与离子交换等深度净化工艺，提高后续处理系统的适应性与稳定性。

在工艺优化方面，强化传质与传热效果是提升系统运行效率的关键。引入薄膜蒸发器和高效塔板结构，在保证处理能力时减少能耗和热损失。废液在进入主体分离系统前应设有预处理单元，包括 pH 调节、悬浮物过滤和热交换回收，以降低系

统负荷并延长设备寿命。部分高价值有机物，如二聚醛与轻质醚类，可采用溶剂萃取与分子筛吸附联用技术加以回收，实现经济价值与环保效益的双重提升。整个系统应实现自动化控制，实时监测关键参数如 COD、流量与温度，以确保长期稳定运行并及时调整工况响应负荷变化。

实际应用中，工艺系统的模块化设计能够适应不同规模与工况的三聚甲醛生产线。在试点项目中，对比传统处理方式，新型回收系统显著降低了废液排放总量，还实现了目标组分 80% 以上的回收率，大幅提升资源利用效率。在经济层面，回收物质可重新用于合成环节或作为工业原料销售，增强了企业的经济抗压能力。在环保层面，系统的集成处理能力符合国家最新化工排放标准，为推动清洁生产与绿色制造提供了技术支撑。

四、工程应用实例与运行效果评估

在某年产 3 万吨三聚甲醛的化工企业中，针对其合成工艺中高负荷、高污染废液排放问题，建设并投运了一套高效废液回收系统。该系统依据废液成分复杂、变化频繁的特点，采用了多级分离与资源化再利用相结合的技术路径，形成了“预处理—多效蒸发—减压精馏—深度净化—回用”的闭环工艺链。在预处理阶段设置精密过滤与动态 pH 调节装置，有效去除悬浮物与调节酸碱度，确保进入主处理系统的废液稳定性。在分离阶段引入双效蒸发与阶梯式减压塔，利用不同组分的沸点差完成有机物分级提取，而在末端则吸附与催化氧化耦合工艺进一步降低 COD 水平，确保排放达标。

在运行效果方面，该系统投运后表现出良好的稳定性与高效性。原废液中 COD 含量普遍在 45000 mg/L 以上，经过处理后可稳定控制在 1000 mg/L 以下，部分阶段性排放甚至优于《合成树脂工业污染物排放标准》中的一级标准。系统运行后，每吨废液平均可回收甲醛及低聚物约 12 公斤，回收物质纯度达 95% 以上，可直接返回三聚甲醛合成反应体系使用，有效替代原始原料消耗。废液中醚类与重组分经精馏分离后可作为溶剂外售，增强了废液处理的经济附加值。系统采用智能化控制平台进行全流程监控，在液位、温度、压力等关键参数上具备预警与自动调节功能，极大降低了操作强度和管理成本。

工程应用的成功运行也为该企业带来了显著的经济与环境收益。废液总排放量较改造前下降了约 65%，年均节省处理费用及原料回收价值超过 300 万元，设备运行维护费用保持在可控范围内，具备较高的投资回报率。在环保方面，处理系统的稳定运行有效避免了 VOCs 无组织排放和高浓度有机废液对周边水体的污染，获得当地环保部门认可并绿色制造体系认证。该案例表明，高效废液回收系统在三聚甲醛工业中的工程化应用具有良好实践基础和推广价值，为化工园区内其他有机合成装置的废液资源化处理提供了可复制的技术路径。

五、废液回收技术的推广前景与发展建议

在国家“双碳”战略与绿色制造政策的推动下，三聚甲醛合成系统中废液回收技术展现出广阔的推广前景。当前多数化工企业面临环保压力不断加剧、排放标准日趋严格的局面，而传统的废液处理方式已难以满足法规和市场的双重要求。高效废液回收系统多级分离、资源再利用与末端达标排放的有机融合，实现了污染物的削减，更有效挖掘了废液中的可利用组分，为企业带来了环保与经济双重收益。这一技术体系在应对多组分、高浓度、高挥发性有机废液方面具有显著优势，尤其适用于反应路径长、副产物复杂的有机合成工艺。其灵活的工艺配置和可定制的分选模块，能够有效适配多变的工业废液特性，在精细化工、合成树脂、高性能材料等多个领域均可实现高效资源化处理，显著提升废液管理水平与环境治理能力，具备良好的产业化推广前景与复制价值。

在未来发展中，应进一步推进废液回收技术的标准化与模块化，以适应不同产能和原料路线下的多样化工况。技术集成方面，可以引入膜分离、超临界萃取、等离子体处理等先进工艺，与传统蒸馏与吸附技术形成协同作用，提升系统运行的能效比和回收率。数据驱动也是未来优化的重要方向，借助工业互联网与人工智能算法构建的智能控制系统，可实现对废液成分的实时监测与动态调整处理策略，使工艺运行更具弹性和自适应能力。应加强关键设备与核心材料的国产化攻关，降低系统构建成本，提高技术可及性和推广效率。政策层面，建议出台专项支持措施，对废液回收设备的研发应用、示范项目建设给予财政补贴或税收减免，引导企业加快废液资源

化改造步伐。

面对全球化工业产业向清洁、高效、循环方向转型的趋势，三聚甲醛废液回收技术的深化应用将限于单一工厂层面的环保合规，更是化工行业绿色竞争力的重要体现。建立废液回收行业标准与评价体系，可推动整个行业朝规范化、透明化方向发展，避免劣质低效处理技术扰乱市场。鼓励高校、科研机构与企业联合攻关关键技术，构建产学研用协同创新机制，加速成果转化与技术落地。在全国范围内推广废液回收技术，有助于提升化工行业整体的环保水平，也将为我国在全球绿色制造领域抢占先机提供有力支撑。该技术未来的发展方向应更加注重绿色理念、经济可行性与技术稳定性的统一，成为推动化工过程可持续发展的核心支点。

结语：

本文围绕三聚甲醛合成系统废液回收技术的研究与应用，系统分析了废液的复杂特性、传统处理技术的局限性，并提出了高效回收系统的设计与优化路径。结合实际工程案例，验证了该技术在环境治理与资源利用方面的综合优势，展示了其在工业化应用中的可行性与经济价值。未来，随着绿色化工理念的不断深化，该项技术有望在更广泛的化工领域推广，为实现清洁生产与可持续发展目标提供技术保障和实践基础。

【参考文献】

- [1]王建国,李志远. 三聚甲醛废液处理及资源化利用技术研究[J]. 化工环保, 2020, 40(3): 45-50.
- [2]周晓东,何志强. 化工废水处理工艺现状与发展趋势[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 10-14.
- [3]刘伟峰,陈海波. 废液多级回收技术在有机合成中的应用[J]. 精细化工中间体, 2019, 29(4): 66-70.
- [4]杜明远,韩永清. 蒸馏-吸附耦合技术在高浓度有机废液中的应用研究[J]. 化学工程, 2022, 50(2): 72-78.
- [5]李国栋,赵志成. 高盐高COD废水处理技术的工程实践[J]. 环境工程, 2020, 38(9): 105-110.

作者简介：张艳（1985），女，助理工程师，主要从聚甲醛工艺技术优化和产品开发，电子信箱：15010936@ceic.com。