

专 题 情 报 资 料

国内外重金属废水处理概况

(4)

上海市有色金属研究所
技术情报研究室



国内外重金属废水处理
概况

上海有色金属研究所情报研究室

一九八〇年一月

目 录

前 言

一、沉淀法	10
二、铁氧体法	20
三、浮选法	45
四、离子交换树脂法	50
五、吸附法	55
六、采用薄膜技术的处理方法	59
(1) 反渗透法	59
(2) 电渗析法	62
(3) 超过滤法	64
(4) 扩散渗析法	66
七、磁性絮凝法	68
八、还原法	71
九、电介法	76
十、萃取法	78
十一、蒸发浓缩法	79
十二、生物处理法	80
十三、废水处理闭路循环	80
结束语	84
参考文献	86
附录一、饮用水标准	
附录二、工业废水排放标准	
附录三、渔业水体中有害的物质最高容许浓度	

国内外重金属废水处理概况

情报组 毛士水

前 言

随着工业的不断发尸，产生的重金属废水数量也在逐年增加。重金属及其化合物对环境的污染及其毒性是人所共知的，世界各国无不把重金属列为环境污染的监测与控制最重要的内容之一。

目前周期表中已有106种元素，其中84种为金属。对于重金属则没有统一的严格定义，按一般的说法，大致认为金属比重大于 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 者称谓重金属，这是物理或工程方面的定义。也有把周期表中原子序数超过 Ca (20)，即从 Sc (21)开始称谓重金属，有时则把某些有毒金属与重金属混同起来，这是不严格的，因为轻金属中铍和铊也有毒性，而某些重金属元素并没有明显毒性。实际上，在环境污染方面所谓重金属，主要是指汞、铬、铅以及类金属砷等生物毒性较强的重元素，同时也考虑有一定毒性的元素如：锌、铜、镍、钴等。

1. 重金属污染的来源

重金属元素在自然界分布十分广泛，并以各种形态存在，在人类社会的生产和生活等各个方面。重金属作为有色金属已构成人类生存所必不可少的物质，但在生产这些金属的同时，也产生许多有害的物质，例如：矿山的废水、废石场的雨淋水、洗矿和选矿废水、轧钢废水、酸洗水、有色冶炼废水、金属加工废水、电镀废水等，这些废水向环境中排放时，就造成重要的污染源，而且往往在某个特定地区还可能出现高浓度集中污染的严重恶果。仅从国外电镀业金属流失统计数字来看，已经达到相当惊人的地步。例如：^[1] 美国有二万个电镀厂，每天流失的金属（主要是漂

洗水)——铬 350 吨/日, 镍 13.7 吨/日。西德有一万个电镀点, 每年流失金属——铜 8580 吨, 镍 6580 吨, 铬 1458 吨, 锌 14580 吨, 镉 216 吨。汞的污染也相当严重, 环境汞的来源可分为天然来源和人为来源两方面, 据估计^[2]每年通过自然界地壳风化再由大气降水而到达地表的汞约为三万吨, 由人为的原因而造成汞排放量约为一万六千吨, 除了工业使用汞的下门每年排放外, 还有一个重要排汞污染源就是煤和石油及天然气的燃烧, 煤中汞含量在 $0.07 \sim 32 \text{ mg/kg}$, 石油含汞量为 $1.9 \sim 2.1 \text{ mg/kg}$, 据估计, 每年通过煤燃烧释放汞 3000 吨, 石油燃烧排汞 1250 吨, 天然气燃烧排汞 250 吨, 总计通过燃料燃烧可释放汞 5000 吨, 也有人统计^[2]每年排入莱茵河中的汞可达 400 吨, 每年有 20 万吨铅流入海洋环境。据国内 1975 年调查仅有色金属冶炼厂每年排入水体中的有色金属就数以千吨计, 现以株州冶炼厂为例^[3], 该厂在未处理前, 每天以 1750—1850 米³/小时的废水排入湘江, 内含大量锌、铅、镉、砷及铜等重金属杂质, 平均浓度为锌 $100 \sim 200 \text{ mg/l}$ 、铅 3 mg/l 左右、镉 2 mg/l 左右、砷 0.5 mg/l 左右、铜 1 mg/l 左右, 平均每年排入湘江的锌为 1900 吨、铅 40 吨、镉 26 吨、砷 6.5 吨、铜 13 吨, 严重污染湘江, 危害人民健康及水产资源, 且流失大量资源, 造成极大的浪费。

2. 重金属对人体的危害性^{[5][4]}

水体中的重金属元素虽然只有微量浓度, 但往往已可对生物造成毒性。按金属的生物效应划分, 大致可分为: 生物(人体)必需金属、有毒金属以及生物效应尚未明了的金属三大类。即使是参与人体的各种代谢作用, 包含在酶和蛋白质中, 为人体营养所不可缺少的那些金属, 如: 硒、铬、铜、镍、锌和钴等, 当含量

过高时，同样会引起毒性反应，至于有毒金属如：铍、镉、汞、铅、砷、锑等则能障碍正常的代谢过程，抑制蛋白合成中的酶体系，影响生理机能，其表现为：一是重金属污染引起的特异性公害病（如：水俣病、骨痛病、慢性砷中毒），二是金属致癌（如砷、铬、镍、铍等引起的癌症）。现将常见金属对人体的毒性分述如下

铍（Be）——铍及其化合物是全身性毒物。能引起化学肺炎，在肺及骨骼中的作用可能为致癌物质，损伤皮肤和粘膜，铍不能从体内组织中排泄出去。

镉（Cd）——有毒金属。能与体内含巯基蛋白质分子结合，减低和抑制许多酶的活性，抑制生长，降低蛋白质和脂肪消化，引起高血压和心血管疾病。镉还能引起尿蛋白症，肾癌，水肿病和肺增生及其纤维化，并使骨质疏松，严重脱钙，骨髓弱折断，即国外闻名的骨痛病。

汞（Hg）——有毒金属。慢性汞中毒能引起精神神经障碍（易兴奋及汞性震颤）和口腔炎。有机汞的毒性更大，常引起进行性神经麻痹，共济失调，精神障碍和皮肤损害，日本著名的公害病水俣病即汞中毒所致。

铅（Pb）——有毒金属。是作用于全身各系统的毒物，主要影响神经系统，造血系统的肾脏，引起脑水肿、贫血及肾病。四乙基铅的毒性更大，可引起弥漫性脑损伤。

砷（As）——有毒金属。能蓄积在体内，引起皮炎和支气管炎，并能损害神经、肝及胃，使口腔、食道、喉和膀胱致癌。

镍（Ni）——镍中毒引起皮炎、呼吸紊乱和呼吸系统的癌症，并损害粘膜、心肌和肝脏。四羧基镍极毒，被确认为致癌物质。已有资料说明镍冶炼工人的肺癌、胃癌和肉瘤的死亡率高于一般水平。

铬（Cr）——铬在体内有一定的积蓄作用，六价铬的毒性更大

干扰体内重要的酶体系，与肺癌、肝、肾损伤有关。国外报导从事焙烧铬矿以制备重铬酸盐的工人，肺癌的发生率较高，目前认为铬是一种致癌源。

钼 (Mo) —— 钼对铜代谢影响极大，钼滞留在骨骼与软组织中，可能与癌症有关。

铟 (sb) —— 铟及其化合物对人体的毒性与砷相似，主要是破坏体内物质代谢，损害肝脏、心脏及神经系统。

铊 (In) —— 铊是一种肾脏毒物，其作用类似汞，积蓄在软组织中，主要影响肝、肾、破坏酶的正常机制，与肿瘤形成有关。

镓 (Ga) —— 有毒金属。使肾引起管状损伤，骨髓产生异常损伤，在软组织中的沉积导致神经肌肉中毒，并与肿瘤形成，抑制生长有关。

钒 (V) —— 钒的化合物是一种对机体有多种作用的毒物，可引起造血，呼吸器官（支气管炎、肺炎、肺硬化）、神经系统和物质代谢（如提高氧化过程）的变化，也能使皮肤引起炎症和变态性疾患，及明显的刺激作用。钒的毒性作用比砷的毒性强。

此外，还有硒、锰、铈、铀、钡、镭、镭、稀土等金属都对人体有不同程度的危害。

3. 处理重金属废水的必要性 [2][6]

研究表明：重金属对人体确实存在不同程度的毒性，因而引起人们高度的重视，历年来，世界各国都先后制订了各种水质标准，并颁布了一些政策，法令甚至罚款条例等来限止重金属排放。对一般的重金属需考虑的毒性浓度范围大致在 $1 \sim 10 \text{ mg/l}$ ，这已大致相当于难溶盐的溶度积范围，毒性较强的重金属如：汞、镉等需限定更高的标准，即达到 $0.01 \sim 0.001 \text{ mg/l}$ 以下。尽管如此，微量重金属对人体健康和环境污染的长远影响仍不能低估，必须给

予较彻底的处理。其原因是：

a) 环境中重金属的污染已给人类带来“公害”。历史上重大的公害事件中，重金属引起的公害占很大的比例。例如：1955年以来日本四日市气喘事件（金属屑粉尘污染大气）；1955年至今，日本水俣骨痛事件（锌冶炼厂排出含镉废水污染水源及食物等）；1956年以来的日本水俣汞中毒事件（化工厂排出含汞或甲基汞，废水污染水源及水产品等。）

b) 重金属在环境中的积累作用和转化作用。由于重金属元素的过渡特性，故其价态变化广泛，可在较宽幅度内发生电子得失的氧化还原反应，而不能像有机物那样逐级降解而消失其污染效应，因而重金属的毒性具有长期的持续性及累积性；同时某些重金属在河底污泥中微生物的作用下，可以转化为有机金属化合物，结果使毒性表现更为强烈，例如：无机汞离子在天然水体底质中转化为甲基汞就是典型的例子。目前研究指出，其他如硒、砷、铅等也有类似转化现象。所以，不要认为目前某些重金属在环境中测出的浓度不高，但它在环境中长期积累及转化，最终有可能累积到对人体有害的水平。

c) 重金属的生物学富集作用。各种生物从环境中摄取金属后，可在体内某些器官中高度富集，其富集倍数可达数百倍乃至上万倍。水生动植物和陆生农作物都有这种现象。不同的营养级别构成了食物链。也即在水体和淤泥中的金属，能够通过浮游动物——小鱼——大鱼逐级作为食物传递而逐级富集重金属，从而达到更高的倍数。例如：鱼类可以通过食物链富集浓缩汞达十万倍至数十万倍^[6]，终于对生物或人体呈现出毒性反应，这就是重金属污染的特点。国内长江水产研究所试验指出：不同食性的鱼类均能富集重金属，其结果见表1。

表 1 淡水鱼对无机汞的直接实集

鱼品种	食性	放养日数	鱼体含汞量 (PPm)	实集倍数
草鱼	草食	38	0.80	800
红鲤鱼	杂食	38	0.765	765
白鲢鱼	食浮游生物	29	0.654	654
鳊鱼	" "	21	0.170	170
麦穗鱼	食水生物	21	0.160	160
鲮鱼	肉食	29	0.090	90

(水中含汞量为 0.001 mg/L)

D) 重金属在人体内的蓄积作用。^[8] 人体从环境中摄取重金属后, 按生物学半衰期排泄 (如: 镉对人的半衰期为 130 天), 由肝脏通过胆汁往消化道排泄, 但由于重金属如甲基汞对人体蛋白有亲和性; 在肠道吸收率达 90% 以上, 因此排出的重金属可由消化道再吸收, 这种肠肝循环对重金属在体内的积累起了重要的作用, 往往在某脏器内高度集中, 达到一定浓度后, 其集中区就是发癌区。如烷基汞引起神经障碍, 镉引起骨骼及胃致癌等。采用同位素示法还证实: 幼体吸收重金属比成年机体高, 在体内的积累也多, 如: 幼体脑内铅比成年机体高 8 倍, 汞高 19 倍, 其原因尚不明, 可能原因是因为幼体循环能力较强。

此外, 微量重金属对鱼类的生存影响也很大, 使鱼致死的浓度因鱼种、生长阶段等不同而异, 据资料介绍^[9], 重金属盐对鱼的安全浓度大致为: 铜、汞、银——0.02~0.04 PPm; 锌、镉、铅、铝——0.1~0.5 PPm; 镍、铬、钒——1 PPm。

含重金属废水对农作物的危害也很大,^[9] 例如: 锌对水稻的危害, 当土中含锌量为 100 PPm 时, 产量为无锌时的 94.7%, 而

含锌 500 PPM 时为 73.1%，含锌 1000 PPM 时为 58.9% 铜对大麦的影响尤为严重，当土壤中氧化铜含量占干土重 0.01% 时，大麦产量仅为无氧化铜时的 31.9%；而含量为 0.025% 时产量只有 0.5%，即基本上没有收成。铅对水稻的危害，当土壤中含铅量为 250 PPM 时，产量为无铅时的 78.7%，而铅含量在 1000 PPM 时产量为 28.3%。此外，钴、镍、镉及铬对植物都有危害，灌溉水中氯化钴、氯化铜和氯化镉对水稻的危害性临界浓度为 1 mg/l ，氯化镍对水稻的危害性临界浓度为 6 mg/l 。

国外河流治理的经验表明，^[7] 在河流受到污染后，要治理到清洁的水平需化巨额投资和用很长的时间。更值得注意的是，有些河流受到汞、镉等重金属污染后，治理十分困难，至今收效甚微，瑞典有些湖泊受到汞污染后，采用机械、化学、生物等各种方法治理，花了很多投资，据说至少要三十年后才能恢复。

4. 国内外对环境保护的重视情况^{[10][11]}

鉴于重金属的毒性及其长远影响，对此国内外都极为重视，并采取一系列措施来控制污染、保护环境。

(1) 世界各国都先后成立环保组织，由中央下一级的领导负责制订政策，提出立法保护条例，并组织科学研究、环境监测与控制、宣传、教育等方面的工作。例如：英国于 1970 年开始把居住及地方政府下、造工下、运轨下的环保工作合并一起成立环保下；瑞典从 1969 年起在农业下内设立一个全国自然环境保护局；加拿大于 1971 年把分散的有关单位合并成立环保下；美国环境保护局是 1970 年 12 月底成立的，直属联邦政府领导，下设有四个大型国家环保研究所，分别研究卫生影响、生态系统、污染控制技术 & 放射性效应，各州还有地区性的研究计划，并组织各高等院校进行有关环境污染方面的大量研究工作，如加州理工学院已设立了环

环境科学系，麻省理工学院设立了污染工程系，从事培养环境保护科学研究人员等。

(2) 世界各国相继颁布各种环境保护法令、废水纳费制度、罚款条例、以及饮水卫生标准、游览水质标准、渔业水质标准、工业废水排放标准等，名目繁多，美国计有二十种以上，英国、瑞典、加拿大也有十五种以上。

(3) 化费巨额资金，用于治理污染水质。例如：美国因水污染在1972~1974年已投资246.6亿美元，1973~1983年计划用于废水处理的投资为1073亿美元；日本在1976~1980年计划用于污水处理费达到365亿美元等等。

(4) 我们党和国家历来十分重视环境保护工作，国务院和中央有关下门早已设置了环境保护机构——国务院环境保护办公室，並多次颁发了有关环境保护方面的文件和规定，要求全国各地重视和抓紧环保工作，查明情况，作出规划，认真进行防治。1973年召开了我国第一次全国环境保护会议，制订了《关于保护和改善环境若干规定》（试行草案），並由国务院以正式文件加以批转全国各地各下门贯彻执行。

我国环境保护的基本方针是：全面规划，合理布局、综合利用，化害为利，依靠群众、大家动手、保护环境、造福人民。在这条基本方针指导下，还制订了一系列具体的政策，对环境保护各个方面都作了明确的规定（详见环境保护文件汇编）。对重金属的污染问题，近年来，相继召开过许多全国性或地区性的专业会议，如：有色金属冶炼三废交流会（75.6衡阳）；冶金下轧钢酸洗废水处理交流会（77.5上海）；电镀废水综合防治会议（78.桂林）；重金属污染及防治交流会（78.8吉林），此外，还有许多地区性的专业会议等。目前在以华主席为首的党中央领导下，对环境保护

工作极为重视，五届人大制订的新宪法总纲第十一条中特别讲到国家保护环境 and 自然资源，防治污染和其他公害。所以只要我们大搞科学研究，群策群力，控制污染，就一定能把环境保护工作做好。下页介绍一些近年来国内外重金属废水的处理方法供大家参考。

一、沉淀法 [12] [13]

目前作为废水处理的主要方法，仍然是利用中和、硫化或凝聚沉淀法。它是一种古老的化学沉淀法，即对金属离子进行中和或硫化，使其生成金属氢氧化物沉淀或者是硫化物沉淀，然后加入无机或有机高分子凝聚剂，经过混凝、沉淀、澄清而排放的方法。沉淀法大致可分为以下几个方百：

1. 中和沉淀法

中和沉淀法实质上就是利用酸性废水中的金属离子与碱性物质中的氢氧根离子相互作用，生成难以溶介的金属氢氧化物沉淀，然后把这些氢氧化物沉淀与水分离，达到除去水中金属离子的目的。

一般氢氧化物沉淀 $M(OH)_n$ 的溶度积可表示为：

$$[M^{+n}][OH^-]^n = K_{sp} \dots\dots\dots ①$$

K_{sp} 的数值随金属离子的种类不同而异（见表 1—1）。各种金属离子在不同 PH 值时的溶介度可按下式计标：

$$\log[M^m] = \log k_{sp} + m - nPH \dots\dots\dots ②$$

表 1—1

溶度积

$\log K_{sp}$

	溶度积	$\log K_{sp}$
A (OH),	$[A^{+}][OH^-]$	-32
	$[A(OH)^+][H^+]$	-11.3
Cd(OH) ₂	$[Cd^{+2}][OH^-]^2$	-13.6
Cu(OH) ₂	$[Cu^{+2}][OH^-]^2$	-18.6
Cr(OH) ₃	$[Cr^{+3}][OH^-]^3$	-31
Fe(OH) ₂	$[Fe^{+2}][OH^-]^2$	-15.1
Fe(OH) ₃	$[Fe^{+3}][OH^-]^3$	-38.6
Mn(OH) ₂	$[Mn^{+2}][OH^-]^2$	-12.7
Zn(OH) ₂	$[Zn^{+2}][OH^-]^2$	-15.7

据此，可以计算出各种金属离子达到排放标准时的PH值，结果见表1—2所示：

表 1—2

金属离子	Cd ⁺⁺	Co ⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Pb ⁺⁺
排放标准 (mg/l)	0.1	1.0*	(0.5)	1.0	(10)	(10)	(10)	0.1*	1.5
相应的PH值	10.2	8.5	5.7	6.8	2.8	8.2	9.2	9.0	8.9

* 渔业水质标准

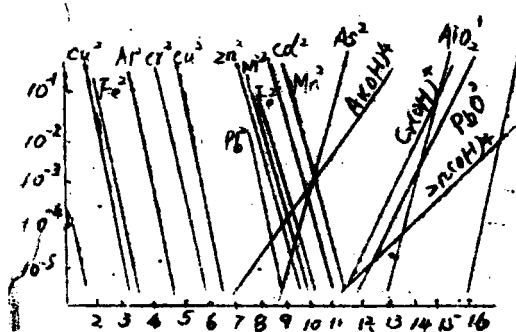
由式②可知，如果PH值越高，处理后废水中剩余的金属离子就越少，但当PH值超过一定的数值后，两性金属氢氧化物就会重新溶介，形成金属氢氧化络合物，如： $Zn(OH)_2$ ， $Sb(OH)_3$ ， $Al(OH)_3$ ， $As(OH)_3$ ， $Cr(OH)_3$ ， $Sb(OH)_3$ 等。因此，在多种金属离子共同存在的场合，由于各种金属离子产生沉淀的最佳PH值是不同的，往往难于同时得到符合排放标准的结果，图1—1为各种金属的溶介度和PH之间的关系。对多种金属离子的废水来说，通常需

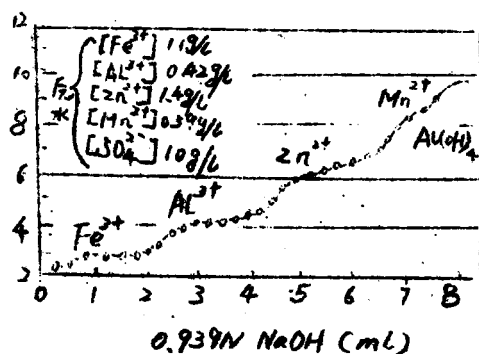
采用两阶段或多阶段沉淀才能除去。

所以在废水处理过程中，必须首先分析废水中金属离子的种类及含量，作出滴定曲线（中和曲线），例如：含 Fe^{+3} 、 Al^{+3} 、 Zn^{+2} 、 Mn^{+2}

的矿山废水的碱滴定曲线，

可见图1—2所示（废水取样50ml），由滴定曲线可知，沉淀结束时的PH值各为： Fe^{+3} —PH3； Al^{+3} —PH4； Zn^{+2} —PH7； Mn^{+2} —PH9；当PH > 10时， $Al(OH)_3$ 重新溶介，根据此滴定曲线就可确定中和药剂的投加量与PH值的关系，并选择一个





适当的PH范围，才能有效的同时除去共存的金屬离子。实际操作时，还需考虑沉淀体积尽可能小，沉淀颗粒要大，便于过滤，因此必须控制废水中金屬离子的浓度范围，反应温度，搅拌及沉淀的老化等因素。

许多手册介绍各种金屬氢氧化物生成沉淀的PH范围，其数值不完全一致，表1—3数值仅供参考。

表1—3 下分金屬氢氧化物沉淀范围

金屬离子	5% NaOH处理		5% Ca(OH) ₂ 处理	
	PH 范围	残余量 PPM	PH 范围	残余量 PPM
Cu ⁺⁺	7.6-5	3	7.7-0	3
Zn ⁺⁺	8.0-11.3	4	9.0-11.3	1.7
Cd ⁺⁺	>9.0	4	>9.5	1.6
Pb ⁺⁺	6.5-11.3	200	8.0-11.5	340
Cr ⁺⁺⁺	7.5-10.5	10	>7.8	20
Fe ⁺⁺	>8.5	4-7	>8.5	0.8
H ⁺	>3.5	2	>5.0	0.7
Ni ⁺⁺	>8.7	2	9.8-12.5	1.5

由表1—3看出，各种金屬离子生成氢氧化物沉淀都有一个PH值范围，从理论上讲，可以控制不同的PH值，分别将不同的金屬氢氧化物沉淀，但由于废水中各种金屬离子共存，即使某些金屬离子的浓度没有超过溶度积的情况下，只要有其他金屬离子发生沉淀，便会诱发性地引起共存金屬离子的沉淀，这种现象即

所谓共沉淀现象，可利用此现象进行废水处理。例如：要使 1 mg/l 的 Cd^{++} 达到排放标准 0.1 mg/l ，必须把溶液的 PH 值调到 11，而当有 Fe^{+3} 10 mg/l 存在时，则 PH 8 就可达到排放标准，当 Fe^{+3} 为 50 mg/l 时，则 PH 值在 7 左右就可达到。实际操作时，往往废水成份比较复杂，如果含有 CN^- 、 NH_4^+ 等络离子存在时，就会与金属离子形成溶介度较大的络离子，如： $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ 等，严重妨碍重金属离子的除去，通常需使用氧化剂如： NaOCl 等予先使 CN 分介后，再用中和法处理。所以理论计标值只能作为参考数据，必须根据废水的具体情况，设计出不同的处理流程。

中和法所采用的中和剂通常有：石灰、石灰石、白云石、碳酸钠、氢氧化钠、氧化镁等，考虑到经济价值，一般采用石灰和石灰石。

按所加中和剂种类的不同，因而采用的处理方式也不同，可将中和处理分为投药中和、过滤中和等。

中 中和法虽是一个古老的方法，由于经济简便，药剂来源广，所以一般在废水处理中仍广为使用。例如：日本某冶炼厂^[14]采用中和法处理冶炼废水的试验结果见表 1—4 所示。

表 1—4 冶炼废水处理结果

添加药剂 PPM		污泥容积 Vol %	PH	处理液	
Ca(OH) ₂	Na ₂ CO ₃			cd(ppm)	Pb(ppm)
200		13	9.85	<0.01	<0.05
460		17	10.2	" "	" "
700		18	10.6	" "	" "
1000		20	11.3	" "	" "
	500	3	9.4	" "	" "
	800	5	9.6	" "	" "
	1200	8	9.8	" "	" "

水中其他金属离子如 Ni 、 Cu 、 Mn 、 Ni 等均被除去。

美国某农具制造厂^[25]采用中和凝聚法处理废水，废水中含
 $\text{SS } 200 \text{ mg/l}$ ， $\text{Cr } 25 \text{ mg/l}$ ， $\text{Fe } 26 \text{ mg/l}$ ， $\text{Pb } 8.9 \text{ mg/l}$ ， $\text{Zn } 42 \text{ mg/l}$ ，采用石灰中和法，为使沉淀便于凝聚过滤还添加了高分子凝聚剂，并研究了沉渣的脱水性及处理水的性状。试验指出 PH 在 10.2 时沉淀效果最好，重金属及 SS 脱除率为 90% 以上。

国内采用中和沉淀法处理废水的单位较多，就从有色冶炼厂的情况来看，据统计采用中和法约占废水处理设施的一半（不包括矿山），其所采用的流程有一段中和，如：^[24]会泽铅锌矿、鸡于冶炼厂、株州冶炼厂等，此法只适用于简单成份的酸性废水处理，赣州冶炼厂采用二段中和法，先用石灰中和剂，在 $\text{PH} = 3$ 时分离石膏渣，再用碳酸钠作中和剂，在 $\text{PH } 10 \sim 12$ 沉淀分离回收锌镉等金属。对成份复杂的废水，不能达到排放标准时，则采用三段中和法。