

二段 A/O 工艺处理酞菁蓝生产废水特性研究

黄天寅^{1,2}, 何 刚³, 费忠民², 吕锡武¹

(1.东南大学 土木工程学院, 江苏 南京 210096; 2.苏州科技学院 环境科学与工程系, 江苏 苏州 215011; 3.北京市水利科学研究所, 北京 100044)

摘 要: 采用二段 A/O 工艺对预处理后酞菁蓝生产废水进行深度处理, 在实验室内研究了该生化工艺的特性。随着水力停留时间的增加, 一级和二级出水的水质明显改善; 利用厌氧段内水解酸化污泥, 可显著提高废水的可生化性。出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度指示了生化系统的反硝化效果, 试验确定最佳混合液回流比为 2.5。当进水 COD_Cr 和 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度分别为 1 500 和 140 mg/L 时, 生化处理系统可有效运行。研究表明, 二段 A/O 生物处理系统能够应用于经过预处理后的酞菁蓝生产废水的后续处理。

关键词: 酞菁蓝; 生产废水; A/O 工艺; 水力停留时间; 回流比

中图分类号: X 703

文献标识码: A

文章编号: 1672-0679(2006)04-0029-06

酞菁蓝是一种常用的蓝色颜料, 其生产废水较难处理, 通过一定的物理及化学预处理工艺能够大量去除其中的有毒有害物质, 但仍不能满足排放标准的要求^[1]。对于有机污染物的去除, 生物处理工艺目前仍然是最经济最有效的, 关键是进水中的有毒有害物质浓度必须控制在一定范围内。根据目前预处理的出水水质来看, 出水铜离子浓度已经达到了《污水综合排放标准》(GB8978-96)表 4 中一级标准的要求, 但废水中还含有大量的有机污染物和 $\text{NH}_3 - \text{N}$, 同时较高的氯离子浓度也对后续处理不利^[2]。在有机负荷较高的情况下, 保持良好稳定的硝化作用是工艺成功的关键^[3]。考虑在一级反应中以氨化及有机物的去除为主, 而在二级反应中以生物脱氮为主, 故采用两段 A/O 工艺, O 段为接触氧化法, 流程如图 1 所示。

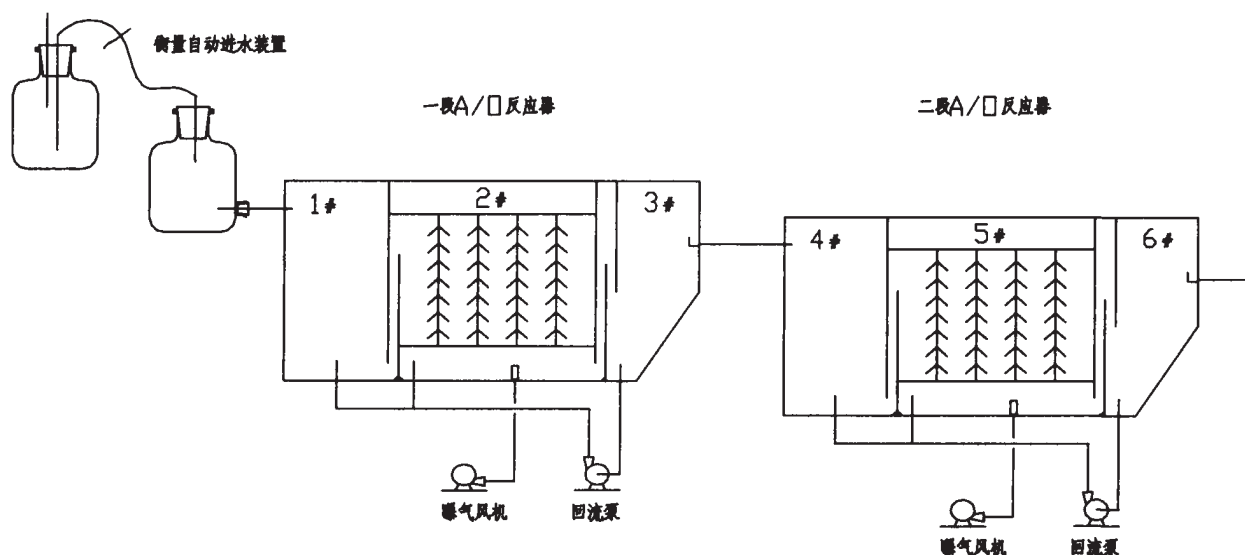


图 1 废水处理流程图

[收稿日期] 2006-08-30

[基金项目] 江苏省教育厅自然科学基金资助项目(05KJD610190)

[作者简介] 黄天寅(1975-), 男, 江苏常熟人, 讲师, 博士。

1 装置与测试方法

(1) 生物处理 A/O 反应器采用玻璃板制作, 1# 及 4# 为厌氧(或缺氧)段, 有效容积 1.1 L。2# 及 5# 为好氧段, 有效容积 2.5 L。3# 及 6# 为沉淀段, 有效容积 0.8 L。在好氧段内放置弹性填料, 作为微生物生长的载体; (2) 恒量自动进水装置为自制; (3) 恒温水浴为自制; (4) HL-2 型污泥回流用恒流泵(上海沪西分析仪器厂); (5) AC-9906 曝气泵(广东日生集团有限公司); (6) 光学显微镜。

实验中的各化学分析项目及测定方法见表 1, 同时对系统的污泥性状、原生动动物等进行不定期镜检。

2 结果与分析

2.1 工艺条件及污泥挂膜

为了让微生物适应实验废水, 必须要有一个驯化阶段, 同时使好氧段内的弹性填料挂膜。对经过预处理后的废水进行稀释并加入一定量的葡萄糖, 随着微生物对废水逐步适应后, 再慢慢增加配水中原污水所占的比例。同时在进水中加入适量磷酸二氢钾, 以补充微生物生长所需要的磷。在启动驯化阶段, 不定期投加碳酸氢钠于 5# 好氧段, 以补充硝化所消耗的碱度, 使系统 pH 值保持稳定。启动期间, 主要的运行参数为: 水力停留时间 $HRT=8\text{ h}(1\#)+16\text{ h}(2\#)+8\text{ h}(4\#)+16\text{ h}(5\#)$, 混合液回流比为 1.5。整个生化处理装置放在自动恒温水浴中, 温度控制在 $26\sim 28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

在启动 11 d 后, 从 2# 及 5# 好氧段中的弹性填料上取部分污泥膜, 可以用显微镜观察到固定型钟虫。挂膜完成后, 进入沉淀段的污泥量明显减少, 污泥的絮凝性能也逐渐提高。在系统启动大约 25 d 后, 在 1# 和 4# 厌氧段内开始有明显的气泡上升, 尤其以 1# 厌氧段产气特别明显, 此时反硝化菌初步得到了驯化。驯化约 30 d 后, 生物反应器对有机物的去除趋于稳定, 出水中的 COD_G 维持在 $200\sim 300\text{ mg/L}$ 。

2.2 稳定阶段的生化进水水质

酞菁蓝生产废水具有以下特点: (1) COD_G 浓度高, 难以降解。其 B/C 较低, 可生化性差; (2) 色度高。由于酞菁蓝颜料溶解在水中, 水呈蓝色; (3) 含氮量高, 其中有一部分以偶氮类及有机氮形式存在; (4) 含铜高, 而且碱液中的铜是以铜氨络合形式存在; (5) 高盐份, 生产过程中过量的盐酸加入使水中氯离子浓度增加。经过预处理后, 有毒的铜离子与酞菁蓝残留均被去除, B/C 也大幅度提高, 但废水中还含有大量的有机污染物和 NH_3-N , 同时较高的氯离子浓度也对后续处理不利。在实际的生产过程中, 除生产废水外, 厂内还需要排放一定量的生活污水和循环冷却水, 这有利于降低生化处理系统进水负荷。所以在实验中, 二段 A/O 生物处理系统进水为预处理后原水加一定量自来水稀释, 并加适量的磷酸二氢钾。稳定运行阶段的生化进水水质指标见表 2。

2.3 最佳水力停留时间的确定

通过控制进水的流量来改变水力停留时间, 由于各段生化反应器的尺寸已经确定, 所以改变的是总水力停留时间, 单段反应器的停留时间不能独立地改变。根据水力停留时间的不同, 设计了 4 个不同的工况: (1) a 工况: $HRT=6\text{ h}(1\#)+12\text{ h}(2\#)+6\text{ h}(4\#)+12\text{ h}(5\#)$; (2) b 工况: $HRT=8\text{ h}(1\#)+16\text{ h}(2\#)+8\text{ h}(4\#)+16\text{ h}(5\#)$; (3) c 工况: $HRT=10\text{ h}(1\#)+20\text{ h}(2\#)+10\text{ h}(4\#)+20\text{ h}(5\#)$; (4) d 工况: $HRT=12\text{ h}(1\#)+24\text{ h}(2\#)+12\text{ h}(4\#)+24\text{ h}(5\#)$ 。每个工况均连续运行 7 d。各工况下的混合液回流比保持 1.5 不变, 取后 3 d 的出水平均值作比较, 各项水质指标见表 3 与表 4。

从表 3、4 可以看出, 随着水力停留时间的增加, 一级

表 1 化学分析项目与方法

分析项目	测定方法或仪器
DO	溶解氧仪
MLSS	103~105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干重量法
COD_{Cr}	重铬酸钾法
NH_3-N	纳氏试剂比色法(721 分光光度计)
铜	原子吸收法(3200 火焰原子吸收型分光光度计)

表 2 稳定运行阶段生化进水水质 mg/L

COD_G	BOD_5	NH_3-N	TN	Cl^-	pH	Cu^{2+}
1 531	471	53	67	2 032	7.9	0.03

表 3 各工况一、二级出水 COD_G 比较 mg/L

	工况a	工况b	工况c	工况d
一级出水	1 132	1 005	732	642
二级出水	747	521	247	229

表 4 各工况一、二级出水 NH_3-N 比较 mg/L

	工况a	工况b	工况c	工况d
一级出水	48	39	31	30
二级出水	41	32	19	17

和二级出水的水质明显改善,特别是从工况 b 到工况 c,出水水质明显提高。而从工况 c 到工况 d,虽然总停留时间增加了 12 h,但出水水质提高有限,从经济上考虑,采用工况 c 比较合理。

2.4 厌氧段中废水的酸化(1# 厌氧段)

为了更好地分析不同水力停留时间对整个生化处理系统的影响,对不同工况下 1# 厌氧段进出水中 COD_G 与 BOD_5 的变化进行了研究,结果见表 5。

表 5 各工况下 1# 厌氧段进出水中 COD_G 与 BOD_5 的变化情况 mg/L

	COD_G			BOD_5			B/C		
	进水	出水	去除率 %	进水	出水	去除率 %	进水	出水	上升率 %
工况 a	1 563	1 335	14.6	447	383	14.3	0.29	0.29	0
工况 b	1 680	1 291	23.2	507	423	16.6	0.30	0.33	8.5
工况 c	1 459	1 089	25.4	432	378	12.4	0.30	0.35	17.4
工况 d	1 471	1 077	26.8	482	423	12.3	0.33	0.39	19.8

从表 5 可以看出,从工况 a 到工况 d,1# 厌氧段中废水的水力停留时间从 6 h 提高至 12 h, COD_G 的去除率仅从 14.6% 提高到了 26.8%。而且从工况 c 到工况 d,1# 厌氧段中废水的水力停留时间从 10 h 提高到了 12 h, COD_G 的去除率只是从 25.4% 提高到 26.8%,这说明厌氧微生物对有机物的去除能力是比较低的。与好氧分解相比,厌氧降解不彻底,放出的热量少,故而反应速度慢。从 B/C 的值来看,只有工况 a 在经 1# 厌氧段处理后其值基本无变化,其余工况的 B/C 均提高,即废水可生化性得到了提高。工况 a 中,废水在厌氧段的水力停留时间只有 6 h,得到降解的是一些较易被微生物降解的有机物。而从工况 c 起,更多的不溶性及难降解物质发生了转化,使得 BOD_5 的下降速度低于 COD_G 的下降速度,表现为出水中的 B/C 值比进水提高。因此,要充分利用 1# 厌氧段内水解酸化污泥提高废水的生化性,采用工况 c 是比较合适的。

2.5 最佳回流比的确定

为了维持生物反应器内必要的生物量,必须将沉淀池内的污泥回流。回流能迅速降低进入生化处理系统的污染物质浓度,减轻进水中有毒物质对系统的冲击。更重要的是,由于废水中含有大量的氨氮,在好氧段被硝化菌氧化成硝酸盐,必须回流至厌氧段通过反硝化作用还原成氮气,从而实现系统内氮的去除^[4]。采用工况 c 的水力停留时间,调整混合液回流比,出水 COD_G 、 NH_3-N 及 NO_3-N 浓度见表 6。

表 6 不同回流比条件下生化处理系统处理效果的比较 mg/L

回流比	COD_G			NH_3-N			NO_3-N		
	进水	出水	去除率 %	进水	出水	去除率 %	进水	出水	去除率 %
1	1 532	295	80.7	55	34	38	0.4	22	-
1.5	1 361	237	82.6	46	19	59	0.5	19	-
2.5	1 459	194	86.7	54	13	76	0.5	7	-
3	1 408	191	86.4	46	11	76	0.5	9	-
5	1 417	254	82.1	49	27	45	0.5	21	-

从表 6 可以看出,随着混合液回流比的增大,处理效果逐步提高,当回流比增大到 2.5 时,出水水质最好,此后随着回流比的增大,处理效果又下降。回流比过小使系统出水的硝态氮浓度过高,并且使进入好氧段的污染物负荷提高,影响系统的处理效果;但当回流比很大时,厌氧段进水的稀释程度很大,而好氧回流混合液中的 BOD_5 很低,反硝化可利用的碳源也相应减少,阻碍了反硝化的顺利进行。从出水 NO_3-N 的浓度可以判断生化系统反硝化效果的好坏,试验确定最佳混合液回流比为 2.5。

2.6 氮素的转化与去除

工况 c 进出水中 NH_3-N 、 NO_3-N 、 NO_2-N 和 ON(有机氮)的指标见表 7。从表 7 可以看出,一级生化反应器通过氨化作用,共计 11 ng/L ON 转化成 NH_3-N ;通过硝化反应将 30 ng/L NH_3-N 转化成 NO_3-N ,通过反硝化有 18 ng/L NO_3-N 转化成 N_2 进入空气。二级生物反应器通过氨化作用,共计 5 ng/L ON 转化成 NH_3-N ;通过硝化反应将 27 ng/L NH_3-N 转化成 NO_3-N ,通过反硝化有 31 ng/L NO_3-N 转化成 N_2 进入空

气。据此可以判断,反应器内生物脱氮相关的微生物保持着良好活性,生物脱氮反应进行顺利。

2.7 高负荷条件下生化处理系统对 COD_G 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的处理

逐步提高进水中 COD_G 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度,考察在高负荷条件下生化系统的处理能力。将进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 稳定在 120~140 mg/L 之间,逐步提高进入生化处理系统废水中 COD_G 浓度,试验结果见表 8。

表 8 不同进水 COD_G 浓度下生化系统对 COD_G 的去除 mg/L

序号	生化进水 COD_G	一级出水 COD_G	二级出水 COD_G	一级 COD_G 去除率 %	总 COD_G 去除率 %	总 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率 %
1	1 459	524	294	64.1	78.8	79.8
2	1 592	522	293	67.2	81.6	78.5
3	1 746	580	417	66.8	76.1	75.1
4	1 854	569	449	69.3	75.7	-
5	1 924	712	625	62.9	67.5	69.6
6	2 031	844	738	58.4	63.6	64.4
7	2 158	971	985	55.6	54.4	53.0
8	2 275	1 063	1 176	53.3	48.3	47.7
9	2 387	1 284	1 325	46.2	44.5	41.2
10	2 450	1 637	1 731	33.2	29.3	32.6
11	2 563	1 823	1 997	28.9	22.1	25.1
12	2 673	2 309	2 436	13.6	8.8	-
13	512	288	259	43.7	49.4	60.5
14	609	360	318	40.9	47.8	64.6
15	782	436	384	44.2	50.9	62.6
16	877	408	352	54.5	59.9	65.0
17	1 001	428	370	57.2	63.0	65.2
18	1 233	479	403	61.2	67.3	69.9
19	1 454	489	327	66.4	77.5	76.3
20	1 578	491	310	68.9	80.4	78.4

从表 8 可以看出,随着进水 COD_G 浓度的提高,出水 COD_G 浓度也相应升高,而去除率下降。进水 COD_G 浓度在 1 400~1 500 mg/L 时,总去除率维持在 80%左右。随着进水 COD_G 浓度的进一步提高,总去除率下降的速率加快,当进水 COD_G 浓度 > 2 600 mg/L 时,总去除率仅为 8%。当进水 COD_G 浓度 > 2 500 mg/L 时,镜检发现原生动植物数量迅速减少,基本观察不到钟虫,同时污泥沉淀性能也很差,出水变得混浊。当进水 COD_G 浓度降低后,生化处理系统对 COD_G 的去除能力逐渐得到了恢复。这说明,高浓度的进水对系统内的生物是抑制作用而不是毒害作用。在实验中发现,在 COD_G > 2 000 mg/L 时,二级反应对 COD_G 去除基本是无效的,出水 COD_G 高于一级出水。这是因为进水中有机氮浓度高,在一级反应发生氨化,而在二级反应中形成的大量亚硝酸盐会抑制微生物的活性。同时亚硝酸盐是还原剂,对 COD_G 的测定有干扰,增大了 COD_G 值^[5]。

把进水 COD_G 稳定在 1 400 mg/L 左右,改变进水 $\text{NH}_3\text{-N}$,试验结果见表 9。从表 9 可以看出,系统对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的处理情况与对 COD_G 的处理相似,随着进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的提高,出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度相应增大,而总去除率的总的变化趋势下降。特别是当进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度高达 300 mg/L 以后,总 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率下降明显。因为在 2# 曝气段 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度高时,其去除是以物理吹脱为主,而不是生物脱氮,此时,系统出水水质恶化, COD_G 去除率迅速下降,就证实了这一点。从试验结果来看,进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度控制在 140 mg/L 以内是比较安全的。

2.8 生物反应器内的 pH 值及 DO

pH 值和碱度的变化对生化反应来说影响很大,通过控制碱度来维持生化反应器内的 pH 值稳定是非常重要的。由于本次试验规模小,生物反应器内的 pH 缓冲能力比较低,为此往生化进水中加入了少量 NaHCO_3 ,将进水碱度维持在 150 mg/L 以上,取得了良好的效果。试验期间,对各段反应器中 pH 值进行了长期的

表 7 进出水各项氮素指标 mg/L

	$\text{NH}_3\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	ON	TN
进水	54	0.5	0.2	18	73
一级出水	35	9	4	7	55
二级出水	13	7	2	2	24

测定,表 10 是在稳定运行阶段, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率较高时,各段反应器内 pH 的平均值。

表 9 不同进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度下生化系统对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除情况 mg/L

序号	进水 $\text{NH}_3\text{-N}$	一级出水 $\text{NH}_3\text{-N}$	二级出水 $\text{NH}_3\text{-N}$	一级 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率 %	总 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率 %	总 COD_{Cr} 去除率 %
1	54	36	13	33.3	75.9	80.9
2	95	60	28	36.8	70.5	79.4
3	143	81	41	43.4	71.3	79.8
4	194	93	54	52.1	72.2	75.3
5	235	116	79	50.6	66.4	69.8
6	289	147	112	49.1	61.2	61.7
7	311	173	154	44.3	50.5	52.2
8	414	290	251	30.0	39.4	40.6
9	447	351	302	21.5	32.4	29.7
10	68	44	25	35.2	63.2	80.5
11	99	68	35	31.3	64.6	81.1
12	116	75	32	35.3	72.4	78.4
13	121	79	37	34.7	69.4	79.0
14	141	83	41	41.1	70.9	78.8
15	160	88	53	45	66.9	77.7

从表 10 可以看出在一级生物反应器内 pH 值较进水高,废水中的有机氮在 1# 厌氧段发生氨化,转为氨氮,使 pH 值增加,到了二级生物反应器 pH 则显著下降,这可能是因为碱度被不断消耗的缘故。有文献报道,硝化菌在 pH 值为 7.0~8.10 时活性最强,而 5# 曝气段内是进行硝化反应的场所,其 pH 值正在这个范围内。有研究者认为反硝化菌适宜的 pH 值为 7.0~7.5,反硝化是在 4# 厌氧段内进行,其 pH 值均超过了这个范围,为了改善这种状况,在 4# 厌氧段投加碳酸氢钠,增加碱度。

硝化反应必须在好氧条件下进行,溶解氧浓度也会影响硝化反应速率,同时大部分有机物要通过好氧微生物去除。反硝化反应必须在无分子态氧存在条件下进行,否则氧会与硝酸盐氮竞争电子供体,同时分子态氧会抑制硝酸盐还原酶的合成及其活性,当溶解氧大于 0.2 mg/L 时,无明显的反硝化作用。在试验中,各段反应器中 DO 浓度控制值见表 11。

表 10 各段反应器中 pH 值

生化反应器	1# 厌氧段	2# 曝气段	3# 沉淀段	4# 厌氧段	5# 曝气段	6# 沉淀段
原始 pH 值	8.11	8.88	7.94	7.11	6.50	7.05
控制 pH 值	8.10	8.02	7.52	7.53	7.13	7.05

表 11 各段反应器中 DO 浓度控制 mg/L

生化反应器	1# 厌氧段	2# 曝气段	3# 沉淀段	4# 厌氧段	5# 曝气段	6# 沉淀段
DO 浓度	0.1~0.2	2.5~6.5	-	0.1~0.2	2.5~6.5	-

2.9 生物相

在试验后期,利用显微镜观察各段反应器内的生物,可以发现 1# 厌氧段内的污泥为黑色,镜检没有发现原生动物和后生动物。2# 好氧段内的生物膜呈棕黄色,膜上有大量结构很好,边界干净的菌胶团,同时伴有一些丝状菌,此外还发现了豆形虫和钟虫等原生动物,以及轮虫这类后生动物。4# 厌氧段污泥外观也呈灰黑色,与 1# 厌氧段相比,镜检中还发现了一些原生动物游泳型纤毛虫。5# 好氧段内的生物相基本与 2# 好氧段相同,所不同的是在生物膜上的菌胶团稍小,但钟虫和轮虫较多。通过上述生物反应器内的生物相可以判断,处理系统内的微生物已经形成了较为稳定的生态系统。

3 结语

- (1) 在启动 11 d 后,二段 A/O 工艺的好氧段挂膜成功,约 30 d 后系统成功启动。
- (2) 随着水力停留时间的增加,一级和二级出水的水质显著改善,综合考虑经济和处理效果,水力停留时

间可采用 10 h(1#)+20 h(2#)+10 h(4#)+20 h(5#)。

(3) 采用合理的水力停留时间, 可以充分利用 1# 厌氧段内水解酸化污泥, 提高废水的可生化性。

(4) 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度可以指示生化系统的反硝化效果, 试验确定最佳混合液回流比为 2.5。

(5) 反应器内与生物脱氮有关的微生物保持着较好的活性, 使生物脱氮反应能顺利进行。

(6) pH 值和碱度的变化对生化反应影响很大, 通过控制碱度来维持生化反应器内适宜的 pH 值非常重要。

(7) 要使生化处理系统有效运行, 必须将系统进水中的污染物浓度降低到一定水平, 进水 COD_G 浓度维持在 1 500 mg/L 左右, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度维持在 140 mg/L 左右时, 能保证系统正常运行。

(8) 二段 A/O 生物处理系统能够对经过预处理后的酞菁蓝生产废水进行后续处理, 反应器内生态系统稳定。

参考文献:

- [1] 黄天寅, 费忠民. 物化-生化组合工艺处理酞菁蓝生产废水[J]. 给水排水, 2001, 27(10): 50-52.
- [2] 叶晓文, 张敏, 黄天寅. 铁碳还原工艺处理酞菁蓝废水[J]. 韶关学院学报: 自然科学版, 2003, 24(3): 72-76.
- [3] Oliver J Hao, Jason Huang. Alternating aerobic- anoxic process for nitrogen removal: process evaluation [J]. Water Environment Research, 1996, 68(1): 83-93.
- [4] Fdez- Polanco F J R, Garcia P A. Behavior of an anaerobic: aerobic pilot scale fluidized bed for the simultaneous removal of carbon and nitrogen [J]. Wat. Sci. Technol., 1994, 29(10-11): 339-346.
- [5] Kamchanawong S, Polprasert C. Organic carbon and nitrogen removal in attached- growth circulating reactor[J]. Wat. Sci. Technol., 1990, 22(3-4): 179-186.

Research on Characteristics of the Pretreated Wastewater from Phthalocyanine Production by Two- phase A/O Process

HUANG Tian- yin^{1,2}, HE Gang³, Fei Zhong- min², Lv Xi- wu¹

(1. Institute of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. Dept. of Environmental Science and Engineering, USTs, Suzhou 215011, China; 3. Beijing Hydraulic Research Institute, Beijing 100044, China)

Abstract: In the laboratory, the characteristics of pretreated wastewater from phthalocyanine production by two- phase A/O process is studied. As the hydraulic retention time increases, the effluent quality of the first and the second phase is improved. The biological decomposition of the wastewater is enhanced by utilizing the hydrolyzed acidification sludge in the anoxic zone. The denitrification effect is indicated by the effluent $\text{NO}_3^- - \text{N}$ content, and the optimal recycle ratio (2.5) is obtained by the test. The pollutions content of the influent must decrease to a certain level to make sure that the biological treatment runs effectively, the influent COD_G and $\text{NH}_3 - \text{N}$ content should be 1500 mg/L and 140 mg/L respectively. It is confirmed by the test that the two phase A/O process can treat the wastewater from phthalocyanine production after its pre- treatment.

Key words: phthalocyanine; wastewater; A/O process; hydraulic retention time; recycle ratio