

# 低基质CANDAN-HAP颗粒表层矿化与结构响应

张家伟

北京工业大学建筑工程学院市政工程系, 北京

收稿日期: 2026年4月27日; 录用日期: 2026年6月25日; 发布日期: 2026年7月10日

## 摘要

为揭示低基质条件下CANDAN-HAP颗粒污泥在矿化增强过程中的结构演化特征及其潜在影响, 文章以不同运行阶段颗粒污泥为对象, 采用VSS/SS测定、体式显微镜、扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析(EDS)和X射线衍射(XRD)等方法, 对颗粒宏观外观、微观晶体形貌、元素分布及矿物相变化进行分析。结果表明, 在92 d运行过程中, 体系脱氮功能总体保持稳定, 磷去除随pH由7.5提高至8.1。随着矿化增强, 颗粒污泥VSS/SS由76.3%降至52.0%和33.8%; SVI降低, 表明无机组分累积促进了颗粒致密化和沉降性能改善。颗粒表面由相对均一的生物性外观逐渐转变为白化、粗糙化并伴有结节状沉积的复合外观; SEM-EDS结果显示, 颗粒表层由致密微生物聚集结构逐步发展为Ca-P富集沉积, 并在后期形成大面积板状晶体堆积。XRD半定量分析表明, 阶段三 $31^{\circ}\sim 33^{\circ}$  HAP主特征峰区积分面积较阶段二提高约8.7%, 说明HAP相关晶相的相对衍射信号增强。总体来看, 低基质CANDAN-HAP颗粒表层矿化经历了由弱沉积、局部富集到晶体成熟的阶段性演化路径; 适度矿化有利于颗粒致密化和磷固定, 但后期表层晶体堆积可能增强结构异质性, 并带来潜在传质和脆化风险。

## 关键词

低基质, CANDAN-HAP, 颗粒污泥, 表层矿化, 羟基磷灰石

## Surface Mineralization and Structural Response of Granular Sludge in a Low-Substrate CANDAN-HAP System

Jiawei Zhang

Department of Municipal Engineering, College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing

Received: April 27, 2026; accepted: June 25, 2026; published: July 10, 2026

## Abstract

To reveal the structural evolution characteristics and potential impacts of CANDAN-HAP particle sludge during the mineralization enhancement process under low substrate conditions, using different operational stages of the particle sludge as the objects, methods such as VSS/SS determination, body-type microscopes, scanning electron microscopes (SEM), energy-dispersive X-ray analysis (EDS), and X-ray diffraction (XRD) were employed to analyze the macroscopic appearance, microscopic crystal morphology, element distribution, and mineral phase changes of the particles. The results showed that during the 92-day operation, the nitrogen removal function of the system remained stable overall, and phosphorus removal increased as pH increased from 7.5 to 8.1. With mineralization enhancement, the VSS/SS of the particle sludge decreased from 76.3% to 52.0% and 33.8%, and SVI decreased, indicating that the accumulation of inorganic components promoted the densification of the particles and the improvement of their sedimentation performance. The particle surface gradually changed from a relatively uniform biological appearance to a bleached, roughened, and nodular deposition composite appearance. The SEM-EDS results showed that the surface of the particles gradually developed from a dense microbial aggregation structure to Ca-P-enriched deposition, and in the later stage, large-area plate-like crystal accumulations were formed. XRD semi-quantitative analysis indicated that the integrated area of the main HAP characteristic peak region at  $31^{\circ}\sim 33^{\circ}$  in Stage III increased by approximately 8.7% compared with Stage II, suggesting enhanced relative diffraction signals of HAP-related crystalline phases. Overall, the surface mineralization of low-substrate CANDAN-HAP particles underwent a phased evolution path from weak deposition, local enrichment to crystal maturity; moderate mineralization was beneficial for particle densification and phosphorus fixation, but the later accumulation of surface crystals might enhance structural heterogeneity and bring potential mass transfer and brittle failure risks.

## Keywords

Low Substrate, CANDAN-HAP, Granular Sludge, Surface Mineralization, Hydroxyapatite

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

低基质条件下实现氮磷协同高效去除,是当前污水生物处理领域的重要研究方向。与高基质或高负荷条件相比,低基质体系通常具有底物浓度低、缓冲能力有限和颗粒结构易波动等特点,为稳定脱氮除磷带来了更高的运行难度。CANDAN 及相关 PD/A 工艺因能够通过短程反硝化与厌氧氨氧化耦合实现低碳脱氮,在低氮废水处理中表现出良好的应用潜力[1]。然而,仅依靠生物脱氮过程本身,体系对磷的固定能力及颗粒结构稳定性仍然有限,难以同时兼顾长期稳定运行与氮磷协同去除[2]。

近年来,将 Ca-P 矿化引入厌氧氨氧化颗粒污泥体系,并通过羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAP)形成实现磷固定和结构强化,逐渐成为研究热点。已有研究表明,HAP 形成不仅有助于提高磷回收效率,还会显著改变颗粒的物理化学性质、三维层级结构和生物膜厚度[2][3]。Xue 等[4]指出,Anammox-HAP 复合颗粒的形成过程中, Ca-P 沉积可在颗粒内部或表层逐步发展,并影响颗粒的包覆结构和演化路径; Song 等[5]进一步表明, HAP 介导形成的复合颗粒具有明显的层级结构特征和较高的结构稳定性。

尽管已有研究对 anammox-HAP 或 PD-HAP 体系的脱氮除磷性能、颗粒粒径效应及矿化强化作用进

行了较多探讨,但现有研究多集中于 HAP 形成对磷回收和颗粒稳定性的促进作用,对低基质条件下 CANDAN-HAP 颗粒表层矿化过程的阶段性演化仍缺乏系统认识。特别是在低基质运行背景下,颗粒表层如何由生物性界面逐步发展为 Ca-P 富集的生物-矿物复合层、矿化沉积如何由分散附着转变为规则晶体堆积,以及这一过程如何影响颗粒结构异质性和潜在传质风险,仍有待进一步阐明。基于此,本文以低基质 CANDAN-HAP 体系 pH 梯度提升过程中不同阶段颗粒污泥为对象,结合长期运行性能、粒径分布、VSS/SS、SVI、体式显微镜、SEM-EDS 和 XRD 表征,系统分析颗粒表层从生物膜样结构向生物-矿物复合层转变的多尺度证据,揭示低基质条件下 CANDAN-HAP 颗粒表层矿化的阶段性演化路径及其结构响应特征。

## 2. 实验部分

### 2.1. 样品来源与阶段划分

颗粒污泥样品取自低基质 CANDAN-HAP 体系长期运行试验。反应器共连续运行 92 d,运行过程按照 pH 调控水平划分为三个阶段:第 1~42 d 为阶段一,进水 pH 控制为 7.5;第 43~71 d 为阶段二,进水 pH 控制为 7.8;第 72~92 d 为阶段三,进水 pH 控制为 8.1。反应器以 2 h 为一个运行周期,每天运行 12 个周期。整个运行过程中,进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  浓度均维持在 30 mg/L,  $\text{COD}/\text{NO}_3^-\text{-N}$  保持为 2.8,进水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度为 20 mg/L,进水  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为 60 mg/L。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、COD 和  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  按照标准方法测定,各污染物去除率根据进、出水浓度计算。通过逐步提高进水 pH,在稳定低基质和  $\text{Ca}^{2+}$  供给条件下强化 Ca-P 矿化过程,并选取三个阶段的代表性颗粒污泥样品用于后续表征。其中,阶段一代表矿化较弱阶段,阶段二代表矿化过渡阶段,阶段三代表矿化增强阶段。

### 2.2. 理化指标与显微表征

为表征不同阶段颗粒污泥中有机组分和无机组分的变化,测定样品的 SS、VSS,并计算 VSS/SS。各阶段样品均进行平行测定,结果取平均值。颗粒宏观外观采用体式显微镜进行观察。样品经去离子水轻轻冲洗后进行拍摄,每个阶段选取多个颗粒,挑选具有代表性的图像用于比较颗粒表面颜色、粗糙度及结节状沉积特征。颗粒污泥粒径分布采用筛分法进行统计,根据等效直径划分为 <0.2、0.2~0.5、0.5~1、1~2 和 >2 mm 五个粒径区间,并计算各区间颗粒体积分数。SVI 按标准方法测定,用于表征不同阶段颗粒污泥的沉降性能。

颗粒表层微观结构采用扫描电子显微镜(SEM)观察。样品经固定、脱水、干燥和喷金处理后进行测试,并在不同放大倍数下选取代表性区域进行拍摄。为分析典型沉积区域的元素组成,对 SEM 观察区域进一步进行能谱分析(EDS),重点关注 Ca 和 P 的分布特征。

### 2.3. XRD 分析

为明确不同阶段颗粒污泥中无机矿物相的组成及其演化特征,采用 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行分析。样品经焙烧去除有机组分后研磨成粉末,再进行铺样测试。获得的衍射图谱与 Hydroxyapatite 和 Carbonated Hydroxyapatite 标准 PDF 卡片进行对照,用于分析矿物相由低结晶度 Ca-P 沉淀向高结晶度羟基磷灰石相关晶相转化的趋势。

## 3. 结果与讨论

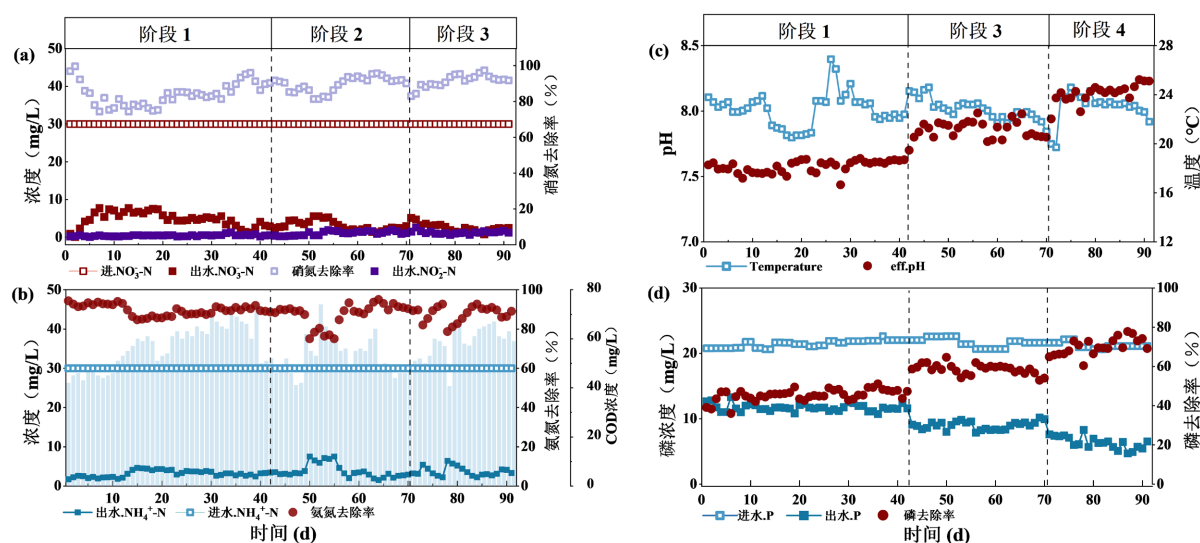
### 3.1. 低基质 CANDAN-HAP 体系运行性能及阶段性矿化背景

为明确不同颗粒样品所对应的运行背景,对低基质 CANDAN-HAP 体系长期运行过程中的氮、磷去

除性能及 pH、温度变化进行分析, 结果如图 1 所示。整个运行过程中, 进水  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N 均基本维持在 30 mg/L, 体系始终处于低氮基质条件。阶段一、阶段二和阶段三出水  $\text{NO}_3^-$ -N 平均约为 5.4、3.0 和 2.4 mg/L, 对应硝酸盐去除率约为 82%、90% 和 92%; 出水  $\text{NO}_2^-$ -N 长期维持在较低水平, 平均低于 1 mg/L, 说明短程反硝化产生的  $\text{NO}_2^-$ -N 能够被后续厌氧氨氧化过程及时消耗。

$\text{NH}_4^+$ -N 去除整体保持稳定。三个阶段出水  $\text{NH}_4^+$ -N 平均约为 2.8、3.8 和 3.4 mg/L, 对应氨氮去除率大多维持在 85% 以上。虽然阶段二中期出现短暂波动, 但体系整体脱氮功能未受到明显抑制, 说明后续颗粒表层矿化和无机组分累积是在脱氮功能总体稳定的背景下发生的。

相比氮去除, 磷去除随 pH 提升表现出更明显的阶段性增强。进水 P 基本维持在 20~22 mg/L, 出水 P 由阶段一的约 11.5 mg/L 降至阶段二的约 8.8 mg/L, 并进一步降至阶段三的约 6.0 mg/L; 对应磷去除率由约 43% 提高至 58% 和 70%。与此同时, 运行 pH 由阶段一的约 7.5 提高至阶段二的约 7.8 和阶段三的约 8.1, 而温度整体维持在约 21°C~24°C。上述结果表明, pH 梯度提升在维持脱氮功能稳定的同时, 促进了 Ca-P 沉积和磷固定过程, 为后续 CANDAN-HAP 颗粒表层矿化增强提供了运行基础。



**Figure 1.** Long-term nitrogen and phosphorus removal performance and operating conditions of the low-substrate CANDAN-HAP system: (a) Changes in influent and effluent  $\text{NO}_3^-$ -N, effluent  $\text{NO}_2^-$ -N and nitrate removal rate; (b) Changes in influent and effluent  $\text{NH}_4^+$ -N, COD concentration and ammonia nitrogen removal rate; (c) Changes in operating pH and temperature; (d) Changes in influent and effluent phosphorus concentration and phosphorus removal rate

**图 1.** 低基质 CANDAN-HAP 体系长期运行过程中氮、磷去除性能及运行条件变化: (a) 进、出水  $\text{NO}_3^-$ -N、出水  $\text{NO}_2^-$ -N 及硝酸盐去除率变化; (b) 进、出水  $\text{NH}_4^+$ -N、COD 浓度及氨氮去除率变化; (c) 运行 pH 和温度变化; (d) 进、出水磷浓度及磷去除率变化

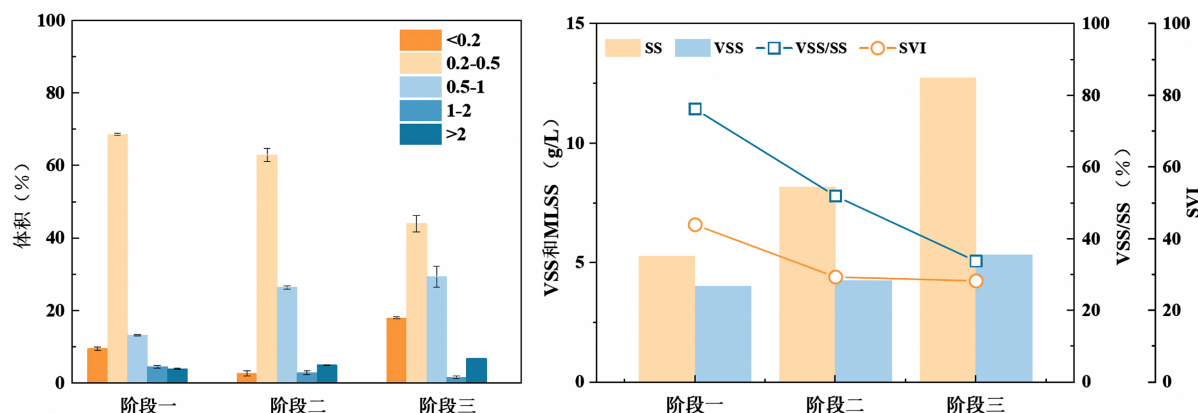
### 3.2. 矿化增强过程中颗粒污泥无机组分比例变化

不同阶段颗粒污泥的粒径分布、SS、VSS、VSS/SS 及 SVI 变化如图 2 所示。整体来看, 随着运行 pH 逐步升高和矿化过程增强, 颗粒污泥的粒径组成、无机组分比例和沉降性能均发生了明显变化。阶段一颗粒主要集中在 0.2~0.5 mm 范围内, 其体积分数约为 68%, 而 0.5~1 mm、1~2 mm 和 >2 mm 颗粒所占比例较低, 说明此时污泥仍以较小粒径颗粒为主, 颗粒结构尚未发生明显矿物累积和尺度增长。进入阶段二后, 0.2~0.5 mm 颗粒比例略有下降, 0.5~1 mm 颗粒比例升高至约 26%, 同时 >2 mm 颗粒比例有所增加, 表明颗粒粒径开始向较大尺度转移。至阶段三, 0.2~0.5 mm 颗粒比例进一步降低至约 44%, 而 <0.2

mm 和 0.5~1 mm 颗粒比例明显升高, >2 mm 颗粒比例也有所增加, 说明矿化增强过程中颗粒体系并非简单均一长大, 而是同时伴随表层沉积、颗粒增重以及一定程度的结构异质化[5]。

SS、VSS 及 VSS/SS 的变化进一步反映了颗粒污泥组成的转变。随着阶段推进, SS 由阶段一的较低水平逐步升高, 并在阶段三达到最高; 相比之下, VSS 变化幅度较小, 仅表现出轻微升高。与此对应, VSS/SS 由阶段一的 76.3% 降至阶段二的 52.0%, 并进一步降至阶段三的 33.8%。这一结果表明, 颗粒污泥中无机组分比例随矿化增强而持续增加, 而有机组分占比逐渐下降。结合 SS 明显升高而 VSS 增幅有限的特征可以判断, 颗粒组成变化并非主要来源于生物量增长, 而更可能与 Ca-P 矿物的持续形成和累积有关。已有研究表明, anammox-HAP 或 PD-HAP 复合颗粒中 HAP 的形成会显著改变颗粒理化组成和结构属性, 并推动颗粒由生物性结构向生物-矿物复合结构转变[6]。本文中 VSS/SS 的持续下降与后续 SEM-EDS 和 XRD 所揭示的 Ca-P 富集及 HAP 相关晶相增强相一致。

沉降性能的变化也支持颗粒结构逐步致密化的判断。阶段一颗粒污泥的 SVI 相对较高, 说明此时颗粒沉降性能相对较弱; 阶段二和阶段三 SVI 明显降低, 并在后期维持在较低水平, 表明矿化增强后颗粒整体沉降性能得到改善。该变化可能与无机矿物累积导致颗粒密度升高有关。需要注意的是, 阶段三虽然表现出较低的 VSS/SS 和较好的沉降性能, 但粒径分布中 <0.2 mm 细小颗粒比例明显升高, 这一现象表明, 后期矿化过程可能并非单纯增强颗粒稳定性, 而可能伴随局部表层沉积不均、颗粒边缘剥落或结构异质化增强。因此, 矿化对颗粒结构具有双重影响: 适度矿化有助于提高颗粒密实度和沉降性能, 但当无机沉积持续累积并在表层大量富集时, 也可能增加颗粒结构不均一性, 为后续观察到的表面白化、结节状沉积和规则晶体堆积提供了物理组成和结构背景。



**Figure 2.** Changes in particle size distribution, sludge composition and settling performance of granular sludge at different operation stages

**图 2.** 不同运行阶段颗粒污泥粒径分布、污泥组成及沉降性能变化

### 3.3. 颗粒污泥宏观形貌由生物性外观向矿化外观转变

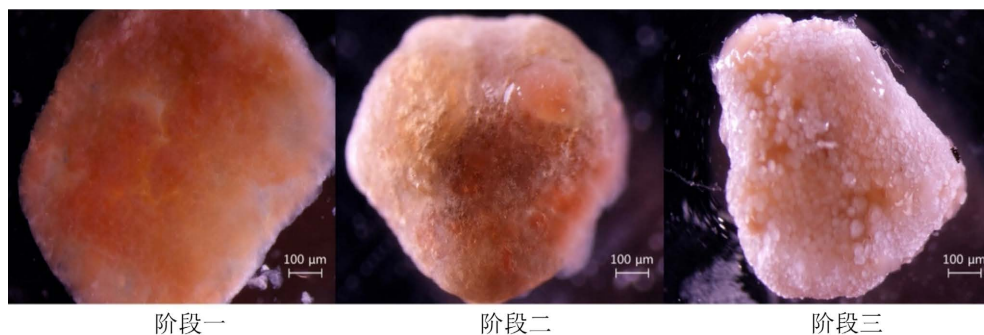
不同阶段颗粒污泥的体式显微镜图像如图 3 所示。阶段一颗粒整体呈淡红色, 表面相对均一, 轮廓较完整, 仍保留较明显的生物性颗粒外观, 仅可见少量局部浅色区域。说明此时颗粒表面沉积较弱, 整体结构仍以生物性基质为主[3]。

进入阶段二后, 颗粒表面颜色开始变浅, 局部出现较明显的浅色沉积区, 表面粗糙度增加, 外观均一性下降。与阶段一相比, 阶段二颗粒已表现出一定程度的表层异质化, 提示矿化不再局限于零散附着, 而是逐渐向颗粒表面扩展并形成更连续的沉积层[7]。

阶段三颗粒的宏观变化最为明显。颗粒整体呈现明显白化, 表面粗糙, 局部可见密集结节状外覆沉

积，原有较平整的生物性外观基本被无机沉积特征所取代。这说明随着矿化增强，颗粒表层已由相对均一的生物性表面逐步转变为具有明显矿物覆盖特征的复合外观。

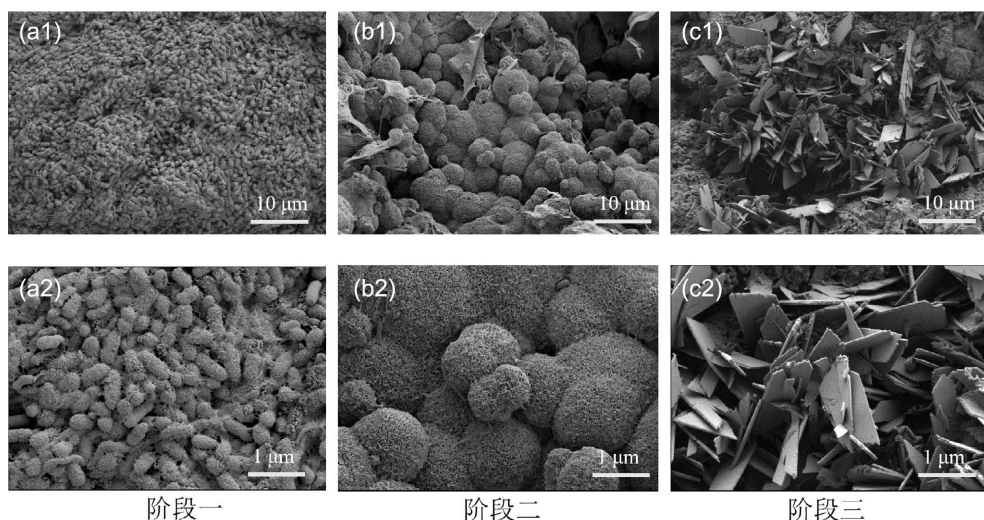
从宏观形貌上看，颗粒污泥在阶段一至阶段三的变化表现出清晰的连续性，即由较平整、较均一的生物性颗粒，逐步发展为表面粗糙、白化并伴有结节状沉积的矿化颗粒。这一现象与图 2 中 VSS/SS 持续下降的结果一致，表明矿化增强不仅改变了颗粒内部组成，还明显改变了颗粒表层外观。



**Figure 3.** Stereomicroscope images of granular sludge at different stages  
**图 3.** 不同阶段颗粒污泥的体式显微镜图像

### 3.4. 颗粒表层规则晶体的形成及 Ca-P 富集特征

不同阶段颗粒污泥的 SEM 图像如图 4 所示。阶段一颗粒表面主要由致密的微生物聚集结构构成，在 10 μm 和 1 μm 尺度下均未见明显的大尺度规则晶体，表面形貌相对连续，主要表现为紧密排列的生物性微结构。这说明阶段一颗粒仍处于生物性骨架主导阶段，无机矿物沉积较少，尚未形成明显晶体堆积。



**Figure 4.** SEM images of the surface microstructures of granular sludge at different stages: (a1) (a2) Stage I, 10 μm, 1 μm; (b1) (b2) Stage II, 10 μm, 1 μm; (c1) (c2) Stage III, 10 μm, 1 μm  
**图 4** 不同阶段颗粒污泥表面微观结构的 SEM 图像：(a1) (a2) 阶段一，10 μm、1 μm；(b1) (b2) 阶段二，10 μm、1 μm；(c1) (c2) 阶段三，10 μm、1 μm

阶段二颗粒表面形貌开始发生明显变化。低倍下可见表层由较均一结构转变为由多个球状或结节状单元组成的粗糙表面；高倍下进一步观察发现，这些球状结构表面已不再是单纯的生物纹理，而表现出

明显的颗粒化和沉积特征。说明在这一阶段，矿化已由初始附着发展为较连续的表层沉积过程，颗粒表面逐渐形成局部富集的矿化区域。

阶段三的 SEM 图像显示，颗粒表层出现了大量规则板状晶体，且在不同尺度下均可观察到明显的片状、板状和局部堆叠结构。低倍下，这些晶体已形成大面积聚集；高倍下可见板状晶体边缘清晰、排列较规则，并在局部区域呈现交错堆积。与阶段一和阶段二相比，阶段三的表层矿化特征已十分突出，表明无机矿物在颗粒表面经历了由分散沉积到局部聚集，再到规则晶体大量形成的过程[8]。

典型区域的 EDS 元素分析结果如图 5 所示。阶段二沉积区域已出现较明显的 Ca 和 P 富集信号，说明颗粒表层形成的结节状沉积与 Ca-P 矿物生成密切相关。至阶段三，板状晶体分布区域中 Ca 和 P 信号进一步增强，且富集范围明显扩大，而 C、N 等与生物组分相关的信号相对减弱，表明该阶段颗粒表层的规则晶体主要由 Ca-P 沉积构成，而非单纯的生物碎片或有机附着物。

综合 SEM 和 EDS 结果可见，低基质 CANDAN-HAP 颗粒污泥在矿化增强过程中，颗粒表层逐步由致密生物结构发展为以 Ca-P 沉积为特征的复合表面，并最终形成大面积规则晶体堆积。颗粒表层很可能是 Ca-P 矿物优先生长和持续富集的重要部位，这也是后期颗粒外观白化和 VSS/SS 持续下降的重要原因。

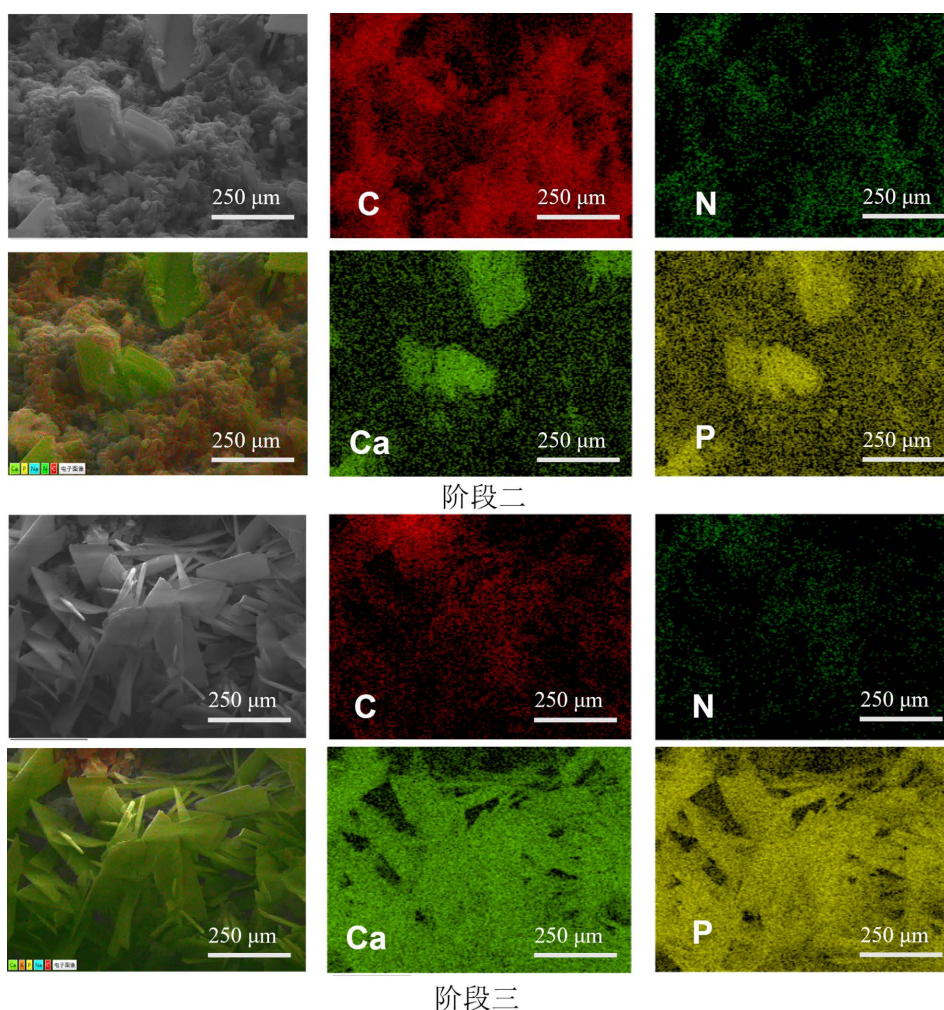
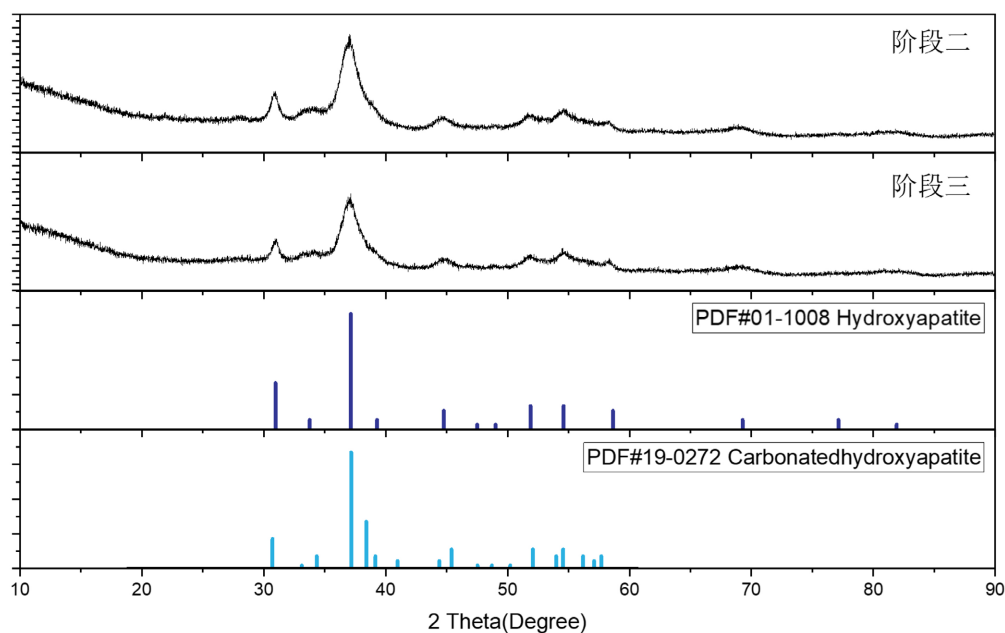


Figure 5. EDS elemental distribution maps of typical deposition regions in granular sludge at stage II and stage III

图 5. 阶段二和阶段三颗粒污泥典型沉积区域的 EDS 元素分布图像

### 3.5. 矿物相向高结晶度 HAP 转化及其结构意义

不同阶段样品的 XRD 图谱如图 6 所示。阶段二和阶段三样品均在约  $2\theta=31^\circ\sim 33^\circ$ 、 $39^\circ\sim 40^\circ$ 、 $46^\circ\sim 50^\circ$  及  $53^\circ\sim 55^\circ$  等位置出现明显衍射峰，这些峰位与 Hydroxyapatite 和 Carbonated Hydroxyapatite 的标准 PDF 卡片基本对应，说明体系中的主要无机相为 Ca-P 类矿物，并与羟基磷灰石相关晶相密切相关。与阶段二相比，阶段三样品在  $31^\circ\sim 33^\circ$  主特征峰区的峰形更清晰，峰强略有提高，表明随着 pH 提升和矿化增强，HAP 相关晶相的相对衍射信号进一步增强[9] [10]。



**Figure 6.** XRD patterns of granular sludge at stage II and stage III with standard PDF reference cards  
**图 6.** 阶段二和阶段三颗粒污泥的 XRD 图谱及标准 PDF 卡片对照

为进一步比较不同阶段 HAP 相关晶相的相对变化，对  $31^\circ\sim 33^\circ$  主特征峰区进行积分分析。结果显示，阶段二样品在该区间的积分面积约为 11,708，阶段三样品约为 12,724，阶段三较阶段二提高约 8.7%。同时，阶段三样品在该区间的最大峰强也高于阶段二，说明后期样品中 HAP 相关晶相的相对信号有所增强。

结合 SEM 和 EDS 结果可以看出，阶段二颗粒表层已出现局部 Ca-P 富集和结节状沉积，而阶段三颗粒表层进一步形成大面积规则板状晶体，并伴随 Ca 和 P 信号增强。XRD 半定量结果与微观形貌观察相互印证，表明低基质 CANDAN-HAP 颗粒污泥中的 Ca-P 沉积并非停留在分散、低结晶度前驱体状态，而是随着 pH 梯度提升和矿化增强，逐步向 HAP 相关晶相成熟和表层晶体累积方向发展[11]。

从结构意义上看，HAP 相关晶相增强对颗粒结构具有双重影响。一方面，Ca-P 矿物的持续形成与累积有助于提高颗粒密实度和沉降性能，使颗粒由以生物性基质支撑为主逐渐转变为生物-矿物复合结构；另一方面，阶段三表层规则晶体大面积堆积也可能导致颗粒表面刚性增强和空间分布不均，从而增加结构异质性[10] [12]。结合前述粒径分布中细小颗粒比例回升的现象，后期矿化过程可能并非单纯强化颗粒稳定性，而是同时伴随表层矿物富集、局部结构重构和潜在脆化风险。因此，低基质 CANDAN-HAP 颗粒污泥的矿化过程可概括为：阶段二以 Ca-P 表层富集和 HAP 相关晶相形成为主，阶段三则进一步表现为晶体成熟、表层累积和结构异质化增强。

### 3.6. 低基质条件下表层矿化的形成机制及潜在结构影响

低基质条件下 CANDAN-HAP 颗粒污泥的表层矿化过程并非单纯由  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  共存所决定, 而是受到底物供给、微生物代谢强度、局部 pH 微环境及颗粒表层成核位点的共同影响。本研究中, 进水  $\text{NH}_4^+$ -N 和  $\text{NO}_3^-$ -N 均维持在约 30 mg/L, 体系整体处于较低氮基质负荷条件。与高基质或高负荷体系相比, 低基质条件下微生物代谢速率相对较低, 反应过程中由生物代谢引起的局部 pH 变化、无机碳转化以及  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  微环境调节作用可能相对较弱。因此, 在运行初期, 即使体系中存在  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ , 颗粒表层局部过饱和度仍可能不足以支持大量规则 HAP 晶体快速形成, 矿化主要表现为较弱的无机沉积或低结晶度 Ca-P 前驱体积累。

随着运行 pH 由阶段一的 7.5 提高至阶段二的 7.8 和阶段三的 8.1, 体系中 Ca-P 过饱和度逐渐升高, HAP 成核和晶体生长的热力学条件得到改善。pH 升高一方面促进磷酸盐向更易与  $\text{Ca}^{2+}$  结合的形态转化, 另一方面降低 Ca-P 沉淀形成所需的成核能垒, 使得原本分散或低结晶度的 Ca-P 沉积逐步向更稳定的 HAP 相关晶相转化。这与本文观察到的磷去除率提高、VSS/SS 持续下降以及 XRD 特征峰增强相一致, 说明 pH 梯度提升是推动低基质 CANDAN-HAP 体系矿化增强的重要外部调控因素。

颗粒表层 EPS 和微生物聚集结构为 Ca-P 成核提供了重要界面。EPS 中的羧基、羟基、氨基和磷酸基等官能团能够吸附  $\text{Ca}^{2+}$ , 并在颗粒表面形成局部离子富集区。当  $\text{PO}_4^{3-}$  进一步参与反应时, 颗粒表层更容易形成 Ca-P 初始沉积。随着运行推进, 这些初始沉积区域可进一步作为二次成核和晶体生长位点, 使矿化过程由早期零散附着逐渐发展为表层结节状沉积, 并最终形成较大面积的规则晶体堆积。因此, 阶段二中观察到的球状或结节状沉积可理解为 Ca-P 矿化由初始成核向局部富集过渡的结果, 而阶段三中大量板状晶体的形成则表明 Ca-P 沉积已进一步向晶体成熟和表层累积发展。

从结构影响来看, 表层矿化具有一定的双重作用。适度 Ca-P 沉积有利于提高颗粒密实度和沉降性能, 这与阶段二和阶段三 SVI 降低以及 SS 升高的结果相一致。然而, 当表层矿物持续累积并形成较大面积规则晶体时, 颗粒表面可能由相对柔性的生物性界面转变为刚性更强、空间分布更不均一的生物-矿物复合层。该过程虽然有助于磷固定和颗粒增重, 但也可能增加结构异质性, 并对  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  向颗粒内部的扩散产生潜在影响。由于本文尚未直接测定颗粒内部微区 pH、有效扩散系数和机械破碎行为, 因此上述传质和脆化影响仍属于基于结构表征的推断。

## 4. 结论

本研究以低基质 CANDAN-HAP 体系 pH 梯度提升过程中不同阶段颗粒污泥为对象, 结合运行性能、粒径分布、VSS/SS、SVI、体式显微镜、SEM-EDS 和 XRD 表征, 揭示了颗粒表层由生物性界面向生物-矿物复合层转变的阶段演化过程。反应器在 92 d 运行期间维持低基质进水条件,  $\text{NH}_4^+$ -N 和  $\text{NO}_3^-$ -N 均为 30 mg/L, 进水 P 和  $\text{Ca}^{2+}$  分别为 20 mg/L 和 60 mg/L, 进水 pH 由 7.5 逐步提高至 7.8 和 8.1。在此过程中, 体系脱氮功能总体保持稳定, 磷去除随 pH 提升而增强, 为 Ca-P 矿化提供了运行基础。随着矿化增强, 颗粒 VSS/SS 由 76.3% 降至 52.0% 和 33.8%, SS 升高而 SVI 降低, 表明无机组分持续累积并促进颗粒致密化和沉降性能改善。宏观形貌、SEM 和 EDS 结果显示, 颗粒表层由相对均一的生物性表面逐步发展为白化、粗糙化并伴有结节状 Ca-P 沉积的复合表面, 后期形成大面积规则板状晶体堆积; XRD 进一步表明, Ca-P 沉积由低结晶度前驱相向 HAP 相关晶相转化。上述结果说明, 低基质 CANDAN-HAP 颗粒表层矿化经历了由弱沉积、局部富集到晶体成熟的多尺度演化路径。适度矿化有利于颗粒结构致密化和磷固定, 但后期表层晶体持续堆积也可能增强结构异质性, 并带来潜在传质限制和脆化风险。由于本文尚未直接测定颗粒内部微区 pH、有效扩散系数和机械破碎行为, 后续研究仍需结合微电极测试、颗粒

强度评价和反应-扩散模型,进一步阐明矿化层厚度、晶体分布与功能稳定性之间的关系,为低基质 CANDAN-HAP 体系中矿化过程的精准调控提供依据。

## 参考文献

- [1] Lin, L., Luo, Z., Zhang, Y., Ren, Y. and Li, Y. (2023) Partial Denitrification-Anammox Granular Sludge Domesticated from High-Strength Anammox Granules and the High-Efficiency Performance in Treating Low-Nitrogen Wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **477**, Article 147281. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147281>
- [2] Magrí, A., Company, E., Gich, F. and Colprim, J. (2021) Hydroxyapatite Formation in a Single-Stage Anammox-Based Batch Treatment System: Reactor Performance, Phosphorus Recovery, and Microbial Community. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **9**, 2745-2761. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08036>
- [3] Boleij, M., Seviour, T., Wong, L.L., van Loosdrecht, M.C.M. and Lin, Y. (2019) Solubilization and Characterization of Extracellular Proteins from Anammox Granular Sludge. *Water Research*, **164**, Article 114952. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114952>
- [4] Xue, Y., Ma, H., Kong, Z. and Li, Y. (2021) Formation Mechanism of Hydroxyapatite Encapsulation in Anammox-HAP Coupled Granular Sludge. *Water Research*, **193**, Article 116861. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116861>
- [5] Song, Y., Lin, L., Qi, W., Sasaki, O. and Li, Y. (2023) Anammox-Mediated Hydroxyapatite Granules: Physicochemical Properties, 3D Hierarchy, and Biofilm Thickness. *Environmental Science & Technology*, **57**, 10242-10251. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00596>
- [6] Fang, J., Lan, Y., Du, R., Ren, J., Li, X., Fan, X., *et al.* (2024) Understanding Partial Denitrification-Hydroxyapatite (PD-HAP) Coupled Granules to Enhance Process Stability and Phosphorus Removal by Investigating the Size Effect of Granules. *Chemical Engineering Journal*, **498**, Article 155412. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155412>
- [7] Ma, H., Zhang, Y., Xue, Y., Kubota, K. and Li, Y. (2021) Efficient Phosphorus Recovery by Enhanced Hydroxyapatite Formation in a High Loading Anammox Expanded Bed Reactor at 15°C. *Chemical Engineering Journal*, **425**, Article 130636. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130636>
- [8] Li, Z., Li, D., Guo, H., *et al.* (2023) Uncover the Differences between Mineralized and Non-Mineralized Anammox Granular Systems from the Perspective of Physicochemical, Rheological Properties and Microbial Community. *Chemical Engineering Journal*, **474**, Article 146020.
- [9] Cao, L., Yang, Y., Xue, Y., Ma, H., Li, Y. and Hu, Y. (2023) A Review of Efficient Nitrogen Removal and Phosphorus Recovery by Anammox-Hydroxyapatite Based Processes: Challenges and Opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article 111103. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111103>
- [10] Wei, L., Hu, Y., Xue, Y., Tian, W., Xue, Y. and Chen, R. (2024) Granular Sludge Characterization and Microbial Response in a Hydroxyapatite (HAP)-Anammox Coupled Process at Different Nitrogen Loading Rates. *Journal of Water Process Engineering*, **64**, Article 105582. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105582>
- [11] Chen, L., Wu, Z., Niu, J., Wang, Y., Cai, M., *et al.* (2025) Simultaneous Nitrogen Removal and Phosphorus Recovery in Granular Sludge-Based Partial Denitrification/Anammox-Hydroxyapatite Precipitation (PD/A-HAP) Process under Low C/N Ratio and Dissolved Oxygen Limitation. *Bioresource Technology*, **419**, Article 132045. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2025.132045>
- [12] Lan, Y., Du, R., Fan, X., Cao, S. and Peng, Y. (2023) Simultaneous Nitrite Production and Phosphorus Removal by Partial Denitrification-Hydroxyapatite (PD-HAP) Coupled Process from High-Nitrate Wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **474**, Article 145428. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145428>