

微生物燃料电池修复钒污染地下水的 响应曲面优化研究

杨盟 张宝刚[†] 李家欣 程铭 杨情诗

中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; [†] 通信作者, E-mail: zbgcugb@gmail.com

摘要 使用响应曲面法, 对单室微生物燃料电池去除五价钒的运行条件进行分析和优化。采用乙酸钠作为单室微生物燃料电池的碳源, 探讨钒初始浓度、COD 初始浓度和电解液电导率对五价钒去除率的影响, 三因素三水平的响应曲面分析结果表明, 五价钒初始浓度对五价钒去除率的影响最显著, 其次为 COD 初始浓度, 最后是电解液电导率。利用响应曲面法得到最优实验条件: 五价钒初始浓度为 75.44 mg/L, COD 初始浓度为 1007.48 mg/L, 电导率为 11.98 mS/cm, 此时可获得五价钒的最大理论去除率 80.31%。验证实验的结果证实了该优化方法的可靠性。研究成果可以促进微生物燃料电池技术在治理钒污染地下水领域的实际应用。

关键词 钒; 微生物燃料电池; 地下水; 生物电; 响应曲面法

中图分类号 X523

Optimization of Microbial Fuel Cells for Remediation of Vanadium Contaminated Groundwater Using Response Surface Methodology (RSM)

YANG Meng, ZHANG Baogang[†], LI Jiaxin, CHENG Ming, YANG Qingshi

School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences Beijing, Beijing 100083;

[†] Corresponding author, E-mail: zbgcugb@gmail.com

Abstract Response surface methodology (RSM) is utilized to analyze and optimize the experimental condition of V(V) removal in single chamber microbial fuel cell (MFC). The influences of initial vanadium concentration, COD and electrolyte conductivity on V(V) removal efficiencies are investigated when sodium acetate is adopted as carbon source in single chamber MFC. The results of RSM with three factors at three levels reveal that the initial vanadium concentration has the most significant effect on V(V) removal efficiencies, followed by the COD, whereas the influence of the electrolyte conductivity is minimal. The optimal experimental condition obtained by RSM is initial V(V) concentration of 75.44 mg/L, COD of 1007.48 mg/L and electrolyte conductivity of 11.98 mS/cm, in which condition the theoretical maximum V(V) removal efficiency of 80.31% can be achieved. Verification test is also conducted and the results further confirm the reliability of the optimization. The results of the present study will promote the application of MFC in the remediation of vanadium contaminated groundwater.

Key words vanadium; microbial fuel cells; groundwater; bioelectricity; response surface methodology

地下水是全球水文循环的重要组成部分, 也是人类宝贵的淡水资源。随着人类经济社会的发展, 全球各地的地下水都受到不同类型、不同程度的污染, 其中, 由于具有毒性、生物累积性和难降解性,

地下水重金属污染已经引起水环境及公共健康等一系列问题^[1]。钒在元素周期表中位于第四周期第五副族(VB 族), 是广泛分布于地壳中并大量应用于现代工业的过渡金属元素^[2-3]。环境中存在的钒主

要有自然来源和人为来源两大类。前者主要来自含钒矿物的风化、溶解^[4]。钒的人为污染源及其危害如图 1 所示。虽然微量钒对生命体有利,但过量摄取会造成生物毒性。当动物体内钒浓度达到 1~10 $\mu\text{g/L}$ 或更高时,钒会对细胞产生毒性^[5]。20 世纪 80 年代末,联合国环境规划署建议将钒列入环境危害清单的优先位置,我国也将钒列入《污水综合排放标准》中的第一类污染物^[6]。在我国典型的矿业城市攀枝花,地下水中钒的浓度高达 13.98 mg/L ^[7]。因此,探究去除地下水中五价钒的有效方法对环境保护和可持续发展具有重要意义。

钒化合物的毒性随其价态的增加而增加,五价钒化合物的毒性最大,迁移性更强^[8]。将五价钒转化为毒性较低、在中性条件下能自发沉淀的四价钒,是一个有前景的修复策略^[9]。但是,常用的化学沉淀法成本较高,容易造成二次污染^[10]。近年来,微生物燃料电池作为一种新兴的修复技术,日益引起人们的关注。微生物燃料电池是以微生物为阳极催化剂,将化学能直接转化为电能的装置,可在处理废水的同时,产生并收集电能,是极具潜力的新兴环保技术^[11]。本课题组在单室微生物燃料电池中实现了地下水中五价钒的还原、固定并产电,展示了微生物燃料电池在修复钒污染地下水方面的优势^[12]。但是,各影响因素之间的相互作用规律尚不明晰,也未获得最优化运行条件,制约了该技术的实际应用。

响应曲面方法(response surface methodology, RSM)是一种实验设计与数学模型相结合的基于统计学的实验条件寻优方法^[13],用来探讨影响因素与响应输出之间的数学关系^[14-15],在污染治理系统的优化中广泛应用。范念文等^[16]采用响应曲面法中的 Box-Behnken 设计,优化了对电化学脱硝过程有明显影响的因素(氯化钠含量、电流密度、pH 和初始硝氮浓度)。Zhang 等^[17]利用响应曲面法,对上流式厌氧污泥床(UASB)与微生物燃料电池联合系统的除硫及产电性能进行了优化。

本研究采用响应曲面法,优化微生物燃料电池去除五价钒系统,重点考察五价钒初始浓度、COD 初始浓度和电解液电导率的影响及相互作用关系,以期获得五价钒最大去除率的运行条件及理论最优结果,并对预测结果进行实验验证,为微生物燃料电池修复钒污染地下水的实际应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 实验装置与材料

以立方体构型空气阴极单室微生物燃料电池作为实验装置,根据 Liu 等^[18]的报道进行设计,有效体积为 125 mL ($5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$),阳极为碳纤维毡(尺寸为 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,北京龙吟国际有限公司),阴极电极材料为载铂碳纸(尺寸为 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$,载铂量为 0.5 mg/cm^2 ,上海河森电气有限公司),投影面积为 16 cm^2 ,载铂一侧朝向电极液以提高效率^[19]。利用铜导线,将电池的阴阳极引出,与外电阻连为通路,用环氧树脂包裹导线与电极的连接处,防止漏电^[20]。

实验试剂包括 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl 和 KCl ,以上试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司,使用前均未做任何处理。

1.2 操作方法与分析测试

单室微生物燃料电池阳极室接种 25 mL 厌氧污泥(取自北京燕京啤酒厂),添加阳极液,每 3 天换一次水,进行驯化。每升阳极液中包含 0.8 g COD, 5.62 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 6.15 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.31 g NH_4Cl 和 0.13 g KCl 。电压输出稳定后,向阳极液中添加五价钒($0.2323\text{ g/L NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),进行 3 个月的驯化,确保微生物燃料电池的电压输出与五价钒去除能力达到稳定。参考本课题组前期研究结果^[12],按照 BBD 设计(Box-Behnken design)的条件进行三因素三水平实验(表 1),考察因素为五价钒初始浓度(X_1)、COD 初始浓度(X_2)及电解液电导率(X_3)。一个实验周期为 12 小时,每组实验重复 3 次,所有实验均在室温($22 \pm 2^\circ\text{C}$)下进行。以五价钒去除率最大化为优化目标,对实验结果使用 Design Expert (StatEase, trial version)软件进行分析,最后进行验证实验,对预测的最优条件和结果进行评价。

微生物燃料电池的电压用数据采集器(PMD-1208FS, Measurement Computing Corp., 美国)采集,每 5 分钟记录一次电压。通过改变外电阻(变化范围为 $10 \sim 5000\ \Omega$),测定相应的电压得到极化曲线。功率密度(PD, W/m^2)根据 $\text{PD} = I \times U / S$ 计算得到,其中 S 为阳极单侧面积(m^2), U 和 I 分别为电压(V)和电流(A)。库仑效率按文献[11]的方法计算。五价钒浓度采用分光光度法测定(DR5000, HACH, 美

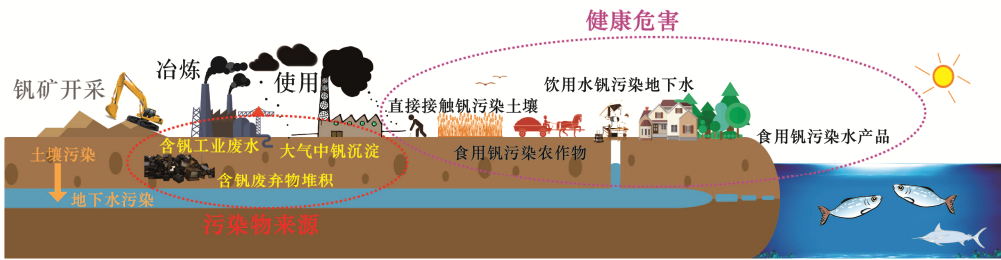


图 1 钒的人为污染源及其危害示意图
Fig. 1 Diagram of the anthropogenic pollution sources of vanadium and its damage

国)^[21]。收集附着在阳极上和沉淀在阳极室底部的绿色沉淀，干燥之后，使用 Kratos XSAM-800 X 射线光电子能谱仪，以 Mg K α 射线作为辐射源，进行 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试，测试结果用 XPSPEAK 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 微生物燃料电池性能分析

实验所用的微生物燃料电池正式启动后，一个周期内的最大输出电压约为 500 mV (开路电压约

为 800 mV)，其极化曲线与功率密度曲线如图 2(a) 所示，最大功率密度可达到 514 mW/m²，这与 Liu 等^[18]报道的研究结果基本上一致，说明本实验的微生物燃料电池运行状况良好，达到实验要求。一个周期内五价钒的浓度变化如图 2(b)所示，在五价钒初始浓度为 75 mg/L，COD 初始浓度为 800 mg/L，电解液电导率为 9 mS/cm，外电阻为 100 Ω 的条件下，经过 12 小时的处理，五价钒浓度由最初的 74.5 mg/L 下降到 17.3 mg/L，去除率为 76.7%，实现了钒污染地下水的有效修复。此外，试验过程中，

表 1 实验因素和水平
Table 1 Experimental factors and levels

因素水平	V(V)浓度/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	电导率/(mS·cm ⁻¹)	X ₁	X ₂	X ₃
高水平	225	1200	15	1	1	1
中水平	150	800	13	0	0	0
低水平	75	400	11	-1	-1	-1

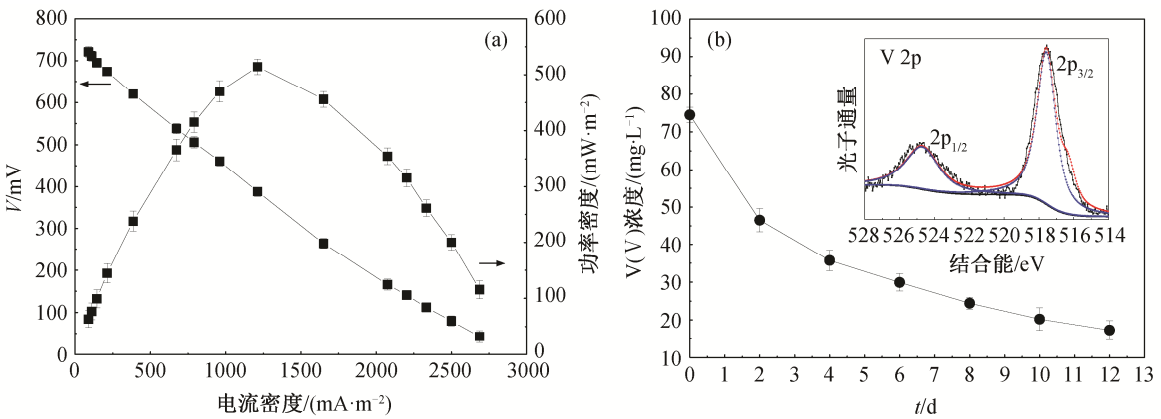


图 2 单室燃料电池极化曲线(a)和钒浓度变化曲线及沉淀物 XPS 图(b)
Fig. 2 Polarization curves and power outputs of single chamber MFC (a) and V(V) concentration curves including XPS spectra of V 2p (b)

阳极室中产生了绿色沉淀,收集后用 XPS 表征,结果如图 2(b)中的插图所示。V 2p 轨道被分成 3 个不同的峰,通过与标准谱图对比可知,517.60 eV 和 524.75 eV 处出现的峰分别对应五价钒的 $2p_{3/2}$ 轨道和 $2p_{1/2}$ 轨道。在 516.3 eV 处出现的峰则对应四价钒,这与 Zhao 等^[22]的研究结果一致。在微生物燃料电池阳极室内,微生物氧化有机质,释放出电子,一部分电子通过产电微生物转移到阳极,用来产电,另一部分直接传递给溶液中的五价钒,使得五价钒被还原成四价钒^[10]。XPS 分析结果也进一步证实,五价钒在微生物燃料电池中被还原成溶解度更小、更易沉淀的四价钒,从而达到修复钒污染地下水的目的。

2.2 响应方程分析

表 2 列出 BBD 设计的 15 组实验及相应的实验结果和预测结果。在此基础上,利用 Design-Expert 回归程序确定响应方程的系数,获得五价钒去除率的响应方程,如式(1)所示:

$$Y_{\text{Vanadium}} = 68.01 - 11.54X_1 + 7.38X_2 - 3.43X_3 - 2.07X_1X_2 + 4.30X_1X_3 - 0.32X_2X_3 - 7.62X_1^2 - 1.58X_2^2 - 2.6X_3^2 \quad (R^2 = 0.9817), \quad (1)$$

其中, Y_{Vanadium} 为预测的一个周期内五价钒去除率, X_1 , X_2 和 X_3 分别为电解液的五价钒初始浓度、COD 初始浓度和电解液电导率。从响应方程的系数可以看出, X_1 (五价钒初始浓度)比 X_2 (COD 初始浓度)和 X_3 (电解液电导率)的影响更显著,当五价钒初始浓

度降低, COD 初始浓度升高或电解液电导率降低时,反应终止时的五价钒去除率升高。

模型的拟合程度通过决定系数(R^2)检验,本模型获得的决定系数 $R^2=0.9817$,表明仅有 1.83% 的变量未归纳在模型中,即响应方程的预测情况与实际数据具有较好的一致性。Liu 等^[23]的研究也得到类似的结果,说明 RSM 模拟方法具有可靠性。

通过 t 检验和 p 值分析来检验式(1)中每个系数的显著性,结果如表 3 所示。模型的 F 值为 19.05,说明模型具有显著性。五价钒初始浓度、COD 初始浓度和电解液电导率的 p 值均小于 0.005,说明三者都非常显著,但 X_1 和 X_2 的一次项系数比 X_3 的一次项系数大,说明五价钒初始浓度和 COD 初始浓度的影响比电解液电导率更显著,五价钒初始浓度和 COD 初始浓度与五价钒去除率有更直接的关系。其中,五价钒初始浓度对微生物燃料电池五价钒去除效果的影响最明显,主要影响微生物的活性^[24];其次是 COD 初始浓度, Yelton 等^[25]的研究证明,通过添加有机质和调整五价钒浓度,在地下水获得更高的五价钒还原效率;电导率对此过程的影响最小。

2.3 3D 响应曲面分析

本研究基于预测方程建立的 3 个影响因素两两之间相互作用的 3D 响应曲面如图 3~5 所示。所有的 3D 响应曲面均呈现非线性特点,对应的等值线展示各个因素与响应值之间的相互作用,说明这些

表 2 五价钒去除率的实测结果与预测结果对比
Table 2 Contrast between actual value and predicted value of V(V) removal efficiency

序号	X_1	X_2	X_3	实际去除率/%	预测去除率/%
1	-1	-1	0	52.69	48.95
2	1	-1	0	40.76	42.05
3	-1	1	0	81.00	77.15
4	1	1	0	60.79	62.04
5	-1	0	-1	80.77	79.05
6	1	0	-1	58.70	57.38
7	-1	0	1	60.31	69.61
8	1	0	1	55.44	54.23
9	0	-1	-1	47.39	49.10
10	0	1	-1	70.01	71.14
11	0	-1	1	46.15	44.39
12	0	1	1	67.50	66.43
13	0	0	0	68.50	68.20
14	0	0	0	67.75	68.20
15	0	0	0	67.78	68.20

表 3 五价钒去除率的 ANOVA 分析
Table 3 ANOVA analysis of V(V) removal efficiency

变异来源	平方和	df	均方差	F	p(Prob>F)	显著性
模型	1919.87	9	213.32	19.05	0.0023	显著
X_1	436.31	1	436.31	38.97	0.0015	
X_2	1065.14	1	1065.14	95.14	0.0002	
X_3	94.33	1	94.33	8.43	0.0337	
$X_1 X_2$	17.14	1	17.14	1.53	0.2709	
$X_1 X_3$	73.96	1	73.96	6.61	0.0500	
$X_2 X_3$	0.40	1	0.40	0.036	0.8569	
X_1^2	9.20	1	9.20	0.82	0.4062	
X_2^2	214.46	1	214.46	19.16	0.0072	
X_3^2	25.47	1	25.47	2.27	0.1919	
残差	55.98	5	11.20			
失拟项	55.62	3	18.54	5.57	0.0196	不显著
纯误差	0.36	2	0.18			
总和	1975.85	14				

说明: $R^2=0.9817$, 调整 $R^2=0.9707$, 预测 $R^2=0.9492$ 。

因素间存在密切的联系。

图 3 展示五价钒初始浓度与 COD 初始浓度对反应终止时五价钒去除率的交互影响效应。当五价钒初始浓度增加时,反应终止时五价钒去除率随之降低;COD 初始浓度的增加则有助于提高反应终止时的五价钒去除率。从图形的变化趋势可以看出,最优结果对应的五价钒初始浓度在 75~80 mg/L 范围内,COD 初始浓度在 800~1000 mg/L 范围内。

图 4 显示五价钒初始浓度与电解液电导率对反应终止时五价钒去除率的交互影响效应。反应终止

时五价钒去除率随五价钒初始浓度的增加而降低,随电导率的增加而先增加后略微降低,这些结果与单因素实验的结果一致。从图形变化趋势可以看出,最优结果对应的五价钒初始浓度在 75~80 mg/L 范围内,电导率在 11~13 mS/cm 范围内。

图 5 显示 COD 初始浓度与电解液电导率对反应终止时五价钒去除率的交互影响效应。反应终止时五价钒去除率随 COD 初始浓度的增加而增加,随电导率的增加而先增加后略微降低,这些结果与单因素实验的结果一致。从图形变化趋势可以看

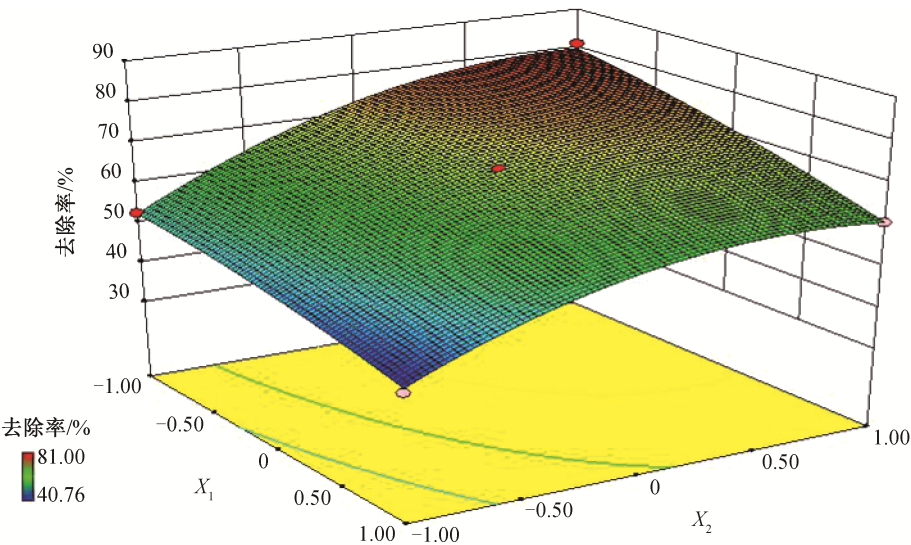


图 3 五价钒初始浓度和 COD 初始浓度对反应终止时五价钒去除率的响应曲面
Fig. 3 Response surface of V(V) removal efficiency under the effect of the initial V(V) concentration and COD

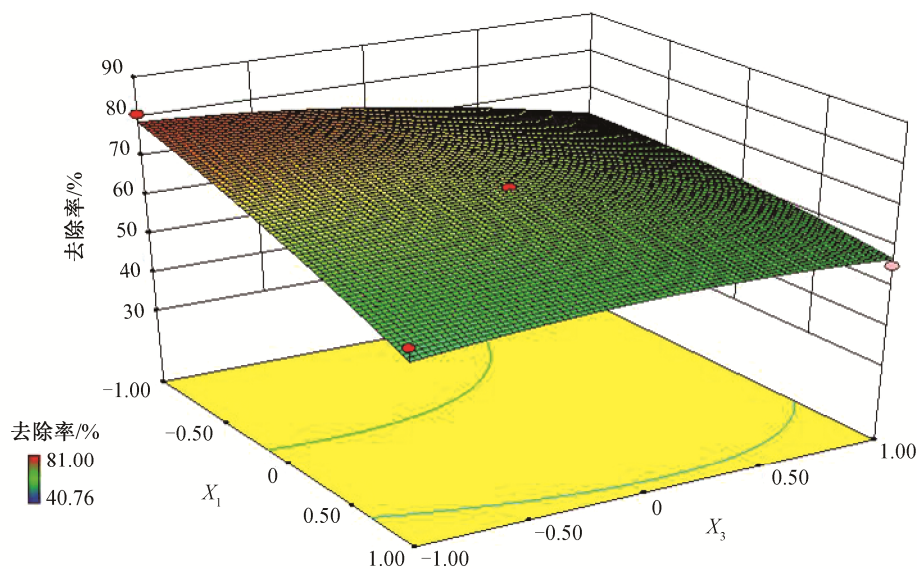


图 4 五价钒初始浓度和电导率对反应终止时五价钒去除率的响应曲面

Fig. 4 Response surface of V(V) removal efficiency under the effect of the initial V(V) concentration and electrolyte conductivity

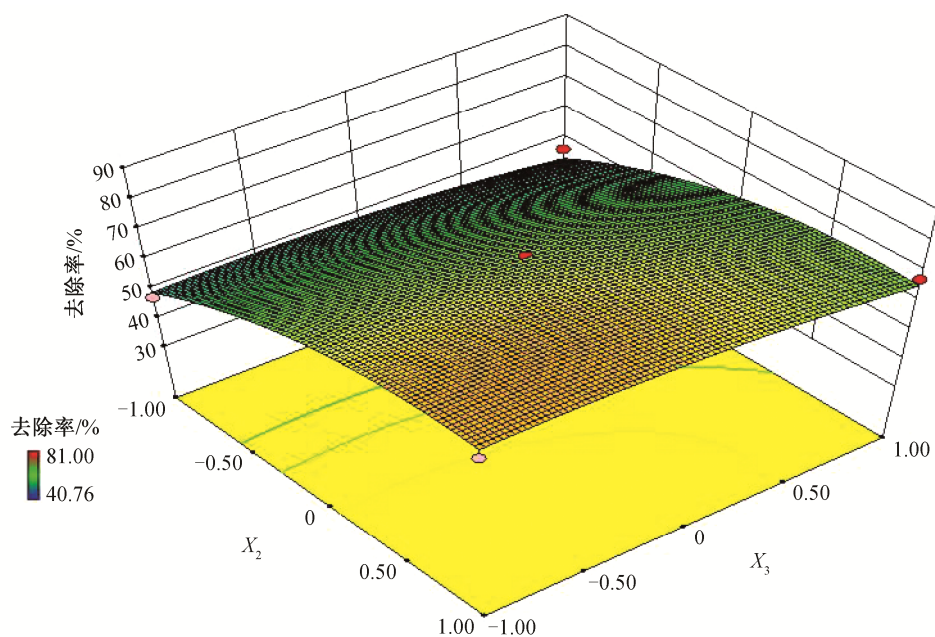


图 5 COD 初始浓度和电导率对反应终止时五价钒去除率的响应曲面

Fig. 5 Response surface of V(V) removal efficiency under the effect of COD and electrolyte conductivity

出, 最优结果对应的 COD 初始浓度在 800~1000 mg/L 范围内, 电导率在 11~13 mS/cm 范围内。

2.4 响应曲面法优化

为获得体系最优的运行条件, 采用 Design-Expert 软件的优化功能, 目标是经 12 小时反应后

五价钒去除率能够达到最大。为了使 COD 消耗最小, 电解液电导率无需调整, 五价钒初始浓度尽量高, 将初始 COD 和电解液电导率设定为“最小化”, 五价钒初始浓度设定为“最大化”, 相应的权重均为 1, 上下限保持默认设定。通过运用满意度函

数,将每个因素的预期目标设定好,获得的最优五价钒初始浓度、COD 初始浓度和电解液电导率分别为 75.44 mg/L, 1007.48 mg/L 和 11.98 mS/cm,在此条件下可以得到理论上的五价钒去除率最大值(81.69%),此值优于之前的报道^[26],说明原有系统仍有继续提升的潜力。响应曲面的结果为后续实验指明了方向。基于模拟获得的最优条件,开展验证实验,获得的实际五价钒去除率为 80.31%,预测结果与实验结果较吻合,说明响应曲面法的满意度函数能够有效地优化微生物燃料电池的除钒性能,获得的最大功率密度可达 577 mW/m²,库仑效率为 10.9%,说明此时微生物燃料电池运行状况良好。为便于与前期研究结果^[12]对比,本实验设定的五价钒初始浓度相对较高。受钒污染的实际地下水中五价钒浓度、COD 及电导率差异较大。本研究结果证明,通过响应曲面优化,可以获得五价钒最大去除率的运行条件及理论最优结果,对于微生物燃料电池技术在钒污染地下水修复领域的实际应用具有指导意义。

3 结论

本文利用响应曲面法,探讨了微生物燃料电池去除五价钒的主要影响因素及其相互作用关系。五价钒初始浓度对五价钒去除率的影响最显著,其次为 COD 初始浓度,最后是电解液电导率。利用响应曲面法得到最优实验条件:五价钒初始浓度为 75.44 mg/L, COD 初始浓度为 1007.48 mg/L, 电解液电导率为 11.98 mS/cm。最优结果的验证实验表明,响应曲面法能够很好地对单室微生物燃料电池的运行条件进行优化。本文得到的实验结果可以为微生物燃料电池修复钒污染地下水的实际应用提供优化建议。

参考文献

- [1] Mathuriya A S, Yakhmi J V. Microbial fuel cells to recover heavy metals. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12(4): 483–494
- [2] Rehder D. The bioinorganic chemistry of vanadium. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1991, 30(2): 148–167
- [3] Gomes H I, Jones A, Rogerson M, et al. Removal and recovery of vanadium from alkaline steel slag leachates with anion exchange resins. *Journal of Environmental Management*, 2016, 187: 384–392
- [4] 吴涛, 兰昌云. 环境中的钒及其对人体健康的影响. *广东微量元素科学*, 2004, 11(1): 11–15
- [5] Zaporowska H, Wasilewski W. Haematological effects of vanadium on living organisms. *Comparative Biochemistry & Physiology C — Pharmacology Toxicology & Endocrinology*, 1992, 102(2): 223–231
- [6] 季彦鋆, 唐姚瑶, 沈沁怡, 等. 石墨炉原子吸收法测定地表水中钒的方法探讨. *环境科学与管理*, 2013, 38(5): 157–159
- [7] 钟礼春, 黄艺, 倪师军, 等. 攀枝花巴关河渣场浅层地下水中钒的赋存形态及影响因素. *物探化探计算技术*, 2015(2): 263–266
- [8] Zhang B, Hao L, Tian C, et al. Microbial reduction and precipitation of vanadium (V) in groundwater by immobilized mixed anaerobic culture. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 410–417
- [9] Wang H, Ren Z J. Bioelectrochemical metal recovery from wastewater: a review. *Water Research*, 2014, 66: 219–232
- [10] Zhang B, Tian C, Liu Y, et al. Simultaneous microbial and electrochemical reductions of vanadium (V) with bioelectricity generation in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 91–97
- [11] Li J, Zhang B, Song Q, et al. Enhanced bioelectricity generation of double-chamber air-cathode catalyst free microbial fuel cells with the addition of non-consumptive vanadium (V). *RSC Advances*, 2016, 39(6): 32940–32946
- [12] Hao L, Zhang B, Cheng M, et al. Effects of various organic carbon sources on simultaneous V(V) reduction and bioelectricity generation in single chamber microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 2016, 201: 105
- [13] 乔海军, 岳林林, 郭莉, 等. 氮、硫共掺 TiO₂ 光催化剂的响应曲面法优化. *材料导报*, 2014, 28(4): 23–27
- [14] Mundra P, Desai K, Lele S S. Application of response surface methodology to cell immobilization for the production of palatinose. *Bioresource Technology*, 2007, 98(15): 2892–2896
- [15] Chou K W, Norli I, Anees A. Evaluation of the effect of temperature, NaOH concentration and time on solubilization of palm oil mill effluent (POME) using response surface methodology (RSM). *Bioresource Technology*, 2010, 101(22): 8616–8622
- [16] 范念文, 李正魁, 周涛, 等. 电化学脱硝过程参数的响应曲面优化研究. *环境工程学报*, 2013, 7(5):

- 1785–1790
- [17] Zhang B, Zhao H, Zhou S, et al. A novel UASB-MFC-BAF integrated system for high strength molasses wastewater treatment and bioelectricity generation. *Bioresource Technology*, 2009, 100(23): 5687–5693
- [18] Liu H, Logan B E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(14): 4040–4046
- [19] Yang J, Zhou M, Zhao Y, et al. Electrosorption driven by microbial fuel cells to remove phenol without external power supply. *Bioresource Technology*, 2013, 150(3): 271–277
- [20] Zhang B, Feng C, Ni J, et al. Simultaneous reduction of vanadium (V) and chromium (VI) with enhanced energy recovery based on microbial fuel cell technology. *Journal of Power Sources*, 2012, 204(1): 34–39
- [21] Yetilmezsoy K, Demirel S, Vanderbei R J. Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by *Pistacia vera* L.: Box-Behnken experimental design. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 551–562
- [22] Zhao K, Han W, Tang Z, et al. Investigation of coating technology and catalytic performance over monolithic $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 . *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 503: 53–60
- [23] Liu Y, Zhang B G, Tian C X, et al. Optimization of enhanced bioelectrical reactor with electricity from microbial fuel cells for groundwater nitrate removal. *Environmental Technology*, 2016, 37(8): 1008–1017
- [24] Hao L, Zhang B, Tian C, et al. Enhanced microbial reduction of vanadium (V) in groundwater with bioelectricity from microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2015, 287: 43–49
- [25] Yelton A P, Williams K H, Fournelle J, et al. Vanadate and acetate biostimulation of contaminated sediments decreases diversity, selects for specific taxa, and decreases aqueous V^{5+} concentration. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6500–6509
- [26] Cadaval T R S, Dotto G L, Seus E R, et al. Vanadium removal from aqueous solutions by adsorption onto chitosan films. *Desalination & Water Treatment*, 2015, 57(35): 1–9