

Removal of Cr (VI) from the soil containing nitrate Using electrokinetic treatment

Maryam Mosavikiya ¹ | Ali shahidi ² | Abbas khashei siuki ³ | Mohammad Hassan sayri ⁴

¹ Master's degree, Department of Water Science and Engineering, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Birjand University, Iran. maryammoosavi427@yahoo.com

² Associate Professor, Department of Water Science and Engineering, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Birjand University, Iran. E-mail: ashahidi@birjand.ac.ir

³ Professor, Department of Water Science and Engineering, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Birjand University, Iran. E-mail: abbaskhashei@birjand.ac.ir

⁴ Associate Professor, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Birjand University, Iran. E-mail: msayari@birjand.ac.ir

Article Info ABSTRACT

Article type:

Research Article

Article history:

Received 14
April 2024
Received in
revised form 6
July 2024
Accepted 10 July
2024
Published online
15 August 2024

Keywords:

Heavy metal,
ethylene diamine
tetraacetic acid,
electrokinetic,
nitrate,
Potassium
dichromate.

Objective: Due to the toxicity of metals, their side effects may cause serious damage to soil organisms, plants, and living organisms. Many conventional methods for cleaning pollution from soil have problems and limitations. The electrokinetic method is a relatively new method for remediating soils contaminated with heavy metals. It has high efficiency in removing heavy metals from the soil compared to other existing methods.

Methods: In this research, the removal of chromium (VI) from nitrate-containing soil has been investigated. At first, the soil was artificially contaminated with potassium dichromate at a concentration of 250 mg/kg. After that, to investigate the effect of nitrate on the removal of chromium, the soil was impregnated with calcium nitrate.

Results: Conducting electrokinetic experiments indicated that with the increase of the electric current introduced into the soil, the electric gradient passing between the electrodes increased, as a result of which the transfer of ions also increased under the influence of the phenomenon of ion migration and electroosmosis, and this led to the increase of efficiency from 97/18 to 98/28. Also, the use of an EDTA complexing agent compared to distilled water increased the efficiency of the method from 95.57% to 97.80%. As a result, the use of EDTA electrolyte and increasing the voltage increased the removal efficiency.

Conclusions: Results demonstrated that the use of the electrokinetic method had a negligible effect on removing chromium (VI) from soil containing nitrate.

* Corresponding author, E-mail: abbaskhashei@birjand.ac.ir

Cite this article: Mosavikiya, M., shahidi, A., khashei Siuki, A., Sayari zohan, M.h (2024). Removal of Cr (VI) from the soil containing nitrate by using electrokinetic treatment. *Journal of New Approaches in Water Engineering and Environment*



© The Author(s)

Publisher: Gonbad Kavous University.

DOI: <http://doi.org/10.22034/nawee.2024.457887.1079>



حذف کروم (VI) از خاک حاوی نیترات به روش الکتروسینتیک

مریم موسوی کیا^۱ | علی شهیدی^۲ | عباس خاشعی سیوکی^۳ | محمد حسن سیاری زهان

^۱ کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بیرجند، ایران. رایانامه: maryammoosavi427@yahoo.com

^۲ دانشیار گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بیرجند، ایران. رایانامه: ashahidi@birjand.ac.ir

^۳ استاد گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بیرجند، ایران. رایانامه: abbaskhashei@birjand.ac.ir

^۴ دانشیار گروه زراعت دانشکده کشاورزی دانشگاه بیرجند رایانامه msayari@birjand.ac.ir

اطلاعات مقاله چکیده

نوع مقاله:

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۱/۲۶

تاریخ بازنگری:

۱۴۰۳/۰۴/۱۶

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۳/۰۴/۲۰

تاریخ انتشار:

۱۴۰۳/۰۵/۲۵

کلیدواژه‌ها:

فلز سنگین،

اتیلن دی‌آمین

تترا استیک اسید،

الکتروسینتیک،

نیترات،

دی کرومات پتاسیم

هدف: با توجه به سمی بودن فلزات، عوارض جانبی آن‌ها ممکن است به ارگانسیم‌های خاک، گیاهان و موجودات زنده آسیب جدی وارد کند. بسیاری از روش‌های مرسوم برای پاکسازی آلودگی از خاک دارای مشکلات و محدودیت‌هایی هستند. روش الکتروسینتیک یک روش نسبتاً جدید برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین است که کارایی بالایی در حذف فلزات سنگین از خاک نسبت به سایر روش‌های موجود دارد.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق به بررسی حذف کروم (VI) از خاک حاوی نیترات پرداخته شده است. در ابتدا خاک به صورت مصنوعی در غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دی کرومات پتاسیم آلوده شد و در ادامه به منظور بررسی تأثیر نیترات بر حذف کروم، خاک به نیترات کلسیم نیز آغشته گردید.

یافته‌ها: با انجام آزمایش‌های الکتروسینتیک مشخص شد که با افزایش جریان الکتریکی وارد شده به خاک گرادیان الکتریکی عبوری بین الکترودها افزایش یافته که به دنبال آن انتقال یون‌ها نیز تحت تأثیر پدیده مهاجرت یونی و الکترواسمز افزایش می‌یابد. نتایج افزایش کارایی روش الکتروسینتیک از ۹۷/۱۸ درصد به ۹۸/۲۸ درصد را نشان می‌دهد. همچنین استفاده از عامل کمپلس ساز EDTA نسبت به آب مقطر سبب افزایش کارایی روش از ۹۵/۵۷ درصد به ۹۷/۸۰ درصد می‌شود. در نتیجه استفاده از الکتروولیت EDTA و افزایش ولتاژ سبب افزایش راندمان حذف می‌شود.

نتیجه‌گیری: نتایج آزمایش‌ها نشان داد که استفاده از روش الکتروسینتیک بر حذف کروم (VI) از خاک حاوی نیترات به مقدار ناچیز تأثیر دارد.

نویسنده مسئول مکاتبات: abbaskhashei@birjand.ac.ir

استناد: موسوی کیا، مریم؛ شهیدی، علی؛ و خاشعی سیوکی، عباس؛ سیاری زهان، محمد حسن. (۱۴۰۳). حذف کروم (VI) از خاک حاوی نیترات به روش الکتروسینتیک. *رویکردهای نوین در مهندسی آب و محیط زیست*، ۳ (۱)، ۲۰-۱.

<http://doi.org/10.22034/nawee.2024.457887.1079>



© نویسندگان

ناشر: دانشگاه گنبد کاووس.

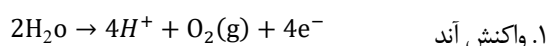
مقدمه

یکی از مهم‌ترین مسائل امروز، آلودگی محیط‌زیست به فلزات سنگین و خطرناک است (دیر و همکاران، ۱۹۹۷). فعالیت‌های مختلف انسانی از قبیل کشاورزی، صنعتی و معدن‌کاری در کنار ویژگی‌های سنگ‌شناسی و هوازدگی هر منطقه می‌تواند سبب آزاد شدن فلزات سنگین شده که به تبع باعث حضور آن عناصر در خاک و آب می‌شود. (Kukrer, 2017؛ النابی و همکاران، ۲۰۲۳). برای حفاظت از بهداشت عمومی محیط‌زیست، سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده، استاندارد آلاینده‌ها در آب آشامیدنی و خاک را تعیین کرده است. حد مجاز تعیین شده برای کروم در آب آشامیدنی و خاک به ترتیب ۰/۱ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر است و بالاتر از این مقدار باعث سمی شدن آب و خاک می‌شود (طاهریان و همکاران، ۱۳۹۴)

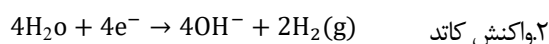
آلاینده‌ها از جمله عوامل مختل‌کننده محیط‌زیست به‌شمار می‌روند و از میان آن‌ها فلزات سنگین به دلایل غیرقابل تجزیه بودن و اثرات فیزیولوژیکی آن‌ها بر موجودات زنده و انسان در غلظت‌های کم حائز اهمیت بیش‌تری شناخته شده‌اند. از جمله این عناصر می‌توان به سرب، کادمیوم، روی، مس و نیکل اشاره کرد که توسط فعالیت‌های صنعتی به خاک اضافه می‌شوند (بروکا، واسک و جهلیکا، ۲۰۰۵). اکثر این فلزات در خاک تجمع می‌کنند و بسته به نوع گیاه و میزان مورد نیاز آن‌ها به مواد ریزمغذی به محیط ریشه وارد می‌شود. تجمع تدریجی آن‌ها در دراز مدت سبب انتقال به محصولات زراعی (در حد فراتر از استانداردهای مجاز) و ورود به زنجیره غذایی انسان و حیوان می‌شود که پس از ورود به بدن دیگر دفع نشده، بلکه در بافت‌هایی مثل چربی، عضلات، استخوان‌ها و مفاصل رسوب کرده و انباشته می‌گردند که همین امر سبب بروز بیماری‌ها و عوارض متعددی در بدن می‌شود. (یزدانی، ۱۳۹۳؛ ذوقی و دوستی، ۱۳۹۸).

به دلیل افزایش آلودگی محیط‌زیست، تحقیقات بسیاری برای یافتن مناسب‌ترین و کاراترین روش پاک‌سازی آلاینده‌ها صورت گرفته است. یکی از روش‌های مناسب برای تصفیه خاک‌های آلوده به فلزات سنگین می‌تواند به روش الکتروسینتیک اشاره کرد که کارایی مناسبی در حذف بسیاری از آلاینده‌های باردار از خاک مخصوصاً رسوبات دانه‌ریز دارد. پدیده الکتروسینتیک اولین بار در قرن ۱۹ توسط رئوس^۱ و با ورود جریان مستقیم الکتریسیته به مخلوط رس-آب مشاهده شد. پس از تعبیه الکترودها در خاک آلوده و اعمال میدان الکتریکی با جریان مستقیم به خاک یون‌های باردار مهاجرت می‌کنند، یون‌های مثبت جذب کاتد و یون‌های منفی جذب آند می‌شوند (ویرکیوتیت، سیلانپا و لاتوستنما، ۲۰۰۲؛ کمزل، گووا و کابو، ۲۰۲۱).

به منظور اعمال چندین میلی‌آمپر بر هر سانتی‌متر مربع خاک بین الکترودها، از جریان مستقیم در حد کم استفاده می‌شود. بدین ترتیب پتانسیل الکتریکی به مقدار چند ولت بر سانتی‌متر خاک بین دو الکترودها اعمال می‌شود. برای عملکرد مؤثر این سیستم نیاز است که آب حفره‌ای خاک بتواند از پتانسیل الکتریکی بین الکترودها نگهداری کند (لیندگرین^۵، ۱۹۹۱).

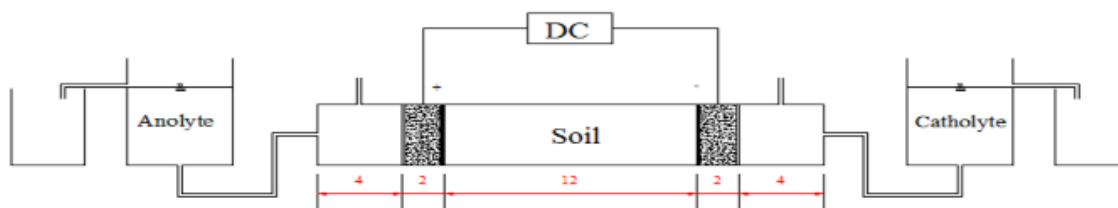


1. Borůvka, Vacek & Jehlička.
2. Reuss
3. Virkutyte, Sillanpää & Latostenmaa,
4. Cameselle, Gouveia, cabo
5. Lindgren



در طی این واکنش در قسمت آند یون‌های هیدروژن تولید می‌شوند که موجب کاهش pH و اسیدی شدن آند می‌گردد، در حالی که افزایش غلظت یون هیدروکسید در کاتد، باعث افزایش pH و بازی شدن آن می‌شود. فرایند انتقال الکترون تأثیر زیادی بر انحلال پذیری، بار و حالت یونی آلاینده‌ها دارد. برای این که همه آلاینده‌ها در فاز محلول قرار بگیرند pH خاک باید پایین نگه داشته شود. باقی ماندن آلاینده‌های فلزی به صورت محلول، به موفقیت آمیز بودن پاک‌سازی الکتروسینتیک کمک می‌کند (وانگ، لی و کوای، ۲۰۲۱).

فرایند الکتروسینتیک به مجموعه‌ای از فرایندها اطلاق می‌شود که در اثر وجود جریان الکتریکی ایجاد می‌شوند. حرکت آلاینده‌ها در طول فرایند پاک‌سازی خاک بسته به نوع ذرات توسط سه مکانیسم اصلی صورت می‌گیرد که عبارت‌اند از الکترواسمز (حرکت آب در خاک به واسطه جریان الکتریکی مستقیم)، مهاجرت الکتریکی یونی (مهاجرت یون‌های منفرد به سمت کاتد یا آند در اثر جریان الکتریکی مستقیم)، الکتروفورز (حرکت ذرات جامد در اثر میدان الکتریکی) و الکترولیز (واکنش‌های شیمیایی مابعد منفذی در اطراف الکترودها) است. مهم‌ترین واکنش انتقال الکترون که در طول فرایند الکتروسینتیک در الکترودها رخ می‌دهد، واکنش الکترولیز آب است که سبب می‌شود pH در نزدیکی آند به کمتر از ۲ و در نزدیکی کاتد به بیشتر از ۱۲ برسد (اکبری، ۱۳۹۷).



شکل ۱- مفهوم فرایند تصفیه الکتروسینتیک در خاک‌های آلوده

سرعت تولید اسید و باز با شدت گرفتن جریان الکتریکی بیش‌تر می‌شود. اسید تولید شده در این فرایند، واجذب فلزات سنگین و حذف آن‌ها را آسان می‌کند، ولی باز تولید شده موجب رسوب فلزات سنگین و کاهش کارایی حذف می‌گردد. همچنین هزینه‌های روش تصفیه الکتروسینتیک به خواص شیمیایی و هیدرولیکی خاک محل بستگی دارد که تابع پارامترهای مختلف نظیر حجم خاک تصفیه شده، نوع الکترودها به کار رفته و فاصله الکترودها است. هزینه تصفیه یک هکتار خاک زراعی آلوده به کروم تا عمق ۵۰ سانتی متری با فاصله الکترودها ۳ متر حدود ۳۴۹/۰۰۰ دلار برآورد می‌شود، ولی بسته به شرایط محلی، هزینه نیروی انسانی، قیمت واقعی برق و سایر هزینه‌های عملیاتی متفاوت است. تحقیقات صورت گرفته توسط پژوهشگران مختلف کارآمد بودن این روش را نشان می‌دهد. سینگ و همکاران (سینگ، میسرا و سینگ، ۲۰۱۲) حذف کروم با استفاده از فناوری الکتروسینتیک و نانو ذرات آهن از خاک آلوده ناشی از ضایعات دباغی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داده است که ۰/۱

1 . Wang, Li, Cui

2 . Sing, Misra & Sing

گرم بر لیتر نانو آهن کروم (VI) را در ۱۲۰ دقیقه کاهش می‌دهد. صادقیان و همکاران (صادقیان و همکاران، ۱۳۹۸) به بررسی تأثیر تغییرات ولتاژ و مقدار pH بر مقاومت برشی خاک و دوام الکترودها طی پدیده الکتروسینتیک پرداختند که نتایج نشان داد که با افزایش ولتاژ، شدت جریان الکتریکی افزایش می‌یابد و حجم الکترواسمز افزایش داشته و کارایی روش الکتروسینتیک را افزایش می‌دهد ولی افزایش ولتاژ از یک حد خاص تأثیری بر کارایی روش الکتروسینتیک ندارد بلکه با افزایش pH باعث خوردگی بیشتر الکترودها می‌شود. چوی و همکاران (چوی و همکاران^۱، ۲۰۱۱) به بررسی حذف فسفات از خاک کشاورزی به روش الکتروسینتیک با استفاده از الکترودها آهن پرداختند که نتایج نشان داد حذف فسفات تحت گرادیان ولتاژ ۲ ولت بر سانتی‌متر معنادار بوده است. این تحقیق با سه هدف تأثیر استفاده از عامل کمپلکس‌ساز EDTA بر عملکرد روش الکتروسینتیک، بررسی وجود نیترات کلسیم بر راندمان حذف کروم (VI) و تأثیر شیب ولتاژ در حذف کروم (VI) از خاک حاوی نیترات کلسیم به روش الکتروسینتیک انجام شد.

مواد و روش‌ها

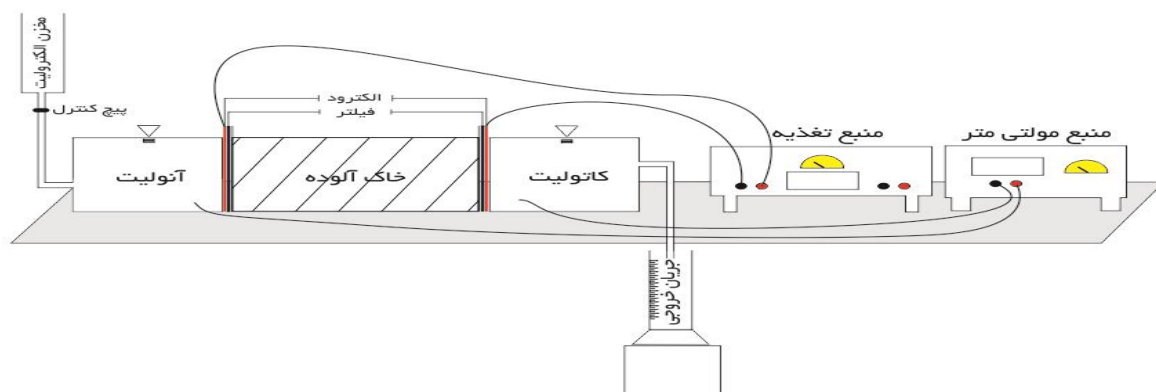
در این تحقیق از خاک لوم‌شنی آلوده به نیترات واقع در مزرعه دانشکده کشاورزی دانشگاه بیرجند استفاده شد. مشخصات خاک مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است. برای تعیین بافت خاک مقادیر رس، سیلت و شن به روش هیدرومتری تعیین و توسط نرم‌افزار TAL کلاس بافت خاک تعیین شد.

برای تهیه نمونه، خاک از الک مش ۱۰ عبور داده شد و با توجه به عدم آلودگی خاک به کروم، خاک به طور مصنوعی توسط پودر نارنجی‌رنگ دی‌کرومات پتاسیم که در آب مقطر حل شد و به‌صورت محلول به خاک اضافه شد. نمونه به خوبی مخلوط شد و به مدت ۷۲ ساعت در ظرف در بسته‌ای قرار گرفت، به منظور توزیع بهتر آلودگی، نمونه خاک هر ۲۴ ساعت یکبار به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. همچنین خاک، بعد از آلوده سازی وزن‌گیری شد تا بعد از گذشت ۷۲ ساعت چنانچه نمونه آلوده شده به دلیل از دست دادن آب کاهش وزن داشته باشد، به آن آب اضافه گردد. پابلوت مورد استفاده از جنس پلکسی‌گلاس به شکل مکعب مستطیل با مقطع داخلی ۴ سانتی‌متر و طول کلی ۳۱/۵ سانتی‌متر ساخته شد. پابلوت شامل سه قسمت بود که قسمت میانی ۱۲ سانتی‌متر، محل قرارگیری نمونه خاک آلوده بود که برای جلوگیری از تشکیل حباب‌های هوا، خاک به صورت تدریجی ریخته و فشرده گردید. دو قسمت انتهایی نیز محل نصب الکترودها و ذخیره الکترولیت‌ها (قسمت مربوط به محلول‌های آنولیت و کاتولیت به طول ۸ سانتی‌متر) است (شکل ۱). برای آزمایش اول از آب مقطر و برای دیگر آزمایش‌ها از محلول ۰/۱ مولار EDTA (ایتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید) برای جداسازی فلزات سنگین استفاده شد. برای تهیه محلول ۰/۱ مولار EDTA به مقدار ۳۷/۲ گرم EDTA با آب مقطر مخلوط شد و روی هیتر قرار گرفت؛ سپس به حجم ۱۰۰۰ سی‌سی رسانده شد. جنس الکترودها باید به گونه‌ای انتخاب شود که هیچ گونه واکنشی در محیط اسیدی آند و محیط قلیایی کاتد نداشته باشد و از نظر شیمیایی غیرفعال بوده، قابلیت گذردهی الکتریکی خوبی داشته باشند و از عوامل دیگر برای تعیین جنس الکترودها در دسترس بودن مصالح، قابلیت شکل‌پذیری و نصب آسان آن‌ها در محل و ملزومات اقتصادی است که در این پژوهش از فولاد ضد زنگ مشبک با ابعاد ۱۲×۱۰×۳ سانتی‌متر برای کاتد و آند که از کارخانه فولاد شاهرود خریداری شد استفاده گردید. شایان ذکر است که برای جلوگیری از اختلاط محلول‌های آند و کاتد با نمونه خاک که در قسمت میانی قرار گرفته است، از

یک لایه فیلتر استفاده شد. به منظور ایجاد میدان الکتریکی از منبع تغذیه مدل DAZHENG PS-305D استفاده شد که یک سر آن به منبع تغذیه و سر دیگر آن به الکترودها نصب شد. بر اساس مطالعات صورت گرفته مناسبترین گرادیان اعمال شده ۱/۵ ولت در هر سانتی متر طول نمونه خاک است که به منظور تأثیر افزایش شدت ولتاژ بر روش الکتروسینتیک از اختلاف پتانسیل ۱ ولت بر سانتی متر نیز استفاده شد. برای هر دو قسمت آنولیت و کاتولیت دو مخزن استوانه‌ای شکل در نظر گرفته شد که از طریق دو لوله به سلول‌ها متصل شدند. مخازن باید دارای یک مجرای خروجی برای خارج شدن گازهای تولیدی باشد، در مخزن آنولیت گاز اکسیژن و در مخزن کاتولیت گاز هیدروژن تولید می‌شود که از طریق این لوله‌ها خارج شد. همچنین باید سطح محلول آنولیت ثابت نگه داشته شود؛ زیرا تغییر در سطح محلول باعث ایجاد دخالت جریان هیدرولیکی در جریان انتقال و مهاجرت یون‌ها می‌شود. در طول انجام هر آزمایش میزان شدت جریان عبوری، pH آنولیت و کاتولیت و حجم جریان الکترواسمز به طور متناوب در بازه‌های زمانی یک‌ساعته اندازه‌گیری شدند. (اکبری، ۱۳۹۷). در جدول ۲ ویژگی‌های آزمایش‌های انجام شده ارائه گردیده است. هر پنج آزمایش به مدت ۳ روز انجام شده است. آزمایش اول (T1) به عنوان آزمایش شاهد در نظر گرفته شد. در آزمایش دوم تا پنجم از محلول الکترولیت EDTA به عنوان عامل کمپلکس‌ساز استفاده شد. در آزمایش سوم (T3) با کاهش غلظت کروم به بررسی تأثیر کاهش غلظت آلاینده بر کارایی روش الکتروسینتیک پرداخته شد و در آزمایش چهار (T4) و پنج (T5) تأثیر تغییر ولتاژ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ شمای کلی پایلوت مورد استفاده در این تحقیق و شکل ۳ تصویر آزمایشگاهی را نشان داده شده است.

جدول ۱- آنالیز خاک مورد مطالعه

مقدار	درصد خاک
۲/۶۵	هدایت الکتریکی (Electrical conductivity)(ms/cm)
۸	درصد رس (Clay percentage)
۳۰	درصد سیلت (Silt percentage)
۶۲	درصد شن (Sand percentage)
لوم شنی	کلاس بافت خاک (Soil texture class)
۷/۶۳	pH خاک (pH soil)
۱۵/۴	درصد ظرفیت زراعی مزروع (FC) (Percentage farm capacity)
۲۸	درصد رطوبت اشباع خاک (Soil saturation moisture content)
۱/۲۱	غلظت منیزیم (Magnesium concentration)(meq/L)
۰/۳۶	غلظت کلسیم (Calcium concentration)(meq/L)
۲۶/۵۴	غلظت سدیم (Sodium concentration)(meq/L)
۰/۱۶	غلظت پتاسیم (Potassium concentration)(meq/L)
۲/۱۴	غلظت نیترات (Nitrate percentage) (meq/L)
۱۱/۷۸	غلظت ازت (Nitrogen percent) (meq/L)



شکل ۲- شمای کلی سیستم الکتروسینتیک مورد استفاده در آزمایش



شکل ۳- تصویری از آزمایش الکتروسینتیک و تجهیزات مورد استفاده

جدول ۲- معرفی آزمایشهای انجام شده

شماره آزمایش Test number	غلظت کروم (ppm) Chromium Concentration (ppm)	نوع خاک Soil type	محلول الکترولیت Electrolyte solution	ولتاژ (ولت بر سانتی متر) (V/cm) Voltage	زمان آزمایش (روز) Test time(day)
T1	۲۵۰	خاک حاوی کروم (Soil containing chromium)	آب مقطر Distilled water	۱/۵	۳
T2	۲۵۰	خاک حاوی کروم (Soil containing chromium)	EDTA ۰/۱ مولار	۱/۵	۳
T3	۱۰۰	خاک حاوی کروم (Soil containing chromium)	EDTA ۰/۱ مولار	۱/۵	۳
T4	۲۵۰	خاک حاوی کروم و نیترات (Soil contains chromium and nitrate)	EDTA ۰/۱ مولار	۱	۳
T5	۲۵۰	خاک حاوی کروم و نیترات (Soil contains chromium and nitrate)	EDTA ۰/۱ مولار	۱/۵	۳

با پایان یافتن هر آزمایش، ابتدا سلول‌های آنولیت و کاتولیت تخلیه شد و خاک به چهار قسمت مساوی ۳ سانتی متری تقسیم گردید؛ سپس با کمترین دست‌خوردگی، خاک از سلول خارج شد و برای تعیین غلظت کروم (VI) از روش استخراج بازی و برای تعیین غلظت کروم کل از روش استخراج اسیدی استفاده شد. در روش هضم اسیدی نمونه‌های خاک به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۲ درجه سانتی‌گراد خشک شد؛ بعد از خشک شدن نمونه‌ها یک گرم از آن‌ها برداشته شد و درون ارلن ۵۰ سی‌سی به طور جداگانه ریخته شدند و به هر کدام ۱۰ سی‌سی تیزاب (نسبت ۳ به ۱ اسید کلریدریک به اسید نیتریک) اضافه گردید و به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۵-۹۰ درجه سانتی‌گراد درون حمام شن مدل B30 قرار گرفت. در مرحله بعدی به هر نمونه ۵ سی‌سی-سی اسید پرکلریک اضافه شد و به مدت ۱/۵ ساعت تا خروج دود سفیدرنگ از نمونه‌ها حرارت داده شد؛ سپس بعد از گذشت ۱۵ دقیقه که نمونه‌ها خنک شدند، به هر کدام ۱۰ سی‌سی اسید کلریدریک ۱ نرمال اضافه شد و نمونه‌ها هم‌زده شد و از کاغذ صافی عبور داده شدند و در آخر هر محلول با اضافه کردن آب مقطر به حجم ۱۰۰ سی‌سی رسانده شد و برای تعیین کروم کل داخل دستگاه جذب اتمی مدل Contr AA700 قرار داده شدند.

برای تعیین غلظت کروم (VI) ۲/۵ گرم خاک مرطوب وزن شد و در بشر ۲۵۰ سی سی ریخته شد؛ سپس به آن ۵۰ سی سی محلول هضم (محلول هضم: ۷/۵ گرم سدیم کربنات بدون آب و ۵ گرم سدیم هیدروکسید

به حجم ۲۵۰ سی سی رسانده شد)، ۰/۴ گرم منیزیم کلرید و ۰/۵ سی سی بافر فسفات ۱ مولار (۰/۸۷۰۹/گرم پتاسیم هیدروژن فسفات و ۰/۶۸۰۴ گرم پتاسیم دی هیدروژن فسفات به حجم ۱۰ سی سی رسانده گردید) اضافه گردید. روی بشر را با شیشه ساعت پوشانده تا قطره‌های بخار به داخل محلول برنگردد و به مدت ۵ دقیقه محلول هم‌زده شد؛ سپس محلول تا دمای ۹۰-۹۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه حرارت داده شد (برای هم زده شدن محلول به طور هم‌زمان از مگنت استفاده شد)؛ سپس محلول تا دمای محیط سرد شد؛ بعد توسط پمپ خلأ مدل PLATINUM صاف گردید و درون بشر ۲۵۰ سی سی ریخته شد (محتویات رسوب کرده در داخل بشر اولیه سه مرتبه با آب مقطر شسته شد)؛ سپس برای تنظیم pH محلول بشر حاوی نمونه هضم‌شده روی هم‌زن قرار گرفته شد و به‌صورت قطره‌قطره و به آرامی اسید نیتریک ۵ مولار به محلول اضافه شد تا pH در 7.5 ± 0.5 تنظیم گردد. محتویات بشر به بالن ۱۰۰ منتقل شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد؛ سپس به‌خوبی هم‌زده شد تا مخلوط یکنواختی حاصل گردد. برای تعیین غلظت کروم (VI) از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Biospect 1601 استفاده شد؛ به این صورت که از محلول ۱۰ سی سی برداشته شد و داخل بشر ۵۰ سی سی ریخته شد و به آن یک قطره اسید نیتریک غلیظ مرک و ۰/۲ سی سی معرف دی‌فنیل کاربازید (۰/۰۵ گرم معرف دی‌فنیل کاربازید داخل بالن ۱۰ سی سی ریخته شد و با استون به حجم رسانده شد؛ سپس محلول کاملاً هم زده شد تا معرف در استون به طور کامل حل شد). اضافه گردید؛ سپس نمونه داخل سل شیشه‌ای ریخته شد تا این لحظه زمان‌سنج باید ۴۰ ثانیه را نشان می‌داد، سپس سل شیشه‌ای درون دستگاه قرار داده شد؛ بعد از نشان داده شدن عدد ۶۰ توسط تایمر، دکمه استارت زده شد که غلظت کروم (VI) در صفحه کامپیوتر مشاهده شد (آژانس حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده، ۱۹۹۶ و زنجانی و همکاران، ۲۰۱۲). میزان اختلاف بین کروم کل و کروم شش ظرفیتی، میزان کروم سه ظرفیتی موجود در محلول را نشان می‌دهد. در نهایت با توجه به غلظت اولیه و باقیمانده کروم شش موجود در خاک کارایی روش الکتروسینتیک مطابق معادله زیر محاسبه می‌شود.

$$C_0 - C = \frac{C_0 - C}{C_0} \times \text{کارایی روش الکتروسینتیک}$$

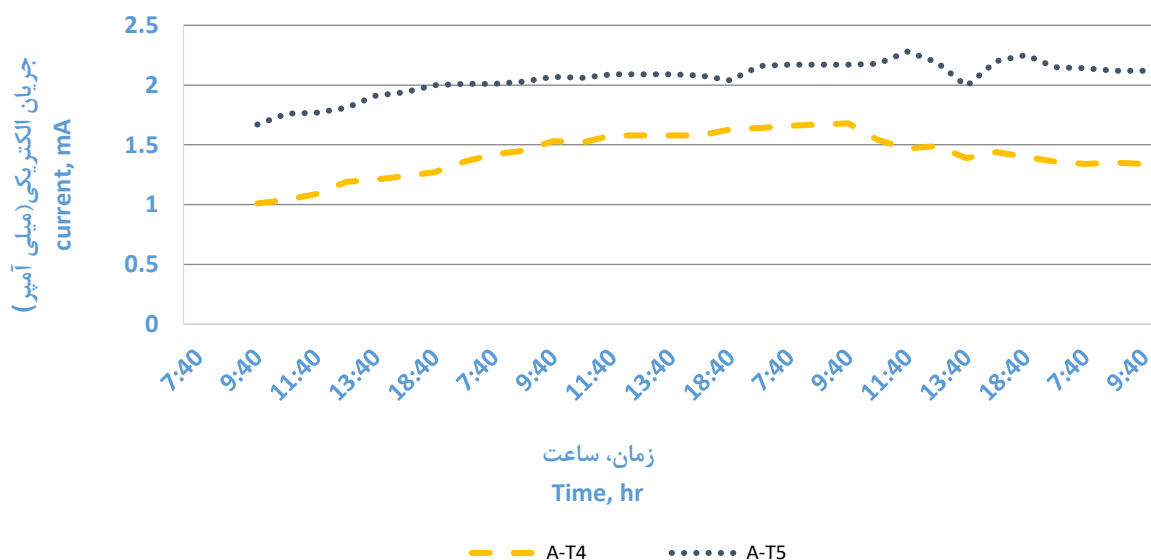
که در این رابطه C_0 غلظت اولیه کروم و C غلظت کروم بعد از آزمایش الکتروسینتیک است.

نتایج و بحث

تغییرات شدت جریان:

در طول ۷۲ ساعت اجرای آزمایشها شدت جریان عبوری توسط مولتی‌متر برای هر آزمایش اندازه‌گیری شد. مطابق شکل ۳ مشاهده شد که با اعمال پتانسیل ۱ و ۱/۵ ولت بر سانتی‌متر جریان عبوری از خاک با گذشت زمان کاهش پیدا کرد که از دلایل کاهش شدت جریان الکتریکی، افزایش مقاومت خاک و کاهش هدایت الکتریکی است. تشکیل و تجمع حباب‌های اکسیژن و هیدروژن در اطراف الکترودها به صورت عایقی عمل می‌کند که سبب کاهش شدت جریان عبوری از خاک می‌گردد.

تولید یون H^+ در سمت آند و ایجاد جبهه اسیدی به علت الکترولیز آب و افزایش یون‌های محلول سبب افزایش هدایت الکتریکی شده و شدت جریان عبوری افزایش می‌یابد، همچنین با گذشت زمان رسوباتی روی سطح مقطع الکترودها ایجاد می‌شود و سبب افزایش مقاومت در برابر جریان عبوری می‌شود (ژانگ^۱ و همکاران، ۲۰۱۸؛ ثروتی و بیرامی، ۱۳۹۷). همچنین یکی دیگر از دلایل افزایش شدت جریان عبوری از خاک را می‌توان به علت وجود گونه‌هایی از غلظت یون‌های آزاد شامل کربنات‌ها، سولفات‌ها، فسفات‌ها، کلریدها، نیترات‌ها و غیره دانست. یون‌هایی که در خود خاک وجود دارند بر اثر مکانیزم‌هایی مثل تبادل یون، واجذب و انحلال در خاک آزاد می‌شوند و سبب افزایش شدت جریان عبوری می‌شود. چنین روندی در دیگر تحقیقات صورت گرفته مشهود است (بریگمن و جیهم^۲، ۱۹۷۶؛ الحمدان و ردی، ۲۰۰۸؛ زو و همکاران^۳، ۲۰۰۵؛ یونگ، موحامد و وارکنتین^۴، ۲۰۰۶).



شکل ۴- تغییرات جریان الکتریکی در ولتاژهای ۱ و ۱/۵ ولت بر سانتی‌متر

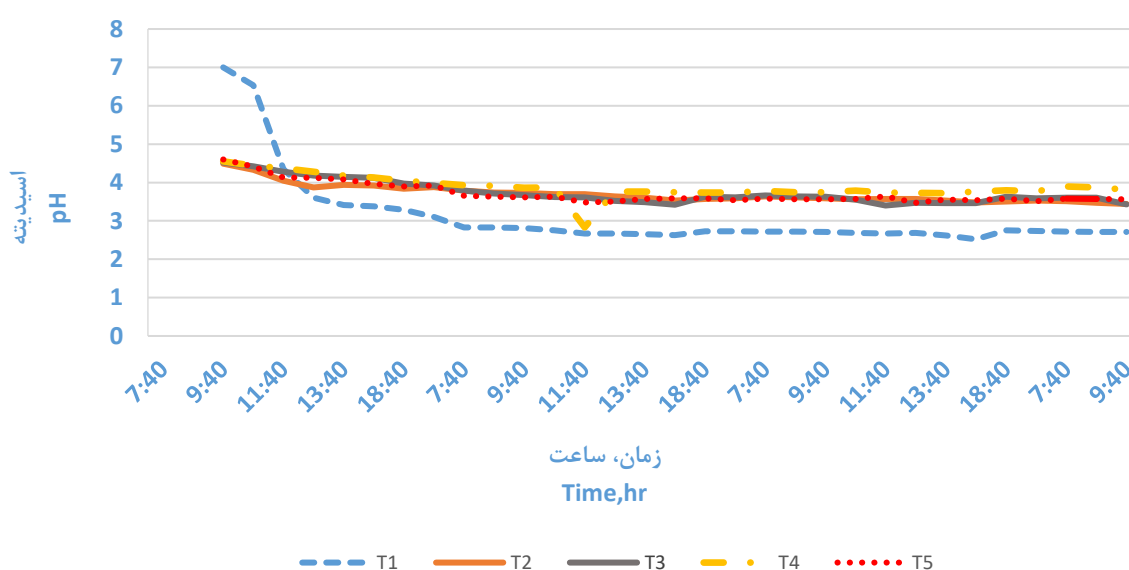
تغییرات pH در مخازن آنولیت و کاتولیت

در شکل ۴ و ۵ تغییرات pH در مخازن آند و کاتد نشان داده شده است. مطابق نتایج (آکار و الشابکه، ۱۹۹۶ و کمزل^۵، ۲۰۱۵) با شروع آزمایش و pH حدود ۴، پدیده الکترولیز در کاتد و آند به وقوع می‌پیوندد. در واقع یون هیدروژن تولید شده در آند به

1. Zhang
2. Bregman & Gehm
3. Zhou et al
4. Yong, Mohamed & Warkentin
5. Cameselle

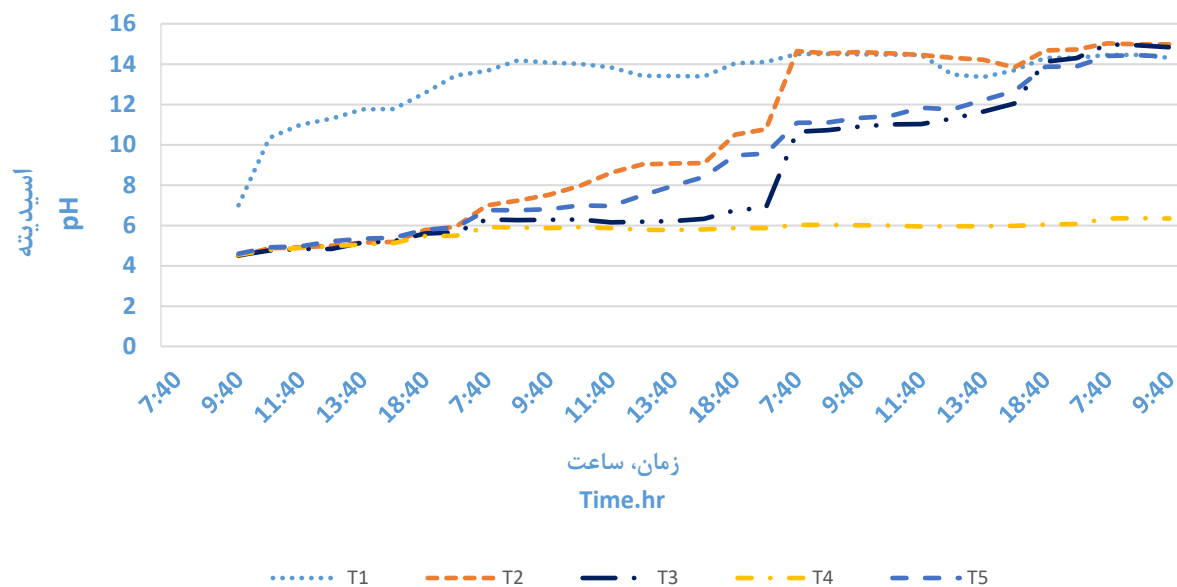
همراه جریان الکترواسمز به سمت کاتد و یون هیدروکسید تولیدشده در کاتد به وسیله مهاجرت الکتریکی به سمت آند حرکت می کند که این امر سبب ایجاد جبهه بازی در آند و جبهه اسیدی در کاتد می شود. یون هیدروژن سبب کاهش pH در آند به حدود ۳ می گردد و یون هیدروکسید تولید شده سبب افزایش pH به بیش از ۱۳ در کاتد می شود. اما در آزمایش ۴ با کاهش شدت جریان اعمالی به خاک مهاجرت یون ها به سمت الکترودها با بار مخالف کاهش پیدا می کند و این کاهش حرکت یون هیدروژن و هیدروکسید سبب می شود pH در ناحیه آند و کاتد تغییرات اندکی داشته باشد. و به دنبال آن راندمان حذف نیز کاهش پیدا کند.

با توجه به نمودار تغییرات pH در خاک با حرکت از سمت آند به سمت کاتد از میزان اسیدی بودن خاک کاسته می شود و pH افزایش می یابد. بنابراین می توان گفت در آند به علت شرایط اسیدی، یون های فلزات سنگین به صورت محلول است. طبق تحقیقات صورت گرفته توسط سانجی و همکاران (۲۰۰۳)، پالس و همکاران (۱۹۹۹)، اسوادا و همکاران (۲۰۰۴) و نصیری و همکاران (۱۳۹۸). با گذشت زمان به علت بالا بودن غلظت یون OH^- در سمت کاتد و بالا بودن pH خاک یون های فلزات به صورت هیدروکسید ترسیب می یابند که سبب کاهش غلظت کروم شش ظرفیتی در نزدیکی کاتد می شود. درباره کروم سه ظرفیتی، با تبدیل کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی روند و جهت حرکت یون ها برعکس شده، حرکت کاتیون کروم سه ظرفیتی به سمت قطب منفی خواهد بود. چنین روندی در تحقیقات دیگر مشهود است (ونگ و یانا، ۲۰۰۳). و با کاهش pH محیط، رسوب کروم سه ظرفیتی به صورت هیدروکسید پتاسیم کاهش می یابد و با اعمال جریان الکتریکی افزایش مقاومت کمتری در نتیجه رسوب کروم سه ظرفیتی به وقوع می پیوندد و بازده حذف در کاتد افزایش می یابد. در نتیجه با فراهم آوردن شرایط بازی احیای کروم شش به کروم سه ظرفیتی بهبود می یابد و همچنین دفع سطحی کروم شش ظرفیتی موجود در خاک افزایش پیدا می کند و همچنین با فراهم آوردن شرایط اسیدی پتانسیل کمتری برای رسوب کروم سه ظرفیتی ایجاد می شود.



شکل ۵- تغییرات pH آنولیت نسبت به زمان

شکل ۶- تغییرات pH کاتولیت نسبت به زمان



تغییرات غلظت کروم در آند و کاتد

با شروع آزمایش الکتروسینتیک و وصل شدن شدت جریان، الکترولیز آب در سلول‌های آند و کاتد رخ می‌دهد که منجر به فرایند احیا می‌گردد. در اکسیداسیون اثر القای جریان الکتریکی مستقیم، آب درون خاک الکترولیز می‌شود این فرایند سبب می‌شود که در مجاورت کاتد محیط بازی و در مجاورت آند محیط اسیدی ایجاد شود که باعث می‌شود pH در آند به حدود ۳ کاهش یابد و در کاتد به بیش از ۱۳ افزایش داشته باشد. و همین امر باعث می‌شود اکثر کروم شش موجود در خاک در نزدیکی آند تجمع یافته است و غلظت کروم شش در نزدیکی آند بسیار بیشتر از سایر نقاط خاک است. همچنین یون‌های H^+ تولیدشده در آند و OH^- تولیدشده در کاتد به سمت قطب‌های مخالف خود حرکت کنند.

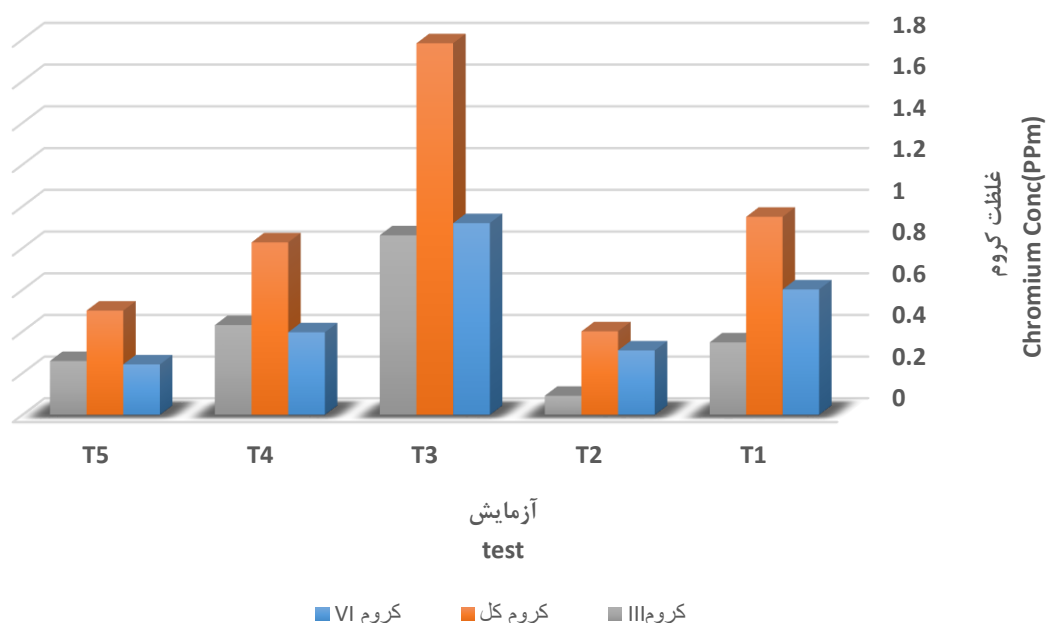
شکل ۶ تغییرات متوسط غلظت کروم (VI)، کروم کل و کروم (III) را نشان می‌دهد. با دقت در نمودار ۶ می‌توان استنباط کرد که راندمان حذف کروم شش در آزمایش ۲ نسبت به آزمایش ۱ بالاتر بوده و از ۹۵/۵۷ درصد در آزمایش ۱ به ۹۷/۸۰ درصد در آزمایش ۲ افزایش یافته است که علت آن را می‌توان استفاده از عامل کمپلکس‌ساز EDTA دانست که توانایی زیادی در ایجاد کمپلکس با فلزات و و رهاسازی یون‌های فلزی دارد که نشان‌دهنده بهبود کارایی روش الکتروسینتیک در استفاده از عامل کمپلکس‌ساز EDTA است.

که با پژوهش‌های انجام‌شده دیگر مطابقت دارد (ویسای، پارکر و وان جل^۱، ۲۰۰۱ و تابع بربار، رئیسی استبرق و غازیانی، ۱۳۹۴).

در آزمایش ۴ و ۵ با افزایش گرادیان الکتریکی از ۱ به ۱/۵ ولت بر سانتی‌متر راندمان حذف کروم شش از ۹۷/۱۸ درصد به ۹۸/۲۸ درصد افزایش یافته است؛ در نتیجه مشخص می‌شود که با افزایش گرادیان الکتریکی در امتداد توده خاک، یون‌های با بار مثبت به سمت قطب منفی (کاتد) و یون‌های با بار منفی به سمت قطب مثبت (آند) حرکت می‌کنند. همچنین انتقال یون‌ها که تحت تأثیر مستقیم مهاجرت یونی و الکترواسمز قرار دارد افزایش می‌یابد و در نتیجه حذف کروم بیشتری صورت می‌گیرد و کروم به سمت کاتد می‌رود و راندمان حذف افزایش می‌یابد. این موضوع در تحقیقات دیگر ثابت شده است (پراکاش^۲ و همکاران، ۲۰۱۸؛ ژو^۳ و همکاران، ۲۰۱۸؛ جینیس و جیداراکس^۴، ۲۰۰۸؛ اسوادا، موری و کانادا^۵، ۲۰۰۴؛ کیایی، توکلی محمدی و خدادادی، ۱۳۹۰). همچنین مشاهدات نشان می‌دهد که خاک مورد استفاده در آزمایش ۴ و ۵ حاوی نیترات کلسیم بوده و وجود نیترات کلسیم سبب تولید نیترات‌ردوکتاز در خاک می‌شود که باعث افزایش بیشتر احیاء شده و از سمیت خاک می‌کاهد. در آزمایش ۲ و ۵ که به ترتیب خاک فاقد نیترات کلسیم و خاک حاوی نیترات کلسیم است. هردو آزمایش تحت گرادیان الکتریکی ۱/۵ ولت بر سانتی‌متر در مدت سه روز قرار گرفته است. راندمان حذف کروم شش به ترتیب در آزمایش ۲ و ۵ به مقدار ۹۷/۸۰ درصد و ۹۸/۲۸ درصد است. نتایج نشان می‌دهد که کارایی روش الکتروسینتیک در حضور نیترات کلسیم افزایش داشته است که علت آن را می‌توان افزایش احیاء و تبدیل کروم شش به کروم سه دانست. همچنین کارایی روش الکتروسینتیک در حضور نیترات کلسیم افزایش داشته است که می‌توان علت آن را تأثیر مثبت نیترات کلسیم بر افزایش فعالیت میکروارگانیسم‌های خاک دانست.

در خاک‌های ریزدانه طبق تحقیقات صورت‌گرفته هرچه میزان احیاء افزایش داشته باشد، میزان حذف بیشتر است (وانگ^۶ و همکاران، ۲۰۰۶؛ الشهرانی و روبرت، ۲۰۰۵؛ شریعتمداری، سعید و دریائی، ۱۳۸۹). در صورتیکه طبق آزمایش‌های انجام‌شده در خاک‌های درشت بافت با افزایش حذف کروم شش، میزان احیاء کروم شش کاهش داشته است که می‌توان علت آن را حضور میکروارگانیسم‌ها و یا نوع خاک دانست. مطابق نظر (چاترجی^۷، ۲۰۰۰) برخی از میکروارگانیسم‌های موجود در خاک در برابر میزان مشخصی از فلزات سنگین مقاوم بوده و توانایی تثبیت و جذب آن‌ها را در بافت‌های درونی خود دارند.

1. Wasay, Parker & Van Geel
2. Prakash
3. Zhou
4. Giannis & Gidarakos
5. Swada, Mori & Tanaka
6. wang
7. Chatterjee



شکل ۷-غلظت کروم(VI)، کروم کل و کروم(III) در خاک پس از پایان هر آزمایش

نتیجه گیری

نتایج آزمایشهای انجام شده نشان داد که استفاده از روش الکتروسینتیک در حذف کروم شش از خاک حاوی نیترات ۰/۴۸ درصد بیشتر است؛ به طوری که کارایی روش الکتروسینتیک در خاک فاقد نیترات ۹۷/۸۰ درصد و در خاک نیترا ته ۹۸/۲۸ درصد است که این اختلاف راندمان را می توان به علت وجود نیترات کلسیم در خاک دانست که باعث افزایش فعالیت میکروارگانیسم های خاک می شود و احیای کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی را باعث می شود و با افزایش راندمان احیا از سمیت خاک می کاهد و با تبدیل شدن کروم شش به کروم سه می توان با روش استخراج، رسوب ایجاد شده را به روش ترسیب و یا روش های برداشت شیمیایی از خاک خارج کرد. همچنین با کاهش غلظت آلاینده کروم، کارایی روش الکتروسینتیک ۹۳/۴۷ درصد است که از سایر آزمایشها که غلظت بالاتری دارند کمتر است که نشان می دهد در صورت پایین بودن غلظت آلاینده نمی توان انتظار زیادی در استخراج کروم از خاک داشت و با کاهش شدت ولتاژ، شدت جریان عبوری کاهش پیدا می کند و انتقال یون ها کم می شود و راندمان حذف کاهش می یابد. همچنین استفاده از EDTA به عنوان محلول الکترولیت نسبت به آب مقطر باعث تشکیل کمپلکس های محلول کروم با EDTA و همچنین تحرک بیشتر کروم و مهاجرت سریع تر آن می شود که کارایی روش را افزایش می دهد.

References

- اکبری، م. ۱۳۹۷. حذف کروم (VI) در خاک‌های رسی حاوی مواد آلی توسط فرایند الکتروسینتیک. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه کشاورزی، بیرجند، ایران.
- بهمن‌پور، ه. ۱۳۹۶. بررسی و شناسایی نوع و میزان فلزات سنگین در خاک مناطق صنعتی در ارتباط با پهنه‌بندی پوشش گیاهی آسیب‌دیده. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه محیط زیست.
- تابع بُردبار، ا.، رئیسی استبرق، ا.، و غضیانی، ف. ۱۳۹۳. استفاده از روش الکتروسینتیک در پاک‌سازی خاک رسی آلوده به MTBE. *مجله مهندسی عمران و محیط زیست دانشگاه تبریز*، ۴۵(۲)، ۲۵-۳۳.
- ثروتی، م.، و بیرامی، م. ۱۳۹۷. اثر اسید استیک بر کارایی پالایش مزرعه‌ای خاک آلوده به سرب با فناوری الکتروسینتیک. *پژوهش‌های کاربردی خاک*، ۱۷(۱)، ۹۵-۱۰۷.
- ذوقی، م.ج.، و دوستی، م.ر. ۱۳۹۸. مطالعه تجمع فلزات سنگین در گیاهان آبیاری شده با آب‌های زهکشی و فاضلاب از تصفیه‌خانه آب و فاضلاب بیرجند. *مجله بهداشت و مهندسی محیط*، ۷(۲)، ۱۳۵-۱۵۱.
- شریعتمداری، ن.، سعیدی، م.، و دریایی، ه. ۱۳۸۹. بررسی حذف کروم شش ظرفیتی از خاک رس آلوده با استفاده از ترکیب همزمان تکنیک الکتروسینتیک و نانوذرات آهن به عنوان دیواره واکنش‌زای نفوذپذیر (PRB). *مجله علوم، فناوری و محیط زیست*، ۱۲(۳)، ۷۱-۸۶.
- صادقیان، ف.، جهانداری، س.، حداد، ا.، راسخ، ه.، و لی، ج. ۱۳۹۸. اثرات تغییرات ولتاژ و مقدار pH بر مقاومت برشی خاک و دوام الکترودها و شمع‌های مختلف در طی پدیده الکتروسینتیک. *مجله مکانیک سنگ و مهندسی ژئوتکنیک*، ۱۴(۲)، ۶۲۵-۶۳۶.
- طاهریان، پ. ۱۳۹۴. بررسی حذف کروم از پساب در بستر و ستون متحرک جاذب طبیعی برگ انگور. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه بیرجند، ایران.
- کیایی، ا.، توکلی، م.، محمدی، م.، و خدادادی، ا. ۱۳۹۰. بررسی بازدهی روش الکتروسینتیک در حذف جیوه از خاک رس آلوده. *مجله علوم فناوری و محیط زیست*، ۱۷(۳)، ۳۱-۴۸.
- نصیری، ا.، جمشیدی‌زنجانی، ا.، و خدادادی‌دربان، ا. ۱۳۹۸. اثر زمان و اسیدیته در بهبود کارایی روش الکتروسینتیک برای پاک‌سازی خاک آلوده به کروم. *مجله مهندسی معدن*، ۴(۴)، ۱۱۱-۱۲۵.
- یزدانی، م. ۱۳۹۳. بررسی حذف فلزات سنگین V, As, Fe, Co, Hg, Ni, Pb از پساب صنعتی توسط جلبک‌ها. پایان‌نامه دکتری. دانشگاه بهداشت، تهران، تبریز، ایران.

- Acar, Y. B., Alshawabkeh, A. N. 1996. Electrokinetic remediation. I: pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite. *Journal of geotechnical engineering*, 122(3), 173-185.
- Akbari, M. 1397. Removal of chrome (VI) from clay soils containing organic matter by using electrokinetic technique. Master's thesis, *Agriculture Univesrity, Birjand, Iran*. (In Persian)
- Al-Hamdan, A. Z., Reddy, K.R. 2008. Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation. *Chemosphere*, 71(5), 860-871.
- Al-Shahrani, S.S., Roberts, E. P. L. 2005. Electrokinetic removal of caesium from kaolin. *Journal of hazardous materials*, 122(1-2), 91-101.
- Amrate, S., Akretche, D. E. 2005. Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation of lead contaminated soils. *Chemosphere*, 60(10), 1376-1383.
- Abd Elnabi, M. K., Elkaliny, N. E., Elyazied, M. M., Azab, S. H., Elkhalfifa, S. A., Elmasry, S., Mahmoud, Y. A. G. 2023. Toxicity of heavy metals and recent advances in their removal: a review. *Toxics*, 11(7), 580
- Borůvka, L., Vacek, O., Jehlička, J. 2005. Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils. *Geoderma*, 128(3-4), 289-300.
- Bregman, J. I., Gehm, H. W. 1976. Handbook of water resources and pollution control. Van Nostrand Reinhold co. *New York*, 11:130-137.
- Bahmanpour, H. 2017. Investigation and identification of the type and amount of heavy metals in the soil of industrial areas in relation to the zoning of damaged vegetation. Master's thesis, Islamic Azad University, Shahrood Branch, *Department of Environmental Science*. (In Persian).
- Choi, J.H., Maruthamuthu, M., Lee, H.G., Ha, T.H., Bae, J.H., Alshawabkeh, A.N. 2011. "Removal of phosphate from agricultural soil by electrokinetic remediation with iron electrode". *Springer Science Business Media B.V., J App l Electrochem* 40:1101–1111
- Chatterjee, J., Chatterjee, C. 2000. Phtotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. *Environmental Pollution* 109: 69-74
- Cameselle, C., Gouveia, S., Cabo, A. 2021. Enhanced Electrokinetic Remediation for the Removal of Heavy Metals from Contaminated Soils. *Applied Sciences*, 11(4), 1799
- Cameselle, C. 2015. Enhancement of electroosmotic flow during the electrokinetic treatment of a contaminated soil. *Electrochimica Acta*, 181, 31-38.
- Giannis, A., Gidakos, E. 2005. Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3), 165-175.
- Giannis, A., Gidakos, E. 2008. Transport of Cadmium and Assessment of fhytotoxicity after electrokinetic remediation. *Environmental Management* 86. pp. 535-544.
- Kukrer, s. (2017). Pollution, Source and ecological risk assessment of trace elements in surface sediments of lake Aktas, NE Turkey. Human and Ecological Risk Assesment, *an International journal* 23(7), PP: 1629-1644.
- Kiayi, A., Tavakoli, M., Mohamadi, M., Khodadadi, A. 1390. On the efficiency of electrokinetic technique in removal of Hg from clay. *Journal of Science, Technology & Environment*, 17(3), 31-48. (In Persian)
- Lindgren, E. D. 1991. Electrokinetic remediation of contaminated soils. Presented at the Environmental Restoration 91 conference Pasco, *Washington: September 8 through 10*.
- Nasiri, A., Jamshidi-Zanjani, A., Khodadadi Darban, A. 2019. Effect of time and acidity on enhancing the efficiency of electrokinetic method for chromium removal from contaminated soil. *Mining Engineering Journal*, 4(4), 111-125. (In prsian)
- Okoronkwo, N. E., Igwe, J. C., Onwuchekwa, E. C. 2005. Risk and health implications of polluted soils for crop production. *African Journal of Biotechnology*, 4(13), 1521-1524.
- Puls, R. W., Paul, C. J., and Powell, R. M. 1999. The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Applied Geochemistry*, 14(8), 989-1000.
- Prakash, P., Chakraborty, P. K., Priya, T., Mishra, B. K. 2018. Performance evaluation of saponin over other organic acid and tap water for removal of chromium in tannery sludge by electrokinetic enhancement. *Separation Science and Technology*, 1-10.
- Sanjay, K., Arora, A., Shekhar, R., Das, R. P. 2003. Electroremediation of Cr (VI) contaminated soils: kinetics and energy efficiency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222(1-3), 253-259.
- Shariatmadari, N., Saeedi, M., Daryayi, H. 1387. A study on removal of chrome from clay by using concurrent using of electrokinetic technique and iron nanoparticles as a permeable reactive barrier. *Journal of Science, Technology & Environment*, 11(3), 71-86. (In Persian)

- Singh, R., Misra, V., Singh, R.P. 2012. " Removal of Cr (VI) by Nano scale Zero- valent Iron (n ZVI) From Soil Contaminated with Tannery Wastes". Springer ScienceBusiness Media, LLC, *Bull Environ Contam Toxicol* 88:210-214.
- Sadeghian, F., Jahandari, S., Haddad, A., Rasekh, H., Li, J. 2022. Effects of variations of voltage and pH value on the shear strength of soil and durability of different electrodes and piles during electrokinetic phenomenon. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 14(2), 625-636. (In Persian)
- Swada, K., Mori, K., Tanaka, S. 2004. Removal of chromium from contaminated soil by electrokinetic remediation. *Waste. Manage*, Vol. 24(5), pp.483- 490.
- Taherian, P. 2015. Removal of chromium from wastewater in a moving bed of natural grape leaves adsorbent. Master's thesis, *University of Birjand*.(In Persian).
- Tharouti, M., Beyrami, M. 2019. The effect of acetic acid on the efficiency of electrokinetic remediation of lead-contaminated agricultural soil. *Applied Soil Research*, 7(1), 95-107. (In Persian)
- TabeBordbar, A. Raisi Astebraq, A. Ghaziani, F. 2014. Use of electrokinetic method in cleaning a clay soil contaminated with MTBE. *Journal of Civil Engineering and Environment of Tabriz University*. 45(2), 25-33. (In Persian)
- USEPA. Alkaline Digestion for Heaxavalent Chromium. METHOD 3060A. DECEMBER 1996.
- Virkutyte, J., Sillanpää, M., Latostenmaa, P. 2002. Electrokinetic soil remediation—critical overview. *Science of the Total Environment*, 289(1-3), 97-121.
- Wang, J. Y., Huang, X. J., Kao, J. C., and Stabnikova, O. 2006. Removal of heavy metals from kaolin using an upward electrokinetic soil remedial (UESR) technology. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 532-541.
- Wasay, S. A., Parker, W. J., Van Geel, P. J. 2001. Contamination of a calcareous soil by battery industry wastes. II. Treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 28(3), 349-354.
- Weng, C. H., Yuan, C. 2003. Removal of Cr (III) from clay soils by electrokinetics. *Environmental Geochemistry and Health*, 23(3), 281-285.
- Weng, C. H., Lin, T. Y., Chu, S. H., Yuan, C. 2006. Laboratory-scale evaluation of Cr (VI) removal from clay by electrokinetics incorporated with Fe (O) barrier. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 10(3), 171-178.
- Wang, Y., Li, A., Cui, C. 2021. Remediation of heavy metal-contaminated soils by electrokinetic technology: Mechanisms and applicability. *Chemosphere*, 265, 129071
- Xu, Y., Xu, X., Hou, H., Zhang, J., Zhang, D., Qian, G. 2016. Moisture content-affected electrokinetic remediation of Cr (VI)-contaminated clay by a hydrocalumite barrier. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7), 6517-6523.
- Yeung, A. T. 2010. Remediation technologies for contaminated sites. In *Advances in environmental geotechnics* (pp. 328-369). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Yong, R. N., Mohamed, A. M. O., Warkentin, B. P. 1992. Principles of contaminant transport in soils. *Elsevier Science Publishers*.
- Yazdani, M. 2014. The effect of humic substances on the remediation of heavy metals in contaminated soils through electrokinetic and phytoremediation processes. *Master's thesis, Isfahan University of Technology*. (In Persian)
- Zhou, D. M., Deng, C. F., Cang, L., Alshawabkeh, A. N. 2005. Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH. *Chemosphere*, 61(4), 519-527.
- Zoqi, M. J., Doosti, M. R. 2020. Study of heavy metal accumulation in plants irrigated with well water and wastewater from Birjand wastewater plant. *Journal of Environmental Health and Engineering*, 7(2), 135-151. (In Persian)
- Zanjani, A. j., Saeedi, M., Weng, C. H. 2012. An Electrokinetic Process Coupled Activated Carbon Barrier for Nickel Removal from Kaolinite Environment Asia, 5(2): 28- 35.
- Zhang, Y., Chu, G., Dong, P., Xiao, J., Meng, Q., Baumgartel, M., Xu, B., & Hao, T. 2018. Enhanced electrokinetic remediation of lead- and cadmium-contaminated paddy soil by composite electrolyte of sodium chloride and citric acid. *Journal of Soils and Sediments*, 18(5), 1915-1924.
- Zhou, M., Xu, J., Zhu, S., Wang, Y., GAO, H. 2018. Exchange electrode-electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil using solar energy. *Separation and Purification Technology*, 190, 297-306.